

Том 29, №1, 2023



ISSN 2782-6724

Глобальная энергия

Санкт-Петербург

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

ГЛОБАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ ЖУРНАЛА

Васильев Ю.С., главный редактор, академик РАН, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Александров М.Л., член-корр. РАН, Отделение нанотехнологий и информационных технологий РАН, Москва, Российская Федерация; *Зеуровский М.З.*, ин. Член РАН, академик НАН Украины, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Киев, Украина;

Клименко А.В., академик РАН, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», НИТУ «МИСиС», Москва, Российская Федерация;

Костюк В.В., академик РАН, Российская академия наук, Москва, Российская Федерация;

Лагарьков А.Н., академик РАН, Институт теоретической и прикладной электродинамики ОИВТ РАН, Москва, Российская Федерация;

Окрепилов В.В., академик РАН, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Рудской А.И., академик РАН, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Саркисов А.А., академик РАН, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Москва, Российская Федерация;

Федоров М.П., академик РАН, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА

Васильев Ю.С., главный редактор, д-р техн. наук, академик РАН, научный руководитель Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Кондратьев С.Ю., зам. главного редактора, д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Аксёнов Л.Б., д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Башкарёв А.Я., д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Боровков А.И., к.т.н., проректор по цифровой трансформации, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Гордеев С.К., д-р техн. наук, ст. научн. сотр. Центральный научно-исследовательский институт материалов, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Забонин В.Н., д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Каляев И.А., д-р техн. наук, академик РАН, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Российская Федерация;

Колсуи Михал, профессор, Технический университет, Кошице, Словакия;

Коровкин Н.В., д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Куколев М.И., д-р техн. наук, проф., Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Митяков А.В., д-р техн. наук, профессор, Университет Турку, Турку, Финляндия;

Михайлов В.Г., д-р техн. наук, профессор, Бранденбургский технический университет, Бранденбург, Германия;

Райчик Ярослав, д-р техн. наук, профессор, Ченстоховский политехнический университет, Ченстохова, Польша;

Рамасуббу С., PhD, Директор по исследованиям BISS Division, ITW-India (P) Ltd, Бангалор, Индия;

Сергеев В.В., д-р техн. наук, профессор, чл-корр РАН, первый проректор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Тендлер М.Б., PhD, ин. член РАН, KTH Royal Institute of Technology, Стокгольм, Швеция;

Титков В.В., д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Толочко О.В., д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Фокин Г.А., д-р техн. наук, генеральный директор ООО «Газпром трансгаз Санкт-Петербург», Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Цемленко В.Н., д-р техн. наук, зав. каф., Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

Журнал «Глобальная Энергия» (ранее «Материаловедение. Энергетика») с 1995 года издается под научно-методическим руководством Российской академии наук.

Журнал с 2002 года входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук.

Сетевое издание открытого доступа публикует статьи высокого научного уровня, освещающие передовой опыт, результаты НИР, теоретические и практические проблемы энергетики, электротехники, материаловедения и металлургии.

Сведения о публикациях представлены в Реферативном журнале ВИНТИ РАН, в международной справочной системе «Ulrich`s Periodical Directory», в базах данных «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ), Google Scholar, EBSCO, ProQuest, ROAD, Index Copernicus, CNKI, RSCI (WoS), DOAJ, в научной электронной библиотеке КиберЛенинка.

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия (свидетельство Эл № ФС 77-78004 от 27.03.2020 г.)

Учредитель и издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

Редакция журнала

О.А. Матенев – ответственный секретарь;

А.А. Кононова – компьютерная вёрстка; Д.Ю. Алексеева – перевод на английский язык.

Адрес редакции: Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.

Тел. редакции +7 (812) 294-22-86, e-mail: ntv-nauka@spbstu.ru

Дата выхода: 31.03.2023

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2023

29 (1) 2023



ISSN 2782-6724

Global Energy

St. Petersburg

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
St. Petersburg Polytechnic University of Peter the Great

GLOBAL ENERGY

EDITORIAL COUNCIL

Vasiliev Yu.S. — head of the editorial council, full member of the Russian Academy of Sciences, Scientific director of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Aleksandrov M.L. — corresponding member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Zgurovskiy M.Z. — foreign member of the Russian Academy of Sciences, full member of the National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine;

Klimenko A.V. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Kostiuk V.V. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Lagar'kov A.N. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Okrepilov V.A. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Rudskoy A.I. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Sarkisov A.A. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Fedorov M.P. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia.

EDITORIAL BOARD

Vasiliev Yu.S. — editor-in-chief, full member of the Russian Academy of Sciences, Scientific director of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Kondrat'ev S.Yu. — deputy editor-in-chief, Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Aksenov L.B. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Bashkarev A.Ya. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Borovkov A.I. — PhD in Technical Sciences, Vice Rector for Digital Transformation of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Gordeev S.K. — Doctor of Technical Sciences, prof. CNIIM, Russia;

Zaboin B.N. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Kayaev I.A. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Kolcun Michal — Ph.D., Technical University of Kosice, Slovak Republic;

Korovkin N.V. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Kukolev M.I. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Mityakov A.V. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the University of Turku, Turku, Finland;

Michailov V.G. — Doctor of Technical Sciences, prof. BTU, Germany;

Raychik Ya. — Doctor of Technical Sciences, prof. Czestochova Polytechnic University, Poland;

Ramasubbu S. — PhD, Lifetime Fellow, Indian Academy of Science, Research Director BISS, ITW-India (P) Ltd, India;

Sergeev V.V. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, corresponding member of the RAS, Russia;

Tendler M.B. — foreign member of the Russian Academy of Sciences, KTH Royal Institute of Technology, Sweden;

Titkov V.V. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Tolchko O.V. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Fokin G.A. — Doctor of Technical Sciences, General Director of LLC «Gazprom Transgaz St. Petersburg», Russia;

Tsemenko V.N. — Doctor of Technical Sciences, Head of Chair of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia.

Global Energy (formerly Materials Science. Power Engineering) has been published since 1995 under the scientific and methodical guidance of RAS since 1995.

Since 2002, the journal has been included in the List of leading peer-reviewed scientific journals compiled by the Higher Attestation Commission.

The online fully open-access journal focuses on the latest research in theoretical and practical aspects of power engineering, electrical engineering, materials science and metallurgy, striving to publish high-quality studies in these fields.

The journal is indexed by the following databases: VINITI Database RAS, Ulrich's Periodicals Directory, Russian Science Citation Index (RSCI), Google Scholar, EBSCO, ProQuest, ROAD, Index Copernicus, CNKI, RSCI (WoS), DOAJ, CyberLeninka.

The journal is registered with the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology and Mass Media (ROSKOMNADZOR), Certificate ЭЛ № ФС 77-78004 issued March 27, 2020.

Editorial office

O.A. Matenev – editorial manager;

A.A. Kononova – computer layout; D.Yu. Alekseeva – English translation

Address: 195251 Polytekhnicheskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia.

+7 (812) 294-22-86, e-mail: ntv-nauka@spbstu.ru

Release date: 31.03.2023

© Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 2023

Содержание

Энергетика. Электротехника

Титков В.В., Волошин К.В. К выбору оптимального распределения токовой загрузки в кабельном блоке.....	7
Насируддин М., Василовулу М. Перовскитные солнечные элементы.....	21
Галеркин Ю.Б., Дроздов А.А., Маренина Л.Н., Сахранавард М., Соловьёва О.А. Влияние втулочного отношения на параметры и кинематику потока сверхзвуковой ступени осевого компрессора.....	80
Баган Г.С.С., Калимов А.Г. Применение алгоритма фейерверков для оптимизации конструкции двухслойного сверхпроводникового индуктивного накопителя энергии.....	96

Металлургия. Материаловедение

Блинов Л.Н., Крылов Н.И., Полякова В.В. К вопросу о химическом веществе, химических соединениях и наноматериалах в современной науке и технике.....	110
Горынин В.И., Рогожкин В.В., Михайлов В.Е., Сухоруков Ю.Г., Ланин А.А., Хоменок Л.А., Есин С.Б. Природная пресная вода для Саудовской Аравии.....	118
Васильева Е.Д., Иванов А.Н. Оценка адгезии матрица–волокно с помощью платформы удаленного контроля с аналогово-цифровым преобразователем Arduino.....	129
Лихачев А.И., Нарыкова М.В., Левин А.А., Просолов Н.Д., Соколов Р.В., Кардашев Б.К., Кадомцев А.Г., Брунков П.Н., Султанов М.М., Стрижиченко А.В., Болдырев И.А. Влияние срока эксплуатации на микроструктурные и упруго-пластические свойства сталеалюминиевого провода АС120/19 воздушных линий электропередачи.....	139
Панин Е.А., Ахметова Г.Е., Волокитина И.Е. Теоретическое исследование силовых параметров совмещенного процесса «РКУП-Лайнекс».....	157
Теплухина И.В., Батасов А.В., Ованесьян К.К., Вологжанина С.А., Гречихина И.А., Анисимова В.В. Особенности распада аустенита и закономерности формирования структуры в низколегированной стали марки 09Г2СА-А при непрерывном охлаждении.....	170
Прилипко С.Ю., Линник Д.С., Кудрявцев Ю.А., Беличко Д.Р., Волкова Г.К., Глазунова В.А., Бурховецкий В.В. Полимер-керамический композит на основе пористого Al_2O_3	181

Contents

Energetics. Electrical engineering

Titkov V.V., Voloshin K.V. On the choice of optimal power distribution in cable duct.....	7
Nazeeruddin M., Vasilopoulou M. Perovskite solar cells.....	52
Galerkin Yu.B., Drozdov A.A., Marenina L.N., Sahranavard M., Solovyeva O.A. Influence of hub ratio on the parameters and kinematics of the flow in an axial compressor supersonic stage.....	80
Bagan G.S.S., Kalimov A.G. Application of the fireworks algorithm for design optimization of double pancake superconducting inductive energy storage device.....	96

Metallurgy. Material Science

Blynov L.N., Krylov N.I., Polyakova V.V. On the question of a chemical substance, chemical compounds and nanomaterials in modern science and technology.....	110
Gorynin V.I., Rogozhkin V.V., Mikhailov V.I., Sukhorukov Yu.G., Lanin A.A., Homenok L.A., Esin S.B. Natural fresh water for Saudi Arabia.....	118
Vasileva E.D., Ivanov A.N. Matrix–fiber adhesion assessment using the Arduino analogue-to-digital converter remote control platform.....	129
Lihachev A.I., Narykova M.V., Levin A.A., Prasolov N.D., Sokolov R.V., Kardashev B.K., Kadomtsev A.G., Brunkov P.N., Sultanov M.M., Strizhichenko A.V., Boldyrev I.A. Influence of service life on the microstructure and elastic-plastic properties of steel-aluminum wire AC120/19 overhead power lines.....	139
Panin E.A., Akhmetova G.E., Volokitina I.E. Theoretical study of the force parameters of ECAP-Linex combined process.....	157
Teplukhina I.V., Batasov A.V., Ovanesyan K.K., Vologzhanina S.A., Grechikhina I.A., Anisimova V.V. Features of austenite decay and patterns of structure formation in low-alloy steel grade 09G2SA-A under continuous cooling.....	170
Prilipko S.Yu., Linnik D.S., Kudryavtsev Yu.A., Belichko D.R., Volkova G.K., Glazunova V.A., Burkhovetsky V.V. Polymer-ceramic composite based on porous Al ₂ O ₃	181

Энергетика. Электротехника Energetics. Electrical engineering

Научная статья

УДК 621.315

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29101>



В.В. Титков, К.В. Волошин ✉

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

✉ kir_vol@mail.ru

К ВЫБОРУ ОПТИМАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКОВОЙ ЗАГРУЗКИ В КАБЕЛЬНОМ БЛОКЕ

Аннотация. Исследована возможность увеличения передаваемой энергии по кабельным линиям, проложенным в кабельном блоке, за счет оптимизации распределения нагрузки. Аналитически рассмотрено тепловое поле кабельного блока. Предложено простое соотношение для определения профиля токовой загрузки блока, руководствуясь однородным распределением температуры кабелей. Для кабельных блоков с большой долей отключенных кабелей или пустых труб представлена методика оптимизации распределения нагрузки в соответствии с теорией плоской задачи потенциала. Кроме того, отмечена приемлемая точность дискретной модели источников для расчета температур в кабельном блоке в сравнении с расчетом МКЭ. Такой подход позволяет производить расчет кабельного блока любых конфигураций и наполнения, в том числе совместного размещения СПЭ и БПИ кабелей в кабельном блоке, что является актуальной задачей в настоящее время.

Ключевые слова: кабельный блок, кабельные линии, трубно-блочная канализация электроэнергетики, допустимый длительный ток, пропускная способность.

Для цитирования:

Титков В.В., Волошин К.В. К выбору оптимального распределения токовой загрузки в кабельном блоке // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 1. С. 7–20. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29101>



V.V. Titkov, K.V. Voloshin ✉

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
St. Petersburg, Russia✉ kir_vol@mail.ru

ON THE CHOICE OF OPTIMAL POWER DISTRIBUTION IN CABLE DUCT

Abstract. The possibility of increasing the transmitted energy through cable lines laid in a cable duct by optimizing power distribution is investigated. The thermal field of the cable block is analytically considered. A simple ratio is proposed to determine the current loading profile of the duct, guided by a homogeneous distribution of cable temperature. For cable ducts with a large proportion of disconnected cables or empty pipes, a method for optimizing load distribution in accordance with the theory of the planar potential problem is presented. In addition, the acceptable accuracy of the discrete source model for calculating temperatures in the cable duct in comparison with the FEM calculation is noted. This approach makes it possible to calculate the cable duct of any configuration and filling, including the joint placement of XLPE and PILC cables in the cable duct, which is currently an urgent task.

Keywords: cable duct, cable lines, power cable pipe ducting system, permissible long-term current, current carrying capacity.

Citation:

V.V. Titkov, K.V. Voloshin, On the choice of optimal power distribution in cable duct, *Global Energy*, 29 (01) (2023) 7–20, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29101>

Введение. В электросетевых организациях находят широкое применение кабельные блоки, когда кабели размещаются в отверстиях железобетонных панелей, в асбестоцементных или пластмассовых трубах [1–3]. В блочной канализации кабели защищены от внешних воздействий (агрессивности грунтов, блуждающих токов) и механических воздействий¹. Применение блочной прокладки позволяет избежать вскрытия трасс при ремонтах, замене или дополнительной прокладке кабелей. Вместе с тем, температурный режим кабелей в блоке отличается от случая уединенной прокладки кабеля более затрудненным теплообменом с окружающей средой, а также взаимным тепловым влиянием кабелей блока [4–7]. Раздел 1.3. ПУЭ² предлагает расчет допустимых токов БПИ кабелей для некоторых конфигураций бетонного блока с расстоянием между осями отверстий 150 мм, и глубины залегания 0,7 м. Методика³, предоставляемая производителем СПЭ кабелей, предлагает применять единый для всех кабелей блока понижающий коэффициент для тока, т.е. не учитываются как положение кабеля в блоке, так и фактическая конфигурация блока. В работах [1–4, 8, 9] рассматриваются особенности теплообмена внутри трубы с кабелем, а в работах [10–12] представлены методики расчета температуры кабелей блока при произвольно заданных токах.

Максимальная длительная токовая нагрузка кабельных линий, проложенных в кабельном блоке, означает выполнение для каждого кабеля условия термической стойкости, что возможно при разных распределениях нагрузки по кабелям блока. В случае однородного распределения

¹ А6-92 Прокладка кабелей в блочной канализации. Материалы для проектирования и рабочие чертежи, Москва, 1992.

² Правила устройства электроустановок. Шестое издание, дополненное с исправлениями, Госэнергонадзор, Москва, 2000.

³ Тепловой расчет пропускной способности КЛ 10 кВ в блочной канализации. Письмо ООО «ТД «Севкабель Санкт-Петербург» № 2090 от 30.06.2010

мощности тепловыделения максимальная температура имеет место в центре сечения кабельного блока. Тогда, ограничивающим пропускную способность блока фактором является предельно допустимая температура кабеля в центре блока. В случае неравномерного распределения – меньшая нагрузка для кабелей в центре сечения блока и большая на периферии сечения – возможно ограничение температуры в его центре без существенного снижения тока кабелей, расположенных по краям блока. В работах [13–15] представлены итеративные подходы к определению оптимальной загрузки блока.

Экспериментальные исследования для реальных трубных кабельных блоков кабельных блоков не в состоянии охватить всех возможных случаев размещения и нагрузки кабелей в блоках. Поэтому актуальность при проектировании и мониторинге силовых кабельных сетей имеют расчетные методы оптимизации профиля токовой загрузки кабельного блока, основанные на теории теплопередачи [16–19].

В данной работе предпринимается попытка найти подходящий для реализации описанного подхода закон распределения токовой нагрузки в сечении кабельного блока на основе двух принципов: – наибольшее возможное приближение к постоянному в сечении блока профилю температуры; – конфигурация нагрузки блока, минимизирующая индивидуальный вклад наиболее термически нагруженных кабелей в среднюю по сечению блока температуру. При этом алгоритмы не являются итерационными, что является существенным преимуществом при принятии решений в процессе оперативного управления кабельной сетью и при проведении проектных работ.

Упрощенная модель кабельного блока

В качестве, простейшей модели, допускающей аналитическое решение рассмотрим блок круглого сечения, размещенный в бесконечной области грунта (рис. 1) с постоянным коэффициентом теплопроводности λ и непрерывным законом распределения мощности тепловыделения, зависящей только от расстояния от центра блока r :

$$q(r) = q_0 \left[1 + \alpha \left(\frac{r}{R} \right)^\nu \right], \quad (1)$$

где R – радиус сечения блока, $\nu > 0$. Параметр α связан с отношением мощностей тепловыделения в центре и на краю блока $\gamma = q_0/q(R)$ выражением:

$$\alpha = \frac{1 - \gamma}{\gamma}. \quad (2)$$

Поле температуры в сечении блока можно найти, решая стандартное уравнение стационарной теплопроводности в цилиндрических координатах⁴:

$$\lambda \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + q_0 \left[1 + \alpha \left(\frac{r}{R} \right)^\nu \right] = 0, \quad (3)$$

где λ – коэффициент теплопроводности. Решение последнего уравнения с граничными условиями имеет вид:

$$T(x) = \frac{q_0 R^2}{4\lambda} \left[1 - x^2 + \frac{4\alpha}{(\nu + 2)^2} (1 - x^{\nu+2}) \right] + T_e;$$

⁴ Теория теплообмена, под ред. А.И. Леонтьева, Высшая школа, Москва, 1979.

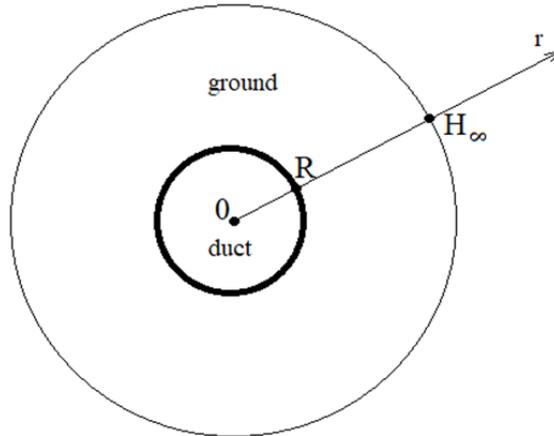


Рис. 1. Упрощенная модель кабельного блока
Fig. 1. Simplified cable duct model

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad (4)$$

$$T(R) = T_e,$$

где $x = r/R$.

Постоянную q_0 можно выразить через полную мощность тепловыделения в блоке:

$$Q = 2\pi q_0 \int_0^R r \left[1 + \alpha \left(\frac{r}{R} \right)^\nu \right] dr \Leftrightarrow q_0 = \frac{Q}{\pi R^2} \frac{\nu + 2}{\nu + 2 + 2\alpha}. \quad (5)$$

Оптимальному выбору параметра ν , характеризующего степень неоднородности мощности тепловыделения в блоке, соответствует наименьшая разность температур $T(0) - T_e$ в центре и на краю блока. Это соответствует максимально возможной близости распределения температуры по радиусу к однородному. При этом имеем:

$$T(0) - T_e = \frac{Q}{4\pi\lambda} \frac{\nu + 2}{\nu + 2 + 2\alpha} \left(1 + \frac{4\alpha}{(\nu + 2)^2} \right). \quad (6)$$

Температуру T_e на поверхности блока можно найти, решая уравнение теплопроводности в области грунта $r \geq R$. В этом случае $q(r) = 0$, а граничные условия имеют вид:

$$-\lambda_{gr} \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=R} = \frac{Q}{2\pi R}; \quad (7)$$

$$T(H_\infty) = T_{gr},$$

где H_∞ — расстояние от центра блока до удаленных областей грунта, в которых температура является заданной T_{gr} и не зависящей от тепловыделения в блоке, λ_{gr} — коэффициент теплопроводности

сти грунта. Обычно H_∞ составляет несколько десятков метров. В результате решения уравнения теплопроводности для описанных здесь условий находим:

$$Q = \frac{2\pi\lambda_{gr}(T_{gr} - T_e)}{\ln(H_\infty/R)} \Leftrightarrow T_e = T_{gr} + \frac{Q \ln(H_\infty/R)}{2\pi\lambda_{gr}}. \quad (8)$$

Подставляя последнее выражение в (6) находим:

$$T(0) - T_{gr} = Q \left\{ \frac{\ln(H_\infty/R)}{2\pi\lambda_{gr}} + \frac{1}{4\pi\lambda} \frac{\nu + 2}{\nu + 2 + 2\alpha} \left[1 + \frac{4\alpha}{(\nu + 2)^2} \right] \right\}. \quad (9)$$

Распределение нагрузки в кабельном блоке по упрощенной модели

Предельную загрузку блока Q_{\max} можно найти решая последнее уравнение относительно Q при $T(0) = T_p$, где T_p – максимально допустимая температура кабеля. Для упрощения дальнейшего анализа примем $\lambda_{gr} = \lambda$ и $H_\infty/R = 10$. При этом выражая параметр α через характеристику неоднородности γ имеем:

$$Q_{\max} = (T_p - T_{gr}) 4\pi\lambda f(\nu, \gamma), \quad (10)$$

где $f(\nu, \gamma) = \left\{ 4.6 + \frac{(\nu + 2)^2 + 4(1 - \gamma)/\gamma}{(\nu + 2)(\nu + 2 + 2(1 - \gamma)/\gamma)} \right\}^{-1}$.

Как можно видеть из графиков зависимостей $f(\nu, \gamma)$ (рис. 2) существуют оптимальные сочетания степени неоднородности γ и крутизны распределения ν , при которых достигается максимум предельной интегральной загрузки блока. При этом Q_{\max} растет с уменьшением γ . Уменьшение последнего параметра ограничивается технической целесообразностью, обусловленной тем, что неограниченное снижение плотности тока в кабелях, находящихся в центре сечения блока, сделает невозможным нормальное электроснабжение по ним.

Отношение токов в центральном и периферийном кабелях составит $\gamma^{1/2}$. Технически целесообразным значение параметра γ можно положить равным 0,4–0,5, что соответствует 40–30% снижению нагрузочного тока в центральном кабеле по сравнению с периферийным. При данном значении γ максимум пропускной способности блока имеет место при $\nu \approx 3$ (рис. 2). Таким образом, оптимальный профиль токовой загрузки блока прямоугольного сечения размерностью $N_x \times N_y$ ячеек можно описать с помощью формулы:

$$L_{i,j} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \left(4 \frac{(j - N_{cx})^2 + (i - N_{cy})^2}{(N_x - 1)^2 + (N_y - 1)^2} \right)^3}, \quad (11)$$

где $N_{cx} = 0,5(N_x + 1)$, $N_{cy} = 0,5(N_y + 1)$. Пример профиля загрузки рассчитанного по формуле (11) приведен на рис. 3.

Рассмотренный выше подход тем не менее имеет ограничения, связанные с тем, что реальная форма сечения блока практически во всех случаях прямоугольная и найденное выше точное решения для блока круглого сечения в реальных условиях выполняется с некоторой долей приближения. При этом интенсивность теплообмена блока с окружающей средой (грунт) неравномерна по поверхности блока. В частности, большая часть теплового потока приходится на верхнюю,

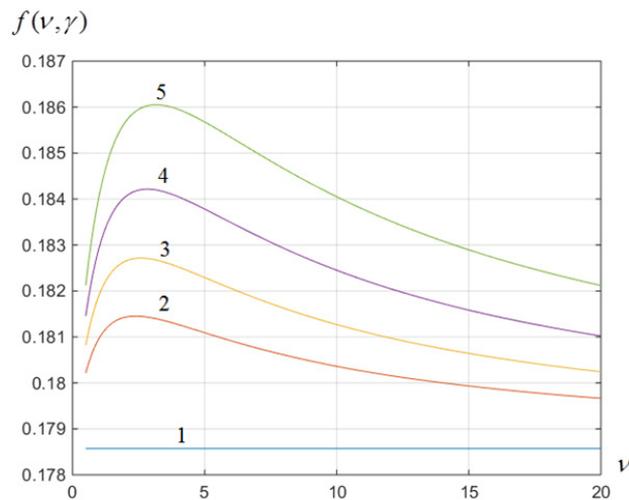


Рис. 2. Зависимость показателя предельной интегральной загрузки кабельного блока от параметров распределения мощности тепловыделения: крутизны профиля v и степени неоднородности $\gamma = q_0/q(R)$: 1(1); 0,7 (2); 0,6 (3); 0,5 (4); 0,4 (5)

Fig. 2. The dependence of the indicator of the maximum integral load of the cable duct on the parameters of the heat dissipation power: the steepness of the profile v and the degree of heterogeneity $\gamma = q_0/q(R)$: 1(1); 0,7 (2); 0,6 (3); 0,5 (4); 0,4 (5)

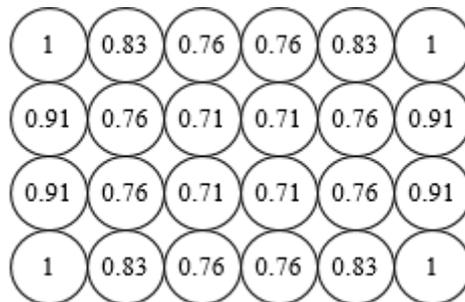


Рис. 3. Схема оптимальной токовой загрузки кабелей в блоке 6×4

Fig. 3. Diagram of optimal current loading of cables in the duct 6×4

обращенную к поверхности грунта плоскость. Поэтому оптимальная схема загрузки блока, учитывающее это обстоятельство должна обладать соответствующей асимметрией относительно горизонтальной оси, проходящей через центр сечения блока.

Распределение нагрузки в кабельном блоке по дискретной модели источников

Практикой и нормами проектирования кабельных сетей в трубных блоках всегда предусмотрены пустые кабельные каналы, а также т.н. “мертвые” кабели, не подключенные сети. Расположение пустых кабельных каналов и “мертвых” кабелей в блоке может носить вполне случайный характер, а при большом их количестве выражение (11) не будет обеспечивать оптимальное распределение нагрузки в блоке. Поэтому для поиска оптимальной схемы токовой загрузки блока целесообразен подход, основанный на дискретной модели распределения источников нагрева в пределах сечения блока. Для этого воспользуемся теорией плоской задачи потенциала⁵. При наличии произвольного набора линейных источников тепла P_k с координатами следов в плоскости $x, y: x_k, y_k, k = 1..M$ (рис. 4).

⁵ В.Я. Арсенин, Уравнения математической физики и специальные функции. Наука, Москва, 1984.

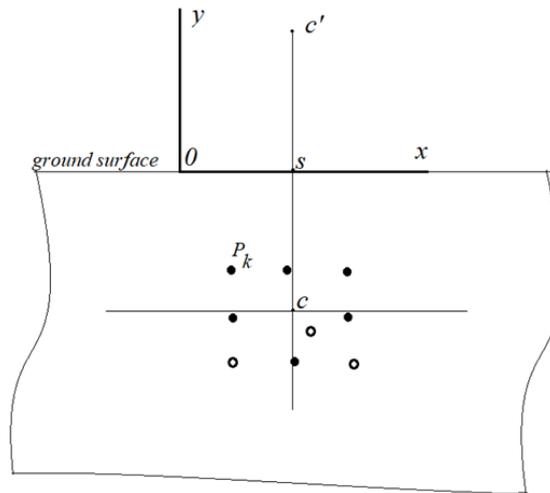


Рис. 4. К расчету температуры от совокупности линейных источников
 Fig. 4. To calculation the temperature from a set of linear sources

Приращение температуры нагрева в некоторой точке x, y бесконечной среды с коэффициентом теплопроводности λ , создаваемое линейным источником P_k составит:

$$T_k(x, y) = \frac{P_k}{2\pi\lambda} \ln \frac{H_\infty}{\sqrt{(x-x_k)^2 + (y-y_k)^2}}, \quad (12)$$

где H_∞ – расстояние до удаленных от источника нагрева точек в среде. Для упрощения дальнейшего анализа без ограничения общности результатов температуру удаленных точек среды можно положить равной нулю.

Для учета заданной на поверхности грунта температуры T_s разместим в точке c' , расположенной симметрично относительно поверхности грунта фиктивный отрицательный источник (сток) $P_{c'}$, действие которого в неограниченной среде совместно со всеми источниками P_k , будет создавать заданную температуру на поверхности T_s :

$$\sum_{i=1}^M \frac{P_i}{2\pi\lambda} \ln \frac{H_\infty}{r_{si}} + \frac{P_{c'}}{2\pi\lambda} \ln \frac{H_\infty}{r_{c's}} = T_s, \quad (13)$$

где $r_{si} = \sqrt{(x_s - x_i)^2 + (y_s - y_i)^2}$, $r_{c's} = \sqrt{(x_s - x_{c'})^2 + (y_s - y_{c'})^2}$. Откуда находим:

$$P_{c'} = \frac{T_s - \sum_{i=1}^M \frac{P_i}{2\pi\lambda} \ln \frac{H_\infty}{r_{si}}}{\frac{1}{2\pi\lambda} \ln \frac{H_\infty}{r_{c's}}}. \quad (14)$$

Средняя температура в сечении кабеля k (или трубы при трубной прокладке) блока с произвольной конфигурацией, создаваемая, как собственным током с линейной мощностью нагрева P_k , так и всеми остальными кабелями блока P_i , а также фиктивным источником $P_{c'}$ найдется по формуле:

$$T_k = \sum_{i=1}^M a_{k,i} P_i + b_k, \quad k = 1 \dots M;$$

$$a_{k,i} = \frac{1}{2\pi\lambda} \ln \frac{H_\infty}{r_{ki}} - \frac{1}{2\pi\lambda} \ln \frac{H_\infty}{r_{si}} \frac{\ln \frac{H_\infty}{r_{c'k}}}{\ln \frac{H_\infty}{r_{c's}}};$$

$$b_k = T_S \frac{\ln \frac{H_\infty}{r_{c'k}}}{\ln \frac{H_\infty}{r_{c's}}}; \quad (15)$$

$$r_{ki} = \begin{cases} \sqrt{(x_k - x_i)^2 + (y_k - y_i)^2} & k \neq i; \\ R_k & k = i \end{cases};$$

$$r_{c'k} = \sqrt{(x_k - x_{c'})^2 + (y_k - y_{c'})^2},$$

где R_k – радиус сечения кабеля k (или трубы при трубной прокладке).

Далее рассмотрим оптимизацию профиля загрузки блока, основанное на формулах (15) на примере блока размерностью 6×4 заглубленного на 800 мм с полным или частичным заполнением каналов (рис. 5).

Один из подходов к оптимизации распределения нагрузки в блоке на основе выражения (15) сводится к такому выбору нагрузок P_i , при котором вклад от наиболее термически нагруженных кабелей в среднюю температуру по сечению блока T_{av} был бы минимальным. Последнюю найдем, суммируя построчно (15):

$$T_{av} = \frac{1}{M} \left[P_1 \sum_{i=1}^M a_{1i} + P_2 \sum_{i=1}^M a_{2i} + \dots + P_M \sum_{i=1}^M a_{Mi} + \sum_{i=1}^M b_i \right]. \quad (16)$$

Если выбрать нагрузки P_k обратно пропорциональными коэффициентам $(\sum a_{ki})^{\beta/2}$, где $\beta > 0$, то относительная загрузка для кабелей, создающих наибольший нагрев, например, находящихся в центре блока, где температура максимальна, будет ниже, чем для кабелей, расположенных на периферии сечения блока. Заметим также, что в случае пустых труб или “мертвых” кабелей соответствующие коэффициенты под знаками сумм в (16) $a_{ki} = 0$, где индекс i – соответствует пустой ячейке блока. Поэтому описанный способ автоматически учитывает не только наличие, но и положение пустых ячеек в блоке. Параметр β выбирается исходя из заданного допустимого снижения нагрузочного тока кабеля $\gamma = L_{kmin}/L_{kmax}$. Таким образом, относительный коэффициент загрузки кабеля k найдем по формуле:

$$L_k = \sqrt{\left(\frac{f_k}{f_{max}} \right)^\beta};$$

$$f_k = \left(\sum_{i=1}^M a_{ki} \right)^{-1};$$

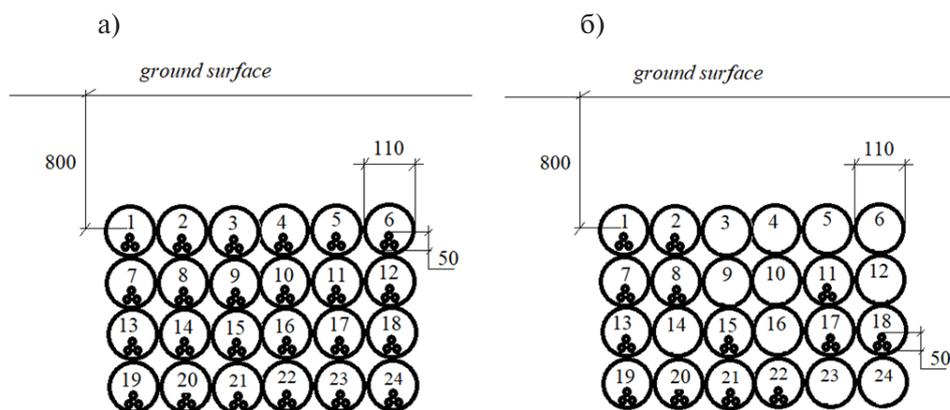


Рис. 5. Трубный блок 6 × 4: а – при 100% использовании каналов;
б – при частичном (трубы 3–6, 9, 10, 12, 14, 16, 23, 24 пустые)

Fig. 5. Cable duct 6 × 4: a – 100% filling; b – partially filling (3–6, 9, 10, 12, 14, 16, 23, 24 pipes are empty)

$$\beta = 2 \frac{\ln(\gamma)}{\ln(f_{\min}/f_{\max})}; \quad (17)$$

$$f_{\max} = \max \{f_1, f_2 \dots f_M\};$$

$$f_{\min} = \min \{f_1, f_2 \dots f_M\}.$$

В качестве примера рассмотрим трубный блок рис. 5а. Оптимизированный по (17) профиль загрузки для случая $\gamma = 0,7$ при использовании всех кабельных линий блока показан на рис. 6а. Профиль загрузки учитывает различие в условиях теплообмена на верхней и нижней поверхности кабельного блока, коэффициенты токовой загрузки для верхних кабелей блока выше, чем для нижних. В случае загрузки лишь части каналов, как, например, на рис. 5б, максимальное значение тока увеличивается, максимум (коэффициент равен 1) смещается в трубу с наилучшими тепловыми условиями (рис. 6б). В рассматриваемом случае происходит смещение в трубу 18 из угловой (1 и 6) при 100% загруженном блоке.

Сравнивая рис. 6а с рис. 7 можно видеть повышение нагрузки в каналах, расположенных рядом с “пустыми” ячейками блока.

Численное моделирование

В программном комплексе COMSOL Multiphysics построена модель блока с рис. 5б (кабель 3хАПвПу2г 50 мм², Допустимая температура 90°С, Хризотилцементная труба 110 мм, Температура воздуха 22°С). Параметры, принятые при моделировании описаны в [2]. Произведен расчет температуры в блоке для токов, распределенных по закону:

$$I_k = C_0 L_k I_{\text{доп}}, \quad (18)$$

где $I_{\text{доп}}$ – допустимый ток кабеля при уединенной прокладке (195 А); L_k – коэффициент положения кабеля в блоке (рис. 6а и 6б); C_0 – параметр, обеспечивающий выполнение условие термической стойкости. C_0 меньше единицы и имеет одно значение для всех кабелей блока, определялся итеративно. Результаты расчета допустимого тока кабелей и теплового поля для частично заполненного блока (рис. 5б) с профилями нагрузки рис. 6а и 6б представлены на рис. 8.

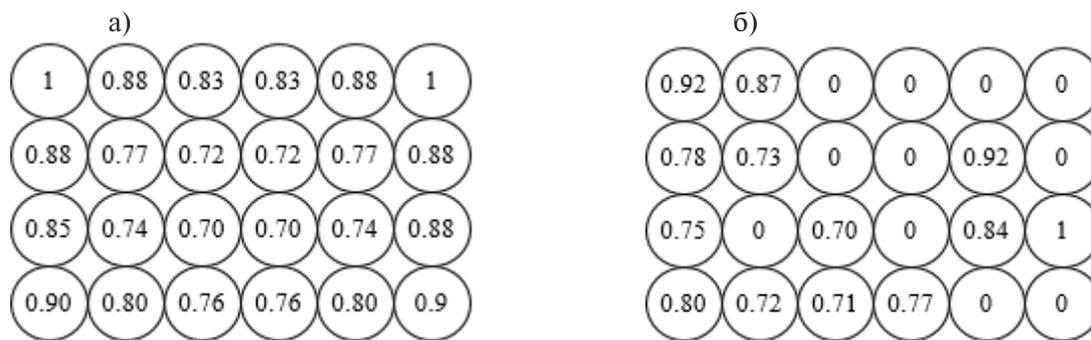


Рис. 6. Оптимизированный профиль токовой загрузки по критерию минимального вклада в среднюю температуру трубного блока 6×4 : а – при 100% использовании каналов; б – при частичном

Fig. 6. Optimized current loading profile according to the criterion of minimum contribution to the average temperature of the cable duct 6×4 : a – 100% filling; b – partially filling

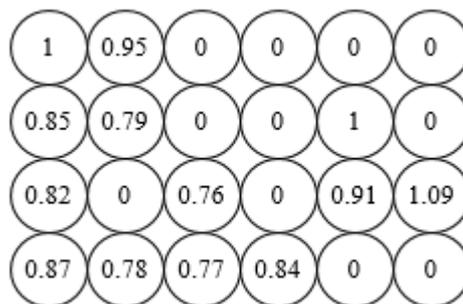


Рис. 7. Перенормированный профиль токовой загрузки для частично заполненного блока 6×4 по первой трубе на блок с полным заполнением

Fig. 7. Renormalized current loading profile for a partially filled 6×4 duct along the first pipe to a duct with full filling

Результаты моделирования показывают, что применение профиля нагрузки, учитывающего наличие и положение пустых труб, в рассматриваемом случае позволило увеличить ток в отдельных кабелях (в трубах 11, 17, 18) на 20–27%. Вместе с тем, можно заметить, что отклонение до допустимой температуры хотя и существенно сократилось, составляет более 10°C . Это можно объяснить неоднородностью распределения теплопроводности, в то время, как в выражении (15) теплопроводность принята одинаковой для всей рассматриваемой области. Несмотря на указанное замечание, применение предложенной методики определения оптимального профиля нагрузки представляется целесообразным, ввиду существенного увеличения пропускной способности кабельных линий блока.

Следует обратить внимание, что выражение (15) позволяет производить расчет температур в кабельном блоке. Так, для рассматриваемого частично заполненного трубного блока 6×4 с фазными токами, указанными на рис. 6б, результат расчета по (15) представлен на рис. 9. Сопротивление одной фазы принято равным $0,00067 \text{ Ом/м}$.

Сравнивая рис. 8б с рис. 9 можно видеть, что отклонения температур при расчете по выражению (15) не превышают 8°C (10%). Таким образом, можно утверждать, что применение дискретной модели источников для расчета температур в кабельном блоке обеспечивает приемлемую точность расчета по меньшей мере в отношении средних по сечению труб блока температур.

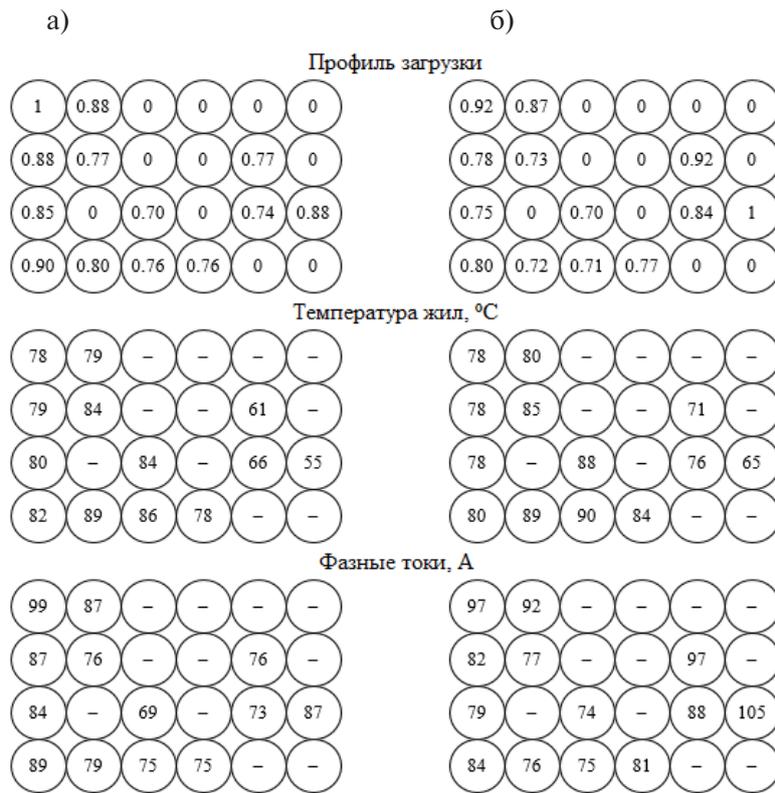


Рис. 8. Моделирование частично заполненного трубного блока 6×4 :
 а – профиль нагрузки по рис. 6а; б – профиль нагрузки по рис. 6б
 Fig. 8. Modeling of a partially filled 6×4 cable duct:
 a – load profile according to Fig. 6a; b – load profile according to Fig. 6b

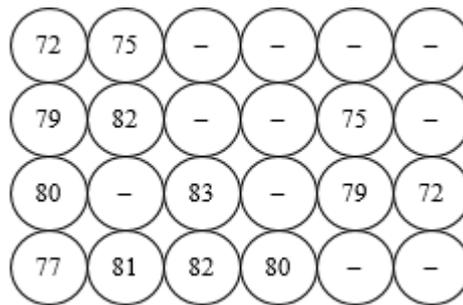


Рис. 9. Температуры в частично заполненном блоке 6×4 для фазных токов по рис. 6б
 Fig. 9. Temperatures in a partially filled 6×4 duct for phase currents according to Fig. 6b

Заключение

На основании двух различных подходов рассмотрены условия оптимальной токовой загрузки в кабельных блоках прямоугольного сечения, позволяющих обеспечить максимальную передаваемую мощность в условиях ограничения максимальной температуры нагрева кабелей в блоке. В первом подходе, основанном на прямом решении уравнения теплопроводности с пространственно-зависимым источником нагрева, в частности, показано, что существует закон распределения

токов в сечении блока, обеспечивающий максимальный передаваемый в блоке ток при заданной допустимой температуре кабеля. Предложено простое соотношение для коэффициентов распределения токовой нагрузки кабелей в реальном блоке, которое целесообразно для использования при малом количестве (< 30%) пустых труб или отключенных кабелей. В противном случае (при большом количестве пустых труб и т.д.) в кабельном блоке может возникать несколько центров тепловыделения. Для такого случая предложен второй подход, основанный на теории потенциала. Он адекватно учитывает конечную величину заглубления блока в грунт, расстояние между кабелями, их положение, а также наличие пустых кабельных каналов (труб) и отключенных от сети кабелей.

Представляется, что применение дискретной модели источников для расчета температур в кабельном блоке является перспективным, особенно в проектной работе электросетевых организаций.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

[1] **Titkov V.V., Dudkin S.M., Tukeev P.D., Kosorukov A.V.** The capacity limitations of power transmission cable lines in the structure of civil and industry engineering networks, Magazine of Civil Engineering, 50 (06) (2014) 75–83. DOI: 10.5862/MCE.50.8

[2] **Лубков А.Н., Титков В.В., Тукеев П.Д.** Тепловой режим кабельной линии в полимерной трубе, Электроэнергия. Передача и распределение. 3 (48) (2018) 84–90.

[3] **Helleso S.M., Eberg E.** Simplified Model for Heat Transport for Cables in Pipes, IEEE Transactions on Power Delivery, 37 (5) (2022) 3813–3822. DOI: 10.1109/TPWRD.2021.3137876

[4] **de Leon F.** Major factors affecting cable ampacity, 2006 IEEE Power Engineering Society General Meeting (2006) 6 pp. DOI: 10.1109/PES.2006.1708875

[5] **Ratkowski F.** The Effect of Cable Duct Diameter on the Ampacity of High-Voltage Power Cables, PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY, 1 (3) (2022) 143–146. DOI: 10.15199/48.2022.03.32

[6] **Dang C., Cote J., Tarnowski J.** Emergency-Temperature Testing on MV Jacketed Reduced-Wall TRXLPE Aluminum Cable Systems in Duct Bank, IEEE Transactions on Power Delivery, 33 (6) (2018) 2894–2900. DOI: 10.1109/TPWRD.2018.2855111

[7] **Masnicki R., Mindykowski J., Palczynska B.** The Laboratory Stand for the Evaluation of Heat Dissipation from the Power Cable in a Casing Pipe, 2022 IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and 2022 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe (EEEIC / I&CPS Europe) (2022) 1–6. DOI: 10.1109/EEEIC/ICPSEurope54979.2022.9854621

[8] **Sedaghat A., Lu H., Bokhari A., de Leon F.** Enhanced Thermal Model of Power Cables Installed in Ducts for Ampacity Calculations, IEEE Transactions on Power Delivery, 33 (5) (2018) 2404–2411. DOI: 10.1109/TPWRD.2018.2841054

[9] **Colef J.-M., de Leon F.** Improvement of the Standard Ampacity Calculations for Power Cables Installed in Trefoil Formations in Ventilated Tunnels, IEEE Transactions on Power Delivery, 37 (1) (2022) 627–637. DOI: 10.1109/TPWRD.2021.3068111

[10] **Fu C., Liang Y., Sun Y., Li Q., Zhao Z., Wang J.** Research on fast real-time calculation model for transient temperature rise of power cables in ducts, Energy Reports, 7 (2021) 239–245. DOI: 10.1016/j.egy.2021.01.074

[11] **Dubitsky S., Greshnyakov G., Korovkin N.** Comparison of finite element analysis to IEC-60287 for predicting underground cable ampacity, 2016 IEEE International Energy Conference (ENERGYCON) (2016) 1–6. DOI: 10.1109/ENERGYCON.2016.7514107

[12] **Ramirez L., Anders G.J.** Cables in Backfills and Duct Banks – Neher/McGrath Revisited, IEEE Transactions on Power Delivery, 36 (4) (2021) 1974–1981. DOI: 10.1109/TPWRD.2020.3017616

[13] **Moutassem W., Anders G.J.** Configuration Optimization of Underground Cables for Best Ampacity, IEEE Transactions on Power Delivery, 25 (4) (2010) 2037–2045. DOI: 10.1109/TPWRD.2010.2046652

- [14] **Niu H., Guo R.** Position optimization of cables in ducts with FEM, 2016 International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis (CMD) (2016) 493–496. DOI: 10.1109/CMD.2016.7757869
- [15] **Zarchi D.A., Vahidi B., Haji M.M.** Optimal configuration of underground cables to maximise total ampacity considering current harmonics, IET Generation, Transmission & Distribution, 8 (6) (2014) 1090–1097. DOI: 10.1049/iet-gtd.2013.0349
- [16] **Petrović G., Cvetković M., Garma T., Kilić T.** An approach to thermal modeling of power cables installed in ducts, Electric Power Systems Research, 214 (2023) 108916. DOI: 10.1016/j.epsr.2022.108916
- [17] **Lux J., Czerniuk T., Olschewski M., Hill W.** Non-Concentric Ladder Soil Model for Dynamic Rating of Buried Power Cables, IEEE Transactions on Power Delivery, 36 (1) (2021) 235–243. DOI: 10.1109/TPWRD.2020.2977052
- [18] **Callender G., Goddard K.F., Dix J.K., Lewin P.L.** A Flexible Model to Calculate Buried Cable Ampacity in Complex Environments, IEEE Transactions on Power Delivery, 37 (3) (2022) 2007–2015. DOI: 10.1109/TPWRD.2021.3102414
- [19] **Enescu D., Colella P., Russo A.** Thermal Assessment of Power Cables and Impacts on Cable Current Rating: An Overview, Energies, 13 (20) (2020) 5319. DOI: 10.3390/en13205319

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ТИТКОВ Василий Васильевич – профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р техн. наук.
E-mail: titkovprof@yandex.ru

ВОЛОШИН Кирилл Валерьевич – ассистент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.
E-mail: kir_vol@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1334-7452>

REFERENCES

- [1] **V.V. Titkov, S.M. Dudkin, P.D. Tukeyev, A.V. Kosorukov,** The capacity limitations of power transmission cable lines in the structure of civil and industry engineering networks, Magazine of Civil Engineering, 50 (06) (2014) 75–83. DOI: 10.5862/MCE.50.8
- [2] **A.N. Lubkov, V.V. Titkov, P.D. Tukeyev,** Teplovoy rezhim kabelnoy linii v polimernoy trube [Thermal mode of a cable line in a polymer pipe], ELECTRIC POWER. Transmission and distribution. 3 (48) (2018) 84–90.
- [3] **S.M. Helleso, E. Eberg,** Simplified Model for Heat Transport for Cables in Pipes, IEEE Transactions on Power Delivery, 37(5) (2022) 3813–3822. DOI: 10.1109/TPWRD.2021.3137876
- [4] **F. de Leon,** Major factors affecting cable ampacity, 2006 IEEE Power Engineering Society General Meeting (2006) 6 pp. DOI: 10.1109/PES.2006.1708875
- [5] **F. Ratkowski,** The Effect of Cable Duct Diameter on the Ampacity of High-Voltage Power Cables, PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY, 1 (3) (2022) 143–146. DOI: 10.15199/48.2022.03.32
- [6] **C. Dang, J. Cote, J. Tarnowski,** Emergency-Temperature Testing on MV Jacketed Reduced-Wall TRXLPE Aluminum Cable Systems in Duct Bank, IEEE Transactions on Power Delivery, 33 (6) (2018) 2894–2900. DOI: 10.1109/TPWRD.2018.2855111
- [7] **R. Masnicki, J. Mindykowski, B. Palczynska,** The Laboratory Stand for the Evaluation of Heat Dissipation from the Power Cable in a Casing Pipe, 2022 IEEE International Conference on Environment and Electri-

cal Engineering and 2022 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe (IEEEIC / I&CPS Europe) (2022) 1–6. DOI: 10.1109/IEEEIC/ICPSEurope54979.2022.9854621

[8] **A. Sedaghat, H. Lu, A. Bokhari, F. de Leon**, Enhanced Thermal Model of Power Cables Installed in Ducts for Ampacity Calculations, *IEEE Transactions on Power Delivery*, 33 (5) (2018) 2404–2411. DOI: 10.1109/TPWRD.2018.2841054

[9] **J.-M. Colef, F. de Leon**, Improvement of the Standard Ampacity Calculations for Power Cables Installed in Trefoil Formations in Ventilated Tunnels, *IEEE Transactions on Power Delivery*, 37 (1) (2022) 627–637. DOI: 10.1109/TPWRD.2021.3068111

[10] **C. Fu, Y. Liang, Y. Sun, Q. Li, Z. Zhao, J. Wang**, Research on fast real-time calculation model for transient temperature rise of power cables in ducts, *Energy Reports*, 7 (2021) 239–245. DOI: 10.1016/j.egy.2021.01.074

[11] **S. Dubitsky, G. Greshnyakov, N. Korovkin**, Comparison of finite element analysis to IEC-60287 for predicting underground cable ampacity, 2016 IEEE International Energy Conference (ENERGYCON) (2016) 1–6. DOI: 10.1109/ENERGYCON.2016.7514107

[12] **L. Ramirez, G.J. Anders**, Cables in Backfills and Duct Banks – Neher/McGrath Revisited, *IEEE Transactions on Power Delivery*, 36 (4) (2021) 1974–1981. DOI: 10.1109/TPWRD.2020.3017616

[13] **W. Moutassem, G.J. Anders**, Configuration Optimization of Underground Cables for Best Ampacity, *IEEE Transactions on Power Delivery*, 25 (4) (2010) 2037–2045. DOI: 10.1109/TPWRD.2010.2046652

[14] **H. Niu, R. Guo**, Position optimization of cables in ducts with FEM, 2016 International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis (CMD) (2016) 493–496. DOI: 10.1109/CMD.2016.7757869

[15] **D.A. Zarchi, B. Vahidi, M.M. Haji**, Optimal configuration of underground cables to maximise total ampacity considering current harmonics, *IET Generation, Transmission & Distribution*, 8 (6) (2014) 1090–1097. DOI: 10.1049/iet-gtd.2013.0349

[16] **G. Petrović, M. Cvetković, T. Garma, T. Kilić**, An approach to thermal modeling of power cables installed in ducts, *Electric Power Systems Research*, 214 (2023) 108916. DOI: 10.1016/j.epsr.2022.108916

[17] **J. Lux, T. Czerniuk, M. Olschewski, W. Hill**, Non-Concentric Ladder Soil Model for Dynamic Rating of Buried Power Cables, *IEEE Transactions on Power Delivery*, 36 (1) (2021) 235–243. DOI: 10.1109/TPWRD.2020.2977052

[18] **G. Callender, K.F. Goddard, J.K. Dix, P.L. Lewin**, A Flexible Model to Calculate Buried Cable Ampacity in Complex Environments, *IEEE Transactions on Power Delivery*, 37 (3) (2022) 2007–2015. DOI: 10.1109/TPWRD.2021.3102414

[19] **D. Enescu, P. Colella, A. Russo**, Thermal Assessment of Power Cables and Impacts on Cable Current Rating: An Overview, *Energies*, 13 (20) (2020) 5319. DOI: 10.3390/en13205319

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Vasily V. TITKOV – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*.
E-mail: titkovprof@yandex.ru

Kirill V. VOLOSHIN – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*.
E-mail: kir_vol@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1334-7452>

Поступила: 25.12.2022; Одобрена: 12.02.2023; Принята: 13.02.2023.
Submitted: 25.12.2022; Approved: 12.02.2023; Accepted: 13.02.2023.

Данный материал был ранее опубликован. Ссылка для цитирования: М. Насируддин, М. Василопулу. Перовскитные солнечные элементы. 3-й ежегодный доклад Ассоциации "Глобальная энергия". С. 20–48. Оригинальный полный текст доклада доступен по ссылке: https://globalenergyprize.org/ru/wp-content/uploads/2022/06/02545_22_brash_GlobalEnergy_block_preview-2.pdf

М. Насируддин¹, М. Василопулу²

¹ Институт химических наук и инженерии,
Федеральная политехническая школа Лозанны (EPFL),
Лозанна, Швейцария;

² Институт нанонауки и нанотехнологий,
Национальный центр научных исследований "Demokritos",
Аттика, Греция

ПЕРОВСКИТНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Введение. Климатические изменения подталкивают к поиску альтернативных источников энергии, более энергоэффективных технологий и экологичных материалов. В этом смысле солнечная энергия широко распространена и удовлетворяет потребность в доступной и чистой энергии. Рассматриваемые элементы преобразуют солнечную энергию непосредственно в электричество за счет применения полупроводниковых материалов, эффективно поглощающих фотоны с энергией, превышающей энергию их запрещенной зоны, и генерирующих носители заряда. Затем они переносятся через устройство и собираются во внешней цепи за счет применения обратного смещения.

Перовскитные солнечные элементы (PSC), получаемые путем осаждения раствора органо-неорганических галогенидов, недавно пережили бурный рост применения за счет достижения КПД преобразования энергии (PCE) выше 25 % [1], тем самым бросив вызов широко известным кремниевым солнечным элементам. Проведенный Шокли и Куиссером [2] детальный анализ позволил дать прогноз на максимальный КПД в 32,5 % для однопереходных солнечных элементов на основе абсорбирующих материалов с оптимальной шириной запрещенной зоны 1,3 эВ [3]. Становится ясно, что эксплуатационные характеристики, недавно достигнутые PSC, быстро приближаются к теоретическому пределу. Более того, такие устройства могут быть встроены в гибкие подложки путем использования методов осаждения растворов, пригодных для изготовления большеразмерных устройств, а, учитывая их полупрозрачность, открываются перспективы для выхода на нишевые рынки. Они могут быть легко встроены в фасады зданий, небольшие потребительские товары, ткани и портативную электронику, что делает возможным выдвинуть концепцию повсеместного размещения устройств сбора солнечной энергии, что ранее было невозможно при использовании жестких и тяжелых кремниевых фотоэлектрических элементов.

PSC быстро развивались со времен основополагающей работы Миясака и др. [4], использовавших для преобразования видимого света органо-неорганические гибридные галогенидные перовскиты в качестве чувствительных элементов в сенсibilизированных красителем солнечных элементах (DSSC), добившись, однако, скромного КПД преобразования энергии (PCE) в 3,8 %. Большой прорыв был сделан в 2012 году группой Гретцеля [5], которая представила перовскитные солнечные элементы на основе тригалогенида метиламмония свинца с КПД > 9 %. Подобно DSSC, эти устройства имели мезопористый слой диоксида титана (TiO₂) с электронной проводимостью, поэтому их назвали мезоскопическими PSC. В это же время группа Снайза [6]

представила мезо-суперструктурированную архитектуру солнечных элементов, использующих изолирующий мезопористый глинозем в качестве инертного каркаса для перовскитной пленки и дальнейшего увеличения PCE до $> 12\%$. В последующие годы была представлена архитектура планарных PSC с использованием тонкого и компактного перовскитного поглотителя [7–15]. Достижения в методах нанесения тонких пленок с использованием растворов [16] или термического испарения [17] позволили быстро увеличить их PCE и достичь к настоящему времени выдающихся значений. Фундаментальное понимание основных физико-химических свойств тонкой пленки перовскита и поверхности кристаллов, учет электронной структуры материалов, несовершенства кристаллов, поверхностных ограничений и реакционной способности поверхности также позволило достичь прогресса в разработке материалов и устройств [18].

Однако общим признаком этих технологий солнечных элементов является отсутствие достаточных доказательств долгосрочной стабильности данных устройств, что препятствует их коммерческому применению. В частности, для коммерческого применения любой новой технологии солнечных элементов необходимо подтвердить ее соответствие протоколу МЭК 61646 по стабильности и сроку службы. Этот протокол включает стандарты тестирования, в том числе испытания на термоциклирование и холодоустойчивость, а также испытания на освещенность и нагрев во влажной среде [19, 20]. Кроме того, необходимо обеспечить соответствие экономическим и маркетинговым стандартам, известным как протоколы ISOS [21]. В этих стандартах указаны, помимо прочего, требования к простоте изготовления и использованию недорогих материалов и процессов [22, 23]. Все эти требования могут быть выполнены путем рационального выбора материалов, тщательной проработке устройств и использования подходящей компоновки/корпусирования устройств [24, 25]. Интенсивные исследовательские усилия были направлены на проектирование интерфейса, оптимизацию размеров и состава активного слоя перовскита, а также определение параметров процесса осаждения тонкой пленки. Кроме того, значительное влияние на эксплуатационные характеристики и стабильность устройств оказали разработка неорганических соединений для перовскитного поглотителя и интерфейсов, исследования пассивирующих материалов и определение подходов, позволяющих снизить поверхностные, интерфейсные и объемные дефекты в перовскитах. Эти усилия недавно привели к значительному повышению фотоэлектрической эффективности и улучшению долгосрочной стабильности PSC, технология которых в настоящее время становится все более отработанной, что вскоре позволит им выйти на рынок.

Конфигурации устройств: мезоскопические и планарные n-i-p и p-i-n солнечные элементы

Мезоскопическая структура. Первые зарегистрированные PSC использовали малопористую конфигурацию сенсibilизированных красителем солнечных элементов (DSSC), аналогичную той, что использовалась в твердотельных DSSC и отличающуюся тем, что сенсibilизатор красителя в ней был заменен на галогенидный перовскит. Первые продемонстрированные PSC были основаны на типовом 3-мерном (3D) перовските йодида метиламмония свинца (MAPbI_3) и позволяли получать PCE в пределах 6–10 % [26, 27]. Впоследствии эти значения были улучшены до более чем 25 % [28].

В типовой архитектуре мезоскопических устройств тонкий (~50 нм) компактный слой TiO_2 наносится на фторированный оксид олова (FTO), представляющий собой прозрачный проводящий оксид (TCO) и выполняющий роль электронно-селективного контакта на стеклянной подложке [28]. Затем на компактный слой наносится мезопористый слой TiO_2 , который служит основой для инфильтрации перовскитного поглотителя, а также слоя с электронной проводимостью (ETL) (также называемого электронно-селективным слоем, ESL). После спекания при высокой температуре (около 450°C) производится осаждение перовскитного поглощающего слоя толщиной 300–600 нм путем осаждения раствора или с использованием вакуумного осаждения. Для получения окончательной архитектуры устройства (показана на рис. 1а) выполняется осаждение

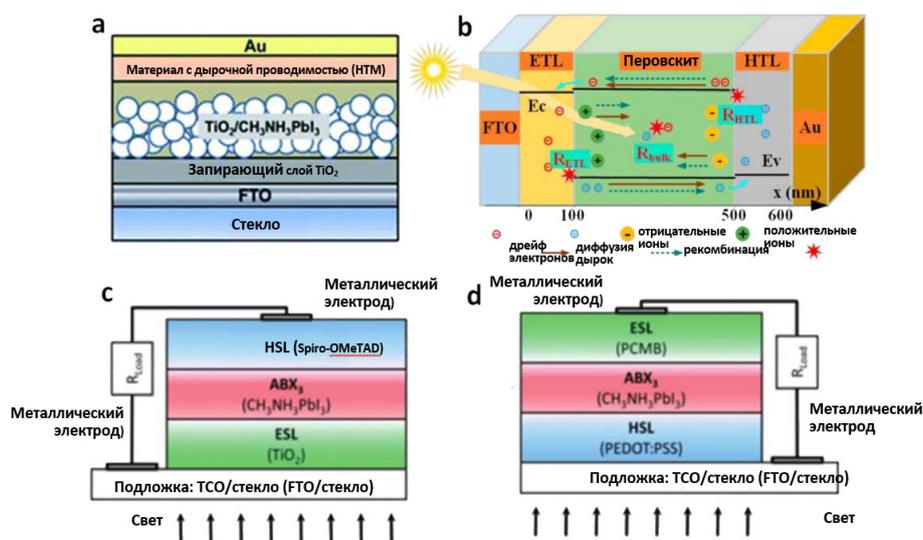


Рис. 1. (a) – Типовая архитектура устройства мезоскопических перовскитных солнечных элементов; (b) – Схема работы перовскитных солнечных элементов; (c) – Стандартная планарная (n-i-p) конфигурация PSC со сбором электронов на проводящей подложке; (d) – Инвертированная планарная (p-i-n) архитектура со сбором дырок на подложке FTO

тонкого слоя с дырочной проводимостью (HTL) (или иначе дырочного селективного слоя, HSL), покрытого металлическим электродом (обычно золотым (Au) или серебряным (Ag)). Принцип работы этих устройств основан на поглощении света перовскитным поглотителем, генерации пар носителей заряда внутри поглощающего слоя, диссоциации и разделении зарядов с последующим переносом заряда к соответствующим электродам (рис. 1б) [29]. Для достижения высокой эффективности перовскитный поглотитель должен обладать оптимальной шириной запрещенной зоны 1,55–1,6 эВ и высоким коэффициентом поглощения ($\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$), позволяющими поглощать максимальную часть видимого света [30]. Для того, чтобы большая часть падающего света достигала перовскитного поглотителя, в котором происходит фотогенерация электронно-дырочные пары, прозрачный TCO и нанесенный на него проводящий слой должны иметь пренебрежимо малое поглощение. Эти пары затем диссоциируют в свободные носители заряда. Низкая энергия связи экситонов перовскитных поглотителей (в диапазоне нескольких мэВ [31]) на практике приводит к генерации свободных носителей заряда. Это обеспечивает высокоэффективную работу солнечных элементов, поскольку нет необходимости в приложении внешних сил для разделения фотогенерированных электронно-дырочных пар [32]. На характеристики устройства также влияет эффективный перенос заряда внутри слоев устройства и его сбор соответствующими электродами. Зарядо-селективные слои, позволяющие собирать на каждом электроде носители заряда только одного типа, используются для воздействия на рекомбинацию на границе раздела, накопление и сбор заряда и, следовательно, на достижения требуемых фотоэлектрических параметров этих устройствах.

Помимо мезоскопической структуры с использованием одного мезопористого TiO_2 (или другого оксида металла), были успешно продемонстрированы PSC с тройным слоем, состоящим из двух различных мезопористых оксидов, таких как TiO_2 и оксид циркония (ZrO_2), а также углеродные PSC [33]. В первом случае устройство было полностью печатаемым, состоящим из перовскита, который был внедрен в пористый каркас $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ путем капельного литья раствора прекурсора через печатный слой углерода (C), выполняющий роль верхнего катода [33]. Несмотря на отсутствие в этом устройстве слоя с дырочной проводимостью, оно продемонстрировало PCE, равное 12,84 %, и хорошую долгосрочную стабильность. Однако контролировать кристал-

лизацию перовскита в этих устройствах затруднительно из-за сложной структуры трехслойного каркаса [34].

Планарная структура. В последние годы доминируют стандартные планарные (n-i-p) или инвертированные планарные (p-i-n) архитектуры PSC, что связано с их простотой и уже достигнутым высоким КПД. В этих структурах перовскитный планарный поглотитель осаждается непосредственно на материал с электронной (n-i-p) или дырочной (p-i-n) проводимостью (рис. 1 с, d), в котором происходит перенос фотогенерированных зарядов к аноду и катоду соответственно [35, 36]. Поскольку в этих планарных устройствах отсутствует слой мезопористого TiO_2 , их можно обрабатывать при температуре ниже 150°C , что делает их удобными для массового производства.

Стандартная (n-i-p) планарная архитектура состоит из нижнего прозрачного контакта для сбора электронов (также называемого анодом), тонкого компактного ETL (или иначе ESL) n-типа, поглощающего слоя перовскита, HTL (или иначе HSL) p-типа и верхнего металлического катода (который является контактом для сбора дырок). Наиболее эффективные устройства основаны на использовании нижнего ETL из оксида олова (SnO_2) вместо TiO_2 [37]. PSC с инвертированной p-i-n структурой имеют реверсивную последовательность ETL и HTL по сравнению со стандартной n-i-p структурой [38]. В этих устройствах ETL и HTL расположены в одном ряду. В этих устройствах нижний HTL представляет собой либо органический полупроводник p-типа, либо оксид переходного металла p-типа, такой как оксиды вольфрама, никеля и меди (WO_x , NiO_x , CuO_x). Последний из указанных обеспечивает достаточный рост эффективности, но при этом, что более важно, нестабилен к воздействию окружающего воздуха [39–41]. Примечательно, что все эти архитектуры устройств используют в качестве верхних электродов такие металлические контакты, как золото (Au) или серебро (Ag) [42, 43]. В качестве альтернативы для электродов может быть использован такой доступный проводящий материал, как углеродные композиты на основе смеси сажи и графита, которые также химически устойчивы к окислению/реакциям и действуют в виде защитных барьеров, препятствующих проникновению влаги в перовскитный поглотитель. Кроме того, они могут быть напечатаны с использованием групповой или рулонной технологии, что предоставляет возможность создания полностью печатаемых устройств большой площади, удобно встраиваемых в подложки различных систем [44, 45].

Состав и размерность перовскитных материалов

Состав перовскитных материалов. Галогенидные перовскиты — это материалы с общей формулой ABX_3 , где «А» соответствует таким моновалентным катионам, как органический метиламмоний (CH_3NH_3 , MA) и формамидиний ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2$, FA) или такому неорганическому катиону, как цезий (Cs) и рубидий (Rb). «В» представляет тяжелый двухвалентный металл, такой как свинец (Pb) или олово (Sn), а «Х» — анион галогена (т.е. Cl, Br, I). В этой структуре X занимает вершины в октаэдре $[\text{BX}_6]^-$, который имеют общие углы во всех трех ортогональных направлениях, образуя бесконечные трехмерные каркасы $[\text{BX}_3]^-$. Двухвалентные B^{2+} размещаются в центрах этих октаэдров [46]. Наименьший объем, ограниченный соседними октаэдрами, определяет кубооктаэдрическую полость и вмещает в себя моновалентный катион A^+ . Различные возможные структуры перовскита можно рассматривать как структуры, полученные путем вращения или искажения октаэдров BX_6 , смещения катионов металла B^{2+} от центра и вращения катионов A^+ внутри кубооктаэдрической полости. Перовскиту с определенным химическим составом обычно соответствует более одной структуры, в зависимости от температуры и методов изготовления. Например, архетипичный перовскит MAPbI_3 претерпевает фазовые превращения при охлаждении, переходя из кубической в тетрагональную фазу при температуре 54°C и из тетрагональной в орторомбическую при -111°C (рис. 2 а–с) [47].

Для прогнозирования стабильности кристаллической структуры галогенидных перовскитов Гольдшмидт в 1926 году ввел фактор толерантности a , который дает оценку достигнутой гео-

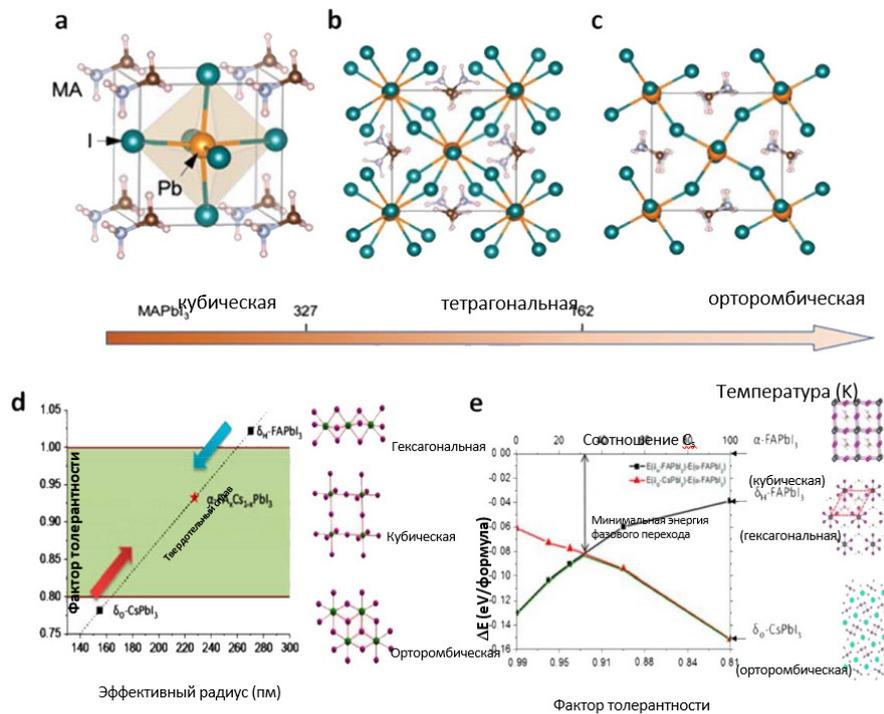


Рис. 2. Кристаллические структуры трех различных фаз MAPbI₃: (a) – кубическая; (b) – тетрагональная; (c) – орторомбическая фазы. Кристаллические структуры трех фаз отличаются вращением неорганических октаэдрических клеток. Критические температуры фазовых переходов отмечены на оси температур; (d) – Корреляция между фактором толерантности и кристаллической структурой перовскитных материалов; (e) – Расчетная разница энергий между α-фазой и различными δ-фазами для сплавов FA_{1-x}Cs_xPbI₃ с различным соотношением Cs

метрии решетки с учетом ионных радиусов различных ионов в структуре. Фактор толерантности описывает рассогласования размеров, которые может выдержать структура перовскита, по формуле:

$$\alpha = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1)$$

где r_i радиус ионов, а i соответствует ионам А, В и X в перовските АВХ₃. Было установлено, что идеальную кубическую структуру способны образовывать перовскитные материалы с фактором толерантности $\alpha = 0,9-1,0$. Материалы с $\alpha = 0,8-0,9$ обычно образуют искаженные перовскитные структуры (обычно орторомбические), состоящие из наклонных октаэдров. Неперовскитные структуры образуются, если фактор толерантности выше 1 или ниже 0,8 (рис. 2 d) [49]. Идеальная кубическая перовскитная фаза также обозначается как α-фаза, а фаза с неперовскитными структурами – как δ-фаза. Эксплуатационные характеристики и стабильность PSC сильно связаны с образованием α-фазы черного перовскита. Исходя из вышеизложенных соображений, только определенные катионы А⁺ обеспечивают значения фактора толерантности от 0,8 до 1 и стабильность структуры перовскита, а именно Cs⁺, CH₃NH₃⁺ (MA⁺), и HC(NH₂)₂⁺ (FA⁺).

Решающую роль в стабилизации кристаллической структуры и достижении требуемых оптоэлектронных свойств получаемого материала играет его состав. Например, архетипичный MAPbI₃, хотя и стабилизируется после отжига до черной квазикубической фазы, но разлагается до PbI₂ при воздействии света или влаги. Он также разлагается при отжиге при температуре 85°C даже

в инертной атмосфере [50–52]. FAPbI_3 выгодно отличается своей термической стабильностью, поскольку он относительно стабилен на воздухе до 150°C . Он также имеет эффективную ширину запрещенной зоны $1,48$ эВ (по сравнению с $1,57$ эВ для MAPbI_3) [53]. Однако он все еще страдает от серьезной структурной нестабильности при комнатной температуре, поскольку обычно кристаллизуется в желтую гексагональную δ -фазу вместо черной фотоактивной α -фазы [54].

Использование композиций, основанных на смешивании катионов и/или галогенидов, позволяет объединить преимущества указанных компонентов, избегая при этом их недостатков в стабильности. Было продемонстрировано, что даже небольшого количества МА достаточно для осуществления предпочтительной кристаллизаций с получением фотоактивной фазы перовскита FA, в результате чего могут быть получены композиции, обладающие более высокой термической и структурной стабильностью в сравнении с чистыми соединениями МА или FA. Это подтверждает тот факт, что МА можно рассматривать как стабилизатор кристалличности, соответствующей черной фазе перовскита FAPbI_3 . Более того, при использовании CsPbI_3 для легирования FAPbI_3 можно эффективно регулировать фактор толерантности и значительно повысить стабильность фотоактивной α -фазы смешанного перовскита (рис. 2 е) [49]. Замена I^- на Br^- в структуре смешанного галогенида приводит к уменьшению постоянной кристаллической решетки и переходу от искаженной тетрагональной к кубической структуре перовскита с улучшенными оптоэлектронными свойствами [55–57].

Дальнейшим шагом вперед можно считать использование Cs^+ , ионы которого значительно меньше в размерах, чем MA^+ и FA^+ , для смешивания с получением тройной катионной конфигурации, что обеспечивает дополнительную универсальность при выполнении точной регулировки характеристик высококачественных перовскитных материалов [58]. Включение достаточного количества Cs^+ уменьшает плотность ловушек на один порядок и, следовательно, снижает скорость безызлучательной рекомбинации, а также увеличивает КПД устройства. Примечательно, что пленки перовскита с тройным катионом меньше зависят от температуры при фиксированном соотношении галогенидов. Например, увеличение содержания Br^- также способствует термической стабильности. Cs^+ вызывает образование черной фазы перовскитов на основе FA даже при комнатной температуре и способствует улучшению морфологии и росту кристаллов перовскитной пленки, что в свою очередь позволяет получить устройства с более высоким КПД и долгосрочной стабильностью.

Наконец, недавно было обнаружено, что включение незначительного количества рубидия (Rb) малого радиуса ($r_{\text{Rb}^+} = 152$ пм против $r_{\text{Cs}^+} = 167$ пм) стабилизирует черную фазу перовскитов FA при комнатной температуре. В то время как из приведенного выше обсуждения фактора толерантности ясно, что Cs^+ является единственным элементарным катионом, размеры которого достаточно велики для поддержания структуры перовскита, Rb^+ , несмотря на то, что не подходит для использования в перовскитных соединениях в качестве чистого катиона, все же может быть интегрирован в небольших количествах в смешанные катионные структуры [59]. Недавние исследования показали, что потери на безызлучательную рекомбинацию в смешанных катионных перовскитах с незначительными количествами Rb^+ чрезвычайно малы благодаря очень низкой объемной и поверхностной плотности дефектов этих материалах [60]. Более того, было замечено, что перенос заряда в слое перовскита RbCsMAFA происходит значительно быстрее, чем в CsMAFA , который уже гораздо более бездефектен, чем MAFA.

Размерность перовскитных материалов. Помимо широко изученных трехмерных (3D) перовскитных структур, недавно были синтезированы и изучены такие низкоразмерные структуры, как двумерные, одномерные и нульмерные (2D, 1D, 0D) перовскиты с интригующими оптоэлектронными свойствами. Перовскиты с двумерной структурой, также известные как слоистые перовскиты Руддлсдена-Поппера (RP), могут быть описаны формулой $\text{L}_2\text{A}_{n-1}\text{BnX}_{3+1}$ (рис. 3 а) [61], где L – крупный органический катион, обычно алифатический или ароматический

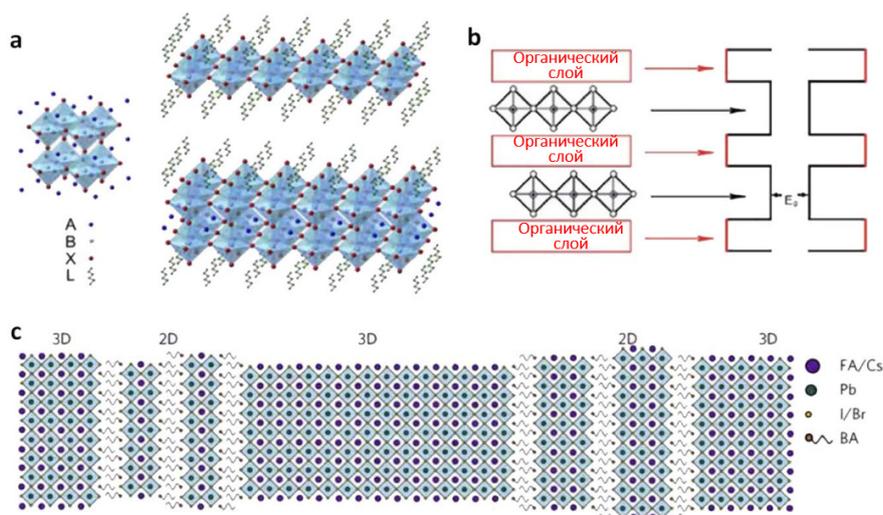


Рис. 3. Пояснительная схема кристаллической структуры различных галогенидных перовскитов. (а) – Перовскиты с химической формулой ABX_3 . Перовскиты RP с $n = 1$. Перовскиты RP с $n = 2$. Химическая формула перовскитов $RP - L_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$; (б) – Структура квантовой ямы, образованной чередованием полупроводниковых неорганических слоев с органическими слоями, имеющими более широкую запрещенную зону; (с) – Схематическое изображение предложенной самособирающейся 2D–3D структуры перовскитной пленки

алкиламмоний химического типа $R-NH_3$. В качестве репрезентативных примеров можно указать 2-фенил-этил-аммоний (PEA) и n -бутиламмоний (n -BA) [62].

Эти 2D перовскиты состоят из проводящих подслоев $(A_{n-1}B_nX_{3n+1})^{2-}$, соответствующих структуре ABX_3 . Они состоят из октаэдров MX_6 , находящихся между подслоями, образованными изолирующими органическими лигандами. Толщина подслоя перовскита, которая определяется значением n ($n = 1, 2, 3, 4$), может быть изменена путем тщательного подбора стехиометрии с целью изменения свойств получаемого материала [63, 64].

