

Санкт-Петербург

Том 29, №4, 2023



ISSN 2782-6724

# Глобальная энергия

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; **Клименко А.В.**, академик РАН, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», НИТУ «МИСиС», Москва, Российской Федерации;

**Костюк В.В.**, академик РАН, Российской 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;

**Федоров М.П.**, академик РАН, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российской Федерации.

## 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, Российской Федерации;

**Башкарёв А.Я.**, д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российской Федерации;

**Борзовков 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;

**Забоин В.Н.**, д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российской Федерации;

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

**Колсун Михаил**, профессор, Технический университет, Кошице, Словакия;

**Коровкин Н.В.**, д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российской Федерации;

**Куколов М.И.**, д-р техн. наук, проф., Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российской Федерации;

**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;

**Серегеев В.В.**, д-р техн. наук, профессор, чл.-корр РАН, проректор по организационно-правовым вопросам, 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, Российской Федерации;

**Толочко О.В.**, д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российской Федерации;

**Фокин Г.А.**, д-р техн. наук, генеральный директор ООО «Газпром трансгаз Санкт-Петербург», Санкт-Петербург, Российская Федерация; **Цеменко В.Н.**, д-р техн. наук, зав. каф., Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российской Федерации.

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 ВИНИТИ 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: 29.12.2023

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2023

St. Petersburg

29 (4) 2023



ISSN 2782-6724

# Global Energy

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;

*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;

*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;

*Aksenen 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. Czestochowa 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;

*Tolochko 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 Polytehnicheskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia.

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

Release date: 29.12.2023

© Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 2023



## Содержание

### Энергетика. Электротехника

|   |    |
|---|----|
| Чжан С., Ли Ф. Литий-воздушные аккумуляторы.....  | 7  |
| Захарян Е.А., Беляев А.Н. Повышение надежности электроэнергетических систем на основе применения накопителей энергии, управляемых по данным мониторинга переходных режимов.....                                   | 24 |
| Кобыльский Р.Э., Бусаров С.С. Экспериментальная методика определения эквивалентного зазора для цилиндропоршневого уплотнения тихоходной длинноходовой ступени в динамической постановке.....                      | 37 |
| Сысоев А.А., Иудин Д.И., Раков В.А., Емельянов А.А., Климашов В.Ю., Коровкин Н.В. Численное моделирование сильноточных атмосферных разрядов с учетом термодинамики плазменных каналов. Ч. 1. Описание модели..... | 50 |

### Металлургия. Материаловедение

|  |     |
|--|-----|
| Воеводенко Д.В., Старикив К.А., Попович А.А. Исследование микроструктуры компактных образцов из экономно-легированного жаропрочного никелевого сплава, полученных методом направленной кристаллизации в процессе селективного лазерного плавления..... | 72  |
| Абдрахманова А.Э., Сотов А.В., Зайцев А.И., Попович А.А. Обзор применения аддитивных технологий в медицине: перспективы функционально-градиентных полимеров в протезировании нижних конечностей.....   | 83  |
| Нгуен В.В., Балановский А.Е., Астафьева Н.А. Микроструктура и свойства стали после плазменного легирования бором.....  | 97  |
| Соколов И.С., Дасаев М.Р., Рыженков А.В., Григорьев С.В., Романов И.А., Атауллин М.Р. Исследование применения PVD-покрытия на основе Cr с целью защиты от водородного охрупчивания сталей.....   | 107 |
| Нгуен В.В., Балановский А.Е., Астафьева Н.А. Структура и износостойкость боридных слоев, полученных методом поверхностного плазменного легирования.....  | 120 |
| Медников А.Ф., Медведев К.С., Качалин Г.В., Тхабисимов А., Качалина Е.В. Обзор современных способов формирования термобарьерных покрытий.....  | 132 |



# Contents

## Energetics. Electrical engineering

|   |    |
|---|----|
| Zhang X., Li F. Lithium-air batteries.....  | 16 |
| Zakharyan E.A., Belyaev A.N. Improving reliability of electric power systems by WAMS data controlled turbines and energy storages.....  | 24 |
| Kobylsky R.E., Busarov S.S. Experimental technique for determining the equivalent gap for a cylinder piston seal of a slow-moving long-stroke stage in a dynamic formulation..... | 37 |

|   |    |
|---|----|
| Sysoev A.A., Iudin D.I., Rakov V.A., Emelyanov A.A., Klimashov V.Yu., Korovkin N.V. Numerical simulation of high-current atmospheric discharges with consideration of plasma channel thermodynamics. Part 1. Model description..... | 50 |
|---|----|

## Metallurgy. Material Science

|   |    |
|---|----|
| Voevodenco D.V., Starikov K.A., Popovich A.A. Research of the microstructure of compact samples from economical heat-resistant nickel alloy obtained by directed crystallization in the process of selective laser melting..... | 72 |
|---|----|

|  |    |
|--|----|
| Abdrakhmanova A.E., Sotov A.V., Zaytsev A.I., Popovich A.A. Review of additive manufacturing in medical applications: prospects for functionally graded polymers for lower limb prosthetics..... | 83 |
|--|----|

|   |    |
|---|----|
| Nguyen V.V., Balanovsky A.E., Astafieva N.A. Microstructure and properties of steel after plasma alloying with boron..... | 97 |
|---|----|

|   |     |
|---|-----|
| Sokolov I.S., Dasaev M.R, Ryzhenkov A.V., Grigoryev S.V., Romanov I.A., Ataullin M.R. Research of application of Cr-based PVD coating for protection against hydrogen embrittlement of steels.... | 107 |
|---|-----|

|   |     |
|---|-----|
| Nguyen V.V., Balanovsky A.E., Astafieva N.A. Structure and wear resistance of boride layers obtained by surface plasma alloying method..... | 120 |
|---|-----|

|   |     |
|---|-----|
| Mednikov A.F., Medvedev K.S., Kachalin G.V., Tkhabisimov A.B., Kachalina E.V. Modern methods of forming thermal barrier coatings: a review..... | 132 |
|---|-----|

Материал был ранее опубликован. Ссылка для цитирования: С. Чжан, Ф. Ли Литий-воздушные аккумуляторы. //10 прорывных идей в энергетике на следующие 10 лет: 4-й ежегодный доклад Ассоциации по развитию международных исследований и проектов в области энергетики «Глобальная энергия», 2023. С. 3–10. Оригинальный полный текст доклада доступен по ссылке: <https://globalenergyprize.org/ru/2023/06/15/doklad-10-proryvnyh-idej-v-jenergetike-na-sledujushhie-10-let/>

С. Чжан<sup>1</sup>, Ф. Ли<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Чанчуньский институт прикладной химии,  
Китайская академия наук, Чанчунь, Китай;

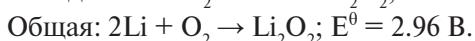
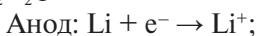
<sup>2</sup> Институт исследования металлов,  
Китайская академия наук, Шэньян, Китай

## ЛИТИЙ-ВОЗДУШНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

**Введение.** За последние десятилетия массовое использование ископаемого топлива, такого, как нефть, уголь и природный газ, привело к повышению уровня жизни людей. В настоящее время ископаемое топливо обеспечивают более 80% мировых потребностей в энергии и спрос на него продолжает быстро расти [1]. При этом, однако, необходимо развивать чистые возобновляемые источники, такие как гидроэнергия, энергия ветра и солнца. Они уже широко используются, но их распространению препятствует нестабильность и непостоянство этих ресурсов, как во времени, так и в пространстве [2, 3].

Для решения вышеуказанных проблем ведется разработка электрохимических систем накопления и преобразования энергии, позволяющих накапливать прерывистую и нестабильную электроэнергию и обеспечивающих ее стабильную подачу в энергосистему. На сегодняшний день наиболее популярными среди подобных разработанных систем являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). ЛИА обычно состоят из графитового анода с теоретической емкостью 372 мАч/г. Катод обычно состоит из оксидов или полианионов, и его фактическая удельная емкость составляет около 200 мАч/г. При их использовании плотность энергии элемента вряд ли превысит предельное значение, равное ~300 Втч/кг [2, 4]. Поэтому разработка новых устройств хранения энергии для удовлетворения растущего спроса на энергию является актуальной и необходимой.

Литий-воздушные аккумуляторы (ЛВА) привлекли к себе большое внимание за последнее десятилетие из-за их сверхвысокой теоретической плотности энергии 3505 Втч/кг [5], сравнимой с доступной плотностью энергии бензина. Типичные ЛВА состоят из металлического литиевого анода, необходимого для работы электролита и пористого воздушного катода, а активным материалом для стороны катода является  $O_2$  (рис. 1). В процессе разряда металлический литий окисляется до  $Li^+$  и мигрирует через сепаратор на сторону катода, где вступает в реакцию с  $O_2$  с образованием пероксида лития ( $Li_2O_2$ ). В процессе последующего заряда происходит обратная реакция, при которой  $Li^+$  восстанавливается до металлического лития и осаждается на аноде, а  $Li_2O_2$  разлагается с выделением  $O_2$  и  $Li^+$ . Этому процессы соответствуют следующие реакции:



Несмотря на значительные усилия по продвижению ЛВА, их применение все еще находится на начальной стадии. Это связано с тем, что изолирующий слой  $Li_2O_2$  приводит к высокой поляризации реакции, особенно в процессе заряда, а компоненты элемента обладают нестабильностью в сильной окислительной среде ЛВА. Высокий избыточный потенциал заряда, в свою очередь,

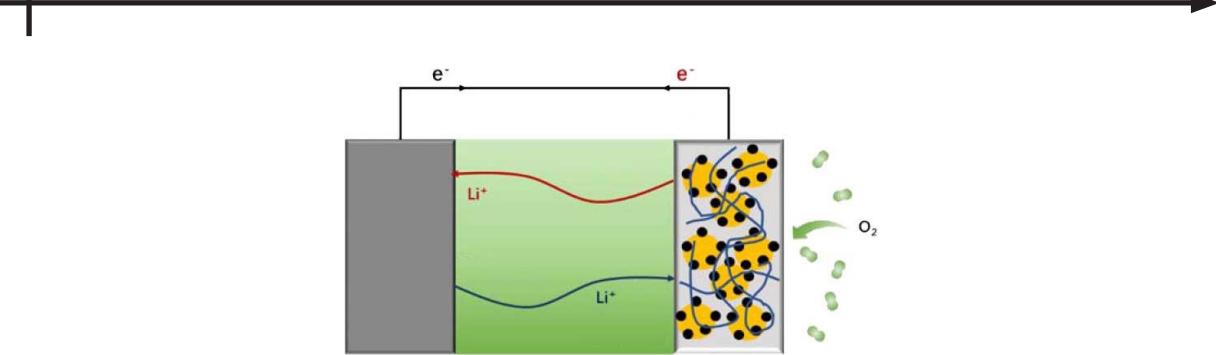


Рис. 1. Схема литий-воздушного аккумулятора

приводит к разложению катода и электролита, что приводит к значительному уменьшению срока службы. Кроме того, присущий литиевому аноду рост дендритов может привести к проблемам с безопасностью, а  $CO_2$ ,  $H_2O$  и другие компоненты воздуха будут диффундировать на сторону анода и вызывать коррозию лития. Кроме того, большинство современных исследований основаны на использовании в качестве атмосфере  $O_2$  и не учитывают влияния других компонентов воздуха. Помимо этого, для разработки практических и технологичных ЛВА особое внимание уделяется разработке ЛВА на уровне элементов. Следует отметить, что большинство последующих выводов сделано для литий-кислородных аккумуляторов, которые, в принципе применимы, и к ЛВА.

### Катод

Роль катода в литий-кислородных аккумуляторах заключается в обеспечении достаточного количества активных каталитических центров и пространства для осаждения и разложения  $Li_2O_2$ . Кроме того, катод с открытыми порами необходим для транспортировки  $O_2$  и  $Li^+$  и во многом определяет разрядную емкость и возможность перезарядки литий-кислородных аккумуляторов. За последнее десятилетие было разработано и изготовлено множество катодных структур и материалов, позволивших значительно улучшить емкость и стабильность циклов.

Продукт разряда  $Li_2O_2$ , являющийся изолирующим и нерастворимым в литий-кислородной системе, накапливается на поверхности катода и пассивирует активные каталитические центры по мере прохождения процесса разряда, препятствуя переносу заряда и массы с окончанием разряда. Однако большинство твердых катализаторов, разработанных к настоящему времени, обладают ограниченной способностью к активации разложения  $Li_2O_2$  при зарядном напряжении ниже 3,5 В, что приводит к перенапряжениям и связанным с ними побочным реакциям. К сожалению, побочные продукты данных реакций, такие как  $LiOH$  и  $Li_2CO_3$ , в процессе заряда разлагаются хуже, чем  $Li_2O_2$ . Это может приводить к накоплению этих побочных продуктов, пассивации катода и постепенному ухудшению его характеристик, что в конечном итоге становится причиной внезапного отказа элемента. В то же время реакция  $Li_2O_2$  с катодами на основе углерода, наличие перекисных интермедиатов и синглетного кислорода являются причинами возникновения катодной нестабильности [6, 7]. Кроме того, использование связующих и несответствие между катодом и электролитом также могут вызывать побочные реакции. Подводя итог, можно сказать, что снижение возможности перезарядки  $Li_2O_2$ , накопление побочных продуктов и ограниченная каталитическая способность разработанных катализаторов являются ключевыми факторами, ограничивающими высокоеэффективную работу литий-кислородных аккумуляторов.