Эти перовскиты обычно демонстрируют превосходную структурную стабильность, обусловленную сильными силами Ван-Дер-Ваальса между органическими спейсерами [65]. Более того, крупные органические лиганды, гидрофобные по своей природе, служат в качестве буферных слоев, защищающих подслои перовскита от разложения, вызываемого термическим воздействием и влагой [66, 67]. Примечательно, что органические спейсеры действуют как квантовые ямы с большой шириной запрещенной зоны, препятствуя миграции, что является значительной проблемой в аналогичных 3D структурах (рис. 3 б) [63, 68]. Однако, эта структура RP перовскитов на основе множества квантовых ям обладает более слабым поглощением в видимом диапазоне и более низкой подвижностью носителей заряда по сравнению с их 3D аналогами [69–71]. Более того, они имеют более высокие энергии связи экситонов по сравнению с 3D перовскитами (в диапазоне 170–480 мэВ по сравнению с 40–50 мэВ), что препятствует прямой диссоциации экситонов (экситоны в 2D структурах обычно рассматриваются как экситоны типа Ванье) с генерацией свободных носителей [72]. Поэтому в 2D перовскитах фотогенерированные электронно-дырочные пары сильно связаны кулоновским притяжением [73]. Вот почему в этих перовскитах можно легко наблюдать так называемое экситонное поглощение даже при комнатной температуре. Оно проявляется в виде резкого пика ниже границы запрещенной зоны. Кроме того, низкая подвижность носителей в этих перовскитах, связанная с присутствием изолирующих органических спейсеров, вызывает накопление заряда и безызлучательную рекомбинацию на границе раздела фаз проводник/изолятор, а также препятствует переносу и сбору заряда.

Из-за этих неудовлетворительных характеристик 2D солнечные элементы на основе перовскита отстают по эффективности от своих 3D аналогов. Поэтому огромные исследовательские усилия были направлены на изменение их состава и оптоэлектронных свойств. К ним относится разработка полупроводящих p-сопряженных органических спейсеров для регулировки подвижности органических подслоев [74, 75]. Привлекательным подходом к решению проблем, связанных с ограничениями 2D перовскитов, является также их сочетание с 3D структурами и изготовление перовскитов смешанной размерности 2D–3D (рис. 3 с) [63, 76]. Это может быть достигнуто путем увеличения значения n в формуле перовскита выше 10 для получения материалов со свойствами, аналогичными 3D перовскитам, но с 2D структурой [77]. В таких структурах заряды находятся строго в пределах 3D фазы, что позволяет преодолеть имеющиеся в 2D перовскитах ограничения по захвату и рекомбинации на границах перовскит/органика [78]. В результате КПД PSC на основе 2D–3D перовскитов значительно повышается по сравнению с устройствами, созданными на основе 2D структур. Более того, наличие 2D-компонента придает этим устройствам исключительную стабильность [79, 80].

Методы нанесения: вакуумное осаждение, осаждение из раствора и методы печати

Структурные и оптоэлектронные свойства перовскитных материалов сильно зависят от процедуры их получения. Это связано с тем, что только высококачественные пленки позволяют в полной мере использовать превосходные характеристики, присущие перовскитным материалам. Известны различные методы нанесения, которые можно разделить на вакуумное осаждение и осаждение из раствора.

Вакуумное осаждение. При вакуумном осаждении пленки перовскита получают путем одновременного испарения двух или более прекурсоров (рис. 4 а). Прекурсоры сублимируются, свободно перемещаются от источника к поверхности подложки и осаждаются на ней. Этот метод позволяет получать высококачественные перовскитные пленки и высокоэффективные PSC [81]. Он может быть использован для осаждения слоистых тонких пленок при изготовлении многопереходных солнечных элементов на больших подложках [82]. Однако он также требует использования дорогостоящих вакуумных установок и увеличивает стоимость изготовления устройства.

Самый простой способ использования термического химического испарения – это одностадийная сублимация прекурсоров на желаемой подложке. Однако для достижения желаемой стехиометрии перовскитной пленки этот процесс требует тщательной настройки количества и скорости сублимации каждого реагента. Другая возможность – приготовить порошок перовскита и использовать его (вместо прекурсоров) для сублимации [83]. Это позволит лучше контролировать стехиометрию тонкой пленки, что влияет на ее свойства. В обоих случаях этот метод обеспечивает осаждение чрезвычайно однородных пленок без проколов с регулируемой толщиной по всей площади подложки [84, 85]. Кроме одновременного испарения различных прекурсоров, применяется также последовательное испарение с использованием термических испарителей с двумя источниками. Основным преимуществом этого последовательного метода является полное покрытие поверхности и высокая чистота кристаллической фазы, а также очень гладкая поверхность получаемых перовскитных пленок [86]. Несмотря на исключительно однородные пленки и высокую воспроизводимость, которую обеспечивает этот метод, стоимость инфраструктуры, необходимой для формирования перовскита, является узким местом, ограничивающим широко-масштабное использование данного метода.

Импульсное лазерное осаждение (PLD) – еще один метод вакуумного осаждения, при котором материал-прекурсора, находящийся в камере высокого вакуума, подвергается воздействию импульсного лазерного луча высокой энергии. Таким образом, лазер практически мгновенно испаряет материал мишени, создавая плазменный струю, которая осаждается на требуемой

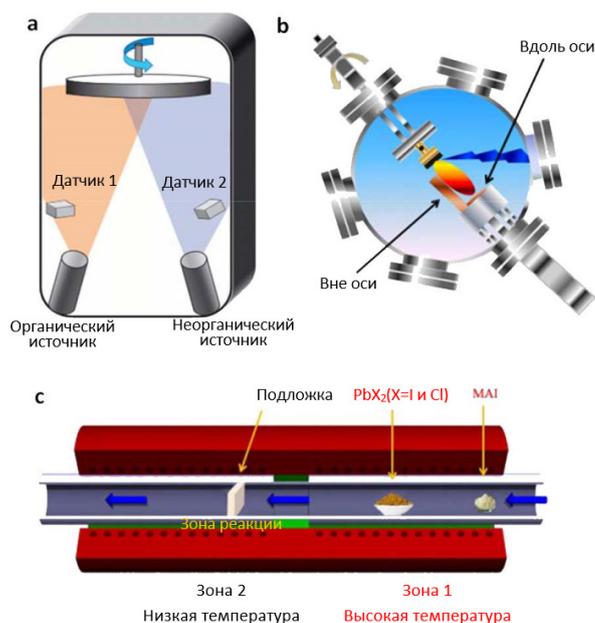


Рис. 4. (а) – Схема испарителя с двумя источниками для вакуумного осаждения пленок перовскита;
 (б) – Осевое и внеосевое изготовление тонких пленок методом PLD;
 (с) – Схема изготовления тонкой пленки перовскита (т.е. $MAPbI_3$) методом CVD

подложке в виде тонкого слоя. Подложка может быть расположена перпендикулярно (осаждение по оси) или параллельно плазменной струе (осаждение вне оси) (рис. 4 б) [87]. Твердые прекурсоры во время осаждения могут находиться при комнатной температуре, а источник энергии плазмы размещается вне вакуумной камеры, что делает этот метод довольно простым по сравнению с другими вакуумными методиками. При этом высокое качество кристаллических слоев может быть связано с высокой энергией воздействующих ионов [88, 89]. Однако возможным недостатком PLD может быть различная скорость испарения каждого компонента, что в свою очередь влияет на их осаждение и состав получаемой пленки. Например, органический компонент позволяет получать пленку с более гладкой поверхностью из-за его легкого испарения при воздействии плазмы, в то время как неорганическое компонент имеет другую морфологию из-за другого пути формирования, в результате чего на подложке появляются неоднородные области. Именно поэтому материал мишени не должен быть стехиометрическим, а его органическая часть должна быть в избытке.

При вакуумном химическом осаждении из паровой фазы (CVD) летучие прекурсоры, формирующие перовскитную пленку, генерируются, а затем вводятся из основного потока газа в кварцевую камеру в условиях вакуума. В камере происходят газофазные реакции с образованием промежуточных продуктов, которые затем осаждаются на подложки. Прекурсоры адсорбируются на поверхности подложки, затем происходит диффузия реагентов, образование центров кристаллизации и рост кристаллов, в результате чего формируется пленка перовскита. Во время формирования пленки прекурсоры могут либо реагировать, либо разлагаться. Любые побочные летучие продукты, образующиеся во время реакции, десорбируются и переносятся в основной поток [90]. С учетом создаваемого во время реакции давления методы CVD можно разделить на CVD при атмосферном давлении (APCVD), CVD при низком давлении (LPCVD) и CVD в сверхвысоком вакууме (UHVCVD). С учетом используемой газовой фазы в качестве подкатегорий метода можно выделить металлоорганическое химическое осаждение из паровой фазы (MOCVD), CVD с участием аэрозолей (AACVD), CVD с прямой инъекцией жидкости (DLICVD) и гибридное

физическое CVD (HPCVD) [91]. Однако наиболее простым способом классификации является одностадийная и двухстадийная методология.

При одностадийном осаждении органические и неорганические соединения в газовой фазе одновременно вводятся в вакуумную камеру, одновременно испаряются и адсорбируются на предварительно нагретой подложке. Этот метод весьма полезен, поскольку не требуется вторичная стадия испарения и в нем применяются только газы. Однако этот метод можно применять и для смешанных галогенидных перовскитов. При этом пленки получаются без проколов [92]. В этом случае следует учитывать различия во времени испарения. В случае двухстадийного осаждения каждый компонент осаждается на подложку отдельно. Это позволяет полностью контролировать конечную толщину и стехиометрию пленки [93, 94]. Для контроля морфологии пленки двухстадийное химическое осаждение из паровой фазы можно также сочетать с методом легирования металлов. Качество перовскитных пленок может быть повышено путем тщательного подбора состава сплава, в результате чего могут быть получены крупнозернистые зерна в однородной пленке.

Осаждение из растворов. На ранних этапах использования осаждения из раствора оно осуществлялось за один шаг с использованием общего раствора прекурсоров PbI_2 и MAI (рис. 5 а) [95]. Однако отсутствие подходящих растворителей, способных растворить оба компонента, и высокая скорость реакции перовскита приводили к большим морфологическим изменениям и, следовательно, к большим отклонениям в получаемом КПД. В 2013 году Гретцель вместе с соавторами описал метод последовательного осаждения для успешной инфильтрации перовскитного пигмента в пористую пленку TiO_2 (рис. 4 б) [96]. В частности, сначала в нанопористую пленку TiO_2 вводился йодид свинца (PbI_2), наносимый методом центрифугирования из раствора, а затем выполнялось погружение в раствор йодистого метил аммония (MAI) для синтеза требуемой перовскитной пленки $MAPbI_3$. Было установлено, что превращение в перовскит в нанопористом оксиде происходит сразу после контакта двух прекурсоров, что позволяет лучше контролировать морфологию и воспроизводимость перовскитных пленок.

Наиболее широко используемым методом изготовления PSC в лабораторных масштабах является метод нанесения покрытия центрифугированием. Это может быть, как одностадийный, так и двухстадийный метод осаждения, который характеризуется как метод, основанный на обработке раствором. Основными преимуществами этого метода являются его простота, а также низкая стоимость. Во время одностадийного процесса органические галогениды вместе с галогенидами металлов смешиваются с соответствующим растворителем, образуя раствор прекурсора. В основном используются апротонные полярные растворители, такие как N,N-диметилформамид (DMF), диметилсульфоксид (DMSO), γ -бутиролактон (GBL), 2-метоксиэтанол (2-ME) и ацетонитрил (ACN), обладающие высокой температурой кипения и низким давлением пара при комнатной температуре. Образовавшийся раствор впоследствии осаждается, при его использовании для получения солнечных элементов стандартной архитектуры, на поверхность подложки поверх ETL. Эта подложка помещается на центрифугу и вращается при высокой скорости в течение нескольких секунд до испарения избытка растворителя. Во время испарения происходит формирование слоев перовскита, при этом кристаллы образуются и растут благодаря ионному взаимодействию между катионами металлов и анионами галогенов. В завершение подложка отжигается при температуре от 80 до 150°C в течение времени от 10 минут до 2 часов для удаления остатков растворителя.

Аналогичным методом является горячее литье, при котором смесь органических и неорганических растворителей сначала нагревается при 70°C, а затем осаждается на уже нагретую подложку при 180°C (рис. 5 с) [97]. Затем подложка помещается в центрифугу и отжигается на горячей плите, что приводит к образованию кристаллитов миллиметрового размера. Капельное литье — еще один метод осаждения перовскитных пленок с использованием растворов [98]. Основными

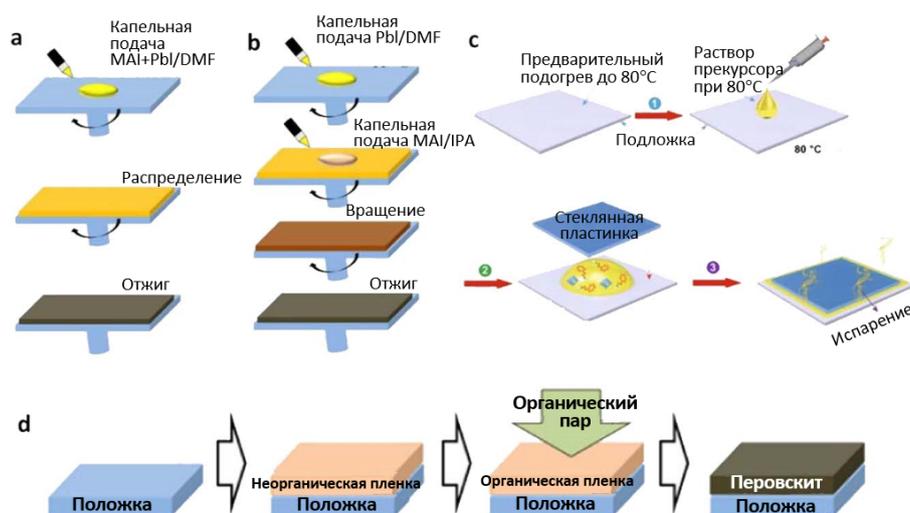


Рис. 5. (a) – Одностадийное; (b) – двухстадийное осаждение слоя перовскита на подложку; (c) – Схематическое изображение процесса горячего литья; (d) – Метод осаждения VASP

ми преимуществами этого метода являются его низкая стоимость и простота выполнения. При этом методе раствор перовскита, содержащий органические и неорганические молекулы, наносится на подложку с помощью пипетки. Затем подложка нагревается на горячей плите, чтобы растворитель испарился, в результате чего формируется пленка. При этом толщина, морфология и оптоэлектронные свойства перовскитной пленки сильно зависят от концентрации и вязкости раствора, а также скорости испарения растворителя на подложке, поскольку вращение не применяется.

Процессы, основанные на использовании вакуума и растворов, представляют собой две доминирующие технологии изготовления перовскитных пленок. Тем не менее, хотя вакуумные процессы, где источником пара служат неорганические и органические соединения (т.е. PbX_2 и MAX , соответственно), позволяют получать высококачественные пленки с достойными характеристиками, они также связаны с использованием трудоемких этапов осаждения и более дорогостоящего оборудования. С другой стороны, хотя изготовление перовскитной пленки с помощью любого процесса с осаждением раствора представляется альтернативным подходом благодаря его простой концепции, основанной на том, что после отжига в результате фазовой реакции в растворе могут быстро формироваться оба материала, при этом по всей пленке могут возникнуть нежелательные проколы [98, 99]. В результате была разработана другая технология осаждения, названная вакуумное осаждение из раствора (VASP), сочетающая в себе преимущества обоих процессов (рис. 5 d) [95, 100]. VASP рассматривается как модифицированный двухстадийный последовательный процесс, в котором второй этап заменен газофазной реакцией. Согласно этой методике, формирование пленки начинается с создания неорганического каркаса перовскитного материала с помощью осаждения раствора, а затем в данном месте происходит реакция между неорганическими веществами и желательными органическими парами, в результате чего образуется перовскитная пленка [101]. Решающим фактором для формирования пленки является температура источника, создающего соответствующее давление пара, при котором не происходит полного повреждения или разложения солей газообразных галогенидов. На динамику образования перовскита влияет также температура подложки. Другими словами, VASP использует кинетическую реактивность органических паров и термодинамическую стабильность перовскита в процессе роста кристаллов в месте осаждения. Следовательно, преимуществом этой технологии

по сравнению с вакуумным осаждением или осаждением из раствора является включение органических компонентов в неорганический каркас при использовании пара, что предотвращает высокую скорость роста перовскита в процессе одновременного осаждения прекурсоров, а также возможную деградацию неорганического каркаса при погружении в органический раствор. Таким образом, VASP позволяет получать перовскитные пленки с полным покрытием подложки, малой шероховатостью поверхности и четко определенным размером зерен вплоть до микроразмеров.

Для формирования перовскитных пленок применяется также гидротермальный синтез. Он стал передовой технологией для выращивания монокристаллов и выщелачивания металлов [102, 103]. Гидротермальный синтез представляет собой синтез веществ, осуществляемый путем проведения химических реакций в герметичном, нагретом водном растворе при соответствующей температуре (100–1000°C) и давлении (1–100 МПа) [104]. По температуре реакции гидротермальный синтез подразделяется на две категории: реакция субкритического и сверхкритического синтеза. Реакция субкритического синтеза осуществляется в диапазоне температур 100–240°C, в то время как реакция сверхкритического синтеза проходит при гораздо более высоких температурах. Кроме того, для управления морфологическими особенностями получаемых материалов можно использовать низкое или высокое давление пара основного состава, участвующего в реакции. Уникальность этой технологии заключается в том, что любой стабильный прекурсор, используемый в процессе, может разрушаться при относительно низкой температуре, что предотвращает обширную агломерацию, которую обычно вызывают твердофазные реакции при высоких температурах спекания. Учитывая тот факт, что гидротермальный синтез позволяет быстро смешивать прекурсоры для получения однородных продуктов с контролируемыми параметрами, он стал одним из наиболее предпочтительных и применяемых химических процессов для получения однородных пленок перовскита.

Как и гидротермальный синтез, сольвотермальный синтез – это процедура, основанная на реакции растворения, используемая для осаждения перовскита [105, 106]. Разница между этими двумя методами заключается в том, что вместо воды в сольвотермальном синтезе основным растворителем обычно является органический растворитель. Сольвотермальный синтез, при котором часто однородную смесь жидких и твердых прекурсоров нагревают в герметичном реакционном сосуде вблизи или выше температуры кипения основного растворителя, особенно часто применяется для получения кристаллических материалов. Сольвотермальный синтез представляет собой универсальную альтернативу прокаливанию для получения металлоорганических каркасных структур, таких как перовскиты, при более низких температурах. При этом надо учитывать, что при использовании сольвотермального синтеза, управление морфологией кристалла с точки зрения формы и размера частиц является сложной задачей.

Одним из наиболее эффективных способов формирования более совершенных кристаллов является регулировка температуры. Для гибридных перовскитов было предложено несколько технологий синтеза – от двухстадийных процессов до прямой кристаллизации. Достоинством перовскитов является то, что их осаждение из своих прекурсоров с получением тонкой пленки может быть выполнено с помощью основанных на растворах процессах, но при этом довольно трудно осуществлять контроль над формированием центров кристаллизации и самой кристаллизацией пленки, подготовленной из насыщенного раствора, путем испарения растворителя. На процедуру кристаллизации влияет ряд параметров, таких как насыщение атмосферы кислородом и влажность, что может привести к изменению размеров кристаллов и химического состава поверхности [107]. Химические и физические свойства можно регулировать на атомном уровне с помощью реактивов и термического отжига. Наиболее популярной процедурой для инициирования кристаллизации перовскитной пленки является термический отжиг при 100°C в течение 10 мин [108]. Было показано, что процесс микроволнового облучения может привести к более

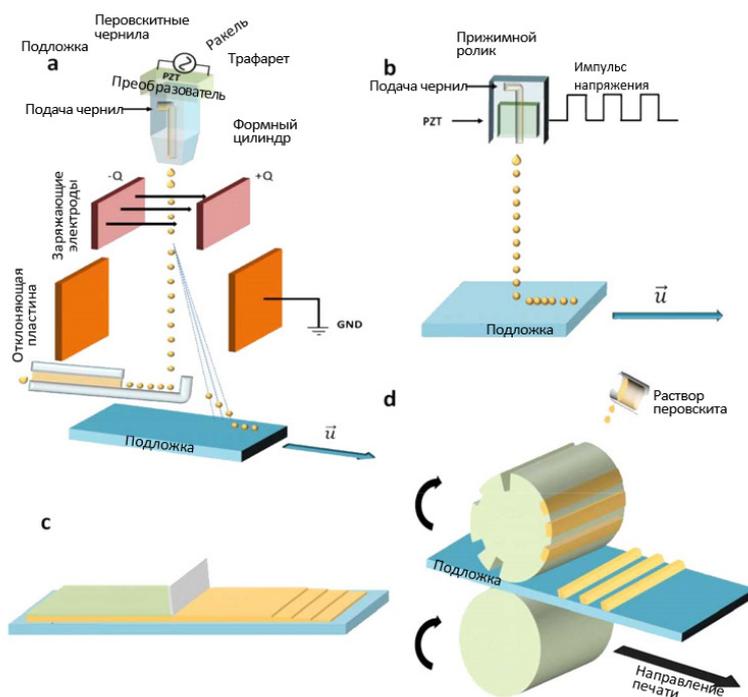


Рис. 6. (a) – Иллюстрация метода непрерывного струйного осаждения; (b) – Иллюстрация метода капельно-импульсного струйного осаждения; (c) – Иллюстрация метода осаждения с использованием трафаретной печати; (d) – Иллюстрация метода глубокой печати

быстрой и менее энергозатратной кристаллизации перовскитного материала [109]. Однако длительное воздействие микроволнового облучения приводит к противоположному результату.

Методы печати. Изготовление перовскитных пленок большой площади может быть осуществлено путем использования подходящих методов печати [110]. Обычно применяются два процесса печати: непрерывная струйная печать и капельно-импульсная струйная печать. При непрерывной струйной печати печатные перовскитные пленки формируются из находящегося под давлением непрерывного потока, выбрасываемого из сопла, помещенного в потенциальное поле (рис. 6 а). Выходя из сопла, пар превращается в капли, которые под действием силы тяжести движутся к подложке. Падая, капли проходят через электроды, которые заряжают каждую из них. После этого капли проходят через две отклоняющие пластины, корректирующие траекторию большинства капель, и в итоге попадают на подложку. Для создания небольших колебаний давления в жидкости и синхронизации формирования капель используется также пьезоэлектрический преобразователь (PZT). Наиболее важным преимуществом непрерывной струйной печати является отсутствие физического контакта с подложкой. Это очень важно, поскольку можно печатать на изогнутых и шероховатых поверхностях, а также поверхностях, чувствительных к давлению. Одним из важных недостатков этого метода является то, что значительное количество чернил уходит в отходы. Однако эти неиспользованные капли могут быть собраны в желобе и переработаны для получения материала для струйной печати. При капельно-импульсной печати (рис. 6 б) головка принтера может перемещаться и выбрасывать капли в нужное место или может перемещается подложка. Для выброса капель на PZT сопла подается импульсный сигнал, обеспечивающий выталкивание чернил наружу. Т.е. под воздействием импульсного тока происходит циклическая деформация пьезоэлектрического преобразователя, что приводит к падению капель из сопла.

Широко используемым методом осаждения является трафаретная печать, при котором для нанесения краски на подложку используется трафарет (рис. 6 с). Печатные рисунки получаются благодаря наличию открытых участков в трафарете. На непечатаемые участки наносится паста, после чего ракель перемещается по поверхности трафарета, заполняя при этом пастой открытые участки трафарета. Затем паста с открытых участков трафарета выталкивается на подложку. Непечатаемые участки устойчивы к воздействию пасты благодаря блокирующему трафарету. При движении ракеля в конец трафарета, натяжение трафаретной сетки отрывает ее от подложки. Метод трафаретной печати используется для больших площадей осаждения (несколько м²), а использование материала при непрерывном процессе достигает 100 %. Этот метод также является недорогим, позволяющим изготавливать с небольшими затратами несколько солнечных элементов на подложке, но воспроизводимость процесса для данного процесса низкая, поскольку характеристики изготавливаемых солнечных элементов сильно зависят от свойств краски и силы воздействия ракеля на трафарет.

Наконец, для изготовления перовскитных модулей большой площади могут применяться шаберное нанесение, нанесение с использованием щелевой экструзионной головки, распыление и глубокая печать [111]. При шаберном нанесении используемый для нанесения покрытия раствор укладывается перед ракелем, располагаемым на фиксированном расстоянии от покрываемой поверхности. Ракель перемещается вдоль поверхности, создавая перовскитную пленку. При щелевой экструзии прекурсор перовскита наносится на поверхность подложки с помощью прецизионной головки, а при распылении прекурсор распыляется на подложку, в результате чего образуется перовскитная пленка. При глубокой печати краска наносится на гравированный формный цилиндр, а затем он помещается на подложку (рис. 6 d). Процесс печати происходит следующим образом: Формный цилиндр, на котором выгравирован рисунок, заполняется перовскитной краской, после чего он помещается на подложку. Для удаления излишков краски с неактивной области печатного цилиндра часто используется ракельный нож. Затем краска переносится с цилиндра на подложку путем приложения определенного давления через прижимной ролик. В отличие от других методов печати, при глубокой печати нужный слой наносится сразу, с высокой точностью и разрешением и за короткое время. Кроме того, этот метод позволяет создавать сложные двумерные рисунки.

Электропроводящие материалы: материалы с электронной проводимостью, материалы с дырочной проводимостью, нелегированные материалы с дырочной проводимостью и углеродные противoeлектроды без проводников с дырочной проводимостью

Перовскитные солнечные элементы достигли впечатляющих характеристик благодаря прогрессу в разработке перовскитных поглотителей, электропроводящих материалов и межфазных слоев, используемых в структуре устройства. Фактически, эффективность и стабильность планарных и мезоскопических PSC во многом определяются интерфейсами между перовскитной пленкой и электропроводящими слоями [112]. Наиболее важные аспекты таких материалов, определяющие работу всего устройства, включают в себя возможные химические взаимодействия между этими материалами и перовскитным поглотителем, выравнивание энергетических уровней на границах раздела, свойства переноса заряда в промежуточных слоях и рекомбинацию заряда в них. Были предложены различные стратегии проектирования интерфейсов и межфазных материалов, обеспечивающих эффективную и стабильную работу устройства [113].

Материалы с электронной проводимостью (ETM). Первые PSC имели мезоскопическую структуру, в которой перовскитный поглотитель внедрялся в мезопористый оксид TiO₂, служащий в качестве каркаса, а также слоя с электронной проводимостью (ETL), одновременно блокируя фотогенерированные дырки от достижения электронно-селективного контакта [114]. TiO₂ обладает высокой прозрачностью, хорошей подвижностью электронов, энергетическими уровнями, хоро-

шо согласованными с уровнями перовскита, и простотой изготовления, что делает его отличным выбором для мезоскопических PSC [115]. В зависимости от процедуры изготовления он может быть в фазах анатазе, бруките и рутиле. При этом для применения в PSC наиболее эффективной из трех фаз является анатазе [116]. Однако широко используемая фаза анатазе обычно обладает меньшей подвижностью по сравнению с рутиле [117], что приводит при ее применении в устройствах на основе анатазе к более низкому току короткого замыкания (J_{SC}), хотя и более высокому напряжению разомкнутой цепи (V_{OC}).

Для увеличения подвижности TiO_2 широко применяется его легирование атомами металлов или галогенов. Для планарных и мезопористых ETL на основе TiO_2 в качестве легирующих элементов были успешно использованы ниобий (Nb), литий (Li), магний (Mg), олово (Sn), цинк (Zn), иттрий (Y), цирконий (Zr) и молибден (Mo) [118–122]. Более того, в качестве легирующего элемента для TiO_2 был успешно использован графен, который обладает превосходной способностью переноса электронов, что помогает улучшить эффективность сбора электронов в соответствующем PSC [123]. Кроме того, для пассивации поверхностных дефектов и снижения рекомбинации на границе раздела также применялась модификация поверхности ETL. Ультратонкие промежуточные слои оксида алюминия (Al_2O_3) или нитрида титана (TiN), нанесенные методом атомно-слоевого осаждения (ALD), значительно улучшили характеристики границ раздела, а также оптические и морфологические свойства нанесенного сверху перовскитного поглотителя [124, 125]. Кроме того, в качестве модификаторов TiO_2 , способствующих росту кристаллов перовскита и улучшающих характеристики, а также долгосрочную стабильность устройства использовались различные органические материалы, такие как аминокислоты [126], тиолы [127], и фуллерены [128].

Еще одним широко применяемым ETL в PSC является оксид цинка (ZnO), что связано с его более высокой подвижностью электронов по сравнению с TiO_2 и низкой температурой кристаллизации [129]. Как и для TiO_2 , легирование и модификация на границах раздела могут еще больше улучшить его свойства для обеспечения быстрой скорости извлечения зарядов в PSC. Например, наностержни ZnO, легированные Al (AZO) [130] и азотом (N) [131], демонстрируют уменьшенную работу выхода (WF) и улучшенный перенос электронов по сравнению с нелегированным ZnO, что приводит к повышению эффективности PSC. Кроме того, оказалась полезной обработка органическими соединениями, функционализированными аминами, так как она приводит к образованию отрицательных межфазных барьеров, снижающих барьер извлечения электронов к анодному контакту [132, 133].

Оксид олова (SnO_2) был наиболее распространенным ETL в планарных PSC с регулярной архитектурой [134–138]. Он обладает высокой прозрачностью в видимом диапазоне и эффективным выравниванием энергетических уровней с уровнями перовскитным поглотителем. Для стабильной работы PSC оказалось полезным легирование SnO_2 . Например, легирование алюминием снижает рекомбинационные потери, возникающие из-за наличия ловушек на поверхности чистого SnO_2 , и улучшает PCE по сравнению с устройством на основе нелегированных ETL [139]. Кроме того, ионы лантанидов (Ln) недавно позволили значительно увеличить характеристики перовскитных устройств с ETL на основе SnO_2 , легированного этими материалами. В частности, PSC со слоями SnO_2 , легированными иттрием (Y), показали высокую эффективность в сочетании с незначительным гистерезисом, в то время как устройство с нелегированным оксидом имело более низкие характеристики [140]. Кроме того, модификация поверхности SnO_2 с помощью, например, полиэтиленгликоля (PEG) позволила улучшить морфологии оксидного слоя и характеристики полученного PSC [141].

Недавно в качестве ETL для PSC использовались также некоторые другие оксиды металлов, тройные оксиды металлов и дихалькогениды переходных металлов (TMD), имеющие привлекательную подвижность электронов и энергетические уровни (рис. 7 а) [142]. Точный контроль

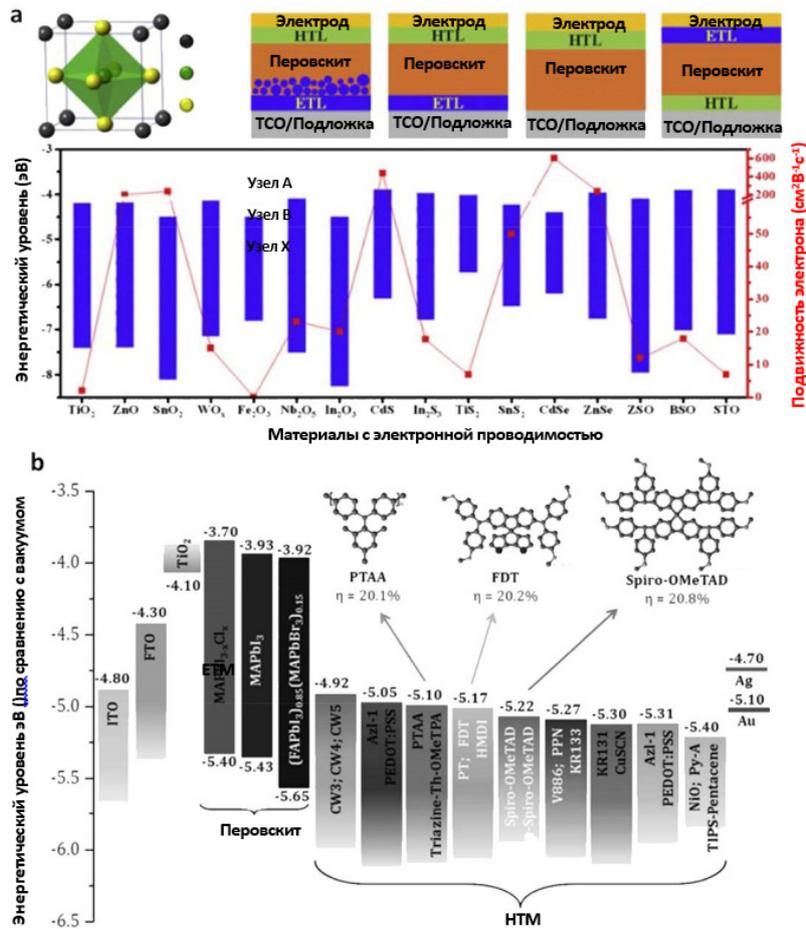


Рис. 7. (а) – Кристаллическая структура перовскитов. Структурные диаграммы n-i-p мезоскопических, n-i-p планарных PSC со слоями TCO-ETL и p-i-n инвертированных PSC (вверху). Подвижность электронов и зонная структура различных материалов с электронной проводимостью (внизу); (б) – Схематическая диаграмма энергетических уровней компонентов, используемых в PSC, включая наиболее эффективные перовскитные поглотители света и наиболее эффективные HTL с указанием их уровней НОМО

над фотоэлектрическими свойствами этих ETL, достигнутый путем модификации протоколов их осаждения и зондирования динамики изменения заряда на границе раздела, привел к улучшению характеристик PSC, а также улучшению их долгосрочной стабильности [134, 144].

Материалы с дырочной проводимостью (HTM). Материалы с дырочной проводимостью также незаменимы для достижения высоких фотоэлектрических характеристик и стабильности, поскольку они способствуют извлечению дырок и одновременно блокирует фотогенерированные электроны, не позволяя им достигать катода (рис. 7 б) [145]. В качестве HTL в PSC было применено большое количество различных органических и неорганических материалов. Среди них наиболее часто используется Spiro-OMeTAD (2,20,7,70-тетраakis-(N,N-ди-4-метоксифениламино)-9,9-спиробифлуорен) [145]. Он обеспечивает быстрый перенос дырок при условии достаточного легирования с целью увеличения его низкой проводимости. Этого можно достичь с помощью добавок примесей в чистый раствор, наиболее распространенными из которых являются TBP (4-tert-бутилпиридин) и Li-TFSI (литий бис(трифторметилсульфонил)) [146]. При этом производные спиро-акридина-флуорена и метоксил (-OMe) замещенных (в пара-, мета- и орто-позициях) Spiro-OMeTAD продемонстрировали высокую эффективность устройств без не-

обходимости дополнительного легирования [147]. Более того, материалы на основе тиофена доказали эффективность НТЛ благодаря их способности к извлечению заряда, что было подтверждено измерениями стационарной и разрешенной во времени фотолюминесценции [148]. Кроме того, органические соединения с использованием сопряженных фрагментов тиено [3,2-*b*]тиофена или π -сопряженных тиофеновых фрагментов позволили получить PSC с характеристиками, которые даже выше, чем у эталонного устройства на основе Spiro-MeOTAD [149, 150].

Для инвертированных PSC предпочтительным вариантом использования для НТЛ является поли(триариламин) (РТАА) [151–154]. Один из самых высоких КПД в PSC на основе РТАА был получен при *p*-легировании НТЛ на основе РТАА с использованием Li-TFSI и TBP [152]. Однако, несмотря на привлекательные электрические параметры изготовленного устройства, *p*-легирование НТЛ на основе РТАА также привело к более быстрой деградации солнечного элемента. В целом, РТАА обеспечивает стабильную работу элемента в случае использования при его изготовлении хлорбензола или толуола, причем последний считается более эффективным для улучшения растворимости РТАА и, следовательно, повышения качества пленки НТЛ. Однако, при успешном использовании НТЛ на основе РТАА в PSC, были продемонстрированы значительные различия в работе устройства в зависимости от молекулярного веса этого полимера. Молекулярный вес РТАА сильно влияет на межфазные потери носителей заряда в элементе. Было установлено, что при использовании высокомолекулярного РТАА достигается снижение скорости рекомбинации зарядов [153]. Примечательно, что этот полимер демонстрирует высокую гидрофобность поверхности после выполнения необходимой после отжига обработки, что ухудшает качество перовскитного слоя [154]. Для преодоления этого недостатка были успешно применены кратковременная обработка кислородной плазмой или обработка поверхности растворителем DMF [155].

Кроме того, в качестве НТЛ в PSC были успешно применены материалы на основе спиро-циклопентадитиофена (Spiro-CPDT), замещенные триариламином без легирующих примесей [156]. Более того, материалы на основе сопряженного фрагмента тиено[3,2-*b*]тиофена в качестве центрального элемента также продемонстрировали возможность применения в качестве НТМ без легирующих примесей [157]. Аналогичным образом, в качестве НТЛ в PSC были применены без использования добавок или легирующих примесей молекулы со звездообразной структурой, включающие производные карбазола или триазины, что позволило обеспечить характеристики, сравнимые с теми, что были получены для устройств, использующих Spiro-OMeTAD [158]. Эти молекулы демонстрируют высокую подвижность дырок, требуемый уровень энергии высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО) и хорошие пленкообразующие свойства при нанесении поверх перовскитного поглотителя (свойства, очень полезные для получения требуемых характеристик устройства) [159].

Оксиды металлов представляют собой привлекательную альтернативу органическим НТЛ благодаря их устойчивости к влаге и хорошей термической и химической стабильности. Оксид никеля (NiO) широко использовался в качестве НТЛ в PSC, демонстрируя высокую эффективность в сочетании с незначительным гистерезисом [160]. Кроме того, слои оксида кобальта никеля (NiCo₂O₄) были включены между Spiro-OMeTAD и золотым анодом, что позволило получить отличные характеристики устройства и повысить его стабильность (благодаря защите, которую он обеспечивает гигроскопическому Spiro-MeOTAD) [161]. Тиоцианат меди (CuSCN) представляет собой один из наиболее широко изученных неорганических НТМ, применяемых в планарных PSC с регулярной архитектурой [162]. Помимо использования в качестве межфазного материала, он также оказался полезным в качестве добавки к перовскитному поглотителю [163]. Добавление CuSCN в раствор прекурсора перовскита привело к образованию объемного гетероперехода, что позволило ускорить перенос дырок в перовските к углеродному противоэлектроду в мезоскопических PSC без материалов с дырочной проводимостью, что привело к увеличению PCE и уменьшению гистерезиса.

Инженерные подходы к определению состава и интерфейсов перовскитных солнечных элементов с целью стабилизации их эффективности

Органо-неорганические галогенные перовскиты являются материалами, устойчивыми к дефектам, благодаря антисвязывающему характеру максимума их валентной зоны (состоящей из галогенных p орбиталей, в частности, $Cl\ 3p$, $Br\ 4p$ или $I\ 5p$, с небольшим вкладом $Pb\ 6s$) и минимума зоны проводимости (состоящей в основном из орбиталей $Pb\ 6p$ с небольшим вкладом от антисвязывающих галогенных p^*). Тем не менее, для них присущи различные дефекты, встречающиеся на их поверхности и на границах зерен (ГЗ), которые могут быть классифицированы следующим образом: вакансии галогенидных анионов (таких как Cl^- , Br^- и I^-) и органических катионов (таких как MA^+ и FA^+), несвязанные катионы свинца (Pb^{2+}) и галогенидные анионы, свинцово-галогенидные антиузловые дефекты, подвижные галогенидные и MA ионы, кластеры Pb , галогенидные и Pb -галогенидные антиузловые дефекты. Кроме того, многие из этих дефектов образуют глубокие ловушки, действующие в качестве центров безызлучательной рекомбинации для фотогенерированных носителей заряда, что снижает эффективность и стабильность устройства. Поэтому пассивация объемных, поверхностных дефектов и дефектов на границах зерен крайне необходима для максимизации и, что важно, стабилизации эффективности солнечных элементов. В этом контексте широко применяются различные пассивационные и инженерные подходы, направленные на минимизацию плотности дефектов и, следовательно, захвата заряда в этих дефектах.

Определение стехиометрии

Известно, что оптоэлектронные свойства пленки и характеристики устройства определяет стехиометрия перовскитного материала. Это справедливо для любого его состава (галогенид или смешанные катионы и/или смешанный галогенид). Например, было показано, что нестехиометрические перовскиты могут проявлять лучшие свойства, чем стехиометрические аналоги, т.е. прекурсора с 5 % избытком йодида свинца (PbI_2) в растворе перовскита может благоприятно повлиять на характеристики и стабильность устройства [164]. Аналогично, небольшой избыток йодида цезия (CsI) в растворе прекурсора ($CsI:Sn_2\ 1,25:1,0$ вместо $1,0:1,0$) для приготовления неорганического перовскита на основе йодида цезия-олова ($CsSnI_3$) может значительно улучшить характеристики устройства за счет подавления нежелательного окисления Sn^{2+} до Sn^{4+} , что позволяет избежать легирования перовскита для достижения избытка дырок [165]. Аналогично, стехиометрия реактивов и продолжительность второго этапа значительно влияет на морфологию перовскитной пленки и оптоэлектронные свойства при применении двухстадийного синтеза, при котором для формирования перовскитной пленки сначала проводится осаждение PbI_2 , а затем, используя центрифугирование, наносится покрытие с применением такого раствора органической соли, как метиламмоний или йодид формамидиния (MAI/FAI) [166]. В частности, субстехиометрический PbI_2 и короткая продолжительность второго этапа обычно приводят к неполному преобразованию с некоторым остатком йодистого свинца в конечном продукте. Поскольку реакция между PbI_2 и органической солью начинается с верхней стороны уже сформированной пленки PbI_2 , короткая продолжительность второго этапа приводит к неполному преобразованию слоя PbI_2 в перовскит (особенно если этот слой довольно толстый). При этом остатки PbI_2 накапливаются в нижележащем электропроводящем слое, вызывая электронную изоляцию и ухудшая характеристики устройства [167]. Примечательно, что небольшое количество PbI_2 может способствовать сбору и переносу заряда от слоя перовскита к соответствующему электроду как в прямой, так и в инвертированной архитектуре элементов, поскольку он может пассивировать поверхностные дефекты, улучшать перенос электронов и блокировать утечку дырок (в прямой архитектуре устройства), а также улучшать инжекцию дырок и блокировку электронов (в инвертированных структурах) [168]. В любом случае, контроль над толщиной остатков на границах раздела крайне важен для эффективной работы устройства.

Границы зерен пленки перовскита также являются субстехиометрическими по сравнению с его основным объемом, что связано с наличием свободных связей и свободной поверхности. Такое отклонение от стехиометрии приводит к образованию дефектных состояний, негативно влияющих на работу устройства. Более того, границы зерен являются потенциальными путями для миграции ионов в перовскитной матрице, что обычно считается основным источником гистерезиса и нестабильности перовскитной оптоэлектроники [169]. В целом, процедура синтеза сильно влияет на стехиометрию, формирование пленки и оптоэлектронные свойства полученного перовскитного слоя [170], что оказывает большое влияние на изготовленные PSC.

Катионная оптимизация

Перовскиты на основе метил аммония, такие как архетипичный MAPbI_3 с шириной запрещенной зоны 1,55 эВ, были наиболее интенсивно изучаемыми поглотителями в PSC. Однако они также претерпевают серьезный фазовый переход при 55°C и термическую деградацию при 85°C, что требует замены катиона MA^+ на более стабильные катионы, такие как более крупный FA^+ [171]. Перовскиты на основе смешанных катионов MAFA или даже однокатионные перовскиты, такие как FAPbI_3 , демонстрируют большой потенциал по их использованию в качестве альтернативных перовскитов с превосходной термической стабильностью [172]. Более того, FAPbI_3 обладает более широким поглощением благодаря более узкой ширине запрещенной зоны в 1,48 эВ [173]. Однако большой размер FA^+ вызывает искажение решетки, что влияет на кристаллическую структуру полученного перовскита и требует термического отжига при повышенных температурах для стабилизации α -фазы черного перовскита. Перовскиты со смешанными катионами (MA/FA) легче поддаются стабилизации при комнатной температуре [174]. Помимо FA и смесей с MA , высокая эффективность была получена для беспримесного Pb PSC при замещении узла А с использованием неполярного материала, содержащего органический катион гуанидиния (GA^+). GA^+ добавлялся в различных соотношениях в кристаллическую структуру FASnI_3 вместе с 1% диоксида этилендиаммония (EDAI_2) с целью формирования $\text{GA}_x\text{FA}_{1-x-2y}\text{SnI}_3-y\text{EDAI}_2$ [175]. Получение оптимизированных характеристик устройства было приписано присутствию EDAI_2 , который пассивировал поверхностные дефекты, контролировал морфологию пленки и подавлял окисление Sn^{2+} до Sn^{4+} . Более того, со-катион GA , имеющий нулевой электрический дипольный момент, задерживал внутри каркаса FASnI_3 окисление перовскита в присутствии влаги.

Кроме того, для замещения в А были использованы моновалентные щелочные катионы, такие как Cs и Rb , поскольку их ионные радиусы удовлетворяют критериям эмпирического фактора толерантности Гольдшмидта ($0,8 < t < 1$) для сохранения трехмерной структуры перовскита. Cs^+ внедрялся в значительном количестве в узел А многокатионных перовскитов вместе с MA^+ или FA^+ или их смесью с целью смягчения проблем нежелательного фазового перехода и улучшения фото- и влагоустойчивости [176]. Замещение Cs^+ в узле А уменьшает кубооктаэдрический объем кристаллической решетки перовскита, тем самым вызывая более сильное химическое взаимодействие между FA^+ и I^- , которое предотвращает нежелательную сегрегацию галогенидов и способствует образованию кристаллов перовскита с повышенной термической стабильностью [177]. Значительно улучшить оптоэлектронные свойства полученного перовскита может незначительное количество вводимого Rb^+ , что связано с увеличением размера зерна перовскитных пленок наряду с энтропийным выигрышем и небольшой внутренней энергией, необходимой для образования смешанного перовскита с точки зрения термодинамики [178].

Для улучшения характеристик устройств PSC применялся также калий (K^+). Добавление K^+ может способствовать кристаллизации из-за снижения энергии активации и позволяет получить зерна большего размера, что приводит к снижению плотности дефектов на границе зерен, увеличению времени жизни носителей и улучшению проводимости. Было обнаружено, что добав-

ление K^+ в смешанные катионные перовскиты приводит к небольшому уменьшению ширины запрещенной зоны, что обусловлено как занятием узлов А, так и появлением межузельных ионов в решетке. В целом, катионная оптимизация представляет собой один из наиболее эффективных подходов к настройке решетки перовскита и стабилизации фотоактивной черной фазы.

Оптимизация галогенидов

Структура и оптоэлектронные свойства перовскитов могут быть также изменены путем замещения в позиции X галогенидного аниона. Модификация галогенидного аниона приводит к изменению длины связи Pb-X и, соответственно, углу X-Pb-X, предлагая тем самым один из наиболее эффективных подходов к настройке ширины запрещенной зоны. Соединения с I⁻ демонстрируют наименьшую ширину запрещенной зоны (в диапазоне 1,55–1,61 эВ), в то время как соединения с Cl⁻ имеют наибольшую ширину запрещенной зоны (2,88–3,13 эВ). Значения ширины запрещенной зоны перовскитов с Br⁻ (2,0–2,44 эВ) находятся между значениями для перовскитов с I⁻ и перовскитов с Cl⁻, тогда как значения ширины запрещенной зоны перовскитов со смешанными галогенидами варьируются между значениями для одногалогенидных перовскитов.

Смешанные галогенидные перовскиты являются идеальными кандидатами на роль поглотителей в фотоэлектрических устройствах, поскольку их оптоэлектронные свойства можно эффективно контролировать, регулируя концентрацию галогенидов в прекурсорах [180]. Однако при освещении в этих смешанных галогенидных перовскитах происходит серьезная сегрегация галогенидов, что приводит к образованию доменов с большой шириной запрещенной зоны, богатых Br, и доменов с малой шириной запрещенной зоны, богатых I, которые действуют как ловушки носителей, вызывая безызлучательную электронно-дырочную рекомбинацию [181]. В результате в PSC на основе смешанных галогенидных перовскитов наблюдается значительная потеря напряжения и снижение фотостабильности. Сегрегация галогенидных анионов обычно инициируется галогенидными дефектами в структуре перовскита, такими как галогенидные вакансии и междоузлия, в результате которых создаются низкоэнергетические пути миграции и образуются домены, богатые йодидами и бромидом [182, 183]. Было сделано предположение, что возникающая при наличии дефектов миграция галогенидов инициируется под воздействием тепла или света [184]. После хранения в темноте энтропийное обусловленное смешение галогенидов возвращает систему в исходное однородное состояние. Перовскитные пленки с низкой плотностью галогенидных дефектов более устойчивы к явлениям миграции и сегрегации галогенидов.

Подходы к пассивации

Пассивация дефектов перовскитных пленок (поверхностных, на границах зерен и границах раздела) может быть осуществлена путем применения широкого спектра материалов, а также использования различных стратегий и процессов. Большинство таких подходов к пассивации основано на использовании малых органических молекул, проявляющих регулируемые оптоэлектронные свойства и отличную стабильность, благодаря чему они рассматриваются как эффективные пассивирующие агенты.

Для эффективной пассивации дефектов перовскитной пленки были использованы различные органические донорно-π-акцепторные (D-π-A) малые молекулы с различным распределением электронной плотности [185]. Органические молекулы, включающие функциональные группы, такие как амино- или карбоксилатные, образуют сильную связь с несвязанным Pb^{2+} , особенно при увеличении электронной плотности в пассивирующем слое (за счет использования ближайших эффективных доноров электронов) [186]. Более того, органические молекулы с ароматическими группами карбоновых кислот также создают эффективные связи с Pb^{2+} и пассивируют поверхностные ловушки [187]. Контролируя содержание -COOH и оптимизируя их концентрацию, можно обеспечить максимальный эффект от пассивации различных дефектов [188]. Что касается

аминофункциональных молекул, эффективность пассивации поверхности и дефектов на границе зерен может быть напрямую связана с длиной алкильной цепи. Увеличение длины алкильной цепи в аминоксодержащих органических соединениях приводит к многомерной пассивации дефектов и подавлению безызлучательной рекомбинации носителей заряда [189].

Гидрофобные органические малые молекулы, внедренные в инвертированные планарные PSC на границе раздела фуллерен/перовскит, уменьшают плотность поверхностных и межфазных ловушек и обеспечивают повышенную долговременную стабильность, препятствуя проникновению влаги в перовскитную пленку [190]. Многофункциональные молекулярные материалы представляют собой эффективные средства для пассивации дефектов, регулирования кристалличности пленки и увеличения размера кристаллического зерна [200]. Молекулы, имеющие гидрофобные (гетеро) ароматические ядра и функционализированные аммониевыми и/или тиоловыми группами, не только обеспечивают пассивацию дефектов (вакансий) катиона А и ненасыщенного Pb^{2+} , но и увеличивают размер зерна перовскита, а также улучшают его кристалличность. Фторированные органические соединения одновременно пассивируют поверхностные дефекты, увеличивают размер зерна и обеспечивают гидрофобность поверхности, что благоприятно сказывается на эффективности и стабильности устройства [190]. В целом, пассивация дефектов перовскита широко применяется для успешного повышения эффективности и стабильности устройства при воздействии различных внутренних и внешних факторов.

Создание растворителей

Создание растворителей также считается одним из наиболее эффективных подходов к контролю роста кристаллов и пассивации дефектов в тонких пленках перовскита [192]. Их применение основана на испарении большей части растворителя (растворителей) перовскита, при котором остается достаточное количество остаточного растворителя, образующего химические аддукты с прекурсорами перовскита, которые определяют механизм образования центров кристаллизации, рост зерен и кристаллизацию. К растворителям, используемым при реализации данного подхода, можно отнести диэтиловый эфир (DEE), дихлорметан (DCM), N,N-диметилформамид (DMF), диметилсульфоксид (DMSO), изопропиловый спирт (IPA), ацетон (ACE) и триэтиленetetрамин (ТЕТА). Основные стратегии, используемые при создании растворителей, можно разделить на регулирование связывающей способности растворителей путем смешивания растворителей с высоким донорским числом (DN) с растворителями с низким DN и снижение токсичности раствора-прекурсора путем использования спиртовых и водных растворителей или растворителей на основе ионных жидкостей (И) (рис. 8) [193]. Этот подход основан на нанесении прекурсора перовскита на нижележащий электропроводящий слой, после чего следует этап использования растворителя, вызывающего образование высококомпактной, сплошной и гладкой перовскитной пленки с малой шероховатостью поверхности и полным покрытием подложки. Кроме того, наряду с выбором растворителя может проводиться подбор состава для обеспечения оптимального состава и кристаллизации перовскитной пленки и, соответственно, улучшения характеристик солнечных элементов.

Перовскитные солнечные модули

Масштабирование PSC с целью производства эффективных и стабильных модулей является необходимым условием выхода этой быстро развивающейся технологии на рынок. За последние годы многие исследовательские группы разработали методы осаждения для масштабирования получаемых устройств от небольших элементов (с площадью менее 1 см^2) до мини-модулей с размерами от 4 до 100 см^2 и PCE до 21 % [194–197]. Очевидно, что если производство PSC сможет пойти по пути, которому следовали другие тонкопленочные солнечные элементы, то данные устройства будут иметь серьезный потенциал для коммерциализации в ближайшем будущем.

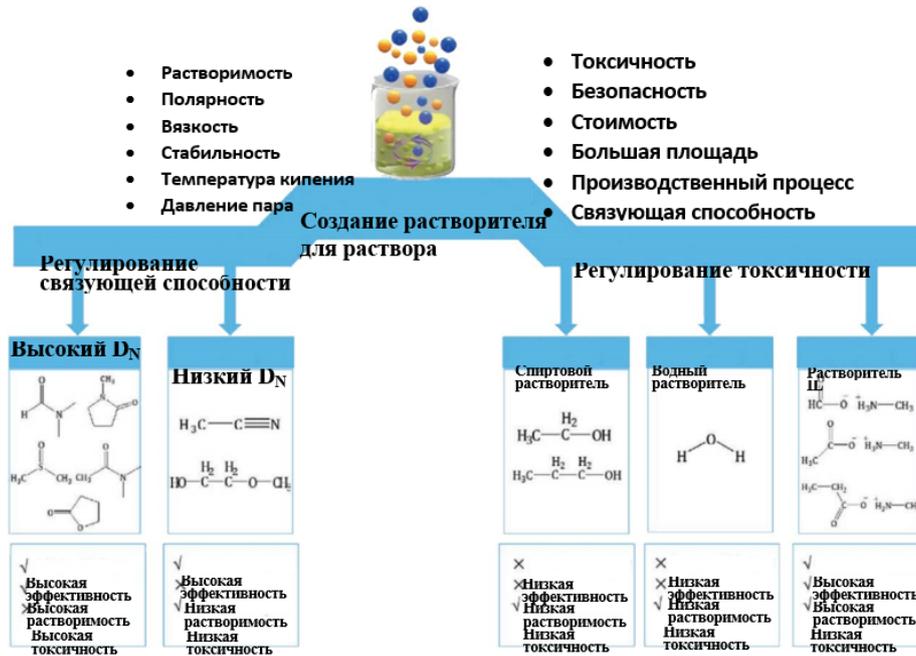


Рис. 8. Иллюстрация современных разработок по созданию растворителей для раствора прекурсора в PSC

Однако эти модули страдают от проблем стабильности в условиях воздействия окружающей среде, а на их эффективность сильно влияют влажность и постоянное освещение. Поэтому особое внимание уделяется методам изготовления и подходам к пассивации, позволяющим создавать простые, недорогие и относительно стабильные перовскитные модули. Например, такие углеродные аллотропы, как графит, графен, черный углерод и углеродные нанотрубки, характеризующиеся низкой стоимостью, простотой изготовления, высокой химической стабильностью и высокой проводимостью, были успешно применены в качестве противоэлектродов в мезоскопических модулях [198–200]. Примечательно, что такой мезоскопический модуль с активной площадью 198 см² и КПД 6% является самым большим перовскитным модулем, о котором сообщалось до сих пор [201]. Впечатляющими характеристиками такими, как простота изготовления и высокая эффективность обладают также планарные перовскитные модули, что делает эти две технологии сравнимыми друг с другом [202].

В обоих случаях изготовление модуля требует дополнительных шагов по сравнению с одно-переходными устройствами. В частности, для разделения устройства большой площади на субэлементы и формирования электрических соединений между субэлементами (рис. 9 а) требуются этапы скрайбирования (т.е. скрайбирование P1, P2 и P3). Скрайбирование P1 выполняется после нанесения покрытия на нижний электрод с целью удаления полос этого электрода для формирования субэлементов. Скрайбирование P2 выполняется для пакета слоев устройства непосредственно перед осаждением верхнего электрода. Линия скрайбирования P2 открывает нижний электрод в пределах линий скрайбирования P2. Последующее осаждение верхнего электрода позволяет соединить верхний электрод одного субэлемента с нижним электродом следующего субэлемента (т.е. выполняется последовательное соединение). Наконец, скрайбирование P3 изолирует верхний электрод между соседними субэлементами для получения окончательных сплошных соединений (рис. 9 б). Соединение субэлементов в модуле имеет решающее значение для характеристик устройства. Было доказано, что метод лазерного формирования рисунка на диоксиде углерода, а также использование медных или алюминиевых решеток очень подходят для успешного соединения субмодулей [203].

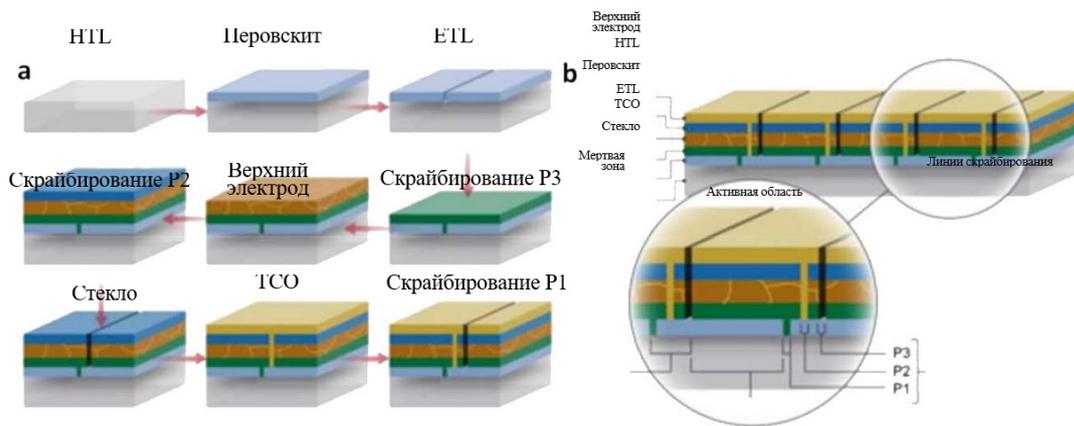


Рис. 9. Перовскитные солнечные модули. (а) – Этапы изготовления модуля (пошаговое изготовление панелей). Для иллюстрации используется стандартная структура n-i-p перовскитного устройства; (б) – Схема окончательной структуры модуля

Ключевым моментом при изготовлении таких модулей является минимизация неактивной области. Таким образом, важно минимизировать долю мертвой зоны (это область, на которой не происходит фотогенерации носителей заряда) по отношению к общей площади, которая является суммой фотоактивной области и мертвой зоны. Данный параметр называется геометрическим коэффициентом заполнения (GFF). Было рассмотрено несколько моделей и конструкций устройств, что привело к созданию модуля с GFF более 95 % [204]. Однако при увеличении общей площади модуля и GFF обычно происходит быстрое снижение эффективности. Это указывает на то, что для подтверждения перспективности этой быстро развивающейся фотоэлектрической технологии необходимы дальнейшие исследования, направленные на разработку перовскитных модулей большой площади, обладающих высокой эффективностью и стабильностью, а также эффективных протоколов утилизации устройств по окончании их срока службы [205].

Прогнозы и перспективы

Перовскитные солнечные элементы представляют собой быстро развивающуюся технологию с таким привлекательным набором качеств, как высокая эффективность, низкая стоимость материалов и короткий срок окупаемости энергии. Однако для ее дальнейшего развития необходимо добиться значительных успехов в стабилизации эффективности, а также разработать новые материалы и альтернативные технологии изготовления устройств большой площади. Помимо впечатляющих характеристик, перовскитные солнечные элементы все еще имеют проблемы, связанные с их стабильной работой при различных воздействиях, таких как воздействие окружающей среды и непрерывное освещение. С учетом этого правильным решением представляется применение различных подходов к разработке состава и размеров перовскитного поглотителя при использовании как существующих, так и новых пассивирующих материалов. Более того, необходимым условием для улучшения общей стабильности PSC является тщательное проектирование устройств для решения проблем деградации, связанных с наличием границ раздела. Кроме того, деградация перовскитного поглотителя, вызванная воздействием влаги или кислорода из окружающей среды, может быть успешно сдержана путем соответствующей инкапсуляции устройства с использованием материалов и протоколов, заимствованных у более проработанных органических фотоэлектрических аналогов.

Однако для выхода на рынок срочно требуется быстрое улучшение характеристик и стабильности крупноформатных перовскитных модулей. Для этого необходимо дальнейшее совершен-

ствование применяемых технологий изготовления и продуманные конструкторские решения, учитывающие структуру перовскитных субэлементов, взаимосвязь субэлементов, а также качество, возможность утилизации и стоимость используемых материалов, в том числе перовскитов, промежуточных слоев, электродов и материалов подложки. Также необходимы соответствующие и надежные протоколы испытаний на стабильность, которым исследователи должны подвергать свои солнечные элементы, позволяющие напрямую сравнивать полученные результаты с приведенными в литературе данными. До сих пор в научных публикациях отсутствует последовательность в принятых методах измерения стабильности, что препятствует более глубокому пониманию механизмов деградации, приводящих к отказу устройства. Однако, учитывая уже достигнутый прогресс и быстрое развитие этой технологии, можно с уверенностью сказать, что оставшиеся проблемы будут вскоре решены, что будет способствовать немедленному выходу данной технологии на рынок.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190802.pdf>.
- [2] Shockley W., Queisser H.J. *J. Appl. Phys.* 1961, 32, 510.
- [3] Rühle S. *Sol. Energy*, 2016, 130, 139.
- [4] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2009, 131, 6050.
- [5] Kim H.-S., Lee C.-R., Im J.-H., Lee K.-B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Yum J.-H., Moser J.E., Grätzel M., Park N.-G. *Sci. Rep.*, 2012, 2, 591.
- [6] Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J. *Science* 2012, 338, 643.
- [7] Fakharuddin A., Vasilopoulou M., Soutlati A., Haider M.I., Briscoe J., Fotopoulos V., Di Girolamo D., Davazoglou D., Chroneos A., Yusoff A.R.b.M., Abate A., Schmidt-Mende L., Nazeeruddin M.K. *Solar RRL*, 2021, 5, 2000555.
- [8] Yusoff A.R.b.M., Vasilopoulou M., Georgiadou D.G., Palilis L.C., Abate A., Nazeeruddin M.K. *Energy Environ. Sci.*, 2021, 14, 2906.
- [9] Igci C., Kanda H., Yoo S.-M., Sutanto A.A., Syzgantseva O.A., Syzgantseva M.A., Jankauskas V., Rakstys K., Mensi M., Kim H., Asiri A.M., Nazeeruddin M.K. *Solar RRL*, 2021, 2100667. <https://doi.org/10.1002/solr.202100667>
- [10] Urieta-Mora J., García-Benito I., Illicachi L.A., Calbo J., Aragón J., Molina-Ontoria A., Ortí E., Martín N., Nazeeruddin M.K. *Solar RRL*, 2021, 5, 2100650.
- [11] Huang L., Xing Z., Tang X., Li D., Meng X., Hu X., Hu T., Chen Y. *J. Mater. Chem A*, 2021, 9, 16178.
- [12] Yang S., Han Q., Wang L., Zhou Y., Yu F., Li C., Cai X., Gao L., Zhang C., Ma T. *Chem. Eng. J.*, 2021, 426, 131838.
- [12] Bi H., Liu B., He D., Bai L., Wang W., Zang Z., Chen J. *Chem. Eng. J.*, 2021, 418, 129375.
- [13] Song P., Shen L., Zheng L., Liu K., Tian W., Chen J., Luo Y., Tian C., Xie L., Wei Z. *Nano Sel.*, 2021, 2, 1779.
- [14] Du Y., Wu J., Zhang X., Zhu Q., Zhang M., Liu X., Zou Y., Wang S., Sun W. *J. Energy Chem.*, 2021, 52, 84.
- [15] Burschka J., Pellet N., Moon S.-J., Humphry-Baker R., Gao P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. *Nature* 2013, 499, 316.
- [16] Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J. *Nature*, 2013, 501, 395.
- [17] Jung E.H., Jeon N.J., Park E.Y., Moon C.S., Shin T.J., Yang T.-Y., Noh J.H., Seo J. *Nature*, 2019, 567, 511.
- [18] Reese M.O., Gevorgyan S.A., Jørgensen M., Bundgaard E., Kurtz S.R., Ginley D.S., Olson D.C., Lloyd M.T., Morvillo P., Katz E.A., Elschner A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2011, 95, 1253.

- [19] Yang X., Yan X., Wang W., Zhu X., Li H., Ma W.C. *Org. Electron.*, 2016, 34, 79.
- [20] Liu Y., Xie C., Tan W., Liu X., Yuan Y., Xie Q., Li Y., Gao Y. *Org. Electron.*, 2019, 71, 123.
- [21] Rolston N., Bush K.A., Printz A.D., Gold-Parker A., Ding Y., Toney M.F. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8, 1802139.
- [22] Calado P., Telford A.M., Bryant D., Li X., Nelson J., O'Regan B.C., Barnes P.R.F. *Nat. Commun.*, 2016, 7, 13831.
- [23] Frost J.M., Butler K.T., Brivio F., Hendon C.H., van Schilfhaarde M., Walsh A. *Nano Lett.*, 2014, 14, 2584.
- [24] Schmidt-Mende L., Dyakonov V., Olthof S., Ünlü F., Trong Lê K.M., Mathur S., Karabanov A.D., Lupascu D.C., Herz L.M., Hinderhofer A., Schreiber F., Chernikov A., Egger D.A., Shargaieva O., Cocchi C., Unger E., Saliba M., Bryanvand M.M., Kroll M., Nehm F., Leo K., Redinger A., Höcker J., Kirchartz T., Wärby J., Gutierrez-Partida E., Neher D., Stolterfoht M., Würfel U., Unmüssig M., Herterich J., Baretzky C., Mohanraj J., Thelakkat M., Maheu C., Jaegermann W., Mayer T., Rieger J., Fauster T., Niesner D., Yang F., Albrecht S., Riedl T., Fakharuddin A., Vasilopoulou M., Vaynzof Y., Moia D., Maier J., Franckevičius M., Gulbinas V., Kerner R.A., Zhao L., Rand B.P., Glück N., Bein T., Matteocci F., Castriotta L.A., Di Carlo A., Scheffler M., Draxl C. *APL Materials*, 2021, 9, 109202.
- [25] Kim H.S., Lee C.R., Im J.H., Lee K.B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.J., Humphry-Baker R., Yum J.H., Moser J.E., Grätzel M., Park N.G. *Sci. Rep.*, 2012, 2, 591.
- [26] Duong T., Pham H., Kho T.C., Phang P., Fong K.C., Yan D., Yin Y., Peng J., Mahmud M.A., Gharibzadeh S., Nejang B.A., Hossain I.M., Khan M.R., Mozaffari N., Wu Y., Shen H., Zheng J., Mai H., Liang W., Samundsett C., Stocks M., McIntosh K., Andersson G.G., Lemmer U., Richards B.S., Paetzold U.W., Ho-Ballie A., Liu Y., Macdonald D., Blakers A., Wong-Leung J., White T., Weber K., Catchpole K. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10, 1903553.
- [27] Krishna A., Grimsdale A.C. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 16446.
- [28] Yang C., Shan X., Xie T. *Photonics*, 2020, 7, 47.
- [29] De Wolf S., Holovsky J., Moon S.J., Löper P., Niesen B., Ledinsky M., Haug F.J., Yum J.H., Ballif C. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 1035.
- [30] Chen W., Zhou Y., Chen G., Wu Y., Tu B., Liu F.-Z., Huang L., Ng A.M.C., Djurišić A.B., He Z. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9, 1803872.
- [31] Collavini S., Völker S.F., Delgado J.L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 9757.
- [32] Mei A., Li X., Liu L., Ku Z., Liu T., Rong Y., Xu M., Hu M., Chen J., Yang Y., Grätzel M., Han H. *Science*, 2014, 345, 295.
- [33] Wang Q., Zhang W., Zhang Z., Liu S., Wu J., Guan Y., Mei A., Rong Y., Hu Y., Han H. *Adv. Energy Mater.* 2020, 10, 1903092.
- [34] Im J.H., Lee C.R., Lee J.W., Park S.W., Park N.G. *Nanoscale*, 2011, 3, 4088.
- [35] Lopez-Varo P., Jiménez-Tejada J.A., García-Rosell M., Ravishankar S., Garcia-Belmonte G., Bisquert J., Almora O. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8, 1702772.
- [36] Yang D., Yang R., Wang K., Wu C., Zhu X., Feng J., Ren X., Fang G., Priya S., (Frank) Liu S. *Nat. Commun.*, 2018, 9, 3239.
- [37] Docampo P., Ball J.M., Darwich M., Eperon G.E., Snaith H.J. *Nat. Commun.*, 2013, 4, 2761.
- [38] Tang J., Jiao D., Zhang L., Zhang X., Xu X., Yao C., Wu J., Lan Z. *Sol. Energy*, 2018, 161, 100.
- [39] Eperon G.E., Stranks S.D., Menelaou C., Johnston M.B., Herz L.M., Snaith H.J. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 982.
- [40] Sha W.E.I., Ren X., Chen L., Choy W.C.H. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 106, 221104.
- [41] Habisreutinger S.N., Leijtens T., Eperon G.E., Stranks S.D., Nicholas R.J., Snaith H.J. *Nano Lett.*, 2014, 14, 5561.
- [42] Zhou H., Shi Y., Dong Q., Zhang H., Xing Y., Wang K., Du Y., Ma T. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 3241
- [43] Han H., Bach U., Cheng Y.-B., Caruso R.A., MacRae C. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94, 103102.

- [44] He Q., Yao K., Wang X., Xia X., Leng S., Li F. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9, 41887.
- [45] Stoumpos C.C., Kanatzidis M.G. *Acc. Chem. Res.*, 2015, 48, 2791.
- [46] Zhang X., Shen J.-X., Van de Walle C.G. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10, 1902830.
- [47] Kieslich G., Sun S., Cheetham A.K. *Chem. Sci.*, 2014, 5, 4712.
- [48] Hossain M.I., Alharbi F.H., Tabet N. *Sol. Energy*, 2015, 120, 370.
- [49] Zuo C., Ding L. *Small*, 2015, 11, 5528.
- [50] Chatterjee S., Pal A.J. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 1428.
- [51] Conings B., Drijkoningen J., Gauquelin N., Babayigit A., D'Haen J., D'Olieslaeger L., Ethirajan A., Verbeeck J., Manca J., Mosconi E., Angelis F.D., Boyen H.-G. *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5, 1500477.
- [52] Horantner M.T., Leijtens T., Ziffer M.E., Eperon G.E., Christoforo M.G., McGehee M.D., Snaith H.J. *ACS Energy Lett.*, 2017, 2, 2506.
- [53] Nejand B.A., Ahmadi V., Gharibzadeh S., Shahverdi H.R. *ChemSusChem*, 2016, 9, 302.
- [54] Guo Y., Lei H., Xiong L., Li B., Fang G. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 2157.
- [55] Jeon N.J., Noh J.H., Kim Y.C., Yang W.S., Ryu S., Seok S.I. *Nat. Mater.*, 2014, 13, 897.
- [56] Jeon N.J., Noh J.H., Yang W.S., Kim Y.C., Ryu S., Seo J., Seok S.I. *Nature*, 2015, 517, 476.
- [57] Saliba M., Matsui T., Seo J.-Y., Domanski K., Correa-Baena J.-P., Nazeeruddin M.K., Zakeeruddin S.M., Tress W.R., Abate A., Hagfeldt A., Grätzel M. *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 1989.
- [58] Saliba M., Matsui T., Domanski K., Seo J.-Y., Ummadisingu A., Zakeeruddin S.M., Correa-Baena J.-P., Tress W.R., Abate A., Hagfeldt A., Grätzel M. *Science*, 2016, 354, 206.
- [59] Patil J.V., Mali S.S., Hong C.K. *Solar RRL*, 2020, 4, 2000164.
- [60] Lan C., Zhou Z., Wei R., Ho J.C. *Mater. Today Energy*, 2019, 11, 61.
- [61] Zheng Y., Niu T., Ran X., Qiu J., Li B., Xia Y., Chen Y., Huang W. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 13860.
- [62] Yan J., Qiu W., Wu G., Heremans P., Chen H. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 11063.
- [63] Chowdhury T.H., Akhtaruzzaman M., Kayesh M.E., Kaneko R., Noda T., Lee J.-J., Islam A. *Sol. Energy*, 2018, 171, 652.
- [64] Eperon G.E., Paterno G.M., Sutton R.J., Zampetti A., Haghighirad A.A., Cacialli F., Snaith H.J. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 19688.
- [65] Smith I.C., Hoke E.T., Solis-Ibarra D., McGehee M.D., Karunadasa H.I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 11232.
- [66] Blancon J.C., Tsai H., Nie W., Stoumpos C.C., Pedesseau L., Katan C., Kepenekian M., Soe C.M., Appavoo K., Sfeir M.Y., Tretiak S., Ajayan P.M., Kanatzidis M.G., Even J., Crochet J.J., Mohite A.D. *Science*, 2017, 355, 1288.
- [67] Stoumpos C.C., Cao D.H., Clark D.J., Young J., Rondinelli J.M., Jang J.I., Hupp J.T., Kanatzidis M.G. *Chem. Mater.*, 2016, 28, 2852.
- [68] Ishihara T., Lumin J. 1994, 60, 269.
- [69] Yang Y., Ostrowski D.P., France R.M., Zhu K., Van De Lagemaat J., Luther J.M., Beard M.C. *Nat. Photonics*, 2016, 10, 53.
- [70] Hirasawa M., Ishihara T., Goto T., Uchida K., Miura N. *Phys. B*, 1994, 201, 427.
- [71] Hong X., Ishihara T., Nurmikko A. *Phys. Rev. B*, 1992, 45, 6961.
- [72] Cho J., Choi Y.H., O'Loughlin T.E., De Jesus L., Banerjee S. *Chem. Mater.*, 2016, 28, 6909.
- [73] Zhang T., Dar M.I., Li G., Xu F., Guo N., Grätzel M., Zhao Y. *Sci. Adv.*, 2017, 3, e1700841.
- [74] Quan L.N., Yuan M., Comin R., Voznyy O., Beaugregard E.M., Hoogland S., Buin A., Kirmani A.R., Zhao K., Amassian A., Kim D.H., Sargent E.H. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 2649.
- [75] Liu J., Leng J., Wu K., Zhang J., Jin S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 1432.
- [76] Cohen B.-E., Wierzbowska M., Etgar L. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27, 1604733.
- [77] Wang Z., Lin Q., Chmiel F.P., Sakai N., Herz L.M., Snaith H.J. *Nat. Energy*, 2017, 6, 17135.
- [78] Li N., Zhu Z., Chueh C.-C., Liu H., Peng B., Petrone A., Li X., Wang L., Jen A.K.Y. *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7, 1601307.

- [79] Grancini G., Roldán-Carmona C., Zimmermann I., Mosconi E., Lee X., Martineau D., Narbey S., Oswald F., De Angelis F., Graetzel M., Nazeeruddin M.K. *Nat. Commun.* 2017, 1, 8, 15684.
- [80] Wong K.H., Ananthanarayanan K., Heinemann M.D., Luther J., Balaya P. *Sol. Energy*, 2012, 86, 3190.
- [81] Chen W., Zhou Y., Wang L., Wu Y., Tu B., Yu B., Liu F., Tam H.-W., Wang G., Djurišić A.B., Huang L., He Z. *Adv. Mater.*, 2018, 30, 1800515.
- [82] Chaudhary N., Chaudhary R., Kesari J.P., Patra A., Chand S. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 11886.
- [83] Terán-Escobar G., Pampel J., Caicedo J.M., Lira-Cantú M. *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 3088.
- [84] Park B.-W., Kedem N., Kulbak M., Lee D.Y., Yang W.S., Jeon N.J., Seo J., Kim G., Kim K.J., Shin T.J., Hodes G., Cahen D., Seok S.I. *Nat. Commun.*, 2018, 9, 3301.
- [85] LaMer V.K., Dinegar R.H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 4847.
- [86] Zhai W., Lin J., Li Q., Zheng K., Huang Y., Yao Y., He X., Li L., Yu C., Liu C., Fang Y., Liu Z., Tang C. *Chem. Mater.*, 2018, 30, 3714.
- [87] Kesari Y., Athaale A. *Mater. Lett.*, 2015, 159, 87.
- [88] Jancik J., Prochazkova A.J., Scharber M.C., Kovalenko A., Masilko J., Sariciftci N.S., Weiter M., Krajcovic J. *Cryst. Growth Des.*, 2020, 20, 1388.
- [89] Abate A., Giordano F., Baena J.C., Decoppet J. *Sci. Adv.*, 2016, 2, e1501170.
- [90] Yang W.S., Noh J.H., Jeon N.J., Kim Y.C., Ryu S., Seo J., Seok S.I. *Science*, 2015, 348, 1234.
- [91] Lee J.W., Lee T.Y., Yoo P.J., Grätzel M., Mhaisalkar S., Park N.G. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 9251.
- [92] Yang M., Guo R., Kadel K., Liu Y., O'Shea K., Bone R., Wang X., He J., Li W.J. *Mater. Chem. A*, 2014, 2, 19616.
- [93] Hou X., Zhou J., Huang S., Ou-Yang W., Pan L., Chen X. *Chem. Eng. J.*, 2017, 330, 947.
- [94] Tonui P., Oseni S.O., Sharma G., Yan Q., Mola G.T. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2018, 91, 1025.
- [95] Gardner K.L., Tait J.G., Merckx T., Qiu W., Paetzold U.W., Kootstra L., Jaysankar M., Gehlhaar R., Cheyns D., Heremans P., Poortmans J. *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6, 1600386.
- [96] Liao K., Li C., Xie L., Yuan Y., Wang S., Cao Z., Ding L., Hao F. *Nano-Micro Lett.*, 2020, 12, 156.
- [97] Yang Z., Zhang S., Li L., Chen W. *J. Materiomics*, 2017, 3, 231.
- [98] Stranks S.D., Nayak P.K., Zhang W., Stergiopoulos T., Snaith H.J. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, 54, 3240.
- [99] Song T.-B., Chen Q., Zhou H., Jiang C., Wang H.-H., (M.) Yang Y., Liu Y., You J., Yang Y. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 9032.
- [100] Zhou H., Chen Q., Yang Y. *MRS Bull.*, 2015, 40, 667.
- [101] Chen Q., Zhou H., Hong Z., Luo S., Duan H.-S., Wang H.-H., Liu Y., Li G., Yang Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 622.
- [102] Prakasam M., Viraphong O., Cambon O., Largeteau A. Chapter 15 – Hydrothermal Crystal Growth and Applications, in: N.P. Bansal, M. Kusnezoff, K. Shimamura (Eds.), *Advances in Solid Oxide Fuel Cells and Electronic Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., 2015, pp.151–156.
- [103] Feng S.-H., Li G.-H. Chapter 4 – Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, in: R. Xu, Y. Xu (Eds.), *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier B.V., 2017, pp. 73–104.
- [104] Laudise R.A. *Chem. Eng. News*, 1987, 65, 30.
- [105] Cundy S., Cox P.A. *Chem. Rev.*, 2003, 103, 663.
- [106] Kagan C.R., Mitzi D.B., Dimitrakopoulos C.D. *Science*, 1999, 286, 945.
- [107] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 6050.
- [108] Cao Q., Yang S., Gao Q., Lei L., Yu Y., Shao J., Liu Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 7854.
- [109] Li Z., Li P., Chen G., Cheng Y., Pi X., Yu X., Yang D., Han L., Zhang Y., Song Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12, 39082.
- [110] Quinto C., Linares A., Llarena E., Montes C., González O., Molina D., Pío A., Ocaña L., Friend M., Cendagorta M. *Screen Printing for Perovskite Solar Cells Metallization*, 31st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2015, pp. 1144–1148.
- [111] Kim Y.Y., Yang T.-Y., Suhonen R., Kempainen A., Hwang K., Jeon N.J. *Nat. Commun.*, 2020, 11, 5146.