Совместными усилиями ученых удалось понять механизмы образования  $Li_2O_2$  в процессе разряда, который может быть либо поверхностным, либо растворным [8]. Применение соответствующих каталитических материалов может способствовать образованию  $Li_2O_2$  с использованием растворного механизма и повысить разрядную емкость. Разработка структуры катодных



материалов позволяет регулировать морфологию роста  $\text{Li}_2\text{O}_2$  с целью повышения разрядной емкости. Например, самовосстанавливающийся катод без связующего позволил значительно повысить разрядную емкость и циклическую стабильность литий-кислородных аккумуляторов [9]. Использование эффективных твердых каталитических материалов позволяет снизить перенапряжение заряда и облегчить разложение углеродных материалов, образующихся под действием высокого напряжения заряда [10]. А чтобы полностью исключить разложение нестабильных катодов на основе углерода, были разработаны безуглеродные катоды [11], но из-за их высокой плотности они несколько снижают характерное для ЛВА преимущество, связанное с высокой удельной энергией. Для получения ЛВА, пригодных для практического применения, напряжение заряда должно поддерживаться ниже 3,5 В, что позволяет избежать возникновения паразитных реакций, вызванных высоким напряжением. Наиболее перспективным подходом для разделения реакций представляется использование гомогенных катализаторов (редокс-медиаторов) [7]. Стоит отметить, что некоторые гомогенные катализаторы оказываются несовместимыми с присутствием  ${}^1\text{O}_2$ , в результате чего в последнее время внимание уделяется гасителям синглетного кислорода [12].

### Литиевый анод

Говоря о литиевом аноде, необходимо отметить неконтролируемый рост дендритов, который может привести к снижению эффективности цикла и серьезным проблемам безопасности. Кроме того, металлический литий в литий-кислородных аккумуляторах также сталкивается с серьезными проблемами коррозии из-за реакции с  $\text{H}_2\text{O}$  при разложении электролита, что затрудняет защиту литиевого анода. В настоящее время предложены стратегии стабилизации литиевого анода в литий-кислородных аккумуляторах.

Из-за высокой реакционной способности металлического лития и его термодинамических характеристик, способствующих росту дендритов при нанесении покрытия, наиболее очевидной стратегией защиты является оптимизация состава и структуры металлического лития, в том числе использование анодов из сплавов и 3D структур. Модификация поверхности — еще одна широко используемая стратегия защиты литиевого анода. Пассивирующие слои, нанесенные на поверхность металлического лития, могут стабилизировать границу раздела литиевый анод/электролит, предотвратить рост дендритов и подавить побочные реакции, вызванные присутствием  $\text{O}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}$ . В настоящее время существует два распространенных метода нанесения поверхностного защитного слоя на литиевый анод. Один из них заключается в формировании пассивирующего слоя непосредственно на поверхности литиевого анода с помощью химических или электрохимических реакций. Другой метод заключается в создании защитной пленки на поверхности Li путем использования внешних методов (шабрения, нанесения покрытия, погружения и т.д.).

Высокая восстановительная способность металлического Li делает его нестабильным в большинстве систем органических электролитов. Регулирование состава электролитов (растворитель, литиевая соль и т. д.) на литиевом аноде позволяет получать однородную и стабильную пленку на границе раздела поверхность-электролит (SEI), эффективно предотвращающую рост дендритов и побочные реакции с электролитами благодаря созданию стабильной границы раздела Li/электролит. Формированию сплошных и плотных пленок SEI может также способствовать внесение в электролит соответствующих добавок.

Перспективным подходом к модификации сепаратора является блокирование компонентов коррозии (воды, кислорода, сильного окислителя и т. д.) со стороны катода. С этой целью на сепаратор для защиты литиевых анодов наносятся полимеры или неорганические материалы, позволяющие блокировать диффузию воды и кислорода и облегчающие транспортировку  $\text{Li}^+$ . Другая стратегия заключается в использовании на внешней стороне катодной части селективной (по



кислороду) мембранные, предотвращающей проникновения влаги в аккумуляторную систему. Хотя вышеупомянутые стратегии могут смягчить проблемы литиевого анода, для полного их решения предстоит пройти еще долгий путь, на котором интеграция различных стратегий защиты была бы хорошим выбором.

### Электролит

Разработку электролитов в литий-кислородных аккумуляторах можно условно разделить на два периода [5]. До 2010 г. были популярны карбонатные электролиты, которые также широко применялись в ЛИА. Однако позже карбонатные электролиты были признаны нестабильными, а разложение электролитов приводило к снижению емкости литий-кислородных аккумуляторов более чем наполовину. После этого были разработаны другие стабильные растворители, такие как диметиловый эфир тетраэтиленгликоля (TEGDME) [13] и диметилсульфоксид (DMSO) [14].

Хотя недавно исследованные электролиты обычно считаются стабильными, в них все еще могут происходить различные паразитные реакции [15]. Одной из основных причин, вызывающих разложение электролита, является высокое перенапряжение заряда. Синглетный кислород, образующийся как при разряде, так и при заряде, также считается влияющим на разложение электролита [16]. Для решения этой проблемы синтезируют гасители синглетного кислорода [12], в которых используются органические молекулы с большим количеством электронов, способные поглощать синглетный кислород и превращать его в триплетный кислород. Хотя гасители синглетного кислорода являются успешной стратегией, некоторое количество синглетного кислорода все еще остается непоглощенным. Поэтому необходима разработка более мощных гасителей.

По сравнению с устранением синглетного кислорода снижение перенапряжения заряда оказывает непосредственное воздействие на электролит и позволяет не только подавить паразитные реакции, но и повысить энергоэффективность. В связи с этим в электролиты стали вводить редокс-медиаторы [7]. Используемые в качестве добавки редокс-медиаторы способны переносить заряд к продукту разряда вдали от катода, способствуя его разложению. Однако редокс-медиаторы будут перемещаться к аноду и вызывать коррозию Li. Более того, на редокс-медиаторы могут воздействовать активные формы кислорода, что приводит к потере редокс-медиаторами своих функций.

Поэтому крайне необходимы новые электролитные системы и растворители с высокой катодной и анодной стабильностью. С учетом этого были разработаны высококонцентрированные электролиты, позволяющие формировать сольватную структуру с большим содержанием анионов и создавать прочную пленку SEI с повышенной совместимостью с литиевым анодом [17]. Однако их применению препятствуют плохая растворимость кислорода и низкая ионная проводимость. Для достижения высокой растворимости кислорода с помощью фторированного эфира в качестве сорасторителя были разработаны хорошо зарекомендовавшие себя локальные высококонцентрированные электролиты [18]. Эффективно защищать литиевый анод могут также другие электролитные системы с двойными солями или двойными растворителями [19]. Помимо формулы разрабатываемых электролитов большое значение на их качество оказывает также молекулярная структура электролитов [20]. Активный водород стандартных растворителей часто подвергается воздействию перекисей, в результате чего образуется вода, вызывающая коррозию литиевого анода, поэтому замена активного водорода в молекулярной структуре такими надежными группами, как метил, может привести к получению стабильных электролитов.

Электролиты очень важны и оказывают решающее влияние на такие характеристики аккумуляторов, как срок службы, емкость, скорость заряда и безопасность. Как результат было определено множество требований к разработке электролитов для литий-кислородных аккумуляторов. Несмотря на необходимость использования высококачественных электролитов, следует отме-



тить, что ЛВА представляют собой сложную систему, для которой нельзя игнорировать вопросы взаимодействия между собой катода, анода, электролита и других компонентов.

### **Влияние воздушной среды**

В разработке литий-кислородных аккумуляторов за последнее десятилетие был достигнут большой прогресс (как в фундаментальной науке, так и в конструкции элементов). Если целью разработок является практическое применение ЛВА, то необходимо учитывать рабочую среду. Что следует выбрать:  $O_2$  или открытый воздух? В среде  $O_2$  можно избежать многих паразитных реакций, но общая плотность энергии при этом будет снижена из-за необходимости использования систем подачи и очистки  $O_2$ . Однако при применении ЛВА в реальной воздушной атмосфере следует учитывать влияние таких неотъемлемых компонентов воздуха, как  $H_2O$ ,  $CO_2$  и  $N_2$ , которые могут стать ключевыми факторами для применения ЛВА.

Что касается влияния  $H_2O$ , то установлено, что небольшое количество  $H_2O$  в электролите может повысить разрядную емкость, так как данный компонент действует в качестве катализатора межфазного переноса [21]. Однако большое количество  $H_2O$  может вызвать деградацию литиевого анода и даже привести к преобразованию продукта разряда в  $LiOH$  [22]. На практике для уменьшения негативного воздействия воды могут использоваться водонепроницаемые мембранны. В отличие от  $H_2O$ , влияние  $CO_2$  труднее уменьшить из-за низкого коэффициента разделения, достигнутого современной технологией, и низкой концентрации  $CO_2$  в воздухе ( $\sim 400$  ppm), поэтому понимание роли  $CO_2$  в ЛВА имеет первостепенное значение. После попадания  $CO_2$  в реакционный газ  $O_2$  продукт разряда литий-кислородных аккумуляторов превращается из  $Li_2O_2$  в  $Li_2CO_3$ , в результате чего для разложения образовавшегося продукта требуется более высокое напряжение заряда [23, 24].  $CO_2$  помимо отрицательного эффекта может также улавливать агрессивный перекисный интермедиат, в результате чего ограничиваются паразитные реакции разложения углеродсодержащих катодов и электролитов [25]. Что касается  $N_2$ , то установлено, что  $N_2$  электрохимически активен в аккумуляторах  $Li-N_2$  при напряжении ниже 1,5 В [26]. Несмотря на то, что это напряжение не может быть достигнуто в реальных ЛВА, наличие  $N_2$  может снизить парциальное давление  $O_2$ , что приводит к некоторому снижению плато разряда ЛВА. Помимо вышеупомянутых компонентов воздуха на характеристики аккумулятора при длительном циклировании могут также влиять следовые количества  $SO_2$  и  $NO_x$ .

### **Конструкция элемента**

К ключевым вопросам проектирования элементов ЛВА относятся следующие аспекты: (1) Проблема массопереноса катодов при высокой нагрузке. Катод — это место реакции ЛВА, который для обеспечения максимально высокой плотности энергии элемента должен иметь максимально возможную нагрузку. При этом увеличение толщины активного слоя катода влияет на перенос кислорода и миграцию  $Li^+$ , а для неоднородных катодов становится очевидной проблема неравномерного локального распределения тока. (2) Стабильность литиевого анода. Трудно избежать роста дендритов. Более того, в полуоткрытой системе ЛВА на металлический литий оказывает также влияние проникновение молекул примесей из окружающей среды, что приводит как к росту дендритов, так и к коррозии. (3) Стабильность электролита. Количество электролита, который является неактивным компонентом, должно быть минимальным, однако при длительной эксплуатации ЛВА электролит будет реагировать с металлическим литием, а также теряться из-за улетучивания. Таким образом, снижение отношения Е/С является важной, но сложной задачей.

Для устранения вышеуказанных проблем необходимо совершенствование компонентов элемента: (1) Разработка однородных катодов с высокой удельной поверхностью для увеличения разрядной емкости при одновременном повышении массопереноса и уменьшении толщины активного слоя. Возможным вариантом является применение углеродных нанотрубок, пропи-

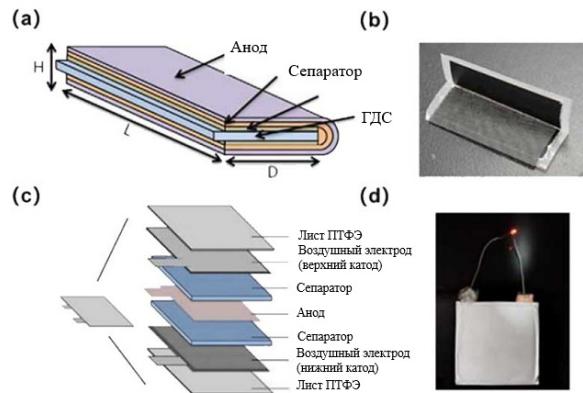


Рис. 2. (а) Листы анода, сепаратора и катода слоистой структуры сложены пополам с образованием общего ГДС (газодиффузионного слоя) посередине [27], (б) Изображения сложенного элемента [27]. (с) Схематическая конфигурация безводного пакетного элемента  $\text{Li}-\text{O}_2$  и (д) изображение пакетного элемента  $\text{Li}-\text{O}_2$  [28]

танных высокоактивными катализаторами. (2) Разработка электролитов с высокой физической/химической стабильностью. Важным направлением в будущем станет разработка стабильных твердожидких электролитов с тонкой мембраной из твердого полимерного электролита и оптимизированным органическим электролитом. (3) Повышение стабильности металлического лития. Необходимо изменение конструкции анода, например, тщательная разработка анода из лития/углерода или литиевого сплава, обладающего существенно более высокой стабильностью. Однако основным компонентом в нем по-прежнему должен быть металлический литий. (4) Оптимизация структуры элемента, включая применение высокостабильного и легкого токосъемника, водонепроницаемой и воздухопроницаемой пленки, а также легкого корпуса. Кроме того, следует учитывать технологию и стоимость крупносерийного производства.

На рис. 2 представлены прототипы элементов ЛВА, для которых получены большие плотности энергии. Все они оптимизированы с целью обеспечения стабильности и достижения наилучшего соотношения описанных выше активных/неактивных компонентов [27, 28]. В то же время, структура катода разработана с учетом облегчения транспорта газа. Однако следует отметить, что различные легкие и хрупкие внешние листы, показанные на рисунке, не способны обеспечить длительную стабильность при циклировании элементов. В целом, необходимо отметить, что предстоит еще долгий путь по системной оптимизации структур и компонентов на уровне элементов.