- [112] Wang Y., Duan C., Lv P., Ku Z., Lu J., Huang F., Cheng Y.-B. *Natl. Sci. Rev.*, 2021, 8, nwab075.
- [113] Kogo A., Sanehira Y., Ikegami M., Miyasaka T. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 20952–20957.
- [114] Wu W.-Q., Huang F., Chen D., Cheng Y.-B., Caruso R.A. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25, 3264–3272.
- [115] Qin P., Domanski A.L., Chandiran A.K., Berger R., Butt H.-J., Dar M.I., Moehl T., Tetreault N., Gao P., Ahmad S., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. *Nanoscale*, 2014, 6, 1508–1514.
- [116] Wang J.T.W., Ball J.M., Barea E.M., Abate A., Alexander-Webber J.A., Huang J., Saliba M., Sero I.M., Bisquert J., Snaith H.J., Nicholas R.J. *Nano Lett.*, 2014, 14, 724–730.
- [117] Chandiran A.K., Yella A., Mayer M.T., Gao P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. *Adv. Mater.*, 2014, 26, 4309–4312.
- [118] Han G.S., Chung H.S., Kim B.J., Kim D.H., Lee J.W., Swain B.S., Mahmood K., Yoo J.S., Park N.G., Lee J.H., Jung H.S. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 9160–9164.
- [119] Ogomi Y., Kukihara K., Qing S., Toyoda T., Yoshino K., Pandey S., Momose H., Hayase S. *ChemPhysChem*, 2014, 15, 1062–1069.
- [120] Ebrahimi M., Kermanpur A., Atapour M., Adhami S., Heidari R.H., Khorshibi E., Irannejad N., Rezaie B. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2020, 208, 110407.
- [121] Mali S.S., Shim C.S., Park H.K., Heo J., Patil P.S., Hing C.K. *Chem. Mater.*, 2015, 27, 1541–1551.
- [122] Chandiran A.K., Yella A., Mayer M.T., Gao P., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. *Adv. Mater.*, 2014, 26, 4309–4312.
- [123] Dong H., Guo X., Li W., Wang L. *RSC Adv.*, 2014, 4, 60131–60134.
- [124] Javed H.M.A., Ahmad M.I., Que W., Qureshi A.A., Sarfaraz M., Hussain S., Iqbal M.Z., Zubair M., Shahid N.M., Al Garni T.S. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 23, 101033.
- [125] Han G.S., Chung H.S., Kim B.J., Kim D.H., Lee J.W., Swain B.S., Mahmood K., Yoo J.S., Park N.G., Lee J.H., Jung H.S. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 9160–9164.
- [126] Zhu Z., Ma J., Wang Z., Mu C., Fan Z., Du L., Bai Y., Fan L., Yan H., Phillips D.L., Yang S., *Am J. Chem. Soc.*, 2014, 136, 3760–3763.
- [127] Chavan R.D., Tavakoli M.M., Prochowicz D., Yadav P., Lote S.S., Bhoite S.P., Nimbalkar A., Hong C.K. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12, 7, 8098–8106.
- [128] Dong J., Zhao Y., Wei H., Xiao J., Xu X., Luo J., Xu J., Li D., Luo Y., Meng Q. *Chem. Commun.*, 2014, 50, 13381–13384.
- [129] Mahmood K., Swain B.S., Amassian A. *Nanoscale*, 2015, 7, 12812–12819.
- [130] Zhao X., Shen H., Sun R., Luo Q., Li X., Zhou Y., Tai M., Li J., Gao Y., Li X., Lin H. *Sol. RRL*, 2018, 1700194.
- [131] Mahmood K., Swain B.S., Amassian A. *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5, 1500568.
- [132] Li S., Zhang P., Chen H., Wang Y., Liu D., Wu J., Sarvari H., Chen Z.D. *J. Power Sources*, 2017, 342, 990–997.
- [133] Liu Q., Qin M.-C., Ke W.-J., Zheng X.L., Chen Z., Qin P.-L., Xiong L.B., Lei H.W., Wan J.-W., Wen J., Yang G., Ma J.-J., Zhang Z.-Y., Fang G.-J. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26, 6069–6075.
- [134] Roose B., Baena J.-P.C., Gödel K.C., Graetzel M., Hagfeldt A., Steiner U., Abate A. *Nano Energy*, 2016, 30, 517–522.
- [135] Roose B., Johansen C.M., Dupraz K., Jaouen T., Aebi P., Steiner U., Abate A. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 1850.
- [136] Guo Q., Wu J., Yang Y., Liu X., Lan Z., Lin J., Huang M., Wei Y., Dong J., Jia J., Huang Y. *Research*, 2019, 2019, 4049793.
- [137] Wang Q., Peng C., Du L., Li H., Zhang W., Xie J., Qi H., Li Y., Tian L., Huang Y. *Adv. Mater. Interfaces*, 2020, 7, 1901866.
- [138] Song J., Li G., Wang D., Sun W., Wu J., Lan Z. *Sol. RRL*, 2020, 4, 1900558.
- [139] Jung K.-H., Seo J.-Y., Lee S., Shin H., Park N.-G. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 24790–24803.
- [140] Aydin E., De Bastiani M., De Wolf S. *Adv. Mater.*, 2019, 31, e1900428.

- [141] Wang K., Olthof S., Subhani W.S., Jiang X., Cao Y., Duan L., Wang H., Du M., (Frank) Liu S. *Nano Energy*, 2020, 68, 104289.
- [142] Zheng M., Xu W., Yuan H.C., Wu J. *J. Alloys Compd.*, 2020, 823, 153730.
- [143] Aristidou N., Sanchez-Molina I., Chotchuangchutchaval T., Brown M., Martinez L., Rath T., Haque S.A. *Angew. Chemie. Int. Ed.*, 2015, 54, 8208–8212.
- [144] Calil L., Kazim S., Grätzel M., Ahmad S. *Angewandte Chemie*, 2016, 55, 14522–14545.
- [145] Kim H.S., Lee C.-R., Im J.-H., Lee K.-B., Moehl T., Marchioro A., Moon S.J., Humphry-Baker R., Yum J.-H., Moser J.E., Grätzel M., Park N.-G. *Sci. Rep.*, 2012, 1–7.
- [146] Snaith H.J., Grätzel M. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89, 262114.
- [147] Tavakoli M.M., Tress W., Milić J.V., Kubicki D., Emsley L., Grätzel M. *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11, 3310–3320.
- [148] Saliba M., Matsui T., Seo J.Y., Domanski K., Correa-Baena J.-P., Nazeeruddin M.K., Zakeeruddin S.M., Tress W., Abate A., Hagfeldt A., Grätzel M. *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 1989–1997.
- [149] Jeon N.J., Lee H.G., Kim Y.C., Seo J., Noh J.H., Lee J., Seok S.I. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 22, 7837–7840.
- [150] Heo J.H., Im S.H., Noh J.H., Mandal T.N., Lim C.-S., Chang J.A., Lee Y.H., kim H.J., Sarkar A., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., Seok S.I. *Nat. Photonics*, 2013, 7, 486–491.
- [151] Yang W.S., Noh J.H., Jeon N.J., kim Y.C., Ryu S., Seo J., Seok S.I. *Science*, 2015, 348, 1234–1237.
- [152] Ranjan R., Usmani B., Ranjan S., Weerasinghe H.C., Singh A., Garg A., Gupta R.K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2019, 202, 110130.
- [153] Chavan R.D., Yadav P., Tavakoli M.M., Prochowicz D., Nimbalkar A., Bhoite S.P., Bhosale P.N., Hong C.K. *Sustainable Energy Fuels*, 2020, 4, 843.
- [154] Qin P., Tetreault N., Dar M.I., Gao P., McCall K.L., Rutter S.R., Ogier S.D., Forrest N.D., Bissett J.S., Simms M.J., Page A.J., Fisher R., Grätzel M., Nazeeruddin M. *Adv. Energy Mater.*, 2014, 5, 1400980.
- [155] Do K., Choi H., Lim K., Jo H., Cho J.W., Nazeeruddin M.K., Ko J. *Chem. Commun.*, 2014, 50, 10971–10974.
- [156] Rakstys K., Abate A., Dar A., Gao P., Jankauskas V., Jacopin G., Kamarauskas E., Kazim S., Ahmad S., Grätzel M., Nazeeruddin M.K. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 51, 16172–16178.
- [157] Liu X., Ding X., Ren Y., Yang Y., Ding Y., Liu X., Alsaedi A., Hayat T., Yao J., Dai S. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6, 12912–12918.
- [158] Zhang F., yang X., Cheng M., Wang W., Sun L. *Nano Energy*, 2016, 20, 108–116.
- [159] Chiang Y.H., Chou H.-H., Cheng W.-T., Li Y.-R., Yeh C.-Y., Chen P. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3, 7, 1620–1626.
- [160] Li G., Deng K., Dou Y., Liao Y., Wang D., Wu J., Lan Z. *Solar Energy*, 2019, 193, 111–117.
- [161] Baskir A., Shukla S., Bashir R., Patidar R., Bruno A., Gupta D., Satti M.S., Akhter Z. *Solar Energy*, 2020, 196, 367–378.
- [162] Fakhruddin A., Vasilopoulou M., Sultati A., Haider M.I., Briscoe J., Fotopoulos V., Di Girolamo D., Davazoglou D., Chronos A., Yusoff A.R.b.M., Abate A., Schmidt-Mende L., Nazeeruddin M.K. *Solar RRL*, 2021, 5, 2000555.
- [163] Lee J.-W., Seo D.-J., Cho A.-N., Park N.-G. *Adv. Mater.*, 2014, 26, 4991.
- [164] Haque M.A., Sheikh A.D., Guan X., Wu T. *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7, 1602803.
- [165] Timasi N., Tafazoli S., Nouri E., Mohammadi M.R., Li Y. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2019, 18, 1228.
- [166] Zuo L., Dong S., De Marco N., Hsieh Y., Bae S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 15710.
- [167] Fang X., Wu Y., Lu Y., Sun Y., Zhang S., Zhang J., Zhang W., Yuan N., Ding J. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5, 842.
- [168] Fang X., Wu Y., Lu Y., Sun Y., Zhang S., Zhang J., Zhang W., Yuan N., Ding J. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5, 842.

- [169] Liu J., Gao C., He X., Ye Q., Ouyang L., Zhuang D., Liao C., Mei J., Lau W. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 24008
- [170] Lee J.-W., Kim D.-H., Kim H.-S., Seo S.-W., Cho S.M., Park N.-G. *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5, 1501310.
- [171] Johnson M., Baryshev S.V., Thimsen E., Manno M., Zhang X., Vervoykin I.V., Leighton C., Aydil E.S. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 1931.
- [172] Cao J., Tao S.X., Bobbert P.A., Wong C.-P., Zhao N. *Adv. Mater.*, 2018, 30, 1707350.
- [173] Wang Y., Zhang T., Kan M., Zhao Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 12345.
- [174] Trots D.M., Myagkota S.V. *J. Phys. Chem. Solids*, 2008, 69, 2520.
- [175] Yadav P., Dar M.I., Arora N., Alharbi E.A., Giordano F., Zakeeruddin S.M., Grätzel M. *Adv. Mater.*, 2017, 29, 1701077.
- [176] Yi C., Luo J., Meloni S., Boziki A., Ashari-Astani N., Grätzel C., Zakeeruddin S.M., Röthlisberger U., Grätzel M. *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 656.
- [177] Nam J.K., Chai S.U., Cha W., Choi Y.J., Kim W., Jung M.S., Kwon J., Kim D., Park J.H. *Nano Lett.*, 2017, 17, 2028.
- [178] Bu T., Liu X., Zhou Y., Yi J., Huang X., Luo L., Xiao J., Ku Z., Peng Y., Huang F., Cheng Y.-B., Zhong J. *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10, 2509.
- [179] Jacobsson T.J., Correa-Baena J.-P., Anaraki E.H., Philippe B., Stranks S.D., Bouduban M.E.F., Tress W., Schenk K., Teuscher J., Moser J.-E., Rensmo H., Hagfeldt A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 10331.
- [180] Kumar V., Barbe J., Schmidt W.L., Tsevas K., Ozkan B., Handley C.M., Freeman C.L., Sinclair D.C., Reaney I.M., Tsoi W.C., Dunbar A., Rodenburg C. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 23578.
- [181] Luo Y., Aharon S., Stuckelberger M., Magaña E., Lai B., Bertoni M.I., Etgar L., Fenning, D.P. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28, 1706995.
- [182] Ma Q., Huang S., Chen S., Zhang M., Lau C.F.J., Lockrey M.N., Mulmudi H.K., Shan Y., Yao J., Zheng J., Deng X., Catchpole K., Green M.A., Ho-Baillie A.W.Y. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 19642.
- [183] Chen Q., Zhou H., Song T.-B., Luo S., Hong Z., Duan H.-S., Dou L., Liu Y., Yang Y. *Nano Lett.*, 2014, 14, 4158.
- [184] Wang L., McCleese C., Kovalsky A., Zhao Y., Burda C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 12205.
- [185] Haruyama J., Sodeyama K., Han L., Tateyama Y. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 2903.
- [186] Buin A., Pietsch P., Xu J., Voznyy O., Ip A.H., Comin R., Sargent E.H. *Nano Lett.*, 2014, 14, 6281.
- [187] Song Z., Waththage S.C., Phillips A.B., Tompkins B.L., Ellingson R.J., Heben M.J. *Chem. Mater.*, 2015, 27, 4612.
- [188] Choi H., Jeong J., Kim H.B., Kim S., Walker B., Kim G.H., Kim J.Y. *Nano Energy*, 2014, 7, 80.
- [189] Li Z., Yang M., Park J.-S., Wei S.-H., Berry J.J., Zhu K. *Chem. Mater.*, 2016, 28, 284.
- [190] Xu Z., Zeng L.g., Hu J., Wang Z., Zhang P., Brabec C.J., K. Forberich, Mai Y., Guo F. *Nano Energy*, 2022, 91, 106658.
- [191] Jeon N.J., Noh J.H., Kim Y.C., Yang W.S., Ryu S., Il Seok S. *Nat. Mater.*, 2014, 13, 897–903.
- [192] Chao L., Niu T., Gao W., Ran C., Song L., Chen Y., Huang W. *Adv. Mater.*, 2021, 33, 2005410.
- [193] Matteocci F., Razza S., Di Giacomo F., Casaluci S., Mincuzzi G., Brown T.M., D’Epifanio A., Licocchia S., Di Carlo A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 3918.
- [194] Razza S., Di Giacomo F., Matteocci F., Cina L., Palma A.L., Casaluci S., Cameron P., D’epifanio A., Licocchia S., Reale A. *J. Power Sources*, 2015, 277, 286.
- [195] Seo J., Park S., Kim Y.C., Jeon N.J., Noh J.H., Yoon S.C., Seok S.I. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 2642.
- [196] Heo J.H., Han H.J., Kim D., Ahn T.K., Im S.H. *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 1602.
- [197] Priyadarshi A., Haur L.J., Murray P., Fu D., Kulkarni S., Xing G., Sum T.C., Mathews N., Mhaisalkar S.G. *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 3687.
- [198] Wang Y., Wu T., Barbaud J., Kong W., Cui D., Chen H., Yang X., Han L. *Science*, 2019, 365, 687–691.
- [199] Hu Y., Si S., Mei A., Rong Y., Liu H., Li X., Han H. *Solar RRL*, 2017, 1, 1600019.

- [200] Inzani K., Nematollahi M., Vullum-Bruer F., Grande T., Reenaas T.W., Selbach S.M. Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19, 9232–9245.
- [201] Tirado J., Vásquez-Montoya M., Roldán-Carmona C., Ralaiarisoa M., Koch N., Nazeeruddin M.K., Jaramillo F. ACS Appl. Energy Mater., 2019, 2, 4890–4899.
- [202] Guo H., Huang X., Pu B., Yang J., Chen H., Zhou Y., Yang J., Li Y., Wang Z., Niu X. RSC Adv., 2017, 7, 50410–50419.
- [203] Checharoen R., Rolston N., Harwood D., Bush K.A., Dauskardt R.H., Mc Gehee M.D. Energy Environ. Sci., 2018, 11, 144–150.
- [204] Extance A. Nature, 2019, 570, 429–432.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

НАСИРУДДИН Мохаммад – адъюнкт-профессор, Институт химических наук и инженерии, Федеральная политехническая школа Лозанны (EPFL).

ВАСИЛОПУЛУ Мария – научный сотрудник, Институт нанонауки и нанотехнологий, Национальный центр научных исследований “Demokritos”.

This article has been previously published. Citation link: M.K. Nazeeruddin, M. Vasilopoulou. Perovskite Solar Cells 3rd Annual Report of the Global Energy Association. pp. 20–48. The original full text of the report is available at the link: https://globalenergyprize.org/en/wp-content/uploads/2022/06/02545_22_brosh_GlobalEnergy_block_preview-2.pdf

M.K. Nazeeruddin¹, M. Vasilopoulou²

¹ Institute of Chemical Sciences and Engineering,
École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL),
Sion, Switzerland;

² Institute of Nanoscience and Nanotechnology,
National Centre for Scientific Research Demokritos,
Attica, Greece

PEROVSKITE SOLAR CELLS

Perovskite solar cells: progress in efficiency and stability

Our modern world is witnessing severe climate changes, which constitutes the long overdue transition to alternative energy sources highly imperative. Solar energy is clean and abundant and its usage can limit the consumption of fossil fuels, thus protecting the environment. They convert the sun's energy directly into electricity through the application of semiconductor materials that effectively absorb photons with energy higher than their energy gap values and produce charge carriers. These are then transported through the device and collected in an external circuit through the application of an inverse bias.

Solution-processed organic-inorganic halide perovskite solar cells (PSCs) have recently experienced unprecedented growth, reaching power conversion efficiencies (PCE) exceeding 25%,¹ challenging the widely established silicon solar cells. The detailed analysis of Shockley and Queisser² has predicted a 32.5% maximum efficiency for single-junction solar cells based on absorber materials with an optimum bandgap of 1.3 eV.³ It becomes clear that the performance recently obtained with PSCs is rapidly approaching the theoretical limit. Furthermore, such devices can be incorporated on flexible substrates using solution-based deposition methods suitable for large-area fabrication and, together with their semi-transparency, hold promise for entering niche markets. Their capability to be easily integrated from building facades to small consumer items to fabrics and portable electronics makes now possible the concept of putting solar harvesting devices everywhere, something previously unimagined with the rigid and heavy-weight silicon photovoltaic cells.

PSCs have rapidly evolved since the seminal work by Miyasaka et al.,⁴ who exploited organic-inorganic hybrid halide perovskites as sensitizers for visible-light conversion in dye-sensitized solar cells (DSSCs) achieving, however, a modest power conversion efficiency (PCE) of 3.8%. A great breakthrough was made in 2012 by the Graetzel⁵ group that reported solar cells based on methylammonium (MA) lead trihalide perovskites with efficiencies > 9%. Similarly to DSSCs, these devices included a mesoporous titanium dioxide (TiO₂) electron transport layer, therefore, termed as mesoscopic PSCs. At the same time, Snaith⁶ group introduced the meso-superstructured solar cell architecture employing insulating mesoporous alumina as an inert scaffold for the perovskite film and further increasing the PCE to > 12%. In the following years, the planar PSC architecture using a thin and compact perovskite absorber was introduced.^{7–15} Advances in thin film deposition methods using either solution-processing¹⁶ or thermal evaporation,¹⁷ allowed their PCEs to rapidly increase and reach the outstanding values reported to date. The fundamental understanding of the basic physical and chemical properties of

the perovskite thin film and crystal surfaces, including topics such as electronic structure, crystal imperfections, surface termination and surface reactivity, has also enabled progress in materials and device engineering.¹⁸

However, a common attribute of these solar technologies is their lack of sufficient evidence of their long-term stability that hinders their commercial viability. In particular, any new solar cell technology must pass the IEC 61646 protocol of stability and lifetime before it becomes commercially available. This protocol includes testing standards, including thermal cycling and freeze tests, along with illumination and damp heat tests.^{19,20} In addition, there are economic and marketing standards to be met known as ISOS protocols.²¹ These include but are not limited to facile fabrication using low-cost materials and processes.^{22,23} All these requirements can be met by judicious material design, sophisticated device engineering and suitable device packaging/encapsulation.^{24,25} Intensive research efforts have been focused on interface engineering, the dimensionality and compositional optimization of the perovskite active layer, and thin film deposition process parameters. Also, the developments of all-inorganic compounds for the perovskite absorber and for the interfaces, investigation of passivation materials and approaches that can reduce the surface, interface and bulk defects in perovskites have greatly affected the device performance and stability. These efforts have recently resulted in highly enhanced photovoltaic efficiency and improved long-term stability of PSCs that are now approaching maturity, which will soon enable their impressive market entry.

Device configurations: mesoscopic and planar n-i-p and p-i-n solar cells

Mesoscopic structure. The first reported PSCs had adopted the mesoporous configuration of the dye-sensitized solar cells (DSSC) adapted from solid-state DSSCs in which the dye sensitizer has been replaced by the halide perovskite. These first demonstrations of PSCs were based on the archetypal 3-dimensional (3D) methylammonium lead iodide (MAPbI₃) perovskite and yielded PCEs between 6–10%,^{26,27} which were significantly improved to over 25%.²⁸

In a typical mesoscopic device architecture, a thin (~50 nm) compact layer of TiO₂ is coated on the fluorinated tin oxide (FTO) transparent conductive oxide (TCO), which serves as the electron selective contact on a glass substrate.²⁸ The mesoporous TiO₂ layer is then printed onto the compact layer to serve as the scaffold for the infiltration of the perovskite absorber as well as the electron transport layer (ETL) (also termed as the electron selective layer, ESL). After sintering at a high temperature (about 450°C), the deposition of the 300–600 nm thick perovskite absorber layer using either solution processing or vacuum deposition is accomplished. The device architecture (shown in Fig. 1a) is completed by the deposition of a thin hole transport layer (HTL) (or else hole selective layer, HSL) capped with a metal electrode (usually gold (Au) or silver (Ag)). The working principle of these devices is based on the absorption of light by perovskite absorber, generation of charge carrier pairs within the absorber layer, charge dissociation and separation, and charge transport to respective electrodes (Fig. 1 b).²⁹ For high efficiencies, the perovskite absorber should possess an optimum bandgap of 1.55–1.6 eV and a high absorption coefficient (~10⁵ cm⁻¹) so as a maximum portion of the visible light to be absorbed.³⁰ The transparent TCO and the charge transport layer coated on it should have negligible absorption in order to ensure that most incident light reaches the perovskite absorber where it produces photogenerated electron-hole pairs. These pairs are next dissociated into free charge carriers. The low exciton binding energy of perovskite absorbers (in the range of a few meV³¹) practically results in the generation of free charge carriers. This enables high-efficiency solar cell operation since there is no need for the application of external forces to separate the photogenerated electron-hole pairs.³² The device performance is also affected by the efficient charge transport within the device layers and extraction towards respective electrodes. Charge selective layers that allow only one type of charge carriers to be extracted at each electrode are hence employed to influence interfacial recombination, charge accumulation and extraction, and consequently to determine the achieved photovoltaic parameters achieved in these devices.

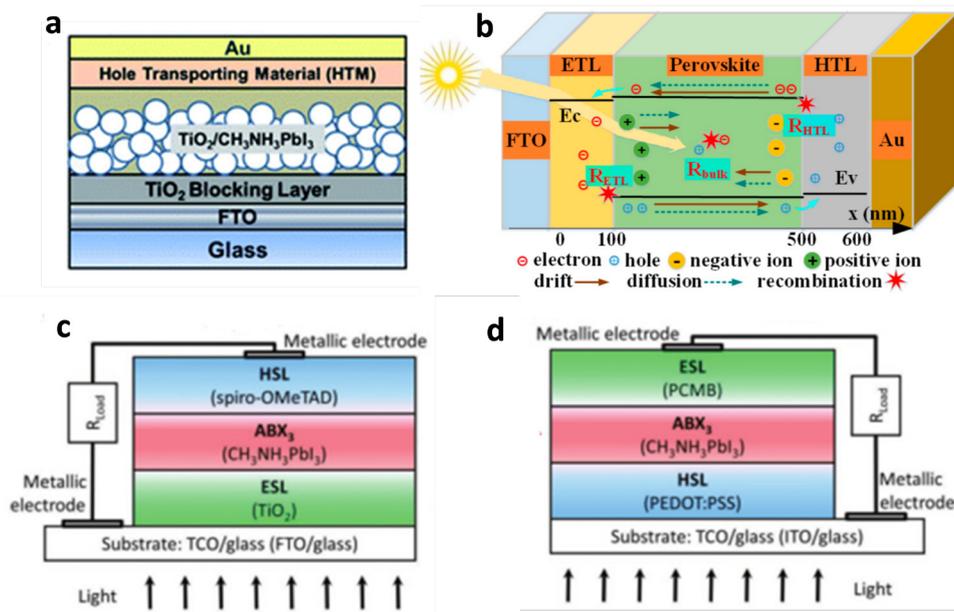


Fig. 1. (a) Typical device architecture of mesoscopic perovskite solar cells. Adapted with permission from Ref. 28 Copyright © 2017 the Royal Society of Chemistry. (b) Schematic of the working principle of perovskite solar cells. Adapted from Ref. 29 under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license. Copyright © 2020 MDPI, Basel, Switzerland. (c) The regular planar (n-i-p) PSC configuration where electrons are collected at the conducting substrate and (d) the inverted planar (p-i-n) architecture where holes are collected at the FTO substrate. Adapted with permission from Ref. 36. Copyright 2018, John Wiley and Sons

Besides the mesoscopic structure using a single mesoporous TiO_2 (or other metal oxide) scaffold, PSCs with a triple layer consisting of two different mesoporous oxides such as TiO_2 and zirconium oxide (ZrO_2), and carbon PSCs, have been successfully demonstrated.³³ In the first demonstration, the device was fully printable, consisting of perovskite that was infiltrated into the porous $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ scaffold by drop-casting the precursor solution through the printed carbon (C) layer, which served as the top cathode electrode.³³ Despite the fact that this device was free of hole transport layer, it yielded a PCE of 12.84% and good long-term stability. However, it is challenging to control the perovskite crystallization in these devices due to the complicated structure of the triple-layer scaffold.³⁴

Planar structure. In recent years, the regular planar (n-i-p) or inverted planar (p-i-n) PSC architectures have dominated due to their simplicity and high efficiencies already achieved. In these structures, the perovskite planar absorber is deposited directly either on the electron transport (n-i-p) or the hole transport (p-i-n) material (Fig. 1 c,d), which transport photogenerated charges towards the anode and cathode contact, respectively.^{35,36} As the mesoporous TiO_2 layer is omitted in these planar devices, they can be processed at a temperature below 150°C and therefore are advantageous for mass production.

The regular (n-i-p) planar architecture consists of a bottom transparent electron extracting contact (also termed as the anode), an n-type thin, compact ETL (or else ESL), the perovskite absorber layer, the p-type HTL (or else HSL) and the top metal cathode (which is the hole extracting contact). The most efficient devices are based on a tin oxide (SnO_2) instead of TiO_2 bottom ETL.³⁷ PSCs with the inverted p-i-n structure have a reverse sequence of the ETL and HTL compared to the regular n-i-p structure.³⁸ In these devices, the bottom HTL is either an organic p-type semiconductor or a p-type transition metal oxide such as tungsten, nickel and copper oxides (WO_x , NiO_x , CuO_x); the latter enabled sufficient rise in efficiency but, most importantly, instability to ambient air.^{39–41} Notably, all these device architectures use metal contacts such as gold (Au) or silver (Ag) as the top electrodes.^{42,43} However, carbon composite

electrodes can offer an affordable, conductive alternative with abundant sources and blends of carbon black and graphite which are also chemically resistant towards oxidation/reactions, thus acting as protective barriers prohibiting moisture penetration into the perovskite absorber. Furthermore, they can be printed in batch or continuous roll-to-roll processing hence offering the possibility for fully printable large area devices for facile incorporation in substrates of various schemes.^{44,45}

Composition and dimensionality of perovskite materials

Composition of perovskite materials. Halide perovskites are materials of the general formula ABX_3 , where A-site constitutes of monovalent cations such as organic methylammonium (CH_3NH_3 , MA) and formamidinium ($CH(NH_2)_2$, FA) or an inorganic cation such as cesium (Cs) and rubidium (Rb). For B-site occupation, a heavy divalent metal such as lead (Pb) or tin (Sn) is applied and X is a halogen anion (i.e., Cl, Br, I). In this structure, X^- occupies the vertices in $[BX_6]_4^-$ octahedral, which share corners in all three orthogonal directions to generate infinite 3D $[BX_3]^-$ frameworks. The divalent B^{2+} are placed at the centers of these octahedral.⁴⁶ The smallest volume enclosed by neighbouring octahedral defines a cuboctahedral cavity and hosts the monovalent cation A^+ . Different possible perovskite structures can be regarded as obtained by rotating or distorting the BX_6 octahedra, displacing the B^{2+} metal cations off-center and rotating the A^+ cations within the cuboctahedral cavity. More than one structure is usually found for a perovskite material with a given chemical composition, depending on the temperature and preparation methods. For example, the archetypal $MAPbI_3$ perovskite undergoes phase transformations during cooling from cubic to tetragonal at the temperature of $54^\circ C$ and from tetragonal to orthorhombic at $-111^\circ C$ (Fig. 2 a–c).⁴⁷

To predict the crystal structure stability of halide perovskites, V.M. Goldschmidt introduced in 1926 the tolerance factor, α , which describes an estimate of the achieved lattice geometry by taking into account the ionic radii of various ions in the structure. The tolerance factor describes the size mismatches that a perovskite structure can tolerate through the formula:

$$\alpha = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (1)$$

with r_i being the radii of $i = A, B$ and X ions in the perovskite ABX_3 . It has been found that perovskite materials with a tolerance factor of $\alpha = 0.9–1.0$ are capable of forming an ideal cubic structure; those with $\alpha = 0.8–0.9$ usually form distorted perovskite structures (usually orthorhombic) consisting of tilted octahedra, while non-perovskite structures are formed when the tolerance factor is above 1 or below 0.8 (Fig. 2 d).⁴⁹ The ideal cubic perovskite phase is also denoted as the α -phase and the phase with non-perovskite structures as the δ -phase. Both the performance and stability of PSCs are highly connected with the formation of the black perovskite α -phase. Based on the above considerations, there are only limited possibilities for the A^+ cations that enable tolerance factor values between 0.8 and 1 and stabilize perovskite structures, namely Cs^+ , $CH_3NH_3^+$ (MA^+), and $HC(NH_2)_2^+$ (FA^+).

Composition plays a crucial role in determining the stabilization of crystal structure and optoelectronic properties of the resultant material. For example, the archetypal $MAPbI_3$ although it stabilizes to a black quasi-cubic phase upon post-annealing, it decomposes to PbI_2 when exposed to light or moisture; it is also decomposed during annealing at $85^\circ C$ even in an inert atmosphere.^{50–52} $FAPbI_3$ is being advantageous concerning its thermal stability as it is relatively stable up to up to $150^\circ C$ in air. It also exhibits a beneficial bandgap of 1.48 eV (compared to 1.57 eV for $MAPbI_3$).⁵³ However, it still suffers from severe structural instability at room temperature as it commonly crystallizes into the yellow hexagonal δ -phase instead of the black photoactive α -phase.⁵⁴

Compositional engineering by intermixing cations or/and halides can combine the advantages of the constituents while avoiding their stability drawbacks. It was demonstrated that even a small amount

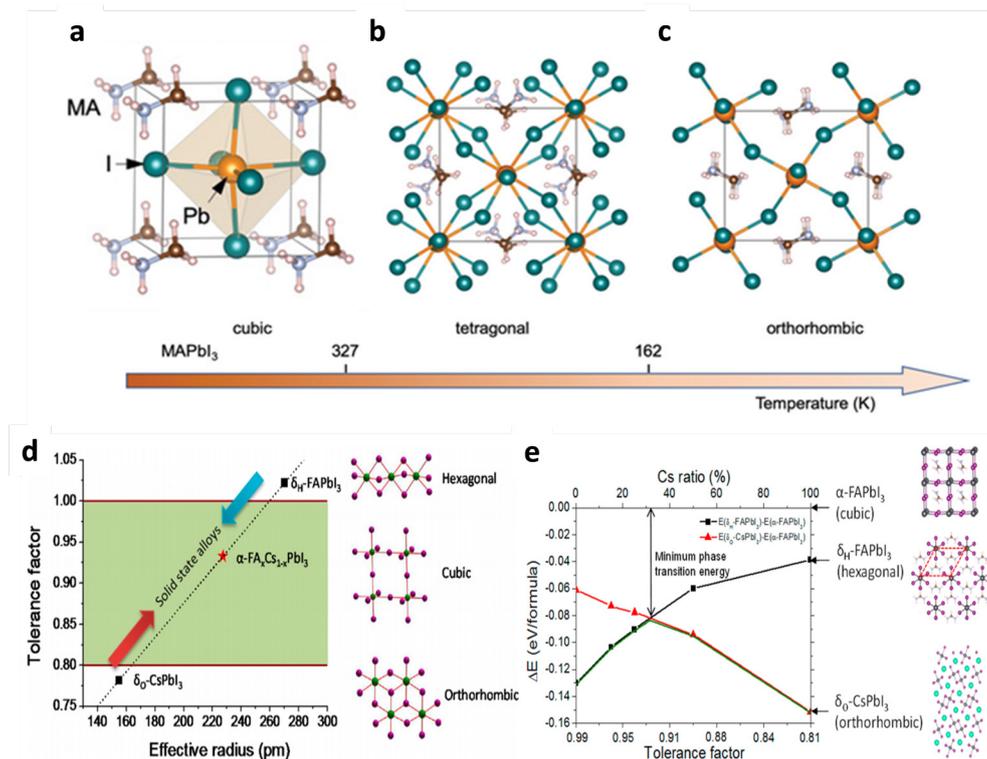


Fig. 2. Crystal structures of the three different MAPbI₃ phases: (a) cubic, (b) tetragonal, and (c) orthorhombic phases. The crystal structures of the three phases differ by rotation of the inorganic octahedral cages. The critical temperatures of the phase transitions are marked on the temperature axis. Adapted from Ref. 47. Copyright 2020, John Wiley and Sons. (d) Correlations between tolerance factor and crystal structure of perovskite materials. (e) The calculated energy difference between α -phase and different δ -phases for FA_{1-x}Cs_xPbI₃ alloys with different Cs ratios. Adapted with permission from Ref. 49. Copyright 2015, Elsevier

of MA is sufficient to induce a preferable crystallization into the photoactive phase of FA perovskite, resulting in a more thermally and structurally stable composition than the pure MA or FA compounds. This illustrates that the MA can be regarded as a crystallinity stabilizer of the black FAPbI₃ perovskite phase. Furthermore, through alloying FAPbI₃ with CsPbI₃, the effective tolerance factor can be effectively tuned, and the stability of the photoactive α -phase of the mixed perovskite can be significantly enhanced (Fig. 2 e).⁴⁹ The substitution of I⁻ with Br⁻ in the mixed halide structure leads to the reduction of the lattice constant and a transition from a distorted tetragonal to the cubic perovskite structure with advanced optoelectronic properties.^{55–57}

As a step forward, intermixing Cs⁺, which has a considerably smaller ion than both MA⁺ and FA⁺, in a triple cation configuration provides additional versatility in fine-tuning high-quality perovskite materials.⁵⁸ Incorporation of sufficient amounts of Cs⁺ reduces trap density by one order of magnitude, therefore, decreasing the non-radiative recombination rates and increasing the device efficiency. Notably, the triple cation perovskite films are less affected by temperature for a fixed halide ratio. For example, increased Br⁻ content also contributes to thermal stability. Cs⁺ induces black phase formation of FA based perovskites even at room temperature and contributes to better morphology and crystal growth of the perovskite film, which in turn endows the fabricated devices with higher efficiency and long-term stability.

Finally, incorporation of traces of the small radius rubidium (Rb) ($r_{\text{Rb}^+} = 152$ pm versus $r_{\text{Cs}^+} = 167$ pm) has been recently found to stabilize the black phase of FA perovskites at room temperature. Whereas it is clear from the tolerance factor discussion above that Cs⁺ is the only elemental cation that

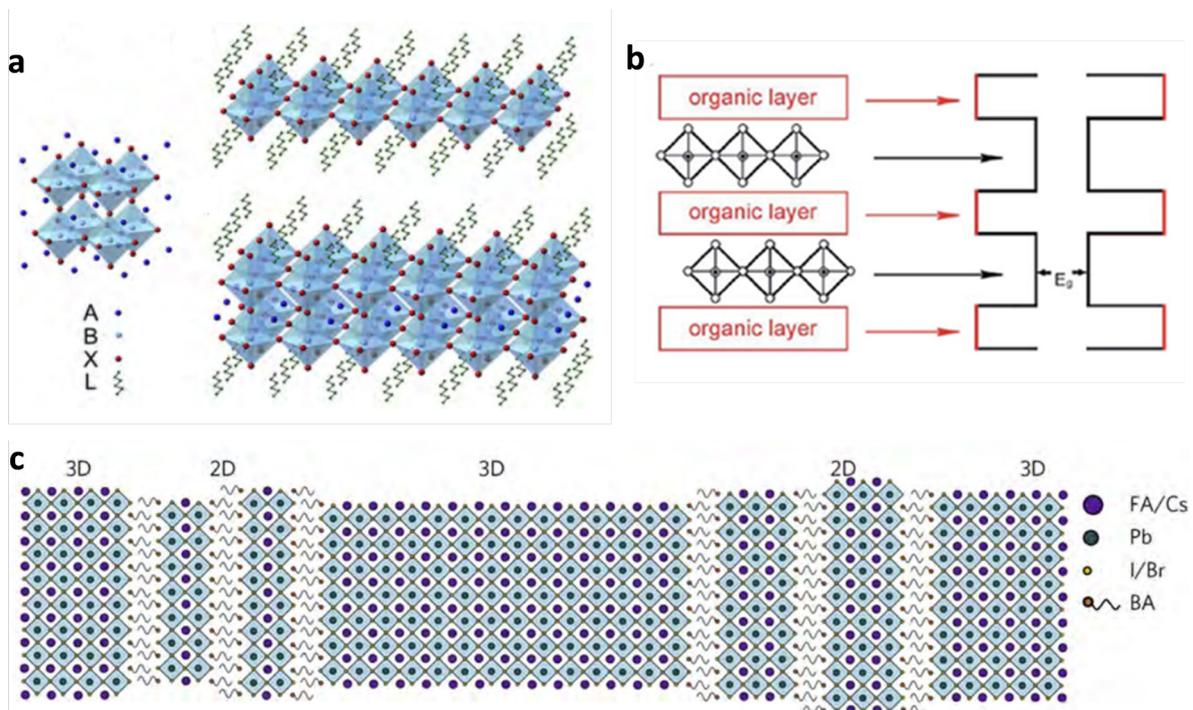


Fig. 3. (a) Illustrative schematic of the crystal structure of different halide perovskite materials. (a) Perovskites with the chemical formula ABX_3 . RP perovskites with $n = 1$. RP perovskite with $n = 2$. The chemical formula of RP perovskites is $L_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$. Reproduced with permission from Ref. 61. Copyright 2019, The Royal Society of Chemistry. (b) The quantum well structure, formed by alternating semiconductor inorganic sheets with organic layers having a wider bandgap. Reproduced with permission from Ref. 63. Copyright 2018, The Royal Society of Chemistry. (c) Schematic illustration of the proposed self-assembled 2D-3D perovskite film structure. Reproduced with permission from Ref. 61. Copyright 2019, The Royal Society of Chemistry

it is large enough to sustain the perovskite structure, Rb^+ , despite not being suitable as a pure cation in perovskite compounds, it can still be integrated in small amounts into the mixed-cation structures.⁵⁹ Recent studies implied very small non-radiation recombination losses in mixed-cation perovskites with Rb^+ traces owing to very low bulk and surface defect density in these materials.⁶⁰ Moreover, it was observed that the charge transport within the $RbCsMAFA$ perovskite layer is substantially faster than in $CsMAFA$, which is already much more defect-free than $MAFA$.

Dimensionality of perovskite materials. Besides the widely studied three-dimensional (3D) perovskite structures, low dimensional such as two-, one- and zero-dimensional (2D, 1D, 0D) perovskites have been recently synthesized and studied for their intriguing optoelectronic properties. Those with a 2D structure, also known as Ruddlesden–Popper (RP) layered perovskites, can be described by the formula $L_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ (Fig. 3 a),⁶¹ where L is a large organic cation usually aliphatic or aromatic alkylammonium of the chemical type $R-NH_3$. Representative examples are 2-phenyl ethyl ammonium (PEA) and n-butylammonium (n-BA).⁶²

These 2D perovskites consist by conductive $(A_{n-1}B_nX_{3n+1})^{2-}$ sub-layers that derive from the ABX_3 structure; they consist of MX_6 octahedrons that are sandwiched by the sub-layers formed by the insulating organic ligands. The thickness of the perovskite sub-layer, which is defined by the n value ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$), can be adjusted by careful engineering of the stoichiometry to alter the properties of the resultant material.^{63,64}

These perovskites generally exhibit superior structural stability arising from the strong van der Waals forces among the organic spacers.⁶⁵ Moreover, the large hydrophobic in nature organic ligands serve as buffer layers that protect the perovskite sub-layers from thermal and moisture initiated decomposi-

tion.^{66,67} Notably, the organic spacers act as large energy gap quantum wells that prohibit migration which is a significant bottleneck in 3D counterparts (Fig. 3 b).^{63,68} However, this multiple quantum well structure of RP perovskites results in weaker visible absorption and lower charge carrier mobility compared to their 3D counterparts.^{69–71} Moreover, they present higher exciton binding energies compared to 3D perovskites (in the range of 170–480 meV compared to 40–50 meV), which prohibits direct dissociation of excitons (the excitons in 2D are generally considered as the Wannier-type) to free carriers.⁷² Therefore, photogenerated electron-hole pairs are strongly bound with Coulombic attraction in 2D perovskites.⁷³ This is why the so-called excitonic absorption can be easily observed in these perovskites even at room temperature. It appears as a sharp peak below the bandgap onset. In addition, the low carrier mobility of these perovskites due to the presence of the insulating organic spacers induces charge accumulation and non-radiative recombination at the interface of the conductor/insulator phases and hinders charge transport and extraction.

Because of these unfavorable characteristics, 2D perovskite-based solar cells lag behind in efficiency compared to their 3D counterparts and huge research efforts have been devoted to engineering their composition and optoelectronic properties. These include design of semiconducting p-conjugated organic spacers to tune the mobility of organic sub-layers.^{74,75} An attractive approach to tackle the limitations of 2D perovskites is also the combination with 3D structures and fabrication of mixed dimensionality 2D-3D perovskites (Fig. 3 c).^{63,76} This can be accomplished by increasing the value of n in the perovskite formula above 10 to prepare materials with properties similar to 3D perovskites yet featuring the 2D structure.⁷⁷ In these structures, charges are highly confined to the 3D phase hence overcoming the limitation of trapping and recombination at the perovskite/organic interfaces in the 2D perovskites.⁷⁸ As a result, the efficiency of PSCs based on 2D-3D perovskites are highly improved compared to devices fabricated with the 2D structures. Moreover, the presence of the 2D component endows their devices with exceptional stability.^{79,80}

Deposition methods: vacuum deposition, solution deposition and printing techniques

The structural and optoelectronic properties of perovskite materials are highly related to the procedure adopted for their preparation. This is because only high-quality films can enable the excellent intrinsic perovskite material characteristics to be fully exploited. A variety of deposition methods have been reported, which can be categorized into vacuum deposition and solution processes.

Vacuum deposition. With the vacuum deposition, the perovskite films are prepared by co-evaporation of two or more precursors (Fig. 4 a). The precursors are sublimated and travel freely from the source towards the substrate surface and deposited onto it. This method produces high-quality perovskite films and high efficiency PSCs.⁸¹ It can be used for the deposition of layered thin films for the fabrication of multiple junction solar cells on top of large substrates.⁸² However, it also requires the use of expensive vacuum facilities and increases the device fabrication cost.

The easiest way to employ the thermal chemical evaporation is by a one-step sublimation of the precursor materials on top of the desired substrate. However, this process requires careful adjustment of the quantities and sublimation rate of each reagent in order to achieve the desired stoichiometry of the perovskite film. Another possibility is to prepare the perovskite powder and use it (instead of the precursors) for sublimation.⁸³ This would allow better control over the stoichiometry of the thin film, which would affect its properties. In both cases, this method offers the deposition of extremely uniform and pin-hole-free films of adjusted thickness all over the substrate area.^{84,85} Besides co-evaporation of different precursors, sequential evaporation by using dual-source thermal evaporators is also adopted. A major advantage of this sequential method is the full surface coverage and high crystallization phase purity, as well as the highly smooth surface of the resultant perovskite films.⁸⁶ In spite of the exceptionally uniform films and the high reproducibility that this technique offers, the cost of the infrastructure required for the perovskite formation is a bottleneck for use in a larger scale.

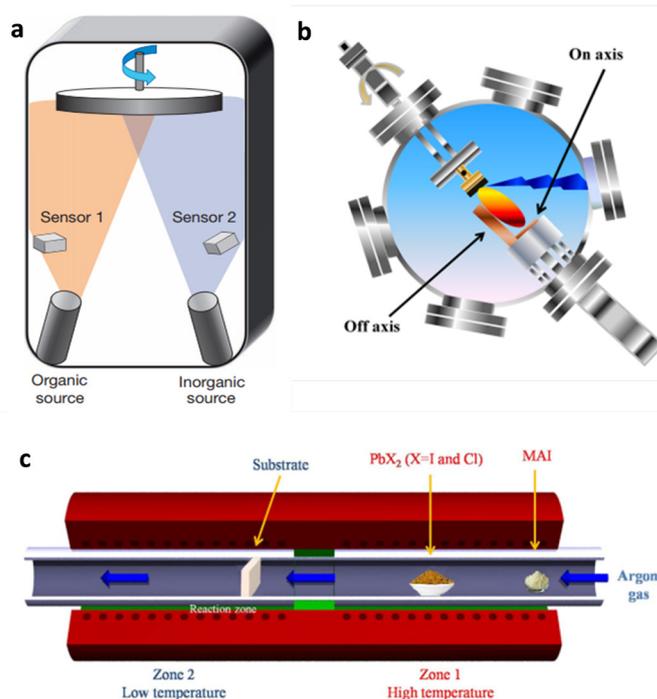


Fig. 4. (a) Schematics of a dual-source evaporation for vacuum deposition of perovskite films. (b) On-axis and off-axis fabrication of thin films through PLD. Reproduced with permission from Ref. 89 Copyright 2020, American Chemical Society. (c) Schematic fabrication of perovskite (i.e., MAPbI₃) thin film through CVD. Reproduced with permission from Ref. 92. Copyright 2014, The Royal Society of Chemistry

Pulse laser deposition (PLD) is another vacuum deposition method in which the precursor material is subjected to a pulsed laser beam of high energy while being inside the high vacuum chamber. In this way, the laser vaporizes the target material almost instantly, thus creating a plasma plume which is deposited as a thin layer onto the desired substrate. The substrate can be either perpendicular (on-axis deposition) or parallel to the plasma plume (off-axis deposition) (Fig. 4 b).⁸⁷ The solid precursors can be kept at room temperature during the deposition and the plasma energy source is placed outside the vacuum chamber, making this method quite simple compared to other vacuum methodologies. At the same time, the superior quality of the crystalline layers could be attributed to the high energy of the impacting ions.^{88,89} However, possible disadvantage of PLD could be the different vaporization rate of each moiety, which in turn affects their deposition and the composition of the formulated film. For example, the organic moiety creates a smoother surface on the film, because of its easy volatilization through plasma, while the inorganic moiety has a different morphology due to a different forming path, thus creating inhomogeneous areas on the substrate. This is why the target material should not stoichiometric but its organic part is in excess.

In vacuum chemical vapor deposition (CVD), the volatile precursors that form the perovskite film are generated and then injected from the main gas flow into a quartz chamber under vacuum conditions. In the chamber, gas-phase reactions take place, forming intermediate products, which are then deposited on top of the substrates. The precursors are adsorbed onto the substrate surface, followed by diffusion of the reagents, nucleation and crystal growth, with the final result being the formation of the perovskite film. During the film formation, the precursors can either react or decompose. Any volatile byproducts formed during the reaction are desorbed and transferred to the main flow.⁹⁰ When the pressure conditions during the reaction are taken into consideration, the CVD techniques can be categorized as atmos-

pheric pressure CVD (APCVD), low-pressure CVD (LPCVD) and ultrahigh vacuum CVD (UHVCVD). If the gas phase is taken into consideration, the technique can have as subcategories the metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD), aerosol assisted CVD (AACVD), direct liquid injection CVD (DLICVD), and hybrid physical CVD (HPCVD).⁹¹ The easiest way of categorization, however, is by one-step and two-step methodology.

During the one-step deposition, the organic and inorganic moieties in the gas phase are simultaneously injected into the vacuum chamber, are co-evaporated and adsorbed on the preheated substrate. This method is quite helpful since no secondary evaporation step is necessary and is a gas-only method. However, this method can also be applied in the case of mixed halide perovskites, producing pin-hole-free films.⁹² In this case, the differences in vaporization time should be taken into consideration. In the case of the two-step deposition, each moiety is deposited separately on the substrate. This allows full control over the final film thickness and stoichiometry.^{93,94} The two-step chemical vapor deposition can also be combined with the metal-alloying technique in order to control the film morphology. The engineering of the alloy composition enhances the quality of perovskite films through large-sized grains in the uniform film.

Solution deposition. In the early attempts, solution deposition was sufficiently accomplished in a single step using a common solution of PbI_2 and MAI precursors (Fig. 5 a).⁹⁵ However, the lack of suitable solvents that can dissolve both components and the high perovskite reaction rate resulted in large morphological variations and therefore, to large deviations in the achieved efficiencies. In 2013, Grätzel and co-workers described a sequential deposition method for the successful infiltration of the perovskite pigment within the porous of TiO_2 film (Fig. 4 b).⁹⁶ In particular, lead iodide (PbI_2) was first introduced via spin coating from solution into the nanoporous TiO_2 film and subsequently dipped to a solution of methyl ammonium iodide (MAI) to synthesize the resultant MAPbI_3 perovskite film. It was found that the conversion to perovskite occurred within the nanoporous oxide as soon as the two precursors came into contact, hence allowing for better control over the morphology and reproducibility of perovskite films.

The most widely used technique for the fabrication of PSCs in the laboratory scale is spin-coating. It can be either a one-step or a two-step deposition method that is characterized as a solution-processing based one. The main advantages of this method are its simplicity, as well as its low cost. During the one-step process, the organic halides along with the metal halides are mixed with an appropriate solvent forming the precursor solution. Mostly aprotic polar solvents are used, such as N,N-dimethylformamide (DMF), dimethyl sulfoxide (DMSO), γ -butyrolactone (GBL), 2-methoxyethanol (2-ME) and acetonitrile (ACN), which exhibit high boiling point and low vapor pressure when at room temperature. The solution formed is subsequently deposited on the substrate surface on top of the ETL in standard architecture solar cells. This substrate is placed on a spin-coater and spun at high rotational speeds for a couple of seconds so that the excess solvent evaporates. During the evaporation, the formation of the perovskite layers takes place, with crystals being formed and grown due to ionic interaction between metal cations and halogen anions. The substrate is finally annealed at a temperature between 80 and 150°C for 10 minutes to 2 hours so that the rest of the solvent is removed.

A similar technique to this is hot casting, during which the mixture of the organic and inorganic solutes is firstly heated at 70°C and subsequently deposited on an already heated substrate at 180°C (Fig. 5 c).⁹⁷ The substrate is then put in a spin-coater and finally annealed on a hot plate, which leads to the development of millimeter-scale crystallites. Drop casting is another solution-based deposition method for perovskite films.⁹⁸ The main advantages of this method are its low cost and ease of execution. During this method, the perovskite solution containing both the organic and the inorganic moieties is deposited into a substrate with the help of a pipette. This is followed by heating the substrate in a hotplate so that the solvent can be evaporated, thus forming the film. Nonetheless, the thickness, morphology and optoelectronic properties of the perovskite film are highly dependent on the concentration

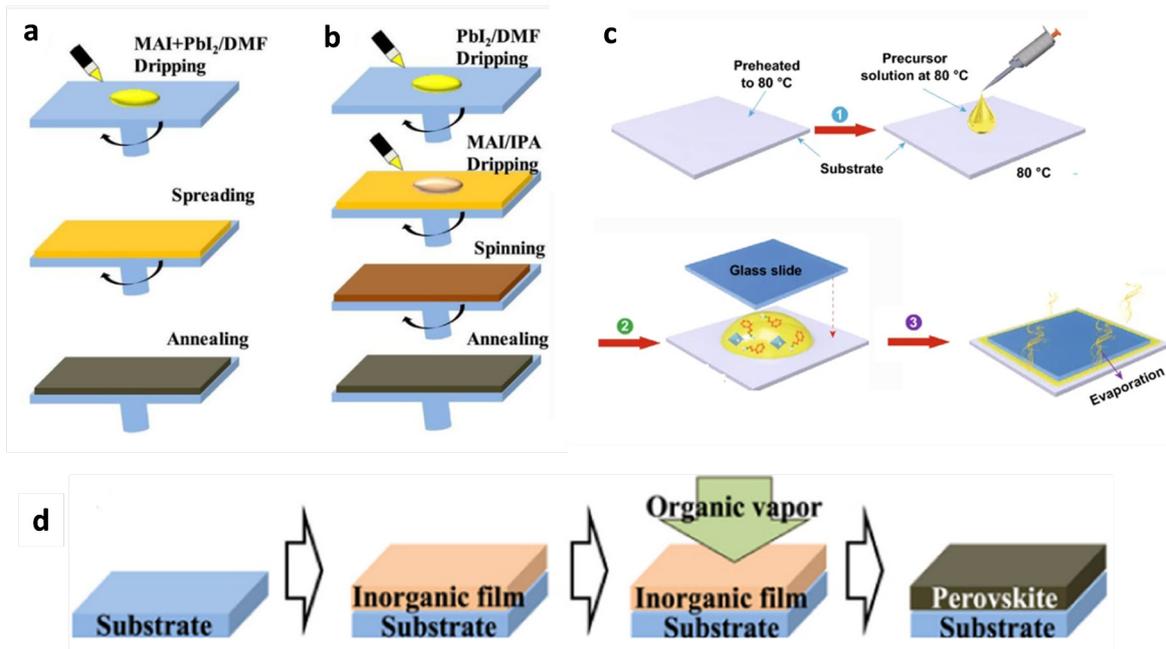


Fig. 5. (a) One-step and (b) two-step deposition of perovskite layer on top of substrate. Reproduced with permission from Ref. 96. Copyright 2018, Elsevier. (c) Schematic illustration of the hot casting process. Reproduced with permission from Ref. 97. Copyright 2020, Springer Nature. (d) VASP deposition method. Reproduced with permission from Ref. 95. Copyright 2018, Elsevier

of the solution, its viscosity and the rate of evaporation of the solvent while on the substrate since no spinning is performed.

Vacuum and solution processes constitute two dominant fabrication techniques for perovskite films. Nevertheless, although vacuum-based environment processes, where the inorganic and organic compounds (i.e. PbX₂ and MAX, respectively) serve as the vapor source, provide high-quality films with respectable features, they also lead to time consuming deposition steps and costlier equipment. On the other hand, while the fabrication of a perovskite film via any solution process appears as an alternative approach due to the simple concept that both materials can rapidly form from their solution phase reaction after annealing, undesired pinholes may occur across the whole film.^{98,99} Thus, a different deposition technique is developed called Vapor Assisted Solution Process (VASP) that combines both processes' advantageous characteristics (Fig. 5 d).^{95,100} VASP is considered to be a modified two-step sequential solution deposition process in which the second step is replaced by a gas-phase reaction. According to this technique, the evolution of the film starts with the construction of the inorganic framework of the perovskite material by a solution process and subsequently, an in situ reaction between the inorganic species and the desired organic vapors takes place, forming the perovskite film.¹⁰¹ A crucial factor to the formation of the film is the source temperature that creates the appropriate vapor pressure so as not to damage or decompose the gaseous halides salts completely. The substrate temperature will also affect the dynamics of the perovskite formation. In other words, VASP exploits the kinetic reactivity of the organic vapor and the thermodynamic stability of perovskite during the in situ growth process. Hence, the advantage this technique holds over pure vacuum and solution processing is the intercalation of the organic components into the inorganic framework through vapor, as it prevents the high growth rate of the perovskite material during the co-deposition of precursors as well as possible degradation of the inorganic framework upon dipping into an organic solution. Summarizing, VASP can provide perovskite films with full substrate coverage, small surface roughness and well-defined grain sizes up to microscale.

Hydrothermal synthesis is also applied for perovskite films formation. It has emerged as a frontline technology for single crystal growth and metal leaching.^{102,103} Hydrothermal synthesis is regarded the synthesis of substances by chemical reactions in a sealed, heated aqueous solution at an appropriate temperature (100–1000 °C) and pressure (1–100 MPa).¹⁰⁴ According to reaction temperature, hydrothermal synthesis is classified into two categories: subcritical and supercritical synthesis reaction. A subcritical synthesis reaction is carried out in the temperature range of 100–240 °C, while supercritical synthesis reaction occurs for much higher temperatures. In addition, according to the vapor pressure of the main composition in the reaction, either low-pressure or high-pressure conditions can be employed to control the morphological features of the as-made materials. The uniqueness of this technique stems from the fact that any stable precursor used in the process can break at a relatively low temperature, thus preventing the extensive agglomeration that solid-state reactions generally cause under high sintering temperatures. Given the fact that hydrothermal synthesis permits rapid mixing of precursors for homogeneous products with controllable parameters; it has become one of the most preferable and adaptable chemical routes to prepare homogeneous perovskite films.

Like hydrothermal synthesis, solvothermal synthesis is a solution reaction-based procedure used for perovskite deposition.^{105,106} The difference between the two techniques is that instead of water, in solvothermal synthesis, the primary solvent is usually an organic one. The implementation of solvothermal synthesis, whereby an often homogeneous mixture of liquid and solid precursors are heated in a sealed reaction vessel close or above the boiling point of the main solvent, is particularly well known for the preparation of crystalline materials. Solvothermal synthesis constitutes a versatile alternative to calcinations for developing under milder temperatures metal-organic framework structures such as perovskites. Nevertheless, controlling crystal morphology in terms of particle shape and size is challenging when using solvothermal synthesis.

One of the most effective ways to form better crystals is by temperature tuning. Several approaches of synthetic protocols have been proposed for hybrid perovskites ranging from two-step processes to direct crystallization. Although perovskites have the merit of being deposited from their precursors into a thin film by solution-based processes, it is rather difficult to gain control over the nucleation and crystallization of the as-prepared film from a saturated solution by evaporation of the solvent. The procedure of crystallization is affected by a number of variables like an oxygen-rich atmosphere and humidity that may cause a compounding of crystal sizes and surface chemistries.¹⁰⁷ Both chemical and physical properties can be adjusted at atomic level via the use of reactants and thermal annealing. The most popular procedure to initiate crystallization of perovskite film is thermal annealing at 100 °C for 10 min.¹⁰⁸ It has been shown that the microwave irradiation process can lead to a faster and with less energy crystallization of the perovskite material.¹⁰⁹ However, prolonged exposure to microwave irradiation will lead to the opposite result.

Printing techniques. Large area fabrication of perovskite films can be accomplished by suitable printing methods.¹¹⁰ There are generally two printing processes applied the continuous inkjet printing and the drop on demand inkjet printing. In continuous inkjet printing, the printed perovskite films are generated from a continuous stream under pressure and then ejected from a nozzle that is placed in a potential (Fig. 6 a). As the stream moves out of the nozzle, it transforms into a droplet that moves towards the substrate under the gravity influence. As the droplets fall, they pass through electrodes which charge each one of them. Afterwards, two deflection plates are used in order to correct the trajectory of the majority of the droplets and finally hit the substrate. A piezoelectric transducer (PZT) is also used to create a small pressure fluctuation to the liquid and synchronize the droplet formation. The most important advantage of continuous inkjet printing is the absence of physical contact with the substrate. This is very important as it is possible to print on curved surfaces, rough surfaces and surfaces sensitive to pressure. One of the important disadvantages of this method is that a considerable amount of ink goes to waste. However, these unwanted droplets can be collected in a gutter and recycled to become inkjet material.

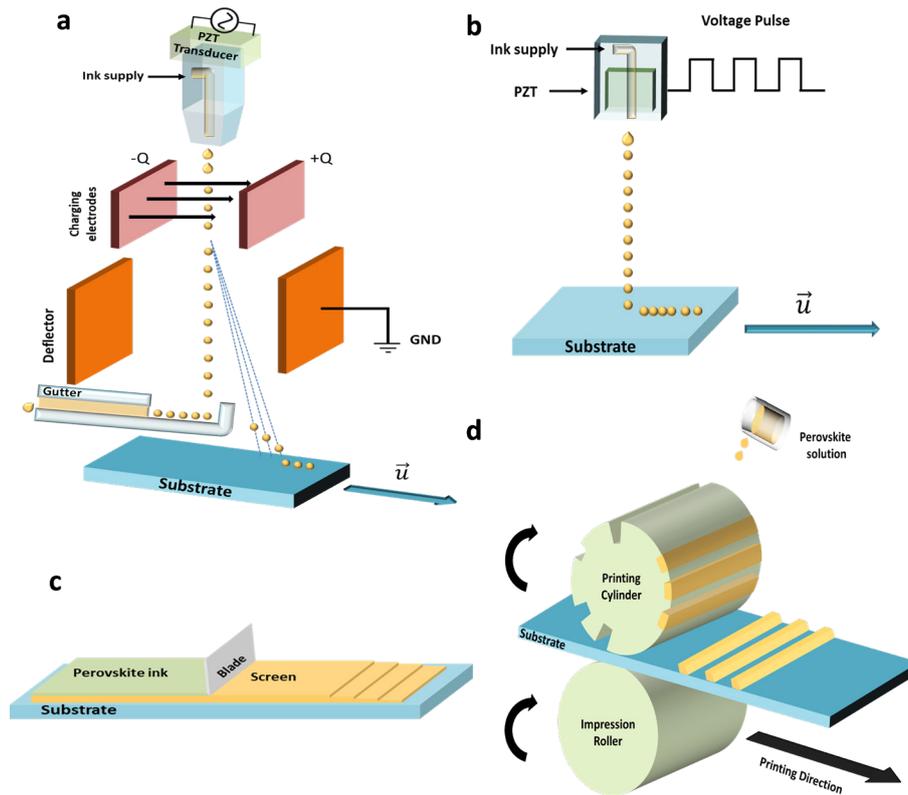


Fig. 6. (a) Illustration of the continuous inkjet deposition method. (b) Illustration of the Drop-on-demand inkjet deposition method. (c) Illustration of the screen-printing deposition method. (d) Illustration of the gravure printing technique

In drop on demand method (Fig. 6 b), the printer head can move and shoot the droplets to the desired location or the substrate moves, like previously. For the ejection of the droplets, a regular pulse is generated to the PZT, in the nozzle, and this forces the ink out. Specifically, a cyclic deformation of the piezoelectric transducer occurs due to the impulse current, which causes the droplets to fall from the nozzle.

Screen printing is a commonly used deposition method for which a screen is used to coat the ink onto a substrate (Fig. 6 c). The printing patterns are fabricated due to the open mesh apertures of the screen. A paste is placed on the non-printed areas and the blade is moved across the screen surfaces while it also fills the open mesh apertures with paste. Then, paste in the open mesh is pumped to the substrate. The non-printed areas are resistant to the paste, due to a blocking stencil. As the blade moves toward the screen rear, the tension of the mesh pulls the mesh up away from the substrate. The screen printing technique is used for large deposition areas (several m^2) and the material utilization reaches 100% for a continuous process. This method is also a low-cost method that fabricates several solar cells on a substrate with low fabrication cost but the reproducibility is difficult taking into account the great dependence of the solar cells to the ink properties and the blade force on the screen.

Finally, blade coating, slot-die coating, spray coating and gravure printing can also be applied for the fabrication of large-area perovskite modules.¹¹¹ In blade coating, the coating solution is placed in front of a blade which is placed at a fixed distance from the surface that needs to be covered; the blade is moved across in-line with the surface, creating a perovskite film. In slot-die, the perovskite precursor is coated onto the surface of the substrate through a precise coating head whereas in spray coating the precursor is sprayed onto the substrate to deposit the perovskite film. In gravure printing, the ink is applied to an engraved printing cylinder and then it is placed on the substrate (Fig. 6 d). The printing process

goes as follows: The printing cylinder, which has an engraved pattern, is filled with the perovskite ink and then it is placed on the substrate. In order to remove the excess ink from the inactive area of the printing cylinder, a doctor blade is often used. Then, the ink is transferred from the cylinder to the substrate by applying a specific pressure through the impression roller. Unlike the other printing methods, gravure printing deposits and patterns the desired layer at once, with high precision and resolution and in a short time. Also, this technique can also create complex 2D patterns.

Charge transporting materials: Electron transporting materials, hole transporting materials, a dopant-free hole transporting materials and hole conductor-free with carbon counter electrodes

Perovskite solar cells have achieved impressive performance due to progress made in the perovskite absorber and the charge transport and interfacial materials used in the device configuration. In fact, the interfaces between the perovskite film and the charge transport layers are among the most important factors that determine both the efficiency and stability of planar and mesoscopic PSCs.¹¹² The most critical aspects of such materials that govern the performance of the complete device include possible chemical interactions between those materials and perovskite absorber, the energy level alignment at the interfaces, the charge transport properties of the interlayers and charge recombination therein and so on. Various design strategies for the interfaces and the interfacial materials have been proposed and enabled efficient and stable device operation.¹¹³

Electron transporting materials. The first PSCs adopted the mesoscopic structure where the perovskite absorber was infiltrated within the TiO_2 mesoporous oxide that served as a scaffold as well as the electron transport layer (ETL), while also blocking the photogenerated holes from reaching the electron selective contact.¹¹⁴ TiO_2 exhibits high transparency, good electron mobility, well-matched energy levels with those of perovskite and ease of fabrication which render it an excellent choice for mesoscopic PSCs.¹¹⁵ It appears in the anatase, brookite and rutile phases, dependent on the fabrication procedure, with the anatase to be the most effective amongst the three phases for application in PSCs.¹¹⁶ However, the commonly used anatase phase generally possesses lower mobility compared with the rutile one,¹¹⁷ an implication leading to lower short-circuit current (J_{sc}), although with higher open-circuit voltage (V_{oc}), achieved in the anatase based devices.

To increase the mobility of TiO_2 , doping with metal or halogen atoms has been widely adopted. Niobium (Nb), lithium (Li), magnesium (Mg), tin (Sn), zinc (Zn), yttrium (Y), zirconium (Zr), and molybdenum (Mo) have successfully been used as doping elements for the planar and mesoporous TiO_2 ETL.^{118–122} Moreover, graphene has been successfully used as a dopant for TiO_2 due to the excellent electron transport capability of the former, which helps to improve the electron collection efficiency of the corresponding PSC.¹²³ In addition, surface modification of the ETL has also been applied to passivate surface defects and reduce interface recombination. Ultrathin interlayers of alumina (Al_2O_3) or titanium nitride (TiN) have been deposited with atomic layer deposition (ALD) and significantly improved the interface properties but also the optical and morphological properties of the perovskite absorber coated on top of it.^{124,125} In addition, various organic materials such as amino acids,¹²⁶ thiols,¹²⁷ and fullerenes,¹²⁸ have been used as TiO_2 modifiers facilitating the perovskite crystal growth and enhancing the device performance and long-term stability.

Due to its higher electron mobility compared with TiO_2 and low crystallization temperature, zinc oxide (ZnO) is another widely applied ETL in PSCs.¹²⁹ Similarly to TiO_2 , doping and interfacial modification can further improve its properties to enable fast extraction rates in PSCs. For example, Al-doped (AZO),¹³⁰ and nitrogen (N)-doped¹³¹ ZnO nanorods exhibit reduced work function (W_F) and improved electron transport compared to the undoped ZnO resulting in efficiency enhancement in PSCs. Furthermore, treatment with amino functionalized organic compounds has proven beneficial as it induced the formation of negative interfacial barriers thus reducing the electron extraction barrier towards the anode contact.^{132,133}

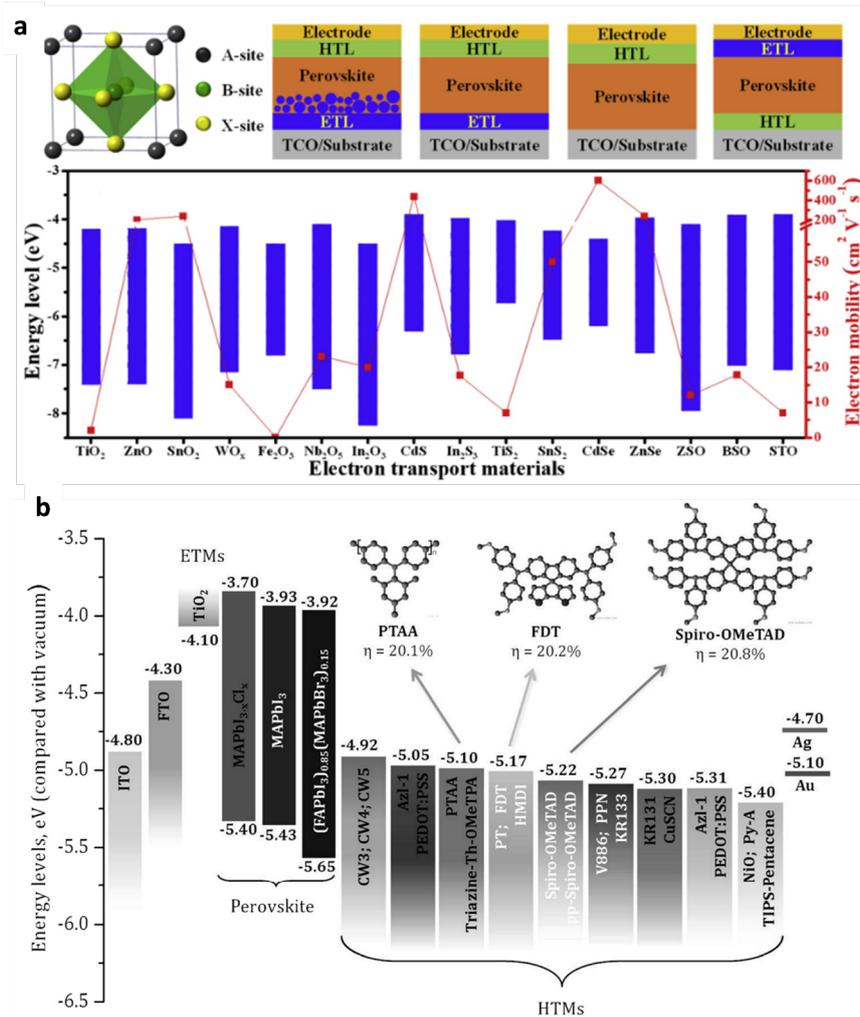


Fig. 7. (a) The crystal structure of perovskites. Structure diagrams of n-i-p mesoscopic, n-i-p planar TCO-ETL PSCs and p-i-n inverted PSCs (top). Electron mobility and band structure of various electron transport materials (bottom). Reproduced with permission from Ref. 142. Copyright 2020, Elsevier. (b) Schematic energy-level diagram of the components used in PSCs, including the most efficient perovskite light absorbers and the best-performing HTLs along with their HOMO levels. Reproduced with permission from Ref. 145. Copyright 2016, John Wiley and Sons

Tin oxide (SnO₂) has been the most established ETL in planar PSCs with the regular architecture.^{134–138} It exhibits high transparency in the visible range and favorable energy level alignment with the perovskite absorber. Doping of SnO₂ has been proven beneficial for the stable operation of PSCs. For example, Al-doping reduces the recombination losses originating by the trap states present on the surface of pristine SnO₂ and improves the PCE compared with the undoped ETL-based device.¹³⁹ Furthermore, lanthanide (Ln) ions have recently enabled significant performance boosts in perovskite devices using SnO₂ ETLs doped with these materials. In particular, PSCs using yttrium (Y)-doped SnO₂ layers presented high efficiency combined with negligible hysteresis, while the device with the undoped oxide presented inferior performance.¹⁴⁰ Furthermore, surface modification of SnO₂ using, for example, polyethylene glycol (PEG) resulted in improved morphology of the oxide layer and better performance of the resultant PSC.¹⁴¹

Recently, several other metal oxides, ternary metal oxides and transition metal dichalcogenides (TMDs) have been also employed as ETL in PSCs due to their attractive electron mobility and energy levels (Fig. 7 a).¹⁴² A precise control over the photoelectric properties of these ETLs achieved by modi-

fied their deposition protocols and probing of the charge dynamics at the interface has led to enhanced performance of PSCs with the additional merit of long-term stability.^{143,144}

Hole transporting materials. Hole transporting materials are also indispensable in achieving high photovoltaic performance and stability as they facilitate hole extraction and block the photogenerated electrons simultaneously from reaching the cathode (Fig. 7 b).¹⁴⁵ A large variety of organic and inorganic materials have been applied as HTLs in PSCs. Among them, Spiro-OMeTAD (2,20,7,70-Tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9-spirobifluorene) is the most commonly used.¹⁴⁵ It enables fast hole transport under the requirement of sufficient doping to increase its low conductivity. This can be accomplished by using additives in the pristine solution, with the most common to be TBP (4-tert-butylpyridine) and Li-TFSI (lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)).¹⁴⁶ However, Spiro-acridine-fluorene and methoxyl (-OMe) substituted (in the para-, meta-, and ortho- positions) Spiro-OMeTAD derivatives have demonstrated efficient device performance with no requirements for additional doping.¹⁴⁷ Moreover, thiophene-based materials have proven efficient HTLs due to their charge extraction capability as revealed from steady-state and time-resolved photoluminescence measurements.¹⁴⁸ In addition, organic compounds using thieno[3,2-b]thiophen conjugated moieties or π -conjugated thiophene bridges attained enhanced PSC performance, even higher than that of the Spiro-MeOTAD based reference device.^{149,150}

Poly(triarylamine) (PTAA) the selection choice for the HTL in inverted PSCs.^{151–154} One of the highest efficiencies in PTAA-based PSCs was obtained when applying p-doping of PTAA HTM with Li-TFSI and TBP.¹⁵² However, despite the attractive electrical parameters of the fabricated device, p-doping of PTAA HTL has also led to faster degradation of the cell. Generally, PTAA enables stable operation when processed from chlorobenzene or toluene solvents, with the latter to be considered as the more effective in improving the PTAA solubility and thus the film quality of the HTL. However, the successful use of PTAA HTM in PSCs, significant differences in the device performance have been demonstrated dependent on the molecular weight of this polymer. PTAA's molecular weight severely affects the interfacial charge carrier losses in the cell, and it was found that reduced charge recombination rates are obtained when using high molecular weight PTAA.¹⁵³ Notably, this polymer exhibits a highly hydrophobic surface after the required post-annealing treatment which deteriorates the quality of the perovskite overlayer.¹⁵⁴ To overcome this bottleneck, short duration oxygen plasma treatment or surface treatment with a DMF solvent have been successfully adopted.¹⁵⁵

Moreover, dopant-free triarylamine-substituted spiro-cyclopentadithiophene (Spiro-CPDT) based materials have successfully applied as dopant-free HTLs in PSCs.¹⁵⁶ Moreover, materials based on thieno[3,2-b]thiophen conjugated moiety as central unit have also demonstrated capacity for application as dopant-free HTMs.¹⁵⁷ Similarly, star-shaped molecules embedding carbazole or triazine derivatives have been applied as HTLs to PSCs with no use of additives or dopants and enabled comparable performance with devices using the Spiro-OMeTAD.¹⁵⁸ These molecules exhibit high hole mobility, appropriate highest occupied molecular orbital (HOMO) energy level and good film-forming properties on top of the perovskite absorber, properties that are highly beneficial to the device performance.¹⁵⁹

Metal oxides represent attractive alternatives to organic HTLs due to their resilience to moisture and good thermal and chemical stability. Nickel oxide (NiO) has been widely employed as HTL in PSCs reporting a high efficiencies combined with negligible hysteresis.¹⁶⁰ Moreover, nickel cobalt oxide (NiCo₂O₄) layers have been incorporated between the Spiro-OMeTAD and the Au anode resulted in excellent device performance with highly improved stability due to the protection that it offered to the hydroscopic Spiro-MeOTAD.¹⁶¹ Copper thiocyanate (CuSCN) represents one of the most widely studied inorganic HTMs in planar PSCs with the regular architecture.¹⁶² Besides its use as interfacial material, it has also proven beneficial as an additive to the perovskite absorber.¹⁶³ By adding CuSCN to the perovskite precursor solution, a bulk heterojunction was formed, which allowed the faster extraction of holes in the perovskite towards the carbon counter electrode in mesoscopic hole transport material-free PSCs, which led to an increased PCE and decreased hysteresis.

Compositional and interface engineering approaches for efficiency stabilization of perovskite solar cells

Organic–inorganic halide perovskites are defect tolerant materials owing to the anti-bonding character of their valence band maximum (that consists of halogen p orbitals, in particular, Cl 3p, Br 4p or I 5p, with a small contribution from the Pb 6s) and conduction band minimum (which is mainly composed of Pb 6p orbitals with a small contribution from the anti-bonding halogen p*). Still, they exhibit a diversity of defects that are encountered in their surface and at grain boundaries (GBs) and can be classified into: halide anion (such as Cl-, Br- and I-) and organic cation (such as MA⁺ and FA⁺) vacancies, under-coordinated lead cations (Pb²⁺) and halide anions, lead-halide antisite defects, mobile halide and MA ions, Pb clusters, halide-excess and Pb-halogen antisites. Furthermore, many of these defects form deep trap states, which act as non-radiative recombination centers for the photogenerated charge carriers thus compromising the device efficiency and stability. Passivation of bulk, surface and GB defects is therefore imperative to maximize and, importantly, stabilize the solar cell efficiency. In this context, various passivation and engineering approaches targeting to minimize defect density and, consequently, charge trapping at these defects are widely applied.

Engineering of stoichiometry

The stoichiometry of the perovskite material, regardless of its composition, i.e., single or mixed cation and/or mixed halide, is known to govern the optoelectronic properties of the film and the device performance. For example, it has been shown that non-stoichiometric perovskites may exhibit better properties than the stoichiometric counterparts i.e., an excess of 5% of lead iodide (PbI₂) precursor in the perovskite solution can favorably impact the device performance and stability.¹⁶⁴ Similarly, a small excess of caesium iodide (CsI) in the precursor solution (CsI:Sn₂ 1.25:1.0 instead of 1.0:1.0) for the preparation of inorganic caesium tin iodide (CsSnI₃) perovskite may significantly boost the device performance through suppressing the undesired oxidation of Sn²⁺ to Sn⁴⁺ hence avoiding the perovskite doping with an excess of holes.¹⁶⁵ Similarly, the stoichiometry of the reactants and the duration of the second step significantly affects the perovskite film morphology and optoelectronic properties when applying a two-step synthesis involving first the deposition of PbI₂ and afterwards the spin-coating of organic salt solution like methylammonium or formamidinium iodide (MAI/FAI) to form the perovskite film.¹⁶⁶ In particular, sub-stoichiometric PbI₂ and the short duration of the second step usually result to incomplete conversion with some lead iodine residue remaining to the final product. Since the reaction between PbI₂ and the organic salt begins from the top side of the already formed PbI₂ film, short duration of the second step results to the incomplete transformation of the PbI₂ layer to perovskite (especially if this layer is quite thick) with PbI₂ residue to be accumulated at the underlying charge transport layer causing electronic insulation and poor device performance.¹⁶⁷ Notably, small amounts of PbI₂ can benefit the charge collection and transport from the perovskite layer to the corresponding electrode in both, forward and inverted cell architectures since it can passivate surface defects, enhance electron transport and block hole leakage (in forward device architectures) or it can improve hole injection and electron blocking (in inverted structures).¹⁶⁸ In any case, control over the thickness of remaining at the interfaces is imperative for efficient device performance.

The GBs of the perovskite film are also sub-stoichiometric compared to the bulk due to the dangling bonds and non-terminated surface. This deviation from stoichiometry results to the formation of defect states which negatively impact the device performance. Moreover, GBs are potential paths for ion migration within the perovskite matrix, which is generally considered as the main source of hysteresis and instability for the perovskite optoelectronics.¹⁶⁹ In general, the synthetic procedure followed strongly influences the stoichiometry, film forming and optoelectronic properties of the resultant perovskite layer,¹⁷⁰ which has important implication in the fabricated PSCs.

Cation optimization

Methyl ammonium –based perovskites, such as the archetypal MAPbI₃ with a bandgap of 1.55 eV, have been the most intensively studied absorber in PSCs. However, they also undergo severe phase transition at 55°C and thermal degradation at 85°C, which necessitates the replacement of MA⁺ cation with more stable ones such as the larger FA⁺.¹⁷¹ Mixed cation MAFA-based or even single cation perovskites such as FAPbI₃ are shown great potential as alternative perovskite materials with superior thermal stability.¹⁷² Moreover, FAPbI₃ presents broader absorption due to its narrower bandgap of 1.48 eV.¹⁷³ However, the large size of FA⁺ causes lattice distortion thereby affecting the crystal structure of the obtained perovskite material which requires thermal annealing at elevated temperatures in order for the black perovskite α -phase to be stabilized. Mixed cation (MA/FA) perovskites are more easily stabilized at room temperature.¹⁷⁴ Besides FA and mixtures with MA, the high efficiency of a Pb-free PSC was obtained with A-site substitution using a non-polar material bearing the guanidinium (GA⁺) organic cation. GA⁺ was added in varying ratios into the crystal structure of the FASnI₃ along with 1% ethylenediammonium diiodide (EDAI₂) to form GA_xFA_{1-x-2y}SnI_{3-y}EDAI₂.¹⁷⁵ The optimised device performance was attributed to the presence of EDAI₂, which passivated surface defects, controlled the film morphology, and suppressed the Sn²⁺ oxidation to Sn⁴⁺. Moreover, the GA co-cation, which has a zero electric-dipolar moment, inside the FASnI₃ framework delayed the oxidation of perovskite in the presence of moisture.

Furthermore, monovalent alkali cations such as Cs and Rb have been implemented for substitution in the A-site since their ionic radii fulfill the criteria of Goldschmidt's empirical tolerance factor ($0.8 < t < 1$) to retain the 3D perovskite structure. Cs⁺ has been widely incorporated with either MA⁺ or FA⁺ or a mixture of both at the A-site in multi-cation perovskites along with the aim to alleviate the problem of undesired phase transition and improve their photo- and moisture sustainability.¹⁷⁶ The A-site substitution of Cs⁺ shrinks the cubo-octahedral volume of the perovskite crystal lattice, thereof inducing stronger chemical interaction between FA⁺ and I⁻ which prohibits the undesired halide segregation and facilitates the formation of perovskite crystals with enhanced thermal stability.¹⁷⁷ Rb⁺ can greatly enhance the optoelectronic properties of the resultant perovskite when incorporated in small amounts due to the enlarged grain size of the perovskite films along with entropic gains and small internal energy input required for the formation of mixed perovskite concerning thermodynamics.¹⁷⁸

Potassium (K⁺) has been also applied to confer enhanced device performance in PSCs. K⁺ addition can facilitate crystallization due to the decreased activation energy and enable the production of larger grain sizes leading to lower defect density at GBs, longer carrier lifetime and improved conductivity. K⁺ incorporation in mixed cation perovskites was found to induce a small decrease to the bandgap value due to both occupation of A-site and/or interstitial ion in the lattice.¹⁷⁹ Generally, cation engineering represents one of the most effective approaches to tune the perovskite lattice and stabilize the photoactive black phase.

Halide optimization

The structure and optoelectronic properties of perovskites can alternatively be tuned through substitution in the halide anion X⁻ position. Modification of the halide anion changes the Pb-X bond length and accordingly the angle between X-Pb-X thus demonstrating one of the most effective approaches to tune the energy bandgap. Compounds with I⁻ show the smaller bandgap (in the range of 1.55–1.61 eV) whilst those with Cl⁻ have the highest bandgap (2.88–3.13 eV). The bandgap values perovskites with Br⁻ (2.0–2.44 eV) are between those with I⁻ and those with Cl⁻ whereas those of the mixed halide perovskites vary between those of the single halide ones.

Mixed-halide perovskites are ideal candidates for absorbers in photovoltaics because their optoelectronic properties can be effectively controlled by adjusting the halide concentration in the precursors.¹⁸⁰ However, upon illumination these mixed-halide perovskites undergo severe halide segregation resulting

to the formation of high bandgap Br-rich and low-bandgap I-rich domains, which act as carrier traps, inducing non-radiative electron-hole recombination.¹⁸¹ As a result, significant voltage loss and reduced photostability is observed in PSCs based on mixed halide perovskites. The segregation of halide anions is generally initiated by halide defects in the perovskite structure, such as halide vacancies and interstitials, which provide low-energy migration pathways and cause the formation of iodide-rich and bromide-rich domains.^{182,183} This defect-assisted halide migration has been proposed to be initiated by heat or light.¹⁸⁴ Once stored in the dark, entropically driven intermixing of halides returns the system to the initial homogeneous condition. Perovskite films with a low density of halide defects are more robust to halide migration and segregation phenomena.

Passivation approaches

Passivation of surface, grain boundaries (GB) and interface defects of perovskite films can be accomplished through the application of a wide variety of materials combined with different strategies and processes. Most of these passivation approaches include the use of organic small molecules, which exhibit tunable, optoelectronic properties and excellent stability and, therefore, they have been considered as efficient passivation agents.

Various organic donor- π -acceptor (D- π -A) small molecules with different electron density distributions were employed to efficiently passivate perovskite film defects.¹⁸⁵ Organic molecules, including functional groups, such as amino or carboxylate ones strongly coordinate with the under-coordinated Pb^{2+} especially when increasing electron density in the passivation moiety via employing nearby effective electron donor units.¹⁸⁶ Moreover, organic molecules with aromatic carboxylic acid groups also effectively coordinate with Pb^{2+} and passivate surface traps.¹⁸⁷ Upon controlling the $-\text{COOH}$ content and optimising their concentration, the passivation effect of different defects can be rationalised.¹⁸⁸ Regarding amino functionalized molecules, their surface and GB defect passivation efficiency can be directly correlated to the alkyl chain length. An extended length of the alkyl chain in the amino bearing organic compounds results in multi-dimensional defect passivation and suppression of non-radiative charge carrier recombination.¹⁸⁹

Hydrophobic organic small molecules incorporated at the fullerene/perovskite interface of inverted planar PSCs reduce the density of the surface and interfacial traps and offer increased long-term stability by inhibiting moisture penetration into the perovskite film.¹⁹⁰ Multi-functional molecular materials represent effective means to passivate defects, regulate film crystallinity and enhance crystal grain size.³⁰⁰ Molecules featuring hydrophobic (hetero) aromatic cores and functionalized by ammonium or/and thiol groups not only ensure defect passivation of the A cation vacancy defects and unsaturated Pb^{2+} but also increase the perovskite crystal grain size and improve crystallinity. Fluorinated organic compounds simultaneously passivate surface defects, enlarge grain size, and induce surface hydrophobicity thus being beneficial for the device efficiency and stability.¹⁹¹ In general, passivation of perovskite defects has been widely applied to successfully prolong both the device performance and stability under various internal and external factors.

Solvent engineering

Solvent engineering is also considered to be one of the most efficient approaches to control crystal growth and defect passivation in perovskite thin films.¹⁹² This process relies on the evaporation of most of the perovskite solvent(s) but also leaves enough residual solvent in order to induce the formation of the chemical adducts with the perovskite precursors that determine the mechanism of nucleation, grain size evolution and crystallization. Some solvents used in this solvent engineering approach are diethyl ether (DEE), dichloromethane (DCM), N,N-dimethylformamide (DMF), dimethyl sulfoxide (DMSO), Isopropyl alcohol (IPA), acetone (ACE) and triethylenetetramine (TETA). The key strategies of solvent engineering can be categorized into the regulation of coordination ability of solvents

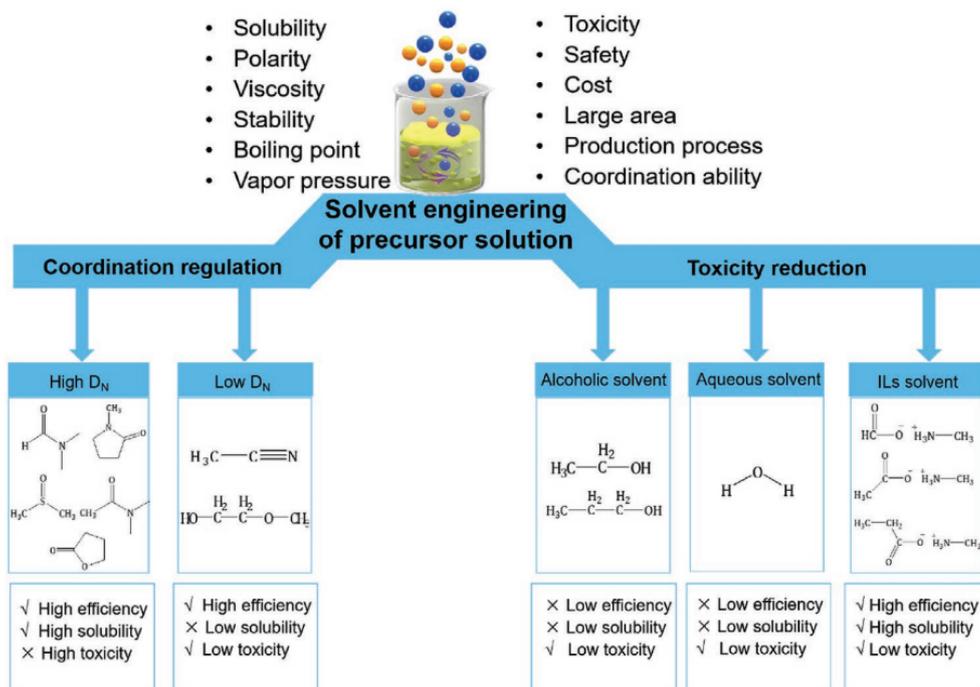


Fig. 8. Illustration of current development on solvent engineering of precursor solution in PSCs. Reproduced with permission from Ref. 193. Copyright 2021, John Wiley and Sons

by mixing solvents with high donor number (DN) with those with low DN and reducing the toxicity of precursor solution by using alcoholic, aqueous or ionic liquids (ILs)-based solvent) (Fig. 8).¹⁹³ This engineering approach starts with the application of the perovskite precursor onto the underlying charge transport layer, followed by the solvent engineering step that induces the formation of a highly compact, pinhole-free and smooth perovskite film with small surface roughness and full substrate coverage. Additionally, compositional engineering can also take place along with solvent engineering to enable optimal composition and optimized crystallization of the perovskite film and accordingly to improved solar cell performance.

Perovskite solar modules

Scaling up PSCs and producing efficient and stable modules is a prerequisite before this rapidly evolved technology enters into the market. During the last years, many research groups have developed deposition techniques to scale-up fabrication from small cells (with areas below 1 cm²) to mini-modules with sizes ranging from 4 to 100 cm², and PCEs up to 21%.^{194–197} It is evident that if PSC manufacturing can follow the pathways that have been developed for other thin-film solar cells, it will have serious potential for commercialization in the near future.

However, these modules suffer from environmental stability problems and their efficiency are severely affected by humidity and constant illumination. Particular attention is therefore paid to fabrication methods and passivation approaches that result in perovskite modules that are simple, low-cost and relatively stable. For example, carbon allotropes such as graphite, graphene, black carbon and carbon nanotubes, possessing low-cost, facile fabrication, high chemical stability and high conductivity, have been successfully applied as counter electrodes in mesoscopic modules.^{198–200} Notably, a such mesoscopic module with an active area of 198 cm² and an efficiency of 6% is the largest perovskite module reported so far.²⁰¹ Planar perovskite modules also present exciting characteristics such as ease of fabrication and high efficiency which makes the two technologies comparable to each other.²⁰²

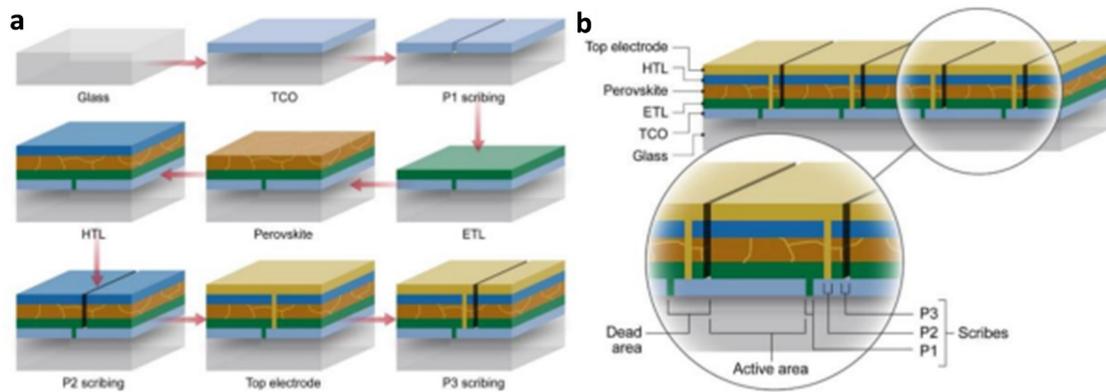


Fig. 9. Perovskite solar modules. (a) Manufacturing steps to make a module (step by step panels). A standard n-i-p perovskite device structure is used for illustration purpose. (b) Schematic of final module structure

In both these cases, module fabrication involves additional step compared to single-junction devices. In particular, it requires scribing steps (i.e., P1, P2 and P3 scribes), to divide a large-area device into sub-cells and form the electrical interconnections between sub-cells (Fig. 9 a). The P1 scribe is applied after coating the bottom electrode aiming to remove stripes of this electrode to pattern sub-cells. The P2 scribe is applied to the device layer stack just before the deposition of the top electrode. P2 scribe exposes the bottom electrode within the P2 scribe lines. The subsequent deposition of the top electrode connects the top electrode of one sub-cell to the bottom electrode of the next sub-cell (i.e., series connection). Finally, the P3 scribe isolates the top electrode between neighboring sub-cells to complete the monolithic interconnections (Fig. 9 b). The sub-cells interconnection in the module is critical for the device performance, and the carbon dioxide laser patterning technique as well as copper or aluminum grids have been proven highly suitable to successfully interconnect the sub-modules.²⁰³

The key design consideration for such module fabrication is to minimize the inactive area. Thus, it is important to minimize the fraction of the dead area (which is the area that does not contribute to the photogeneration of charge carriers) with respect to the total area that is the sum of the photoactive area and dead area, which is called the geometric fill factor (GFF). Several models and device designs have been considered leading to the module with a GFF of over 95%.²⁰⁴ However, when increasing the module total area and GFF, a rapid decline in efficiency is commonly obtained. This indicates that further research efforts are still required to develop the large area but also efficient and stable perovskite modules as well as effective recycling protocols at the end of their life to secure a viable future for this rapidly evolved photovoltaic technology.²⁰⁵

Outlook and perspectives

Perovskite solar cells represent a rapidly advanced technology with an attractive figure of merits such as high efficiency, low material cost and short energy payback time. For further developments, however, significant advancements in efficiency stabilization should be made while novel materials and alternative large-area fabrication techniques should be developed. Besides their impressive attributes, perovskite solar cells still present issues regarding their stable operation under various stresses such as exposure to ambient and continuous illumination. To this end, the application of several compositional and dimensionality engineering approaches for the perovskite absorber combined with existing and novel passivation materials and approaches seem to be in the right direction. Moreover, judicious device engineering to address the interface induced degradation is a prerequisite to improve PSCs overall stability. Furthermore, the degradation of the perovskite absorber caused by environmental moisture or oxygen

can be successfully suppressed by suitable device encapsulation with materials and protocols borrowed by the more mature organic photovoltaic counterparts.

To realize their market entry, however, rapid advancements in the performance and stability of large-scale perovskite modules are urgently required. To this end, further improvements in the applied fabrication techniques and sophisticated design considerations that take into account the perovskite sub-cell structure, the sub-cells interconnection as well as the quality, recyclability and cost of used materials, including perovskites, interlayers, electrodes and substrate material, should be developed. Appropriate and reliable stability test protocols that researchers should subject their solar cells to are also needed in order for the literature results to be directly comparable. Up to now, scientific publications lack consistency in stability measurements adopted and this prevents the deeper understanding of degradation mechanisms that lead to the device failure. However, with the progress already made and rapid evolution of this technology, it is a common attribute that the remaining problems will be soon addressed thus facilitating immediate market entrance.

REFERENCES

- [1] <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190802.pdf>. (accessed 14/04/2020).
- [2] **W. Shockley, H. J. Queisser**, *J. Appl. Phys.* 1961, 32, 510.
- [3] **S. Rühle**, *Sol. Energy*, 2016, 130, 139.
- [4] **A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka**, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2009, 131, 6050.
- [5] **H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park**, *Sci. Rep.*, 2012, 2, 591.
- [6] **M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T.N. Murakami, H.J. Snaith**, *Science* 2012, 338, 643.
- [7] **A. Fakharuddin, M. Vasilopoulou, A. Soultati, M.I. Haider, J. Briscoe, V. Fotopoulos, D. Di Girolamo, D. Davazoglou, A. Chroneos, A.R.b.M. Yusoff, A. Abate, L. Schmidt-Mende, M.K. Nazeeruddin**, *Solar RRL*, 2021, 5, 2000555.
- [8] **A.R.b.M. Yusoff, M. Vasilopoulou, D.G. Georgiadou, L.C. Palilis, A. Abate, M.K. Nazeeruddin**, *Energy Environ. Sci.*, 2021, 14, 2906.
- [9] **C. Igci, H. Kanda, S.-M. Yoo, A.A. Sutanto, O.A. Syzgantseva, M.A. Syzgantseva, V. Jankauskas, K. Rakstys, M. Mensi, H. Kim, A.M. Asiri, M.K. Nazeeruddin**, *Solar RRL*, 2021, 2100667. <https://doi.org/10.1002/solr.202100667>
- [10] **J. Urieta-Mora, I. García-Benito, L.A. Illicachi, J. Calbo, J. Aragón, A. Molina-Ontoria, E. Ortí, N. Martín, M.K. Nazeeruddin**, *Solar RRL*, 2021, 5, 2100650.
- [11] **L. Huang, Z. Xing, X. Tang, D. Li, X. Meng, X. Hu, T. Hu, Y. Chen**, *J. Mater. Chem A*, 2021, 9, 16178.
- [12] **S. Yang, Q. Han, L. Wang, Y. Zhou, F. Yu, C. Li, X. Cai, L. Gao, C. Zhang, T. Ma**, *Chem. Eng. J.*, 2021, 426, 131838.
- [13] **H. Bi, B. Liu, D. He, L. Bai, W. Wang, Z. Zang, J. Chen**, *Chem. Eng. J.*, 2021, 418, 129375.
- [14] **P. Song, L. Shen, L. Zheng, K. Liu, W. Tian, J. Chen, Y. Luo, C. Tian, L. Xie, Z. Wei**, *Nano Sel.*, 2021, 2, 1779.
- [15] **Y. Du, J. Wu, X. Zhang, Q. Zhu, M. Zhang, X. Liu, Y. Zou, S. Wang, W. Sun**, *J. Energy Chem.*, 2021, 52, 84.
- [16] **J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel**, *Nature* 2013, 499, 316.
- [17] **M. Liu, M.B. Johnston, H.J. Snaith**, *Nature*, 2013, 501, 395.
- [18] **E.H. Jung, N.J. Jeon, E.Y. Park, C.S. Moon, T.J. Shin, T.-Y. Yang, J.H. Noh, J. Seo**, *Nature*, 2019, 567, 511.

- [19] M.O. Reese, S.A. Gevorgyan, M. Jørgensen, E. Bundgaard, S.R. Kurtz, D.S. Ginley, D.C. Olson, M.T. Lloyd, P. Morvillo, E.A. Katz, A. Elschner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2011, 95, 1253.
- [20] X. Yang, X. Yan, W. Wang, X. Zhu, H. Li, W.C. Ma, *Org. Electron.*, 2016, 34, 79.
- [21] Y. Liu, C. Xie, W. Tan, X. Liu, Y. Yuan, Q. Xie, Y. Li, Y. Gao, *Org. Electron.*, 2019, 71, 123.
- [22] N. Rolston, K.A. Bush, A.D. Printz, A. Gold-Parker, Y. Ding, M.F. Toney, *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8, 1802139.
- [23] P. Calado, A.M. Telford, D. Bryant, X. Li, J. Nelson, B.C. O'Regan, P.R.F. Barnes, *Nat. Commun.*, 2016, 7, 13831.
- [24] J.M. Frost, K.T. Butler, F. Brivio, C.H. Hendon, M. van Schilfgaarde, A. Walsh, *Nano Lett.*, 2014, 14, 2584.
- [25] L. Schmidt-Mende, V. Dyakonov, S. Olthof, F. Ünlü, K.M. Trong Lê, S. Mathur, A.D. Karabanov, D.C. Lupascu, L.M Herz, A. Hinderhofer, F. Schreiber, A. Chernikov, D.A. Egger, O. Shargaieva, C. Cocchi, E. Ungler, M. Saliba, M.M. Byranvand, M. Kroll, F. Nehm, K. Leo, A. Redinger, J. Höcker, T. Kirchartz, J. Warby, E. Gutierrez-Partida, D. Neher, M. Stolterfoht, U. Würfel, M. Unmüßig, J. Herterich, C. Baretzky, J. Mohanraj, M. Thelakkat, C. Maheu, W. Jaegermann, T. Mayer, J. Rieger, T. Fauster, D. Niesner, F. Yang, S. Albrecht, T. Riedl, A. Fakharuddin, M. Vasilopoulou, Y. Vaynzof, D. Moia, J. Maier, M. Franckevičius, V. Gulbinas, R.A. Kerner, L. Zhao, B.P. Rand, N. Glück, T. Bein, F. Matteocci, L.A. Castriotta, A. Di Carlo, M. Scheffler, C. Draxl, *APL Materials*, 2021, 9, 109202.
- [26] H.S. Kim, C.R. Lee, J.H. Im, K.B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, J.H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.G. Park, *Sci. Rep.*, 2012, 2, 591.
- [27] T. Duong, H. Pham, T.C. Kho, P. Phang, K.C. Fong, D. Yan, Y. Yin, J. Peng, M.A. Mahmud, S. Gharibzadeh, B.A. Nejad, I.M. Hossain, M.R. Khan, N. Mozaffari, Y. Wu, H. Shen, J. Zheng, H. Mai, W. Liang, C. Samundsett, M. Stocks, K. McIntosh, G.G. Andersson, U. Lemmer, B.S. Richards, U.W. Paetzold, A. Ho-Ballie, Y. Liu, D. Macdonald, A. Blakers, J. Wong-Leung, T. White, K. Weber, K. Catchpole, *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10, 1903553.
- [28] A. Krishna, A.C. Grimsdale, *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 16446.
- [29] C. Yang, X. Shan, T. Xie, *Photonics*, 2020, 7, 47.
- [30] S. De Wolf, J. Holovsky, S.J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F.J. Haug, J.H. Yum, C. Ballif, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 1035.
- [31] W. Chen, Y. Zhou, G. Chen, Y. Wu, B. Tu, F.-Z. Liu, L. Huang, A.M.C. Ng, A.B. Djurišić, Z. He, *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9, 1803872.
- [32] S. Collavini, S.F. Völker, J.L. Delgado, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 9757.
- [33] A. Mei, X. Li, L. Liu, Z. Ku, T. Liu, Y. Rong, M. Xu, M. Hu, J. Chen, Y. Yang, M. Grätzel, H. Han, *Science*, 2014, 345, 295.
- [34] Q. Wang, W. Zhang, Z. Zhang, S. Liu, J. Wu, Y. Guan, A. Mei, Y. Rong, Y. Hu, H. Han, *Adv. Energy Mater.* 2020, 10, 1903092.
- [35] J.H. Im, C.R. Lee, J.W. Lee, S.W. Park, N.G. Park, *Nanoscale*, 2011, 3, 4088.
- [36] P. Lopez-Vàro, J.A. Jiménez-Tejada, M. García-Rosell, S. Ravishankar, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, O. Almora, *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8, 1702772.
- [37] D. Yang, R. Yang, K. Wang, C. Wu, X. Zhu, J. Feng, X. Ren, G. Fang, S. Priya, S. (Frank) Liu, *Nat. Commun.*, 2018, 9, 3239.
- [38] P. Docampo, J.M. Ball, M. Darwich, G.E. Eperon, H.J. Snaith, *Nat. Commun.*, 2013, 4, 2761.
- [39] J. Tang, D. Jiao, L. Zhang, X. Zhang, X. Xu, C. Yao, J. Wu, Z. Lan, *Sol. Energy*, 2018, 161, 100.
- [40] G.E. Eperon, S.D. Stranks, C. Menelaou, M.B. Johnston, L.M. Herz, H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 982.
- [41] W.E.I. Sha, X. Ren, L. Chen, W.C.H. Choy, *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 106, 221104.
- [42] S.N. Habisreutinger, T. Leijtens, G.E. Eperon, S.D. Stranks, R.J. Nicholas, H.J. Snaith, *Nano Lett.*, 2014, 14, 5561.

- [43] H. Zhou, Y. Shi, Q. Dong, H. Zhang, Y. Xing, K. Wang, Y. Du, T. Ma, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 3241.
- [44] H. Han, U. Bach, Y.-B. Cheng, R. A. Caruso, C. MacRae, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94, 103102.
- [45] Q. He, K. Yao, X. Wang, X. Xia, S. Leng, F. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9, 41887.
- [46] C.C. Stoumpos, M.G. Kanatzidis, *Acc. Chem. Res.*, 2015, 48, 2791.
- [47] X. Zhang, J.-X. Shen, C.G. Van de Walle, *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10, 1902830.
- [48] G. Kieslich, S. Sun, A.K. Cheetham, *Chem. Sci.*, 2014, 5, 4712.
- [49] M.I. Hossain, F.H. Alharbi, N. Tabet, *Sol. Energy*, 2015, 120, 370.
- [50] C. Zuo, L. Ding, *Small*, 2015, 11, 5528.
- [51] S. Chatterjee, A.J. Pal, *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 1428.
- [52] B. Conings, J. Drijkoningen, N. Gauquelin, A. Babayigit, J. D'Haen, L. D'Olieslaeger, A. Ethirajan, J. Verbeeck, J. Manca, E. Mosconi, F.D. Angelis, H.-G. Boyen, *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5, 1500477.
- [53] M.T. Horantner, T. Leijtens, M.E. Ziffer, G.E. Eperon, M.G. Christoforo, M.D. McGehee, H.J. Snaith, *ACS Energy Lett.*, 2017, 2, 2506.
- [54] B.A. Nejadi, V. Ahmadi, S. Gharibzadeh, H.R. Shahverdi, *ChemSusChem*, 2016, 9, 302.
- [55] Y. Guo, H. Lei, L. Xiong, B. Li, G. Fang, *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 2157.
- [56] N.J. Jeon, J.H. Noh, Y.C. Kim, W.S. Yang, S. Ryu, S.I. Seok, *Nat. Mater.*, 2014, 13, 897.
- [57] N.J. Jeon, J.H. Noh, W.S. Yang, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S.I. Seok, *Nature*, 2015, 517, 476.
- [58] M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 1989.
- [59] M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J.-Y. Seo, A. Ummadisingu, S.M. Zakeeruddin, J.-P. Correa-Baena, W.R. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Science*, 2016, 354, 206.
- [60] J.V. Patil, S.S. Mali, C.K. Hong, *Solar RRL*, 2020, 4, 2000164.
- [61] C. Lan, Z. Zhou, R. Wei, J.C. Ho, *Mater. Today Energy*, 2019, 11, 61.
- [62] Y. Zheng, T. Niu, X. Ran, J. Qiu, B. Li, Y. Xia, Y. Chen, W. Huang, *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 13860.
- [63] J. Yan, W. Qiu, G. Wu, P. Heremans, H. Chen, *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 11063.
- [64] T.H. Chowdhury, M. Akhtaruzzaman, M.E. Kayesh, R. Kaneko, T. Noda, J.-J. Lee, A. Islam, *Sol. Energy*, 2018, 171, 652.
- [65] G.E. Eperon, G.M. Paterno, R.J. Sutton, A. Zampetti, A.A. Haghighirad, F. Cacialli, H.J. Snaith, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 19688.
- [66] I.C. Smith, E.T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M.D. McGehee, H.I. Karunadasa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 11232.
- [67] J.C. Blancon, H. Tsai, W. Nie, C.C. Stoumpos, L. Pedesseau, C. Katan, M. Kepenekian, C.M. Soe, K. Appavoo, M.Y. Sfeir, S. Tretiak, P.M. Ajayan, M.G. Kanatzidis, J. Even, J.J. Crochet, A.D. Mohite, *Science*, 2017, 355, 1288.
- [68] C.C. Stoumpos, D.H. Cao, D.J. Clark, J. Young, J.M. Rondinelli, J.I. Jang, J.T. Hupp, M.G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, 2016, 28, 2852.
- [69] T. Ishihara, *J. Lumin.*, 1994, 60, 269.
- [70] Y. Yang, D.P. Ostrowski, R.M. France, K. Zhu, J. Van De Lagemaat, J.M. Luther, M.C. Beard, *Nat. Photonics*, 2016, 10, 53.
- [71] M. Hirasawa, T. Ishihara, T. Goto, K. Uchida, N. Miura, *Phys. B*, 1994, 201, 427.
- [72] X. Hong, T. Ishihara, A. Nurmikko, *Phys. Rev. B*, 1992, 45, 6961.
- [73] J. Cho, Y.H. Choi, T.E. O'Loughlin, L. De Jesus, S. Banerjee, *Chem. Mater.*, 2016, 28, 6909.
- [74] T. Zhang, M.I. Dar, G. Li, F. Xu, N. Guo, M. Gratzel, Y. Zhao, *Sci. Adv.*, 2017, 3, e1700841.
- [75] L.N. Quan, M. Yuan, R. Comin, O. Voznyy, E.M. Beauregard, S. Hoogland, A. Buin, A.R. Kirmani, K. Zhao, A. Amassian, D.H. Kim, E.H. Sargent, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 2649.
- [76] J. Liu, J. Leng, K. Wu, J. Zhang, S. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 1432.
- [77] B.-E. Cohen, M. Wierzbowska, L. Etgar, *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27, 1604733.
- [78] Z. Wang, Q. Lin, F. P. Chmiel, N. Sakai, L. M. Herz, H. J. Snaith, *Nat. Energy*, 2017, 6, 17135.

- [79] N. Li, Z. Zhu, C.-C. Chueh, H. Liu, B. Peng, A. Petrone, X. Li, L. Wang, A.K.Y. Jen, *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7, 1601307.
- [80] G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Graetzel, M.K. Nazeeruddin, *Nat. Commun.* 2017, 1, 8, 15684.
- [81] K.H. Wong, K. Ananthanarayanan, M.D. Heinemann, J. Luther, P. Balaya, *Sol. Energy*, 2012, 86, 3190.
- [82] W. Chen, Y. Zhou, L. Wang, Y. Wu, B. Tu, B. Yu, F. Liu, H.-W. Tam, G. Wang, A. B. Djurišić, L. Huang, Z. He, *Adv. Mater.*, 2018, 30, 1800515.
- [83] N. Chaudhary, R. Chaudhary, J.P. Kesari, A. Patra, S. Chand, *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 11886.
- [84] G. Terán-Escobar, J. Pampel, J.M. Caicedo, M. Lira-Cantú, *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 3088.
- [85] B.-W. Park, N. Kedem, M. Kulbak, D.Y. Lee, W.S. Yang, N.J. Jeon, J. Seo, G. Kim, K.J. Kim, T.J. Shin, G. Hodes, D. Cahen, S.I. Seok, *Nat. Commun.*, 2018, 9, 3301.
- [86] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 4847.
- [87] W. Zhai, J. Lin, Q. Li, K. Zheng, Y. Huang, Y. Yao, X. He, L. Li, C. Yu, C. Liu, Y. Fang, Z. Liu, C. Tang, *Chem. Mater.*, 2018, 30, 3714.
- [88] Y. Kesari, A. Athaale, *Mater. Lett.*, 2015, 159, 87.
- [89] J. Jancik, A.J. Prochazkova, M.C. Scharber, A. Kovalenko, J. Masilko, N.S. Sariciftci, M. Weiter, J. Krajcovic, *Cryst. Growth Des.*, 2020, 20, 1388.
- [90] A. Abate, F. Giordano, J.C. Baena, J. Decoppet, *Sci. Adv.*, 2016, 2, e1501170.
- [91] W.S. Yang, J.H. Noh, N.J. Jeon, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, *Science*, 2015, 348, 1234.
- [92] J.W. Lee, T.Y. Lee, P.J. Yoo, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, N.G. Park, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 9251.
- [93] M. Yang, R. Guo, K. Kadel, Y. Liu, K. O'Shea, R. Bone, X. Wang, J. He, W. Li, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 19616.
- [94] X. Hou, J. Zhou, S. Huang, W. Ou-Yang, L. Pan, X. Chen, *Chem. Eng. J.*, 2017, 330, 947.
- [95] P. Tonui, S.O. Oseni, G. Sharma, Q. Yan, G.T. Mola, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2018, 91, 1025.
- [96] K.L. Gardner, J.G. Tait, T. Merckx, W. Qiu, U.W. Paetzold, L. Kootstra, M. Jaysankar, R. Gehlhaar, D. Cheyons, P. Heremans, J. Poortmans, *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6, 1600386.
- [97] K. Liao, C. Li, L. Xie, Y. Yuan, S. Wang, Z. Cao, L. Ding, F. Hao, *Nano-Micro Lett.*, 2020, 12, 156.
- [98] Z. Yang, S. Zhang, L. Li, W. Chen, *J. Materiomics*, 2017, 3, 231.
- [99] S.D. Stranks, P.K. Nayak, W. Zhang, T. Stergiopoulos, H.J. Snaith, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, 54, 3240.
- [100] T.-B. Song, Q. Chen, H. Zhou, C. Jiang, H.-H. Wang, Y. (M.) Yang, Y. Liu, J. You, Y. Yang, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 9032.
- [101] H. Zhou, Q. Chen, Y. Yang, *MRS Bull.*, 2015, 40, 667.
- [102] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H.-S. Duan, H.-H. Wang, Y. Liu, G. Li, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 622.
- [103] M. Prakasam, O. Viraphong, O. Cambon, A. Largeau, Chapter 15 – Hydrothermal Crystal Growth and Applications, in: N.P. Bansal, M. Kusnezoff, K. Shimamura (Eds.), *Advances in Solid Oxide Fuel Cells and Electronic Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., 2015, pp.151–156.
- [104] S.-H. Feng, G.-H. Li, Chapter 4 – Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, in: R. Xu, Y. Xu (Eds.), *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier B.V., 2017, pp. 73–104.
- [105] R.A. Laudise, *Chem. Eng. News*, 1987, 65, 30.
- [106] C.S. Cundy, P.A. Cox, *Chem. Rev.*, 2003, 103, 663.
- [107] C.R. Kagan, D.B. Mitzi, C.D. Dimitrakopoulos, *Science*, 1999, 286, 945.
- [108] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 6050.
- [109] Q. Cao, S. Yang, Q. Gao, L. Lei, Y. Yu, J. Shao, Y. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 7854.
- [110] Z. Li, P. Li, G. Chen, Y. Cheng, X. Pi, X. Yu, D. Yang, L. Han, Y. Zhang, Y. Song, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12, 39082.

- [111] C. Quinto, A. Linares, E. Llarena, C. Montes, O. González, D. Molina, A. Pío, L. Ocaña, M. Friend, M. Cendagorta, Screen Printing for Perovskite Solar Cells Metallization, 31st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2015, pp. 1144–1148.
- [112] Y.Y. Kim, T.-Y. Yang, R. Suhonen, A. Kemppainen, K. Hwang, N.J. Jeon, *Nat. Commun.*, 2020, 11, 5146.
- [113] Y. Wang, C. Duan, P. Lv, Z. Ku, J. Lu, F. Huang, Y.-B. Cheng, *Natl. Sci. Rev.*, 2021, 8, nwab075.
- [114] A. Kogo, Y. Sanehira, M. Ikegami, T. Miyasaka, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 20952–20957.
- [115] W.-Q. Wu, F. Huang, D. Chen, Y.-B. Cheng, R.A. Caruso, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25, 3264–3272.
- [116] P. Qin, A.L. Domanski, A.K. Chandiran, R. Berger, H.-J. Butt, M.I. Dar, T. Moehl, N. Tetreault, P. Gao, S. Ahmad, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nanoscale*, 2014, 6, 1508–1514.
- [117] J.T.W. Wang, J.M. Ball, E.M. Barea, A. Abate, J.A. Alexander-Webber, J. Huang, M. Saliba, I.M. Sero, J. Bisquert, H.J. Snaith, R.J. Nicholas, *Nano Lett.*, 2014, 14, 724–730.
- [118] A.K. Chandiran, A. Yella, M.T. Mayer, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, 2014, 26, 4309–4312.
- [119] G.S. Han, H.S. Chung, B.J. Kim, D.H. Kim, J.W. Lee, B.S. Swain, K. Mahmood, J.S. Yoo, N.G. Park, J.H. Lee, H.S. Jung, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 9160–9164.
- [120] Y. Ogomi, K. Kukihara, S. Qing, T. Toyoda, K. Yoshino, S. Pandey, H. Momose, S. Hayase, *ChemPhysChem*, 2014, 15, 1062–1069.
- [121] M. Ebrahimi, A. Kermanpur, M. Atapour, S. Adhami, R.H. Heidari, E. Khorshibi, N. Irannejad, B. Rezaie, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2020, 208, 110407.
- [122] S.S. Mali, C.S. Shim, H.K. Park, J. Heo, P.S. Patil, C.K. Hing, *Chem. Mater.*, 2015, 27, 1541–1551.
- [123] A.K. Chandiran, A. Yella, M.T. Mayer, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, 2014, 26, 4309–4312.
- [124] H. Dong, X. Guo, W. Li, L. Wang, *RSC Adv.*, 2014, 4, 60131–60134.
- [125] H.M.A. Javed, M.I. Ahmad, W. Que, A.A. Qureshi, M. Sarfaraz, S. Hussain, M.Z. Iqbal, M. Zubair, N.M. Shahid, T.S. Al Garni, *Surfaces and Interfaces*, 2021, 23, 101033.
- [126] G.S. Han, H.S. Chung, B.J. Kim, D.H. Kim, J.W. Lee, B.S. Swain, K. Mahmood, J.S. Yoo, N.G. Park, J.H. Lee, H.S. Jung, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 9160–9164.
- [127] Z. Zhu, J. Ma, Z. Wang, C. Mu, Z. Fan, L. Du, Y. Bai, L. Fan, H. Yan, D.L. Phillips, S. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 3760–3763.
- [128] R.D. Chavan, M.M. Tavakoli, D. Prochowicz, P. Yadav, S.S. Lote, S.P. Bhoite, A. Nimbalkar, C.K. Hong, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12, 7, 8098–8106.
- [129] J. Dong, Y. Zhao, H. Wei, J. Xiao, X. Xu, J. Luo, J. Xu, D. Li, Y. Luo, Q. Meng, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 13381–13384.
- [130] K. Mahmood, B.S. Swain, A. Amassian, *Nanoscale*, 2015, 7, 12812–12819.
- [131] X. Zhao, H. Shen, R. Sun, Q. Luo, X. Li, Y. Zhou, M. Tai, J. Li, Y. Gao, X. Li, H. Lin, *Sol. RRL*, 2018, 1700194.
- [132] K. Mahmood, B.S. Swain, A. Amassian, *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5, 1500568.
- [133] S. Li, P. Zhang, H. Chen, Y. Wang, D. Liu, J. Wu, H. Sarvari, Z.D. Chen, *J. Power Sources*, 2017, 342, 990–997.
- [134] Q. Liu, M.-C. Qin, W.-J. Ke, X.L. Zheng, Z. Chen, P.-L. Qin, L.B. Xiong, H.W. Lei, J.-W. Wan, J. Wen, G. Yang, J.-J. Ma, Z.-Y. Zhang, G.-J. Fang, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26, 6069–6075.
- [135] B. Roose, J.-P.C. Baena, K.C. Gödel, M. Graetzel, A. Hagfeldt, U. Steiner, A. Abate, *Nano Energy*, 2016, 30, 517–522.
- [136] B. Roose, C.M. Johansen, K. Dupraz, T. Jaouen, P. Aebi, U. Steiner, A. Abate, *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 1850.
- [137] Q. Guo, J. Wu, Y. Yang, X. Liu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Wei, J. Dong, J. Jia, Y. Huang, *Research*, 2019, 2019, 4049793.

- [138] Q. Wang, C. Peng, L. Du, H. Li, W. Zhang, J. Xie, H. Qi, Y. Li, L. Tian, Y. Huang, *Adv. Mater. Interfaces*, 2020, 7, 1901866.
- [139] J. Song, G. Li, D. Wang, W. Sun, J. Wu, Z. Lan, *Sol. RRL*, 2020, 4, 1900558.
- [140] K.-H. Jung, J.-Y. Seo, S. Lee, H. Shin, N.-G. Park, *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 24790–24803.
- [141] E. Aydin, M. De Bastiani, S. De Wolf, *Adv. Mater.*, 2019, 31, e1900428.
- [142] K. Wang, S. Olthof, W.S. Subhani, X. Jiang, Y. Cao, L. Duan, H. Wang, M. Du, S. (Frank) Liu, *Nano Energy*, 2020, 68, 104289.
- [143] M. Zheng, W. Xu, H.C. Yuan, J. Wu, *J. Alloys Compd.*, 2020, 823, 153730.
- [144] N. Aristidou, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchutchaval, M. Brown, L. Martinez, T. Rath, S.A. Haque, *Angew. Chemie. Int. Ed.*, 2015, 54, 8208–8212.
- [145] L. Calil, S. Kazim, M. Grätzel, S. Ahmad, *Angewandte Chemie*, 2016, 55, 14522–14545.
- [146] H.S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J.E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, *Sci. Rep.*, 2012, 1–7.
- [147] H.J. Snaith, M. Grätzel, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89, 262114.
- [148] M.M. Tavakoli, W. Tress, J.V. Milić, D. Kubicki, L. Emsley, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11, 3310–3320.
- [149] M. Saliba, T. Matsui, J.Y. Seo, K. Domanski, J.-P. Correa-Baena, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 1989–1997.
- [150] N.J. Jeon, H.G. Lee, Y.C. Kim, J. Seo, J.H. Noh, J. Lee, S.I. Seok, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 22, 7837–7840.
- [151] J.H. Heo, S.H. Im, J.H. Noh, T.N. Mandal, C.-S. Lim, J.A. Chang, Y.H. Lee, H.J. kim, A. Sarkar, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S.I. Seok, *Nat. Photonics*, 2013, 7, 486–491.
- [152] W.S. Yang, J.H. Noh, N.J. Jeon, Y.C. kim, S. Ryu, J. Seo, S.I. Seok, *Science*, 2015, 348, 1234–1237.
- [153] R. Ranjan, B. Usmani, S. Ranjan, H.C. Weerasinghe, A. Singh, A. Garg, R.K. Gupta, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2019, 202, 110130.
- [154] R.D. Chavan, P. Yadav, M.M. Tavakoli, D. Prochowicz, A. Nimbalkar, S.P. Bhoite, P.N. Bhosale, C.K. Hong, *Sustainable Energy Fuels*, 2020, 4, 843.
- [155] P. Qin, N. Tetreault, M.I. Dar, P. Gao, K.L. McCall, S.R. Rutter, S.D. Ogier, N.D. Forrest, J.S. Bissett, M.J. Simms, A.J. Page, R. Fisher, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, *Adv. Energy Mater.*, 2014, 5, 1400980.
- [156] K. Do, H. Choi, K. Lim, H. Jo, J.W. Cho, M.K. Nazeeruddin, J. Ko, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 10971–10974.
- [157] K. Rakstys, A. Abate, M.I. Dar, P. Gao, V. Jankauskas, G. Jacopin, E. Kamarauskas, S. Kazim, S. Ahmad, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 51, 16172–16178.
- [158] X. Liu, X. Ding, Y. Ren, Y. Yang, Y. Ding, X. Liu, A. Alsaedi, T. Hayat, J. Yao, S. Dai, *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6, 12912–12918.
- [159] F. Zhang, X. yang, M. Cheng, W. Wang, L. Sun, *Nano Energy*, 2016, 20, 108–116.
- [160] Y.H. Chiang, H.-H. Chou, W.-T. Cheng, Y.-R. Li, C.-Y. Yeh, P. Chen, *ACS Energy Lett.*, 2018, 3, 7, 1620–1626.
- [161] G. Li, K. Deng, Y. Dou, Y. Liao, D. Wang, J. Wu, Z. Lan, *Solar Energy*, 2019, 193, 111–117.
- [162] A. Baskir, S. Shukla, R. Bashir, R. Patidar, A. Bruno, D. Gupta, M.S. Satti, Z. Akhter, *Solar Energy*, 2020, 196, 367–378.
- [163] A. Fakharuddin, M. Vasilopoulou, A. Sultati, M.I. Haider, J. Briscoe, V. Fotopoulos, D. Di Girolamo, D. Davazoglou, A. Chroneos, A.R.b.M. Yusoff, A. Abate, L. Schmidt-Mende, M.K. Nazeeruddin, *Solar RRL*, 2021, 5, 2000555.
- [164] J.-W. Lee, D.-J. Seo, A.-N. Cho, N.-G. Park, *Adv. Mater.*, 2014, 26, 4991.
- [165] M.A. Haque, A.D. Sheikh, X. Guan, T. Wu, *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7, 1602803.
- [166] N. Timasi, S. Tafazoli, E. Nouri, M.R. Mohammadi, Y. Li, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2019, 18, 1228.
- [167] L. Zuo, S. Dong, N. De Marco, Y. Hsieh, S. Bae, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 15710.

- [168] X. Fang, Y. Wu, Y. Lu, Y. Sun, S. Zhang, J. Zhang, W. Zhang, N. Yuan, J. Ding, *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5, 842.
- [169] X. Fang, Y. Wu, Y. Lu, Y. Sun, S. Zhang, J. Zhang, W. Zhang, N. Yuan, J. Ding, *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5, 842.
- [170] J. Liu, C. Gao, X. He, Q. Ye, L. Ouyang, D. Zhuang, C. Liao, J. Mei, W. Lau, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 24008
- [171] J.-W. Lee, D.-H. Kim, H.-S. Kim, S.-W. Seo, S.M. Cho, N.-G. Park, *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5, 1501310.
- [172] M. Johnson, S.V. Baryshev, E. Thimsen, M. Manno, X. Zhang, I.V. Veryovkin, C. Leighton, E.S. Aydil, *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 1931.
- [173] J. Cao, S.X. Tao, P.A. Bobbert, C.-P. Wong, N. Zhao, *Adv. Mater.*, 2018, 30, 1707350.
- [174] Y. Wang, T. Zhang, M. Kan, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 12345.
- [175] D.M. Trots, S.V. Myagkota, *J. Phys. Chem. Solids*, 2008, 69, 2520.
- [176] P. Yadav, M.I. Dar, N. Arora, E.A. Alharbi, F. Giordano, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Mater.*, 2017, 29, 1701077.
- [177] C. Yi, J. Luo, S. Meloni, A. Boziki, N. Ashari-Astani, C. Grätzel, S.M. Zakeeruddin, U. Röhlißberger, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 656.
- [178] J.K. Nam, S.U. Chai, W. Cha, Y.J. Choi, W. Kim, M.S. Jung, J. Kwon, D. Kim, J.H. Park, *Nano Lett.*, 2017, 17, 2028.
- [179] T. Bu, X. Liu, Y. Zhou, J. Yi, X. Huang, L. Luo, J. Xiao, Z. Ku, Y. Peng, F. Huang, Y.-B. Cheng, J. Zhong, *Energy Environ. Sci.*, 2017, 10, 2509.
- [180] T.J. Jacobsson, J.-P. Correa-Baena, E.H. Anaraki, B. Philippe, S.D. Stranks, M.E.F. Bouduban, W. Tress, K. Schenk, J. Teuscher, J.-E. Moser, H. Rensmo, A. Hagfeldt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 10331.
- [181] V. Kumar, J. Barbe, W. L. Schmidt, K. Tsevas, B. Ozkan, C.M. Handley, C.L. Freeman, D.C. Sinclair, I.M. Reaney, W.C. Tsoi, A. Dunbar, C. Rodenburg, *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 23578.
- [182] Y. Luo, S. Aharon, M. Stuckelberger, E. Magaña, B. Lai, M.I. Bertoni, L. Etgar, D.P. Fenning, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28, 1706995.
- [183] Q. Ma, S. Huang, S. Chen, M. Zhang, C.F.J. Lau, M.N. Lockrey, H.K. Mulmudi, Y. Shan, J. Yao, J. Zheng, X. Deng, K. Catchpole, M.A. Green, A.W.Y. Ho-Baillie, *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 19642.
- [184] Q. Chen, H. Zhou, T.-B. Song, S. Luo, Z. Hong, H.-S. Duan, L. Dou, Y. Liu, Y. Yang, *Nano Lett.*, 2014, 14, 4158.
- [185] L. Wang, C. McCleese, A. Kovalsky, Y. Zhao, C. Burda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 12205.
- [186] J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, Y. Tateyama, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 2903.
- [187] A. Buin, P. Pietsch, J. Xu, O. Voznyy, A.H. Ip, R. Comin, E.H. Sargent, *Nano Lett.*, 2014, 14, 6281.
- [188] Z. Song, S.C. Watthage, A.B. Phillips, B.L. Tompkins, R.J. Ellingson, M.J. Heben, *Chem. Mater.*, 2015, 27, 4612.
- [189] H. Choi, J. Jeong, H.B. Kim, S. Kim, B. Walker, G.H. Kim, J.Y. Kim, *Nano Energy*, 2014, 7, 80.
- [190] Z. Li, M. Yang, J.-S. Park, S.-H. Wei, J.J. Berry, K. Zhu, *Chem. Mater.*, 2016, 28, 284.
- [191] Z. Xu, L.g Zeng, J. Hu, Z. Wang, P. Zhang, C.J. Brabec, K. Forberich, Y. Mai, F. Guo, *Nano Energy*, 2022, 91, 106658.
- [192] N.J. Jeon, J.H. Noh, Y.C. Kim, W.S. Yang, S. Ryu, S. Il Seok, *Nat. Mater.*, 2014, 13, 897–903.
- [193] L. Chao, T. Niu, W. Gao, C. Ran, L. Song, Y. Chen, W. Huang, *Adv. Mater.*, 2021, 33, 2005410.
- [194] F. Matteocci, S. Razza, F. Di Giacomo, S. Casaluci, G. Mincuzzi, T.M. Brown, A. D’Epifanio, S. Licoccia, A. Di Carlo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 3918.
- [195] S. Razza, F. Di Giacomo, F. Matteocci, L. Cina, A. L. Palma, S. Casaluci, P. Cameron, A. D’epifanio, S. Licoccia, A. Reale, *J. Power Sources*, 2015, 277, 286.
- [196] J. Seo, S. Park, Y.C. Kim, N.J. Jeon, J.H. Noh, S.C. Yoon, S.I. Seok, *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 2642.

- [197] J.H. Heo, H.J. Han, D. Kim, T.K. Ahn, S.H. Im, *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 1602.
- [198] A. Priyadarshi, L.J. Haur, P. Murray, D. Fu, S. Kulkarni, G. Xing, T.C. Sum, N. Mathews, S.G. Mhaisalkar, *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 3687.
- [199] Y. Wang, T. Wu, J. Barbaud, W. Kong, D. Cui, H. Chen, X. Yang, L. Han, *Science*, 2019, 365, 687–691.
- [200] Y. Hu, S. Si, A. Mei, Y. Rong, H. Liu, X. Li, H. Han, *Solar RRL*, 2017, 1, 1600019.
- [201] K. Inzani, M. Nematollahi, F. Vullum-Bruer, T. Grande, T.W. Reenaas, S.M. Selbach, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 9232–9245.
- [202] J. Tirado, M. Vásquez-Montoya, C. Roldán-Carmona, M. Ralaiarisoa, N. Koch, M.K. Nazeeruddin, F. Jaramillo, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, 2, 4890–4899.
- [203] H. Guo, X. Huang, B. Pu, J. Yang, H. Chen, Y. Zhou, J. Yang, Y. Li, Z. Wang, X. Niu, *RSC Adv.*, 2017, 7, 50410–50419.
- [204] R. Cheacharoen, N. Rolston, D. Harwood, K.A. Bush, R.H. Dauskardt, M.D. Mc Gehee, *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11, 144–150.
- [205] A. Extance, *Nature*, 2019, 570, 429–432.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Mohammad KHAJA NAZEERUDDIN – *Group for Molecular Engineering of Functional Materials, Institute of Chemical Sciences and Engineering, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL).*

Maria VASILOPOULOU – *Institute of Nanoscience and Nanotechnology, National Centre for Scientific Research Demokritos.*

Научная статья

УДК 621.515

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29103>



Ю.Б. Галеркин, А.А. Дроздов, Л.Н. Маренина,
М. Сахранавард, О.А. Соловьёва ✉

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

✉ Solovyeva.OA@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ ВТУЛОЧНОГО ОТНОШЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ И КИНЕМАТИКУ ПОТОКА СВЕРХЗВУКОВОЙ СТУПЕНИ ОСЕВОГО КОМПРЕССОРА

Аннотация. Совершенствованию методов газодинамического проектирования осевых компрессоров уделяется большое внимание. Расчетному анализу подвергнуты варианты сверхзвуковой ступени осевого компрессора с разным втулочным отношением и предварительной закруткой потока. У всех исследованных вариантов задавался одинаковый массовый расход, условный коэффициент расхода и выходной угол лопаток на расчетном втулочном диаметре. Анализ выполнен по программе первичного проектирования, разработанной в Политехническом университете в квазитрехмерной постановке. В графическом виде представлены количественные результаты влияния втулочного отношения и закрутки потока на КПД, коэффициент напора и отношение давлений ступени. Анализ структуры потока и треугольников скоростей объясняет причины, по которым меняется КПД и коэффициент напора. Зависимости КПД и коэффициента напора от втулочного отношения и закрутки потока аппроксимированы системой алгебраических уравнений.

Ключевые слова: осевой компрессор, рабочее колесо, втулочное отношение, коэффициент теоретического напора, радиальное равновесие, закрутка потока.

Благодарности: Расчеты проводились с использованием суперкомпьютерного центра «Политехнический» СПбПУ. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00200, <https://rscf.ru/project/23-29-00200/>

Для цитирования:

Галеркин Ю.Б., Дроздов А.А., Маренина Л.Н. и др. Влияние втулочного отношения на параметры и кинематику потока сверхзвуковой ступени осевого компрессора // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 1. С. 80–95. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29103>

Research article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29103>

*Yu.B. Galerkin, A.A. Drozdov, L.N. Marenina,
M. Sahranavard, O.A. Solovyeva* ✉

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
St. Petersburg, Russia

✉ Solovyeva.OA@yandex.ru

INFLUENCE OF HUB RATIO ON THE PARAMETERS AND KINEMATICS OF THE FLOW IN AN AXIAL COMPRESSOR SUPERSONIC STAGE

Abstract. Much attention is paid to improving the methods of gas-dynamic design of axial compressors. Variants of the supersonic stage of an axial compressor with different hub ratios and pre-swirling of the flow were subjected to computational analysis. All variants have the same mass flow rate, flow coefficient and outlet angles of the blades at the hub diameter. The analysis was carried out according to the program of primary design in a quasi-three-dimensional setting. The graphical representation shows the quantitative results of the influence of the hub ratio and of the flow swirl on the efficiency, the loading factor and the pressure ratio of the stage. An analysis of the flow structure and velocity triangles explains the reasons for the change in efficiency and loading factor. The dependences of the efficiency and the loading factor on the hub ratio and flow swirl are approximated by a system of algebraic equations.

Keywords: axial compressor, impeller, hub ratio, loading factor, radial equilibrium, flow swirl.

Acknowledgements: The calculations were carried out using Super Computer Center “Polytechnic” of Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University. The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-29-00200, <https://rscf.ru/project/23-29-00200/>

Citation:

Yu.B. Galerkin, A.A. Drozdov, L.N. Marenina, etc., Influence of hub ratio on the parameters and kinematics of the flow in an axial compressor supersonic stage, *Global Energy*, 29 (01) (2023) 80–95, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29103>

Введение. Осевые компрессоры со сверхзвуковыми ступенями находят все более широкое применение в авиационных газовых турбинах, газотурбинных двигателях для привода газоперекачивающих агрегатов и газовых турбин парогазовых электростанций. Большое количество геометрических размеров и газодинамических параметров проектирования, оказывающих влияние на характеристики осевой компрессорной ступени делают сложным и неоднозначным процесс ее оптимального проектирования. В зависимости от поставленных целей может быть достигнут либо максимальный КПД ступени, либо максимальное отношение давлений в ней. Для решения этих вопросов применяются различные методики и подходы.

Совершенствованию методов газодинамического проектирования осевых компрессоров уделяется большое внимание. Обзор зарубежных литературных источников, например, [1–10] показал первостепенный интерес к применению вычислительной газодинамики (CFD). Судя по публикациям, достигнуты большие успехи в моделировании характеристик и в оптимизации лопаточных аппаратов. Одновременно указывается на значительные затраты на выполнение таких работ. В [11] представлено моделирование характеристик известного тестового объекта Rotor 37 по методике, рекомендованной компанией NUMECA. Решение оказалось возможным только при физически неоправданном задании начальных условий и показало невысокую точ-

ность моделирования. Очевидно, что применение CFD требует значительных усилий, квалификации и затрат. Применение CFD рационально на заключительной стадии проекта.

Широкое распространение находят различные одномерные, двумерные и квазитрехмерные программы инженерного расчета и проектирования. Одна из таких программ, разработанная в СПбПУ, была применена для проведения исследований и описана ниже.

Цель исследования – провести систематическое исследование влияния двух важных параметров проектирования (закрутки потока и втулочного отношения) на КПД, коэффициент напора, отношение давлений, составляющие потерь напора, размеры типичной первой ступени сверхзвукового осевого компрессора и выработать рекомендации по выбору значений этих параметров, позволяющие проектировщикам достигнуть либо максимального КПД ступени, либо максимальной степени сжатия.

Методы и материалы

Первичному проектированию осевых компрессоров посвящено значительное количество публикаций компрессорщиков СПбПУ [12–14]. В основе разработанных ПК-программ – математическая модель российского ученого А. Комарова, основанная на аэродинамических испытаниях дозвуковых плоских решеток. Идентификация и верификация по данным испытания 26 многоступенчатых осевых компрессоров (ОК) Невского машиностроительного завода и Уральского турбомоторного завода дала положительные результаты [15].

Алгоритм программы, использованной в данном проекте, дополнен известными уравнениями для расчета скачков уплотнения в сверхзвуковых ступенях [16] и эмпирическими коэффициентами. Для проведения исследования в алгоритме ПК – программы первичного расчёта был отработан процесс расчета радиального равновесия. При классическом подходе [17] условие радиального равновесия обеспечивается выбором того или иного закона изменения по радиусу закрутки потока $c_u r^m = \text{const}$ и расчетом $c_z = f(r)$ по полуэмпирическим формулам¹. За расчетный выбирают среднеарифметический или среднеквадратичный радиус. В сверхзвуковых ступенях это не работает. Расчёт делается в квазитрехмерной постановке на ряде осесимметричных поверхностей тока (ОПТ). Расчет начинается на втулочной ОПТ. На 40 осесимметричных поверхностях тока в каждом из контрольных сечений программы предоставляется информация о кинематике потока, полных и статических параметрах газа, коэффициентах потерь и потере КПД, теоретическом и потерянном напоре. Математическая модель (ММ) рассчитывает потери напора как сумму профильных, ограничивающих и вторичных потерь с поправкой на влияние критериев подобия Маха и Рейнольдса, плюс волновые потери в скачках уплотнения. Расчет оптимального угла атаки и угла отставания дает информацию о лопаточных углах, достаточную для построения твердотельной модели. Сверхзвуковая часть математической модели идентифицирована по результатам испытания тестового Rotor-37 [11]. Примеры точности расчета: $\text{КПД}_{\text{расч}} / \text{КПД}_{\text{ММ}} = 0,856/0,857$, отношение давлений 2,056/2,055, и т. д. Расчет параметров потока по высоте лопаток по ММ оказался более точным, чем по CFD-расчету.

Объект расчетного исследования – первая ступень сверхзвукового ОК. Цель применения сверхзвуковых ступеней вместо более простых и эффективных дозвуковых – при заданном расходе уменьшить наружный диаметр проточной части и уменьшить количество ступеней компрессора. Обе задачи достигаются повышением окружной скорости. Для исследуемой ступени окружная скорость принята равной 448,5 м/с (скоростной коэффициент при работе на воздухе

$$\lambda_u = \frac{u_2}{\sqrt{\frac{2k}{k+1} RT_H^*}} = 1,445$$

длительным сроком службы.

Второй способ уменьшить количество ступеней – повышение коэффициента теоретического напора. При расчётном исследовании принято условие – у всех сопоставляемых ступеней выходной угол лопаток у втулки $\beta_{л2вт} = 90^\circ$. По мнению специалистов, при большем лопаточном угле «перезакрученность» лопатки по высоте может вызвать неприемлемые напряжения в поле центробежных сил. Аэродинамические последствия угла $\beta_{л2} > 90^\circ$ тоже неблагоприятны. Таким образом, условие $\beta_{л2} = 90^\circ$ придает объекту исследования максимальный коэффициент напора с учетом ограничения этого параметра. Для обеспечения потенциальности потока на выходе из ступени – равенство полного давления по радиусу в сечении 3 – подбирается соответствующий закон изменения теоретического напора по высоте лопатки. Когда на больших радиусах превалируют потери напора от высоких скоростных коэффициентов, напор приходилось увеличивать по сравнению с напором на расчётном радиусе. Проблема высоконапорных ступеней – большие углы поворота потока в корневых сечениях лопаток. У ступеней, где превалируют потери напора у втулки, теоретический напор по высоте приходилось уменьшать.

Наибольшее влияние на радиальные размеры ступени оказывает втулочное отношение. Чем меньше относительный диаметр втулки, тем меньше диаметр РК, нужный для заданного расхода компрессора. Но окружная скорость на расчетном радиусе при малом втулочном отношении меньше, поэтому меньше теоретический напор. У ступеней с меньшим втулочным отношением больше расход и меньше отношение давлений. Помимо проблемы расход/напор ролью коэффициента полезного действия тоже нельзя пренебрегать.

Введение положительной закрутки на входе в рабочее колесо повышает КПД дозвуковых ступеней за счет уменьшения кинетической энергии потока на входе в РК. В сверхзвуковых ступенях дополнительный положительный эффект получается от уменьшения волновых потерь в скачках уплотнения и уменьшения негативного воздействия скачков уплотнения на отрыв пограничного слоя. Для ступеней с разными втулочными отношениями предпринято исследование влияния предварительной закрутки.

По требованиям компоновки двигателя, наружный диаметр проточной части может уменьшаться от первой к последующим ступеням, или оставаться постоянным. Исследуемые ступени не связаны с конкретной конструкцией, поэтому принято условие постоянства наружного диаметра. Если наружный диаметр РК на выходе меньше, чем на входе, то меньше и втулочный диаметр на выходе из РК, меньше окружная скорость и меньше теоретический напор. Исследованные ступени – наиболее высоконапорные при принятых условиях. Соотношение проходных сечений 1 (вход в РК), 2 (выход из РК – вход в НА) определялось из условия одинаковости меридиональных скоростей в сечениях 1 и 2, что соответствует рекомендациям.

Результаты

На рис. 1 сопоставлены параметры ступеней с разным втулочным отношением. Сопоставлены диаметры рабочих колес, условные коэффициенты расхода $\Phi = \frac{\dot{m}}{\rho_n^* \frac{\pi}{4} D_2^2 u_2}$ ($\varphi_{1н} = 0,54$) и

обороты ступени. Диаметр и обороты представлены в безразмерном виде $D_{1н}/D_{1н(вт\text{улка } 0,728)}$ и $n/n_{(вт\text{улка } 0,728)}$.

Уменьшение втулочного отношения увеличивает удельную производительность – коэффициент расхода Φ – с 0,1170 до 0,2092, т.е. на 78,8%. В результате диаметр рабочего колеса уменьшается на 25%, и в обратной пропорции увеличиваются обороты, необходимые для выбранной окружной скорости.

Ступени с простейшей схемой – без входного направляющего аппарата и закрутки потока на входе в РК – исследовались при втулочных отношениях 0,40 – 0,728. На рис. 2 показаны

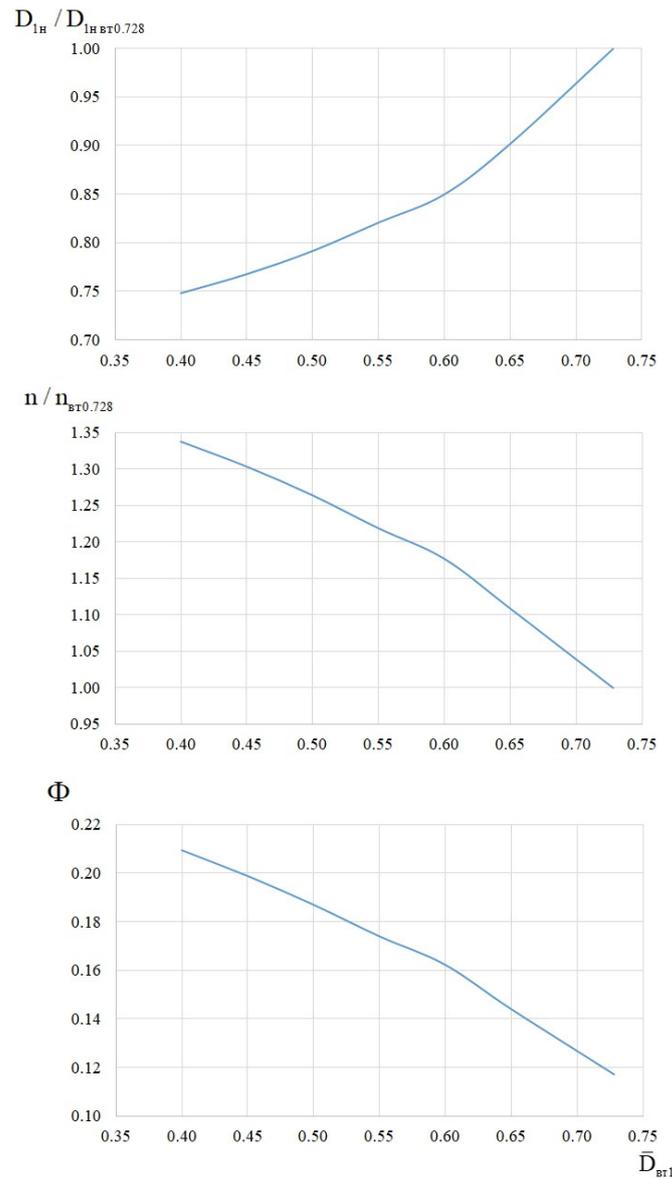


Рис. 1. Влияние втулочного отношения на диаметр РК, коэффициент расхода и обороты ступени с $\varphi_{1H} = 0,54$

Fig. 1. Influence of the hub ratio on the diameter of the valve body, the flow coefficient and the stage revolutions with $\varphi_{1s} = 0.54$

некоторые параметры ступеней с втулочным отношением 0,40 – 0,728 без закрутки потока на входе.

Скоростной коэффициент на периферии лопаток у всех ступеней равен $\lambda_{wh} = \frac{w_{1H}}{\sqrt{\frac{2k}{k+1} R \tilde{T}_{1H}^*}} = 1,40$

(\tilde{T}_{1H}^* – полная температура в относительном движении). У втулки скоростной коэффициент увеличивается от 0,924 при втулочном отношении 0,40, до 1,19 при втулочном отношении 0,728. При наименьшем втулочном отношении КПД равен 0,868, при наибольшем уменьшается до 0,845. Отрицательное влияние на КПД оказывает сильная изогнутость корневых профилей лопаток РК и НА: 54 и 78 градусов при втулочном отношении 0,728, и 37 и 49 градусов при втулочном отношении

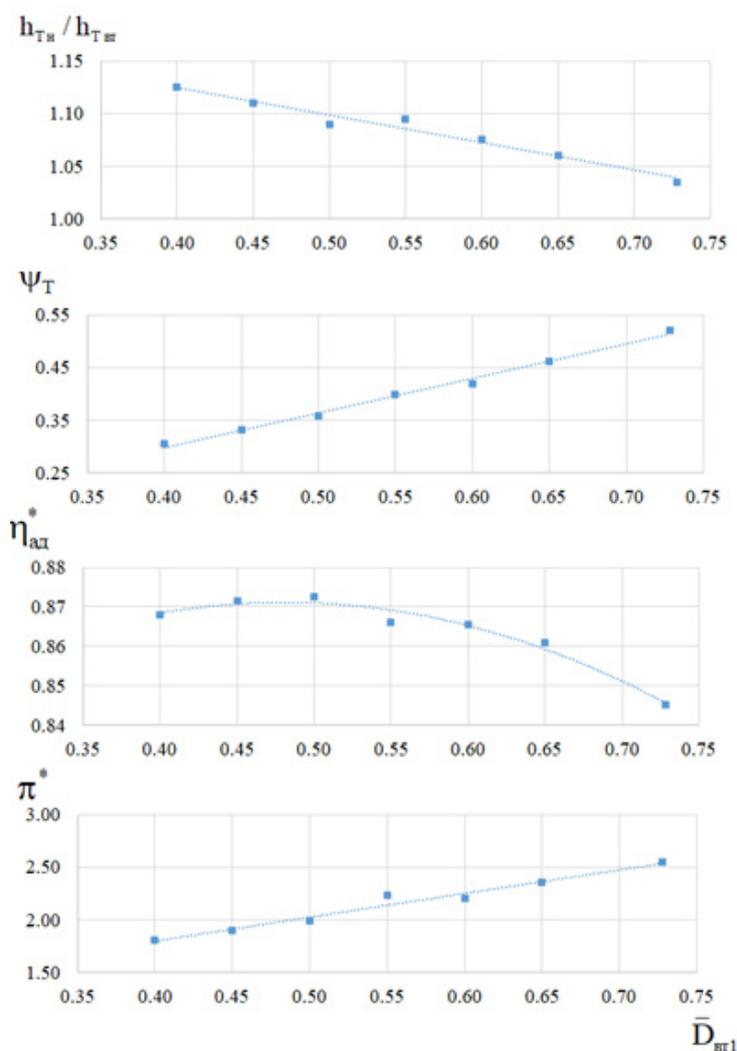


Рис. 2. Некоторые параметры ступеней с втулочным отношением 0,40 – 0,728 без закрутки потока на входе ($D_{hub} = \text{const}$, $\varphi_{in} = 0,54$)

Fig. 2. Some parameters of stages with hub ratio 0.40 – 0.728 without flow swirling at the inlet ($D_{hub} = \text{const}$, $\varphi_{is} = 0,54$)

0,40. Но зато при большей втулке коэффициент напора равен 0,52 и отношение давлений 2,54 – против коэффициента напора 0,30 и отношения давлений 1,80 при втулочном отношении 0,40.

В основной части расчетного исследования изучены параметры ступеней с втулочными отношениями 0,4, 0,45, 0,50, 0,55, 0,60 и 0,65. Сопоставлены параметры ступеней без закрутки потока на входе и с максимально возможной относительной закруткой c_{u1n}/u_2 . При меньших втулочных отношениях радиальное равновесие не выполняется при относительной закрутке больше 0,25, при больших втулочных отношениях – при 0,28.

Расчеты показали, что при постоянной закрутке по радиусу $c_{u1}(r) = \text{const}$ КПД повышается, но сильно уменьшается коэффициент напора, равный по основному уравнению турбомашин $h_T = c_{u2}u_2 - c_{u1}u_1$. Более эффективным оказалось применять закрутку потока, линейно уменьшающуюся от максимальной величины c_{u1n}/u_n на наружном радиусе до нуля у втулки. При втулочных отношениях 0,40 – 0,65 сопоставлены варианты с c_{u1n}/u_n с шагом 0,00223.

Поскольку расчетный радиус втулочный, то при нулевой закрутке на расчетном радиусе можно было ожидать, что коэффициент напора не будет зависеть от закрутки на периферии c_{u1n}/u_n . Это ожидание не оправдалось. Градиент давления по высоте лопаток разный при раз-

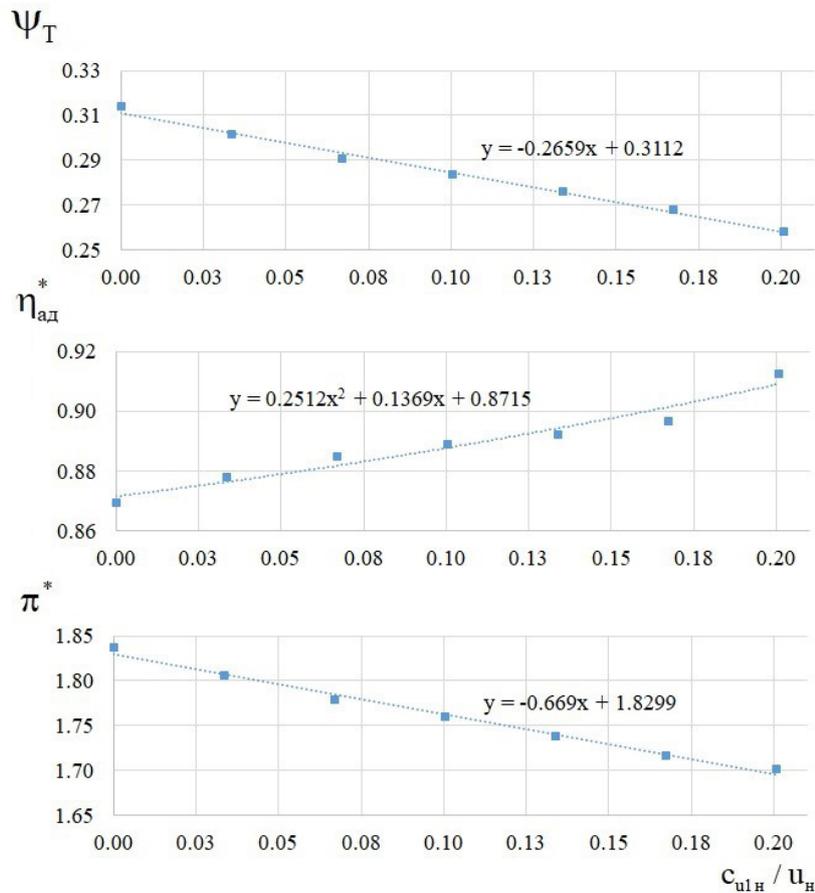


Рис. 3. Коэффициент напора, КПД, отношение давлений ступеней с втулочным отношением $\bar{D}_{врт1} = 0,40$ с разной закруткой на входе

Fig. 3. Efficiency, loading factor, pressure ratio of stages with hub ratio $\bar{D}_{hub1} = 0.40$ with different inlet swirl

ных c_{u1n} / u_n , и это перестраивает треугольник скоростей у втулки, уменьшая окружную составляющую скорости на выходе из рабочего колеса. На рис. 3 и 4 в графическом виде представлены коэффициент теоретического напора, КПД и отношение давлений при разной закрутке c_{u1n} / u_n . На рисунках представлены ступени с минимальным и максимальным втулочным отношением 0,40 и 0,65.

При всех втулочных отношениях коэффициент теоретического напора практически линейно уменьшается при увеличении закрутки c_{u1n} / u_n . При увеличении c_{u1n} / u_n от нуля до максимальной 0,25 – 0,28 (при большей закрутке невозможно выполнить условие радиального равновесия) коэффициент теоретического напора снижается на заметную величину 16 – 18%. Заметно снижается и отношение давлений. Например, при втулочном отношении 0,55 ступень без закрутки развивает отношение давлений 2,11, а при максимальной закрутке 0,27 – только 1,953.

При увеличении c_{u1n} / u_n КПД монотонно растет. При втулочном отношении 0,40, например, КПД возрастает от 0,87 до 0,897. При этом втулочном отношении у ступеней без закрутки коэффициент теоретического напора 0,32, с максимальной закруткой – 0,27, соответствующие отношения давлений – 1,85 и 1,72.

При втулочном отношении 0,65 у ступеней без закрутки коэффициент теоретического напора 0,46, с закруткой – 0,38, соответствующие отношения давлений – 2,35 и 2,10.

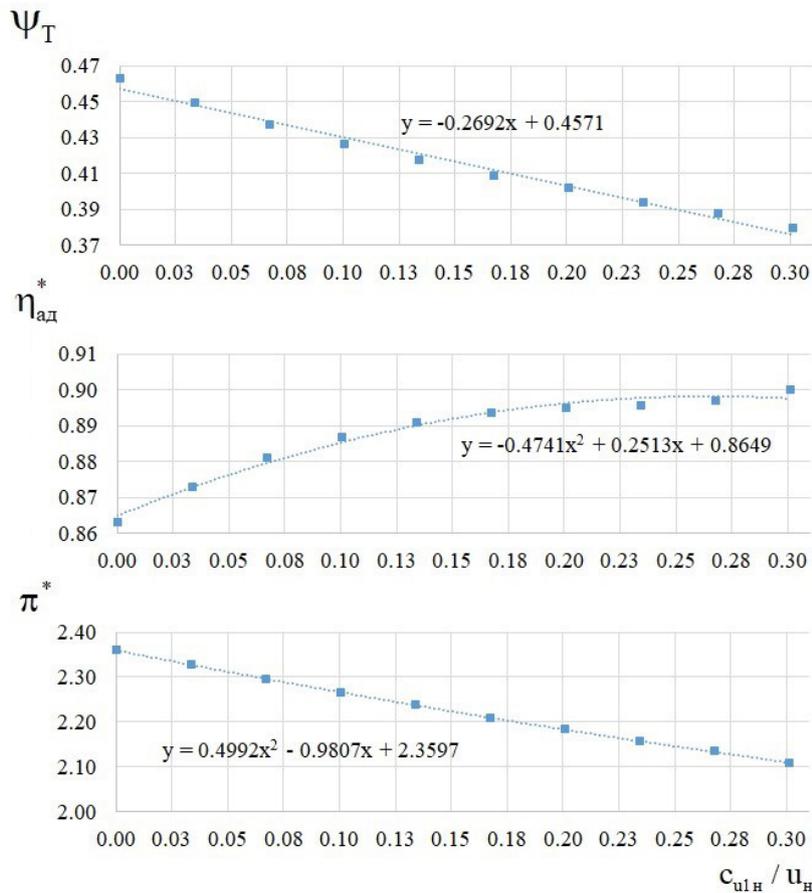


Рис. 4. КПД, коэффициент напора, отношение давлений ступеней с втулочным отношением $\bar{D}_{вг1} = 0,65$ с разной закруткой на входе

Fig. 4. Efficiency, loading factor, pressure ratio of stages with hub ratio $\bar{D}_{hub1} = 0.65$ with different inlet swirl

Обсуждение

Объяснение снижения напора при нулевой закрутке у втулки и положительной закрутке выше по радиусу демонстрирует структура и кинематика потока в контрольных сечениях 1 и 2.

На рис. 5 показано, как введение закрутки на входе в РК перестраивает структуру потока в контрольных сечениях. В качестве примера для сопоставления выбраны ступени с втулочным отношением 0,40 без закрутки и с тем же втулочным отношением с максимальной закруткой на периферии 100 м/с, линейно уменьшающейся до 0 у втулки.

В обоих случаях происходит закономерное повышение давления по радиусу в соответствии с условием радиального равновесия $\frac{\partial p}{\partial r} = \rho \frac{c_u^2}{r}$. Но при отсутствии закрутки повышение давления значительно больше. Это соответствует качественным результатам теории гомогенной ступени [17]: – при отрицательной закрутке степень реактивности $\Omega = 1$, при отсутствии закрутки $\Omega = 0,7$, при положительной закрутке $\Omega = 0,5^2$. То есть, при алгебраическом увеличении закрутки повышение статического давления уменьшается в рабочем колесе и повышается в направляющем аппарате. На рис. 6 показаны составляющие абсолютной скорости на выходе из РК – входе в НА.