В целом, применение ЛВА основано на использовании литий-металлических аккумуляторов. Хотя в настоящее время все еще существует множество технических и научных проблем, эта технология будущего в последние годы быстро развивается. Поскольку нашей конечной целью является создание аккумуляторов с высокой удельной плотностью энергии, окончательная реализация технологии ЛВА будет иметь революционное значение.

### Взгляд на перспективу

Концептуально ЛВА основаны на использовании обратимой окислительно-восстановительной пары металлического лития и кислорода, для которых имеются паразитные реакции. Для каждой части аккумулятора был достигнут значительный прогресс, позволяющий в значительной степени устранить имеющиеся в ЛВА проблемы.

Со стороны катода прогресс достигнут в осаждении продуктов разряда. Однако медленная кинетика и неправильное разложение продуктов разряда в последующем процессе заряда приводят к высокому перенапряжению заряда, в результате чего в результате нежелательных электрохимических реакций образуются побочные продукты. Вместе с накапливающимися пассивированными

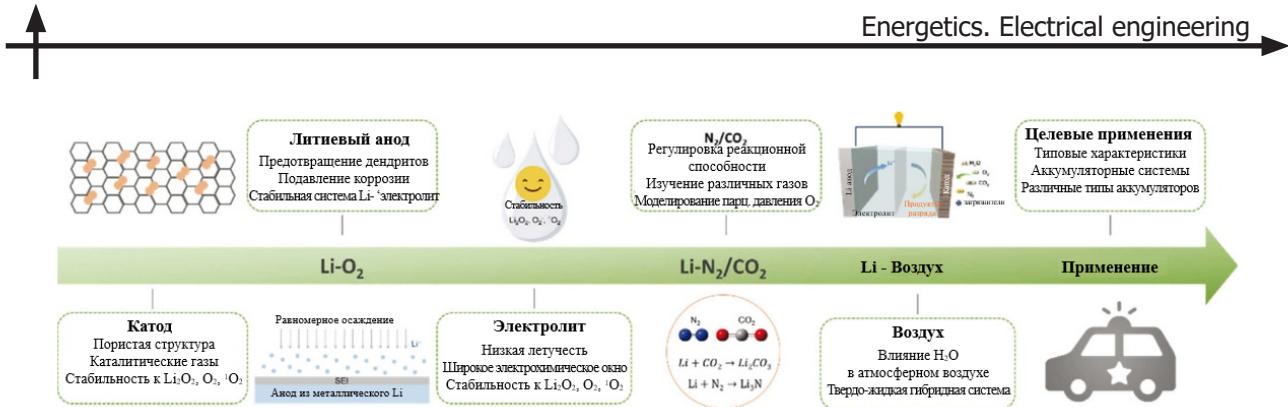


Рис. 3. Состояние и перспективы ЛВА

ми продуктами разряда они ускоряют дезактивацию катода. Поэтому для улучшения характеристик заряда и разряда, оптимизации морфологии Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, снижения перенапряжения и облегчения полного разложения Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> используются гетерогенные катализаторы или модификация катода. Литиевый анод подвергается коррозии в результате действия электролитов и других реактивных ингредиентов. При этом необходимо также учитывать рост дендритов, кулоновскую эффективность литиевого покрытия и отслаивание. Модификация поверхности для создания стабильного SEI/искусственного защитного слоя, а также проектирование конструкции литиевого анода — это две основные стратегии, используемые для стабилизации литиевого анода.

Электролиты, относящиеся к ключевым частям ЛВА, подвергаются воздействию восстановленных форм кислорода, таких как перекись и синглетный кислород, в результате увеличивается потребление электролитов и образуются побочные продукты. Исследования электролитов начались с карбоната и гликоля, показавшего более высокую стабильность для нуклеофильных реакций. Для корректировки сольватных структур ионов Li и повышения стабильности электролитов были предложены высококонцентрированные электролиты и локальные высококонцентрированные электролиты, а также модификация электролитов. В качестве ингибиторов побочных реакций, вызываемых синглетным кислородом или перенапряжением заряда, использовались специальные добавки, а именно гасители синглетного кислорода и редокс-медиаторы. При рассмотрении практического применения ЛВА была изучена важная роль других компонентов, присутствующих в воздухе помимо кислорода. Разрушительное воздействие на аккумуляторную систему оказывает влага, но небольшое количество воды положительно влияет на процесс разряда. Небольшое количество CO<sub>2</sub>, участвующее в проходящем в элементе процессе, оказывает стабилизирующее действие на восстановленные формы кислорода и литиевый анод, в то время как азот в основном снижает парциальное давление кислорода, тем самым немножко понижая напряжение разряда ЛВА. И последнее, но не менее важное: для достижения конечной цели практического применения требуется проведение дополнительных исследований, направленных на разработку конструкции крупногабаритных элементов. Незначительные проблемы, такие как неравномерное распределение тока и массовый перенос, на уровне элемента будут усиливаться, что требует оптимизации конструкции элемента.

ЛВА показали многообещающий потенциал, но для его реализации исследователям предстоит решить сложные задачи (рис. 3). В последние годы полным ходом идет возрождение литий-металлических аккумуляторов. Создаваемые на основе исследований прототипы ЛВА постепенно адаптируются к реальным условиям эксплуатации. При этом один за другим выявляются комплексные воздействия различных компонентов воздуха на аккумуляторные системы. С более глубоким пониманием характеристик электрода, электролита и их взаимодействия, а также с учетом быстрого развития технологии защиты металлического литиевого анода и широким развитием твердых электролитов, ЛВА становятся все ближе к реальному применению. Следует подчеркнуть, что уси-

лия ученых и инженеров по оптимизации структуры, увеличению размера аккумулятора и интеграции элементов проходят через исследования. Можно прогнозировать, что в ближайшем будущем будут преодолены все препятствия на пути практического применения ЛВА в области хранения и использования электроэнергии и взят «Святой Грааль» в области аккумуляторов.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Liu T., et al. Current Challenges and Routes Forward for Nonaqueous Lithium-Air Batteries. *Chem. Rev.* 2020. 120: 6558–6625.
- [2] Choi S., Wang G.X. Advanced Lithium-Ion Batteries for Practical Applications: Technology, Development, and Future Perspectives. *Adv. Mater. Technol.* 2018. 3: 1700376.
- [3] Chen K., et al. Lithium-Air Batteries: Air-Electrochemistry and Anode Stabilization. *Acc. Chem. Res.* 2021. 54: 632–641.
- [4] Li M., et al. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* 2018. 30: e1800561.
- [5] Wu Z., et al. Evolving Aprotic Li-Air Batteries. *Chem. Soc. Rev.* 2022. 51: p. 8045–8101.
- [6] Itkis D.M., et al. Reactivity of Carbon in Lithium-Oxygen Battery Positive Electrodes. *Nano Lett.* 2013. 13: 4697–701.
- [7] Chen Y., et al. Charging a Li-O<sub>2</sub> Battery Using a Redox Mediator. *Nat. Chem.* 2013. 5: 489–494.
- [8] Johnson L., et al. The Role of LiO<sub>2</sub> Solubility in O<sub>2</sub> Reduction in Aprotic Solvents and Its Consequences for Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Nat. Chem.* 2014. 6: 1091–1099.
- [9] Yin Y.B., et al. Macroporous Interconnected Hollow Carbon Nanofibers Inspired by Golden-Toad Eggs toward a Binder-Free, High-Rate, and Flexible Electrode. *Adv. Mater.* 2016. 28: 7494–500.
- [10] Xu J.J., et al. Cathode Surface-Induced, Solvation-Mediated, Micrometer-Sized Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Cycling for Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Adv. Mater.* 2016. 28: 9620–9628.
- [11] Yang Z.-D., et al. CeO<sub>2</sub>@NiCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanowire Arrays on Carbon Textiles as High Performance Cathode for Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Sci. China Chem.* 2017. 60: 1540–1545.
- [12] Mahne N., et al. Singlet Oxygen Generation as a Major Cause for Parasitic Reactions During Cycling of Aprotic Lithium–Oxygen Batteries. *Nat. Energy.* 2017. 2: 17036.
- [13] Jung H.G., et al. An Improved High-Performance Lithium–Air Battery. *Nat. Chem.* 2012. 4: 579–85.
- [14] Xu D., et al. Novel DMSO-Based Electrolyte For High Performance Rechargeable Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Chem. Commun.* 2012. 48: 6948–50.
- [15] Yao X., et al. Why Do Lithium–Oxygen Batteries Fail: Parasitic Chemical Reactions and Their Synergistic Effect. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. 55: 11344–53.
- [16] Luntz A.C., McCloskey B.D. Li–Air Batteries: Importance of Singlet Oxygen. *Nat. Energy.* 2017. 2: 17056.
- [17] Liu B., et al. Enhanced Cycling Stability of Rechargeable Li–O<sub>2</sub> Batteries Using High-Concentration Electrolytes. *Adv. Funct. Mater.* 2016. 26: 605–613.
- [18] Kwak W.-J., et al. Optimized Electrolyte with High Electrochemical Stability and Oxygen Solubility for Lithium–Oxygen and Lithium–Air Batteries. *ACS Energy Lett.* 2020. 5: 2182–2190.
- [19] Yu Y., et al. A Renaissance of N,N-Dimethylacetamide-Based Electrolytes to Promote the Cycling Stability of Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Energy & Environ. Sci.* 2020. 13: 3075–3081.
- [20] Sun Z., et al. High-Performance Lithium–Oxygen Batteries Using a Urea-Based Electrolyte with Kinetically Favorable One-Electron Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation Pathways. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. e202207570.
- [21] Aetukuri N.B., et al. Solvating Additives Drive Solution-Mediated Electrochemistry and Enhance Toroid Growth in Non-Aqueous Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Nat. Chem.* 2015. 7: 50–60.
- [22] Li F., et al. The Water Catalysis at Oxygen Cathodes of Lithium–Oxygen Cells. *Nat. Commun.* 2015. 6: 7843.



- [23] **Lim H.K., et al.** Toward a Lithium-“Air” Battery: The Effect of CO<sub>2</sub> on the Chemistry of a Lithium-Oxygen Cell. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. 135: 9733–9742.
- [24] **Yin W., et al.** Chemical Vs Electrochemical Formation of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a Discharge Product in Li-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Batteries by Controlling the Superoxide Intermediate. *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. 8: 214–222.
- [25] **Chen K., et al.** The Stabilization Effect of CO<sub>2</sub> in Lithium-Oxygen/CO<sub>2</sub> Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. 59: 16661–16667.
- [26] **Ma J.L., et al.** Reversible Nitrogen Fixation Based on a Rechargeable Lithium-Nitrogen Battery for Energy Storage. *Chem.* 2017. 2: 525–532.
- [27] **Lee H.C., et al.** High-Energy-Density Li-O<sub>2</sub> Battery at Cell Scale with Folded Cell Structure. *Joule.* 2019. 3: 542–556.
- [28] **Zhao S., et al.** Failure Analysis of Pouch-Type Li–O<sub>2</sub> Batteries with Superior Energy Density. *J. Energy Chem.* 2020. 45: 74–82.

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**ЧЖАН Синьбо** – директор Государственной ведущей лаборатории по использованию редкоземельных ресурсов, Чанчуньский институт прикладной химии, Китайская академия наук.

**ФЭН Ли** – профессор, Институт исследования металлов, Китайская академия наук.

This article has been previously published. Citation link: X. Zhang, F. Li Lithium-air batteries// 10 Break-through Ideas in Energy for the Next 10 Years: 4rd Annual Report of the Global Energy Association on development of international research and projects in the field of energy, 2023. PP. 3–10. The original full text of the report is available at the link: <https://globalenergyprize.org/en/2023/06/15/10-break-through-ideas-in-energy-for-the-next-10-years/>

X. Zhang<sup>1</sup>, F. Li<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Science, Changchun, China;

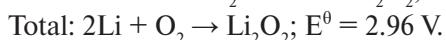
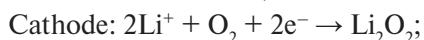
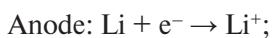
<sup>2</sup> Institute of Metal Research,  
Chinese Academy of Science, Shenyang, China

## LITHIUM-AIR BATTERIES

**Introduction.** Over the past decades, the massive use of fossil fuels, such as oil, coal, and natural gas, has raised human living standards. Currently, fossil fuels provide more than 80% of the global energy needs, and the demand is still growing rapidly [1]. However, it is necessary to develop clean renewable energies, such as hydropower, wind, and solar power. These sustainable energy sources are already widely used, but are difficult to scale up due to the instability and intermittency of these resources in time and space [2, 3].

In order to solve the above issues, the development of electrochemical energy storage and transform systems is going on because they can reserve intermittent and unstable electricity and integrate it into the power grid stably. Among the developed systems, lithium-ion batteries (LIBs) are by far the most popular one. The LIBs usually consist of graphite anode with a theoretical capacity of 372 mAh g<sup>-1</sup>. The cathode generally composes of oxides or polyanions, and its actual specific capacity is about 200 mAh g<sup>-1</sup>. When being combined, the energy density of cell is difficult to break the limit of ~300 Wh kg<sup>-1</sup> [2, 4]. Therefore, it is urgent and necessary to develop new energy storage devices to meet our increasing energy demand.

Lithium-air batteries (LABs) have gained lots of attention over the past decade due to their ultra-high theoretical energy density of 3505 Wh kg<sup>-1</sup> [5], which is comparable to the available energy density of gasoline. Typical LABs consist of lithium metal anode, functional electrolyte, and a porous air cathode, and the active material for the cathode side is O<sub>2</sub> (Fig. 1). During the discharge process, Li metal is oxidized to Li<sup>+</sup> and migrates through the separator to the cathode side to react with the O<sub>2</sub> to form lithium peroxide (Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). During the subsequent charge process, a reverse reaction happens, in which Li<sup>+</sup> is reduced to metallic Li and deposits on the anode, and Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is decomposed to release O<sub>2</sub> and Li<sup>+</sup>. The specific reaction processes are as follows:



Although significant efforts have been put into promoting the application of LABs, they are still in their initial stage. This is because the insulating Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> renders high reaction polarization, especially during the charge process, and the instability of cell components toward the strong oxidation environment of LABs. The high charge overpotential in turn would lead to the decomposition of cathodes and electrolytes, accordingly, severely shortening the lifetime. In addition, the intrinsic dendrite growth character of the Li anode is prone to induce safety issues, and the CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and other components in the air would diffuse to the anode side to corrode the metal Li. Besides, most of the current studies are based on O<sub>2</sub> atmosphere and do not consider the influence of other components in air. Also, the cell level design of the LABs is emphasized in order to develop practical and technological LABs. It should

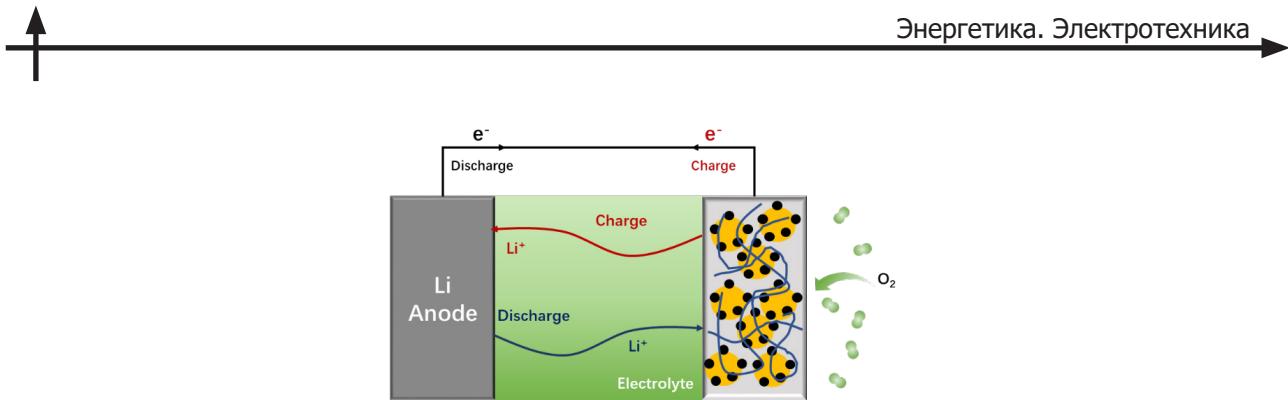


Fig. 1. Schematic diagram of a Li-air battery

be mentioned that most of the following discussions are based on lithium-oxygen batteries, which is basically consistent with LABs.

### Cathode

The role of the cathode in lithium oxygen batteries is to provide sufficient catalytic active sites and accommodation spaces for  $\text{Li}_2\text{O}_2$  deposition and decomposition. In addition, a cathode with open pore structures is needed for the transportation of  $\text{O}_2$  and  $\text{Li}^+$ , and it largely determines the discharge capacity and rechargeability of the lithium oxygen batteries. In the past decade, many kinds of cathode structures and materials have been designed and fabricated, which greatly improve the capacity and cycling stability.

The discharge product  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , which is insulating and insoluble in lithium oxygen system, would accumulate on the cathode surface and passivate the catalytic active sites as the discharge process goes on, hindering the charge and mass transfers with the termination of discharge. However, most solid catalysts developed so far exhibit limited ability to facilitate the decomposition of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  at charge voltages below 3.5 V, leading to high overpotentials and associated side reactions. Unfortunately, the by-products, such as  $\text{LiOH}$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , from the side reactions are more difficult to be decomposed than the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  in the charge process. This would lead to the accumulation of these by-products, passivation of the cathode, and continuous degradation of the performance, eventually making the sudden death of the cell. At the same time, the reaction of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  with the carbon-based cathodes, the existence of superoxide intermediates and singlet oxygen are the culprits of cathode instability [6, 7]. Moreover, the utilization of binders and the mismatch between the cathode and electrolyte could also cause side reactions. To sum up, the poor rechargeability of  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , the accumulation of by-products, and the limited catalytic ability of the developed catalysts are the key factors that limit the high-performance running of lithium oxygen batteries.

With the joint efforts of scientific researchers, the mechanisms of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  formation have been understood during the discharge process: surface- or solution-mediated pathway [8]. The adoption of reasonable catalytic materials could promote the solution-mediated pathway and improve the discharge capacity. The structure engineering of cathode materials could tune the growth morphology of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  to enlarge the discharge capacity. For instance, the self-supporting cathode without binder greatly improved the discharge capacity and cycling stability of lithium oxygen batteries [9]. During the charge process, the use of efficient solid catalyst materials could reduce the charge overpotential and alleviate the high charge voltage induced carbon materials decomposition [10]. Besides, to further avoid the decomposition of the unstable carbon-based cathodes, carbon-free cathodes have been developed [11], but they to some extent diminish the advantage of the high specific energy density of LABs due to their high density. To move toward practical LABs, the charge voltage should be kept below 3.5 V to avoid the occurrence of high voltage rendered parasitic reactions. The homogeneous catalysts (redox mediators) to decouple the reactions seems to be the most promising approach [7]. It's worth noting that some homogeneous catalysts are found incompatible with the presence of  ${}^1\text{O}_2$ ; consequently, singlet oxygen quenchers are receiving attention recently [12].

### Lithium anode

Talking about the Li anode, the first thing that enters our vision is the uncontrollable dendrite growth, which would induce poor cycling efficiency and severe safety concerns. In addition, the Li metal in lithium oxygen batteries also faces serious corrosion problems due to the reaction with  $H_2O$  from the electrolyte decomposition, making the protection of Li anode more challenging. At present, the strategies have been proposed to stabilize the Li anode in lithium oxygen batteries.

Due to high reactivity of Li metal and its thermodynamic characteristics of easy dendrite growth during plating, the most direct protection strategy is to optimize the composition and structure of Li metal, including alloy anodes and 3D structures. Surface modification is another commonly used strategy to protect the Li anode. The passivation layers covered on the Li metal surface could stabilize Li anode/electrolyte interface, prevent dendrite growth, and suppress the side reactions caused by  $O_2$  or  $H_2O$  attacks. Currently, there are two common methods to surface protection layer on the Li anode. One is to form an *in-situ* passivation layer on the surface of the Li anode by chemical or electrochemical reactions. Another method is to design an *ex-situ* protective film on the Li surface by scraping, coating, dipping and other ways.

The highly active reducibility of metallic Li makes it not stable in most organic electrolyte systems. By regulating the composition of the electrolytes (solvent, lithium salt, etc.), a uniform and stable surface electrolyte interface (SEI) film could be formed on the Li anode, thereby effectively preventing the growth of dendrites and alleviating the side reactions with electrolytes due to the construction of stable Li/electrolyte interface. The addition of appropriate electrolyte additives could also contribute to the formation of continuous and dense SEI films.

Separator modification is a promising approach to block the shuttle effect of corrosion components (water, oxygen, strong oxidizing agent, etc.) from the cathode side. To this end, the polymers or inorganic materials that could block water and oxygen diffusion, while facilitate the transport of  $Li^+$  have been coated on the separator to protect the Li anodes. Another strategy is to use an oxygen-selective membrane on the outside of the cathode part to prevent moisture permeation in the battery system. Although the above strategies could alleviate the issues of the Li anode, there is still a long way to go to completely conquer all the challenges of the Li anode, and the integration of different protection strategies would be good choices.

### Electrolyte

The development of electrolytes in lithium oxygen batteries can be approximately divided into two periods [5]. Before 2010, carbonate-based electrolytes were popular, which were also widely used in LIBs. However, carbonate-based electrolytes were lately found unstable, and the decomposition of electrolytes contributed to more than half of the capacity of lithium oxygen batteries. After that, other stable solvents, like tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME) [13] and dimethylsulfoxide (DMSO) [14] were developed.

Although the newly explored electrolytes are commonly recognized as stable, lots of parasitic reactions could still occur [15]. The high charge overpotential is one of the main reasons inducing the electrolyte decomposition. Singlet oxygen, which is generated both at the discharge and charge processes, is also considered to be responsible for the electrolyte decomposition [16]. To solve this problem, singlet oxygen quenchers are synthesized [12], like organic molecules with abundant electrons that could absorb singlet oxygen and convert it to triplet oxygen. Although the singlet oxygen quenchers is a successful strategy, there is still some escaping singlet oxygen. More powerful quenchers are expected to be developed.

Compared with eliminating singlet oxygen, reducing the charge overpotential is more direct, which can not only suppress parasitic reactions, but also improve the energy efficiency. Under this circumstance, redox mediators have been introduced into the electrolytes [7]. As an additive, the redox mediators could carry charge to the discharge product far from the cathode, which is hard to decompose otherwise. However, redox mediators would shuttle to the anode and corrode Li. Moreover, redox mediators could also be attacked by the reactive oxygen species, inducing the loss of functions of redox mediators.



New electrolyte systems and solvents with high stability to both the cathode and anode are in sore need. The high concentrated electrolytes was designed that preferred to form the anion-rich solvation structure and build up robust SEI film to improve their compatibility with the Li anode [17]. However, the poor oxygen solubility and low ionic conductivity obstacle their applications. By fluorinated ether as a co-solvent to achieve high oxygen solubility, localized high concentrated electrolytes were designed and performed well [18]. Other electrolyte systems with dual salts or dual solvents could also efficiently protect the Li anode [19]. In addition to formula exploitation, molecular design is of significant importance for electrolyte development [20]. Since the active hydrogen of normal solvents is often attacked by superoxide to produce water, which would corrode the Li anode, replacing active hydrogen from the molecular design point with robust groups like methyl could obtain stable electrolytes.

Electrolytes are very important and have critical influences on the performance, such as cycling life, capacity, rate performance, and safety issues. As a result, there are a lot of requirements for developing suitable electrolytes for lithium oxygen batteries. Despite superior electrolytes are necessary, it is noted that the LABs are a complicated system. The coordination between the cathode, anode, electrolyte, and other components shouldn't be ignored.

### **Influence of the air environment**

The development of lithium oxygen batteries has achieved great progress in fundamental science and cell design during the past decade. When the practical application of LABs become the object, the working environment should be considered, O<sub>2</sub> or open air? In O<sub>2</sub> environment, many parasitic reactions can be avoided, but the overall energy density would be compromised due to the necessary O<sub>2</sub> supply and purification systems. However, to realize the application of LABs in the real air atmosphere, other indispensable components in the air, such as H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>, should be considered. These components can be key factors for LABs.

For the influence of H<sub>2</sub>O, it is reported that a trace amount of H<sub>2</sub>O in the electrolyte could boost the discharge capacity due to its function as a phase-transfer catalyst [21]. However, a large amount of H<sub>2</sub>O would deteriorate the Li anode and even change the discharge product into LiOH [22]. In practical scenario, H<sub>2</sub>O can be repelled by water-proof membranes to reduce its negative impacts. Different from H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> is more difficult to be averted due to the low separation coefficient of current technology and the low concentration of CO<sub>2</sub> in the air (~400 ppm), thus understanding the role of CO<sub>2</sub> in LABs is paramount. After CO<sub>2</sub> into the O<sub>2</sub> reaction gas, the discharge product of lithium oxygen batteries is transformed from Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, which requires higher charge voltages to be decomposed [23, 24]. Besides the negative effect of CO<sub>2</sub>, it could also capture the aggressive intermediate of superoxide to reduce the parasitic reactions from the decomposition of carbon-based cathodes and electrolytes [25]. As to N<sub>2</sub>, it is reported N<sub>2</sub> is electrochemically active in Li-N<sub>2</sub> batteries at a low voltage of below 1.5 V [26]. Even though this voltage cannot be reached in practical LABs, the existence of N<sub>2</sub> could reduce the partial pressure of O<sub>2</sub> to slightly lower the discharge plateau of LABs. Besides the above-mentioned components in the air, other trace amounts of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> may also influence the battery performance in long-term cycling.