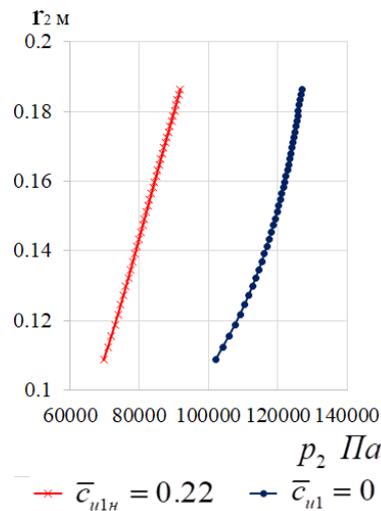


Рис. 5. Изменение статического давления по радиусу на выходе из рабочего колеса при наличии и отсутствии закрутки на входе

Fig. 5. Change in static pressure along the radius at the outlet of the impeller with and without swirling at the inlet

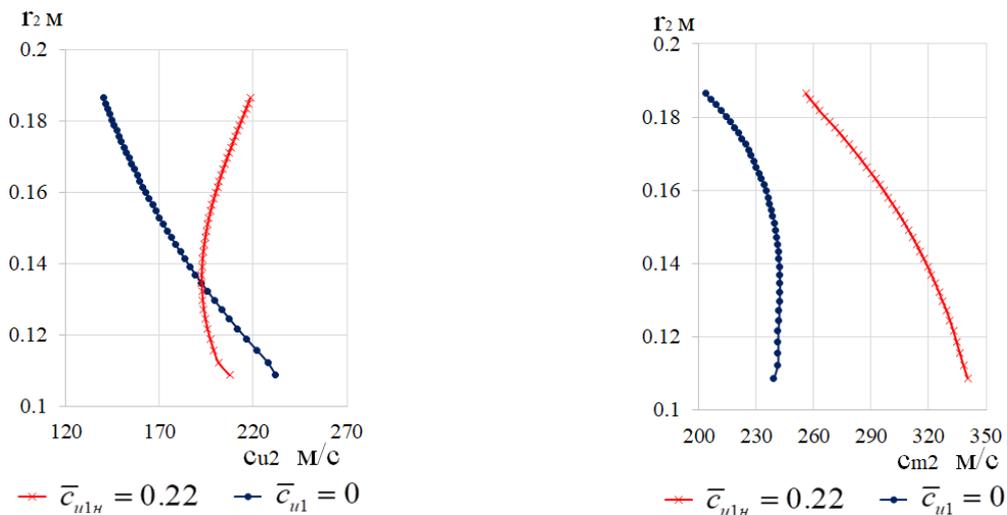


Рис. 6. Изменение составляющих абсолютной скорости по радиусу на выходе из рабочего колеса при наличии и отсутствии закрутки на входе

Fig. 6. Variation of absolute velocity components along the radius at the outlet of the impeller in the presence and absence of swirling at the inlet

При наличии закрутки обе составляющие скорости больше, если на входе в рабочее колесо есть закрутка. Только вблизи втулки окружная составляющая меньше при наличии закрутки. Втулочный радиус – расчетный, поэтому меньшая закрутка здесь определяет уменьшение напора при наличии закрутки, хотя формально у втулки закрутка отсутствует у обоих рабочих колес. Уменьшение $c_{u2вт}$ при закрутке на периферии происходит потому, что в этом случае больше величина $c_{m2вт}$. Сопоставление треугольников скоростей на рис. 7 наглядно это демонстрирует.

Рис. 7 наглядно демонстрирует причину пониженного напора при наличии закрутки, хотя она имеет место только на периферии. Расходная скорость больше – окружная составляющая меньше: $c_{u2вт} = u_{2вт} - c_{m2вт} \operatorname{ctg} \beta_{2вт}$.

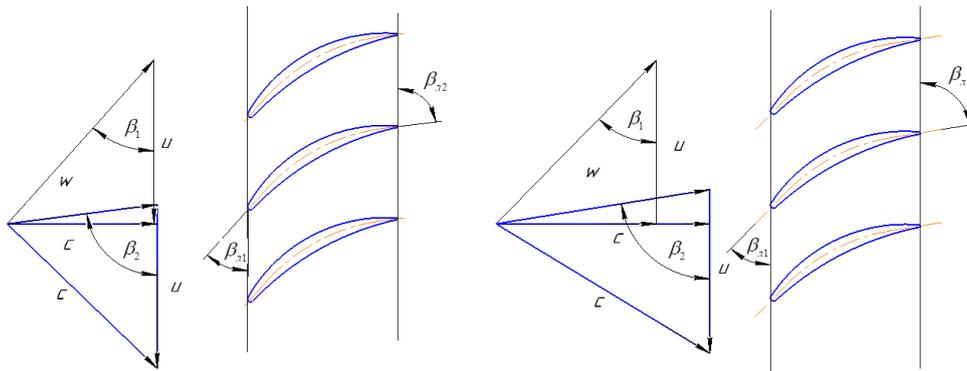


Рис. 7. Треугольники скоростей у втулки Входной треугольник – тонкие линии.
Выходной треугольник – толстые линии. Слева $\bar{c}_{u1h} = 0$. Справа $\bar{c}_{u1h} = 0,22$

Fig. 7. Velocity triangles at the hub Input triangle – thin lines.
Output triangle – thick lines. Left $\bar{c}_{u1s} = 0$. Right $\bar{c}_{u1s} = 0.22$

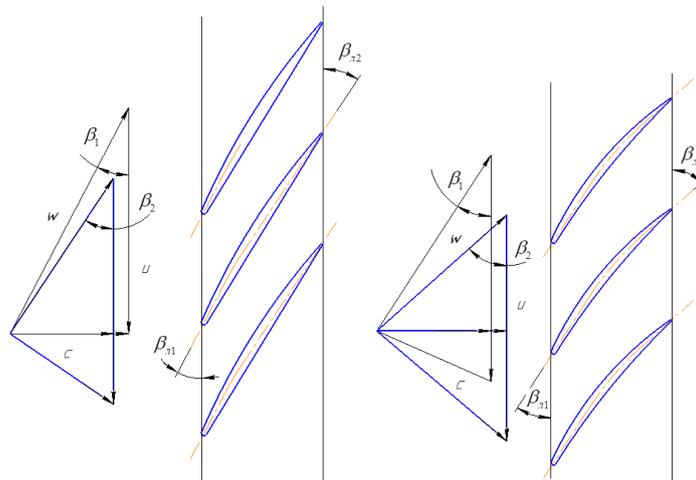


Рис. 8. Треугольники скоростей на периферии. Входной треугольник – тонкие линии.
Выходной треугольник – толстые линии. Слева $\bar{c}_{u1pr} = 0$. Справа $\bar{c}_{u1pr} = 0,22$

Fig. 8. Velocity triangles on the periphery. The input triangle is thin lines.
Output triangle – thick lines. Left $\bar{c}_{u1hub} = 0$. Right $\bar{c}_{u1hub} = 0.22$

Треугольники скоростей на рис. 8 показывают, как наличие закрутки на периферии уменьшает относительную скорость на входе в РК, чем и объясняется повышение КПД ступени.

Хотя при отсутствии закрутки скорость на входе в направляющий аппарат меньше, но угол поворота потока в этом случае очень большой. Это увеличивает потерю КПД в этом элементе проточной части.

Показанные выше в графическом виде результаты расчетного исследования КПД и коэффициента напора могут быть описаны аналитически. Аппроксимация результатов расчетного исследования выполнена следующим образом. На рис. 9 параметры ступеней представлены в виде зависимости от втулочного отношения. Безразмерная закрутка c_{u1h}/u_h выполняет функцию параметра.

Максимальный КПД, равный 0,905, отношение давлений 1,90 соответствует втулочному отношению 0,53. У ступеней без закрутки максимальный КПД при втулочном отношении 0,50 чуть больше 0,87, отношение давлений 2,0.

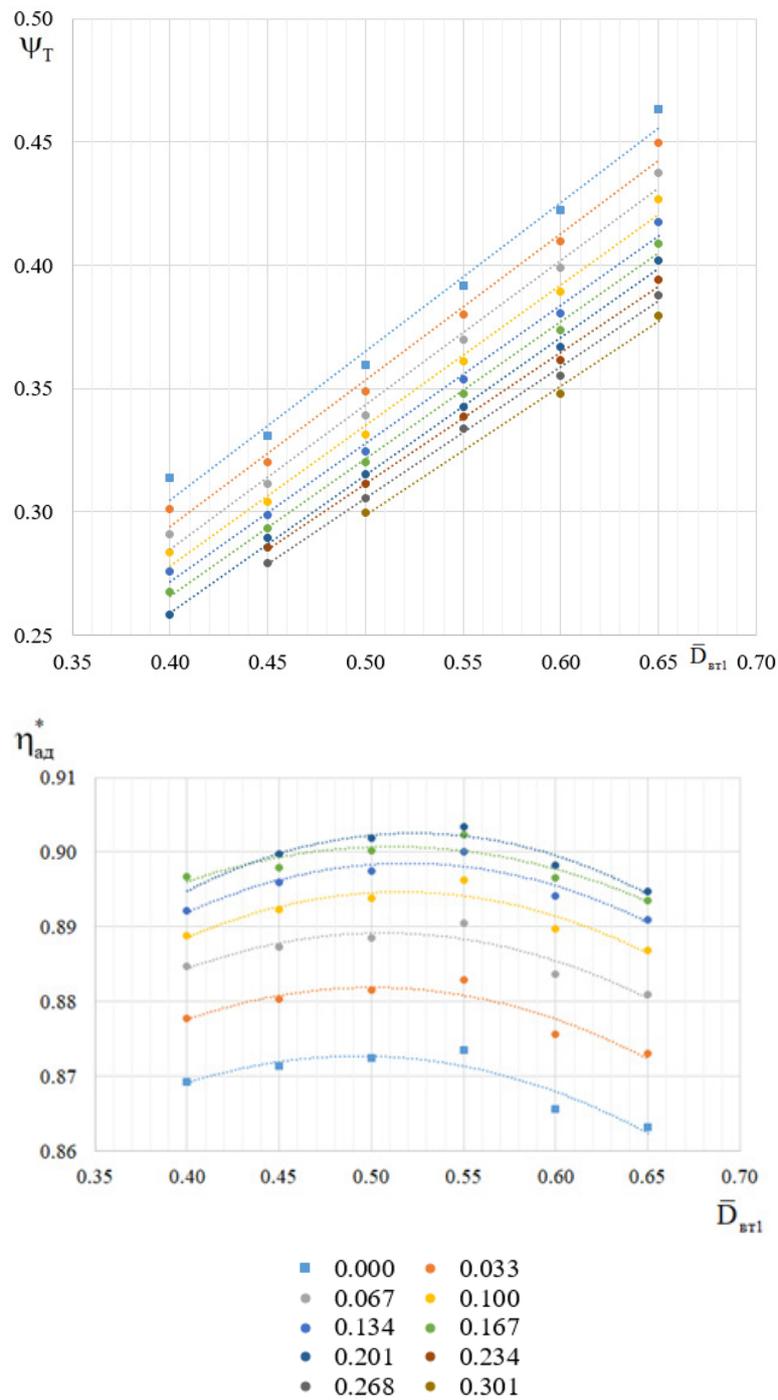
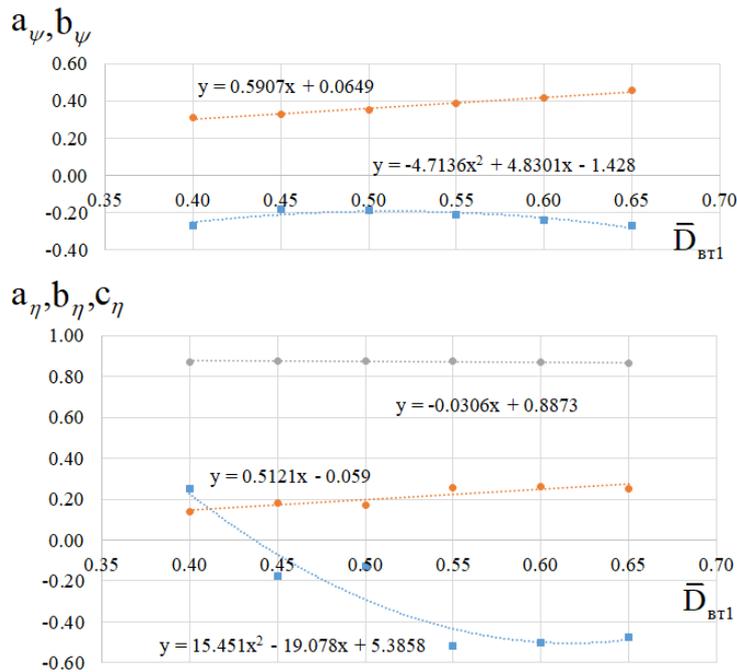


Рис. 9. Коэффициент напора и КПД ступеней с втулочным отношением $\bar{D}_{вр1} = 0.40 - 0.65$ и безразмерной закруткой $c_{u1n}/u_n = 0 - 0,28$
 Fig. 9. Loading factor and efficiency of stages with hub ratio $\bar{D}_{hub1} = 0.40 - 0.65$ and dimensionless swirl $c_{u1s}/u_s = 0 - 0.28$

Функции $\psi_T, \eta_{ад} = f(\bar{D}_{вр}, c_{u1n}/u_n)$ аппроксимированы линейной и квадратичной зависимостями:

$$\psi_T = a_T (c_{u1n}/u_n) + b_T, \tag{1}$$

Рис. 10. Коэффициенты a , b , c , в зависимости от втулочного отношенияFig. 10. Coefficients a , b , c , depending on the hub ratio

$$\eta = a_{\eta} (c_{u1H} / u_H)^2 + b_{\eta} (c_{u1H} / u_H) + c_{\eta}. \quad (2)$$

Коэффициенты a , b , c , в свою очередь, представлены в зависимости от втулочного отношения и показаны на рис. 10.

Коэффициенты a , b , c , аппроксимированы линейными и квадратичными зависимостями:

$$a_{\eta} = 15,451\bar{D}_{BT}^2 - 19,078\bar{D}_{BT} + 5,3858, \quad (3)$$

$$b_{\eta} = 0,5121\bar{D}_{BT} - 0,059, \quad (4)$$

$$c_{\eta} = -0,0306\bar{D}_{BT} + 0,8873, \quad (5)$$

$$a_{\psi} = -4,7136\bar{D}_{BT}^2 + 4,8301\bar{D}_{BT} - 1,428, \quad (6)$$

$$b_{\psi} = 0,5907\bar{D}_{BT} + 0,0649. \quad (7)$$

Соответствующее отношение давлений рассчитывается по уравнению:

$$\pi^* = \left(1 + 2 \frac{k-1}{k+1} \lambda_u^2 \psi_T \eta_{ад}^* \right)^{\frac{k}{k-1}}. \quad (8)$$

По уравнениям (1–9) проектировщик может оценить КПД и коэффициент напора ступени с интересующими его втулочным отношением и безразмерной закруткой. Представленная си-

стема уравнений предложена на основе расчетного исследования ступеней с $\lambda_u = 1,445$, $\varphi_{1H} = 0,54$, $\bar{D}_{вт} = 0,40 - 0,65$, $c_{u1H}/u_H = 0 - 0,3$ при $c_{u1вт}/u_H = 0$.

Заключение

Расчетное исследование сверхзвуковых ступеней с современным уровнем окружной скорости порядка 450 м/с позволяет обратить внимание проектировщиков на следующие особенности проектирования и возможности ступеней:

- большой объем расчетов ступеней с разными параметрами подтвердил целесообразность начала квазитрехмерного расчета от корня лопатки. Здесь имеет место максимальный угол изогнутости лопаток, определяющий величину потерь напора. Расчетное исследование сделано при одинаковом для всех вариантов условии равенства угла лопаток РК девяноста градусам в корневом сечении. При другом расчетном радиусе максимальный угол изогнутости лопаток трудно контролировать. Расчет радиального направления также проще начинать от корневого сечения;

- не описанным в известной литературе фактом явилось сильное влияние закрутки потока на периферии на коэффициент напора у втулки, хотя закрутка потока принималась здесь равной нулю;

- при умеренном коэффициенте расхода 0,537 в ступенях без закрутки скоростной коэффициент на периферии лопаток РК достигает значительной величины 1,403. Это ограничивает возможность получения высокого КПД, но обеспечивает максимально возможные коэффициенты теоретического напора и КПД;

- в диапазоне втулочных отношений 0,40 – 0,728 ступени без предварительной закрутки развивают отношение давлений 1,8 – 2,5, при коэффициенте теоретического напора 0,3 – 0,53 и КПД 0,868 – 0,846. Максимальный КПД у ступеней без предварительной закрутки, немного превышающий 87%, имеет место при втулочном отношении 0,50;

- при слишком большой положительной закрутке не обеспечивается условие радиального равновесия. Чем больше втулочное отношение, тем больше предельно возможная закрутка. В диапазоне втулочного отношения 0,40 – 0,65 максимальная безразмерная закрутка $c_{u1H}/u_H = 0,18 - 0,28$;

- у ступеней с максимальной закруткой в диапазоне втулочного отношения 0,40 – 0,65 коэффициент напора увеличивается от 0,27 до 0,38 отношение давлений от 1,72 до 2,10. Во всем диапазоне КПД практически не опускается ниже 90, достигая 91% при втулочном отношении 0,53;

- зависимости $\eta_{ад}^*$, $\psi_T = f(\bar{D}_{вт}, c_{u1H}/u_H)$ аппроксимированы полиномиальными и линейными зависимостями, по которым можно оценить ожидаемые параметры для ступени с интересующими втулочным отношением и закруткой.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

[1] Samad A., Kim K.-Y., Goel T., Haftka R.T., Shyy W. Multiple (2008). Surrogate Modeling for Axial Compressor Blade Shape Optimization, Journal of Propulsion and Power. Vol. 24, No. 2, pp. 302–310. ISSN: 0748-4658.

[2] Dang T.Q., Van Rooij M., Larosiliere L.M. (2003). Design of Aspirated Compressor Blades Using Three-Dimensional Inverse Method. NASA/TM–2003-212212.

[3] Xuesong Wang, Jinju Sun, Peng Song, Youwei He, Da Xu. Three-dimensional blade shape optimization for a transonic axial flow compressor through incorporating surrogate model and sequential sampling. Proceedings of ASME Turbo Expo 2018 Turbomachinery Technical Conference and Exposition GT2018 June 11-15, 2018, Oslo, Norway.

- [4] **Auchoybur K., Miller R.** (2018). The sensitivity of 3D separations in multi-stage compressors. *Journal of the Global Power and Propulsion Society*. 2: 329–343. <https://doi.org/10.22261/JGPPS.34C05T>
- [5] **Hongyang Zhao, et al.** Detection of Spike-type Stall of Axial Compressors Based on Dilated Causal Convolutional Neural Networks 2020 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1693 012028. DOI: 10.1088/1742-6596/1693/1/012028
- [6] **Popov G., et al.** Axial compressor optimization method 2020 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 904 012008.
- [7] **Blinov V.L., Deryabin G.A.** Technical Condition Estimation of the Gas Turbine Axial Compressor 2022 *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 990 012037.
- [8] **Beijing Cai, et al.** Numerical study of the effect of Inlet paired Swirl on Performance and Stability of Axial compressor 2022 *J. Phys.: Conf. Ser.* 2228 012006.
- [9] **Lihua Yang, et al.** Design and Verification Test of the Primary and Secondary Stage Compression Gap Size of Miniature High Pressure Air Compressor 2021 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1802 022080.
- [10] **Zou Kai-kai, et al.** Effects of Sloped Trench Casing Treatment Combined with Air Injection on Stall Triggering Factor of a 1.5 Stage Axial Flow Compressor 2021 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1877 012002.
- [11] **Сахранавард М., Маренина Л.Н., Соловьёва О.А.** О первичном проектировании рабочих колес осевых компрессоров. *Компрессорная техника и пневматика*. – 2022. – № 3. – С. 28–37.
- [12] **Галеркин Ю.Б., Попов Ю.А.** Оптимизация проточной части осевых компрессоров на стадии вариантного расчета. Часть 2. *Компрессорная техника и пневматика*. – № 6. – 2009. – С. 11–20.
- [13] **Galerkin Yu., Popov Yu.** Optimal primary design of industrial axial compressor flow path Compressor Dept., State Technical University Saint-Petersburg, Russia. *Compressor and their systems*. London City University. Sept. – 2009.
- [14] **Григорьев А.В., Соловьева А. В., Галеркин Ю.Б., Попов Ю.А.** Компьютерная программа для расчета и первичного проектирования сверхзвуковых ступеней осевых компрессоров. *Труды 16 Международной научно-технической конференции по компрессоростроению*. – СПб. – Том 1. – 2014. С. 340–351.
- [15] **Попов Ю.А.** Совершенствование и анализ прочной части осевых компрессоров и ступеней с использованием результатов испытания лопаточных решеток. [текст]: дис...канд. техн. наук. / Ю.А. Попов; СПбГПУ. – СПб., 2010.
- [16] **Абрамович Г.Н.** Прикладная газовая динамика. – М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1953 – 00 736 с.
- [17] **Галеркин Ю.Б.** Турбокомпрессоры. Монография. М. – Издательство ООО «ИИЦ КХТ». – 2010. – С. 596.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ГАЛЕРКИН Юрий Борисович – профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р техн. наук.

E-mail: yuri_galerkin@mail.ru

ДРОЗДОВ Александр Александрович – доцент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р техн. наук.

E-mail: a_drozdi@mail.ru

МАРЕНИНА Любовь Николаевна – старший преподаватель, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, канд. техн. наук.

E-mail: marenina_ln@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9380-9754>

САХРАНАВАРД Махди – ассистент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: mahdiisahranavard@gmail.com

СОЛОВЬЁВА Ольга Александровна — доцент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, канд. техн. наук.
E-mail: Solovyeva.OA@yandex.ru

REFERENCES

- [1] **A. Samad, K.-Y. Kim, T. Goel, R.T. Haftka, W. Shyy**, Multiple (2008). Surrogate Modeling for Axial Compressor Blade Shape Optimization, *Journal of Propulsion and Power*. Vol. 24, No. 2, pp. 302–310. ISSN: 0748-4658.
- [2] **T.Q. Dang, M. Van Rooij, L.M. Larosiliere**, (2003). Design of Aspirated Compressor Blades Using Three-Dimensional Inverse Method. NASA/TM—2003-212212.
- [3] **Xuesong Wang, Jinju Sun, Peng Song, Youwei He, Da Xu**, Three-dimensional blade shape optimization for a transonic axial flow compressor through incorporating surrogate model and sequential sampling Proceedings of ASME Turbo Expo 2018 Turbomachinery Technical Conference and Exposition GT2018 June 11-15, 2018, Oslo, Norway
- [4] **K. Auchoybur, R. Miller**, (2018). The sensitivity of 3D separations in multi-stage compressors. *Journal of the Global Power and Propulsion Society*. 2: 329–343. <https://doi.org/10.22261/JGPPS.34C05T>
- [5] **Hongyang Zhao, et al.**, Detection of Spike-type Stall of Axial Compressors Based on Dilated Causal Convolutional Neural Networks 2020 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1693 012028. DOI: 10.1088/1742-6596/1693/1/012028
- [6] **G. Popov, et al.**, Axial compressor optimization method 2020 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 904 012008.
- [7] **V.L. Blinov, G.A. Deryabin**, Technical Condition Estimation of the Gas Turbine Axial Compressor 2022 *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 990 012037.
- [8] **Beijing Cai, et al.**, Numerical study of the effect of Inlet paired Swirl on Performance and Stability of Axial compressor 2022 *J. Phys.: Conf. Ser.* 2228 012006.
- [9] **Lihua Yang, et al.**, Design and Verification Test of the Primary and Secondary Stage Compression Gap Size of Miniature High Pressure Air Compressor 2021 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1802 022080.
- [10] **Zou Kai-kai, et al.**, Effects of Sloped Trench Casing Treatment Combined with Air Injection on Stall Triggering Factor of a 1.5 Stage Axial Flow Compressor 2021 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1877 012002.
- [11] **M. Sakhranavard, L.N. Marenina, O.A. Solovyeva**, O pervichnom proyektirovanii rabochikh kolesevykh kompressorov. *Kompressorная техника и пневматика*. — 2022. — № 3. — С. 28–37.
- [12] **Yu.B. Galerkin, Yu.A. Popov**, Optimizatsiya protochnoy chasti osevykh kompressorov na stadii variantnogo rascheta. Chast 2. *Kompressorная техника и пневматика*. — № 6. — 2009. — С. 11–20.
- [13] **Yu. Galerkin, Yu. Popov**, Optimal primary design of industrial axial compressor flow path Compressor Dept., State Technical University Saint-Petersburg, Russia. *Compressor and their systems*. London City University. Sept. — 2009.
- [14] **A.V. Grigoryev, A.V. Solovyeva, Yu.B. Galerkin, Yu.A. Popov**, Kompyuternaya programma dlya rascheta i pervichnogo proyektirovaniya sverkhzvukovykh stupeney osevykh kompressorov. *Trudy 16 Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii po kompressorostroyeniyu*. — SPb. — Tom 1. — 2014. S. 340–351.
- [15] **Yu.A. Popov**, Sovershenstvovaniye i analiz prochnoy chasti osevykh kompressorov i stupeney s ispolzovaniyem rezultatov ispytaniya lopatochnykh reshetok. [tekst]: dis...kand. tekhn. nauk. / Yu.A. Popov; SPbGPU. — SPb., 2010.
- [16] **G.N. Abramovich**, *Prikladnaya gazovaya dinamika*. — M.: Gosudarstvennoye izdatelstvo tekhniko-teoreticheskoy literatury, 1953 — 00 736 s.
- [17] **Yu.B. Galerkin**, *Turbokompressory. Monografiya*. M. — Izdatelstvo OOO «IITs KKhT». — 2010. — S. 596.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Yuri B. GALERKIN – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: yuri_galerkin@mail.ru

Aleksandr A. DROZDOV – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: a_drozdi@mail.ru

Lyubov N. MARENINA – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: marenina_In@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9380-9754>

Mahdi SAHRANAVARD – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: mahdiisahranavard@gmail.com

Olga A. SOLOVYEVA – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: Solovyeva.OA@yandex.ru

Поступила: 31.01.2023; Одобрена: 24.02.2023; Принята: 03.03.2023.
Submitted: 31.01.2023; Approved: 24.02.2023; Accepted: 03.03.2023.

Научная статья

УДК 621.3.013.22

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29104>



Г.С.С. Баган ✉, А.Г. Калимов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

✉ bagan307@yahoo.fr

ПРИМЕНЕНИЕ АЛГОРИТМА ФЕЙЕРВЕРКОВ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ КОНСТРУКЦИИ ДВУХСЛОЙНОГО СВЕРХПРОВОДНИКОВОГО ИНДУКТИВНОГО НАКОПИТЕЛЯ ЭНЕРГИИ

Аннотация. В статье рассматривается задача оптимизации параметров конструкции двухслойной катушки, предназначенной для использования в сверхпроводниковом индуктивном накопителе энергии. Постановка соответствующей задачи предполагает поиск максимальной запасенной энергии магнитного поля при фиксированной длине сверхпроводниковой ленты второго поколения при температурах 22° К и 77° К. Используемый метод оптимизации основан на применении алгоритма фейерверков с улучшенной стратегией выбора промежуточных решений. Запасенная энергия накопительной системы рассчитывается за счет совместного решения интегрального уравнения магнитного поля и уравнения критического состояния сверхпроводникового материала. Серия численных экспериментов была проведена с целью сопоставления основных характеристик предлагаемой стратегии реализации алгоритма фейерверков с альтернативными оптимизационными технологиями, включая традиционную реализацию этого метода, а также, генетического алгоритма.

Ключевые слова: возобновляемая энергия, высокотемпературные сверхпроводники второго поколения, критический ток, сверхпроводниковый индуктивный накопитель энергии, алгоритм оптимизации фейерверков.

Для цитирования:

Баган Г.С.С., Калимов А.Г. Применение алгоритма фейерверков для оптимизации конструкции двухслойного сверхпроводникового индуктивного накопителя энергии // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 1. С. 96–109. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29104>

Research article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29104>G.S.S. Bagan , A.G. KalimovPeter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
St. Petersburg, Russia bagan307@yahoo.fr

APPLICATION OF THE FIREWORKS ALGORITHM FOR DESIGN OPTIMIZATION OF DOUBLE PANCAKE SUPERCONDUCTING INDUCTIVE ENERGY STORAGE DEVICE

Abstract. The article deals with optimization problem of double pancake coil design parameters, intended for superconducting magnetic energy storage system. The corresponding problem formulation involves the search for the maximum stored energy of magnetic field for fixed length of second generation superconducting tape at temperatures of 22° K and 77° K. The optimization method used is based on fireworks algorithm with an improved selection strategy for choosing intermediate solutions. The stored energy of the storage system is determined by jointly solving integral equation of magnetic field and the equation of critical state of superconducting material. A series of numerical experiments was carried out in order to compare the main characteristics of the proposed strategy for implementing the fireworks algorithm with alternative optimization technologies, including the traditional implementation of this method, as well as the genetic algorithm.

Keywords: renewable energy, second-generation high-temperature superconductors, critical current, superconducting magnetic energy storage, fireworks optimization algorithm.

Citation:

G.S.S. Bagan, A.G. Kalimov, Application of the fireworks algorithm for design optimization of double pancake superconducting inductive energy storage device, *Global Energy*, 29 (01) (2023) 96–109, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29104>

Введение. В последнее время значительное развитие во всем мире получили системы возобновляемой энергетики, в том числе солнечные и ветровые электростанции. Интеграция таких систем в электрические сети осложняется из-за нестабильности генерируемой электроэнергии, мощность которой критически зависит от погодных условий [1]. Для сглаживания колебаний мощности в общую структуру систем возобновляемой энергетики вводятся накопители энергии, использующие различные технические решения. Одним из наиболее перспективных направлений решения этой проблемы является разработка и создание сверхпроводниковых индуктивных накопителей энергии (СПИН) [2, 3]. По сравнению с альтернативными техническими решениями СПИН характеризуется высокой плотностью запасаемой энергии, малыми потерями, длительным сроком службы и быстрой реакцией на изменяющиеся условия эксплуатации. Особенностью конструкции СПИН является необходимость охлаждения сверхпроводникового материала до криогенных температур. С появлением высокотемпературных сверхпроводников второго поколения (ВТСП 2-го поколения) появилась возможность создания относительно недорогих сверхпроводниковых накопителей, работающих при температурах порядка 80° K и выше [4–7]. Это позволяет охлаждать сверхпроводники жидким азотом и, следовательно, существенно снизить стоимость криогенной системы по сравнению со сверхпроводниковыми накопителями, для функционирования которых нужны существенно более низкие температуры (< 20° K).

Одним из существенных шагов в разработке сверхпроводниковой накопительной системы является оптимизация ее геометрических параметров. Методы стохастической оптимизации наиболее подходят для проектирования сложных электротехнических систем [8, 9], к которым относятся сверхпроводящие катушки, входящие в состав СПИНа. Наиболее популярными на сегодняшний день стохастическими методами оптимизации таких систем являются имитация отжига и генетический алгоритм [6, 10]. В данной статье для оптимизации конструкции двухслойной сверхпроводниковой катушки предлагается использовать относительно новый подход, основанный на алгоритме фейерверков.

Формулировка проблемы

Первым шагом в разработке СПИНа является выбор типа конфигурации катушек. С этих позиций обычно рассматриваются два варианта – тороидальные и соленоидальные системы. Первый из них теоретически обладает большей эффективностью благодаря низкому уровню полей рассеяния. Однако, на практике создание таких обмоток сопряжено с необходимостью решения сложных технологических проблем и приводит к резкому росту стоимости продукции. Поэтому наиболее перспективной в настоящее время считается соленоидальная конфигурация сверхпроводниковых катушек СПИНа.

Для оптимизации сверхпроводниковых катушек в литературе, в основном, упоминаются три подхода: минимизация объема обмотки катушки при заданной накопленной энергии [4, 5], минимизация общей длины требуемой ленты [6, 11] или максимизация накопленной энергии при фиксированной длине сверхпроводниковой ленты [7]. В настоящей статье мы используем последний из перечисленных подходов. Его предпочтительность связана с тем, что промышленно выпускаемые ленты 2-го поколения имеют фиксированную предельную длину.

Накопленная энергия, в сверхпроводящей катушке, может быть рассчитана по формуле (1)

$$W = \frac{1}{2} \int_V A(M) J(M) dV, \quad (1)$$

где V – объём катушки, $A(M)$ и $J(M)$ – соответственно векторный магнитный потенциал и плотность тока в точке M в катушке.

Рассмотрим двухслойную сверхпроводниковую катушку, намотанную лентой на основе оксида иттрия-бария-меди (YBCO) длиной L , как это показано на рис. 1а. Ее поперечное сечение показано на рис. 1б.

Вследствие цилиндрической симметрии рассматриваемой системы вектора плотности тока и векторного магнитного потенциала имеют только одну угловую компоненту. В процессе моделирования магнитных полей в этой системе поперечное сечение катушки разбивается на простейшие элементы прямоугольной формы, в пределах каждого из которых плотность тока J_k и величина векторного магнитного потенциала A_k считаются постоянными. Соответственно, выражение (1) можно аппроксимировать суммой (2):

$$W = \sum_k \pi r A_k J_k \Delta r \Delta z, \quad (2)$$

где Δr и Δz – размеры каждой ячейки. Плотность тока J_k в каждом элементе ограничена критической плотностью, которая, в свою очередь, зависит от величины и направления вектора индукции магнитного поля B_k в этом элементе. Связь между этими двумя характеристиками определяется моделью критического состояния сверхпроводника [12]. Для сверхпроводниковых лент 2-го поколения обычно используют модифицированную модель Кима, учитывающую свойства анизотропии, которая характерна для подобных материалов [13]. Эта модель является эмпири-

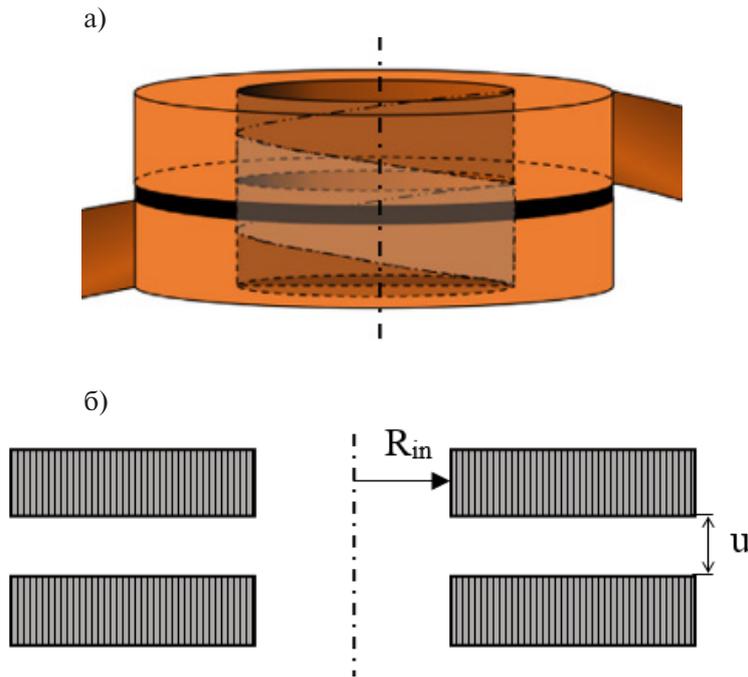


Рис. 1. а) Двухслойная сверхпроводниковая катушка;
 б) Поперечное сечение двухслойной сверхпроводниковой катушки
 Fig. 1. а) Double layer superconducting coil; б) Cross section of a double-layer superconducting coil

ческой, ее параметры определяются на основе экспериментальных исследований и зависят как от типа используемого сверхпроводникового материала, так и от технологических особенностей процесса изготовления ленты [14].

$$J_c(\mathbf{B}) = J_{c0} \frac{B_0}{B_0 + |B_{\perp}|}, \quad (3)$$

здесь $J_{c0} = 6,58 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$, $B_0 = 1,49 \text{ Тл}$ при температуре 22° К и $J_{c0} = 1,11 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$, $B_0 = 0,12 \text{ Тл}$ при температуре 77° К . B_{\perp} является компонентой индукции магнитного поля, перпендикулярной к поверхности ленты.

Очевидно, что максимальная энергия, которую может накапливать сверхпроводниковая катушка, зависит от распределения плотности тока по объему катушки. Существуют различные вычислительные технологии для определения этой зависимости. Различают подходы к решению этой задачи, основанные на решении системы дифференциальных уравнений электромагнитного поля (Н-φ, А-V, Т-А и Н- формулировки) [15–17] и подход, основанный на интегральном методе представления характеристик магнитного поля [18]. В данной статье для определения распределения тока в сверхпроводящей катушке использовался второй из них. Распределение плотности тока в этом случае определяется однозначно и не требует расчета переходного процесса в сверхпроводниковой системе, что необходимо при реализации дифференциальных методов. Основной идеей интегрального метода расчета критического тока является совместное решение уравнения критического состояния (3) и интегрального уравнения Био-Савара (4):

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V \frac{\vec{J}(\vec{r}') \times (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dV. \quad (4)$$

После получения распределения плотности тока производится расчет энергии, запасенной в магнитном поле катушки. Общее время вычислений существенно зависит от количества витков катушки индуктивности. Оно меняется в пределах от 30 с до 160 с для двухслойной катушки в зависимости от величины ее внутреннего радиуса. Указанная особенность процедуры поиска целевой функции затрудняет применение подходов, основанных на равномерном исследовании области определения параметров задачи. Сложность решаемой задачи и очевидная некорректность операции численного дифференцирования целевой функции объясняют целесообразность использования метода стохастической оптимизации. В пользу этого выбора свидетельствует, также, то обстоятельство, что исследуемая функция имеет несколько локальных экстремумов в области поиска параметров задачи. В предлагаемой работе для решения поставленной задачи выбран активно развивающийся в настоящее время, обладающий высокой эффективностью, метод фейерверков [19–21].

Описание алгоритма фейерверков

Алгоритм фейерверков хорошо известен своей простотой реализации и эффективностью в решении задач оптимизации в электротехнике. Впервые он был предложен в 2010 году Тань Ин и Чжу Юаньчунем [22–24]. В основе этого итерационного метода лежит набор операций, имитирующих явление фейерверков, включая генерацию искр во время взрыва, мутацию фейерверков, отбор лучших наборов искр для следующей итерации. Сначала N фейерверков выбираются случайным образом в пределах пространства поиска; затем в результате их взрывов генерируется новый набор искр, качество каждой из которых оценивается по величине целевой функции, зависящей от ее координат. Каждая искра затем порождает новый фейерверк. На каждой итерации осуществляется выбор N новых искр из набора исходных фейерверков и сгенерированных в результате их взрывов искр на основе специально сформированной стратегии отбора. На этом этапе некоторые искры ‘мутируют’ – их координаты принудительно изменяются, минуя процедуру взрыва. В целом алгоритм фейерверков характеризуется четырьмя основными операциями: взрыв, мутация, масштабирование и отбор.

Оператор взрыва. Взрыв является основной операцией и направлен на создание нескольких искр, имитирующих явление фейерверков. Когда фейерверк взрывается, вокруг него появляется множество мелких осколков (искр). Фейерверк или искра считаются относительно плохими, если значение их целевых функций близко к наихудшему значению этой величины Y_{\max} . В этой ситуации при большей амплитуде взрыва вокруг него будет генерироваться меньшее количество искр. Аналогично фейерверк или искра считаются относительно хорошими, если значение их целевой функции близко к наилучшему значению Y_{\min} . В этом случае вокруг точки взрыва будет генерироваться больше искр с меньшей амплитудой разлета [24]. Амплитуда A_i и количество искр S_i определяются оператором взрыва соответственно формулами (5) и (6).

$$A_i = \hat{A} \frac{f(x_i) - Y_{\min} + \varepsilon}{\sum_{i=1}^N (f(x_i) - Y_{\min}) + \varepsilon}; \quad (5)$$

$$S_i = m \frac{Y_{\max} - f(x_i) + \varepsilon}{\sum_{i=1}^N (Y_{\max} - f(x_i)) + \varepsilon}, \quad (6)$$

где \hat{A} и m – параметры, управляющие амплитудой взрыва и количеством искр соответственно. Y_{\min} и Y_{\max} представляют собой наилучшее и наихудшее значения целевой функции соот-

ветственно, N – количество фейерверков, $f(x_i)$ – значение целевой функции фейерверка x_i , а параметр ε – наименьшая константа компьютера, которая используется для предотвращения обнуления знаменателя. В оригинальном методе фейерверков вводятся ограничения на количество искр, генерируемых в момент взрыва. Они определяются соотношениями (7).

$$\begin{cases} S_i = a & \text{if } S_i < a \\ S_i = b & \text{if } S_i > b \\ S_i = \text{round}(S_i) & \text{otherwise} \end{cases} \quad (7)$$

Здесь a и b – константы, которые, соответственно, фиксируют минимальное количество искр и максимальное количество искр и $\text{round}()$ – операция округления к ближайшему целому.

Форма или качество фейерверка определяется количеством искр по отношению к амплитуде. Фейерверк обладает более высоким качеством, если он генерирует большее количество искр в меньшем по объему пространстве. Поиск оптимума обычно осуществляется путем соединения двух стратегий: разведка и эксплуатация. Разведка заключается в поиске неизведанных областей, это выполняется, например, путем случайного выбора переменных, определяющих генерацию искр. Эксплуатация заключается в активизации исследований в потенциально перспективном регионе. Разведка позволяет получить неточную локализацию глобального оптимума, в то время как эксплуатация уточняет это решение, повышая точность оптимума. При реализации алгоритма фейерверков устанавливается баланс между возможностями разведки и эксплуатации за счет увеличения либо уменьшения амплитуд взрыва соответственно. Таким образом, увеличение амплитуды взрыва позволяет выйти из области локального экстремума, а уменьшение амплитуды взрыва способствует усилению локального поиска в перспективных областях.

Оператор мутации позволяет лучше диверсифицировать популяцию искр. Его основная идея заключается в том, чтобы случайным образом изменить набор координат случайно выбранного фейерверка. Это дает возможность исследовать области, в которых по каким-то причинам не оказалось искр от предыдущих взрывов.

Масштабирование. Этот оператор необходим для возвращения в реальное пространство искр, образующихся в ходе взрывов, которые выходят за границы рабочего пространства.

Отбор. Именно на основе этой операции алгоритм отбирает искры нового поколения. Классическая стратегия отбора заключается, во-первых, в том, чтобы сохранить лучшую искру для следующего поколения. Во-вторых, другие искры для нового поколения выбираются с использованием стратегии, основанной на расстоянии между ними, чтобы дать больше шансов на выбор искр, наиболее удаленных от области их основной концентрации. Вероятность отбора каждой искры в классическом алгоритме фейерверков x_i равна:

$$p(x_i) = \frac{R(x_i)}{\sum_{x_j \in K} R(x_j)}, \quad (8)$$

где $R(x_i) = \sum_{j=1}^K s(x_i, x_j) = \sum_{j=1}^K \|x_i - x_j\|$ обозначает сумму расстояний между искрой x_i и другими искрами x_j . K – совокупность искр, генерируемых оператором взрыва и оператором мутации.

Для повышения эффективности метода фейерверков мы ввели новый параметр N_{best} в стратегию отбора наиболее перспективных искр. Если N – это общее количество искр, выбранных для следующего поколения, то N_{best} – это количество первых лучших искр. В этом случае

$N - N_{best}$ равно количеству искр, выбираемых стратегией расстояния. Параметр N_{best} вычисляется на каждой итерации по формуле (9). Он изменяется от единицы до максимального значения Max_{best} в зависимости от номера итерации таким образом, чтобы расставить приоритеты для разведки на первых итерациях и способствовать эксплуатации на последних итерациях. Цель состоит в том, чтобы активизировать исследования вокруг лучших искр по мере роста номера итерации.

$$N_{best} = \text{round} \left(1 + \frac{Max_{best} - 1}{Max_{iteration}} \cdot It \right). \quad (9)$$

Здесь Max_{best} – желаемое максимальное количество первых лучших искр, I_t – номер текущей итерации и $Max_{iteration}$ – максимальное количество итераций.

Результаты

Для проведения теоретических исследований свойств сверхпроводниковой катушки была выбрана лента SCS12040, произведенная компанией SuperPower Inc. Эта компания производит ленты стандартной длины от 200 до 500 м [25]. Была проведена оптимизация геометрии катушки на основе алгоритма фейерверков с новой стратегией выбора при рабочих температурах катушки 22° К и 77° К. В зависимости от рабочих температур и минимальной и максимальной стандартной длины, было проведено моделирование четырех различных вариантов СПИН:

1. двухслойная катушка, работающая при температуре 22° К, намотанная сверхпроводниковой лентой длиной 200 м;
2. двухслойная катушка, работающая при температуре 22° К, намотанная сверхпроводниковой лентой длиной 500 м;
3. двухслойная катушка, работающая при температуре 77° К, намотанная сверхпроводниковой лентой длиной 200 м;
4. двухслойная катушка, работающая при температуре 77° К, намотанная сверхпроводниковой лентой длиной 500 м.

Критерием остановки при проведении серии вычислений было выбрано количество итераций, равное 10. В табл. 1 приведены результаты, полученные для каждого из перечисленных выше вариантов. Установлено, что оптимальные радиус и расстояние между слоями не постоянные, но зависят от условий моделирования, то есть от полной длины ленты и рабочей температуры.

Таблица 1

Оптимальные значения в каждом случае

Table 1

Optimal values in each case

Оптимальные значения	1-й случай	2-й случай	3-й случай	4-й случай
Накопленная энергия [Дж]	3433,90	13595,59	67,93	265,94
Внутренний радиус [мм]	81,15	96,61	89,78	117,78
Расстояние между слоями [мм]	9,88	17,21	11,41	19,94

Результаты расчетов, приведенные в таблицах, показывают, что максимальная энергия, запасенная при температуре 22° К, примерно в 50 раз выше, чем энергия, запасенная при 77° К. Однако, на практике необходимо принимать во внимание соотношение стоимостей криогенных систем для этих двух случаев. Температура в 77° К достигается за счет охлаждения катушки относид

тельно дешевым жидким азотом, в то время как, для достижения температуры в 22° К требуются дорогостоящие и энергоемкие криогенераторы, либо взрывоопасный жидкий водород.

Сравнение результатов оптимизации, проведенное для сверхпроводниковых лент различной длины показывает, что запасенная энергия растет почти квадратично с увеличением этой характеристики. Такая зависимость далеко неочевидна, поскольку максимально допустимое магнитное поле в сверхпроводниковых системах ограничено величиной критической индукции, и критический ток в катушке, следовательно, уменьшается с ростом количества витков в ней.

Обсуждение результатов

Для оценки эффективности модифицированного метода фейерверков (ММФ) было проведено его сравнение с классической формулировкой метода фейерверков (КМФ) и с генетическим алгоритмом (ГА). Сопоставление получаемых результатов проводилось на основе модели, предполагающей рабочую температуру 77° К и длину сверхпроводниковой ленты 500 м. На рис. 2 приведены результаты расчета оптимального значения запасенной энергии при использовании трех вышеуказанных методов оптимизации. Видно, что модифицированный алгоритм фейерверков, предлагаемый в настоящей статье, обладает наиболее быстрой сходимостью.

Чтобы оценить, с одной стороны, эффективность классического метода фейерверков по сравнению с генетическим алгоритмом, а с другой – влияние предлагаемой новой стратегии отбора на поиск решения, анализируется совокупность результатов, полученных в серии численных экспериментов. С этой целью пять раз выполняется оптимизация одной и той же накопительной системы с одними и теми же базовыми параметрами оптимизации. В связи с тем, что применяемые процедуры являются стохастическими, результаты их работы не обязательно совпадают в различных сериях численных экспериментов. В табл. 2 представлены оптимальные энергии, среднее значение, стандартное отклонение серии экспериментов каждого алгоритма, включая предлагаемый новый модифицированный метод фейерверков. Анализ рис. 2 показывает, что оба алгоритма фейерверков в процессе выполнения десяти итераций дают гораздо более высокое среднее значение оптимумов с меньшим стандартным отклонением, чем у генетического алгоритма. Следует также отметить, что по сравнению с классической формулировкой предложенная новая стратегия выбора перспективных искр расширяет область оптимальных значений.

Таблица 2

Оптимальные энергии при применении различных оптимизационных алгоритмов

Table 2

Optimal energies using various optimization algorithms

	Оптимальные энергии [Дж]		
	ГА	КМФ	ММФ
1-я оптимизация	238,61	266,22	263,84
2-я оптимизация	261,91	264,79	265,39
3-я оптимизация	238,64	265,19	264,88
4-я оптимизация	262,77	265,96	263,29
5-я оптимизация	267,06	265,17	265,94
Максимальное значение	267,06	266,22	265,94
Среднее значение	253,80	265,47	264,67
Стандартное отклонение	13,99	0,6	1,09

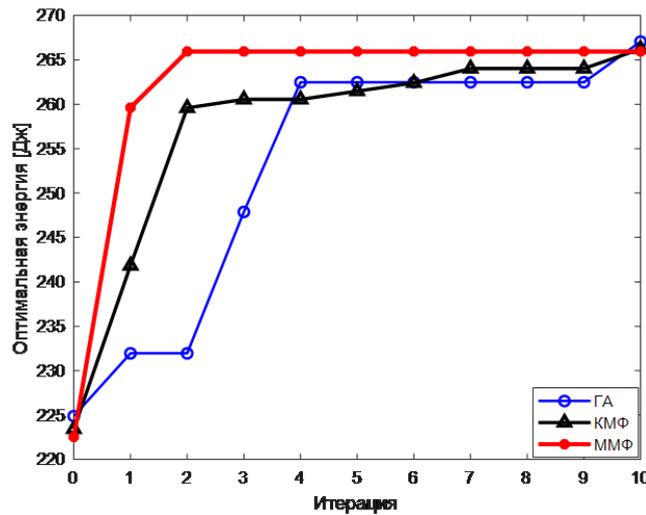


Рис. 2. Эволюция оптимального значения для различных алгоритмов
 Fig. 2. Optimal value evolution during execution of each algorithm

Количество оценок и время выполнения, при каждой симуляции представлены на табл. 3.

Таблица 3

Количество оценок и время выполнения для различных оптимизационных алгоритмов

Table 3

Number of evaluations and execution time for various optimization algorithms

	Количество оценок			Время выполнения [мин]		
	ГА	КМФ	ММФ	ГА	КМФ	ММФ
1-я оптимизация	101	161	145	112,54	93,02	29,54
2-я оптимизация	101	152	149	113,60	77,31	28,84
3-я оптимизация	101	166	149	72,07	99,16	29,08
4-я оптимизация	101	169	148	97,46	101,44	30,77
5-я оптимизация	101	171	149	50,25	95,52	31,84

Табл. 4 представляет скорости оценок каждой симуляции, среднее значение, стандартное отклонение каждого алгоритма. Здесь параметр "скорость оценок" представляет собой отношение количества оценок каждой симуляции ко времени выполнения. Видно, что этот параметр для предлагаемой здесь новой стратегии выбора перспективных искр как минимум вдвое выше, чем у других алгоритмов.

Как отмечалось выше, время расчета запасенной накопительной системой энергии сильно зависит от внутреннего радиуса катушки. Поиск оптимума в областях с небольшим радиусом требует значительных затрат времени. Именно этим объясняется сравнительно большое время выполнения оптимизационных расчетов в случае применения генетического алгоритма. Особенностью методов фейерверков является относительно быстрый выход в область глобального оптимума с последующим подробным исследованием окрестностей решения. Необходимо отметить, что существенное сокращение времени расчетов при использовании метода фейерверков связано с особенностью решаемой задачи и это преимущество не обязательно сохранится при решении других оптимизационных задач.

Таблица 4

Скорости оценок для различных оптимизационных алгоритмов

Table 4

Evaluation rates for various optimization algorithms

	Скорости оценок [Оценки / мин]		
	ГА	КМФ	ММФ
1-я оптимизация	0.90	1.73	4.91
2-я оптимизация	0.89	1.97	5.17
3-я оптимизация	1.40	1.67	5.12
4-я оптимизация	1.04	1.67	4.81
5-я оптимизация	2.01	1.79	4.68
Наилучшее значение	2.01	1.97	5.17
Среднее значение	1.25	1.77	4.91
Стандартное отклонение	0.48	0.13	0.21

Заключение

Оптимизация параметров конструкции сверхпроводниковой катушки является ключевым этапом разработки СПИН. В предлагаемой работе эта задача решается для двухслойной катушки путем применения алгоритма фейерверков с новой стратегией выбора перспективных искр на каждой итерации оптимизационной процедуры. Энергия магнитного поля, запасаемая сверхпроводниковым накопителем и используемая в качестве целевой функции оптимизации, существенно зависит от распределения плотности тока в катушке. Эта взаимосвязь моделируется на основе интегрального метода, предложенного авторами в статье [18]. Разработанная оптимизационная процедура была применена для решения ряда модельных задач применительно к двухслойным сверхпроводниковым катушкам. В качестве параметров оптимизации принимались внутренний радиус обмотки и расстояние между слоями. В одном из вариантов была получена накопленная энергия СПИН, равная 13,6 кДж для сверхпроводниковой ленты длиной 500 м. В серии численных экспериментов проведен анализ эффективности предлагаемого модифицированного алгоритма фейерверков. Для этого проведено его сравнение, с одной стороны, с генетическим методом оптимизации, а с другой – с алгоритмом фейерверков с классической стратегией отбора наиболее перспективных искр. Полученные результаты показали, что алгоритм фейерверков с новой предлагаемой стратегией выбора наиболее перспективных искр быстрее сходится к области глобального экстремума и сокращает время поиска оптимального результата.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Chawda G.S., Shaik A.G., Shaik M., Padmanaban S., Holm-Nielsen J.B., Mahela O.P., Kaliannan P. Comprehensive review on detection and classification of power quality disturbances in utility grid with renewable energy penetration, IEEE Access, 8 (2020) 146807–146830. DOI: 10.1109/ACCESS.2020.3014732
- [2] Chen L., Chen H., Li Y., Li G., Yang J., Liu X., Xu Y., Ren L., Tang Y. SMES-battery energy storage system for stabilization of a photovoltaic-based microgrid, IEEE Trans. Appl. Supercond., 28 (4) (2018) 1–7. DOI: 10.1109/TASC.2018.2799544

- [3] **Mukherjee P., Rao V.V.** Superconducting magnetic energy storage for stabilizing grid integrated with wind power generation systems, *J. Mod. Power Syst. Clean Energy*, 7 (2) (2019) 400–411. DOI: 10.1007/s40565-018-0460-y
- [4] **Yanbo C., Cheng K.W.E.** The optimal parameters design of HTS-SMES magnets, 2006 2nd International Conference on Power Electronics Systems and Applications, (2006) 126–131. DOI: 10.1109/PE-SA.2006.343084
- [5] **Xinjie Y., Ming S.** Optimization design of SMES solenoids considering the coil volume and the magnet volume, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 18 (2) (2008) 1517–1520. DOI: 10.1109/TASC.2008.921968
- [6] **Sun Q., Zhang Z., Lin L., Qiu Q., Liu D., Zhang G., Dai S.** Design method of SMES magnet considering inhomogeneous superconducting properties of YBCO tapes, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 24 (3) (2014) 1–5. DOI: 10.1109/TASC.2014.2304241
- [7] **Hekmati A., Hekmati R.** Double pancake superconducting coil design for maximum magnetic energy storage in small scale SMES systems, *Cryogenics (Guildf.)*, 80 (2016) 74–81. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2016.09.009
- [8] **Коровкин Н.В., Поттенико А.А.** Использование генетического алгоритма для решения задач электротехники // *Электричество*. 2002. Т. 11. С. 2–15.
- [9] **Shehata A.A., Refaat A., Ahmed M.K., Korovkin N.V.** Optimal placement and sizing of FACTS devices based on autonomous groups Particle Swarm Optimization technique, *Arch. Electr. Eng.*, 70 (1) (2021) 161–172. DOI: 10.24425/ae.2021.136059
- [10] **Zhou X., Tang Y., Jing S., Zhang C., Gong K., Zhang L., Li Y.** Cost estimation models of MJ class HTS superconducting magnetic energy storage magnets, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 28 (4) (2018) 1–5. DOI: 10.1109/TASC.2018.2821363
- [11] **Zimmermann A.W., Sharkh S.M.** Design of a 1 MJ / 100 kW high temperature superconducting magnet for energy storage, *Energy Reports*, 6 (5) (2020) 180–188. DOI: 10.1016/j.egy.2020.03.023
- [12] **Yu D., Liu H., Zhang X., Gong T.** Critical current simulation and measurement of second generation, high-temperature superconducting coil under external magnetic field, *Materials (Basel)*, 11 (3) (2018) 339. DOI: 10.3390/ma11030339
- [13] **Robert B.C., Fareed B.C., Ruiz H.S.** How to choose the superconducting material law for the modelling of 2G-HTS coils, *Materials (Basel)*, 12 (7) (2019) 1–19. DOI: 10.3390/ma12172679
- [14] **Yuan W.** Second-generation high-temperature superconducting coils and their applications for energy storage. Springer London, London (2011). <https://doi.org/10.1007/978-0-85729-742-6>
- [15] **Arsenault A., Sirois F., Grilli F.** Implementation of the H- ϕ Formulation in COMSOL Multiphysics for simulating the magnetization of bulk superconductors and comparison with the H-formulation, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 31 (2) (2021) 1–11. DOI: 10.1109/TASC.2020.3033998
- [16] **Musso A., Breschi M., Ribani P.L., Grilli F.** Analysis of AC loss contributions from different layers of HTS tapes using the A-V formulation model, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 31 (2) (2021) 1–11. DOI: 10.1109/TASC.2020.3033587
- [17] **Баган С., Говор В.М., Калимов А.Г.** Моделирование распределений магнитного поля и плотности тока в сверхпроводниковых индуктивных накопителях энергии // *Известия НТЦ Единой энергетической системы*. 2022. Т. 2. № 87. С. 94–102.
- [18] **Калимов А.Г., Баган С., Говор В.М.** Моделирование критического состояния сверхпроводниковых катушек в индуктивных накопителях энергии // *Глобальная энергия*. 2022. Т. 28, № 3. С. 7–17. DOI: 10.18721/JEST.28301
- [19] **Imran A.M., Kowsalya M.** A new power system reconfiguration scheme for power loss minimization and voltage profile enhancement using Fireworks Algorithm, *Int. J. Electr. Power Energy Syst.*, 62 (2014) 312–322. DOI: 10.1016/j.ijepes.2014.04.034
- [20] **Zhang Q., Liu H., Dai C.** Fireworks explosion optimization algorithm for parameter identification of PV model, 2016 IEEE 8th International Power Electronics and Motion Control Conference (IPEMC-ECCE Asia), (2016) 1587–1591. DOI: 10.1109/IPEMC.2016.7512529

- [21] **Shi Y., Yan Y., Liu Y.** Research on optimized reconfiguration of distribution network based on improved fireworks Algorithm, Proceedings – 2020 5th Asia Conference on Power and Electrical Engineering (ACPEE) (2020) 70–74, DOI: 10.1109/ACPEE48638.2020.9136513
- [22] **Tan Y., Zhu Y.** Fireworks algorithm for optimization, Advances in Swarm Intelligence. ICSI 2010. Lecture Notes in Computer Science, 6145 (2010) 355–364. DOI: 10.1007/978-3-642-13495-1_44
- [23] **Li X-G., Han S-F., Gong C-Q.** Analysis and improvement of fireworks algorithm, Algorithms, 10 (1) (2017). DOI: 10.3390/a10010026
- [24] **Li J., Tan Y.** A comprehensive review of the fireworks algorithm, ACM Comput. Surv., 52 (6) (2019) 1–28. DOI: 10.1145/3362788
- [25] SuperPower Inc. 2G HTS Wire Specification. Режим доступа: <https://www.superpower-inc.com/specification.aspx>. (дата обращения: 10.11.2022)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БАГАН Гонtrand Стев Седжро – аспирант, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: bagan307@yahoo.fr

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3046-5525>

КАЛИМОВ Александр Гелиевич – профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р техн. наук.

E-mail: alexanderkalimov@gmail.com

REFERENCES

- [1] **G.S. Chawda, A.G. Shaik, M. Shaik, S. Padmanaban, J.B. Holm-Nielsen, O.P. Mahela, P. Kaliannan,** Comprehensive review on detection and classification of power quality disturbances in utility grid with renewable energy penetration, IEEE Access, 8 (2020) 146807–146830. DOI: 10.1109/ACCESS.2020.3014732
- [2] **L. Chen, H. Chen, Y. Li, G. Li, J. Yang, X. Liu, Y. Xu, L. Ren, Y. Tang,** SMES-battery energy storage system for stabilization of a photovoltaic-based microgrid, IEEE Trans. Appl. Supercond., 28 (4) (2018) 1–7. DOI: 10.1109/TASC.2018.2799544
- [3] **P. Mukherjee, V.V. Rao,** Superconducting magnetic energy storage for stabilizing grid integrated with wind power generation systems, J. Mod. Power Syst. Clean Energy, 7 (2) (2019) 400–411. DOI: 10.1007/s40565-018-0460-y
- [4] **C. Yanbo, K.W.E. Cheng,** The optimal parameters design of HTS-SMES magnets, 2006 2nd International Conference on Power Electronics Systems and Applications, (2006) 126–131. DOI: 10.1109/PE-SA.2006.343084
- [5] **Y. Xinjie, S. Ming,** Optimization design of SMES solenoids considering the coil volume and the magnet volume, IEEE Trans. Appl. Supercond., 18 (2) (2008) 1517–1520. DOI: 10.1109/TASC.2008.921968
- [6] **Q. Sun, Z. Zhang, L. Lin, Q. Qiu, D. Liu, G. Zhang, S. Dai,** Design method of SMES magnet considering inhomogeneous superconducting properties of YBCO tapes, IEEE Trans. Appl. Supercond., 24 (3) (2014) 1–5. DOI: 10.1109/TASC.2014.2304241
- [7] **A. Hekmati, R. Hekmati,** Double pancake superconducting coil design for maximum magnetic energy storage in small scale SMES systems, Cryogenics (Guildf), 80 (2016) 74–81. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2016.09.009
- [8] **N.V. Korovkin, A.A. Potiyenko,** Ispolzovaniye geneticheskogo algoritma dlya resheniya zadach elektrotehniki // Elektrichestvo. 2002. T. 11. S. 2–15.

- [9] **A.A. Shehata, A. Refaat, M.K. Ahmed, N.V. Korovkin**, Optimal placement and sizing of FACTS devices based on autonomous groups Particle Swarm Optimization technique, *Arch. Electr. Eng.*, 70 (1) (2021) 161–172. DOI: 10.24425/ae.2021.136059
- [10] **X. Zhou, Y. Tang, S. Jing, C. Zhang, K. Gong, L. Zhang, Y. Li**, Cost estimation models of MJ class HTS superconducting magnetic energy storage magnets, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 28 (4) (2018) 1–5. DOI: 10.1109/TASC.2018.2821363
- [11] **A.W. Zimmermann, S.M. Sharkh**, Design of a 1 MJ / 100 kW high temperature superconducting magnet for energy storage, *Energy Reports*, 6 (5) (2020) 180–188. DOI: 10.1016/j.egy.2020.03.023
- [12] **D. Yu, H. Liu, X. Zhang, T. Gong**, Critical current simulation and measurement of second generation, high-temperature superconducting coil under external magnetic field, *Materials (Basel)*, 11 (3) (2018) 339. DOI: 10.3390/ma11030339
- [13] **B.C. Robert, M.U. Fareed, H.S. Ruiz**, How to choose the superconducting material law for the modeling of 2G-HTS coils, *Materials (Basel)*, 12 (7) (2019) 1–19. DOI: 10.3390/ma12172679
- [14] **W. Yuan**, Second-generation high-temperature superconducting coils and their applications for energy storage. Springer London, London (2011). <https://doi.org/10.1007/978-0-85729-742-6>
- [15] **A. Arsenault, F. Sirois, F. Grilli**, Implementation of the H- ϕ Formulation in COMSOL Multiphysics for simulating the magnetization of bulk superconductors and comparison with the H-formulation, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 31 (2) (2021) 1–11. DOI: 10.1109/TASC.2020.3033998
- [16] **A. Musso, M. Breschi, P.L. Ribani, F. Grilli**, Analysis of AC loss contributions from different layers of HTS tapes using the A-V formulation model, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 31 (2) (2021) 1–11. DOI: 10.1109/TASC.2020.3033587
- [17] **S. Bagan, V.M. Govor, A.G. Kalimov**, Modelirovaniye raspredeleniy magnitnogo polya i plotnosti toka v sverkhprovodnikovykh induktivnykh nakopitelnykh energii // *Izvestiya NTTs Yedinoy energeticheskoy sistemy*. 2022. T. 2. № 87. S. 94–102.
- [18] **A.G. Kalimov, S. Bagan, V.M. Govor**, Modeling of the superconducting coil critical state in the inductive energy storage systems, *Global Energy*, 28 (3) (2022) 7–17. DOI: 10.18721/JEST.28301
- [19] **A.M. Imran, M. Kowsalya**, A new power system reconfiguration scheme for power loss minimization and voltage profile enhancement using Fireworks Algorithm, *Int. J. Electr. Power Energy Syst.*, 62 (2014) 312–322. DOI: 10.1016/j.ijepes.2014.04.034
- [20] **Q. Zhang, H. Liu, C. Dai**, Fireworks explosion optimization algorithm for parameter identification of PV model, 2016 IEEE 8th International Power Electronics and Motion Control Conference (IPEMC-ECCE Asia), (2016) 1587–1591. DOI: 10.1109/IPEMC.2016.7512529
- [21] **Y. Shi, Y. Yan, Y. Liu**, Research on optimized reconfiguration of distribution network based on improved fireworks Algorithm, *Proceedings – 2020 5th Asia Conference on Power and Electrical Engineering (ACPEE)* (2020) 70–74, DOI: 10.1109/ACPEE48638.2020.9136513
- [22] **Y. Tan, Y. Zhu**, Fireworks algorithm for optimization, *Advances in Swarm Intelligence. ICSI 2010. Lecture Notes in Computer Science*, 6145 (2010) 355–364. DOI: 10.1007/978-3-642-13495-1_44
- [23] **X-G. Li, S-F. Han, C-Q. Gong**, Analysis and improvement of fireworks algorithm, *Algorithms*, 10 (1) (2017). DOI: 10.3390/a10010026
- [24] **J. Li, Y. Tan**, A comprehensive review of the fireworks algorithm, *ACM Comput. Surv.*, 52 (6) (2019) 1–28. DOI: 10.1145/3362788
- [25] SuperPower Inc. 2G HTS Wire Specification. Rezhim dostupa: <https://www.superpower-inc.com/specification.aspx>. (data obrashcheniya: 10.11.2022)

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Gontrand S.S. BAGAN – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*

E-mail: bagan307@yahoo.fr

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3046-5525>

Alexander G. KALIMOV – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*

E-mail: alexanderkalimov@gmail.com

Поступила: 05.02.2023; Одобрена: 01.03.2023; Принята: 20.03.2023.

Submitted: 05.02.2023; Approved: 01.03.2023; Accepted: 20.03.2023.

Металлургия. Материаловедение Metallurgy. Material Science

Научная статья

УДК 54-3

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29105>



Л.Н. Блинов, Н.И. Крылов, В.В. Полякова ✉

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

✉ werpolka@list.ru

К ВОПРОСУ О ХИМИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ, ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ И НАНОМАТЕРИАЛАХ В СОВРЕМЕННОЙ НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

Аннотация. Определены толкования и определения таких понятий и терминов как «вещество», «химическое вещество», «соединение», «химическое соединение», «материал», «химический материал», «наноматериал» в современной химии, нанохимии, нанотехнологии. Проводится анализ системы понятий «вещество-соединения-материалы», рассматриваются различные аспекты понятия «вещество», его виды и характеристики. Проводится трактовка понятия «материалы», в том числе в новых разделах химии и других науках (нанохимии, нанотехнологии). Рассмотрены области и границы их применения и использование в классической и теоретической химии, материаловедении, медицине, онкологии, строительстве, науке о стекле и других областях. На основе системного и иерархического подхода показаны возможности и границы применения понятий «химическое вещество», «химические соединения» и «наноматериалы» в современной науке. Также анализируются «понятие» и «термин».

Ключевые слова: вещество, химическое вещество, соединение, химическое соединение, материалы, химические материалы, наноматериалы, нанотехнологии, область применения.

Для цитирования:

Блинов Л.Н., Крылов Н.И., Полякова В.В. К вопросу о химическом веществе, химических соединениях и наноматериалах в современной науке и технике // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 1. С. 110–117. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29105>

Research article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29105>*L.N. Blynov, N.I. Krylov, V.V. Polyakova* ✉Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
St. Petersburg, Russia✉ werpolka@list.ru

ON THE QUESTION OF A CHEMICAL SUBSTANCE, CHEMICAL COMPOUNDS AND NANOMATERIALS IN MODERN SCIENCE AND TECHNOLOGY

Abstract. The interpretations and definitions of such concepts and terms as "substance", "chemical substance", "compound", "chemical compound", "material", "chemical material", "nanomaterial" in modern chemistry, nanochemistry, nanotechnology are determined. The analysis of the system of concepts "substance-compounds-materials" is carried out, various aspects of the concept of "substance", its types and characteristics are considered. The concept of "materials" is interpreted, including in new sections of chemistry and other sciences (nanochemistry, nanotechnology). The areas and boundaries of their application and use in classical and theoretical chemistry, materials science, medicine, oncology, construction, glass science and other fields are considered. On the basis of a systematic and hierarchical approach, the possibilities and limitations of the application of the concepts of "chemical substance", "chemical compounds" and "nanomaterials" in modern science are shown. The "concept" and "term" are also analyzed.

Keywords: substance, chemical substance, compound, chemical compound, materials, chemical materials, nanomaterials, nanotechnology, scope of application.

Citation:

L.N. Blynov, N.I. Krylov, V.V. Polyakova, On the question of a chemical substance, chemical compounds and nanomaterials in modern science and technology, *Global Energy*, 29 (01) (2023) 110–117, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29105>

Введение. В последние годы такие понятия и термины как «вещество», «соединение», «материалы» все более широко используются в различных областях науки и техники, часто замещая или подменяя друг друга. Этим как бы расширяется граница или области применения классических определений и толкований, известных нам из современных химических учебников, справочников, энциклопедий^{1,2,3,4}.

Особенно активно такое явление стало происходить в последнее время в связи с появлением новых отраслей знаний и направлений, таких как нанохимия, нанотехнологии, композиционные материалы, наноматериалы и другие, где используется традиционно известные термины и понятия для новых классов и типов неорганических и органических химических материалов [1–4].

Почему так происходит? И есть ли обоснование границы такого расширения? Давайте сначала сравним и проанализируем системы понятий вида «вещество → соединение → материалы» и «химическое вещество → химическое соединение → химические материалы» с точки зрения

¹ Семенов И. Н. Химия: учебник для вузов / И. Н. Семенов, И. Л. Перфилова – СПб: Химиздат. 2000. – С. 8.

² Блинов Л. Н., Полякова В. В., Семенча А. В. Химия. Инновационно-системный подход – СПб: Изд-во Политех. ун-та. 2012. – С. 10–12.

³ Блинов Л. Н. Химико-экологический словарь-справочник – СПб: Изд-во «Лань». 2002. – С. 32–33.

⁴ Толковый словарь русских научно-технических терминов / под ред. В. И. Максимова – 2 изд. – СПб: Златоуст. 2019. – С. 280.

классической традиционной химии и истории использования указанных систем на протяжении последних десятилетий^{5,6}.

Результаты анализа

Начнем с определений. В настоящее время химия — это наука о свойствах вещества и его превращениях; она включает в себя законы и принципы, описывающие эти превращения, а также представления и теории, позволяющие дать им объяснение; химия изучает вещества и их превращения, сопровождающиеся изменением внутреннего строения вещества и электронной структуры взаимодействующих атомов, но не затрагивающие состав и структуру их ядер⁷.

Традиционно многие годы под веществом понимается устойчивое скопление дискретных образований из микрочастиц, обладающих собственной массой покоя. Прилагательное «химическое» подразумевалось по умолчанию. Обычно дискретными образованиями являлись и являются атомные и молекулярные частицы⁸.

Считалось и считается, что вещество является одним из видов материи (наряду с полями). Основными характеристиками вещества являются структура и свойства. Структура вещества — это совокупность составляющих его элементов (точнее, атомов химических элементов), обладающих устойчивыми взаимосвязями, обеспечивающими их целостность и сохранение свойств.

В той же классической химии под химическим соединением понимается химически индивидуальное вещество, в котором атомы одного (O_2 , N_2) или различных ($NaCl$, CH_4) элементов соединены между собой тем или иным видом химической связи. Различают химические соединения постоянного и переменного состава, а также неорганические и органические химические соединения.

Под простым химическим веществом понимается химическое соединение, состоящее из устойчивой совокупности одинаковых атомов, т.е. из атомов с одинаковым зарядом ядра (атомным номером).

Под сложным химическим веществом понимается химическое соединение, состоящее из устойчивой совокупности атомов (или ионов) различных элементов. Напомним также, что под химическим элементом понимается совокупность атомов одного сорта, а под химическим соединением разного сорта.

Кроме того, традиционно считается, что вещество может быть: простым, сложным, органическим, неорганическим, газообразным, жидким, твердым, аморфным, стеклообразным, исходным, конечным, чистым, загрязненным, активным, инертным, вредным, безвредным, устойчивым, неустойчивым, питательным, тугоплавким, легкоплавким, диссоциирующим, малодиссоциирующим, нерастворимым, растворимым, растворенным, летучим, мало летучим, взрывчатым, природным, ядовитым, диамагнитным, парамагнитным, ферромагнитным, антиферромагнитным, космическим, живым, сверхпроводящим и пр.⁹

Строго говоря, в иерархическом плане в химии понятия «вещество» и «химическое соединение» тесно связаны с понятиями «материалы» и «химические материалы». Ранее традиционно считалось, что материалы — это такие вещества, которые используются или пригодны к использованию для решения практических задач. В настоящее время указанные понятия, особенно в новых разделах химии и других науках (в частности, нанохимии, химии твердого тела, нанотехнологии, наномедицине) в ряде других случаев все более сближаются (особенно два последних).

Например, в современной научной литературе под нанотехнологиями подразумевается совокупность процессов, позволяющих создавать материалы, устройства и технические системы,

⁵ Блинов Л. Н., Перфилова И. Л., Соколова Т. В., Юмашева Л. В. Химия: Учебник. СПб.: Изд-во «Лань». 2016. — С. 3.

⁶ Гельман М. И., Юстратов В. П. Химия. Серия учебники для вузов. СПб.: Изд-во «Лань». 2000. — С. 9.

⁷ Блинов Л. Н., Полякова В. В., Семенча А. В. Химия. Инновационно-системный подход — СПб: Изд-во Политех. ун-та, 2012. — С. 3–4.

⁸ Блинов Л. Н. Толковый словарь по нанохимии, наноматериалам, наномедицине и другим нанонаукам / Л. Н. Блинов, В. В. Полякова, И. Л. Перфилова. СПб.: Политех-Пресс. 2022. — С. 12.

⁹ Блинов Л. Н. Толковый словарь по нанохимии, наноматериалам, наномедицине и другим нанонаукам / Л. Н. Блинов, В. В. Полякова, И. Л. Перфилова. СПб.: Политех-Пресс. 2022. — С. 16.

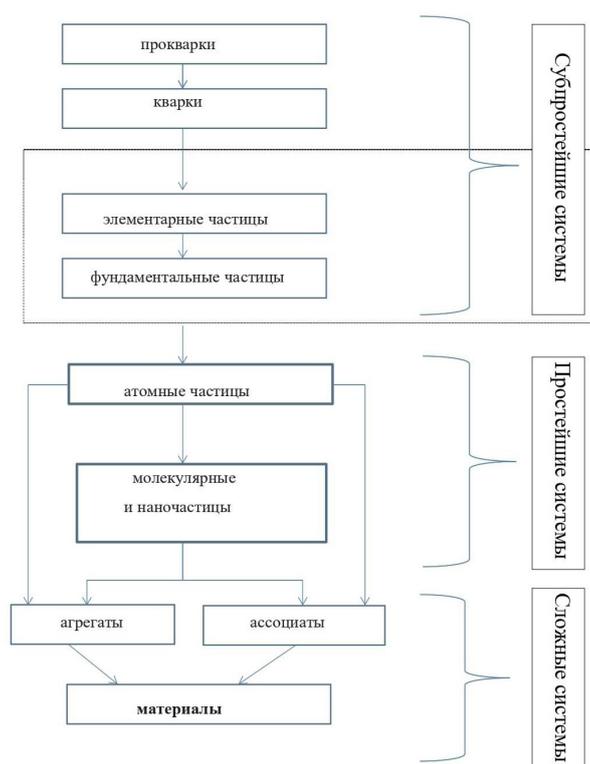


Рис. 1. Схема усложнения организации систем (по данным авторов)

Fig. 1. Scheme of complicating the organization of systems (according to authors)

функционирование которых определяется, в первую очередь, наноструктурой, то есть фрагментами структуры размером от 1 до 100 нанометров. Иначе говоря, нанотехнологии создают материалы, для применения и последующего их использования. Поэтому такие материалы, имеющие определенный химический состав, и получили название наноматериалов. Именно с этих позиций в настоящей работе согласно определению академика И. В. Тананаева, под материалом в общем плане понимается вещество, химическое вещество, обладающее свойствами, предопределяющими то или иное его практическое применение [1].

Следует отметить, что во всех современных научных исследованиях, монографиях, учебниках и т.п. где речь идет о нанотехнологиях, авторы почти всегда используют понятие «наноматериалы». Публикаций же непосредственно по наноматериалам и близким к ним материалам с каждым годом стремительно становится все больше и больше [5–15].

Теперь давайте рассмотрим тему статьи с системных позиций¹⁰.

Известно, что различные вещества образуют различные системы. В буквальном смысле система – целое, составленное из частей. Целостное образование, состоящее из взаимодействующих частей, называемых элементами или компонентами системы. В нашем случае – компонентами вещественной химической системы. Основное свойство системы или каких-то ее частей – обладание качественно новыми свойствами по сравнению с исходными компонентами.

При сопоставлении систем в химии, физике и других естественно-научных областях знаний используем данные по усложнению (укрупнению) известных систем (см. рис. 1). В нашем случае важно понимать, где начинается химический уровень рассмотрения вещества. Из первых принципов понятно, что этот уровень – атомные химические частицы¹¹.

¹⁰ Блинов Л. Н., Полякова В. В., Семенча А. В. Химия. Инновационно-системный подход – СПб: Изд-во Политех. ун-та. 2012. – С. 13.

¹¹ Блинов Л. Н., Полякова В. В., Семенча А. В. Химия. Инновационно-системный подход – СПб: Изд-во Политех. ун-та. 2012. – С. 15.

Атомные химические частицы – исходный уровень химической организации материи. Поэтому и все последующие уровни должны быть химическими уровнями, химическими стадиями организации вещества. Начиная с молекулярных химических частиц можно говорить о химических соединениях, имеющих различные размеры, в том числе и наноразмеры. Практическое использование наночастиц в медицине и онкологии позволяет назвать их в этом плане наноматериалами [2]^{12,13}.

Кроме того, уже достаточно давно в научной литературе используется такое понятие как «живое вещество» планеты Земля, «живые системы». По мнению академика В. Я. Шевченко своеобразной сверхзадачей для химии в XXI в. является решение двух фундаментальных вопросов: «Как образуется химическое вещество» и «как материя мыслит» [4]. Все это также расширяет употребление понятия «вещество» и связанных с ним образований. Например, для живых систем можно выделить следующие уровни организации (см. табл. 1)¹⁴.

Таблица 1

Уровни организации живых систем

Table 1

Levels of organization of living systems

Система	Основные уровни
Атомная (молекулярная) частица	Микро
Ассоциаты (агрегаты)	
Клеточные органеллы (хлоропласты, рибосомы, митохондрии)	
Клетка (одноклеточный организм)	
Ткань	
Орган	
Организм	Макро
Популяция	
Биогеоценоз	Мезо
Биосфера	Глобальный

В связи с рассматриваемой тематикой следует остановиться еще на одном аспекте. С точки зрения фундаментальной (теоретической) химии таким понятием как «химическое вещество» и «химическое соединение» придается разное содержание и толкование [5]¹⁵.

Некоторые авторы считают, что при одинаковом элементарном составе различие химических соединений определяется различиями в координации атомов и в строении молекул, различие же химических веществ – всей структурой вещества, включая вторую координационную сферу атомов и относительное расположение молекул¹⁶. В нашем случае для практического применения и использования химических материалов и наноматериалов это не является существенным и не меняет их химическую идентичность.

И еще об одном моменте, на котором хотелось бы остановиться. Все мы знаем, что химию можно и нужно рассматривать как науку и учебную дисциплину [10, 11]. И там, и там исполь-

¹² Блинов Л. Н., Полякова В. В., Соколов И. А. Неорганические наноматериалы в медицине и онкологии: применение, магнитные характеристики, прогнозирование новых составов. СПб.: Изд-во ВВМ. 2021. – С. 4.

¹³ Блинов Л. Н., Полякова В. В., Соколов И. А. Неорганические наноматериалы в медицине и онкологии: экологические аспекты и риски. СПб.: Изд-во «Лань». 2022. – С. 4–5.

¹⁴ Блинов Л. Н. Экология: учеб. Пособие для прикладного бакалавриата / Л. Н. Блинов, В. В. Полякова, А. В. Семенча: под общ. ред. Л. Н. Блинова. М.: Изд-во «Юрайт». 2016. – С. 32.

¹⁵ Корольков Д. В., Скоробогатов Г. А. Теоретическая химия, 2-е изд., перераб. и доп. – Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 2005. – С. 4–5.

¹⁶ Блинов Л. Н. Химико-экологический словарь-справочник – СПб: Изд-во «Лань». 2002. – С. 101.

зовались и используются слова как «термин» и «понятие». Обычно под «понятием» понимается какое-то представление, что-то новое, не имеющее на данный момент строгой формулировки. Научный термин – это слово или словосочетание, имеющее конкретные предметы мысли.

Понятно, что *раньше в классической химии терминов было больше, чем понятий*. В настоящее время даже в современных разделах химии все больше используются понятия, поскольку нет еще четкого и окончательного определения таких слов как нанохимия, наноматериалы и т.п. Поэтому и в настоящей статье мы в большинстве случаев используем слово «понятие».