### **Cell design**

Key issues in designing the cells of LABs include the following aspects: (1) Mass transfer challenge of high-loading cathodes. The cathode provides the reaction site of LABs, which should have the highest possible loading for higher energy density of the cell. However, a thicker cathode will affect oxygen transport and Li<sup>+</sup> migration. Meanwhile, for cathodes with poor consistency, the issue of uneven local current distribution will become more obvious. (2) Stability of the Li anode. The growth of dendrites is difficult to be avoided. Moreover, in the semi-open system of LABs, Li metal also faces the invasion of impurity molecules from the environment, which means dendrite growth and corrosion problems co-exist. (3) Stability of the electrolyte. As an inactive component, the amount of electrolyte should be as little as possible,

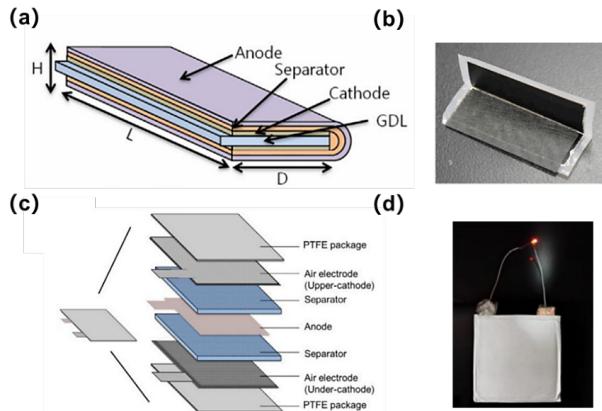


Fig. 2. (a) Layered anode, separator, and cathode sheets are folded in half with a shared GDL (gas diffusion layer) in the middle [27], (b) Images of the folded cell [27]. (c) Schematic configuration of the non-aqueous  $\text{Li}-\text{O}_2$  pouch cell and (d) image of the  $\text{Li}-\text{O}_2$  pouch cell [28]

However, for long-term operation of LABs, the electrolyte will react with the Li metal and also be lost due to volatilization. Therefore, lowering the E/C ratio is a critical but challenging task.

In view of the above issues, the components of cell should be improved. (1) Designing uniform cathodes with high specific surface area to increase discharge capacity while promoting the mass transfer and reducing the accumulation thickness of the product. Carbon nanotube sponge loading with highly active catalysts is a potential option. (2) Developing electrolytes with high physical/chemical stability. The solid/liquid hybrid with a thin solid polymer electrolyte membrane and optimized organic electrolyte with high stability are important direction in the future. (3) Enhancing the stability of Li metal. This object requires the design of the anode, and a well-designed Li/carbon or Li alloy anode will significantly improve the stability. However, Li metal should still occupy the main composition. (4) Optimizing the structure of cell, including the combination of high-stability and lightweight current collector, water-proof and breathable film, and lightweight packaging. In addition, the technology and cost for large-scale production should also be considered.

Here the prototypes cell of LABs that achieve large energy densities is presented (Fig. 2), and all of them are systematically optimized from the perspectives of the stability and proportion of active/inactive components described above [27, 28]. At the same time, the structure of the cathode is designed to facilitate gas transport. However, it should be noted that the various lightweight and fragile outer packaging shown in the illustration is not the preferred way to achieve long-term stable cycling of cells. In terms of cell level, there is still a long way to go in the optimization of structures and components from the point of the whole system.

In general, the application of LABs is based on the application of Li metal batteries. Although there are still many technical and scientific challenges at present, this future technology has developed rapidly in recent years. As our ultimate goal is to pursue high-specific energy density batteries, the final realization of LABs technology will have revolutionary significance.

### Outlook and perspective

Conceptually, LABs are basically built on the reversible redox couple of lithium metal and oxygen, yet along with parasitic reactions. To eliminate the issues in LABs, remarkable progress has been accomplished for each part of the battery.

For the cathode side, it facilitates the deposition of discharge products during the discharge process. However, the sluggish kinetics and the inadequate decomposition of discharge products in the following charge process result in high charge overpotential, thus the by-products were produced from unwanted

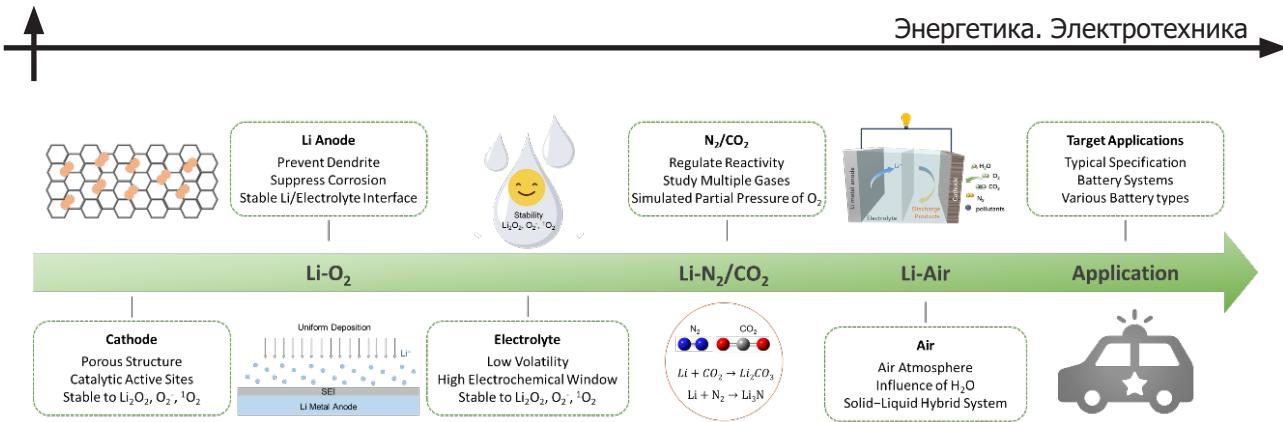


Fig. 3. Development and future prospect of LABs

electrochemical reactions. Together with the accumulation of passivated discharge products, they accelerate the deactivation of the cathode. Therefore, heterogeneous catalysts or modification of cathode has been used to improve the charge and discharge performance, optimize the morphology of Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, reduce the overpotential, and facilitate the complete decomposition of Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The lithium anode is facing with the corrosion from electrolytes and other reactive species. At the same time, the dendrite growth and coulombic efficiency of Li plating and stripping are also needed to be considered. Surface modification to construct a stable SEI/artificial protection layer as well as lithium anode structure design are two general strategies reported to stabilize the Li anode.

As one of the key parts of LABs, the electrolytes is under the attack of reduced oxygen species, such as superoxide and singlet oxygen, which will cause severe consumption of electrolytes and generation of by-products. The research on electrolytes started from carbonate to glycol, showing a more stable property bearing nucleophilic reactions. High-concentration electrolytes and localized high-concentration electrolytes, as well as modification of electrolytes, have been proposed to adjust the solvation structures of Li ions and improve the stability of electrolytes. Meanwhile, the additives, namely, singlet oxygen quenchers and redox mediators, have been used as inhibitors for side reactions caused by singlet oxygen or high charge overpotential. When considering the practical application of LABs, the critical roles of other components besides oxygen in the air have been investigated. Moisture will be destructive to the battery system, but a tiny amount of water demonstrates some positive effects on facilitating the discharging process. For CO<sub>2</sub>, a minor amount participating in the cell process brings stabilizing effects towards the reduced oxygen species and Li anode, while nitrogen mainly reduces the partial pressure of oxygen, thus slightly lowering the discharge voltage of LABs. Last but not least, to realize the ultimate goal of practical application, design and construction of large-scale cell structure require more investigation. At the scale of cell, the minor issues such as uneven current distribution and mass transport will be amplified, and reasonable structure design of the cell should be considered.

Promising potential accompanied by arduous challenges is waiting for the researchers to conduct further investigation on the LABs (Fig. 3). The revival of lithium metal batteries has been in full swing in recent years. The research standards of LABs based on it are constantly approaching the real environment, and the complex influences of the comprehensive air components on battery systems are also revealed one by one. Different from normal cognition, with the deepening understanding of the electrode, electrolyte, and interface, especially encouraged by the rapid development of the protection technology for lithium metal anode and the extensive development of solid electrolytes, LABs are getting closer to real-world implementation. It needs to be emphasized that the efforts of scientists and engineers to optimize the structure, scale up the battery, and integrate cells run through the research. It can be predicted that in the near future, all obstacles in the practical application of LABs will be overcome in electric energy storage and utilization and take the "Holy Grail" in the field of secondary batteries.

## REFERENCES

- [1] T. Liu, et al., Current Challenges and Routes Forward for Nonaqueous Lithium–Air Batteries. *Chem. Rev.* 2020. 120: 6558–6625.
- [2] S. Choi, G.X. Wang, Advanced Lithium-Ion Batteries for Practical Applications: Technology, Development, and Future Perspectives. *Adv. Mater. Technol.* 2018. 3: 1700376.
- [3] K. Chen, et al., Lithium–Air Batteries: Air-Electrochemistry and Anode Stabilization. *Acc. Chem. Res.* 2021. 54: 632–641.
- [4] M. Li, et al., 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* 2018. 30: e1800561.
- [5] Z. Wu, et al., Evolving Aprotic Li–Air Batteries. *Chem. Soc. Rev.* 2022. 51: p. 8045–8101.
- [6] D.M. Itkis, et al., Reactivity of Carbon in Lithium–Oxygen Battery Positive Electrodes. *Nano Lett.* 2013. 13: 4697–701.
- [7] Y. Chen, et al., Charging a Li–O<sub>2</sub> Battery Using a Redox Mediator. *Nat. Chem.* 2013. 5: 489–494.
- [8] L. Johnson, et al., The Role of LiO<sub>2</sub> Solubility in O<sub>2</sub> Reduction in Aprotic Solvents and Its Consequences for Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Nat. Chem.* 2014. 6: 1091–1099.
- [9] Y.B. Yin, et al., Macroporous Interconnected Hollow Carbon Nanofibers Inspired by Golden-Toad Eggs toward a Binder-Free, High-Rate, and Flexible Electrode. *Adv. Mater.* 2016. 28: 7494–500.
- [10] J.J. Xu, et al., Cathode Surface-Induced, Solvation-Mediated, Micrometer-Sized Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Cycling for Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Adv. Mater.* 2016. 28: 9620–9628.
- [11] Z.-D. Yang, et al., CeO<sub>2</sub>@NiCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanowire Arrays on Carbon Textiles as High Performance Cathode for Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Sci. China Chem.* 2017. 60: 1540–1545.
- [12] N. Mahne, et al., Singlet Oxygen Generation as a Major Cause for Parasitic Reactions During Cycling of Aprotic Lithium–Oxygen Batteries. *Nat. Energy.* 2017. 2: 17036.
- [13] H.G. Jung, et al., An Improved High-Performance Lithium–Air Battery. *Nat. Chem.* 2012. 4: 579–85.
- [14] D. Xu, et al., Novel DMSO-Based Electrolyte For High Performance Rechargeable Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Chem. Commun.* 2012. 48: 6948–50.
- [15] X. Yao, et al., Why Do Lithium–Oxygen Batteries Fail: Parasitic Chemical Reactions and Their Synergistic Effect. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. 55: 11344–53.
- [16] A.C. Luntz, B.D. McCloskey, Li–Air Batteries: Importance of Singlet Oxygen. *Nat. Energy.* 2017. 2: 17056.
- [17] B. Liu, et al., Enhanced Cycling Stability of Rechargeable Li–O<sub>2</sub> Batteries Using High-Concentration Electrolytes. *Adv. Funct. Mater.* 2016. 26: 605–613.
- [18] W.-J. Kwak, et al., Optimized Electrolyte with High Electrochemical Stability and Oxygen Solubility for Lithium–Oxygen and Lithium–Air Batteries. *ACS Energy Lett.* 2020. 5: 2182–2190.
- [19] Y. Yu, et al., A Renaissance of N,N-Dimethylacetamide-Based Electrolytes to Promote the Cycling Stability of Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Energy & Environ. Sci.* 2020. 13: 3075–3081.
- [20] Z. Sun, et al., High-Performance Lithium–Oxygen Batteries Using a Urea-Based Electrolyte with Kinetically Favorable One-Electron Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation Pathways. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. e202207570.
- [21] N.B. Aetukuri, et al., Solvating Additives Drive Solution-Mediated Electrochemistry and Enhance Toroid Growth in Non-Aqueous Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Nat. Chem.* 2015. 7: 50–60.
- [22] F. Li, et al., The Water Catalysis at Oxygen Cathodes of Lithium–Oxygen Cells. *Nat. Commun.* 2015. 6: 7843.
- [23] H.K. Lim, et al., Toward a Lithium–“Air” Battery: The Effect of CO<sub>2</sub> on the Chemistry of a Lithium–Oxygen Cell. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. 135: 9733–9742.
- [24] W. Yin, et al., Chemical Vs Electrochemical Formation of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a Discharge Product in Li–O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Batteries by Controlling the Superoxide Intermediate. *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. 8: 214–222.
- [25] K. Chen, et al., The Stabilization Effect of CO<sub>2</sub> in Lithium–Oxygen/CO<sub>2</sub> Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. 59: 16661–16667.

- [26] J.L. Ma, et al., Reversible Nitrogen Fixation Based on a Rechargeable Lithium-Nitrogen Battery for Energy Storage. *Chem.* 2017. 2: 525–532.
- [27] H.C. Lee, et al., High-Energy-Density Li-O<sub>2</sub> Battery at Cell Scale with Folded Cell Structure. *Joule.* 2019. 3: 542–556.
- [28] S. Zhao, et al., Failure Analysis of Pouch-Type Li–O<sub>2</sub> Batteries with Superior Energy Density. *J. Energy Chem.* 2020. 45: 74–82.

#### INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Xinbo ZHANG** – *Director of State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science.*

**Feng LI** – *Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science.*

## Энергетика. Электротехника Energetics. Electrical engineering

Научная статья

УДК 621.313.322

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29401>



Е.А. Захарян, А.Н. Беляев 

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

 [andrey.belyaev@gmail.com](mailto:andrey.belyaev@gmail.com)

### ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ, УПРАВЛЯЕМЫХ ПО ДАННЫМ МОНИТОРИНГА ПЕРЕХОДНЫХ РЕЖИМОВ

**Аннотация.** Работа посвящена исследованию возможности применения данных СМПР в управлении электроэнергетических систем для увеличения динамической и колебательной статической устойчивости. Разработана эквивалентная модель транзитной электропередачи Северо-Запад – Центр – Беларусь с соответствующими системными связями. При этом выявлено, что энергообъединение имеет достаточно низкие показатели колебательной статической и динамической устойчивости. Для повышения надежности энергосистемы традиционное управление турбин по частоте дополняется обратными связями по разности фаз векторов напряжений, измеряемых в различных частях транзитной структуры. Показано, что динамическая устойчивость увеличивается более чем в четыре раза, а колебательная статическая устойчивость – в три раза. В ряде случаев управление турбиной дополняется действием аккумуляторных систем накопления энергии, работающих в послеаварийных ситуациях. В этом случае динамическая устойчивость возрастает почти в шесть раз.

**Ключевые слова:** система мониторинга переходных режимов, статическая устойчивость, автоматический регулятор частоты и мощности, динамическая устойчивость, синхронный генератор, накопитель электрической энергии.

**Для цитирования:**

Захарян Е.А., Беляев А.Н. Повышение надежности электроэнергетических систем на основе применения накопителей энергии, управляемых по данным мониторинга переходных режимов // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 4. С. 24–36. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29401>



*E.A. Zakharyan, A.N. Belyaev*

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

andrey.belyaev@gmail.com

## **IMPROVING RELIABILITY OF ELECTRIC POWER SYSTEMS BY WAMS DATA CONTROLLED TURBINES AND ENERGY STORAGES**

*Abstract.* The paper is devoted to studying the possibilities of using Wide Area Measurement Systems (WAMS) data in the control of electric power systems to increase transient and small-signal stability. The authors present a developed North-West – Center – Belarus intertie model with corresponding system connections. It is confirmed that intertie has rather low indices of small-signal oscillatory and transient stability. To improve reliability of the power system, traditional frequency control is supplemented by feedbacks of phasor difference and its second derivative measured in different parts of interconnection. Its operation was tested at several large power plants during short circuits at various points of the system. It is shown that transient stability increases by more than four times, and in addition, small-signal oscillatory stability grows by more than three times. In a number of cases turbine control is replaced by action of battery energy storage systems (BESS) operating in post-emergency situations. Various options for its control are considered. It is shown that transient stability of the intertie with exponential controlled BESS increases up to six times.

*Keywords:* wide area measurement system, steady-state stability, phasor measurement unit, automatic generator control, transient stability, synchronous generator, battery energy storage system.

*Citation:*

E.A. Zakharyan, A.N. Belyaev, Improving reliability of electric power systems by WAMS data controlled turbines and energy storages, Global Energy, 29 (04) (2023) 24–36, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29401>

**Введение.** Стремительное развитие информационных и телекоммуникационных технологий позволяет внедрять их последние достижения в практику работы электроэнергетических систем (ЭЭС). Необходимость подобной модернизации возникла в связи с участниками крупными системными авариями в различных странах, основными причинами которых являлись как устаревание основного оборудования, так и зачастую неспособность оперативного персонала быстро оценить аварийное состояние системы и информировать смежные энергообъединения.

Появление систем синхронизированных векторных измерений [1], теоретически предложенных еще в 60ые годы прошлого столетия и получивших широкое распространение с появлением высокоскоростных каналов связи и систем единого времени на основе группировок спутников глобального позиционирования, приводит к существенному улучшению как наблюдаемости крупных энергообъединений, так и их управляемости.

Использование данных систем мониторинга переходных режимов (СМПР) при управлении различными частями объединенных энергосистем (ОЭС) позволит значительно снизить тяжесть системных аварий за счет использования не только локальной информации, измеряемой на конкретных электрических станциях и крупных узловых подстанциях, но и глобальных измерений с учетом работы энергообъединения в целом [2, 3]. Сбор таких данных на сегодняшний день не

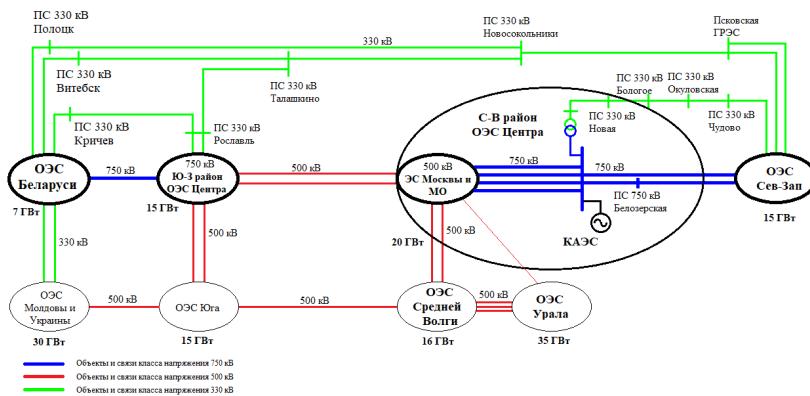


Рис. 1. Обобщенная диаграмма межсистемных связей 330–750 кВ европейской части ЕЭС России

Fig. 1. Block diagram of 330–750 kV interconnection in European part of Russian UPS

представляет каких-либо трудностей, однако их использование ограничивается верификацией динамических моделей энергосистем, расследованием различных аварийных ситуаций и т.п.

Таким образом, основная цель работы состоит в обосновании повышения уровня статической и особенно динамической устойчивости крупных протяженных энергосистем за счет применения данных СМПР в алгоритмах управления активной мощностью генераторов и/или накопителей электрической энергии на примере межсистемных связей ОЭС Северо-запада, Центра и Беларуси (рис. 1). При этом основными задачами работы являются следующие:

- разработка и совершенствование динамической модели транзитной структуры «Северо-запад – Центр – Беларусь» на языке Modelica;
- обоснование целесообразности внедрения в традиционные локальные системы управления данных измерений из различных частей энергообъединения (так называемых взаимных параметров);
- повышение динамической устойчивости ЭЭС на основе использования систем накопления энергии различного типа (в частности, аккумуляторных);
- координация управляющих воздействий накопителей электрической энергии и систем регулирования частоты генераторов электрических станций.

#### **Внедрение данных СМПР в системы регулирования мощности турбин для повышения устойчивости ЭЭС**

Очевидно, что в энергообъединениях транзитной структуры, каковой в данном случае и является межсистемная связь ОЭС Северо-запада, Центра и Беларуси, наиболее тяжелыми будут являться аварийные ситуации в крайних частях ЭЭС (избыточные ОЭС Северо-запада и Беларуси).

Существенная доля нагрузки в рассматриваемом энергообъединении находится в ОЭС Центра (дефицитная область), в то время как крупными узлами генерации являются Ленинградская, Смоленская и Белорусская АЭС.

Эквивалентирование исходной структуры, представленной на рис. 1, позволило разработать модель ЭЭС, включающую в себя 11 синхронных машин, 48 узлов, 44 линии электропередачи и 10 узлов нагрузки (рис. 2). При этом оказывается, что такая модель имеет значительное сходство с тестовой 39ти узловой схемой IEEE [4], являющейся упрощенным аналогом энергосистемы северо-восточного побережья США (штат Нью-Йорк и примыкающие ОЭС).

Неоднократно показано [5, 6], что показатели статической и особенно динамической устойчивости данной системы являются чрезвычайно низкими. Например, при трехфазном проходящем коротком замыкании в узле 22 его предельная длительность составляет 0,185 с.

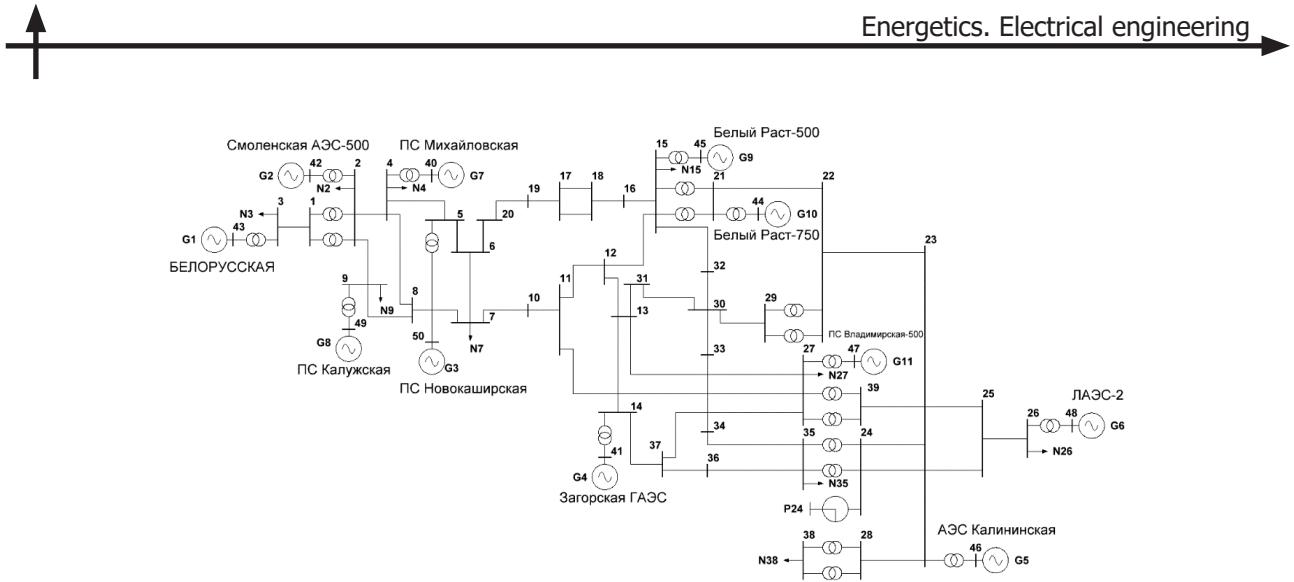


Рис. 2. Графическое представление связей ОЭС Северо-запад – Центр – Беларусь

Fig. 2. Graphical representation of interconnections between North-West – Center – Belarus UPS

Для повышения указанных показателей предлагается дополнить традиционный регулятор частоты и мощности (АРЧМ) обратными связями по данным мониторинга переходных режимов, полученных на различных подстанциях ЭЭС. При рассмотрении указанной транзитной структуры до некоторой степени очевидно, что наиболее репрезентативным *глобальным* параметром будет угол между векторами напряжений на шинах генераторов 1 и 6. Во всех представленных далее вариантах выполняется оптимизация параметров систем управления (коэффициентов регулирования по разнице углов между векторами напряжений  $k_\delta$  и ее второй производной  $k''_\delta$ , а также задержек на измерение, преобразование и передачу этих сигналов  $T_\delta$  и  $T''_\delta$ ) с использованием обобщенного правила площадей (рис. 4). Например, применение только одной дополнительной обратной связи по углу с коэффициентом  $k_\delta = -1$  на одном эквивалентном генераторе 1 (ОЭС Беларусь) позволяет увеличить предельную длительность отключения короткого замыкания (КЗ) в узле 22 до 0,23 с или на 24%.

В то же время в узлах удаленных от точки КЗ (особенно в ОЭС Беларусь и на примыкающих подстанциях) падение напряжения практически незаметно. Поэтому мощность нагрузки в этом районе остается неизменной и возникает необходимость даже увеличения мощности турбин с учетом электромеханических качаний в послеаварийном режиме (рис. 3).

При этом показатели статической устойчивости также претерпевают некоторые изменения, что в случае применения регуляторов мощности турбин обычно не оценивается. В частности, частота колебаний доминирующей составляющей движения увеличивается с исходных 1,08 до 1,59 рад/с (первые два столбца табл. 1), а ее демпфирование даже незначительно снижается с 0,29 до 0,217 1/с. Это означает, что колебательная статическая устойчивость несколько ухудшается, однако далее будет показано, что внедрение обратных связей по взаимным (глобальным) параметрам на большем числе генераторов имеет положительное влияние на управляемость энергообъединения [7].

Можно быть показано, что влияние запаздывания дополнительных обратных связей по разнице фаз векторов напряжений и ее второй производной (исходные постоянные каналов регулирования  $T_\delta = T''_\delta = 0,3$  снижаются до 0,1 с) на переходные процессы и устойчивость системы в целом состоит в снижении размаха колебаний и улучшении демпфирования колебаний.

Внедрение обратных связей по углу и его второй производной в системах регулирования турбин сразу двух генераторов (**Белорусская (1)**:  $k_\delta = -1$ ,  $k''_\delta = -0.8$ ; **ЛАЭС (6)**:  $k_\delta = 3$ ;  $k''_\delta = 1$ ) позволяет увеличить предельную длительность КЗ в узле 22 до 0,422 с, то есть более чем в два раза.