Заключение

На основе системного и иерархического подхода показаны возможности и границы применения понятий «химическое вещество», «химические соединения» и «наноматериалы» в современной науке и областях их практического использования без потери химической идентичности указанных понятий, особенно материалов и наноматериалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Михайлов М.Д. Современные проблемы материаловедения. Нанокompозитные материалы – СПб: Изд-во Политех. ун-та, 2010. – 208 с.
- [2] Клинкин В.А., Семенча А.В., Блинов Л.Н. Оптические и магнетохимические свойства неорганических стеклообразных материалов. СПб.: Изд-во ВВМ, 2021. – 124 с.
- [3] Крылов Н.И., Блинов Л.Н., Полякова В.В. Галогенхалькогенидные и оксигалогенидные полупроводниковые и диэлектрические стекла: получение и свойства // Физика и химия стекла, 2022. Т. 47. № 6. – С. 641–645.
- [4] Krylov N.I., Blinov L.N. Halogen-containing chalcogenide glasses: synthesis and properties // Glass Physics and Chemistry. 2017, V. 43. №. 4. – Pp. 326–329.
- [5] Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Рос. Хим. Ж. (Ж. Рос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева), 2002. Т. XLVI. № 5. – С. 50–56.
- [6] Кабаяси Н. Введение в нанотехнологию. Перевод с японского – М.: «БИНОМ Лаборатория знаний», 2008. – 134 с.
- [7] Шевченко Я.В. Что такое химическое вещество и как оно образуется? / ИХС РАН – 80 лет. Современные проблемы неорганической химии. Под общ. ред. акад. В. Я. Шевченко – СПб.: Изд-во «АртЭкспресс», 2016. – С. 11–37.
- [8] Блинов Л.Н. Магнетохимия слабомагнитных стеклообразных и кристаллических материалов (обзор) / Физика и химия стекла, 2017. Т. 43. № 1. – С. 3–23.
- [9] Blinov L.N., Semench A.V. Mass Spectrometry of Chalcogenide Glass and Carbon Nitrides // Glass Physics and Chemistry, 2019. V. 45. № 6. – Pp. 428–438.
- [10] Бучаченко А.Л. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы // Успехи химии, 1999. Т. 68. № 2. – С. 99–118.
- [11] Корольков Д.В. Химия – наука и учебная дисциплина на рубеже столетий // Известия МАН ВШ. 2001. № 2 (16).
- [12] Алферов Ж.И. Наноматериалы и нанотехнологии // Нано- и микросистемная техника, 2003. № 8. – С. 3.
- [13] Федоров М.П. Нанохимия и наноматериалы: экологические аспекты и риски / Федоров М.П., Музалевский А.А., Блинов Л.Н. Материалы XII Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы «Фундаментальные исследования и инновации в технических университетах». – СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2008. – С. 38–47.
- [14] Блинов Л.Н., Семенча А.В. Халькогенидные стеклообразные материалы в Политехническом: монография // Политех-Пресс, 2019. – 280 с.

[15] Gleiter H. Nanostructured materials – State of the art and perspectives // Z. Metallkunde., 1995. – V. 86, Pp. 7–83.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БЛИНОВ Лев Николаевич – профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р хим. наук.
E-mail: blinov_ln@spbstu.ru

КРЫЛОВ Николай Иванович – доцент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, канд. хим. наук.
E-mail: nikkrylov49@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1256-1131>

ПОЛЯКОВА Вера Витальевна – доцент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, канд. техн. наук.
E-mail: werpolka@list.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4381-9836>

REFERENCES

- [1] M.D. **Mikhailov**, *Sovremennyye problemy materialovedeniya. Nanokompozitnyye materialy* – SPb: Izd-vo Politekh. un-ta, 2010. – 208 s.
- [2] V.A. **Klinkin**, A.V. **Semencha**, L.N. **Blinov**, *Opticheskiye i magnetokhimicheskiye svoystva neorganicheskikh stekloobraznykh materialov*. SPb.: Izd-vo VVM, 2021. – 124 s.
- [3] N.I. **Krylov**, L.N. **Blinov**, V.V. **Polyakova**, Galogenkhalkogenidnyye i oksigalogenidnyye poluprovodnikovyye i dielektricheskiye stekla: polucheniye i svoystva // *Fizika i khimiya stekla*, 2022. T. 47. № 6. – S. 641–645.
- [4] N.I. **Krylov**, L.N. **Blinov**, Halogen-containing chalcogenide glasses: synthesis and properties // *Glass Physics and Chemistry*. 2017, V. 43. № 4. – Pp. 326–329.
- [5] R.A. **Andriyevskiy**, *Nanomaterialy: kontseptsiya i sovremennyye problemy* // *Ros. Khim. Zh. (Zh. Ros. khim. obshch-va im. D.I. Mendeleeva)*, 2002. T. XLVI. № 5. – S. 50–56.
- [6] N. **Kaboyasi**, *Vvedeniye v nanotekhnologiyu. Perevod s yaponskogo* – M.: «BINOM Laboratoriya znaniy», 2008. – 134 s.
- [7] Ya.V. **Shevchenko**, *Chto takoye khimicheskoye veshchestvo i kak ono obrazuyetsya? / IKhS RAN – 80 let. Sovremennyye problemy neorganicheskoy khimii. Pod obshch. red. akad. V.Ya. Shevchenko* – SPb.: Izd-vo «ArtEkspress», 2016. – S. 11–37.
- [8] L.N. **Blinov**, *Magnetokhimiya slabomagnitnykh stekloobraznykh i kristallicheskikh materialov (obzor) / Fizika i khimiya stekla*, 2017. T. 43. №1. – S. 3–23.
- [9] L.N. **Blinov**, A.V. **Semencha**, *Mass Spectrometry of Chalcogenide Glass and Carbon Nitrides* // *Glass Physics and Chemistry*, 2019. V. 45. № 6. – Pp. 428–438.
- [10] A.L. **Buchachenko**, *Khimiya na rubezhe vekov: sversheniya t prognozy* // *Uspekhi khimii*, 1999. T. 68. № 2. – S. 99–118.
- [11] D.V. **Korolkov**, *Khimiya – nauka i uchebnaya distsiplina na rubezhe stoletiy* // *Izvestiya MAN VSh*. 2001. № 2 (16).
- [12] Zh.I. **Alferov**, *Nanomaterialy i nanotekhnologii* // *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2003. № 8. – S. 3.

[13] **M.P. Fedorov**, Nanokhimiya i nanomaterialy: ekologicheskiye aspekty i riski / Fedorov M.P., Muza-levskiy A.A., Blinov L.N. Materialy XII Vserossiyskoy konferentsii po problemam nauki i vysshey shkoly «Fundamentalnyye issledovaniya i innovatsii v tekhnicheskikh universitetakh». – SPB.: Izd-vo SPbGPU, 2008. – S. 38–47.

[14] **L.N. Blinov, A.V. Semench**a, Khalkogenidnyye stekloobraznyye materialy v Politekhnicheskom: monografiya // Politekh-Press, 2019. – 280 s.

[15] **H. Gleiter**, Nanostructured materials – State of the art and perspectives // Z. Metallkunde., 1995. – V. 86, Pp. 7–83.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Lev N. BLYNOV – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: blinov_ln@spbstu.ru

Nikolay I. KRYLOV – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: nikkrylov49@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1256-1131>

Vera V. POLYAKOVA – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: werpolka@list.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4381-9836>

Поступила: 05.09.2022; Одобрена: 15.11.2022; Принята: 10.01.2023.
Submitted: 05.09.2022; Approved: 15.11.2022; Accepted: 10.01.2023.

Научная статья

УДК 621.319.4

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29106>



*В.И. Горынин¹ ✉, В.В. Рогожкин², В.Е. Михайлов³,
Ю.Г. Сухоруков³, А.А. Ланин³, Л.А. Хоменок³, С.Б. Есин³*

¹ Центральный научно-исследовательский институт
конструкционных материалов «Прометей», Санкт-Петербург, Россия;

² АО «Атомпроект», Санкт-Петербург, Россия;

³ ОАО «Научно-производственное объединение по исследованию
и проектированию энергетического оборудования им. И.И. Ползунова»,
Санкт-Петербург, Россия

✉ z1dehy97@mail.wplus.net

ПРИРОДНАЯ ПРЕСНАЯ ВОДА ДЛЯ САУДОВСКОЙ АРАВИИ

Аннотация. Предложены экологически чистая турбоконденсатная технология и установка «W-Condenser» для крупномасштабного производства природной пресной воды дождевого качества из атмосферного воздуха акватории Красного моря Аравийского полуострова для приморских городов Королевства Саудовской Аравии. Сформулированы принципы работы и характеристики конденсатной установки производительностью более 4000 тонн/сутки пресной воды, условия размещения на морском побережье с учётом особенностей климата и природного рельефа северо-западной территории для решения актуальной проблемы снабжения пресноводными ресурсами и обеспечения устойчивого развития и озеленения аридных экосистем города будущего по проекту Неом. Установка «W-Condenser» использует практически безграничную и экологически чистую природную атмосферную влагу акватории Красного моря и турбокомпрессорную систему охлаждения воздуха при его адиабатическом расширении с образованием пресноводного конденсата, где источником получения технологического холода служит электроэнергия из различных источников Саудовской Аравии.

Ключевые слова: экологически чистая турбоконденсатная технология и установка «W-Condenser»; крупномасштабное производство природной пресной воды дождевого качества; атмосферная влага воздуха акватории Красного моря; снабжение пресноводными ресурсами, город по проекту Неом.

Для цитирования:

Горынин В.И., Рогожкин В.В., Михайлов В.Е. и др. Природная пресная вода для Саудовской Аравии // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 1. С. 118–128. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29106>

Research article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29106>

V.I. Gorynin¹ ✉, V.V. Rogozhkin², V.I. Mikhailov³,
Yu.G. Sukhorukov³, A.A. Lanin³, L.A. Homenok³, S.B. Esin³

¹ Central Research Institute of Structural Materials "Prometey",
St. Petersburg, Russia;

² JSC "Atomproekt", St. Petersburg, Russia;

³ JSC "I.I. Polzunov Scientific and Development Association
on Research and Design of Power Equipment", St. Petersburg, Russia

✉ z1dehy97@mail.wplus.net

NATURAL FRESH WATER FOR SAUDI ARABIA

Abstract. An environmentally friendly turbo-condensate technology and the W-Condenser plant for large-scale production of natural fresh water of rain quality from the atmospheric air of the Red Sea of the Arabian Peninsula for the coastal cities of the Kingdom of Saudi Arabia are proposed. The principles of operation and characteristics of a condensate unit with a capacity of more than 4000 tons of fresh water per day, conditions for location on the sea coast, taking into account the climate and natural topography of the northwestern territory, are formulated to solve the urgent problem of supplying freshwater resources and ensuring sustainable development and landscaping of arid ecosystems of the city of the future under the Neom project. The W-Condenser plant uses practically unlimited and environmentally friendly natural atmospheric moisture of the Red Sea water area and a turbocompressor air cooling system during its adiabatic expansion with the formation of freshwater condensate, where the source of technological cold is electricity from various sources of Saudi Arabia.

Keywords: environmentally friendly turbo-condensate technology and W-Condenser plant, large-scale production of rain-quality natural fresh water, atmospheric moisture of the air in the Red Sea, freshwater supply, Neom city.

Citation:

V.I. Gorynin, V.V. Rogozhkin, V.I. Mikhailov, etc., Natural fresh water for Saudi Arabia, *Global Energy*, 29 (01) (2023) 118–128, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29106>

Введение. Дефицит пресноводных ресурсов на побережье и суше Королевства Саудовской Аравии – актуальная проблема не только Аравийского полуострова, но и Юго-восточной Азии. Эксперты ООН прогнозируют нехватку пресной воды к 2030 г. примерно для 50% населения Земли.

Несмотря на окружение межматериковым Красным морем на западе и Персидским заливом (море по гидрологии) на северо-востоке, Саудовская Аравия остаётся преимущественно территорией пустынь. Её жаркий и сухой климат без дождей и водоёмов (реки, озёра и др.) препятствует обеспечению населения и промышленности пресной водой. Крупные запасы чистых грунтовых вод на глубинах от 200 до 1000 м в восточной части пустыни Эль-Хаса в значительной степени исчерпаны. Поэтому примерно 50% пресной воды поступает от опреснения морской воды, 40% от добычи практически невозобновляемых подземных вод и 10% от поверхностных вод горного юго-запада страны. Столица – г. Эр-Рияд снабжается опреснённой водой, получаемой из Персидского залива на расстоянии 467 км.

Строительство объектов города будущего по проекту Неом на территории северо-запада до побережья Красного моря (от города Табука до города Дуба) планируется с учётом строгих

экологических принципов. При этом также предусмотрено создание искусственного пресноводного озера. Горнолыжный курорт TROJENA будет в 50 км от берега залива Акаба в центре нового города будущего по проекту Неом. Всё это требует не только снабжения населения чистой водой атмосферного происхождения, но и регулирования пресноводными ресурсами для устойчивого развития экономики северо-западного региона.

Актуальность проблемы

Атмосферная влага морей – решение проблемы дефицита пресной воды. С поверхности мирового океана и суши испаряется 577000 куб.км пресной воды в год и столько же выпадает в виде осадков. Вода в атмосфере в течение года обновляется до 45 раз. По высоте влага распределена неравномерно: 55% всего водяного пара находится в нижнем ярусе (~2 км высота) тропосферы. У земной поверхности средняя абсолютная влажность атмосферы – 11 г/куб.м., у водной поверхности южных морей – 20–30 г/куб.м. В ряде стран пресная вода дефицитна, несмотря на то, что её много в атмосфере. Например, над каждым квадратом поверхности пустыни Аравийского полуострова со стороной 10 км в сутки может проходить количество воды, которое соразмерно озеру площадью 1 кв. км и глубиной 50 м. Сегодня важна задача освоения этого изобилия атмосферной воды – бесценного ресурса человеческой жизни, поскольку этот практически неограниченный источник – пресная вода в атмосфере – масштабно человеком почти не используется.

Приморская территория Саудовской Аравии на Красном море перспективна для крупномасштабного производства атмосферной пресной воды дождевого качества на основе широкого применения конденсатной технологии в промышленных объёмах 4000–100000 куб.м/сутки на одну типовую конденсатную станцию. При конденсации атмосферной влаги моря эта технология позволяет реализовать два обычно не сочетаемых разнонаправленных фактора качества: во-первых, исходно высокая степень чистоты получаемой пресной воды от морских солей (хлориды, сульфаты и др.), токсичных металлов и патогенных микроорганизмов, и во-вторых, отсутствие токсичных промышленных отходов повышенной солевой концентрации, загрязняющих акваторию, побережье и сухопутные подземные водоносные горизонты.

Этим двум условиям не удовлетворяют практически все применяемые методы опреснения морской воды, включая такие, как обратный осмос, дистилляция и электродиализ. Образующийся в больших количествах (десятки тысяч тонн в сутки) солевой отход-рассол является главным загрязняющим веществом, проблемным для сбора, хранения и утилизации, требующий затрат. По данным ООН при опреснении на каждый литр полученной пресной воды приходится значительное (до 1,5 л) количество жидкости, загрязнённой хлором и медью. Такой концентрат может быть в 2 раза солёнее, чем вода в море. Повышенная солёность и температура могут снижать содержание растворённого кислорода и способствовать образованию «мёртвых зон», в которых сможет обитать лишь ограниченное число морских животных.

В связи с этим в 2019 г. Ассамблея ООН по окружающей среде приняла резолюцию о защите морской среды от наземной деятельности.

Пресная вода, полученная путем опреснения морской воды по распространенной технологии обратного осмоса, непригодна для питьевого употребления и опасна для человека по причине повышенного содержания в ней тяжелых изотопов водорода (дейтерий и тритий) и кислорода (в полтора раза выше, чем в исходной морской воде).

Снабжение северо-западного региона Саудовской Аравии пресноводными ресурсами технологически возможно за счёт использования имеющихся природных паровых форм воды в акватории Красного моря и глобальной циркуляции водяного пара в зависимости от состояния морской атмосферы, поскольку его запасы в атмосфере доступны и практически не ограничены. Атмосферный водный конденсат экологически безопасен, а процесс его получения идёт

без образования солевых и технологических отходов, к которым относятся такие расходные материалы и изделия, как мембраны, фильтры и др.

Принцип технического решения проблемы

Прямая конденсация атмосферной влаги. Конденсат атмосферной влаги является практически единственной природной основой для насыщения поверхностных и подземных источников пресноводных ресурсов. Конденсат атмосферной влаги, например, дождевая вода, естественен и безвреден для человека и животных со времен возникновения наземных форм жизни. Он может употребляться ими в качестве пищи после природной минерализации конденсата в реках, озерах и подземных водохранилищах [1].

Зависимость насыщения воды (%) в воздухе от температуры на уровне моря показана на рис. 1. Главным природным фактором приморской территории для получения пресной воды является повышенная концентрация ее пара в воздухе (до 25–30 г/куб.м), т.к. средняя температура воздуха в акватории Красного моря не ниже 20°C, а летом – минимум 30°C (рис. 1).

Для получения пресной воды из водяного пара в промышленных объемах путем снижения температуры водяного пара ниже точки росы нами предложена конденсатная турбокомпрессорная технология на основе близости неограниченного объема морской воды для принципиального снятия нагрева (более 100°C) воздуха при его компрессии и известного физического эффекта охлаждения воздуха при его адиабатическом расширении. Комплексом технических средств для сбора и конденсации атмосферной влаги, накопления и передачи природной пресной воды являются установки «W-Condenser» [2–9].

Турбокомпрессорная установка формирует и охлаждает исходный технологический объем воздуха из поступающего потока влажного морского воздуха, с учётом основных направлений розы ветров нижнего яруса тропосферы. Оптимальными условиями работы установки «W-Condenser» (далее «W-Co») для крупномасштабного производства природной пресной воды из воздуха акватории моря являются высокая относительная влажность воздуха от 70 до 100% при температуре воздуха от +20 до +40°C.

Система конденсации атмосферной влаги морей с её накоплением и передачей потребителю представляет собой корпусную промышленную установку «W-Co» типа башенной градирни. По предварительной оценке, для получения пресноводного конденсата в объёме более 4000 тонн в сутки необходимо иметь расход воздуха через «W-Co» более 2000 куб.м в секунду, что технически реализует именно приморская турбокомпрессорная технология.

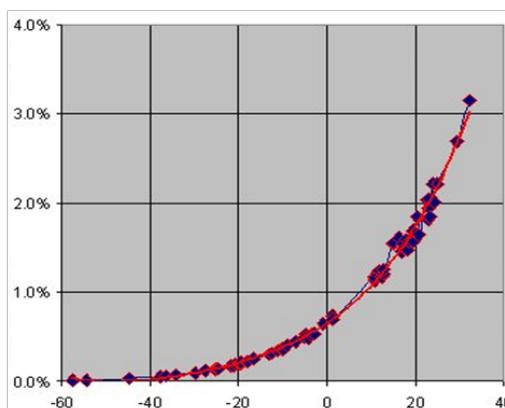


Рис. 1. Температура воздуха на уровне моря, °C

Fig. 1. Air temperature at sea level, °C

Описание технического предложения. Турбокомпрессорная технология получения пресной воды на основе конденсации атмосферной влаги морей детально описана в патенте РФ № 2504417 от 20.01.2014 г. «Атомно-энергетический комплекс» [2, 10–11]. Вид корпусной установки «W-Co» с производительностью пресной воды более 4000 тонн/сутки представлен на рис. 2.

Сооружение установок «W-Co» совместно с АЭС или ТЭС может обеспечить не только производство пресной воды, но и масштабируемое управление пресноводными ресурсами северо-западного региона страны. Основные элементы конструкции установки и движение сред показаны на рис. 3.

Принцип действия конденсационной конструкции «W-Co» следующий:

- 1) атмосферный воздух акватории моря, движимый ветром, поступает в модульную камеру «Air Intake Tower» за счёт разрежения, создаваемого блоком вентиляторов и турбокомпрессоров;
- 2) сжатый в «Turbo Compressor» влажный воздух охлаждается с помощью систем «Heat Exchanger» и «Circulating Sea Water» до уровня температуры, обеспечивающей с проходом через турбодетандер «Turbo Expander» эффект ее спада до температуры воздуха ниже точки росы;
- 3) охлажденная воздушно-капельная среда «Freeze steam-water mixture» поступает в «Waterbox», откуда вода передается в «Condensate Pool» для минерализации до уровня питьевой воды и передачи в систему водообеспечения АЭС, а холодный сухой воздух поступает в вентиляционную систему АЭС.

Металлические стенки установок «W-Co» должны иметь тепловую изоляцию, а также снаружи светоотражающее покрытие для уменьшения солнечного нагрева.

Поскольку Аравийский полуостров является сейсмически активным, крепление оборудования и труб осуществляется с применением демпфирующих устройств для обеспечения устойчивости к толчкам. По предварительным оценкам высота «W-Co» над уровнем моря может составлять с учётом рельефа местности от 40 до 100 м, удаленность от побережья не более 300 м.

Для передачи пресноводного конденсата для технических и питьевых целей могут быть использованы трубы Ду 300 из нержавеющей стали или титана.

Основные технические характеристики установки «W-Condenser». Основным отличием турбокомпрессорной установки «W-Co» от известных прототипов является использование ее вы-

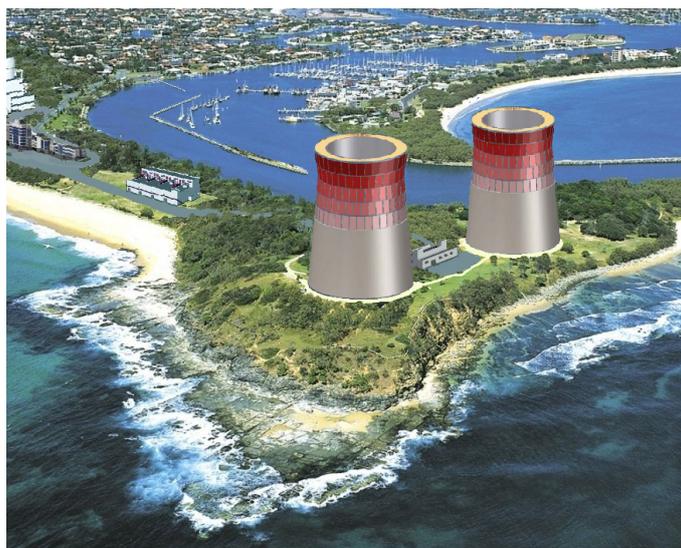


Рис. 2. Общий вид корпусной установки «W-Co»

Fig. 2. General view of the “W-Co” hull unit

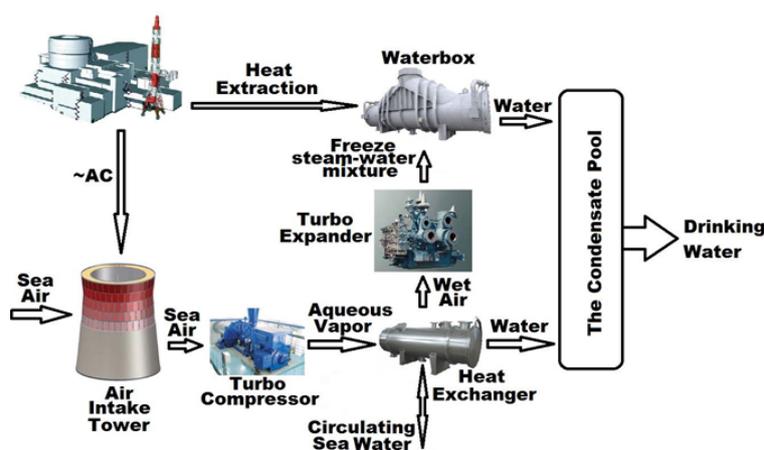


Рис. 3. Основные элементы и принцип действия конденсационной конструкции «W-Co»

Fig. 3. Main elements and principle of operation of the condensing unit "W-Co"

сокой воздухозаборной и охлаждающей способности применительно к природным формам экосистемы северо-западного побережья Красного моря Саудовской Аравии.

Предлагаемая конденсационная конструкция «W-Co» имеет компоновку по типу корпусного исполнения испарительной вентиляторной градирни (рис. 3) с простыми формами на пространственном каркасе для обеспечения высокой энергоэффективности и ускоренного монтажа на площадке.

Установка «W-Co» может иметь собственную высоту (с диффузорами) до 40 м, металлоемкость около 200 тонн, расчётную мощность турбокомпрессорной системы ~5 МВт, производительность по пресной воде более 4000 тонн/сутки, удельные энергозатраты от различных источников электроэнергии, в основном для получения технологического холода, около 15 кВт·ч/т. При этом производительность «W-Co» по пресной воде может зависеть от климатических факторов: чем выше температура и относительная влажность воздуха – тем больше её продуктивность, которая может вырасти до 1,5 раз без изменения удельных энергозатрат (кВт·ч/т).

Из-за суточного изменения относительной влажности наилучшим временем для получения пресной воды являются ночные и утренние часы, когда относительная влажность повышается, достигая значения 100%.

Предварительные технико-экономические показатели установки «W-Co», следующие: капитальные вложения с учётом турбокомпрессорной системы ~3 млрд руб; себестоимость пресной воды – ~150 руб/т; срок окупаемости – ~15 лет. Режим работы: автономный с мониторингом. Срок службы – не менее 50 лет. Эти показатели будут уточняться при проектировании с учётом выбора площадки для работы установки «W-Co». После ввода установки в эксплуатацию и её работы в конкретных климатических и атмосферных условиях акватории, потенциала природных форм акватории Красного моря, рельефа побережья и путей циркуляции пресноводного конденсата, полученные данные могут быть использованы для проектного масштабирования новых более мощных установок типа «W-Co».

Преимущества зелёной конденсатной технологии. Производство пресной воды с применением установок «W-Condenser» и процесс их строительства базируется на экологических принципах зелёной конденсатной технологии.

Во-первых, важным фактором является *экологическая безопасность производства* природной пресной воды дождевого качества. Полученная практически без солевых и техногенных отходов пресная вода является безвредной по причине использования именно безотходной технологии конденсации природного водяного пара. В результате своего образования за счёт природного

низкотемпературного испарения молекул воды с поверхности моря под действием солнечной радиации, получаемый пресноводный продукт имеет изотопный и химический состав воды дождевого качества, практически не попадающей на Аравийский полуостров.

Во-вторых, для монтажа конструкции установки «W-Co» предусмотрено модульное исполнение. Например, индустриально изготовленные углепластиковые трубы Ду 2500 и турбокомпрессоры имеют размеры, обеспечивающие их перевозку в пределах габаритов не более 12×2,55×4,0 м (длина-ширина-высота) автомобильным и железнодорожным транспортом к месту монтажа установки. Установка «W-Co» может иметь двухуровневую трубную систему с турбокомпрессорами для обеспечения ее необходимой производительности при сильном ветре и волнении моря.

В-третьих, быстрый монтаж установки. В проекте, за исключением фундаментов, используются строительные конструкции на основе типовых вентиляторных градирен и оборудования индустриального изготовления, доставляемые до места расположения автотранспортом. При монтаже возможно использование крановых устройств по пневмоходу.

Конденсационная безотходная технология позволит сформировать новые рынки природной пресной воды дождевого качества не только для отдельного региона, но и страны в целом, а также и для стран Аравийского полуострова и Африки для снижения дефицита пресной воды.

Потенциальные риски нового проекта. Риски при эксплуатации промышленной установки «W-Co» с турбокомпрессорной системой охлаждения пресноводного конденсата обусловлен природной уникальностью акватории Красного моря, самого соленого в мире.

Известно, что поверхность моря является источником аэрозольных частиц размером от 1 до 10000 нм, попадающих в атмосферу. Эти частицы начинают своё существование в виде микрокапелек морской воды. Капельки возникают в результате нескольких механизмов образования, главными из которых являются пузырьковый с образованием взвешенных капелек, при испарении которых возникают солевые аэрозольные частицы диаметром до 900 нм, и механизм сдувания брызг с гребней (пены) разбивающихся волн. И тот, и другой механизм являются основными источниками поступления в атмосферу солевых частиц, являющихся активными ядрами конденсации. Их химический состав примерно соответствует составу сухого остатка морской воды (в основном хлориды и сульфаты). Микроструктура морского аэрозоля заметно меняется при скорости ветра более 7 м/с, когда повышается концентрация морских солей по характеристикам оптической плотности [12–15].

В связи с этим установка «W-Co» может выполняться конструктивно двухуровневой с двумя трубными системами Ду2500 для производства, как технической пресной воды на нижнем уровне, так и природной пресной воды дождевого качества на верхнем уровне. В случае скорости ветра менее 7 м/с и соответственно отсутствия морских солей, установка может использоваться только для производства природной пресной воды дождевого качества.

Зарубежный опыт: в США разработаны мобильные установки для производства пресноводного конденсата преимущественно континентального происхождения. Одной из самых производительных в линейке является автономная установка EA-5000 с использованием хладагентов R22 и R401. Объём пресной воды от установки EA-5000 составляет разницу от 30 до 5000 литров в сутки. Она применяется в удалённых от морей засушливых и пустынных регионах, над которыми проходит смешанная континентально-морская воздушная масса с возможным стоком морского аэрозоля на поверхность суши. При этом отсутствие учёта влияния природных факторов на континентальную конденсацию водяного пара может неограниченно повышать стоимость производства пресноводных ресурсов.

Строительство промышленной установки «W-Condenser». Установка «W-Co» может быть расположена на побережье Красного моря с учётом его рельефа и близости населённых пунктов, например, город будущего Неом. В ходе конструкторской разработки создаются эскизный и

рабочий проекты и на их основе проектно-конструкторская документация, включая технологическую. После завершения строительства и наладки-настройки установка «W-Co» эксплуатируется в условиях адаптации к различным изменениям климата для её эксплуатационной оптимизации. Примерные сроки строительства – 18 месяцев, адаптационной эксплуатации – 12 месяцев, предварительная стоимость работ ~500 млн. руб.

Заключение

1. Зелёная безотходная турбоконденсатная технология [2] производства пресной воды из атмосферной влаги акватории Красного моря обеспечит природной пресной воды дождевого и питьевого качества город будущего Неом в Королевстве Саудовской Аравии.

2. Установка «W-Condenser» использует практически безграничную и экологически чистую природную атмосферную влагу акватории Красного моря и турбокомпрессорную систему охлаждения воздуха при его адиабатическом расширении с образованием пресноводного конденсата, где источником получения технологического холода служит электроэнергия из различных источников Саудовской Аравии.

3. Расположенная на северо-западном побережье Красного моря промышленная конденсационная установка «W-Condenser» производительностью более 4000 куб.м/сутки при ее неограниченном тиражировании обеспечит снижение дефицита природных пресноводных ресурсов всех прибрежных городов в Королевстве Саудовской Аравии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

[1] Горынин В.И., Рогожкин В.В., Кондратьев С.Ю., Мишин Е.Б., Коленов Е.В. Технология и средства конденсации атмосферной влаги для производства пресной воды // Вестник машиностроения. 2019. № 7. С. 84–88.

[2] Патент на изобретение RU 2504417 С1 от 20.01.2014, Бюл. № 2. Атомно-энергетический комплекс / Рогожкин В.В., Мошков К.В., Вализер Н.А., Потапов К.А.

[3] Беккариа К. Глобальная карта ветров. 2018. [Электронный ресурс]. URL: <https://earth.nullschool.net/about>

[4] Горынин В.И., Кондратьев С.Ю., Рогожкин В.В., Мишин Е.Б., Коленов Е.В. Конденсация атмосферной влаги акватории моря для поточного производства природной пресной воды // Материаловедение. Энергетика. 2020. Т. 26. С. 23-35.

[5] Кухлинг Х. Справочник по физике. М.: Мир, 1982. 519 с.

[6] Пристли С.Х.Б. Турбулентный перенос в приземном слое атмосферы. – Л.: Гидрометеиздат, 1964. – 122 с.

[7] Андреев А.О., Дукальская М.В., Головина Е.Г. Облака: происхождение, классификация, распознавание. СПб.: Изд. РГГМУ, 2007. – 228 с.

[8] Горынин В.И., Рогожкин В.В., Кондратьев С.Ю., Мишин Е.Б., Коленов Е.В., Шеволдин А.В. Кулер для регулирования климата – решение проблемы пустыни // Материаловедение. Энергетика. 2021. Т. 27. № 2. С. 23–37.

[9] Ricke K., Drouet L., Kalderia K., Tavoni M. Country-level social cost of carbon // Nature Climate Change. 2018. V. 8. P. 895–900.

[10] Патент на изобретение RU 2734834 от 23.10.2020, Бюл. № 30. Кулер для регулирования климата / Рогожкин В.В., Коленов Е.В., Горынин В.И., Шеволдин А.В.

[11] Горынин В.И., Рогожкин В.В., Ланин А.А., Туркбоев А. Особенности проектирования и выбора материалов при изготовлении блоков конденсера для производства пресной воды // Научно-технические ведомости СПбГУ. Естественные и инженерные науки. 2018. Т. 24. № 2. С. 140–148.

- [12] Wells W.C., Gal G., Munn W. // Appl. Opt. 1977. V. 16. Is. 3. P. 63–64.
- [13] Kondrat'ev K.Ya., Moskalenko N.I., Terzi V.F. Modeling of optical characteristics of atmospheric aerosol in littoral zones // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1982. V. 262. № 3. P. 577–580.
- [14] Кондратьев К.Я., Москаленко Н.И., Поздняков Д.В. Атмосферный аэрозоль. – Л.: Гидромете-
оиздат, 1983. 145 с.
- [15] Ивлев Л.С., Довгалоук Ю.А. Физика атмосферных аэрозольных систем. – СПб: СПбГУ, 1999.
– 194 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ГОРЫНИН Владимир Игоревич – начальник лаборатории, Центральный научно-исследова-
тельский институт конструкционных материалов «Прометей», д-р техн. наук.

E-mail: z1dehy97@mail.wplus.net

РОГОЖКИН Владимир Владимирович – главный специалист, АО «Атомпроект», канд. физ.-
мат. наук.

E-mail: vvrogzhkin@atomproekt.com

МИХАЙЛОВ Владимир Евгеньевич – генеральный директор, ОАО «Научно-производственное
объединение по исследованию и проектированию энергетического оборудования им. И.И. Ползу-
нова» (ОАО «НПО ЦКТИ»), д-р техн. наук.

E-mail: mikhvi@ckti.ru

СУХОРУКОВ Юрий Германович – зам. генерального директора, ОАО «Научно-производствен-
ное объединение по исследованию и проектированию энергетического оборудования им. И.И.
Ползунова» (ОАО «НПО ЦКТИ»), канд. техн. наук.

E-mail: ygsukhorukov@gmail.com

ЛАНИН Александр Алексеевич – зав. отделом, ОАО «Научно-производственное объединение по
исследованию и проектированию энергетического оборудования им. И.И. Ползунова», д-р техн.
наук.

E-mail: svarka@ckti.ru

ХОМЕНОК Леонид Арсеньевич – начальник отдела, ОАО «Научно-производственное объеди-
нение по исследованию и проектированию энергетического оборудования им. И.И. Ползунова»
(ОАО «НПО ЦКТИ»), д-р техн. наук.

E-mail: deptresursmikhvi@ckti.ru

ЕСИН Сергей Борисович – заведующий лабораторией, ОАО «Научно-производственное объе-
динение по исследованию и проектированию энергетического оборудования им. И.И. Ползунова»
(ОАО «НПО ЦКТИ»), канд. техн. наук.

E-mail: esinsb@gmail.com

REFERENCES

- [1] V.I. Gorynin, V.V. Rogozhkin, S.Yu. Kondratyev, Ye.B. Mishin, Ye.V. Kolenov, Tekhnologiya i sredst-
va kondensatsii atmosferno y vlagi dlya proizvodstva presnoy vody // Vestnik mashinostroyeniya. 2019. № 7.
S. 84–88.
- [2] Patent na izobreteniyе RU 2504417 S1 ot 20.01.2014, Byul. № 2. Atomno-energeticheskiy kompleks /
Rogozhkin V.V., Moshkov K.V., Valizer N.A., Potapov K.A.

- [3] **K. Bekkaria**, Globalnaya karta vetrov. 2018. [Elektronnyy resurs]. URL: <https://earth.nullschool.net/about>
- [4] **V.I. Gorynin, S.Yu. Kondratyev, V.V. Rogozhkin, Ye.B. Mishin, Ye.V. Kolenov**, Kondensatsiya atmosfery dlya akvatorii morya dlya potochnogo proizvodstva prirodnoy presnoy vody // Materialovedeniye. Energetika. 2020. T. 26. C. 23–35.
- [5] **Kh. Kukhling**, Spravochnik po fizike. M.: Mir, 1982. 519 s.
- [6] **S.Kh.B. Pristli**, Turbulentnyy perenos v prizemnom sloye atmosfery. – L.: Gidrometeoizdat, 1964. – 122 s.
- [7] **A.O. Andreyev, M.V. Dukalskaya, Ye.G. Golovina**, Oblaka: proiskhozhdeniye, klassifikatsiya, raspoznavaniye. SPb.: Izd. RGGMU, 2007. – 228 s.
- [8] **V.I. Gorynin, V.V. Rogozhkin, S.Yu. Kondratyev, Ye.B. Mishin, Ye.V. Kolenov, A.V. Shevoldin**, Kuler dlya regulirovaniya klimata – resheniye problemy pustyni // Materialovedeniye. Energetika. 2021. T. 27. № 2. S. 23–37.
- [9] **K. Ricke, L. Drouet, K. Kalderia, M. Tavoni**, Country-level social cost of carbon // Nature Climate Change. 2018. V. 8. P. 895–900.
- [10] Patent na izobreteniyе RU 2734834 ot 23.10.2020, Byul. № 30. Kuler dlya regulirovaniya klimata / Rogozhkin V.V., Kolenov Ye.V., Gorynin V.I., Shevoldin A.V.
- [11] **V.I. Gorynin, V.V. Rogozhkin, A.A. Lanin, A. Turkboyev**, Osobennosti proyektirovaniya i vybora materialov pri izgotovlenii blokov kondensera dlya proizvodstva presnoy vody // Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbGU. Yestestvennyye i inzhenernyye nauki. 2018. T. 24. № 2. S. 140–148.
- [12] **W.C. Wells, G. Gal, W. Munn**, // Appl. Opt. 1977. V. 16. Is. 3. P. 63–64.
- [13] **K.Ya. Kondrat'ev, N.I. Moskalenko, V.F. Terzi**, Modeling of optical characteristics of atmospheric aerosol in littoral zones // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1982. V. 262. № 3. R. 577–580.
- [14] **K.Ya. Kondratyev, N.I. Moskalenko, D.V. Pozdnyakov**, Atmosfernyy aerol. – L.: Gidrometeoizdat, 1983. 145 s.
- [15] **L.S. Ivlev, Yu.A. Dovgalyuk**, Fizika atmosfernykh aerolnykh sistem. – SPb: SPbGU, 1999. – 194 s.

INFORMATION ABOUT AUTHOR

Vladimir I. GORYNIN – *Central Research Institute of Structural Materials “Prometey”*.
E-mail: z1dehy97@mail.wplus.net

Vladimir V. ROGOZHKIN – *JSC “Atomproekt”*.
E-mail: vvrogzhkin@atomproekt.com

Vladimir I. MIKHAILOV – *JSC “NPO CKTI”*.
E-mail: mikhvi@ckti.ru

Yuriy G. SUKHORUKOV – *JSC “NPO CKTI”*.
E-mail: ygsukhorukov@gmail.com

Aleksandr A. LANIN – *JSC “I.I. Polzunov Scientific and Development Association on Research and Design of Power Equipment”*.
E-mail: svarka@ckti.ru

Leinid A. HOMENOK – *JSC “NPO CKTI”*.
E-mail: deptresurmikhvi@ckti.ru

Sergey B. ESIN – JSC "NPO CKTI".
E-mail: esinsb@gmail.com

Поступила: 05.03.2023; Одобрена: 22.03.2023; Принята: 24.03.2023.
Submitted: 05.03.2023; Approved: 22.03.2023; Accepted: 24.03.2023.

Научная статья

УДК 620.179.4

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29107>



Е.Д. Васильева ✉, *А.Н. Иванов*

Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН»,
Якутск, Россия

✉ vasilyeva_edm@mail.ru

ОЦЕНКА АДГЕЗИИ МАТРИЦА–ВОЛОКНО С ПОМОЩЬЮ ПЛАТФОРМЫ УДАЛЕННОГО КОНТРОЛЯ С АНАЛОГОВО-ЦИФРОВЫМ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕМ ARDUINO

Аннотация. В работе рассмотрены два подхода к проведению испытаний по оценке межфазного взаимодействия адгезионного контакта поверхностей «базальтовое волокно–эпоксидная матрица», а именно метод отрыва капли с волокна и метод отрыва адгезионного контакта волокно–матрица, с использованием платформы с аналогово-цифровым преобразователем для удаленного контроля Arduino. В ходе двух испытаний были выявлены результаты, сопоставимые с работами других исследователей. Предложен вариант устройства для определения параметров межфазного взаимодействия между волокном и матрицей с возможностью варьировать параметрами нагружения и зоны нагружения. Таким образом, устройство с использованием платформы с аналогово-цифровым преобразователем Arduino может быть рекомендовано для внедрения в систему контроля качества адгезии межфазного взаимодействия границ раздела «базальтовое волокно–эпоксидная матрица».

Ключевые слова: адгезия, межфазное взаимодействие, эпоксидная смола, базальтовое волокно, микропластик, микропроцессор.

Благодарности: Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки России (шифр №FSRG-2022-0011).

Для цитирования:

Васильева Е.Д., Иванов А.Н. Оценка адгезии матрица–волокно с помощью платформы удаленного контроля с аналогово-цифровым преобразователем Arduino // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 1. С. 129–138. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29107>



E.D. Vasileva ✉, *A.N. Ivanov*

Federal Research Centre
“The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”,
Yakutsk, Russia

✉ vasilyeva_edm@mail.ru

MATRIX–FIBER ADHESION ASSESSMENT USING THE ARDUINO ANALOG-TO-DIGITAL CONVERTER REMOTE CONTROL PLATFORM

Abstract. This paper considers two approaches to conducting tests to evaluate the basalt fiber–epoxy matrix interfacial adhesion using the Arduino analog-to-digital converter remote control platform. The approaches include the droplet detachment method from the fiber and the fiber–matrix detachment method. The results obtained in the two tests showed results comparable to those of other researchers. A variant of the device for determination of the fiber–matrix interface interaction parameters with the possibility of adjusting the loading parameters and loading zone is proposed. Thus, a device using Arduino analog-to-digital converter platform can be recommended for implementation for adhesion quality control of the fiber–epoxy matrix interface interaction.

Keywords: adhesion, interfacial interaction, epoxy, basalt fiber, microplastic, microprocessor.

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the State task of the Ministry of Education and Science of Russia (code No. FSRG-2022-0011).

Citation:

E.D. Vasileva, A.N. Ivanov, Matrix–fiber adhesion assessment using the Arduino analogue-to-digital converter remote control platform, *Global Energy*, 29 (01) (2023) 129–138, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29107>

Введение. Принято считать, что взаимодействие поверхности полимера с рельефной поверхностью волокна [2], характеризуется наличием молекулярных и химических связей, а также свойств соприкасающихся поверхностей (выемок, выступов, наличием и генезисом аппрета с замасливателем). К примеру, энергия химической ковалентной связи варьируется от 200 до 900 кДж/моль, водородная связь от 8 до 42 кДж/моль [1], а энергия Ван-дер-Ваальсового взаимодействия 10,5 кДж/моль.

К сожалению, макроскопические испытания межфазного взаимодействия в композитах могут дать только качественную сравнительную информацию о состоянии границы раздела волокно–матрица. В случаях, когда требуется количественная характеристика производительности межфазного взаимодействия границ раздела волокно–матрица, обычно прибегают к использованию одного из микромеханических испытаний [3]. Для понимания процессов, происходящих на границе раздела волокно–матрица в армированных полимерных композиционных материалах можно прибегать к приближенным методам оценки адгезионного межфазного взаимодействия путем определения прочности на разрыв, изучения структуры и состояния границы раздела с применением оптических и спектрометрических методов анализа. Определяющими факторами прочности энергии сцепления волокна к полимерной матрица являются затраченное усилие и время на разрушение адгезионного контакта, по которым проводится характеристика соединения.

Для определения параметров межфазного взаимодействия между волокном и матрицей разработано достаточно большое количество методов испытаний, которые подразделяют на две основные категории [4]. Первая группа включает испытания, в которых внешне нагружается только волокно: вытаскивание единичного волокна [5–7, 14], вытягивание единичного волокна [8, 13] с его вариациями. Вторая группа включает различные испытания на вытягивание пучков волокон [9–12].

Известный способ выдергивания волокна (pull-out test) [14] в микропластике с наименьшей погрешностью характеризует прочность волокна с полимерным связующим. Величина приложенного напряжения, возникающего при нарушении сцепления между адгезивом (полимерным связующим) и субстратом (волокно), принимается равной адгезионной прочности [15].

Целью данной работы является оценка работы адгезии волокна с эпоксидной матрицей методом определения нагрузки на отрыв микрокапли связующего с базальтового волокна, а также нагрузки на разрыв контакта базальтового ровинга с эпоксидным связующим в однонаправленном микропластике.

Материалы и оборудование

Связующим компонентом выбрана матрица составом: эпоксидная смола $56,7 \pm 0,2$ % по масс. ЭД-20 (Hefei TNJ Chemical Industry Co., Ltd., Китай), $42,5 \pm 0,2$ % по масс. изо-МТФГА (АО «Стерлитамакский нефтехимический завод, Россия), $0,8 \pm 0,05$ % по масс. УП-606/2 (АО «Стерлитамакский нефтехимический завод, Россия) согласно РТП-СП2-20994511-1999Т.

Исследование адгезионной прочности склеек полимерных композиций на базальтовом волокне проводили на нитях базальтового ровинга РБ(Т) 18-2400-041М (ООО «МАГМАнит», г. Великий Новгород) по ТУ 23.14.11-001-28511481-2019. Отбор образцов проводили вручную согласно ГОСТ 18321-73 с использованием оптического микроскопа High Cloud (Shenzhen Ksl Electronic Equipment Co., Китай) при увеличении $\times 10$ и на оптическом микроскопе Nikon Eclipse LV100 (Nikon, Япония) при увеличении $\times 20$ (рис. 1). Диаметр элементарной нити равен 18 мкм, линейная плотность 2400 текс.

Микропластики изготавливали согласно рецептуре РТП-СП2-20994511-1999Т. Отобранные нити прикладывали друг на друга, таким образом, чтобы площадь контакта составляла не менее 10 мм^2 , затем заливали подготовленным составом. Отверждение проводили при температуре $160 \pm 2^\circ\text{C}$ в муфельной печи VULKAN-45 («», г. Кострома) в течение 4 часов с дальнейшим кондиционированием в течение 24 часов.

Фотографии микропластиков получены на оптическом микроскопе High Cloud (Shenzhen Ksl Electronic Equipment Co., Китай) при увеличении $\times 20$. Изображение межфазной границы в ме-



Рис. 1. Изображение базальтовой нити при увеличении в $\times 10$ и единичного базальтового волокна при увеличении $\times 20$

Fig. 1. Image of a basalt filament at $\times 10$ magnification and a single basalt fibre at $\times 20$ magnification

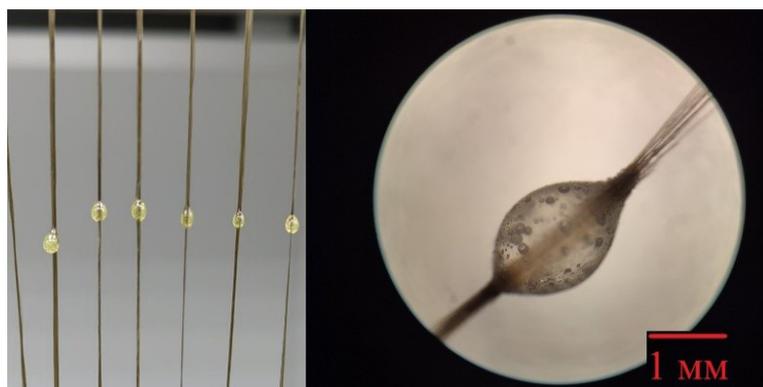


Рис. 2. Образцы базальтовой нити с нанесенными каплями связующего и изображение одной капли при увеличении x10

Fig. 2. Samples of basalt thread with applied binder droplets and an image of a single droplet at x10 magnification

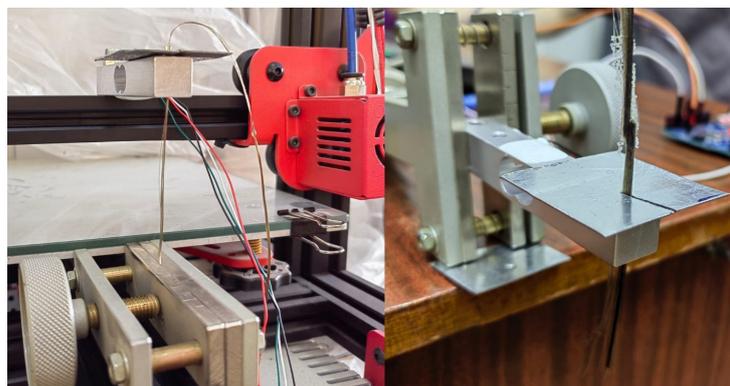


Рис. 3. Вид мостового тензодатчика с микропластиком

Fig. 3. View of a bridge strain gauge with microplastic

сте отрыва волокна от матрицы было получено на оптическом микроскопе Nikon Eclipse LV100 (Nikon, Япония).

Образцы нитей на отрыв микрокапли были подготовлены путем нанесения связующего с отвердителем, как показано на рис. 2.

Испытания на разрыв адгезионного контакта (рис. 3) проводили с помощью мостового тензодатчика из алюминия (рис. 4, в) подключенного к микроконтроллеру Arduino UNO (Италия) и платы с аналогово-цифровым преобразователем XFW-HX711 (Китай), зафиксированных на станине механизма движущейся верх-вниз со скоростью 0,1 мм/с, характеристики которых представлены в табл. 1–2.

Частота опроса датчика 10 сигналов в секунду (9600 бод). Калибровка проводилась с помощью гири массой 100 г с классом точности F2. Капля и Микропластик фиксировался на мостовом тензодатчике в месте склеивания для регистрирования сигнала приложенной нагрузки к площади контакта. При отрыве капли и сгибании микропластика сигнал с мостового тензодатчика считывался платой HX711 (рис. 4, а), далее сигнал передавался на микроконтроллер Arduino UNO (рис. 4, б) и затем с помощью среды разработки Arduino IDE (Version 2.0.0) сигнал преобразовывался в поток данных представленных в Н.

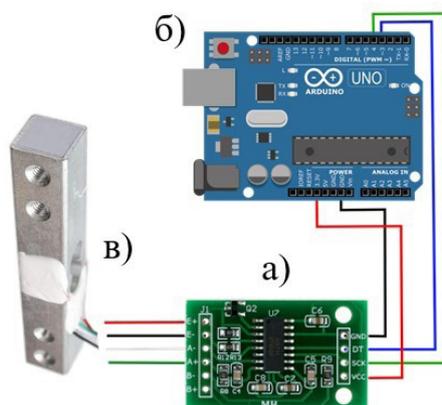


Рис. 4. Плата тензодатчика XFW-HX711 (а) и микроконтроллер Arduino UNO (б)

Fig. 4. XFW-HX711 load cell board (a) and Arduino UNO microcontroller (b)

Таблица 1

Плата АЦП тензодатчика XFW-HX711

Table 1

Load Cell ADC board XFW-HX711

Характеристика	Величина измерения
Дифференциальный вход с напряжением	± 40
Разрядность АЦП (точность преобразования)	24 бит (24 бит / D конвертер)
Частота обновления	80 Гц
Регулируемый коэффициент усиления	32, 64, 128
Рабочее напряжение	5В постоянного тока
Напряжение питания	от 2.6 – 5.5В
Рабочий ток	< 10 мА
Потребление тока	до 1.5 мА
Диапазон рабочих температур	$-40 \sim + 85 \text{ }^\circ\text{C}$
Размеры	38×21×10 мм

Результаты и обсуждение

На изображениях, представленных на рис. 5 видно, что адгезия эпоксидной смолы (рис. 5.1) и базальтового волокна (рис. 5.3) происходит путем механического заклинивания в порах и микроканалах волокна, с образованием локальных областей вращения (торсионов, рис. 5.2, 5.4) [1]. Согласно микрореологической теории, адгезия осуществляется за счет затекания адгезива в поры или трещины на поверхности субстрата с последующим затвердеванием. Таким образом, прочность адгезионного соединения определяется пористостью базальтового волокна и прочностью пленки эпоксидной матрицы.

Преобразованные сигналы, полученные с помощью оболочки для программирования ARDUINO IDE выдавали результаты в виде нагрузки, приложенной к зоне адгезионного контакта с пиком в точке разрушения, выдаваемом в виде силы в [Н]. Результаты полученных данных по двум методам испытания приведены в табл. 3.

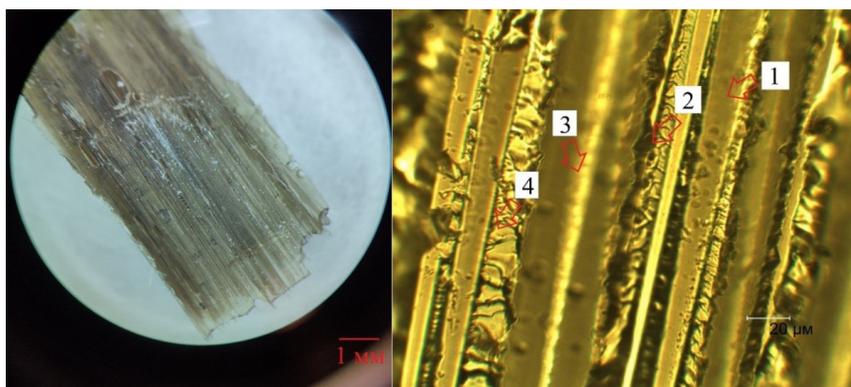


Рис. 5. Деформация микроструктуры полимерной матрицы на границе с базальтовыми волокнами при испытании на отрыв

Fig. 5. Deformation of the microstructure of the polymer matrix at the interface with the basalt fibres in a tear-off test

Таблица 2

Микроконтроллер Arduino UNO Rev3

Table 2

Arduino UNO Rev3 microcontroller

Характеристика	Величина измерения
Микроконтроллер	ATmega328P
Тактовая частота	16 МГц
Флеш-память	32 Кб, из которых 0.5 Кб используются для загрузчика
Рабочее напряжение	5 В
Входное напряжение (рекомендуемое)	7–12 В
Входное напряжение (предельное)	6–20 В
Цифровые входы/выходы	20
ШИМ выходы	6
Аналоговые входы	6, 10-бит
Максимальный постоянный ток через вход/выход	40 мА, рекомендуемый: 20мА
USB-разъем	USB, тип-B

По результатам двух испытаний, базальтовое волокно демонстрирует свойства сопоставимые с другими испытаниями (в зависимости от плотности нитей). В виду небольшого усилия на разрыв межфазной границы базальтовое волокно-эпоксидная матрица можно предположить, что адгезия образуется за счет физической и водородной связей, с характерным затеканием эпоксидной матрицы в дефекты волокна. В настоящее время в большинстве составов для пропитки базальтовых волокон используются составы, имитирующие стекловолокно, которые не могут улучшить свойства таких базальтовых волокон [19]. Следовательно, необходимо усовершенствовать рецептуру пропиточных составов для базальтового волокна с целью создания химического взаимодействия на границе раздела волокно-матрица.

Вывод

В работе рассмотрены два подхода к проведению испытаний по оценке межфазного взаимодействия адгезионного контакта поверхностей «базальтовое волокно-эпоксидная матрица». Согласно методу разрыва капли с волокна результаты получены немного ниже, чем в работах

Таблица 3

Результаты испытания методом разрыва адгезионного контакта (debonding),
методом разрыва капли (single-microsphere debonding, microbond), выдергивания нити (pull-out)

Table 3

Test results of debonding, single-microsphere debonding, microbonding, pull-out

Материал межфазного контакта	Усилие, Н	Тип испытания	Источник
Базальтовое волокно/эпоксидная смола	3,64	debonding	Настоящая работа
	13,7–16,3	single-microsphere debonding	
Базальтовое волокно/эпоксидная смола	1,58	debonding	16
Базальтовое волокно/эпоксидная смола	20,7	single-microsphere debonding	15
Стекловолокно/эпоксидная смола	32,6	single-microsphere debonding	15
Углеродное волокно/эпоксидная смола	43,7	microbond	17
Углеродное волокно/эпоксидная смола	36,3	debonding	5
	39,5	fragmentation	18
Углеродное волокно/эпоксидная смола	18,8	debonding	5
	18,4	microbond	17
Углеродное волокно/эпоксидная смола	24,8	debonding	5
	25	pull-out	19
Полиэфирное волокно/эпоксидная смола	3,29	microbond	12
Стекловолокно/эпоксидная смола	9–11	microbond	20
Углеродное волокно/эпоксидная смола	0,12	microbond	8
Углеродное волокно/эпоксидная смола	4,01–12,36	microbond	11

других исследователей, что связано с высокими показателями текст и линейной плотностью ровинга. Метод разрыва адгезионного контакта волокно-матрица показал усилие на 2 Н выше, чем в сравниваемой работе в виду разницы геометрии площади контакта и неплохой смачиваемостью базальтового волокна с замасливателем 041М эпоксидной смолой. Предложенный вариант устройства определения параметров межфазного взаимодействия между волокном и матрицей дает возможность проводить различные методы идентификации нагрузки до разрушения на микропластиках и контролировать процесс путем внесения изменения силы и зоны нагружения. Таким образом устройство с использованием платформы с аналогово-цифровым преобразователем Arduino может быть рекомендовано для внедрения за контролем качества адгезии межфазного взаимодействия границ раздела «базальтовое волокно-эпоксидная матрица».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

[1] Majd M.T., Shahrabi T., Ramezanzadeh B. The role of neodymium based thin film on the epoxy/steel interfacial adhesion and corrosion protection promotion, Applied Surface Science, 464 (2019) 516–533. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.09.109

[2] Стýкач А.В., Динцер А.И. Исследование адгезионной прочности полимеров. Труды Крыловского государственного научного центра. 2021. Специальный выпуск 1. С. 338–340. DOI: 10.24937/2542-2324-2021-1-S-I-338-340

- [3] **Thomason J.** An overview of some scaling issues in the sample preparation and data interpretation of the microbond test for fibre-matrix interface characterisation, *Polymer Testing*, 111 (2022). DOI: 10.1016/j.polymertesting.2022.107591
- [4] **Zhou J., Li Y., Li N., Hao X., Liu C.** Interfacial shear strength of microwave processed carbon fiber/epoxy composites characterized by an improved fiber-bundle pull-out test, *Composites Science and Technology*, 133 (2016) 173–183. DOI: 10.1016/j.compscitech.2016.07.033
- [5] **Орешко Е.И., Ерасов В.С., Уткин Д.А., Яковлев Н.О.** Определение сдвиговой прочности полимерных композиционных материалов при индентировании // *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2021. Т. 27. № 1. С. 73–88. DOI: 10.33113/mkmc.ras.2021.27.01.073_088.06
- [6] **Gallo S.C., Li X., Zhang Z., Charitidis C., Dong H.** Viscoelastic response of carbon fiber reinforced polymer during push-out tests, *Composites Part A*, 112 (2018) 178–185. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.06.003
- [7] **Zhi C., Long H., Miao M.** Microbond testing and finite element simulation of fibre-microballoon-epoxy ternary composites, *Polymer Testing* 65 (2018), 450–458. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.12.029
- [8] **Nishikawa M. et al.** Micromechanical modeling of the microbond test to quantify the interfacial properties of fiber-reinforced composites, *International Journal of Solids and Structures*, 45 14-15 (2008) 4098–4113. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2008.02.021
- [9] **Котомин С.В.** Оценка прочности адгезионной связи волокно — термопластичная матрица методом петли // *Инженерный журнал: наука и инновации*. 2015. № 12. С. 1–10.
- [10] **Gorbatkina Ya.A.** Adhesive strength in fibre-polymer systems, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1992. 264. DOI: 10.1002/pi.1994.210330423
- [11] **Wang H. et al.** An improved microbond test method for determination of the interfacial shear strength between carbon fibers and epoxy resin, *Polymer Testing* 32 (2013) 1460–1465 DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.09.017
- [12] **Gonzalez-Canche N.G., Flores-Johnson E.A., Carrillo J.G.** Mechanical characterization of fiber metal laminate based on aramid fiber reinforced polypropylene, *Composite Structures*. 172 (2017) 259–266. DOI: 10.1016/j.compstruct.2017.02.100
- [13] **Beter J., Maroh B., Schritteser B., Mühlbacher I., Griesser T., Schlögl S., Fuchs P.F., Pinter G.** Tailored interfaces in fiber-reinforced elastomers: a surface treatment study on optimized load coupling via the modified fiber bundle debond technique, *Polymers*, 13 (1) 36 (2021) DOI: 10.3390/polym13010036
- [14] **Гуляев А.И.** Измерение адгезионной прочности «волокно-матрица» с применением наноидентирования (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2019. № 3 (75). С. 68–78. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-68-78
- [15] **Liu Y., Zhang M., Liu H., Tian L., Liu J., Fu C., Fu X.** Properties of basalt fiber core rods and their application in composite cross arms of a power distribution network, *Polymers*, 14 (2022) DOI: 10.3390/polym14122443
- [16] **Mun S.Y., Ha J., Lee S., Ju Y., Lim H.M., Lee D.** Prediction of enhanced interfacial bonding strength for basalt fiber/epoxy composites by micromechanical and thermomechanical analyses, *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, 142 (2020). DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.106208
- [17] **Zhang F.H., Wang R.G., He X.D., Wang C., Ren L.N.** Interfacial shearing strength and reinforcing mechanisms of an epoxy composite reinforced using a carbon nanotube/carbon fiber hybrid, *J. Mater. Sci.* 44 (13) (2009) 3574–3577.
- [18] **Li M., Gu Y., Liu Y., Zhang Li Y.** Interfacial improvement of carbon fiber/epoxy composites using a simple process for depositing commercially functionalized carbon nanotubes on the fibers, *Carbon*, 52 (2013) 109–121. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.09.011
- [19] **Song W., Gu A., Liang G., Yuan L.** Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (9) (2011) 4069–4074. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.11.177
- [20] **Dsouza R. et al.** 3D interfacial debonding during microbond testing: Advantages of local strain recording, *Composites Science and Technology*, 195 (2020) 108163. DOI: 10.1016/j.compscitech.2020.108163

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ВАСИЛЬЕВА Елена Дмитриевна — младший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН», без степени.

E-mail: vasilyeva_edm@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8953-9309>

ИВАНОВ Афанасий Ньюгунович — инженер-исследователь сотрудник, Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН», без степени.

E-mail: inanovafan98@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9009-3778>

REFERENCES

- [1] **M.T. Majd, T. Shahrabi, B. Ramezanzadeh**, The role of neodymium based thin film on the epoxy/steel interfacial adhesion and corrosion protection promotion, *Applied Surface Science*, 464 (2019) 516–533. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.09.109
- [2] **A.V. Stúkach, A.I. Dintser**, Issledovaniye adgezionnoy prochnosti polimerov. Trudy Krylovskogo gosudarstvennogo nauchnogo tsentra. 2021. Spetsialnyy vypusk 1. S. 338–340. DOI: 10.24937/2542-2324-2021-1-S-I-338-340
- [3] **J. Thomason**, An overview of some scaling issues in the sample preparation and data interpretation of the microbond test for fibre-matrix interface characterisation, *Polymer Testing*, 111 (2022) DOI: 10.1016/j.polymertesting.2022.107591
- [4] **J. Zhou, Y. Li, N. Li, X. Hao, C. Liu**, Interfacial shear strength of microwave processed carbon fiber/epoxy composites characterized by an improved fiber-bundle pull-out test, *Composites Science and Technology*, 133 (2016) 173–183, DOI: 10.1016/j.compscitech.2016.07.033
- [5] **Ye.I. Oreshko, V.S. Yerasov, D.A. Utkin, N.O. Yakovlev**, Opredeleniye sdvigovoy prochnosti polimernykh kompozitsionnykh materialov pri indentirovaniy // *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruksiy*. 2021. T. 27. № 1. S. 73–88. DOI: 10.33113/mkkm.ras.2021.27.01.073_088.06
- [6] **S.C. Gallo, X. Li, Z. Zhang, C. Charitidis, H. Dong**, Viscoelastic response of carbon fiber reinforced polymer during push-out tests, *Composites Part A*, 112 (2018) 178–185. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.06.003
- [7] **C. Zhi, H. Long, M. Miao**, Microbond testing and finite element simulation of fibre-microballoon-epoxy ternary composites, *Polymer Testing* 65 (2018), 450–458. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.12.029
- [8] **M. Nishikawa et al.**, Micromechanical modeling of the microbond test to quantify the interfacial properties of fiber-reinforced composites, *International Journal of Solids and Structures*, 45 14-15 (2008) 4098–4113. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2008.02.021
- [9] **S.V. Kotomin**, Otsenka prochnosti adgezionnoy svyazi volokno — termoplastichnaya matritsa metodom petli // *Inzhenernyy zhurnal: nauka i innovatsii*. 2015. № 12. S. 1–10.
- [10] **Ya.A. Gorbatkina**, Adhesive strength in fibre-polymer systems, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1992. 264. DOI: 10.1002/pi.1994.210330423
- [11] **H. Wang et al.**, An improved microbond test method for determination of the interfacial shear strength between carbon fibers and epoxy resin, *Polymer Testing* 32 (2013) 1460–1465. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.09.017
- [12] **N.G. Gonzalez-Canche, E.A. Flores-Johnson, J.G. Carrillo**, Mechanical characterization of fiber metal laminate based on aramid fiber reinforced polypropylene, *Composite Structures*. 172 (2017) 259–266. DOI: 10.1016/j.compstruct.2017.02.100
- [13] **J. Beter, B. Maroh, B. Schritteser, I. Mühlbacher, T. Griesser, S. Schlögl, P.F. Fuchs, G. Pinter**, Tailored interfaces in fiber-reinforced elastomers: a surface treatment study on optimized load coupling via the modified fiber bundle debond technique, *Polymers*, 13 (1) 36 (2021). DOI: 10.3390/polym13010036

- [14] **A.I. Gulyayev**, Izmereniye adgezionnoy prochnosti «volokno-matritsa» s primeneniym nanoidentirovaniya (obzor) // Trudy VIAM. 2019. № 3 (75). S. 68–78. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-68-78
- [15] **Y. Liu, M. Zhang, H. Liu, L. Tian, J. Liu, C. Fu, X. Fu**, Properties of basalt fiber core rods and their application in composite cross arms of a power distribution network, *Polymers*, 14 (2022) DOI: 10.3390/polym14122443
- [16] **S.Y. Mun, J. Ha, S. Lee, Y. Ju, H.M. Lim, D. Lee**, Prediction of enhanced interfacial bonding strength for basalt fiber/epoxy composites by micromechanical and thermomechanical analyses, *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, 142 (2020). DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.106208
- [17] **F.H. Zhang, R.G. Wang, X.D. He, C. Wang, L.N. Ren**, Interfacial shearing strength and reinforcing mechanisms of an epoxy composite reinforced using a carbon nanotube/carbon fiber hybrid, *J. Mater. Sci.* 44 (13) (2009) 3574–3577.
- [18] **M. Li, Y. Gu, Y. Liu, Li Y. Zhang**, Interfacial improvement of carbon fiber/epoxy composites using a simple process for depositing commercially functionalized carbon nanotubes on the fibers, *Carbon*, 52 (2013) 109–121. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.09.011
- [19] **W. Song, A. Gu, G. Liang, L. Yuan**, Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (9) (2011) 4069–4074. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.11.177
- [20] **R. Dsouza et al.**, 3D interfacial debonding during microbond testing: Advantages of local strain recording, *Composites Science and Technology*, 195 (2020) 108163. DOI: 10.1016/j.compscitech.2020.108163

INFORMATION ABOUT AUTHOR

Elena D. VASILEVA – *Federal Research Centre “The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”*.
E-mail: vasilyeva_edm@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8953-9309>

Afanasiy N. IVANOV – *Federal Research Centre “The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”*.
E-mail: inanovafan98@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9009-3778>

Поступила: 14.12.2022; Одобрена: 11.01.2023; Принята: 17.01.2023.
Submitted: 14.12.2022; Approved: 11.01.2023; Accepted: 17.01.2023.

Научная статья

УДК 538.9

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29108>



А.И. Лихачев¹, М.В. Нарыкова¹, А.А. Левин¹, Н.Д. Прасолов¹ ✉, Р.В. Соколов¹, Б.К. Кардашев¹, А.Г. Кадомцев¹, П.Н. Брунков¹, М.М. Султанов², А.В. Стрижиченко², И.А. Болдырев²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия;

² Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ»
в г. Волжском, г. Волжский, Россия

✉ nikpras@mail.ioffe.ru

ВЛИЯНИЕ СРОКА ЭКСПЛУАТАЦИИ НА МИКРОСТРУКТУРНЫЕ И УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛЕАЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДА АС120/19 ВОЗДУШНЫХ ЛИНИЙ ЭЛЕКТРОПЕРЕДАЧИ

Аннотация. В данной работе представлены результаты исследований влияния срока эксплуатации на микроструктурные и упруго-пластические свойства отдельных алюминиевых и стальных проволок в зависимости от их расположения по сечению сталеалюминиевого провода АС120/19. Было установлено, что алюминиевые проволоки, находящиеся во внешнем повиве, после длительной эксплуатации показывают интегральную плотность, существенно меньшую, чем во внутреннем повиве, что связывается со значительным влиянием атмосферных условий на деградацию поверхности одиночных проводов. В новых неиспользовавшихся проводах все алюминиевые проволоки характеризуются большей интегральной плотностью, одинаковой для всех повивов. Интегральная плотность проволок из стального сердечника, контактирующих с алюминиевыми проволоками, после длительной эксплуатации показывает величины, меньшие, чем плотность центральной проволоки стального сердечника, не имеющей контакта с алюминиевыми проволоками.

Ключевые слова: упруго-пластические свойства, микроструктура, сталеалюминиевые провода, высоковольтные линии электропередач.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания РФ № FSWF-2020-0025 «Разработка методики и анализ методов обеспечения безопасности и конкурентоспособности объектов энергосистемы на основе цифровых технологий» с использованием оборудования и программного обеспечения Центра коллективного пользования «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург).

Для цитирования:

Лихачев А.И., Нарыкова М.В., Левин А.А. и др. Влияние срока эксплуатации на микроструктурные и упруго-пластические свойства сталеалюминиевого провода АС120/19 воздушных линий электропередачи // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 1. С. 139–156. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29108>



A.I. Lihachev¹, M.V. Narykova¹, A.A. Levin¹, N.D. Prasolov¹ ✉, R.V. Sokolov¹, B.K. Kardashev¹, A.G. Kadomtsev¹, P.N. Brunkov¹, M.M. Sultanov², A.V. Strizhichenko², I.A. Boldyrev²

¹ Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia;

² National Research University “Moscow Power Engineering Institute”, Volzhsky, Russia

✉ nikpras@mail.ioffe.ru

INFLUENCE OF SERVICE LIFE ON THE MICROSTRUCTURE AND ELASTIC-PLASTIC PROPERTIES OF STEEL-ALUMINUM WIRE AC120/19 OVERHEAD POWER LINES

Abstract. The paper studies the influence of the service life on the microstructural and elastic-plastic properties of individual aluminum and steel wires depending on their location along the cross section of the AC120/19 steel-aluminum wire. It was found that aluminum wires in the outer layer, after long-term operation of 33 years, show integral density significantly lower than in the inner layer, which is associated with a significant effect of atmospheric conditions on the degradation of the surface of single wires. In new unused wires, all aluminum wires are characterized by a higher integral density, the same for all layers. The integral density of steel core wires in contact with aluminum wires, after long-term operation, shows values that are lower than the density of the central wire of the steel core that does not have contact with aluminum wires. In contrast to aluminum wires from the inner layer, aluminum wires from the outer layer in contact with the surrounding atmosphere have reduced values of Young’s modulus compared to a new unused cable. In comparison with the new cable, a decrease in Young’s modulus and an increase in amplitude-independent decrement values were found for steel wires from the cable core.

Keywords: EBSD, elastic-plastic properties, microstructure, steel-aluminum wires, high-voltage power lines.

Acknowledgements: The work was financially supported by the state task of the Russian Federation No. FSWF-2020-0025 “Development of a methodology and analysis of methods for ensuring the safety and competitiveness of power system facilities based on digital technologies” using equipment and software of the Center for Collective Use “Materials Science and Diagnostics in Advanced Technologies” (Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg).

Citation:

A.I. Lihachev, M.V. Narykova, A.A. Levin, etc., Influence of service life on the microstructure and elastic-plastic properties of steel-aluminum wire AC120/19 overhead power lines, *Global Energy*, 29 (01) (2023) 139–156, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29108>

Введение. Электроэнергетика является основой промышленности, транспорта и безопасности страны, а также основных систем жизнеобеспечения населения. Независимо от способа производства, доставка электроэнергии до потребителя осуществляется, преимущественно, с помощью воздушных линий электропередач (ЛЭП) переменного тока. Обеспечение стабильности энергосистемы является стратегической задачей, для выполнения которой требуется своевременно обновлять провода ЛЭП по мере выработки ресурса. Для этого необходимо описать процесс старения провода и выявить его характерные свойства, мониторинг которых позволит оперативно оценивать его остаточный ресурс и прогнозировать разрывы.

В процессе эксплуатации ЛЭП происходит деградация параметров проводов, что приводит к их разрушению и последующему разрыву. ЛЭП реализуются с использованием многожильных проводов, скрученных концентрическими повивами (слоями), и используются на открытом воздухе. В ЛЭП провода прикреплены на кронштейнах с изоляторами к высотным опорам, расположенными на значительном расстоянии друг от друга (до нескольких сотен метров). В связи с этим провода подвержены воздействию атмосферных явлений таких как ветер, атмосферные осадки, значительные перепады температур и т.д.

Ранее, для изучения процессов, протекающих в ходе эксплуатации провода, с целью характеристики микроструктуры металла проводов, её изменение под внешним механическим воздействием, а также при химическом взаимодействии с внешней средой, исследовались как провода после эксплуатации в воздушных ЛЭП [1–9], так и после усталостных испытаний [10–21], имитирующих «старение» (изменение микроструктурных, структурных и прочих свойств) проводов в реальных условиях эксплуатации, или после тепловой обработки [22–24]. Исследовались как полностью алюминиевые [7–9, 11, 13, 15, 17–21, 24], так и сталеалюминиевые [1–6, 9, 10, 12–14, 16] провода (или проволоки из этих проводов (кабелей)).

В многожильном полностью алюминиевом (Al) проводе проволоки из алюминия или алюминиевого сплава в один или несколько слоев (повивов) накручены вокруг центральной проволоки из того же металла. Многожильные сталеалюминиевые провода – это аналоги полностью алюминиевых многожильных проводов, но со стальным сердечником из одной стальной проволоки или нескольких стальных проволок, накрученных вокруг центральной стальной проволоки. Алюминиевые проволоки во всех типах проводов изначально покрыты слоем аморфного оксида алюминия, который защищает их от коррозии. Все стальные проволоки сердечника сталеалюминиевых проводов гальванизированы тонким Zn покрытием (от 20 мкм до 70 мкм [6, 22]) для предотвращения быстрой коррозии. Кроме того для предотвращения коррозии используется специальная смазка [6], которой покрываются все внутренние проволоки при количестве повивов больше одного либо, при одном повиве, только сердечник. Все провода в воздушных ЛЭП используются, как правило, без дополнительной изоляции.

В англоязычной научной литературе для многожильных полностью алюминиевых проводов используется обозначение All Aluminum Alloy Conductor (AAAC) [7–9, 15, 17, 18, 20, 21, 24], а многожильные провода со стальным сердечником носят название Aluminum Conductor (или Cable или Clad) Steel Reinforced (ACSR) [1–6, 9, 10, 12–14, 16].

Известные в литературе исследования различных повивов проволок в AAAC [18, 20] и ACSR [1–4, 6, 10, 12] проводах, имеющих более чем один слой алюминиевых проволок, носят преимущественно качественный характер методами оптической микроскопии (ОМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеновского энергодисперсионного анализа (ЭДР) и рентгеновской дифракции (РД) при фрактографическом, металлографическом и рентгенофазовом анализе проволок [1–4, 10, 12, 18, 20] и не дают количественных оценок состояния отдельных проволок, в зависимости от их положения в повиве провода. Кроме качественного описания наблюдающихся кристаллических фаз, химических элементов и классификации типа поверхности разрушения для разорвавшихся проволок, приводится лишь статистика по количеству разорвавшихся проволок и типу их поверхности разрушения в зависимости от положения проволоки в повивах. Некоторое исключение представляет только [6], где проводится количественное сравнение механических свойств и твердости проволок из различных слоев ACSR провода, нового и после 60 лет эксплуатации в воздушной ЛЭП.

Ранее, в наших работах [7–9] были исследованы структура, микроструктура и микропластические свойства отдельных алюминиевых проволок из проводов AAAC типа марки A50 и ACSR типа марки AC50/8, сроком службы до 20 лет для AC50/8 и 62 года – для A50 (сроки службы отсчитываются от 2021 года назад). Провода марки A50 состояли из одного повива Al прово-

лок вокруг центральной Al проволоки общей площадью поперечного сечения провода $\approx 50 \text{ мм}^2$. AC50/8 провода содержали один повив Al проволоки вокруг центральной стальной проволоки, гальванизированной цинковым покрытием, с площадями $\approx 50 \text{ мм}^2$ алюминиевой и $\approx 8 \text{ мм}^2$ стальной частей поперечного сечения провода. Исследовавшиеся провода марок A50 и AC50/8 использовались в воздушных ЛЭП Волгоградской области России под напряжениями 0,4 кВ и 10 кВ соответственно. Чтобы детектировать изменения в количественных характеристиках микроструктурных, структурных и упруго-микрoplastических свойств Al проволок после их эксплуатации в проводах воздушных ЛЭП, были использованы методы денситометрии, ЭДР, РЭМ, дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ), РД и акустических измерений. Такие же методы исследования были успешно применены также для проволок (из проводов A50 типа) после усталостных испытаний на растяжение [21]. Дополнительно, было изучено электросопротивление этих проволок после усталостных испытаний [19].

Представляет интерес применение таких же количественных методов для изучения разницы в свойствах проволок из ACSR провода с несколькими повивами алюминиевых проволок вокруг стального сердечника. Целью настоящей работы является исследование влияния срока эксплуатации на микроструктурные и упруго-микрoplastические свойства ACSR провода марки AC120/19 воздушных ЛЭП, с учётом положения отдельных проволок в сечении провода. Приводятся первые результаты, полученные методами денситометрии, ДОРЭ и акустическим методом составного резонатора.

Методы и материалы

Исследуемые образцы. Исследовался провод марки AC120/19. Согласно ГОСТ 839-2019, эта марка неизолированного сталеалюминиевый (ACSR в международной классификации) провода состоит из двух повивов алюминиевых проволок диаметром 2,40 мм по 13 штук в повиве и сердечника, выполненного из одного повива стальных проволок диаметром 1,85 мм (6 штук) вокруг одной центральной стальной проволоки. В поперечном сечении провода, площадь алюминиевой части составляет $117,62 \text{ мм}^2$, площадь стальной части $18,81 \text{ мм}^2$, отсюда и название AC120/19. В изготовлении используются нержавеющая сталь для стальных проволок и алюминий для алюминиевых. Стальные проволоки покрыты тонкой гальванической цинковой плёнкой. Согласно ГОСТ 839-2019, массовая плотность материала алюминиевых и оцинкованных стальных проволок равна $2,70 \text{ г/см}^3$ и $7,80 \text{ г/см}^3$.

На рис. 1 приведена схема расположения образцов (отдельных проволок) в сечении проводов.

Исследовались образцы Al и стальных проволок из нового провода AC120/19 из провода AC120/19 после 33 лет эксплуатации при 110 кВ в воздушной ЛЭП в Волгоградской области России. Проволоки, вырезанные из провода, перед исследованиями очищались в ацетоновой ультразвуковой ванне, чтобы удалить смазку и органические загрязнения с поверхности.