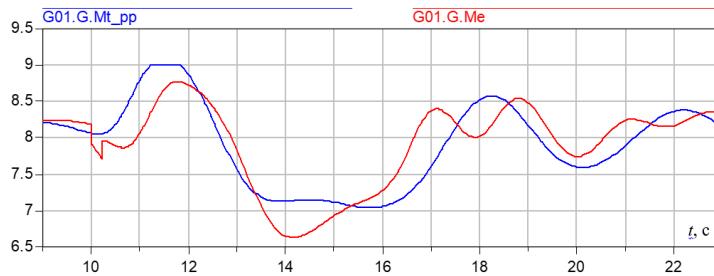


Рис. 3. Кривые механического и электромагнитного моментов генератора G1

Fig. 3. Mechanical and electromagnetic torque curves of generator G1

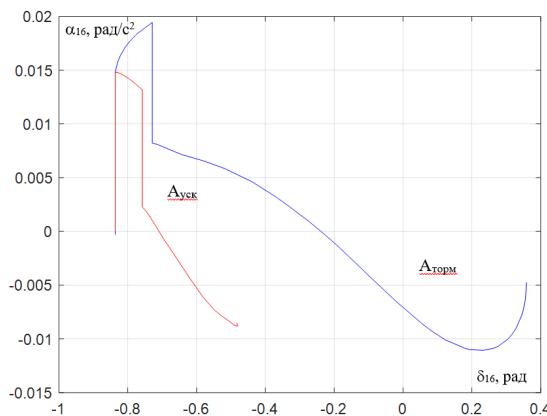


Рис. 4. Площади взаимного ускорения генератора 1 относительно генератора 6  
(синяя – регулирование по частоте, красная – по частоте и углу)

Fig. 4. Mutual acceleration of generator 1 relative to generator 6 (blue curve shows when only frequency control is introduced and red one shows when angle control is applied)

Влияние дополнительного регулирования по взаимным параметрам на динамическую устойчивость рассматриваемой транзитной структуры наиболее полно проявляется при построении площадей ускорения и торможения двух управляемых эквивалентных генераторов относительно друг друга (ОЭС Беларусь относительно энергосистемы Северо-запада, рис. 4). Существенное снижение указанных площадей отражает повышение уровня динамической устойчивости энергосистемы.

Частота колебаний доминирующей составляющей движения увеличивается с исходных 1,08 до 2,83 и 3,25 рад/с (третий столбец табл. 1). Однако основной эффект введения управления по углу в разных частях энергообъединения состоит в значительном увеличении показателей демпфирования с 0,29 до 0,63 и 0,86 1/с, то есть в два-три раза. Таким образом, при регулировании по разнице фаз векторов напряжений в различных частях транзитной структуры ее колебательная статическая устойчивость существенно растет.

#### **Влияние дополнительного регулирования мощности турбины при глобальном управлении**

При росте количества генераторов, АРЧМ которых оснащены обратными связями по глобальным параметрам (синхронизированным данным СМПР), значительно растет как уровень колебательной статической устойчивости ЭЭС (четвертый столбец табл. 1), так и показатели динамической устойчивости (табл. 2).

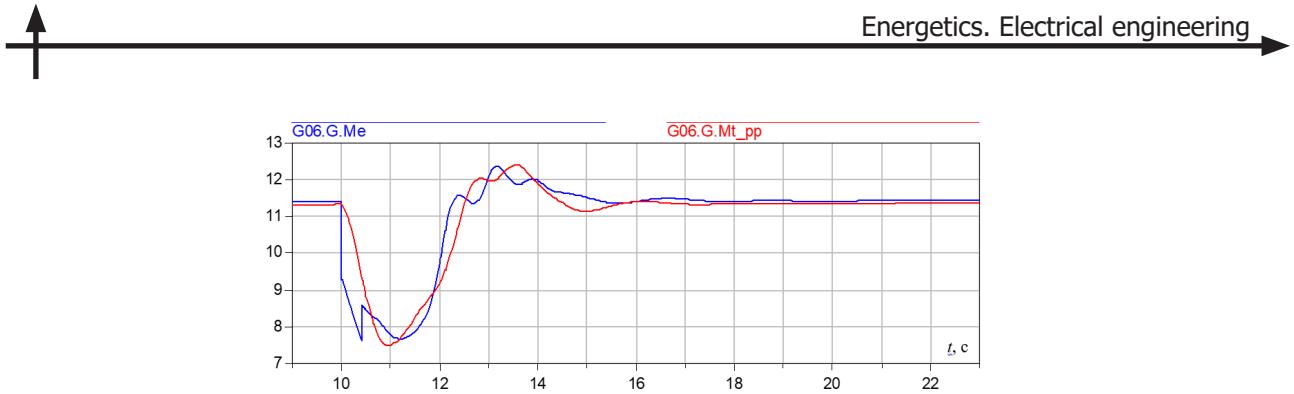
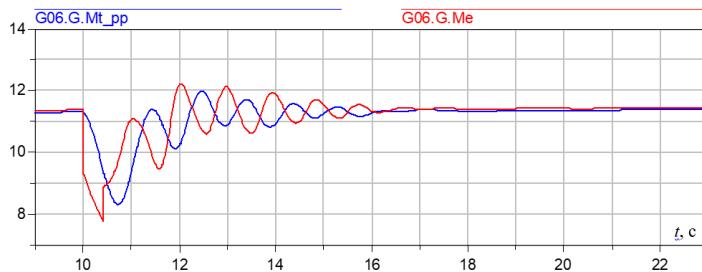


Рис. 5. Кривые механического и электромагнитного моментов генератора G6

Fig. 5. Mechanical and electromagnetic torque curves of generator G6

a)



б)

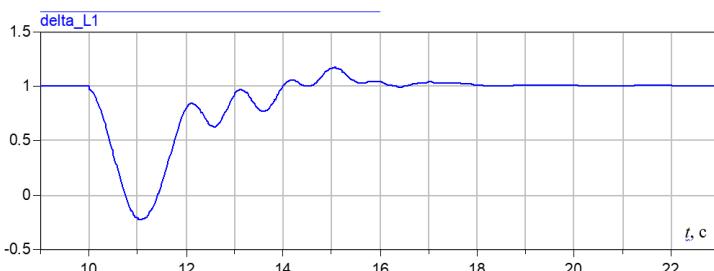


Рис. 6. Баланс моментов на валу эквивалентного генератора G6 (а) и зависимость угла между векторами напряжений при регулировании по взаимным параметрам (б)

Fig. 6. Torque balance on equivalent generator G6 (a) and phasor difference in case of mutual parameter control application (b)

Внедрение каналов по углу и производным в системах регулирования турбин четырех генераторов (**Белорусская (1)**:  $k_{\delta} = -0,85$ ,  $k_{\delta}'' = -0,9$ ; **Смоленская (2)**:  $k_{\delta} = -0,55$ ,  $k_{\delta}'' = -0,35$ ; **Калининская (5)**:  $k_{\delta} = -1$ ,  $k_{\delta}'' = -0,8$ ; **ЛАЭС (6)**:  $k_{\delta} = 3$ ;  $k_{\delta}'' = 1$ ) позволяет увеличить предельную длительность КЗ в узле 22 до 0,864 с, то есть более чем в четыре раза по сравнению с исходным вариантом.

Положительный эффект распределения управления на большее количество генераторов состоит в том, что механический момент каждого из них снижается в меньшей степени, чем в предыдущих случаях. Например, из кривых момента турбины генератора 6, представленных на рис. 5 и 6, а видно, что работа генератора 5 уменьшает воздействие на шестой во втором варианте. При этом суммарное снижение мощности составляет порядка 4 о.е. В то же время в избыточной системе (ОЭС Беларусь) увеличение мощности при послеаварийных качаниях (по аналогии с кривыми на рис. 3) более равномерно распределяется между генераторами 1 и 2.



В табл. 1 сведены все возможные варианты расчетов колебательной статической устойчивости при различном числе генераторов, вовлеченных в управление мощностью по данным мониторинга переходных режимов. Необходимо отметить, что координированное управление одновременно и в избыточной, и в дефицитной частях объединения дает прирост указанных показателей в два-три раза.

Таблица 1

**Оценка статической устойчивости при различном охвате  
энергообъединения управлением по глобальным параметрам**

Table 1

**Small-signal stability calculations for different coverage  
of power interconnection by control using global parameters**

| Без дополнительного регулирования | Генератор 1        | Генераторы 1 и 6    | Генераторы 1, 2, 5, 6 |
|-----------------------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| $-1.69 \pm j4.62$                 |                    | $-1.49 \pm j1.361$  | $-1.41 \pm j1.37$     |
| $-1.31 \pm j5.19$                 | $-2.45 \pm j8.22$  | $-1.386 \pm j0.894$ | $-1.32 \pm j5.201$    |
| $-1.18 \pm j0.32$                 | $-1.31 \pm j5.2$   | $-1.31 \pm j5.208$  | $-1.32 \pm j0.806$    |
| $-1.119$                          | $-1.089$           | $-1.039 \pm j0.358$ | $-1.0023$             |
| $-1.002$                          | $-1.02 \pm j0.19$  | $-1.0023$           | $-0.994 \pm j0.194$   |
| $-0.295$                          | $-1.0023$          | $-0.864 \pm j3.25$  | $-0.794 \pm j3.38$    |
| $-0.29 \pm j1.08$                 | $-0.220$           | $-0.628 \pm j2.83$  | $-0.581 \pm j2.856$   |
| $-0.211$                          | $-0.217 \pm j1.59$ | $-0.29565$          | $-0.288$              |
|                                   |                    | $-0.19663$          | $-0.19482$            |

Предельные длительности КЗ для различных подстанций энергообъединения и распределения глобального управления между генераторами представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Предельная длительность КЗ в различных частях энергообъединения**

Table 2

**Critical fault-clearance time at various parts of electric power system**

| № подстанции | Традиционное регулирование      | Регулирование на двух генераторах | Регулирование на четырех генераторах |
|--------------|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
|              | $\Delta t_{\text{кз пред}}$ , с |                                   |                                      |
| 2            | 0,195                           | 0,235                             | 0,29                                 |
| 22           | 0,185                           | 0,422                             | 0,864                                |
| 25           | 0,091                           | 0,41                              | —                                    |

**Повышение управляемости энергообъединений  
на основе внедрения накопителей электрической энергии**

Анализ характера изменения моментов турбин генераторов в различных частях энергосистемы (рис. 3, 5 и 6, а) приводит к рассмотрению возможности применения систем накопления электрической энергии, готовых выполнять ту же функцию управления балансом активной мощности, и в дефицитной, и в избыточной частях ЭЭС.

Современные накопители способны как выдавать, так и потреблять активную и реактивную мощности, причем делать это независимо и с чрезвычайно высоким быстродействием [8, 15]. Такого рода системы безусловно необходимы при наличии в ОЭС большой доли солнечных и

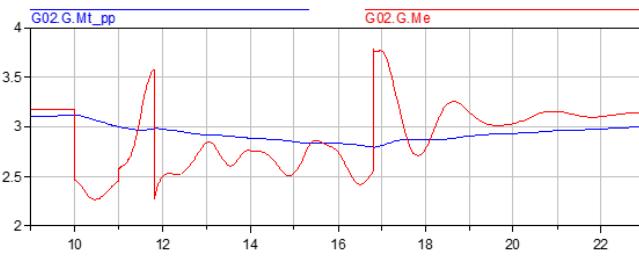


Рис. 7. Качания электромагнитного (красный) и механического (синий) моментов генератора 2 в аварийном и послеаварийном режимах

Fig. 7. Electromagnetic (red) and mechanical (blue) torques oscillations of generator G2 in emergency and post-emergency modes

в меньшей степени ветряных электрических станций. При этом с турбины генератора в переходных процессах снимается задача изменения мощности в достаточно больших диапазонах и с высокими скоростями. Наибольшее распространение на данный момент получают системы аккумуляторного типа [12, 13].

В этой связи исходная динамическая модель транзитной структуры «Северо-запад – Центр – Беларусь» на языке Modelica была оснащена двумя устройствами подобного вида, установленными на шинах Смоленской АЭС (узел 2) и подстанции Ленинградская 750 кВ (узел 25). При этом в модели ЭЭС накопитель представляет собой активную-индуктивную проводимость (нагрузка, записанная с обратным знаком), а его включение в какой-либо из частей ОЭС приводит к блокированию в ней же дополнительных каналов АРЧМ по данным СМПР.

С другой стороны, эти же данные СМПР могут быть использованы в алгоритме включения конкретного накопителя. Если отклонение разницы фаз векторов напряжений в дефицитной и избыточной частях ЭЭС становится отрицательным (см. в качестве примера рис. 6, б), выдается команда на увеличение мощности накопителя на подстанции 2. В противоположной ситуации срабатывает накопитель в точке 25.

Рассмотрим в качестве иллюстрации КЗ в точке 22, при котором ОЭС Северо-запада становится избыточной частью, а ОЭС Беларусь дефицитной. На расположенных справа на схеме эквивалентных генераторах 5 и 6 функционируют АРЧМ с каналами по глобальным параметрам по аналогии с тем, как это было представлено в предыдущем разделе, при этом выбранные ранее параметры также не изменяются. На ближайших же к ОЭС Беларусь (левая часть схемы) генераторах 1 и 2 каналы по данным СМПР отключаются, работает только традиционное регулирование по частоте идается команда на ввод в работу системы накопления на подстанции 2. Как уже было отмечено, такое срабатывание зависит от знака отклонения угла между векторами напряжений, который в данном является отрицательным. Последующие расчеты динамической устойчивости показывают, что предельная длительность КЗ в этом случае увеличивается до 0,99 с или в пять раз.

Применение систем накопления энергии позволяет значительно увеличить быстродействие управления балансом активной мощности в ЭЭС по сравнению с действием АРЧМ генераторов, однако скачкообразное изменение электромагнитных моментов (рис. 7) приведут к повышению скручивающих моментов валопроводов агрегатов, что является недопустимым. В этой связи в систему регулирования накопителя вводится некоторая искусственная инерция, соответствующая по величине (но обязательно меньшая) механическим инерционным постоянным турбоагрегатов.