Методика. Массовая плотность образцов проволок, вырезанных из проводов, измерялась методом гидростатического взвешивания. Применялись аналитические весы Shimadzu AUW 120D (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) с приставкой SMK-301 для гидростатического взвешивания. В методе гидростатического взвешивания образец взвешивается на воздухе и в рабочей жидкости с известной заранее измеренной плотностью при данной температуре. Массовая плотность ρ , получаемая данным методом, называемая денситометрической массовой плотностью, является интегральной характеристикой образца. Она вычисляется программным

обеспечением приставки гидростатического взвешивания SMK-301 как $\rho = \frac{W_a}{W_a - W_{liq}} \rho_{liq}$ (здесь

W_a и W_{liq} — вес образца на воздухе и в рабочей жидкости, ρ_{liq} — массовая плотность рабочей жидкости). Для прецизионного определения плотности с относительной погрешностью определения плотности, не превышающей $2 \cdot 10^{-4}$, использовались образцы алюминиевых и сталь-

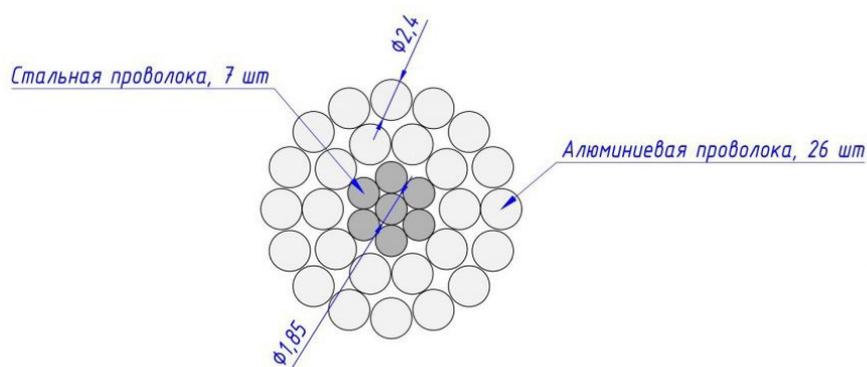


Рис. 1. Схема поперечного сечения провода

Fig. 1. Cross-sectional diagram of wire

ных проволок длиной 80 мм. В качестве рабочей жидкости использовалась дистиллированная вода, зависимость плотности ρ_{liq} от температуры которой известна с необходимой точностью.

Для исследования микрокристаллической структуры алюминиевых и стальных проволок использовался метод ДОРЭ (Electron Backscatter Diffraction (EBSD)). Метод релизован на базе растрового электронного микроскопа JSM 7001F (JEOL, Tokio, Japan), оснащённого детектором HKL Nordlys (Oxford Instruments, Abingdon-on-Thames, England). Для исследования карт ДОРЭ, были приготовлены полированные поперечные сечения образцов алюминиевых и стальных проволок. Полировка поперечных сечений выполнялась путём механической шлифовки с последовательным уменьшением абразивного зерна на установке MultiPrep8 (Allied, San Francisco, CA, USA). Финальная полировка поверхности сечения проводилась широким пучком ионов аргона на установке 1061 SEM Mill (Fischione, Export, PA, USA). Регистрация карт ДОРЭ выполнялась в трёх точках: на краю сечения проволоки на расстоянии около 150 мкм от края в области контакта с другой проволокой (точка 1), в центре поперечного сечения проволоки (точка 2), на краю сечения проволоки на расстоянии около 150 мкм от края в области, не контактирующей с другой проволокой (точка 3).

Для определения характеристик упругой и обратимой микропластической деформации, связанным с колебательным движением дислокаций [25], проводили акустические измерения резонансным методом составного пьезоэлектрического вибратора. В этом методе продольные колебания стержнеобразных образцов проволок осуществлялись в широком диапазоне амплитуд колебательной деформации ε , включая амплитудно-независимую (линейную) и микропластическую (нелинейную) области. Образцы для акустических измерений представляли собой цилиндры (стержни) с диаметрами оснований $\approx 2,40$ мм и $\approx 1,85$ мм для алюминиевых и стальных проволок соответственно. Длина алюминиевых проволок для акустических измерений составляла $l \approx 25$ мм, а стальных $l \approx 27$ мм. Образцы проволок такой длины были вырезаны из исследовавшихся проводов, чтобы обеспечить резонансную частоту f их продольных колебаний около 100 кГц.

К характеристикам упругой деформации относятся модуль Юнга E , который также носит название модуля упругости, а также декремент упругих колебаний δ . Величина δ является измеряемой величиной (отношение двух последовательных амплитуд колебаний образца, разделенных периодом колебаний). Модуль упругости стержнеобразного образца с длиной l определяется [25] как $E = 4\rho \cdot (l \cdot f)^2$, где f – это измеряемая величина собственных продольных колебаний образца, а ρ – его массовая плотность, в качестве которой бралась интегральная плотность, измеренная методом денситометрии. Относительная погрешность определения собственной

частоты f образца методом составного вибратора $\sim 10^{-3}$, что даёт относительную погрешность определения модуля Юнга не более $\sim 4 \cdot 10^{-3}$.

Характеристикой обратимой микропластической деформации, изучаемой в акустических измерениях, является напряжение микропластического течения σ , которое определяется из модуля Юнга E и амплитуды колебательной деформации ε согласно закону Гука (Hook) как $\sigma = E \cdot \varepsilon$. Эти свойства представляются на графиках в привычных для механических испытаний координатах «напряжение σ – неупругая деформация ε_d ». По оси ординат графиков $\sigma(\varepsilon_d)$ откладывается значение амплитуд колебательных напряжений σ , а по оси абсцисс – нелинейная неупругая деформация $\varepsilon_d = \varepsilon \cdot \left(\frac{\Delta E}{E} \right)_h = \varepsilon \cdot \frac{E - E_i}{E}$, где E_i – модуль Юнга в амплитудно-независимой области.

Следует отметить, что проведение акустических измерений упругих и микропластических характеристик образцов позволяет контролировать качество материалов любого типа (моно- или поликристаллических, керамических или металлических и других материалов), а также детектировать микропроцессы в образцах, подвергшихся внешней нагрузке, нагреванию, охлаждению или любому виду обработки. Важной особенностью акустических измерений является тот факт, что при умеренных амплитудах колебательной деформации ε дислокационная структура исследуемого образца не меняется и после акустического воздействия плотность дислокаций сохраняется.

Результаты и обсуждение

Исследование плотности. Согласно полученным данным, в пределах экспериментальной погрешности величина интегральной массовой плотности для всех исследованных образцов алюминиевых и стальных проволок провода АС120/19, не бывшего в эксплуатации, не зависит от положения проволоки в сечении провода, совпадает для внутренних и внешних повивов и составляет $\rho(\text{Al}) = 2,697 \text{ г/см}^3$ и $\rho(\text{стальн.}) = 7,723 \text{ г/см}^3$, соответственно. Плотность алюминиевых проволок, не бывших в эксплуатации, измеренная методом денситометрии, практически совпадает с приведённой в ГОСТ 839-2019 ($2,70 \text{ г/см}^3$). Стальные же проволоки характеризуются плотностью, меньшей, чем даётся в ГОСТ 839-2019 ($7,80 \text{ г/см}^3$). Возможно, пониженная плотность стальных проволок обусловлена вариацией примесных элементов в исследованном проводе. Также следует принять во внимание, что данная проволока использовалась для изготовления АС120/19 провода, в результате чего вероятно нарушение целостности её защитного цинкового покрытия и образование, вследствие этого, оксидов железа, характеризующихся, как известно заметно меньшей массовой плотностью.

Плотность алюминиевых и стальных проволок провода АС120/19 после 33 лет эксплуатации определялась на образцах проволок, отмеченных на рис. 2 индексами W1-W10 и C1-C4. Результаты определения плотности ρ этих проволок приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, плотность алюминиевых образцов, расположенных во внешнем повиве провода W1, W4, W6, W7 и W10, в большинстве случаев меньше, чем во внутреннем повиве W2, W3, W5, W8 и W9 (соответственно $\rho = 2,680 \text{ г/см}^2 - 2,686 \text{ г/см}^2$ в сравнении с $\rho = 2,685 \text{ г/см}^2 - 2,687 \text{ г/см}^2$). При этом алюминиевые проволоки из нового неиспользовавшегося провода АС120/19 характеризуются большей интегральной плотностью ($\rho = 2,697 \text{ г/см}^2$), одинаковой для обоих повивов, как указывалось выше. Также наблюдается закономерность, что чем хуже визуально поверхность проволоки, тем меньше плотность образцов. Так, на поверхности образцов W1 и W4 в заметном количестве видны микротрещины и другие поверхностные дефекты. Для этих же образцов W1 и W4, согласно данным табл. 1, плотность имеет минимальное значение из всех изученных ($\rho = 2,680 \text{ г/см}^2 - 2,681 \text{ г/см}^2$). Уменьшение интегральной плотности Al проволок после эксплуатации провода в ЛЭП может быть связано с возникновением дефектов пустотной природы, причём в большем количестве во внешнем повиве.

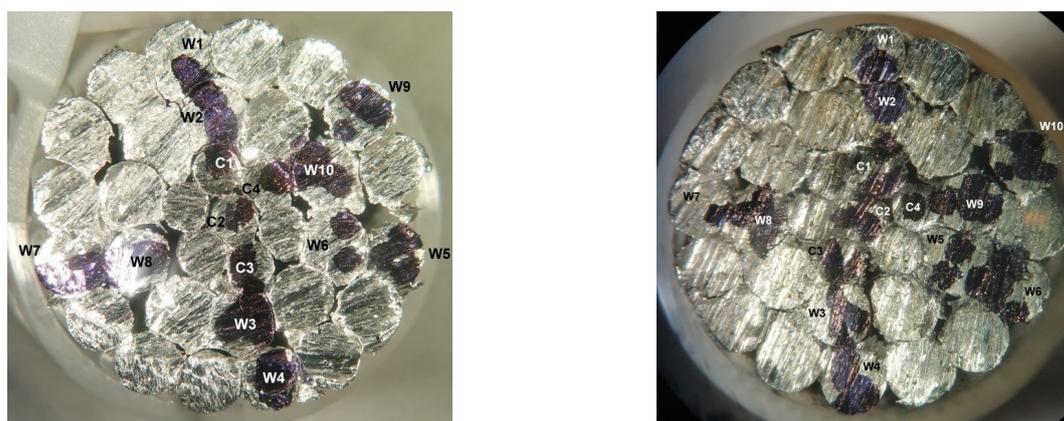


Рис. 2. Схема расположения проводов в сечении провода: нового (слева) и после 33 лет эксплуатации (справа)

Fig. 2. The layout of the wires in the cross section of the cable: new (left) and after 33 years of operation (right)

Таблица 1

**Результаты определения параметров алюминиевых
и стальных проволок провода после 33 лет эксплуатации**

Table 1

The results of determining the parameters of aluminum and steel wires after 33 years of operation

Образец	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W8	W9	W10	C1	C2	C3	C4
ρ , г/см ³	2,680	2,686	2,687	2,681	2,685	2,686	2,683	2,686	2,686	2,684	7,729	7,741	7,725	7,723

Из табл. 1 видно, что разные проволоки из стального сердечника провода АС120/19 после использования в ЛЭП показывают интегральную плотность большую ($\rho = 7,741$ г/см²) или практически равную ($\rho = 7,723$ г/см² – $7,729$ г/см²) плотности проволок из сердечника неиспользовавшегося провода ($\rho = 7,723$ г/см²). Причём большую плотность показывает стальная проволока С2, которая находится в центре сечения сердечника и контактирует только со стальными проволоками (рис. 2).

Вообще, проволоки, находящиеся на внутренних повивах многожильного провода, в частности, стальные проволоки, очевидно, подвержены меньшему воздействию атмосферных условий по сравнению с проволоками из внешнего Al слоя. Однако, существенное влияние на деградацию параметров проволок внутренних повивов может оказать их механическое взаимодействие между собой и с проволоками внешнего повива в процессе эксплуатации (явление фреттинга – трения проволок друг о друга из-за низкочастотных осцилляций проводов под действием ветра [17, 18]).

Можно предположить, что в начальном состоянии до начала эксплуатации провода в ЛЭП, стальные проволоки сердечника, как и для исследованного неиспользовавшегося провода, характеризовались одной и той же величиной массовой плотности ρ (стальн.) (одинаковой в пределах погрешности измерения). Однако, из-за меньшего содержания примесных элементов и/или меньшего количества оксидов железа из-за лучшей сохранности защитного цинкового слоя, плотность неиспользовавшихся стальных проволок была выше и лежала в диапазоне, по крайней мере, ρ (стальн.) = $7,741$ г/см² – $7,80$ г/см². Тогда снижение массовой плотности стальных проволок можно объяснить образованием в них дефектов пустотной природы,

которые возникают в процессе эксплуатации проволок в проводах воздушных ЛЭП вследствие механического воздействия (фреттинга), а также образованием оксидов Fe, причём в большем количестве на стальных проволоках, контактирующих с алюминиевыми.

Для стальных проволок, контактирующих с алюминиевым, можно предположить и дополнительный механизм понижения массовой плотности, который заключается в следующем. Известно, что в равновесных условиях наблюдается высокая растворимость Al (до 20 ат. % при комнатной температуре [26]) в α -Fe. Напротив, α -Fe практически не растворяется (только до 0,04 ат. % при комнатной температуре [26]) в Al. Предположительно, после длительной эксплуатации, вследствие явления фреттинга нарушается целостность гальванического цинкового покрытия стальных проволок и аморфного алюмооксидного покрытия алюминиевых проволок. В результате материалы алюминиевых и стальных проволок контактируют напрямую, и Al входит в структуру Fe, являющегося одним из основных материалов стальных проволок, что приводит к падению плотности стальных проволок, находящихся в контакте с алюминиевыми.

Для стальной проволоки же, которая контактирует только со стальными проволоками, этой диффузии Al и встраивания его в структуру Fe не происходит. В результате плотность этой проволоки выше, чем у проволок, контактирующих с алюминиевыми проволоками.

Исследование методом дифракции обратно рассеянных электронов

Был исследован образец алюминиевого провода N3-2 марки AC-120, который находился в эксплуатации на протяжении 33-х лет. Измерения методом дифракции обратно рассеянных электронов [27] проводились в поперечном сечении жил провода. Схема расположения жил представлена на рис. 2.

В результате измерений были получены карты распределения углов Эйлера (карты ДОРЭ (EBSD), пример для образца W2 приведён на рис. 3) и построены гистограммы распределения зёрен по размерам (рис. 4). На рис. 4 данные, отвечающие центру поперечного сечения обозначены как 'Center', отвечающие же краю поперечного сечения в позиции без соприкосновения с другими проволоками (алюминиевыми или стальными) обозначены как 'Edge', а в позиции соприкосновения как 'Contact'.

На картах ДОРЭ тонкими сплошными линиями выделены границы зерен. В качестве зёрен рассматривались области с внутренней разориентацией кристаллической структуры менее чем на 2° . Ориентация зерна, т.е. ориентация кристаллической решетки в зерне, описывается комбинацией углов Эйлера [27], которые изображаются разными цветами, плавно меняющимися при плавном изменении углов Эйлера (см. легенду углов Эйлера на рис. 3). Если ориентация кристаллической решетки соседних зерен сильно отличается, то зёрна будут иметь очень разные цвета, и карта ДОРЭ будет иметь пестрый вид. Однако, если есть скопления зерен с похожей ориентацией, то на карте ДОРЭ появляются области с похожими цветами, и можно говорить о тенденции выравнивания зерен в одном направлении. Таким образом, простой визуальный вид карты ДОРЭ позволяет сделать качественные выводы об ориентации зерен в образце, а также об их размере и форме.

Визуальный анализ карт ДОРЭ показывает, что скопления зёрен близкого цвета наблюдается сильнее на краю поперечных сечений проволок (см. рис. 3в как пример), что предполагает стремление зёрен к выравниванию ориентации вдоль одного общего направления, более ярко выраженное на краях. Ранее [7–9] подобная тенденция к выравниванию ориентации зерен, более выраженная на краях поперечных сечений проволоки, чем в центрах, отмечалась после эксплуатации в воздушных ЛЭП для Al проволок из AAAC проводов типа A50 и ACSR проводов модификации AC50 (менее выражено, чем для A50). Для поперечных сечений алюминиевых и стальных проволок форма зёрен неправильная и в первом приближении близка к квадратной и не меняется в центре и на краях, подобно тому, как это наблюдалось для Al проволок из AAAC A50 и ACSR AC50 проводов [7–9].

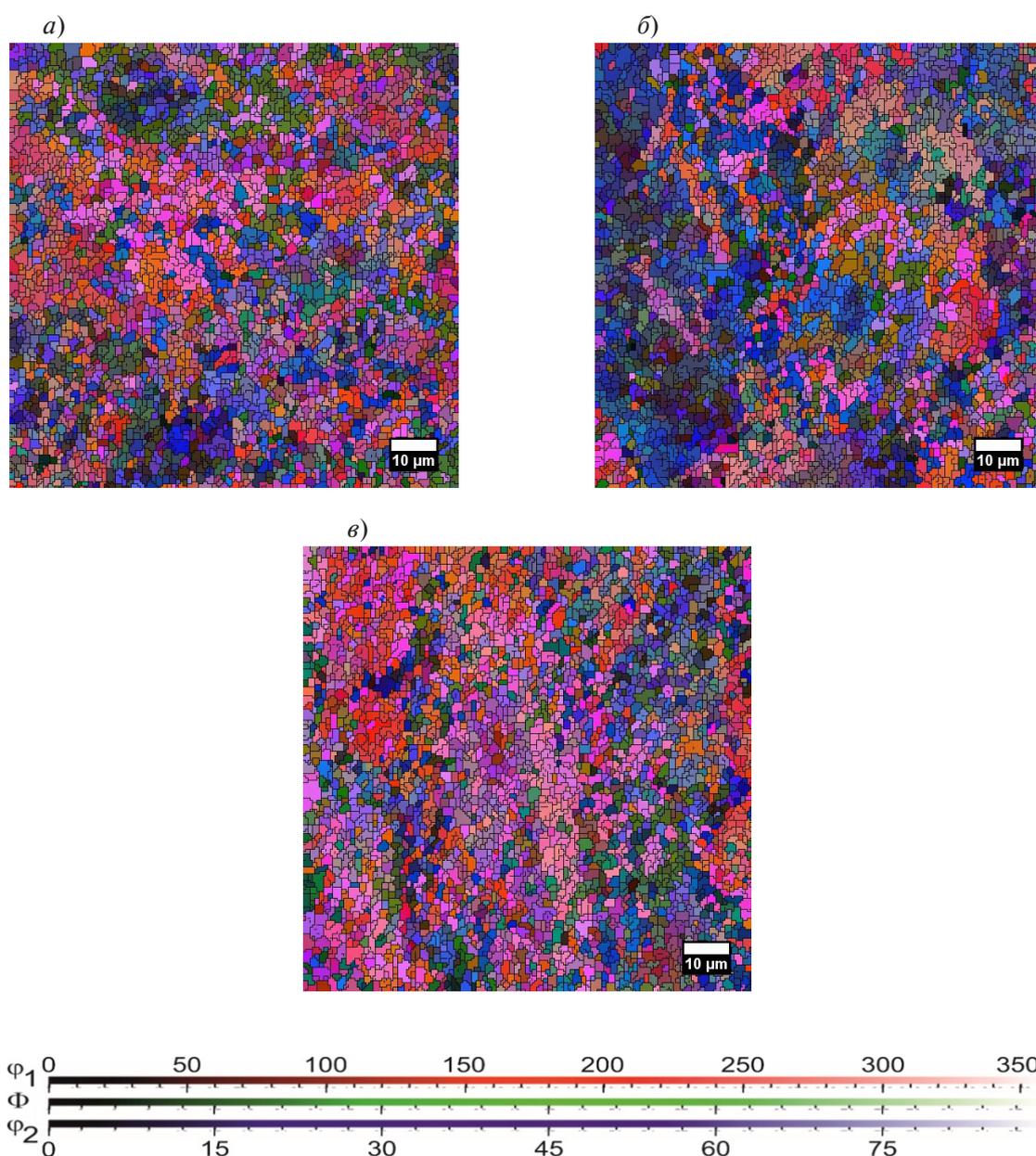


Рис. 3. Карты распределения углов Эйлера на примере образца W2:

a – в области контакта, *б* – в центре, *в* – с краю

Fig. 3. Euler angle distribution maps for sample W2: *a* – in the contact area, *б* – in the center, *в* – at the edge

Из анализа рис. 3 и 4 видно, что большинство зёрен во всех алюминиевых и стальных проволоках имеют размер 1 – 3 мкм. Характер зависимости сохраняется по площади поперечного сечения образца. Однако, для алюминиевой проволоки, во внешнем слое провода наблюдается увеличение числа крупных зёрен (3 – 4 мкм) по сравнению с внутренним алюминиевым слоем, в то время как для стального сердечника данного эффекта не наблюдается.

Упругие и микропластические свойства

Измерения модуля Юнга E и декремента упругих колебаний δ проведены в диапазоне амплитуд колебательной деформации ϵ от $\sim 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-4}$. Этот диапазон включает в себя как амплитудно-независимую, так и зависимую (при больших ϵ) области. По данным изучения $E(\epsilon)$

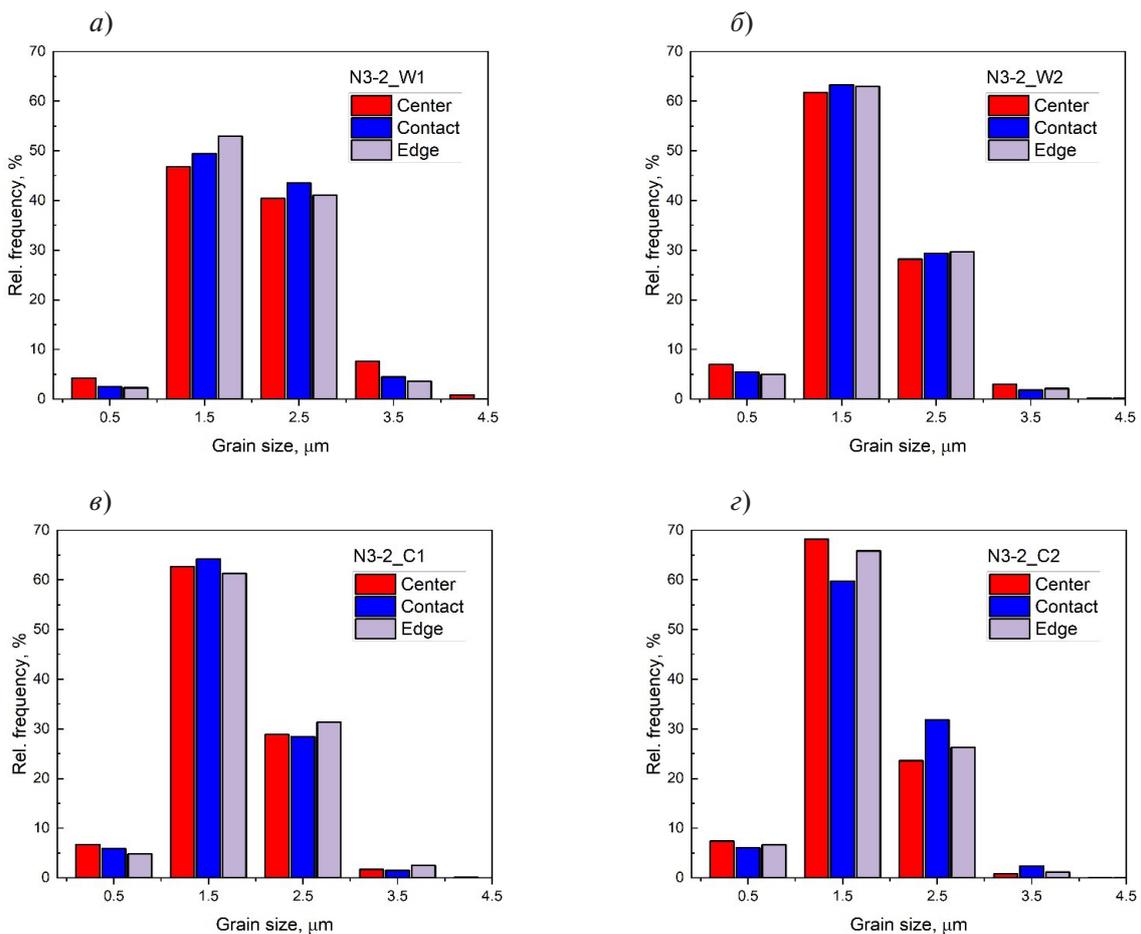


Рис. 4. Гистограммы распределения зёрен по размерам для образцов *a* – W1, *б* – W2, *в* – C1, *з* – C2
 Fig. 4. Grain size distribution histograms for samples *a* – in the contact area, *б* – in the center, *в* – at the edge

строились диаграммы микропластического деформирования $\sigma(\epsilon_d)$. Измерения выполнены при комнатной температуре. Образцы для исследований вырезались из различных мест поперечного сечения провода (рис. 2).

На рис. 5 – 7 приводятся зависимости модуля Юнга E , амплитудно-независимого декремента δ_i (т.е. декремента δ , измеренного в том диапазоне ϵ , где его значение ещё не зависит от ϵ) и напряжения σ_s (измеренного при фиксированной неупругой деформации ϵ_d) для образцов алюминия и стали в зависимости от местоположения (номера провода) в проводе и срока эксплуатации.

Проанализируем данные, представленные для стальной части провода (рис. 5). Образцы после 33 лет эксплуатации демонстрируют преимущественно более низкие значения модуля Юнга в сравнении с новыми проволоками. Известно, что одним из факторов уменьшения модуля упругости, является понижение плотности [28]. В сталеалюминиевых проводах стальной сердечник применяют для повышения прочности и надежности конструкции проводов, поэтому основная нагрузка сосредоточена именно на стальной части провода. Механическое воздействие при эксплуатации проводов приводит к деградации структуры, в том числе, к образованию пор и микротрещин, то есть дефектов пустотной природы. Такое изменение структуры и может приводить к уменьшению модуля. Поведение амплитудно-независимого декремента δ_i и напряжения σ_s (при фиксированной неупругой деформации ϵ_d) для стального образца С3 (рис. 5), а именно самое высокое значение декремента и самое низкое значение напряжения, можно объяснить более высокой плотностью дефектов (дислокаций) для данного образца.

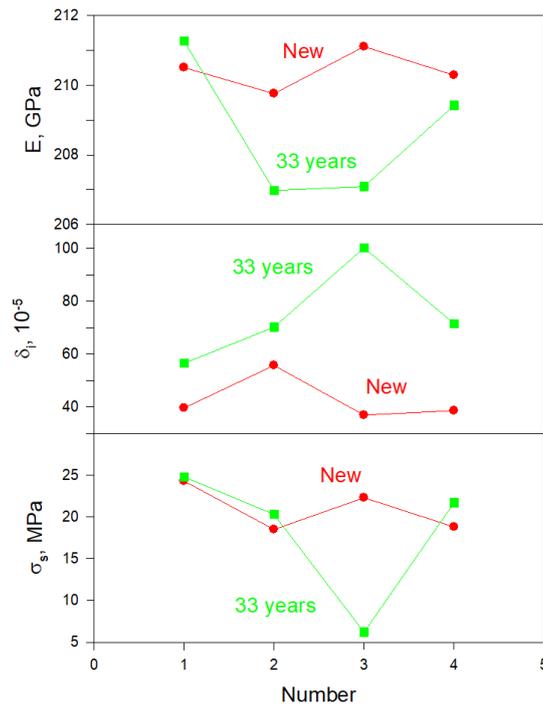


Рис. 5. Модуль Юнга E , декремент δ_i и напряжение σ_s (при неупругой деформации $\varepsilon_d = 1 \cdot 10^{-8}$) для стальных образцов в зависимости от номера проволоки в проводе

Fig. 5. Young's modulus E , decrement δ_i and stress σ_s (with inelastic deformation $\varepsilon_d = 1 \cdot 10^{-8}$) for steel samples depending on the wire number in the cable

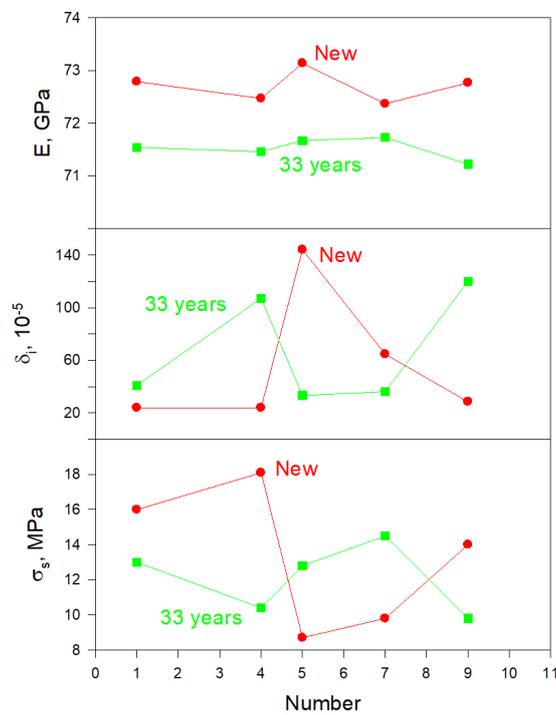


Рис. 6. Модуль Юнга E , декремент δ_i и напряжение σ_s (при неупругой деформации $\varepsilon_d = 4 \cdot 10^{-8}$) для образцов алюминия в зависимости от номера проволоки во внешнем слое провода

Fig. 6. Young's modulus E , decrement δ_i and stress σ_s (with inelastic deformation $\varepsilon_d = 4 \cdot 10^{-8}$) for aluminum samples depending on the wire number in the outer layer of the cable

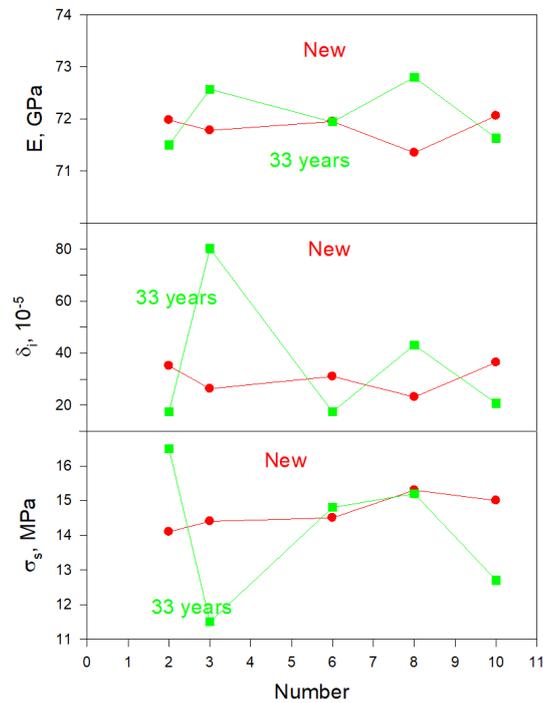


Рис. 7. Модуль Юнга E , декремент δ_i и напряжение σ_s (при неупругой деформации $\epsilon_d = 4 \cdot 10^{-8}$) для образцов алюминия в зависимости от проволоки во внутреннем слое провода

Fig. 7. Young's modulus E , decrement δ_i and stress σ_s (with inelastic deformation $\epsilon_d = 4 \cdot 10^{-8}$) for aluminum samples depending on the wire number in the outer layer of the cable

В образцах Al проволок из внешнего сечения провода после 33 лет службы (рис. 6) наблюдается понижение модуля Юнга E по сравнению с новым проводом. Аналогичный эффект уменьшения модуля Юнга E наблюдался для внешних Al проволок из полностью алюминиевого провода А50 типа после длительных сроков службы от 10 до 62 лет [7] и из сталеалюминиевого провода АС50/8 со сроками службы от 8 до 20 лет [9].

Что касается остальных данных, видно, что наблюдается значительный разброс для δ_i и σ_s . Как было показано в [7, 8], этот разброс может быть связан как с различной деформационной предысторией разных участков проводов при изготовлении провода, так и со временем его эксплуатации. Этот разброс, вероятно, определяется в основном наличием дефектов и микропластическими свойствами того или иного образца. Отметим, что модуль Юнга алюминиевой части провода после 33 лет службы (внутренний повив, рис. 7) не обнаруживает тенденцию к заметному изменению относительно нового состояния, что может быть связано с заметно меньшим негативным влиянием внешней среды. И, как показывают данные в табл. 1, плотности алюминиевых проволок внутреннего повива также очень близки по значениям и находятся в пределах $\rho = 2,685 - 2,687 \text{ г/см}^3$.

Заключение

Анализ полученных результатов показал, что наибольшая деградация структуры наблюдается во внешнем повиве алюминиевой проволоки и стальном сердечнике. Для указанных образцов выявлено уменьшение плотности образцов после 33 лет эксплуатации в сравнении с новым проводом. Для алюминиевой части провода уменьшение плотности обусловлено, в первую очередь, негативным влиянием окружающей среды и, в некоторой степени, механическими нагрузками (вибрации, взаимодействие с другими проволоками и т.д.). Для стальной части

провода (сердечника) уменьшение плотности наиболее вероятно связано с формированием дефектов пустотной природы под действием растягивающих постоянных и переменных (усталостное нагружение) нагрузок.

Структурные изменения при эксплуатации провода повлияли на упругие и микропластические свойства отдельных проволок. Заметное уменьшение модуля Юнга E обнаружено для внешнего повива алюминиевой проволоки и отдельных проволок стального сердечника. Можно полагать, что преимущественным фактором уменьшения модуля в данном исследовании является уменьшение плотности исследуемых образцов. Разброс значений для амплитудно-независимого декремента δ_i и напряжения σ_s для всех образцов можно объяснить в основном различной деформационной предысторией (при изготовлении либо эксплуатации проводов), концентрацией дефектов (дислокаций) и микропластическими свойствами того или иного образца.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Azevedo C.R.F., Cescon T.** Failure analysis of aluminum cable steel reinforced (ACSR) conductor of the transmission line crossing the Paranar River // *Engineering Failure Analysis*. 2002. V. 9. P. 645–664.
- [2] **Chen G., Wang X., Wang J., Liu J., Zhang T., Tang W.** Damage investigation of the aged aluminium cable steel reinforced (ACSR) conductors in a high-voltage transmission line // *Engineering Failure Analysis*. 2012. V. 19. P. 13–21.
- [3] **Kreislova K., Jaglova M., Turek L., Koukalova A.** Evaluation of corrosion of long-term exposed aluminium conductor // *Koroze a ochrana materiálu*. 2013. V. 57. No. 1. P. 25–34.
- [4] **Deng Y., Yu J., Xia K., Yang L.** Corrosion Conditions Analysis of In-service ACSR Overhead Lines // *Applied Mechanics and Materials*. 2014. V. 446–447. P. 753–758.
- [5] **Achiriloaiei D., Medeleanu M.** Studies on the Effects of Environmental Pollution on ACSR Conductors // *Revista de Chimie (Bucharest)*. 2019. V. 70. No. 11. P. 3984–3986.
- [6] **Lequien F., Auzoux Q., Moine G., Rousseau M., Pasquier-Tilliette S., Holande A., Ammi S., Heurtault S., Prieur P.** Characterization of an aluminum conductor steel reinforced (ACSR) after 60 2023s of operation // *Engineering Failure Analysis*. 2021. V. 120. P. 105039.
- [7] **Levin A.A., Narykova M.V., Lihachev A.I., Kardashev B.K., Kadomtsev A.G., Brunkov P.N., Panfilov A.G., Prasolov N.D., Sultanov M.M., Kuryanov V.N., Tyshkevich V.N.** Modification of the structural, microstructural, and elastoplastic properties of aluminum wires after operation // *Metals*. 2021. V. 11. No. 12. P. 1955.
- [8] **Narykova M.V., Levin A.A., Prasolov N.D., Lihachev A.I., Kardashev B.K., Kadomtsev A.G., Panfilov A.G., Sokolov R.V., Brunkov P.N., Sultanov M.M., Kuryanov V.N., Tyshkevich V.N.** The structure of the near-surface layer of the AAAC overhead power line wires after operation and its effect on their elastic, microplastic, and electroresistance properties // *Crystals*. 2022. V. 12. No. 2. P. 166.
- [9] **Levin A.A., Narykova M.V., Lihachev A.I., Kardashev B.K., Kadomtsev A.G., Prasolov N.D., Panfilov A.G., Sokolov R.V., Brunkov P.N., Sultanov M.M., Strizhichenko A.V., Boldyrev I.A.** Comparison of structural, microstructural, elastic, and microplastic properties of the AAAC (A50) and ACSR (AC50/8) cables after various operation periods in power transmission line // *Crystals*. 2022. V. 12. No. 9. P. 1267.
- [10] **Fadel A.A., Rosa D., Mur a L.B., Ferreira J.L.A., Araújo J.A.** Effect of high mean tensile stress on the fretting fatigue life of an Ibis steel reinforced aluminium conductor // *International Journal of Fatigue*. 2012. V. 42. P. 24–34.
- [11] **Badibanga R., Miranda T., Rocha P., Ferreira J., da Silva C., Araújo J.** The effect of mean stress on the fatigue behaviour of overhead conductor function of the H/w parameter // *MATEC Web of Conferences*. 2018. V. 165. P. 11001.
- [12] **Azevedo C.R.F., Henriques A.M.D., Pulino Filho A.R., Ferreira J.L.A., Araújo J.A.** Fretting fatigue in overhead conductors: Rig design and failure analysis of a Grosbeak aluminium cable steel reinforced conductor. *Engineering Failure Analysis*. 2009. V. 16. P. 136–151.

- [13] **Kalombo R.B., Martínez J.M.G., Ferreira J.L.A., da Silva C.R.M., Araújo J.A.** Comparative fatigue resistance of overhead conductors made of aluminium and aluminium alloy: Test and analysis // *Procedia Engineering*. 2015. V. 133. P. 223–232.
- [14] **Ma X., Gao L., Zhang J., Zhang L.-C.** Fretting Wear Behaviors of Aluminum Cable Steel Reinforced (ACSR) Conductors in High-Voltage Transmission Line // *Metals*. 2017. V. 7. No. 9. P. 373.
- [15] **Kalombo R.B., Reinke G., Miranda T.B., Ferreira J.L.A., da Silva C.R.M., Araújo J.A.** Experimental Study of the Fatigue Performance of Overhead Pure Aluminium Cables // *Procedia Structural Integrity*. 2019. V. 19. P. 688–697.
- [16] **Said J., Garcin S., Fouvry S., Cailletaud G., Yang C., Hafid F.** A multi-scale strategy to predict fretting-fatigue endurance of overhead conductors // *Tribology International*. 2020. V. 143. P. 106053.
- [17] **Matos I.M., Rocha P.H.C., Kalombo R.B., Veloso L.A.C.M., Araújo J.A., Castro F.C.** Fretting fatigue of 6201 aluminum alloy wires of overhead conductors // *International Journal of Fatigue*. 2020. V. 141. P. 105884.
- [18] **Miranda T., Badibanga R., Araújo J.A., Silva C., Ferreira J.** Fatigue Evaluation of All Aluminium Alloy Conductors Fitted With Elastomeric and Metallic Suspension Clamps // *IEEE Transactions on Power Delivery*. 2022. V. 37. P. 539–546.
- [19] **Кульков В.Г., Тышкевич В.Н., Курьянов В.Н., Султанов М.М., Норов Д.Ш., Нарыкова М.В., Кадомцев А.Г., Прасолов Н.Д., Брунков П.Н., Лихачев А.И., Соколов Р.В., Левин А.А.** Экспериментальные исследования усталостной прочности и поверхностного электросопротивления алюминиевого провода воздушных линий электропередач // *Надёжность и безопасность энергетики*. 2021. Т.14. № 4. С. 189–195.
- [20] **Rocha P.H.C., Langlois S., Lalonde S., Araújo J.A., Castro F.C.** A general life estimation method for overhead conductors based on fretting fatigue behavior of wires // *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. 2022. V. 121. P. 103443.
- [21] **Levin A.A., Narykova M.V., Lihachev A.I., Kardashev B.K., Kadomtsev A.G., Panfilov A.G., Prasolov N.D., Sokolov R.V., Brunkov P.N., Sultanov M.M., Strizhichenko A.V., Boldyrev I.A.** Structural, Microstructural, Elastic, and Microplastic Properties of Aluminum Wires (from AAAC (A50) Cables) after Fatigue Tests // *Metals*. 2023. V.13. No. 2. P. 298.
- [22] **Kim S.-D., Morcos M.M.** Mechanical Deterioration of ACSR Conductors Due to Forest Fires // *IEEE Transactions on Power Delivery*. 2003. V. 18. No. 1. P. 271–276.
- [23] **Smyrak B., Jurkiewicz B., Zasadzińska M., Gnielczyk M., Jalowy P.** The Effect of Al-Mg-Si Wire Rod Heat Treatment on Its Electrical Conductivity and Strength // *Metals*. 2020. V. 10. No. 8. P. 1027.
- [24] **Alshwawreh N., Alhamarneh B., Altwarah Q., Quandour S., Barghout S., Ayasrah O.** Electrical Resistivity and Tensile Strength Relationship in Heat-Treated All Aluminum Alloy Wire Conductors // *Materials*. 2021. V. 14. No. 19. P. 5738.
- [25] **Никаноров С.П., Кардашев Б.К.** Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М.: Наука, 1985. 253 с.
- [26] **Massalski T.B., Okamoto H. (eds.)** Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd ed., ASM International. Vol. 1. 1990.
- [27] **Schwartz A.I., Kumar M., Adams B.L., Field D.P. (eds.)** Electron Backscatter Diffraction in Material Science, 2nd ed., Springer: Boston, MA, USA, 2009.
- [28] **Zhu K., Li C., Zhu Z., Liu C.S.** Measurement of the dynamic Young's modulus of porous titanium and Ti6Al4V // *Journal of Materials Sciences*. 2007. V. 42. No. 17. P. 7348–7353.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЛИХАЧЕВ Алексей Игоревич – младший научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, без степени.

E-mail: lihachev@mail.ioffe.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3671-2600>

НАРЫКОВА Мария Владимировна – старший научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, канд. физ.-мат. наук.

E-mail: maria.narykova@mail.ioffe.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6673-2392>

ЛЕВИН Александр Алексеевич – старший научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, канд. физ.-мат. наук.

E-mail: aleksandr.a.levin@mail.ioffe.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9258-3204>

ПРАСОЛОВ Никита Дмитриевич – научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, канд. физ.-мат. наук.

E-mail: nikpras@mail.ioffe.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7519-9208>

СОКОЛОВ Роман Викторович – научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, без степени.

E-mail: sokolovr@mail.ioffe.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3495-3200>

КАРДАШЕВ Борис Константинович – ведущий научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, д-р физ.-мат. наук.

E-mail: B.Kardashev@mail.ioffe.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4500-8244>

КАДОМЦЕВ Андрей Георгиевич – заведующий лабораторией физики прочности-главный научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, д-р физ.-мат. наук.

E-mail: andrej.kadomtsev@mail.ioffe.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3451-6091>

БРУНКОВ Павел Николаевич – главный научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, д-р физ.-мат. наук.

E-mail: brunkov@mail.ioffe.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3400-4654>

СУЛТАНОВ Махсуд Мансурович – доцент-заведующий научно-исследовательской лаборатории, Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» в г. Волжском, канд. техн. наук.

E-mail: vfmei@vfmei.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2920-5515>

СТРИЖИЧЕНКО Александр Васильевич – старший научный сотрудник, Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» в г. Волжском, канд. техн. наук.

E-mail: strijichenko@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6574-4655>

БОЛДЫРЕВ Илья Анатольевич – доцент-ведущий научный сотрудник, Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» в г. Волжском, канд. техн. наук.

E-mail: boldyrev@vfmei.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3792-0874>

REFERENCES

- [1] **C.R.F. Azevedo, T. Cescon**, Failure analysis of aluminum cable steel reinforced (ACSR) conductor of the transmission line crossing the Paranar River // *Engineering Failure Analysis*. 2002. V. 9. P. 645–664.
- [2] **G. Chen, X. Wang, J. Wang, J. Liu, T. Zhang, W. Tang**, Damage investigation of the aged aluminium cable steel reinforced (ACSR) conductors in a high-voltage transmission line // *Engineering Failure Analysis*. 2012. V. 19. P. 13–21.
- [3] **K. Kreislova, M. Jaglova, L. Turek, A. Koukalova**, Evaluation of corrosion of long-term exposed aluminium conductor // *Koroze a ochrana materiálu*. 2013. V. 57. No. 1. P. 25–34.
- [4] **Y. Deng, J. Yu, K. Xia, L. Yang**, Corrosion Conditions Analysis of In-service ACSR Overhead Lines // *Applied Mechanics and Materials*. 2014. V. 446-447. P. 753–758.
- [5] **D. Achiriloaiei, M. Medeleanu**, Studies on the Effects of Environmental Pollution on ACSR Conductors // *Revista de Chimie (Bucharest)*. 2019. V. 70. No. 11. P. 3984–3986.
- [6] **F. Lequien, Q. Auzoux, G. Moine, M. Rousseau, S. Pasquier-Tilliette, A. Holande, S. Ammi, S. Heurtault, P. Prieur**, Characterization of an aluminum conductor steel reinforced (ACSR) after 60 years of operation // *Engineering Failure Analysis*. 2021. V. 120. P. 105039.
- [7] **A.A. Levin, M.V. Narykova, A.I. Lihachev, B.K. Kardashev, A.G. Kadomtsev, P.N. Brunkov, A.G. Panfilov, N.D. Prasolov, M.M. Sultanov, V.N. Kuryanov, V.N. Tyshkevich**, Modification of the structural, microstructural, and elastoplastic properties of aluminum wires after operation // *Metals*. 2021. V. 11. No. 12. P. 1955.
- [8] **M.V. Narykova, A.A. Levin, N.D. Prasolov, A.I. Lihachev, B.K. Kardashev, A.G. Kadomtsev, A.G. Panfilov, R.V. Sokolov, P.N. Brunkov, M.M. Sultanov, V.N. Kuryanov, V.N. Tyshkevich**, The structure of the near-surface layer of the AAAC overhead power line wires after operation and its effect on their elastic, microplastic, and electroresistance properties // *Crystals*. 2022. V. 12. No. 2. P. 166.
- [9] **A.A. Levin, M.V. Narykova, A.I. Lihachev, B.K. Kardashev, A.G. Kadomtsev, N.D. Prasolov, A.G. Panfilov, R.V. Sokolov, P.N. Brunkov, M.M. Sultanov, A.V. Strizhichenko, I.A. Boldyrev**, Comparison of structural, microstructural, elastic, and microplastic properties of the AAAC (A50) and ACSR (AC50/8) cables after various operation periods in power transmission line // *Crystals*. 2022. V. 12. No. 9. P. 1267.
- [10] **A.A. Fadel, D. Rosa, L.B. Murça, J.L.A. Ferreira, J.A. Araújo**, Effect of high mean tensile stress on the fretting fatigue life of an Ibis steel reinforced aluminium conductor // *International Journal of Fatigue*. 2012. V. 42. P. 24–34.
- [11] **R. Badibanga, T. Miranda, P. Rocha, J. Ferreira, C. da Silva, J. Araújo**, The effect of mean stress on the fatigue behaviour of overhead conductor function of the H/w parameter // *MATEC Web of Conferences*. 2018. V. 165. P. 11001.
- [12] **C.R.F. Azevedo, A.M.D. Henriques, A.R. Pulino Filho, J.L.A. Ferreira, J.A. Araújo**, Fretting fatigue in overhead conductors: Rig design and failure analysis of a Grosbeak aluminium cable steel reinforced conductor. *Engineering Failure Analysis*. 2009. V. 16. P. 136–151.
- [13] **R.B. Kalombo, J.M.G. Martínez, J.L.A. Ferreira, C.R.M. da Silva, J.A. Araújo**, Comparative fatigue resistance of overhead conductors made of aluminium and aluminium alloy: Test and analysis // *Procedia Engineering*. 2015. V. 133. P. 223–232.
- [14] **X. Ma, L. Gao, J. Zhang, L.-C. Zhang**, Fretting Wear Behaviors of Aluminum Cable Steel Reinforced (ACSR) Conductors in High-Voltage Transmission Line // *Metals*. 2017. V. 7. No. 9. P. 373.

- [15] **R.B. Kalombo, G. Reinke, T.B. Miranda, J.L.A. Ferreira, C.R.M. da Silva, J.A. Araújo**, Experimental Study of the Fatigue Performance of Overhead Pure Aluminium Cables // *Procedia Structural Integrity*. 2019. V. 19. P. 688–697.
- [16] **J. Said, S. Garcin, S. Fouvry, G. Cailletaud, C. Yang, F. Hafid**, A multi-scale strategy to predict fretting-fatigue endurance of overhead conductors // *Tribology International*. 2020. V. 143. P. 106053.
- [17] **I.M. Matos, P.H.C. Rocha, R.B. Kalombo, L.A.C.M. Veloso, J.A. Araújo, F.C. Castro**, Fretting fatigue of 6201 aluminum alloy wires of overhead conductors // *International Journal of Fatigue*. 2020. V.141. P.105884.
- [18] **T. Miranda, R. Badibanga, J.A. Araújo, C. Silva, J. Ferreira**, Fatigue Evaluation of All Aluminium Alloy Conductors Fitted With Elastomeric and Metallic Suspension Clamps // *IEEE Transactions on Power Delivery*. 2022 V. 37. P. 539–546.
- [19] **V.G. Kulkov, V.N. Tyshkevich, V.N. Kuryanov, M.M. Sultanov, D.Sh. Norov, M.V. Narykova, A.G. Kadomtsev, N.D. Prasolov, P.N. Brunkov, A.I. Likhachev, R.V. Sokolov, A.A. Levin**, Eksperimentalnyye issledovaniya ustalostnoy prochnosti i poverkhnostnogo elektrosoprotivleniya alyuminiyevogo provoda vozduzhnykh liniy elektroperedach // *Nadezhnost i bezopasnost energetiki*. 2021. T. 14. № 4. S. 189–195.
- [20] **P.H.C. Rocha, S. Langlois, S. Lalonde, J.A. Araújo, F.C. Castro**, A general life estimation method for overhead conductors based on fretting fatigue behavior of wires // *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. 2022. V. 121. P. 103443.
- [21] **A.A. Levin, M.V. Narykova, A.I. Likhachev, B.K. Kardashev, A.G. Kadomtsev, A.G. Panfilov, N.D. Prasolov, R.V. Sokolov, P.N. Brunkov, M.M. Sultanov, A.V. Strizhichenko, I.A. Boldyrev**, Structural, Microstructural, Elastic, and Microplastic Properties of Aluminum Wires (from AAAC (A50) Cables) after Fatigue Tests // *Metals*. 2023. V.13. No. 2. P. 298.
- [22] **S.-D. Kim, M.M. Morcos**, Mechanical Deterioration of ACSR Conductors Due to Forest Fires // *IEEE Transactions on Power Delivery*. 2003. V. 18. No. 1. P. 271–276.
- [23] **B. Smyrak, B. Jurkiewicz, M. Zasadzińska, M. Gnielczyk, P. Jałowcy**, The Effect of Al-Mg-Si Wire Rod Heat Treatment on Its Electrical Conductivity and Strength // *Metals*. 2020. V. 10. No. 8. P. 1027.
- [24] **N. Alshwawreh, B. Alhamarneh, Q. Altwarah, S. Quandour, S. Barghout, O. Ayasrah**, Electrical Resistivity and Tensile Strength Relationship in Heat-Treated All Aluminum Alloy Wire Conductors // *Materials*. 2021. V. 14. No. 19. P. 5738.
- [25] **S.P. Nikanorov, B.K. Kardashev**, Uprugost i dislokatsionnaya neuprugost kristallov, M.: Nauka, 1985. 253 s.
- [26] **T.B. Massalski, H. Okamoto**, (eds.) *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2nd ed., ASM International. Vol. 1. 1990.
- [27] **A.I. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams, D.P. Field**, (eds.) *Electron Backscatter Diffraction in Material Science*, 2nd ed., Springer: Boston, MA, USA, 2009.
- [28] **K. Zhu, C. Li, Z. Zhu, C.S. Liu**, Measurement of the dynamic Young's modulus of porous titanium and Ti6Al4V // *Journal of Materials Sciences*. 2007. V. 42. No. 17. P. 7348–7353.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Alexey I. LIHACHEV – *Ioffe Institute*.

E-mail: lihachev@mail.ioffe.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3671-2600>

Maria V. NARYKOVA – *Ioffe Institute*.

E-mail: maria.narykova@mail.ioffe.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6673-2392>

Aleksandr A. LEVIN – *Ioffe Institute.*

E-mail: aleksandr.a.levin@mail.ioffe.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9258-3204>

Nikita D. PRASOLOV – *Ioffe Institute.*

E-mail: nikpras@mail.ioffe.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7519-9208>

Roman V. SOKOLOV – *Ioffe Institute.*

E-mail: sokolovr@mail.ioffe.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3495-3200>

Boris K. KARDASHEV – *Ioffe Institute.*

E-mail: B.Kardashev@mail.ioffe.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4500-8244>

Andrej G. KADOMTSEV – *Ioffe Institute.*

E-mail: andrej.kadomtsev@mail.ioffe.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3451-6091>

Pavel N. BRUNKOV – *Ioffe Institute.*

E-mail: brunkov@mail.ioffe.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3400-4654>

Makhsud M. SULTANOV – *National Research University “Moscow Power Engineering Institute”.*

E-mail: vfmei@vfmei.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2920-5515>

Alexander V. STRIZHICHENKO – *National Research University “Moscow Power Engineering Institute”.*

E-mail: strijichenko@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6574-4655>

Iliia A. BOLDYREV – *National Research University “Moscow Power Engineering Institute”.*

E-mail: boldyrev@vfmei.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3792-0874>

Поступила: 29.12.2022; Одобрена: 09.02.2023; Принята: 10.02.2023.

Submitted: 29.12.2022; Approved: 09.02.2023; Accepted: 10.02.2023.

Научная статья

УДК 621.771.014

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29109>



Е.А. Панин¹ ✉, Г.Е. Ахметова¹, И.Е. Волокитина²

¹ Карагандинский индустриальный университет,
г. Темиртау, Республика Казахстан;

² Рудненский индустриальный институт,
г. Рудный, Республика Казахстан

✉ ye.panin@tttu.edu.kz

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ СОВМЕЩЕННОГО ПРОЦЕССА «РКУП-ЛАЙНЕКС»

Аннотация. В статье представлены теоретические исследования нового процесса деформации, сочетающего этапы равноканального углового прессования и схему «Лайнекс». Для анализа результирующих деформационных усилий были отдельно рассмотрены этапы прессования в матрице и обжата цепным конвейером. Были получены уравнения для определения усилий, действующих на приводной шкив, РКУ матрицу и звено конвейера. Пробный расчет и сравнительный анализ с ранее известным процессом «прокатка-РКУП» показали, что новый процесс «РКУП-Лайнекс» обеспечивает стабильный процесс деформации с меньшими усилиями и меньшим углом стыка каналов в матрице. Проведена проверка полученных значений по уравнениям с использованием компьютерного моделирования методом конечных элементов в программе Deform. Сравнение значений показало, что значения усилий при расчете и моделировании имеют высокий уровень сходимости. Во всех трех рассмотренных деталях величина погрешности не превышала 3%. Материалы статьи представлены на Международной научно-практической конференции «Перспективные машиностроительные технологии (Advanced Engineering Technologies) АЕТ 2022», проходившей в Санкт-Петербурге 21–25 ноября 2022 года.

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация, равноканальное угловое прессование, Лайнекс, комбинированный процесс, уравнение усилия, моделирование.

Благодарности: Данное исследование было профинансировано Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (Грант № AP13067723).

Для цитирования:

Панин Е.А., Ахметова Г.Е., Волокитина И.Е. Теоретическое исследование силовых параметров совмещенного процесса «РКУП-Лайнекс» // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 1. С. 157–169. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29109>



*E.A. Panin*¹ ✉, *G.E. Akhmetova*¹, *I.E. Volokitina*²

¹ Karaganda Industrial University,
Termitau, Republic of Kazakhstan;

² Rudny Industrial Institute,
Rudny, Republic of Kazakhstan

✉ ye.panin@ttu.edu.kz

THEORETICAL STUDY OF THE FORCE PARAMETERS OF ECAP-LINEX COMBINED PROCESS

Abstract. The paper presents theoretical studies of a new deformation process combining the stages of equal-channel angular pressing and the Linex scheme. To analyze the resulting deformation forces, the stages of pressing in a matrix and compression by a chain conveyor were separately considered. Equations for determining the forces acting on the drive pulley, ECA matrix and the chain element link were obtained. A trial calculation and comparative analysis with the previously known rolling-ECAP process showed that the new ECAP-Linex process enables a stable deformation process with lower forces and a smaller channel junction angle in the matrix. Verification of the obtained values by equations using FEM computer simulation in the Deform program was performed. Comparison of values showed that the force values in the calculation and simulation have a high level of convergence. In all three considered details the difference value did not exceed 3%. The materials of the article were presented at the International Scientific and Practical Conference "Advanced Engineering Technologies AET 2022" held in St. Petersburg on November 21–25, 2022.

Keywords: severe plastic deformation, equal-channel angular pressing, Linex, combined process, force equation, simulation.

Acknowledgements: This study was funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP13067723).

Citation:

E.A. Panin, G.E. Akhmetova, I.E. Volokitina, Theoretical study of the force parameters of ECAP-Linex combined process, *Global Energy*, 29 (01) (2023) 157–169, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29109>

Введение. Несмотря на то, что процессы интенсивной пластической деформации являются эффективным способом измельчения структуры металла [1–5], большинство этих способов остаются используемыми лишь в лабораторных условиях. Главными недостатками данных технологий является отсутствие непрерывности или невозможность обработки длинных заготовок. Были предприняты попытки обойти эти ограничения за счет разработки совмещенных процессов, где объединяются два и более дискретных процесса [6–12]. Данные способы хорошо зарекомендовали себя как в плане эффективности проработки металла, так и производительности процесса деформирования. Поэтому разработка новых совмещенных процессов деформирования является одним из наиболее перспективных направлений в обработке давлением.

В работе [13] были предложены новые концепции совмещенных процессов обработки давлением, одним из которых является совмещенный процесс «РКУП – Лайнекс» (рис. 1). Данный способ предназначен для непрерывного прессования цветных металлов и сплавов, его ключевым отличием от классического процесса Лайнекс будет возможность деформирования без существенного изменения исходных размеров заготовки.

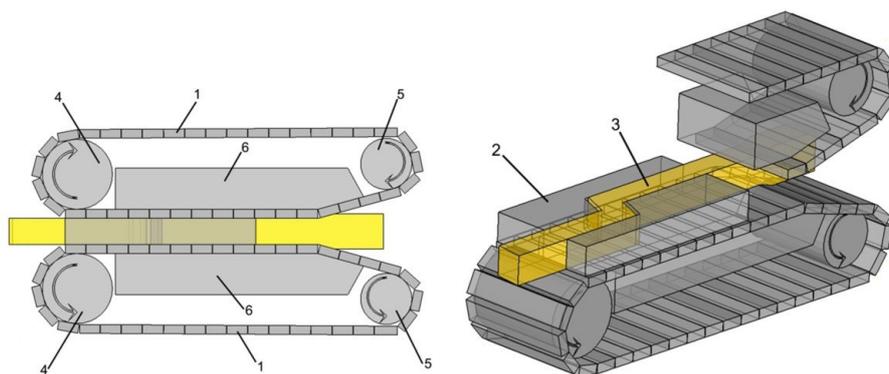


Рис. 1. Совмещенный процесс «РКУП – Лайнекс»: 1 – подвижные ленточные блоки, 2 – равноканальная угловая матрица, 3 – заготовка, 4 – холостые шкивы, 5 – приводные шкивы, 6 – неподвижные стопорные блоки

Fig. 1. "ECAP – Linex" combined process: 1 - movable belt blocks, 2 – equal-channel angular matrix, 3 – blank, 4 – idle pulleys, 5 – drive pulleys, 6 – fixed locking blocks

Деформирование в данном устройстве осуществляется следующим образом. Заготовка подается к устройству, где подвижные ленточные блоки захватывают заготовку и проталкивают ее через каналы неподвижной матрицы. Каждый ленточный захватывающий блок одет на два шкива, один из которых холостой, а другой приводится во вращение электродвигателем. Именно за счет этого ленточные захватывающие блоки приводятся в движение. Горизонтальная образующая ленточных захватывающих блоков создается за счет их движения по заготовке и неподвижным стопорным блокам, выполняющим прижимную роль.

Важнейшим этапом перед практической реализацией любого разрабатываемого процесса деформирования является его теоретическое исследование, которое обычно проводится с целью предварительной оценки возникающих энергосиловых параметров. Корректируя их значения, возможно добиться условий стабильного протекания процесса деформирования, т.е. таких условий, при которых деформирование будет проходить без вынужденных остановок, вызванных заклиниванием заготовки в инструменте.

Аналитическое определение усилий

В разрабатываемом процессе «РКУП – Лайнекс» ключевым элементом деформирования является равноканальная угловая матрица с параллельными каналами. Ленточные конвейеры выполняют двойную роль. Во-первых, они продвигают заготовку вдоль каналов матрицы за счет сцепления с заготовкой. Во-вторых, они сообщают заготовке некоторое обжатие по высоте, за счет которого развивается основной уровень активных сил трения, способствующий продвижению заготовке по каналам матрицы.

Поэтому для стабильного протекания процесса деформирования по предложенной схеме необходимо соблюдение условия:

$$P_{\text{КОНВ}} > P_{\text{МАТР}}, \quad (1)$$

где $P_{\text{КОНВ}}$ – усилие, создаваемое ленточным конвейером; $P_{\text{МАТР}}$ – усилие противодействия, создаваемое матрицей.

Рассмотрим каждое из этих усилий отдельно. Для нахождения усилия противодействия, создаваемого матрицей, целесообразно воспользоваться формулой усилия прессования в данной матрице, которая была выведена в работе [14]:

$$P_{\text{ПРЕСС}} = 2\sigma_s\mu_2 \left[(2l_1 + l_2)(b_1 + h_1) + 2h_1^2 \text{tg} \frac{\varphi}{2} + \frac{\text{tg}\varphi \cdot h_1}{\sqrt{3}\mu_2} \right], \quad (2)$$

где h_1 – высота заготовки, мм; b_1 – ширина заготовки, мм; l_1 – длина первого канала матрицы, мм; l_2 – длина второго канала матрицы, мм; μ_2 – коэффициент трения в матрице; σ_s – сопротивление металла пластической деформации (можно принять за предел текучести); φ – угол пересечения каналов матрицы.

Здесь авторами работы [14] было сделано допущение, что входной и выходной каналы имеют одинаковую протяженность. При несоблюдении данного условия формула (2) приобретает вид:

$$P_{\text{ПРЕСС}} = 2\sigma_s\mu_2 \left[(l_1 + l_2 + l_3)(b_1 + h_1) + 2h_1^2 \text{tg} \frac{\varphi}{2} + \frac{\text{tg}\varphi \cdot h_1}{\sqrt{3}\mu_2} \right]. \quad (3)$$

Данная формула характеризует теоретическое максимальное усилие, возникающее в момент, когда заготовка находится во всех трех каналах матрицы. В реальных условиях прессования оно всегда будет несколько меньше по причине того, что при движении пуансона объем металла, находящийся в первом канале, будет постоянно уменьшаться.

В разрабатываемом процессе «РКУП – Лайнекс» от данной конструкции матрицы будут присутствовать лишь фигурные элементы, образующие канал. Боковые стенки отсутствуют, поскольку их роль выполняют элементы ленточного конвейера. Поэтому формула (3) применительно к фигурным элементам матрицы получает вид:

$$P_{\text{МАТР}} = 2\sigma_s\mu_2 h_1 \left[(l_1 + l_2 + l_3) + 2h_1 \text{tg} \frac{\varphi}{2} + \frac{\text{tg}\varphi}{\sqrt{3}\mu_2} \right]. \quad (4)$$

Для нахождения усилия, создаваемого ленточным конвейером, необходимо подробнее рассмотреть участок, на котором заготовка получает обжатие. Здесь возможны две рациональные схемы движения ленты вдоль стопорного блока – угловой и радиальный (рис. 2).

Наиболее оптимальным вариантом будет радиальное исполнение (рис. 2б), поскольку в данном случае в зоне контакта заготовки и инструмента нижний угол будет отсутствовать. При движении цепных элементов вдоль неподвижного стопорного элемента при попадании на угол на поверхности заготовки будут образовываться пережимы, в радиальном исполнении такие пережимы будут минимальными или же полностью отсутствовать, что зависит от ширины звеньев цепного элемента. При этом необходимо отметить, в обоих случаях протяженности кривых, ограничивающих очаг деформации, являются соизмеримыми, разница их длин составляет около 0,5%. Поэтому для удобства расчета можно принять форму данного очага деформации за форму прокатного типа, образуемую прокатными валками.

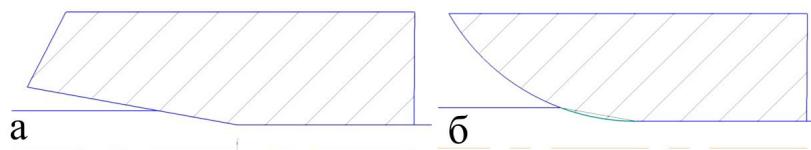


Рис. 2. Участок обжатия заготовки ленточным конвейером
 Fig. 2. "ECAP – Section of workpiece compression by a belt conveyor

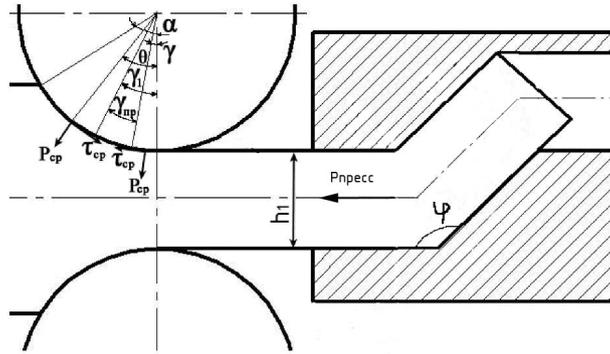


Рис. 3. Очаг деформации в конвейере

Fig. 3. Deformation zone in the conveyor

В этом случае очаг деформации можно представить следующим образом (рис. 3). Сумму всех сил действующих в очаге деформации, определим по формуле:

$$R_{\text{ОБЖ}} = 2b_{\text{cp}} \int_{\gamma_1}^{\alpha} \tau_{\text{cp}} R \cos \theta d\theta - 2b_{\text{cp}} \int_0^{\gamma} \tau_{\text{cp}} R \cos \theta d\theta - 2b_{\text{cp}} \int_0^{\alpha} p_{\text{cp}} R \sin \theta d\theta, \quad (5)$$

где b_1 и b_{cp} – ширина заготовки после обжатия и средняя ширина; τ_{cp} и p_{cp} – средние касательное и нормальное напряжения; R – радиус кривизны стопорного блока (аналог радиуса валков); θ – текущий угол; α – угол захвата; γ , γ_1 – углы, характеризующие протяженности зон опережения и отставания соответственно.

Проинтегрируем уравнение (5) с учетом допущения, что $b_{\text{cp}} = b_1$:

$$P_{\text{ОБЖ}} = 2b_1 R \tau_{\text{cp}} (\sin \alpha - \sin \gamma_1) - 2b_1 R \tau_{\text{cp}} (\sin \gamma - 0) - 2b_1 R p_{\text{cp}} (-\cos \alpha + 1). \quad (6)$$

Заменив в данном уравнении $1 - \cos \alpha = \alpha^2/2$, $\sin \alpha = \alpha$, $\sin \gamma_1 = \gamma_1$, $\sin \gamma = \gamma$, а также с учетом, что $\tau_{\text{cp}} = p_{\text{cp}} \mu = \sigma_s \mu$, получим:

$$P_{\text{ОБЖ}} = 2b_1 R \sigma_s \mu_1 (\alpha - \gamma_1) - 2b_1 R \sigma_s \mu_1 \gamma - 2b_1 R \sigma_s \frac{\alpha^2}{2}, \quad (7)$$

где μ_1 – коэффициент трения в очаге деформации.

Окончательно получаем:

$$P_{\text{ОБЖ}} = 2b_1 R \sigma_s \mu_1 \left(\alpha - \gamma_1 - \gamma - \frac{\alpha^2}{2\mu_1} \right). \quad (8)$$

Из формулы (8) видно, что при равных геометрических условиях в очаге деформации величина усилия обжатия будет зависеть от значений углов γ и γ_1 , которые зависят от величины усилия противодействия, создаваемого матрицей. Иными словами, в одном и том же угле обжатия α каждый раз будут различными зоны опережения, отставания и прилипания. Поэтому для использования формулы (8) необходимо найти значения данных углов.

Уравнения равновесия сил и моментов, действующих в симметричном очаге деформации при прокатке с передним подпором, который возникает из-за дополнительного формоизменения в матрице, установленной за валками, имеют вид:

$$2b_{cp} \int_{\gamma_1}^{\alpha} \tau_{cp} R \cos \theta d\theta - 2b_{cp} \int_0^{\gamma} \tau_{cp} R \cos \theta d\theta - 2b_{cp} \int_0^{\alpha} p_{cp} R \sin \theta d\theta - \sigma_1 b_1 h_1 = 0; \quad (9)$$

$$2b_{cp} \tau_{cp} R^2 (\alpha - \gamma_1) - 2b_{cp} \tau_{cp} R^2 \gamma - 2b_{cp} \psi R \alpha * \left(\int_0^{\alpha} p_{cp} R \cos \theta d\theta + \int_{\gamma_1}^{\alpha} \tau_{cp} R \sin \theta d\theta - \int_0^{\gamma} \tau_{cp} R \sin \theta d\theta \right) - \sigma_1 b_1 h_1 R = 0, \quad (10)$$

где σ_1 – подпиральное напряжение; ψ – коэффициент положения плеча равнодействующей давления металла на валки; α и γ – угол захвата и угол, характеризующий протяженность зоны опережения.

С учетом допущения, что $b_{cp} = b_1$, после преобразований получим:

$$\int_{\gamma_1}^{\alpha} \tau_{cp} \cos \theta d\theta + \int_0^{\gamma} \tau_{cp} \cos \theta d\theta - \int_0^{\alpha} p_{cp} \sin \theta d\theta - \frac{\sigma_1 h_1}{2R} = 0; \quad (11)$$

$$\tau_{cp} (\alpha - \gamma_1) - \tau_{cp} \gamma - \psi \alpha * \left(\int_0^{\alpha} p_{cp} \cos \theta d\theta + \int_{\gamma_1}^{\alpha} \tau_{cp} \sin \theta d\theta + \int_0^{\gamma} \tau_{cp} \sin \theta d\theta \right) - \frac{\sigma_1 h_1}{2R} = 0. \quad (12)$$

Проинтегрировав уравнение (11) с учетом допущений, принятых для уравнения (7), а также с учетом, что $\gamma_1 = \gamma_{np} + \gamma$, после преобразований найдем зависимость для определения угла, характеризующего протяженность зоны прилипания:

$$\gamma_{np} = \alpha - 2\gamma - \frac{p_{cp} \alpha^2}{2\tau_{cp}} - \frac{\sigma_1 h_1}{2\tau_{cp} R}. \quad (13)$$

После замены $p_{cp} / \tau_{cp} = 1/\mu$, $\tau_{cp} = \sigma_s \mu$ уравнение (13) преобразуется к виду:

$$\gamma_{np} = \alpha - 2\gamma - \frac{\alpha^2}{2\mu} - \frac{\sigma_1 h_1}{2\mu \sigma_s R}, \quad (14)$$

где μ – коэффициент трения; σ_s – фактическое сопротивление деформации.

После интегрирования и преобразования уравнения (12) получаем:

$$\alpha - \gamma_1 - \gamma = \psi \alpha * \left(\frac{p_{cp}}{\tau_{cp}} \alpha - \cos \alpha + \cos \gamma_1 + \cos \gamma - 1 \right) + \frac{\sigma_1 h_1}{2\tau_{cp} R}. \quad (15)$$

Преобразуем полученное выражение в квадратное уравнение, проведя замены, аналогичные, как при решении уравнения (11):

$$2\gamma^2 - \gamma \left(2\alpha - \frac{\alpha^2}{\mu} - \frac{\sigma_1 h_1}{2\mu \sigma_s R} \right) + \frac{\alpha}{\mu} \left(\frac{1}{\psi} - 2 - \alpha^2 + \frac{\alpha^3}{4\mu} - \frac{\sigma_1 h_1}{\sigma_s R} + \frac{\alpha \sigma_1 h_1}{2\mu \sigma_s R} + \frac{\sigma_1^2 h_1^2}{4\mu \sigma_s^2 R^2 \alpha} \right) = 0. \quad (16)$$

Одним из корней квадратного уравнения (16) будет угол, характеризующий протяженность зоны опережения:

$$\gamma = \frac{\left(2\alpha - \frac{\alpha^2}{\mu} - \frac{\sigma_1 h_1}{2\mu\sigma_s R}\right) - \sqrt{\left(2\alpha - \frac{\alpha^2}{\mu} - \frac{\sigma_1 h_1}{2\mu\sigma_s R}\right)^2 - 8\frac{\alpha}{\mu}\left(\frac{1}{\psi} - 2 - \alpha^2 + \frac{\alpha^3}{4\mu} - \frac{\sigma_1 h_1}{\sigma_s R} + \frac{\alpha\sigma_1 h_1}{2\mu\sigma_s R} + \frac{\sigma_1^2 h_1^2}{4\mu\sigma_s^2 R^2 \alpha}\right)}}{4} \quad (17)$$

Для нахождения данного угла, характеризующего зону опережения, по уравнению (16) необходимо предварительно определить значение коэффициента положения плеча равнодействующей ψ . Для этого рассмотрим условия, при которых уравнение (16) имеет смысл:

$$\left(2\alpha - \frac{\alpha^2}{\mu} - \frac{\sigma_1 h_1}{2\mu\sigma_s R}\right)^2 > 8\frac{\alpha}{\mu} * \left(\frac{1}{\psi} - 2 - \alpha^2 + \frac{\alpha^3}{4\mu} - \frac{\sigma_1 h_1}{\sigma_s R} + \frac{\alpha\sigma_1 h_1}{2\mu\sigma_s R} + \frac{\sigma_1^2 h_1^2}{4\mu\sigma_s^2 R^2 \alpha}\right); \quad (18)$$

$$\frac{1}{\psi} - 2 - \alpha^2 + \frac{\alpha^3}{4\mu} - \frac{\sigma_1 h_1}{\sigma_s R} + \frac{\alpha\sigma_1 h_1}{2\mu\sigma_s R} + \frac{\sigma_1^2 h_1^2}{4\mu\sigma_s^2 R^2 \alpha} > 0. \quad (19)$$

Решая неравенства (18) и (19) совместно, найдем пределы, в которых изменяется величина $1/\psi$:

$$\frac{\mu}{8\alpha} \left(2\alpha - \frac{\alpha^2}{\mu} - \frac{\sigma_1 h_1}{2\mu\sigma_s R}\right)^2 + 2 + \alpha^2 - \frac{\alpha^3}{4\mu} + \frac{\sigma_1 h_1}{\sigma_s R} - \frac{\alpha\sigma_1 h_1}{2\mu\sigma_s R} - \frac{\sigma_1^2 h_1^2}{4\mu\sigma_s^2 R^2 \alpha} > \frac{1}{\psi} > 2 + \alpha^2 - \frac{\alpha^3}{4\mu} + \frac{\sigma_1 h_1}{\sigma_s R} - \frac{\alpha\sigma_1 h_1}{2\mu\sigma_s R} - \frac{\sigma_1^2 h_1^2}{4\mu\sigma_s^2 R^2 \alpha}. \quad (20)$$

Приняв допущение, что величина $1/\psi$ находится в средней части обозначенных пределов, получаем:

$$\frac{1}{\psi} = \frac{\mu}{16\alpha} \left(2\alpha - \frac{\alpha^2}{\mu} - \frac{\sigma_1 h_1}{2\mu\sigma_s R}\right)^2 + 2 + \alpha^2 - \frac{\alpha^3}{4\mu} + \frac{\sigma_1 h_1}{\sigma_s R} - \frac{\alpha\sigma_1 h_1}{2\mu\sigma_s R} - \frac{\sigma_1^2 h_1^2}{4\mu\sigma_s^2 R^2 \alpha}. \quad (21)$$

Зная величину углов, характеризующих протяженность зон опережения и прилипания, угол, характеризующий зону отставания, можно найти из условия:

$$\gamma_{от} = \alpha - \gamma_{пр} - \gamma. \quad (22)$$

Однако в данном совмещенном процессе полезное усилие, проталкивающее заготовку через каналы матрицы, выражается не только формулой (8). Здесь помимо усилия обжатия будет также присутствовать и усилие от трения заготовки о звенья цепного элемента, поскольку их движение направлено в ту же сторону, что и движение заготовки.

Поэтому максимально возможное усилие, создаваемое ленточным конвейером, в момент, когда заготовка полностью заполняет все каналы матрицы

$$P_{\text{конв}} = 2b_1\sigma_s\mu_1 \left[R \left(\alpha - \gamma_1 - \gamma - \frac{\alpha^2}{2\mu_1} \right) + (l_1 + l_2 + l_3) \right]. \quad (23)$$

При этом усилие продвижения заготовки одним звеном цепного элемента будет равно:

$$P_{1_эл} = 2\sigma_s\mu_1 b_1 l_{эл}, \quad (24)$$

где $l_{эл}$ – длина звена единичного звена цепного элемента.

Результаты и обсуждение

Был выполнен пробный расчет со следующими исходными данными: $R = 50$ мм, $b_1 = 10$ мм, $h_1 = 10$ мм, $\Delta h = 3$ мм, $\mu_1 = 0,7$, $\mu_2 = 0,08$, $l_1 = 30$ мм, $l_2 = 20$ мм, $l_3 = 15$ мм, $\sigma_s = 60$ МПа (предел текучести пруткового алюминиевого сплава АД31 без предварительной термической обработки при комнатной температуре, согласно ГОСТ 21488-97). При вводе алгоритма в среду Microsoft Excel и варьировании величины угла стыка каналов в матрице от 90° до 180° были получены следующие данные (рис. 4а).

Поскольку рассматриваемая схема деформирования по своей сути близка к ранее упомянутой схеме «прокатка-РКУП», будет целесообразно провести сравнительный анализ данных технологий. Для этого был построен аналогичный график усилий (рис. 4б). Целью сравнительного анализа была оценка возникающих усилий при одинаковых исходных данных.

Анализируя полученные графики, можно отметить следующее:

1) графики усилия противодействия и усилия прессования имеют экспоненциальный характер, т.е. со снижением величины угла значения усилий возрастают в геометрической прогрессии. При этом по абсолютному значению усилие в процессе «РКУП – Лайнекс» ниже примерно на 40-50% для наиболее пологого участка значений угла стыка от 120° до 180° .

2) усилие, создаваемое конвейером имеет более пологий вид, чем усилие прокатки. Это объясняется тем, что помимо непосредственного усилия обжатия в очаге деформации здесь также присутствует компонент усилия от трения заготовки о звенья цепного элемента. За счет этого данное усилие все еще имеет зависимость от угла стыка каналов, но уже не такое явное, как в процессе «прокатка-РКУП».

3) при заданных исходных данных процесс «РКУП – Лайнекс» будет стабильным при угле стыка каналов менее 120° , тогда как процесс «прокатка-РКУП» будет стабильным при угле стыка каналов менее 132° . Данный фактор говорит о том, что при реализации процесса «РКУП – Лайнекс» создается более высокий уровень активных сил трения, способствующих продвижению заготовки через каналы матрицы. Поэтому в данном случае возможно использование матрицы с более крутым углом, что повысит уровень проработки металла на стадии прессования.

4) Общий уровень усилий в процессе «РКУП – Лайнекс» ниже, чем в процессе «прокатка-РКУП». Это позволяет говорить о повышенной стойкости инструмента при реализации данного совмещенного процесса на практике.

Для подтверждения сделанных выводов были сделаны дополнительные расчеты для различных сечений квадратного и прямоугольного сечений. Для сравнения определялись пределы стабильного процесса, т.е. угол, при котором усилия для каждого процесса уравнивались. В каждом алгоритме изменялись значения высоты и ширины заготовки, остальные параметры не изменялись. Результаты расчетов были сведены в табл. 1.

Данные таблицы 1 полностью подтверждают ранее сделанные выводы. При этом дополнительно можно отметить, что с увеличением ширины заготовки при неизменной ширине общее уравнивающее усилие растёт, однако требуемое значение угла снижается. Это происходит потому, что в обоих случаях процесс будет протекать стабильно лишь при выполнении условия (1).

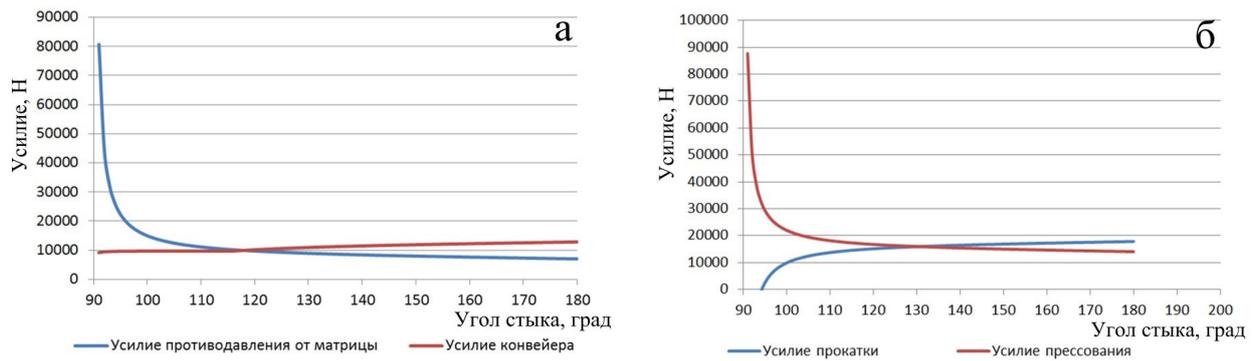


Рис. 4. Зависимости усилий от величины угла стыка каналов:
 а – процесс «РКУП – Лайнекс»; б – процесс «прокатка-РКУП»
 Fig. 4. Force dependences on the value of the channel junction angle:
 а – "ECAP-Linex" process; б – "rolling-ECAP" process

Поэтому при увеличении ширины заготовки более интенсивно растет именно усилие прокатки (конвейера). С увеличением высоты заготовки требуемое усилие и угол стыка увеличиваются. Однако для одного и того же сечения заготовки требуемые величины усилий и угла стыка значительно ниже для процесса «РКУП – Лайнекс».

Таблица 1

Сводные значения усилий для заготовок различных сечений из алюминиевого сплава АД31

Table 1

Summary values of forces for workpieces of various sections made of aluminum alloy AD31

$h \times b$, мм	«РКУП – Лайнекс»		«прокатка-РКУП»	
	$P_{\text{конв}} = P_{\text{матр}}$, Н	Угол φ , град	$P_{\text{прок}} = P_{\text{пресс}}$, Н	Угол φ , град
10 × 10	9970	120	15940	132
10 × 15	13420	112	23750	118
15 × 15	15090	122	24220	136
15 × 20	20130	114	32370	120

Для проверки корректности получаемых значений по формулам была проведена верификация с помощью компьютерного моделирования методом конечных элементов в программе Deform. Для создания модели процесса «РКУП-Лайнекс» были использованы геометрические и технологические параметры, заданные в пробном расчете.

При создании МКЭ-модели данного процесса необходимо корректно задать скоростные параметры деформирующих элементов. Согласно принципу процесса Лайнекс [15], цепные элементы 1 получают движение от вращающихся шкивов 5, при прохождении по контуру неподвижных блоков 6 они захватывают заготовку, обжимают ее и проталкивают через каналы матрицы. Поскольку линейная скорость движения звеньев цепных элементов будет равна линейной скорости на поверхности вращающихся шкивов, то наиболее целесообразно имитировать движение цепных элементов следующим образом. Вращающийся шкив создается с радиусом кривизны неподвижного блока (зеленая дуговая зона на рис. 26). На выходе от вертикальной оси вращения шкивов располагаются фигурные элементы матрицы. На верхней грани матриц, горизонтальная линия которых соответствует уровню нижней точки радиуса шкива последовательно создаются единичные звенья (протяженность звеньев должна быть небольшой, для заданного радиуса шки-

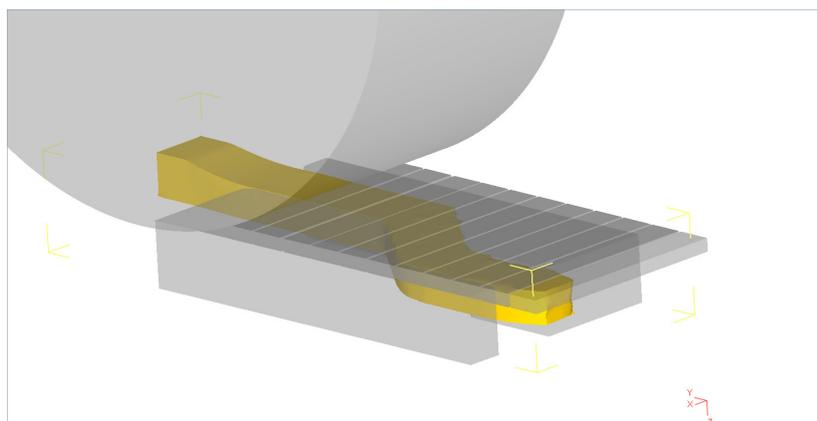


Рис. 5. Рассчитанная модель на конечной стадии

Fig. 5. Calculated model at the final stage

ва 50 мм она была принята 5 мм). С учетом частоты вращения шкивов 15 об/мин (1,57 рад/с) и радиуса равного 50 мм линейная скорость звеньев будет равна 78,5 мм/с.

Для повышения скорости расчета было решено использовать горизонтальную симметрию, т.е. моделировалась $\frac{1}{2}$ толщины заготовки. В соответствии с этим условием исходная заготовка имела ширину 9 мм, высоту 6,5 мм и длину 75 мм. Весь объем заготовки был разбит на 45000 конечных элементов с коэффициентом разности объемов 3, т.е. самый большой элемент по объему был больше самого маленького в 3 раза. После расчета модели было установлено, что с указанными выше параметрами процесс протекает стабильно (рис. 5).

После расчета модели были получены следующие графики усилий для шкива, матрицы и звена цепного элемента (рис. 6).

В табл. 2 приведены значения усилий, полученные при расчете по формулам и при моделировании. Сравнение значений показало высокую сходимость во всех трех случаях.

Таблица 2

Усилия при расчете и моделировании

Table 2

Calculation and modeling forces

	Усилие при расчете, Н	Усилие при моделировании, Н	Разница, %
Шкив	12542	12230	2,48
Матрица	9192	9049	1,55
Звено	4200	4116	2

Выводы

В работе были проведены теоретические исследования совмещенного процесса «РКУП-Лайнекс». Для анализа возникающих усилий деформирования были по отдельности рассмотрены стадии прессования в матрице и обжатия ленточным конвейером. Полученные формулы были использованы в ходе пробного расчета. Сравнительный анализ с ранее известным процессом «прокатка-РКУП» показал, что новый процесс «РКУП-Лайнекс» позволяет осуществлять стабильный процесс деформирования при меньших значениях усилий и меньшей величине угла стыка каналов в матрице, что приведет к повышению уровня проработки металла на стадии прес-

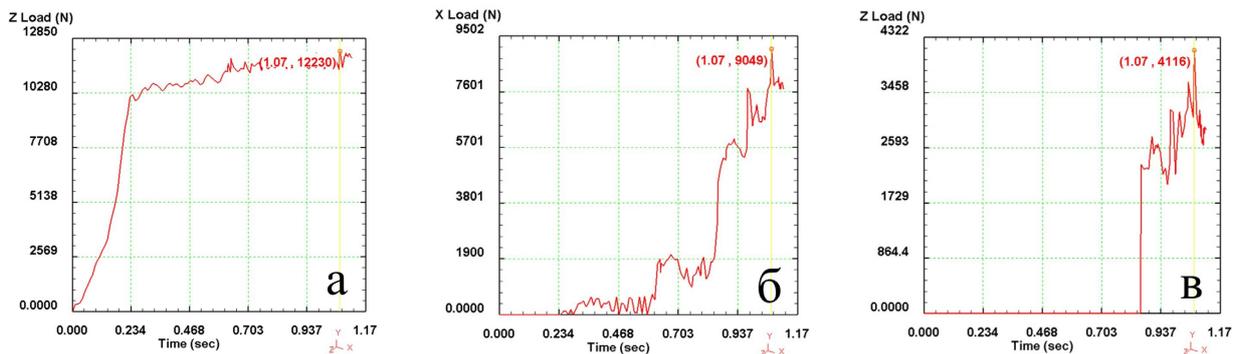


Рис. 6. Усилие при МКЭ моделировании: а – шкив; б – матрица; в – звено

Fig. 6. Force in FEM modeling: a – pulley; b – matrix; c – link

сования. Верификация получаемых значений по формулам с помощью компьютерного моделирования методом конечных элементов в программе Deform показала, что значения усилий при расчете и моделировании имеют высокий уровень сходимости, для всех трех рассмотренных деталей погрешность не превышала 3%.

Материалы статьи представлены на Международной научно-практической конференции «Перспективные машиностроительные технологии (Advanced Engineering Technologies) АЕТ 2022», проходившей в Санкт-Петербурге 21–25 ноября 2022 года.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Zhao H., Ren Y., Yang B., Qin G.** Microstructural evolution of equal channel angular drawn purity titanium at room temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 811 (2019) 152002.
- [2] **Kumar N.** Severe Plastic Deformation of Al–Mg–Si Alloys Processed Through Rolling Techniques: A Review, *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 11 (3) (2022) 353–404.
- [3] **Langdon T.G.** A Lifetime of Research in Creep, Superplasticity, and Ultrafine-Grained Materials, *Advanced Engineering Materials*, 22 (1) (2020) 1900442.
- [4] **Wang Z.-R., Si P.-Z., Park J., Choi C.-J., Ge H.-L.** A Review of Ultrafine-Grained Magnetic Materials Prepared by Using High-Pressure Torsion Method, *Materials*, 15 (6) (2022) 2129.
- [5] **Kral P., Dvorak J., Sklenicka V., Horita Z., Takizawa Y., Tang Y., Kvapilova M., Svobodova M.** Effect of ultrafine-grained microstructure on creep behaviour in 304L austenitic steel, *Materials Science and Engineering A – Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 785 (2020) 139383.
- [6] **Fastykovskii A.R.** Region for extrolling feasibility and effective deformation modes, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 52 (3) (2011) 230–233.
- [7] **Naizabekov A., Lezhnev S., Panin E., Volokitina I., Arbus A., Koinov T., Mazur I.** Effect of Combined Rolling–ECAP on Ultrafine-Grained Structure and Properties in 6063 Al Alloy, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 28 (1) (2019) 200–210.
- [8] **Ershov A.A., Loginov Y.N., Zagirov N.N., Ivanov E.V.** Simulation of the Con-solidation of a Porous Material in a Combined Rolling–Extrusion Process, *Metallurgist*, 60 (5–6) (2016) 561–565.
- [9] **Ghafarian Nosrati H., Khalili K., Gerdooei M.** Theoretical and Numerical Investigation of Required Torque in ECAP–Conform Process, *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 51(2) (2020) 519–528.
- [10] **Zhao S.L., Zhang H.M., Cui Z.S., Chen D., Chen Z.** Particle dispersion and grain refinement of in-situ TiB₂ particle reinforced 7075 Al composite processed by elliptical cross-section torsion extrusion, *Journal of Alloys and Compounds*, 834 (2020) 155136.

- [11] **Bartnicki J.** Numerical analysis of feed rate influence on hollow hub shape during rolling extrusion process, *Key Engineering Materials*, 572 (2014) 323–326.
- [12] **Chembarisova R.G., Aleksandrov I.V.** Simulation of the Elastoplastic Behavior of Grade-4 Ti in the ECAP-C Process, *Metal Science and Heat Treatment*, 58 (3-4) (2016) 236–244.
- [13] **Panin E.A., Naizabekov A.B., Volokitin A.V., Akhmetova G.E., Volokitina I.E., Tolkushkin A.O.** New concepts of severe plastic deformation combined processes. *Industry 4.0*, 7 (2) (2022) 59–61.
- [14] **Naizabekov A., Lezhnev S., Panin E., Koinov T.** Theoretical grounds of the combined “rolling – equal – channel step pressing” process. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 51 (5) (2016) 594–602.
- [15] **Voorhes W.G.** Extrusion process, USA Patent, No. 3922898 (1975).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ПАНИН Евгений Александрович – доцент, *Карагандинский индустриальный университет, Ph.D.*

E-mail: ye.panin@tttu.edu.kz

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6830-0630>

АХМЕТОВА Гульжайнат Есенжоловна – заведующая кафедрой “Обработка металлов давлением”, *Карагандинский индустриальный университет, Ph.D.*

E-mail: agulzhajnat@bk.ru

ВОЛОКИТИНА Ирина Евгеньевна – доцент, *Рудненский индустриальный институт, Ph.D.*

E-mail: irinka.vav@mail.ru

REFERENCES

- [1] **H. Zhao, Y. Ren, B. Yang, G. Qin,** Microstructural evolution of equal channel angular drawn purity titanium at room temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 811 (2019) 152002.
- [2] **N. Kumar,** Severe Plastic Deformation of Al–Mg–Si Alloys Processed Through Rolling Techniques: A Review, *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 11 (3) (2022) 353–404.
- [3] **T.G. Langdon,** A Lifetime of Research in Creep, Superplasticity, and Ultrafine-Grained Materials, *Advanced Engineering Materials*, 22 (1) (2020) 1900442.
- [4] **Z.-R. Wang, P.-Z. Si, J. Park, C.-J. Choi, H.-L. Ge,** A Review of Ultrafine-Grained Magnetic Materials Prepared by Using High-Pressure Torsion Method, *Materials*, 15 (6) (2022) 2129.
- [5] **P. Kral, J. Dvorak, V. Sklenicka, Z. Horita, Y. Takizawa, Y. Tang, M. Kvapilova, M. Svobodova,** Effect of ultrafine-grained microstructure on creep behaviour in 304L austenitic steel, *Materials Science and Engineering A – Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 785 (2020) 139383.
- [6] **A.R. Fastyskovskii,** Region for extruding feasibility and effective deformation modes, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 52 (3) (2011) 230–233.
- [7] **A. Naizabekov, S. Lezhnev, E. Panin, I. Volokitina, A. Arbut, T. Koinov, I. Mazur,** Effect of Combined Rolling–ECAP on Ultrafine-Grained Structure and Properties in 6063 Al Alloy, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 28 (1) (2019) 200–210.
- [8] **A.A. Ershov, Y.N. Loginov, N.N. Zagirov, E.V. Ivanov,** Simulation of the Consolidation of a Porous Material in a Combined Rolling–Extrusion Process, *Metallurgist*, 60 (5-6) (2016) 561–565.
- [9] **H. Ghaforian Nosrati, K. Khalili, M. Gerdooei,** Theoretical and Numerical Investigation of Required Torque in ECAP-Conform Process, *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 51 (2) (2020) 519–528.

- [10] S.L. Zhao, H.M. Zhang, Z.S. Cui, D. Chen, Z. Chen, Particle dispersion and grain refinement of in-situ TiB₂ particle reinforced 7075 Al composite processed by elliptical cross-section torsion extrusion, *Journal of Alloys and Compounds*, 834 (2020) 155136.
- [11] J. Bartnicki, Numerical analysis of feed rate influence on hollow hub shape during rolling extrusion process, *Key Engineering Materials*, 572 (2014) 323–326.
- [12] R.G. Chembarisova, I.V. Aleksandrov, Simulation of the Elastoplastic Behavior of Grade-4 Ti in the ECAP-C Process, *Metal Science and Heat Treatment*, 58 (3-4) (2016) 236–244.
- [13] E.A. Panin, A.B. Naizabekov, A.V. Volokitin, G.E. Akhmetova, I.E. Volokitina, A.O. Tolkushkin, New concepts of severe plastic deformation combined processes. *Industry 4.0*, 7 (2) (2022) 59–61.
- [14] A. Naizabekov, S. Lezhnev, E. Panin, T. Koinov, Theoretical grounds of the combined “rolling – equal – channel step pressing” process. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 51 (5) (2016) 594–602.
- [15] W.G. Voorhes, Extrusion process, USA Patent, No. 3922898 (1975).

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Evgeniy A. PANIN – *Karaganda Industrial University.*

E-mail: ye.panin@tttu.edu.kz

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6830-0630>

Gulzhainat E. AKHMETOVA – *Karaganda Industrial University.*

E-mail: agulzhajnat@bk.ru

Irina E. VOLOKITINA – *Rudny Industrial Institute.*

E-mail: irinka.vav@mail.ru

Поступила: 09.01.2023; Одобрена: 09.02.2023; Принята: 15.02.2023.

Submitted: 09.01.2023; Approved: 09.02.2023; Accepted: 15.02.2023.

Научная статья

УДК 669-156.3

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29110>



*И.В. Теплухина¹, А.В. Батасов¹ ✉, К.К. Ованесьян¹,
С.А. Вологжанина², И.А. Гречихина², В.В. Анисимова²*

¹ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" – Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов "Прометей", Санкт-Петербург, Россия;

² Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

✉ aleksandr-batasov@yandex.ru

ОСОБЕННОСТИ РАСПАДА АУСТЕНИТА И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ В НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ МАРКИ 09Г2СА-А ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ОХЛАЖДЕНИИ

Аннотация. В работе представлены результаты исследования формирования структуры при непрерывном охлаждении в низколегированной стали марки 09Г2СА-А, используемой при производстве крупногабаритных поковок для энергетического машиностроения. На основании результатов дилатометрического анализа, исследований изменения твердости и структуры стали после охлаждения с различными скоростями построена термокинетическая диаграмма (ТКД) распада переохлажденного аустенита, которая является базовым элементом для создания технологии термической обработки крупногабаритных поковок, обеспечивающей получение однородных механических свойств за счет контролируемого управления процессами структурообразования во всем объеме закаливаемой заготовки. Установлен интервал скоростей охлаждения, при котором обеспечивается отсутствие в структуре стали после закалки таких структурных составляющих как перлит или высокотемпературный бейнит, оказывающих неблагоприятное влияние на сопротивление хрупкому разрушению стали. Материалы статьи представлены на Международной научно-практической конференции «Перспективные машиностроительные технологии (Advanced Engineering Technologies) АЕТ 2022», проходившей в Санкт-Петербурге 21–25 ноября 2022 года.

Ключевые слова: малоуглеродистая низколегированная сталь, распад аустенита, скорость охлаждения, фазовые превращения, структура, термокинетическая диаграмма.

Для цитирования:

Теплухина И.В., Батасов А.В., Ованесьян К.К. и др. Особенности распада аустенита и закономерности формирования структуры в низколегированной стали марки 09Г2СА-А при непрерывном охлаждении // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 1. С. 170–180. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29110>

Research article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29110>

I.V. Teplukhina¹, A.V. Batasov¹ ✉, K.K. Ovanesyan¹,
S.A. Vologzhanina², I.A. Grechikhina², V.V. Anisimova²

¹ National research center "Kurchatov institute" – Central research institute of structural materials "Prometey", St. Petersburg, Russia;

² Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia

✉ aleksandr-batasov@yandex.ru

FEATURES OF AUSTENITE DECAY AND PATTERNS OF STRUCTURE FORMATION IN LOW-ALLOY STEEL GRADE 09G2SA-A UNDER CONTINUOUS COOLING

Abstract. The paper presents the results of a study of structure formation during continuous cooling in low-alloy steel grade 09G2SA-A used in the production of large-sized forgings for power engineering. Based on the results of dilatometric analysis, studies of changes in the hardness and structure of steel after cooling at different rates, a thermokinetic diagram (TKD) was constructed for the decomposition of supercooled austenite. The TKD is the basic element for creating a heat treatment technology for large-sized forgings that provides uniform mechanical properties due to controlled management of structure formation processes in the entire volume of the hardened workpiece. The studies established the interval of cooling rates, which ensures the absence of such structural components as pearlite or high-temperature bainite in the steel structure after hardening to prevent their adverse effect on the resistance to brittle fracture of the steel. The materials of the article were presented at the International Scientific and Practical Conference "Advanced Engineering Technologies AET 2022" held in St. Petersburg on November 21–25, 2022.

Keywords: low-carbon low-alloy steel, austenite decay, cooling rate, phase transformations, structure, thermokinetic diagram.

Citation:

I.V. Teplukhina, A.V. Batasov, K.K. Ovanesyan, etc., Features of austenite decay and patterns of structure formation in low-alloy steel grade 09G2SA-A under continuous cooling, *Global Energy*, 29 (01) (2023) 170–180, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29110>

Введение. Для изготовления современного теплоэнергетического оборудования требуются крупногабаритные заготовки типа плит с определенным уровнем механических свойств и сопротивления хрупкому разрушению. Формирование свойств таких заготовок происходит при термической обработке, состоящей, как правило, из закалки и отпуска. При этом свойства металла заготовок определяются структурой, которая формируется в процессе термообработки.

Одним из требований к качеству металла крупногабаритных заготовок для теплоэнергетического оборудования является однородность механических свойств по сечению, которая зависит от особенностей распада аустенита и формирования структуры стали при непрерывном охлаждении в каждой точке сечения заготовки.

Для изготовления трубных досок подогревателей высокого давления (ПВД) атомных станций в настоящее время применяются низколегированные свариваемые стали 22К и 09Г2СА-А. Сталь марки 09Г2СА-А, разработанная НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» [1–3], обеспечивает более низкую критическую температуру хрупкости $T_{к0}$ по сравнению с применяемой сталью 22К при одинаковом уровне механических характеристик. Это позволяет избежать нагрева воды при проведении гидравлических испытаний оборудования как на заводе-изготовителе оборудования, так и на площадке эксплуатирующей организации.

Следует отметить, что производство крупногабаритных заготовок для трубных досок ПВД является сложной технической проблемой в силу того, что при закалке заготовок с толщиной стенки свыше 600 мм имеется значительный градиент скоростей охлаждения по сечению, что оказывает влияние на формирование структуры, и, следовательно, свойств, в каждой конкретной точке сечения заготовки.

Для создания технологии термической обработки, обеспечивающей однородность механических свойств по сечению крупногабаритной заготовки за счет контролируемого управления процессами структурообразования во всем объеме закаливаемой заготовки необходимо иметь данные по кинетике распада переохлажденного аустенита и учитывать закономерности структурообразования в стали при непрерывном охлаждении стали. Качественную и количественную оценки превращений, протекающих в стали при охлаждении, дают термокинетические диаграммы (ТКД) распада переохлажденного аустенита, построение которых основано на результатах обработки дилатометрических кривых охлаждения.

Цель данной работы – построение ТКД и последующее исследование особенностей кинетики распада аустенита и структурообразования при непрерывном охлаждении стали марки 09Г2СА-А.

Материал и методы исследования

Построение ТКД проводилось на основании результатов дилатометрических исследований. Характерные области образования различных структурных составляющих на ТКД определялись с помощью дополнительных исследований – металлографических исследований структуры и твердости стали после охлаждения с различными скоростями.

Исследование проводилось на закалочно-деформационном дилатометре DIL 805.PRO фирмы ВАНР (Германия) с использованием образцов размером $\varnothing 5 \times 10$ мм, изготовленных из металла крупногабаритной заготовки плиты из стали марки 09Г2СА-А состава: С – 0,08%, Мп – 1,33%, Si – 0,59%, Cr – 0,18%, Ni – 0,24%, Cu – 0,16%.

Температура аустенитизации образцов составляла 1000 °С, выдержка при температуре аустенитизации – 20 минут, скорости охлаждения варьировались в диапазоне от 0,05 до 100 °С/с. При каждой скорости испытывалось по 2 образца.

Анализ микроструктуры дилатометрических образцов после различных скоростей охлаждения проводился на оптическом микроскопе Neophot при увеличениях $\times 200$ и $\times 500$. Травление шлифов проводилось в 10% спиртовом растворе азотной кислоты.

Измерение твердости получаемых структур после различных скоростей охлаждения проводилось на микротвердомере «ПМТ-3» с цифровой видеокамерой и нагрузке 200 г.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты дилатометрических исследований

При проведении дилатометрических исследований были определены критические точки стали марки 09Г2СА-А: $A_{C1} = 735$ °С, $A_{C3} = 915$ °С.

Анализ кривых охлаждения стали 09Г2СА-А показал, что в интервале скоростей 0,05÷0,5 °С/с наряду с высокотемпературным выделением полигонального феррита наблюдается бейнитное превращение, отделенное от первого превращения областью устойчивости аустенита (рис. 1). Это связано с тем, что легирующие элементы, в особенности Мп и Cr, замедляют диффузионное превращение, поэтому даже при очень малых скоростях превращение не протекает полностью. Оставшийся аустенит при дальнейшем переохлаждении до 630÷590 °С претерпевает бейнитное превращение. Судя по величине объемного эффекта превращения, количество образующегося бейнита невелико (порядка 10%).

Это типично для малоуглеродистых низколегированных сталей, у которых при охлаждении с малыми скоростями температурные интервалы диффузионного и бейнитного превращений разделены [4–7].

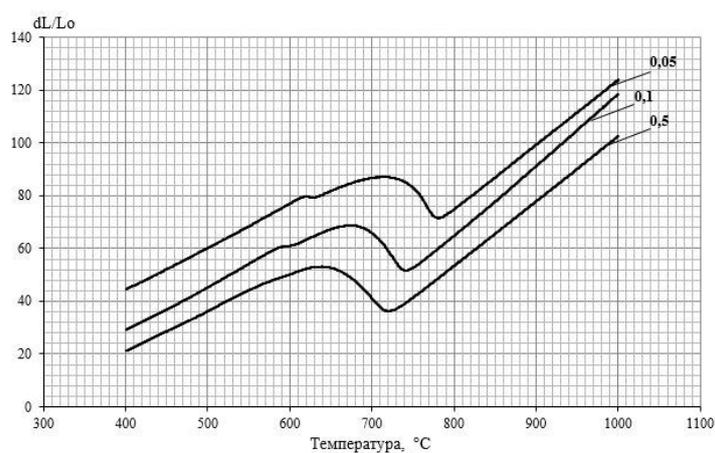


Рис. 1. Кривые охлаждения образцов из стали марки 09Г2СА-А: 1 – 0,05 °C/c; 2 – 0,1 °C/c; 3 – 0,5 °C/c
 Fig. 1. Cooling curves of specimens made of steel grade 09G2SA-A: 1 – 0,05 °C/s; 2 – 0,1 °C/s; 3 – 0,5 °C/s

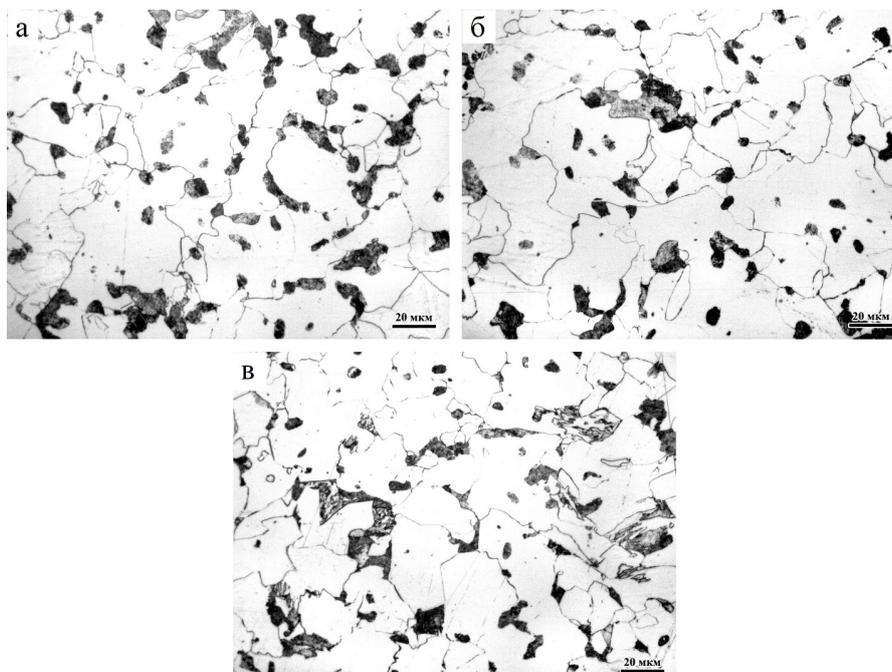


Рис. 2. Микроструктура стали 09Г2СА-А после охлаждения со скоростью:
 а) 0,05 °C/c, б) 0,1 °C/c, в) 0,5 °C/c (×500)

Fig. 2. The microstructure of steel 09G2SA-A after cooling at a rate of: a) 0.05 °C/s, b) 0.1 °C/s, c) 0.5 °C/s (×500)

При более высоких скоростях охлаждения оба превращения накладываются друг на друга по температурной шкале. При скоростях выше 0,05 °C/c на дилатометрических кривых наблюдается один интервал увеличения объема, связанного с $\gamma \rightarrow \alpha$ превращением.

Результаты исследования микроструктуры

Для выделения на ТКД областей образования различных структурных составляющих (областей взаимного существования феррита, перлита, бейнита и мартенсита) был проведен анализ микроструктуры образцов после охлаждения с различными скоростями. На рис. 2 представлена микроструктура стали 09Г2СА-А после охлаждения в интервале скоростей 0,05–0,5 °C/c.

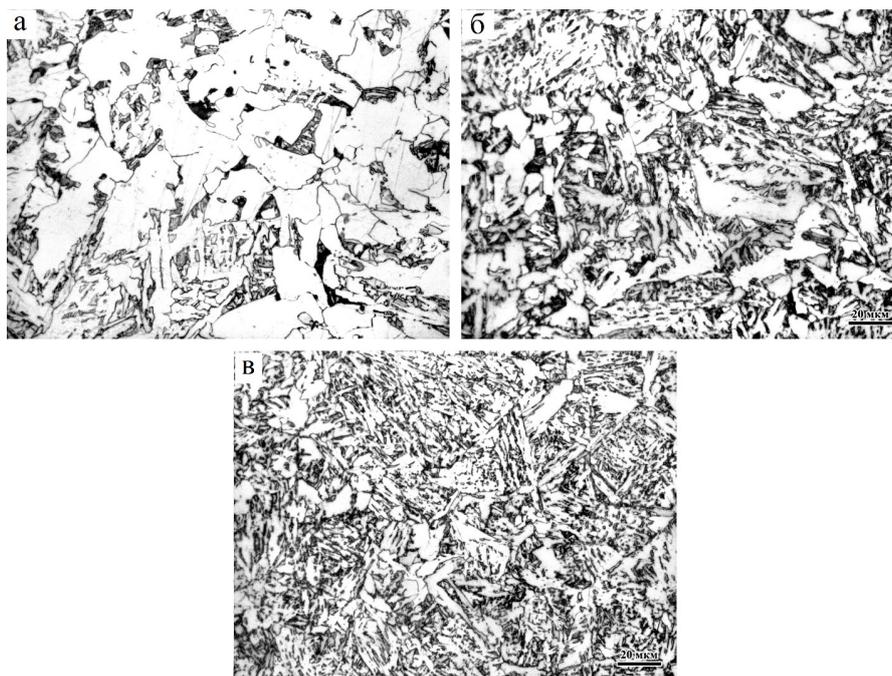


Рис. 3. Микроструктура стали 09Г2СА-А после охлаждения со скоростью: а) 1 °С/с, б) 5 °С/с, в) 10 °С/с (×500)
 Fig. 3. The microstructure of steel 09G2SA-A after cooling at a rate of: a) 1 °C/s, b) 5 °C/s, c) 10 °C/s (×500)

Как видно из рис. 2, при малых скоростях охлаждения структура стали состоит в основном из феррита, небольшого количества перлита и участков бейнита, внешне напоминающего строение высокотемпературного (верхнего) бейнита, характерного для среднеуглеродистых сталей.

Это связано с тем, что при медленном охлаждении в процессе образования феррита, непревращенная часть аустенита непрерывно обогащается углеродом. По мере увеличения скорости в этом интервале количество бейнита в структуре увеличивается, при этом его морфология начинает приобретать игольчатую форму.

Так как малое количество перлитной составляющей не оказывает особого влияния на ход дилатометрических кривых, его присутствие было определено методами оптической металлографии. В связи с этим на термокинетической диаграмме область выделения перлита нанесена штриховой линией (рис. 6).

По мере увеличения скорости охлаждения развитие диффузионного превращения существенно тормозится, что проявляется в уменьшении содержания полигонального феррита в структуре, практически полном исчезновении перлита и увеличении содержания бейнитной составляющей (рис. 3), которая приобретает реечную и глобулярную морфологию, характерную для низкоуглеродистых сталей.

При скорости охлаждения выше 10 °С/с феррит в структуре практически не образуется (присутствуют отдельные зерна). Структура представляет собой бейнит с единичными зёрнами феррита.

В интервале скоростей охлаждения 20÷100 °С/с наблюдается постепенное подавление бейнитного превращения и увеличение доли мартенситной составляющей в структуре. При скорости 100 °С/с структура на 90% состоит из мартенсита (рис. 4).

При скорости охлаждения 50 °С/с структура стали 09Г2СА-А представляет собой мартенсит с четко очерченными иглами и отдельными зёрнами бейнита (рис. 4).

Для уточнения границ существования фаз феррита, бейнита и мартенсита было проведено исследование зависимости твердости получаемых структур от скорости охлаждения. Результаты исследования представлены на рис. 5.

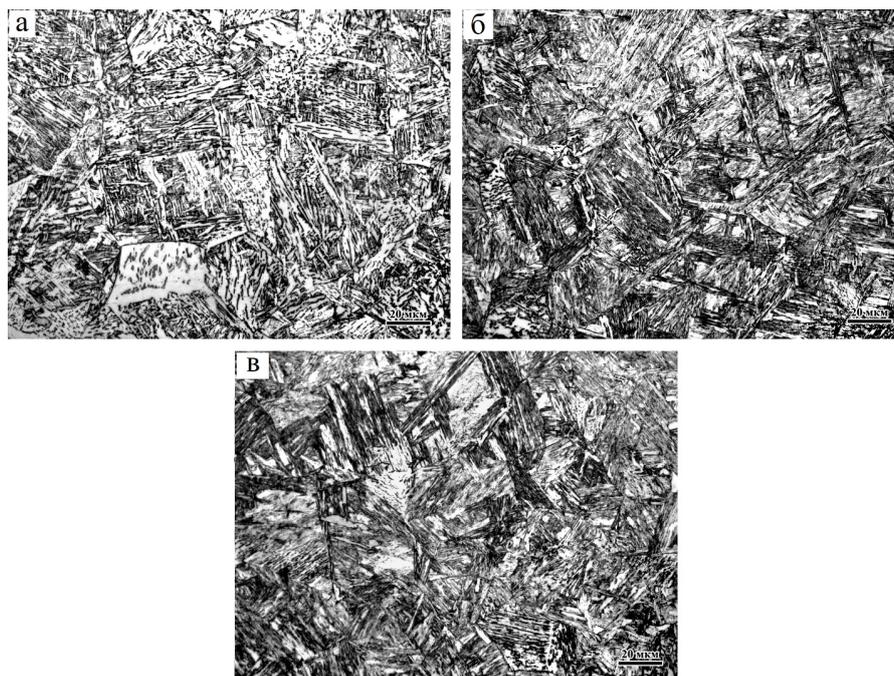


Рис. 4. Микроструктура стали 09Г2СА-А после охлаждения со скоростью: а) 20 °С/с, б) 50 °С/с, в) 100 °С/с ($\times 500$)
 Fig. 4. The microstructure of steel 09G2SA-A after cooling at a rate of: a) 20 °C/s, b) 50 °C/s, c) 100 °C/s ($\times 500$)

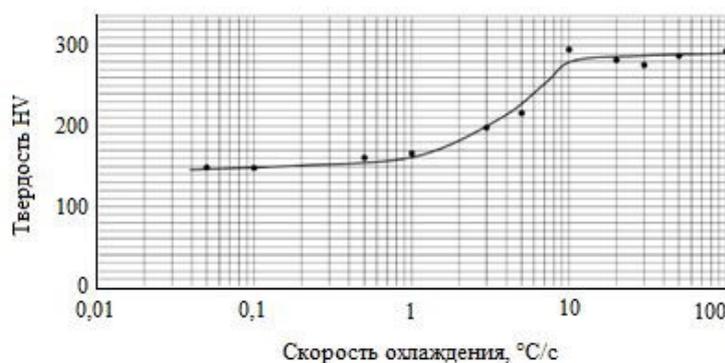


Рис. 5. Изменение твердости дилатометрических образцов в зависимости от скорости
 Fig. 5. Change in the hardness of dilatometric samples depending on the speed

При малых скоростях охлаждения (до 1 °C/s) твердость продуктов распада аустенита практически не изменяется (незначительно увеличивается от 149 HV при скорости охлаждения 0,05 °C/s до 160 HV при скорости охлаждения 1 °C/s). Небольшое увеличение твердости связано с тем, что при скорости охлаждения 0,5 °C/s в структуре стали появляется бейнит, имеющий реечное и глобулярное строение и обладающий большей прочностью и твердостью по сравнению с высокотемпературным бейнитом.

Повышение значений твердости в интервале скоростей охлаждения от 1 °C/s до 10 °C/s связано с постепенным уменьшением ферритной составляющей в структуре стали и увеличения количества бейнитной составляющей.

При увеличении скорости охлаждения свыше 10 °C/s твердость стали изменяется незначительно, достигая при этом максимальных значений (280÷290 HV). В структуре стали феррит

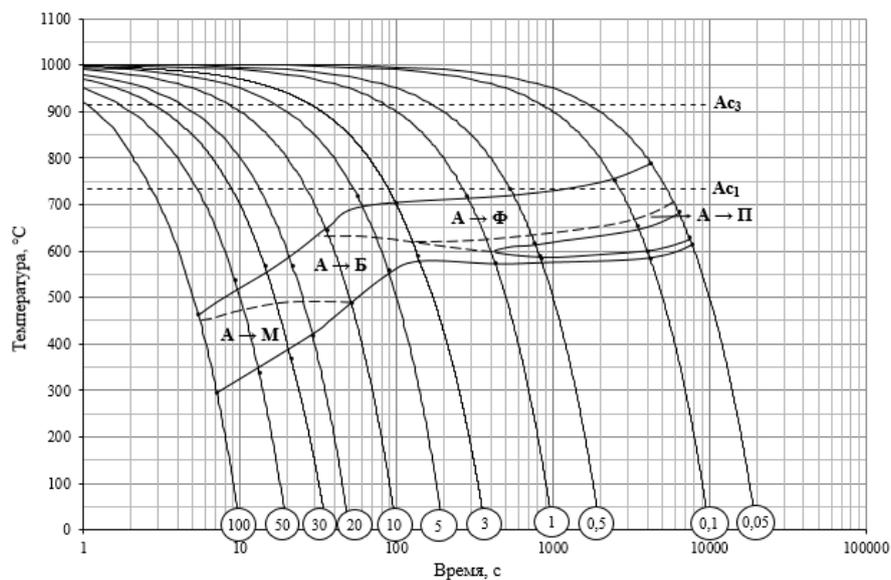


Рис. 6. Термокинетическая диаграмма распада аустенита стали марки 09Г2СА-А
 Fig. 6. Thermokinetic diagram of the decomposition of austenite steel grade 09G2SA-A

отсутствует, образуется низкотемпературный нижний бейнит, имеющий реечное и глобулярное строение, и увеличивается количество мартенситной составляющей с ростом скорости охлаждения. Связано это с тем, что в малоуглеродистой стали твердость мартенсита и реечного бейнита различаются незначительно.

Таким образом, полученные результаты исследования зависимости твердости получаемых структур от скорости охлаждения полностью коррелируют с результатами металлографических исследований.

На основании комплексных исследований, включающих дилатометрический анализ, металлографическое исследование структуры и твердости образцов из стали марки 09Г2СА-А после различных скоростей охлаждения построена термокинетическая диаграмма распада аустенита стали марки 09Г2СА-А (рис. 6).

Известно, что наличие в структуре таких структурных составляющих, как перлит или высокотемпературный бейнит, оказывают неблагоприятное влияние на сопротивление хрупкому разрушению стали. В среднеуглеродистых конструкционных сталях, из которых изготавливаются ответственные изделия, наличие в структуре верхнего бейнита не допускается. В малоуглеродистых сталях верхний бейнит обладает худшим сопротивлением хрупкому разрушению по сравнению с нижним бейнитом при сравнимой прочности [8–15].

Как показали проведенные исследования, в стали марки 09Г2СА-А в интервале скоростей охлаждения $0,05 \div 0,1$ °C/c образуется незначительное количество перлита и высокотемпературного верхнего бейнита. Несмотря на то, что суммарное содержание этих структурных составляющих невелико, они могут повлиять на уровень ударной вязкости стали и сопротивление хрупкому разрушению металла заготовок. Поэтому нежелательно присутствие этих структурных составляющих в стали. Изменение морфологии бейнита (образование реечного и гранулярного бейнита) приводит к повышению сопротивления хрупкому разрушению низкоуглеродистой стали.

Таким образом, на основе проведенных исследований можно сказать, что для обеспечения высокого сопротивления хрупкому металлу крупногабаритных заготовок из стали марки 09Г2СА-А при закалке скорости охлаждения должны быть выше $0,5$ °C/c в любой точке сечения заготовки с тем, чтобы обеспечить формирование ферритно-бейнитной (скорости охлаждения

0,5÷10 °С/с) или бейнитно-мартенситной (скорости охлаждения более 10 °С/с) структуры по всему сечению термообрабатываемой заготовки. При этом в структуре стали должен отсутствовать верхний бейнит и перлит.

Заключение

Изучена кинетика распада аустенита и закономерности формирования структуры в низколегированной стали марки 09Г2СА-А при непрерывном охлаждении с температуры 1000 °С со скоростями 0,05÷100 °С/с. Установлено, что для обеспечения высокого сопротивления хрупкому разрушению при закалке заготовок из стали марки 09Г2СА-А скорости охлаждения в любой точке сечения термообрабатываемой заготовки должны быть выше 0,5 °С/с с целью формирования ферритно-бейнитной или бейнитно-мартенситной структуры по всему сечению.

Материалы статьи представлены на Международной научно-практической конференции «Перспективные машиностроительные технологии (Advanced Engineering Technologies) АЕТ 2022», проходившей в Санкт-Петербурге 21–25 ноября 2022 года.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Карзов, Г.П., Быковский Н.Г., Ованесьян К.К., Оленин М.И., Калиничева Н.В. Материаловедческие аспекты освоения производства изделий атомной техники из стали марки 09Г2СА-А // Вопросы материаловедения. 2014. № 4 (80). С. 13–25.
- [2] Горынин И.В., Карзов Г.П., Бережко Б.И., Быковский Н.Г., Оленин М.И., Калиничева Н.В. Новая сталь для контейнеров с ОЯТ // Безопасность окружающей среды. 2008. № 4. С. 52–55.
- [3] Бережко Б.И., Быковский Н.Г., Оленин М.И., Калиничева Н.В., Евдокимова Н.В., Романов О.Н., Стольный В.И., Бушуев С.В., Сергеев Ю.К. Хладостойкость металлургических полуфабрикатов (листов и поковок) из низкоуглеродистых экономнолегированных кремнемарганцовистых сталей // Вопросы материаловедения. 2007. № 3 (51). С. 43–49.
- [4] Пумпянский Д.А., Смирнов М.А., Журавлёв Л.Г., Пышминцев И.Ю. Влияние скорости охлаждения на структуру низкоуглеродистой трубной стали // Вестник ЮУрГУ. Серия: Математика. Механика. Физика. 2006. № 7. С. 137–140.
- [5] Полецков П.П., Денисов С.В., Никитенко О.А., Чукин Д.М., Гущина М.С. Исследование распада переохлажденного аустенита низкоуглеродистой трубной стали с использованием комплекса GLEEBLE 3500* // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2019. № 3 (62). С. 235–240.
- [6] Денисов С.В., Завалищин А.Н., Кожевников Е.В., Румянцев М.И. Изменение структуры низколегированной стали в процессе производства // Вестник магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2013. № 3 (43). С. 51–54.
- [7] Козвонин В.А., Шацов А.А., Ряпосов И.В., Закирова М.Г., Генералова К.Н. Структура, фазовые превращения, механические свойства и хладостойкость низкоуглеродистых мартенситных сталей // Физика металлов и материаловедение. 2016. № 8. С. 862–870.
- [8] Панов Д.О., Спивак Л.В. Исследование распада переохлажденного аустенита конструкционной стали с использованием дилатометрии высокого разрешения // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2020. № 1 (22). С. 5–14.
- [9] Окишев К.Ю. Расчет диаграмм изотермического распада аустенита в конструкционных сталях // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2020. № 2 (22). С. 82–89.
- [10] Morawiec M., Skowronek A., Krol M., Grajcar A. Dilatometric analysis of the austenite decomposition in undeformed and deformed low-carbon structural steel. Materials, 13 (23) (2020) 1–13.
- [11] Юрченко А.Н., Мариева М.А., Гребенкин Р.Д., Симонов Ю.Н. Определение критических значений температуры АС1 и АС3 в сталях системы легирования Х2Г2С2МФ с помощью дилатометрии

ческого метода и метода пробных закалок // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2019. № 3 (21). С. 85–92.

[12] **Jenicek S., Opatova K., Kucerova L., Vorel I.** The progress transformation during austempering in connection with the alloying of unconventional AHS steels. *Manufacturing technology*, 22 (3) (2022) 288–296.

[13] **Pashangeh S., Somani M.C., Ghasemi Banadkouki S.S., Karimi Zarchi H.R., Kaikkonen P., Porter D.A.** On the decomposition of austenite in a high-silicon medium-carbon steel during quenching and isothermal holding above and below the Ms temperature. *Materials Characterization*, 162 (2020).

[14] **An B., Zhang C., Gao G., Gui X., Tan Z., Misra R.D.K., Yang Z.** Experimental and theoretical analysis of multiphase microstructure in a newly designed MnSiCrC quenched and partitioned steel to promote bainitic transformation: The significant impact on mechanical properties. *Materials science and engineering: A*, 757 (2019) 117–123.

[15] **Zhao H., Wynne B.P., Palmiere E.J.** Effect of austenite grain size on the bainitic ferrite morphology and grain refinement of a pipeline steel after continuous cooling. *Materials characterization*, 123 (2017) 128–136.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ТЕПЛУХИНА Ирина Владимировна – *начальник лаборатории, Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" – Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов "Прометей", канд. техн. наук.*
E-mail: teplukhina@yandex.ru

БАТАСОВ Александр Владимирович – *инженер I категории, Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" – Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов "Прометей", без степени.*
E-mail: aleksandr-batasov@yandex.ru

ОВАНЕСЬЯН Константин Константинович – *начальник сектора, Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" – Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов "Прометей", канд. хим. наук.*
E-mail: kovan2303@gmail.com

ВОЛОГЖАНИНА Светлана Антониновна – *профессор, Санкт-Петербургский горный университет, без степени.*
E-mail: svet_spb@mail.ru

ГРЕЧИХИНА Ирина Андреевна – *студент, Санкт-Петербургский горный университет, без степени.*
E-mail: irina.grechikhina99@gmail.com

АНИСИМОВА Виктория Владимировна – *студент, Санкт-Петербургский горный университет, без степени.*
E-mail: vikaanis15@mail.ru

REFERENCES

[1] **G.P. Karzov, N.G. Bykovsky, K.K. Ovanesyan, M.I. Olenin, N.V. Kalinicheva,** Material science aspects of mastering the production of nuclear equipment products from steel grade 09G2SA-A. *Voprosy materialovedeniya*, 4 (80) (2014) 13–25.

[2] **I.V. Gorynin, G.P. Karzov, B.I. Berezko, N.G. Bykovsky, M.I. Olenin, N.V. Kalinicheva,** New steel for SNF casks. *Bezopasnost okruzhayushchey sredy*, 4 (2008) 52–55.

- [3] **B.I. Berezhko, N.G. Bykovsky, M.I. Olenin, N.V. Kalinicheva, N.V. Evdokimova, O.N. Romanov, V.I. Stolny, S.V. Bushuev, Yu.K. Sergeev**, Cold resistance of metallurgical semi-finished products (sheets and forgings) from low-carbon sparingly alloyed silicon-manganese steels. *Voprosy materialovedeniya*, 3 (51) (2007) 43–49.
- [4] **D.A. Pumpyansky, M.A. Smirnov, L.G. Zhuravlev**, Effect of cooling rate on low carbon pipe steel, *Vestnik YuUrGU. Series: Mathematics. Mechanics. Physics*, 7 (2006) 137–140.
- [5] **P.P. Poletskov, S.V. Denisov, O.A. Nikitenko, D.M. Chukin, M.S. Gushchina**, Decay of supercooled austenite of low-carbon pipe steel with the use of GLEEBLE 3500 complex. *Izvestiya VUZov. Chernaya Metallurgiya*, 3 (62) (2019) 235–240.
- [6] **S.V. Denisov, A.N. Zavalishchin, E.V. Kozhevnikova, M.I. Rumyantsev**, Material science aspects of mastering the production. *Vestnik Magnitogorsk State Technical University named after G.I. Nosov*, 3 (43) (2013) 51–54.
- [7] **V.A. Kozvonin, A.A. Shatsov, I.V. Ryapov, M.G. Zakirova, K.N. Generalova**, Structure, phase transformations, mechanical properties and cold resistance of low-carbon martensitic steels. *Physics of metals and metal science*, 8 (2016) 862–870.
- [8] **D.O. Panov, L.V. Spivak**, Issledovaniye raspada pereokhlazhdennogo austenita konstruktsionnoy stali s ispolzovaniyem dilatometrii vysokogo razresheniya // *Vestnik PNIPU. Mashinostroyeniye, materialovedeniye*. 2020. № 1 (22). S. 5–14.
- [9] **K.Yu. Okishev**, Raschet diagramm izotermicheskogo raspada austenita v konstruktsionnykh stalyakh // *Vestnik PNIPU. Mashinostroyeniye, materialovedeniye*. 2020. № 2 (22). S. 82–89.
- [10] **M. Morawiec, A. Skowronek, M. Krol, A. Grajcar**, Dilatometric analysis of the austenite decomposition in undeformed and deformed low-carbon structural steel. *Materials*, 13 (23) (2020) 1–13.
- [11] **A.N. Yurchenko, M.A. Mariyeva, R.D. Grebenkin, Yu.N. Simonov**, Opredeleniye kriticheskikh znacheniy temperatury AS1 i AS3 v stalyakh sistemy legirovaniya Kh2G2S2MF s pomoshchyu dilatometricheskogo metoda i metoda probnykh zakalok // *Vestnik PNIPU. Mashinostroyeniye, materialovedeniye*. 2019. № 3 (21). S. 85–92.
- [12] **S. Jenicek, K. Opatova, L. Kucerova, I. Vorel**, The progress transformation during austempering in connection with the alloying of unconventional AHS steels. *Manufacturing technology*, 22 (3) (2022) 288–296.
- [13] **S. Pashangeh, M.C. Somani, S.S. Ghasemi Banadkouki, H.R. Karimi Zarchi, P. Kaikkonen, D.A. Porter**, On the decomposition of austenite in a high-silicon medium-carbon steel during quenching and isothermal holding above and below the Ms temperature. *Materials Characterization*, 162 (2020).
- [14] **B. An, C. Zhang, G. Gao, X. Gui, Z. Tan, R.D. K. Misra, Z. Yang**, Experimental and theoretical analysis of multiphase microstructure in a newly designed MnSiCrC quenched and partitioned steel to promote bainitic transformation: The significant impact on mechanical properties. *Materials science and engineering: A*, 757 (2019) 117–123.
- [15] **H. Zhao, B.P. Wynne, E.J. Palmiere**, Effect of austenite grain size on the bainitic ferrite morphology and grain refinement of a pipeline steel after continuous cooling. *Materials characterization*, 123 (2017) 128–136.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Irina V. TEPLUKHINA – *National research center "Kurchatov institute" – Central research institute of structural materials "Prometey"*.
E-mail: teplukhina@yandex.ru

Aleksandr V. BATASOV – *National research center "Kurchatov institute" – Central research institute of structural materials "Prometey"*.
E-mail: aleksandr-batasov@yandex.ru

Konstantin K. OVANESYAN – *National research center "Kurchatov institute" – Central research institute of structural materials "Prometey".*

E-mail: kovan2303@gmail.com

Svetlana A. VOLOGZHANINA – *Saint-Petersburg Mining University.*

E-mail: svet_spb@mail.ru

Irina A. GRECHIKHINA – *Saint-Petersburg Mining University.*

E-mail: irina.grechikhina99@gmail.com

Victoria V. ANISIMOVA – *Saint-Petersburg Mining University.*

E-mail: vikaanis15@mail.ru

Поступила: 22.01.2023; Одобрена: 18.02.2023; Принята: 20.02.2023.

Submitted: 22.01.2023; Approved: 18.02.2023; Accepted: 20.02.2023.

Научная статья

УДК 539.422.5, 620.174

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29111>



С.Ю. Прилипко , Д.С. Линник, Ю.А. Кудрявцев,
Д.Р. Беличко, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова, В.В. Бурховецкий

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
г. Донецк, Россия

 suprilipko@mail.ru

ПОЛИМЕР-КЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО Al_2O_3

Аннотация. Из порошков различного размера и формы получены образцы керамики с открытой пористостью. Величина пористости варьировалась в пределах 20–50%, прочность при четырехточечном изгибе при этом достигала 130 МПа. Исследовано влияние морфологии нанопорошков Al_2O_3 на структуру и прочность пористой керамики из них и установлена возможность повышения удельной прочности путем заполнения открытых пор эпоксидными смолами. Задача эксперимента заключалась в получении композита, в котором каждый компонент имел бы непрерывную структуру. В результате проведенных исследований разработан способ получения композитных материалов низким удельным весом (2–2,5 г/см³). Получены образцы полимер-керамических композитов с матрицей из Al_2O_3 , сочетающие в себе достоинства обоих материалов, что привело к повышению удельной прочности. Материалы статьи представлены на Международной научно-практической конференции «Перспективные машиностроительные технологии (Advanced Engineering Technologies) АЕТ 2022», проходившей в Санкт-Петербурге 21–25 ноября 2022 года.

Ключевые слова: полимер-керамический композит, оксид алюминия, эпоксидные смолы, прочность, плотность.

Для цитирования:

Прилипко С.Ю., Линник Д.С., Кудрявцев Ю.А. и др. Полимер-керамический композит на основе пористого Al_2O_3 // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 1. С. 181–189. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29111>



S.Yu. Prilipko ✉, D.S. Linnik, Yu.A. Kudryavtsev,
D.R. Belichko, G.K. Volkova, V.A. Glazunova, V.V. Burkhovetsky

Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering,
Donetsk, Russia

✉ suprilipko@mail.ru

POLYMER-CERAMIC COMPOSITE BASED ON POROUS Al_2O_3

Abstract. Ceramic samples with open porosity were manufactured from powders of various sizes and shapes. The porosity value varied within 20–50%, while the bending strength reached 130 MPa. The influence of the morphology of Al_2O_3 nanopowders on the structure and strength of porous ceramics made from them was studied, and the possibility of increasing the specific strength by filling open pores with epoxy resins was established. A method for obtaining composite materials with low specific gravity (2–2.5 g/cm³) was developed. The objective of the experiment was to obtain a composite in which each component would have a continuous structure. Samples of polymer-ceramic composites with an Al_2O_3 matrix were made, combining the advantages of both materials, which led to an increase in specific strength. The materials of the article were presented at the International Scientific and Practical Conference "Advanced Engineering Technologies AET 2022" held in St. Petersburg on November 21–25, 2022.

Keywords: polymer-ceramic composite, aluminum oxide, epoxy resins, strength, density.

Citation:

S.Yu. Prilipko, D.S. Linnik, Yu.A. Kudryavtsev, etc., Polymer-ceramic composite based on porous Al_2O_3 , *Global Energy*, 29 (01) (2023) 181–189, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29111>

Введение. Одним из способов, обеспечивающих снижение энергозатрат при эксплуатации подвижных частей механизмов, является получение материалов с меньшим удельным весом [1–3]. Решением этой проблемы могло бы стать получение композитных полимер-керамических материалов [3], сочетающих в себе достоинства входящих в него компонентов – прочность и твердость керамики и легкость органических полимеров.

Важным структурной особенностью, определяющей свойства композиционных материалов [4–6], является наличие непрерывной матрицы и распределенных в ней наполнителей [7–10]. Как правило, керамико-органические композиты состоят из органической матрицы с керамическими частицами в качестве наполнителей [11–14].

Цель данной работы состояла в получении композита, в котором каждый компонент был бы представлен в виде непрерывной подструктуры с их взаимным проникновением, что приводило бы к рассеиванию энергии трещины на границах керамика-полимер [15] вследствие разветвления и упрочнению материала.

Методы и материалы

Нанодисперсный оксид алюминия получали методом химического осаждения раствором аммиака из раствора сульфата алюминия, либо нитрата алюминия с последующим прокаливанием. В зависимости от условий осаждения и температуры прокаливания получались порошки различной дисперсности и фазового состава. Дисперсный состав частиц определялся с использованием просвечивающей (трансмиссионной) электронной микроскопии на микроскопе JEM-200A при ускоряющем напряжении 200 кВ и сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM-6490LV.

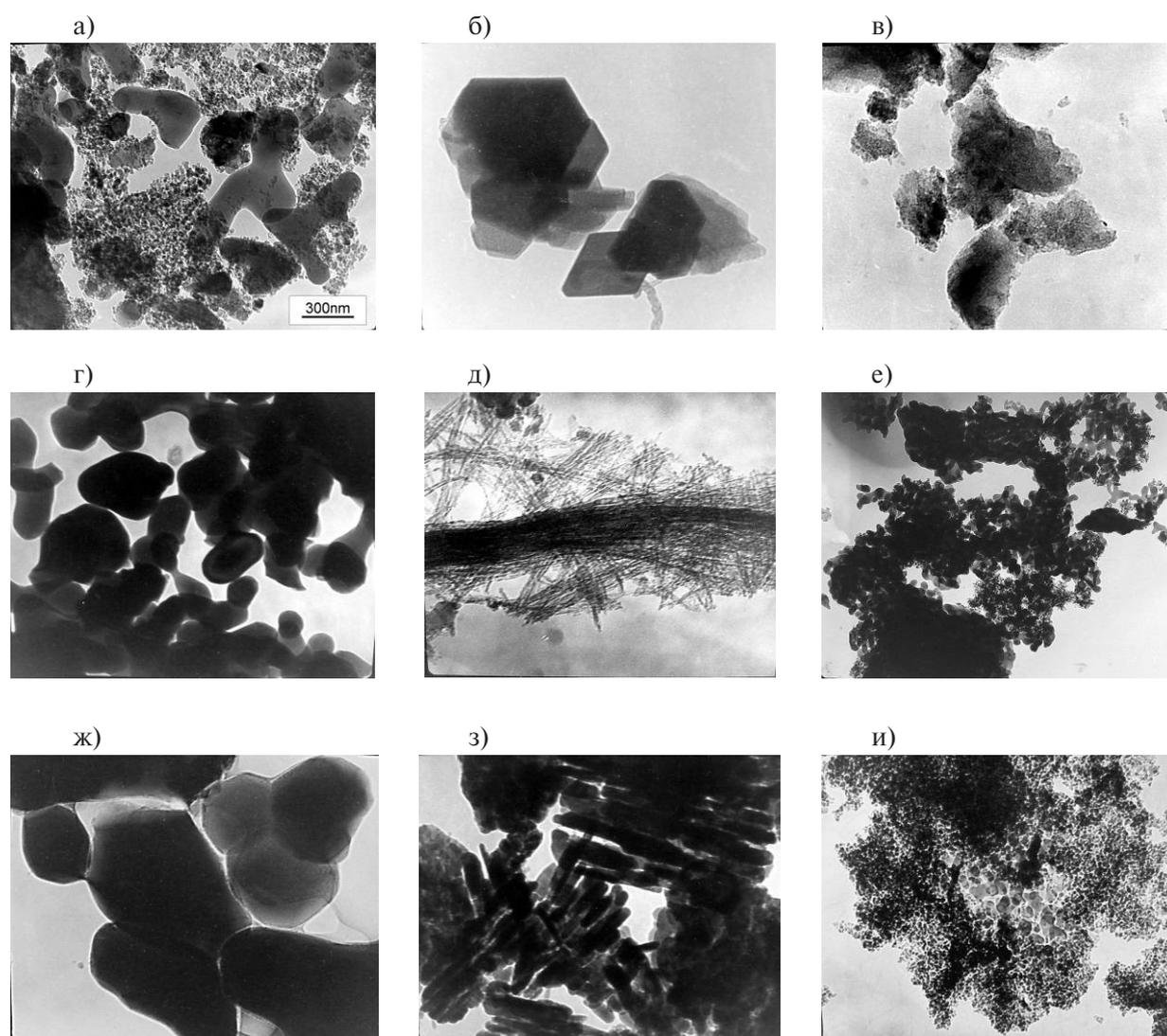


Рис. 1. Исходные порошки Al_2O_3 . Масштаб всех фотографий одинаковый

Fig. 1. Initial Al_2O_3 powders. The scale for all photos is the same

Прочность на четырехточечный изгиб измерялась на установке Tinius Olsen H50kt.

Результаты и обсуждение

Для получения керамической основы с высокой открытой пористостью, применялось твердофазное спекание порошков Al_2O_3 с различной формой частиц (рис. 1), размерами, а также типом кристаллической решетки. Средний размер кристаллитов варьировался от 10 нм (рис. 1в) до 2000 нм (рис. 1ж). Также для повышения плотности компакта применялись полидисперсная смесь порошков (рис. 1а). Форма частиц была как правильной многоугольной (рис. 1б) сферической (рис. 1г, 1е, 1и), так и нитевидной (рис. 1д), столбчатой (рис. 1з). Химический состав всех порошков был одинаковый, добавки не применялись. Давление холодного изостатического прессования составляло от 200 до 1000 МПа. Температура спекания составляла 1450°C . В результате спекания были получены образцы с пористостью от 25 до 55% при теоретической плотности $3,99 \text{ г/см}^3$.

Испытания на четырехточечный изгиб (рис. 2) продемонстрировали большое влияние на прочность не только плотности образцов и давления их предварительного прессования, но и

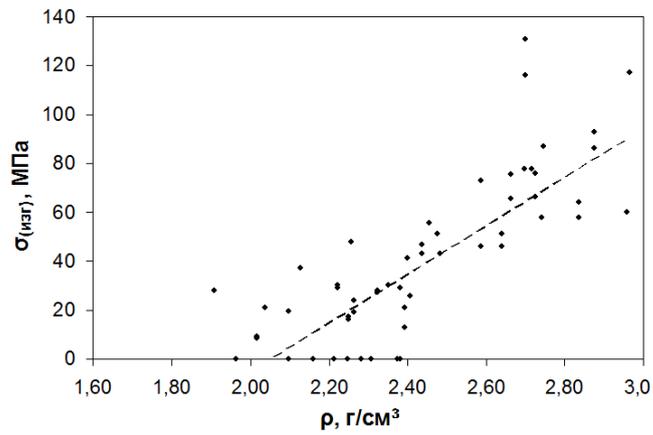
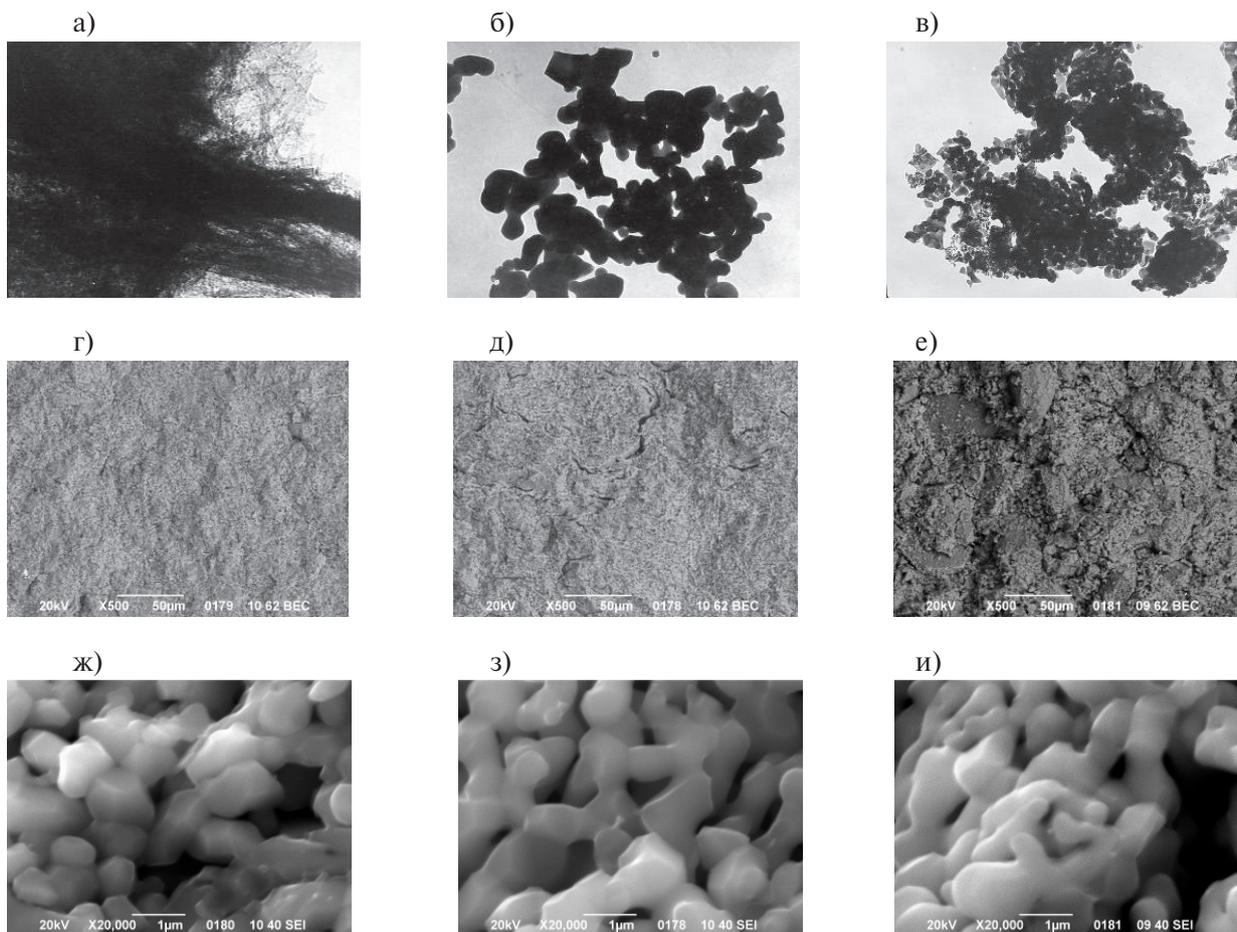


Рис. 2. Прочность пористой керамики Al_2O_3 при испытаниях на четырехточечный изгиб
 Fig. 2. Strength of Al_2O_3 porous ceramic in four-point bending tests



$\rho = 2,71 \text{ г/см}^3$; $\rho = 130 \text{ МПа}$; $\rho = 2,66 \text{ г/см}^3$; $\rho = 76 \text{ МПа}$; $\rho = 2,59 \text{ г/см}^3$; $\rho = 46 \text{ МПа}$

Рис. 3. Зависимость микроструктуры и прочности образцов от морфологии исходного порошка
 Fig. 3. Dependence of the microstructure and strength of the samples on the morphology of the initial powder

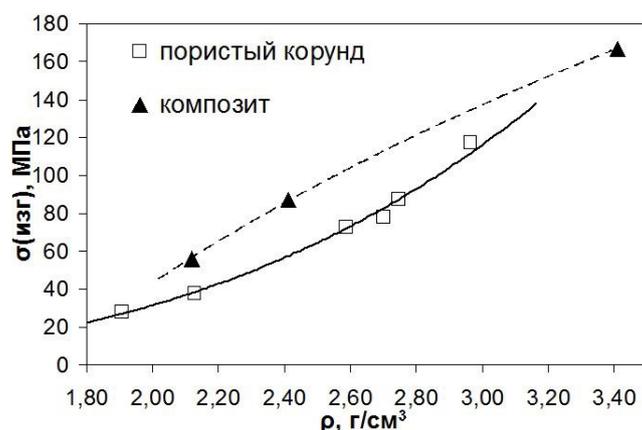


Рис. 4. Зависимость прочности на изгиб от плотности для исходной корундовой матрицы и корундовой матрицы заполненной полимером

Fig. 4. Dependence of the strength of samples on their density for the original corundum matrix and for corundum matrix filled with polymer

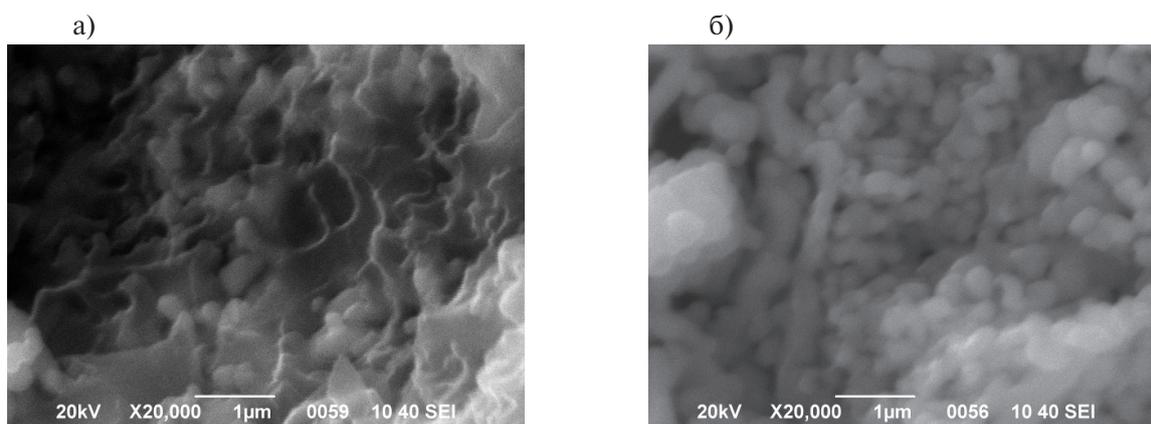


Рис. 5. Внутренняя структура образцов Al_2O_3 с заполненными полимером порами (а) и исходная структура (б)

Fig. 5. Internal structure of Al_2O_3 samples with polymer-filled pores (a) and initial structure (b)

морфологии исходных порошков и, как следствие, полученной микроструктуры керамики (рис. 3).

Как видно из рис. 2, максимальная прочность пористых образцов, достигнутая в ходе экспериментов, составила 130 МПа. Результаты исследований микроструктуры образцов выявили определенные закономерности, влияющие на их прочность. Ключевым фактором, определяющим прочность образцов, оказалось наличие крупных пор (рис. 3д, 3е), появление которых, по-видимому, обусловлено морфологией исходного порошка и в некоторой степени нивелируется повышением давления холодного изостатического прессования. Отметим, что из частиц нитевидной формы получены более прочные образцы (рис. 3а) чем из сферических частиц (рис. 3б, 3в).

На следующем этапе изучалось изменение прочности образцов при заполнении пор полимерным составом. Задача эксперимента заключалась в получении композита, в котором каждый компонент имел бы непрерывную структуру. Основываясь на ранее полученных результатах, для получения композита были выбраны исходные порошки, наиболее перспективные с точки зрения удельной прочности. В качестве полимерного наполнителя использовался эпоксидный полимер катионной полимеризации УП-650Т. Основные требования, предъявлявшие-

ся к полимеру, заключались в длительном отверждении с минимальными изменениями размеров при этом, а также высокой степени адгезии с керамикой. Нужно отметить, что выбранный полимер при отсутствии керамического каркаса был гибким, что не позволило измерить его собственную прочность при изгибе. Тем не менее, заполнение пустот в пористых керамических образцах привело к существенному росту их удельной прочности (рис. 4).

По данным электронной микроскопии (рис. 5) установлена возможность заполнения как крупных пор, так и мелких капилляров, однако предельно возможную глубину проникновения различных полимеров еще предстоит выяснить.

Заключение

Получение прочной керамической структуры с открытой пористостью позволило решить задачу полного заполнения пор полимером и получить композитные образцы с удельной прочностью на изгиб выше, чем у исходной пористой керамики. Из приведенных результатов можно сделать вывод о перспективности применения эпоксидных смол для получения полимер-керамических композитов. Предложенные композиты с керамической матрицей способны соединять в себе достоинства обоих компонентов: высокую прочность и износостойкость при низком удельном весе и устойчивости к коррозии.

Материалы статьи представлены на Международной научно-практической конференции «Перспективные машиностроительные технологии (Advanced Engineering Technologies) АЕТ 2022», проходившей в Санкт-Петербурге 21–25 ноября 2022 года.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Khuyen N.Q., Kim J.B., Kim B.S., Lee S.** Effect of Atmospheric Plasma Treatments on Mechanical Properties of VGCF/Epoxy, *Advanced Composite Materials*, 2 (17) (2008) 167–175.
- [2] **Guo W., Xiao H., Xie W., Hu J., Li Q., Gao P.** A new design for preparation of high performance recrystallized silicon carbide, *Ceramics International*, 38 (2012) 2475–2481.
- [3] **Zusho Y., Kobayashi S., Osada T.** Mechanical behavior of hydroxyapatite-poly(lactic acid) hybrid porous scaffold, *Advanced Composite Materials*, 29 (6) (2020) 587–602.
- [4] **Шестаков А.М.** Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров: микроструктура и свойства (обзор). Часть 1 // *Труды ВИАМ*. 2021. № 8 (102). С. 21–33.
- [5] **Shamsipur A., Asadkarami S.** Microstructure and mechanical properties of copper surface composite layers reinforced by nano and microscale SiC particles via friction stir processing. *Advanced Composite Materials*, 28 (6) (2019) 591–606.
- [6] **Nam T.H., Goto K., Shimamura Y., Inoue Y., Ogihara S.** Property improvement of CNT spun yarns and their composites through pressing, stretching and tensioning. *Advanced Composite Materials, Advanced Composite Materials*, 28 (5) (2019) 507–524.
- [7] **Дуюнова В.А., Серебrenникова Н.Ю., Нефедова Ю.Н., Сидельников В.В., Сомов А.В.** Методы формообразования металлополимерных композиционных материалов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. №1. С. 65–77.
- [8] **Choi S.-M., Awaji H.** Nanocomposites – a new material design concept, *Science and Technology of Advanced Materials*, 6 (2005) 2–10.
- [9] **Bhoi N.K., Singh H., Pratap S., Gupta M., Jain P.K.** Investigation on the combined effect of ZnO nanorods and Y₂O₃ nanoparticles on the microstructural and mechanical response of aluminium, *Advanced Composite Materials*, 31 (3) (2022) 289–310.
- [10] **Arabli V., Aghili A.** The effect of silica nanoparticles, thermal stability, and modeling of the curing kinetics of epoxy/silica nanocomposite, *Advanced Composite Materials*, 6 (24) (2015) 561–577.

[11] Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. Якутск: Изд-во СО РАН, 2003. 222 с.

[12] Кропотин О.В., Машков Ю.К., Егорова В.А., Кургузова О.А. Влияние углеродных модификаторов на структуру и износостойкость полимерных нанокомпозитов на основе политетрафторэтилена // Журнал технической физики. 2014. № 5 (84) С. 66–70.

[13] Bhatia S., Angra S., Khan S. A review on mechanical and tribological characterization of boron carbide reinforced epoxy composite, *Advanced Composite Materials*, 30 (4) (2020) 307–337.

[14] Jin Y., Gwak Y., Gerhardt R.A. Effects of nanoparticles size and interactions on dielectric properties of polymer matrix flexible dielectric nanocomposites, *Advanced Composite Materials*, 29 (3) (2019) 235–246.

[15] Suga K., Okamoto K., Ogihara S., Kikuchi M. Model-based inverse characterization of high velocity tension impact failure in composites, *Advanced Composite Materials*, 6 (25) (2016) 567–579.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ПРИЛИПКО Сергей Юрьевич – старший научный сотрудник, Донецкий Физико-технический институт имени А.А. Галкина, канд. техн. наук.
E-mail: suprilipko@mail.ru

ЛИННИК Дмитрий Сергеевич – аспирант, Донецкий Физико-технический институт имени А.А. Галкина, без степени.
E-mail: linnikal@mail.ru

КУДРЯВЦЕВ Юрий Александрович – ведущий инженер, Донецкий Физико-технический институт имени А.А. Галкина, без степени.
E-mail: ix@uask.biz

БЕЛИЧКО Данил Романович – младший научный сотрудник, Донецкий Физико-технический институт имени А.А. Галкина, без степени.
E-mail: danil.belichko@yandex.ru

ВОЛКОВА Галина Кузьминична – научный сотрудник, Донецкий Физико-технический институт имени А.А. Галкина, без степени.
E-mail: g.k.volkova@rambler.ru

ГЛАЗУНОВА Валентина Александровна – научный сотрудник, Донецкий Физико-технический институт имени А.А. Галкина, без степени.
E-mail: glasunova-2007@rambler.ru

БУРХОВЕЦКИЙ Валерий Викторович – научный сотрудник, Донецкий Физико-технический институт имени А.А. Галкина, без степени.
E-mail: val-bur_63@mail.ru

REFERENCES

[1] N.Q. Khuyen, J.B. Kim, B.S. Kim, S. Lee, Effect of Atmospheric Plasma Treatments on Mechanical Properties of VGCF/Epoxy, *Advanced Composite Materials*, 2 (17) (2008) 167–175.

[2] W. Guo, H. Xiao, W. Xie, J. Hu, Q. Li, P. Gao, A new design for preparation of high performance recrystallized silicon carbide, *Ceramics International*, 38 (2012) 2475–2481.

[3] Y. Zusho, S. Kobayashi, T. Osada, Mechanical behavior of hydroxyapatite-poly(lactic acid) hybrid porous scaffold, *Advanced Composite Materials*, 29 (6) (2020) 587–602.

- [4] **A.M. Shestakov**, Ceramics based on organosilicon polymers-precursors: microstructure and properties (review). Part 1, Proceedings of VIAM 8 (102) (2021) C. 21–33.
- [5] **A. Shamsipur, S. Asadkarami**, Microstructure and mechanical properties of copper surface composite layers reinforced by nano and microscale SiC particles via friction stir processing. *Advanced Composite Materials*, 28 (6) (2019) 591–606.
- [6] **T.H. Nam, K. Goto, Y. Shimamura, Y. Inoue, S. Ogihara**, Property improvement of CNT spun yarns and their composites through pressing, stretching and tensioning. *Advanced Composite Materials*, 28 (5) (2019) 507–524.
- [7] **V.A. Duyunova, N.Yu. Serebrennikova, Yu.N. Nefedova, V.V. Sidelnikov, A.V. Somov**, Methods of forming metal-polymer composite materials (review) // *Aviation materials and technologies*. 1 (2022) 65–77.
- [8] **S.-M. Choi, H. Awaji**, Nanocomposites – a new material design concept, *Science and Technology of Advanced Materials*, 6 (2005) 2–10.
- [9] **N.K. Bhoi, H. Singh, S. Pratap, M. Gupta, P.K. Jain**, Investigation on the combined effect of ZnO nanorods and Y₂O₃ nanoparticles on the microstructural and mechanical response of aluminium, *Advanced Composite Materials*, 31 (3) (2022) 289–310.
- [10] **V. Arabli, A. Aghili**, The effect of silica nanoparticles, thermal stability, and modeling of the curing kinetics of epoxy/silica nanocomposite, *Advanced Composite Materials*, 6 (24) (2015) 561–577.
- [11] **A.A. Okhlopkova, O.A. Adrianova, S.N. Popov**, Modifikatsiya polimerov ultradispersnyimi soyedineniyami [Modification of polymers by ultradispersed fillers], Yakutsk, YaF Izd-Va SO RAN, 2003.
- [12] **O.V. Kropotin, Yu.K. Mashkov, V.A. Egorova, O.A. Kurguzova**, Effect of Carbon Modifiers on the Structure and Wear Resistance of Polytetrafluoroethylene-Based Polymer Nanocomposites, *Technical Physics* 5 (84) (2014) 696.
- [13] **S. Bhatia, S. Angra, S. Khan**, A review on mechanical and tribological characterization of boron carbide reinforced epoxy composite, *Advanced Composite Materials*, 30 (4) (2020) 307–337.
- [14] **Y. Jin, Y. Gwak, R.A. Gerhardt**, Effects of nanoparticles size and interactions on dielectric properties of polymer matrix flexible dielectric nanocomposites, *Advanced Composite Materials*, 29 (3) (2019) 235–246.
- [15] **K. Suga, K. Okamoto, S. Ogihara, M. Kikuchi**, Model-based inverse characterization of high velocity tension impact failure in composites, *Advanced Composite Materials*, 6 (25) (2016) 567–579.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Sergey Yu. PRILIPKO – *Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering*.
E-mail: suprilipko@mail.ru

Dmitriy S. LINNIK – *Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering*.
E-mail: linnikal@mail.ru

Yuriy A. KUDRYAVTSEV – *Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering*.
E-mail: ix@uask.biz

Danil R. BELICHKO – *Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering*.
E-mail: danil.belichko@yandex.ru

Galina K. VOLKOVA – *Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering*.
E-mail: g.k.volkova@rambler.ru

Valentina A. GLAZUNOVA – *Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering*.
E-mail: glasunova-2007@rambler.ru

Valeriy V. BURKHOVETSKY – *Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering.*
E-mail: val-bur_63@mail.ru

Поступила: 20.01.2023; Одобрена: 18.02.2023; Принята: 21.02.2023.
Submitted: 20.01.2023; Approved: 18.02.2023; Accepted: 21.02.2023.