Наиболее простым способом реализации такой инерции является экспоненциальное изменение мощности системы накопления энергии при его вводе в работу  $G_n = (G_{\max} - G_0)(1 - e^{-t/\tau})$ , а также выводе из нее  $G_n = (G_{\max} - G_0)e^{-t/\tau}$ . При этом предельная мощность  $G_{\max}$  и инерцион-

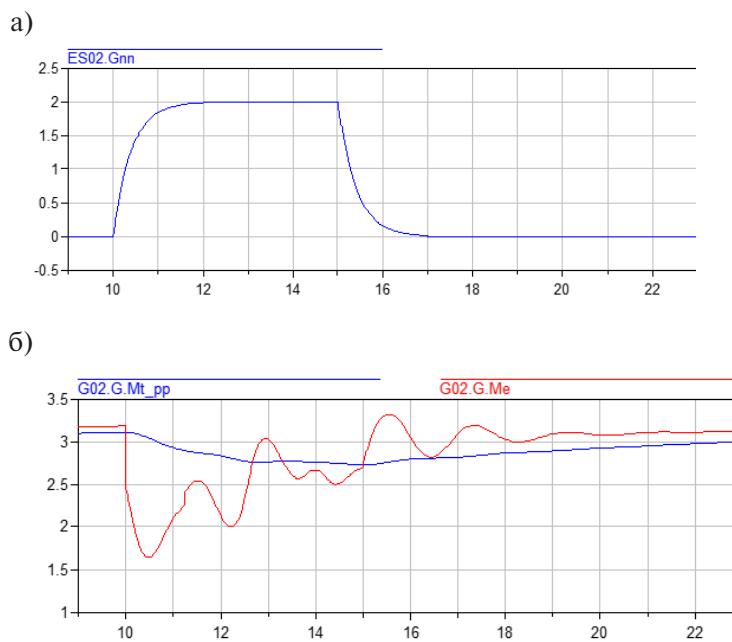


Рис. 8. Изменение проводимости накопителя по экспоненциальному закону (а) и баланс моментов на валу эквивалентного генератора G6 (б)

Fig. 8. Conductivity of energy storage device according to exponential law (a) and torque balance on equivalent generator shaft G6 (b)

нность управления  $\tau$  может быть рассчитана по небалансам моментов соответствующих генераторов (в данном опыте в ОЭС Беларусь) и кривым взаимного ускорения для случая работы АРЧМ генераторов с каналами по данным СМПР (рис. 4).

Внедрение систем накопления энергии с описанным выше алгоритмом работы позволяет увеличить предельную длительность КЗ в точке 22 до 1,24 с, то есть, почти в семь раз (табл. 3).

Таблица 3  
Предельная длительность КЗ в различных частях энергообъединения  
Table 3  
Critical fault-clearance time at various parts of electric power system

| № подстанции  | Традиционное регулирование | Регулирование на четырех генераторах |
|---|----------------------------|--------------------------------------|
|   |                            | $\Delta t_{\text{кз пред}}$ , с      |
| система накопления энергии с искусственной инерцией |                            |                                      |
| 2   | 0,195                      | 0,3                                  |
| 22  | 0,185                      | 1,24                                 |
| координация работы накопителя с действием АРЧМ      |                            |                                      |
| 2   | 0,195                      | 0,38                                 |

При оптимизации параметров систем управления по данным СМПР, выполненной в предыдущем разделе, предполагалась необходимость их согласования при установке в различных частях транзитной структуры. В случае, когда один или несколько таких регуляторов заменяет работа накопителя, параметры остальных АРЧМ могут быть существенно пересмотрены уже с учетом внедрения систем накопления.

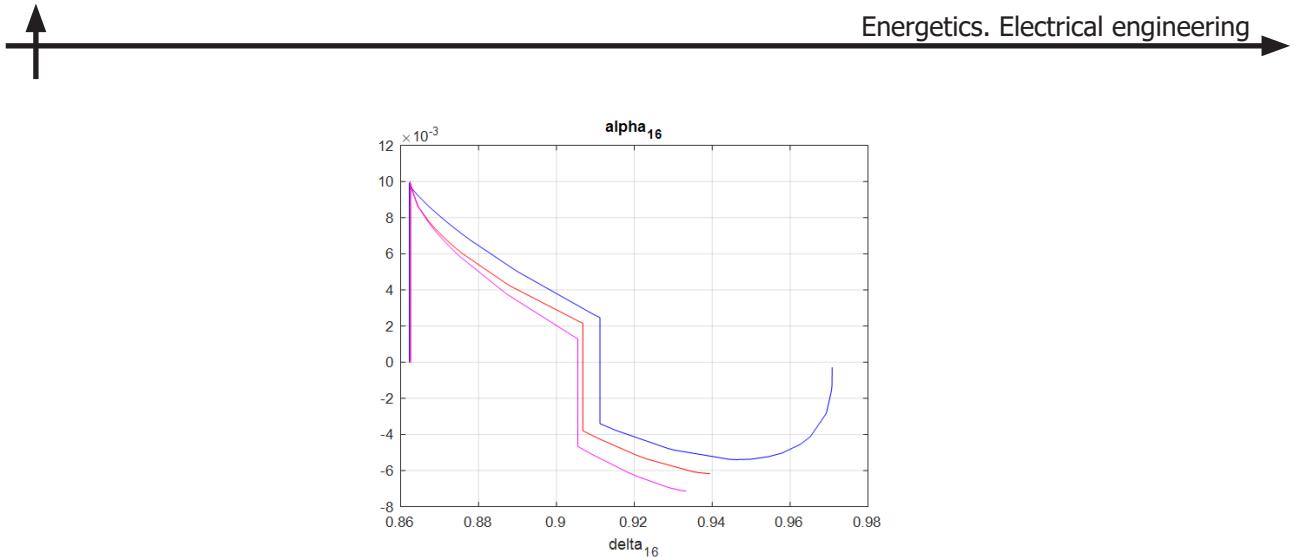


Рис. 9. Взаимное ускорение генераторов 1 и 6 относительно друг друга (синяя — согласованное регулирование четырех АРЧМ, красная — регулирование генераторов 1-2 и инерционный накопитель на подстанции 25, сиреневая — уточненная координация генераторов 1-2 с накопителями на ПС 2 и 25)

Fig. 9. Mutual acceleration of generators 1 and 6 relative to each other (blue – coordinated control by four AGCs, red – generators 1-2 control and inertial storage at substation 25, purple – refined coordination of generators 1 and 2 with storage devices at substations 2 and 25)

Дальнейшее снижение площадей ускорения (рис. 9, красная и сиреневая кривые) оказалось возможным за счет следующих одинаковых настроек каналов АРЧМ по глобальным параметрам – **Белорусская (1) и Смоленская (2)**:  $k_{\delta} = -1,9$ ,  $k_{\delta}'' = -1,5$ . При этом важно подчеркнуть, что параметры на генераторе 1 увеличились почти в два раза, а на генераторе 2 – в три раза. Таким образом, увеличивается и сигнал управления турбиной, благодаря чему и происходит увеличение уровня динамической устойчивости. При сегодняшнем уровне реализации цифровых систем регулирования, указанные параметры (коэффициенты  $k_{\delta}$ ,  $k_{\delta}''$  и постоянные времени  $T_{\delta}$ ,  $T_{\delta}''$ ) могут изменяться непосредственно в темпе переходного процесса, а выбор величин зависит от анализа глобальных параметров и наличия или отсутствия систем накопления энергии в различных частях ЭЭС.

Возможность работы накопителя как на выдачу, так и на потребление активной мощности была проверена и в данном случае, при этом рассмотрена возможность повышения предельной длительности КЗ в левой части схемы (узел 2). Управление АРЧМ по глобальным параметрам на генераторах 1-2 и блокирование этих обратных связей на генераторах 5-6 в предположении ввода в работу накопителя на подстанции 25, а через некоторое время (1 с, то есть в послеаварийном режиме при отключении непосредственно короткого замыкания) также и в узле 2 позволило увеличить предельное время КЗ в узле 2 до 0,38 с, то есть почти на 50%.

### Выводы по работе

Разработана динамическая модель транзитной структуры «Северо-запад – Центр – Беларусь» на языке Modelica. Показано, что она имеет значительное сходство с аналогичной по размеру тестовой схемой IEEE, являющейся упрощенным аналогом энергосистемы северо-восточного побережья США. Выявлено, что такого рода система имеет достаточно низкие показатели статической и особенно динамической устойчивости.

Предложено дополнить классический регулятор АРЧМ обратными связями по глобальным параметрам (разница фаз векторов напряжений и ее вторая производная), полученным на различных подстанциях ЭЭС. Показано, что при внедрении такой системы регулирования даже на двух мощных эквивалентных генераторах динамическая устойчивость транзита увеличивается

как минимум в два раза. Кроме того, существенно растут (также примерно вдвое) и показатели колебательной статической устойчивости.

При увеличении числа генераторов, оснащенных системой регулирования по взаимным параметрам (глобальный охват ЭЭС) показатели динамической устойчивости увеличиваются уже более чем в четыре раза, а колебательной статической почти в три раза.

Обоснована возможность внедрения накопителей электрической энергии в рассматриваемой транзитной структуре. Наиболее целесообразными местами для их установки приняты подстанции Белорусская и Ленинградская. Предложен оптимальный закон управления накопителями, в том числе в координации с действием АРЧМ генераторов в различных частях энергообъединения, позволяющий повысить уровень динамической устойчивости практически в шесть раз.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Martin K. Synchrophasors Point the Way: The Emergence of a New Technology, in IEEE Electrification Magazine, vol. 9, no. 1, pp. 10–24, March 2021.
- [2] Siddiqui S.A., Verma K., Niazi K.R., Fozdar M. Real-Time Monitoring of Post-Fault Scenario for Determining Generator Coherency and Transient Stability Through ANN, in IEEE Transactions on Industry Applications, vol. 54, no. 1, pp. 685–692, Jan.-Feb. 2018.
- [3] Wilches-Bernal et al. "Forced Oscillations in the Western Interconnection with the Pacific DC Intertie Wide Area Damping Controller," 2020 IEEE Power & Energy Society Innovative Smart Grid Technologies Conference (ISGT), 2020, pp. 1–5.
- [4] Canizares C. et al. "Benchmark Models for the Analysis and Control of Small-Signal Oscillatory Dynamics in Power Systems," in IEEE Transactions on Power Systems, vol. 32, no. 1, pp. 715–722, Jan. 2017.
- [5] Першко Е.А., Беляев А.Н. Повышение устойчивости энергосистем на основе управления по данным мониторинга переходных режимов // Известия НТЦ Единой энергетической системы, № 86, 2022, С. 87–98.
- [6] Недоливко А.В., Беляев А.Н. Повышение динамической устойчивости транзитных электропередач переменного тока на основе применения данных систем мониторинга переходных режимов // Научно-технические ведомости СПбГПУ.– СПб., 2016.– № 4 (254).– С. 106–115.
- [7] Karnaughova P.A., Pershko E.A., Belyaev A.N. "Increasing the Transient Stability of Large Energy Pools Based on Wide Area Measurement System Control," 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus), 2021, pp. 1441–1445.
- [8] Зырянов В.М., Кирьянова Н.Г., Коротков И.Ю., Нестеренко Г.Б., Пранкевич Г.А. Системы накопления энергии: Российский и зарубежный опыт // Энергетическая политика. 2020. № 6 (148). С. 76–87.
- [9] Pershko E.A., Demidov G.D., Illarionova S.V., Verner S.V., Belyaev A.N. "Application of Wide-Area Measurement Data in Control Algorithms for Power System Stability Enhancement," 2022 Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus), 2022, pp. 1248–1253.
- [10] Zenelis, Wang X., Kamwa I. "Online PMU-Based Wide-Area Damping Control for Multiple Inter-Area Modes," in IEEE Transactions on Smart Grid, vol. 11, no. 6, pp. 5451–5461, Nov. 2020.
- [11] Rodrigues Y.R., Abdelaziz M., Wang L., Kamwa I. "PMU Based Frequency Regulation Paradigm for Multi-Area Power Systems Reliability Improvement," in IEEE Transactions on Power Systems, vol. 36, no. 5, pp. 4387–4399, Sept. 2021.
- [12] Устинов Д.А., Сычев Ю.А., Ковалчук М.С., Абдалла В., Сериков В.А., Зимин Р.Ю., Архипова И.А. Тенденции развития промышленных накопителей энергии для устойчивого развития предприятий минерально-сырьевого комплекса // Горная промышленность. 2021. № S5-2. С. 89–96.
- [13] Sioshansi R. et al. "Energy-Storage Modeling: State-of-the-Art and Future Research Directions," in IEEE Transactions on Power Systems, vol. 37, no. 2, pp. 860–875, March 2022.



[14] Guzman N.S., Cañizares C.A., Bhattacharya K., Sohm D. "Frequency Regulation Model of Bulk Power Systems with Energy Storage," in IEEE Transactions on Power Systems, vol. 37, no. 2, pp. 913–926, March 2022.

[15] Куликов Ю.А. Накопители электроэнергии - эффективный инструмент управления режимами электроэнергетических систем / Электроэнергетика глазами молодежи – 2018: материалы 9 междунар. молодеж. науч.-техн. конф., Казань, 1–5 окт. 2018 г. В 3 т. – Казань: Казан. гос. энергет. ун-т, 2018. – Т. 1. – С. 38–43.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**ЗАХАРЯН Екатерина Алексеевна** – аспирант высшей школы электроэнергетических систем, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.  
E-mail: ekaterinapershk@rambler.ru

**БЕЛЯЕВ Андрей Николаевич** – профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р техн. наук.  
E-mail: andrey.belyaev@gmail.com

## REFERENCES

- [1] K. Martin, Synchrophasors Point the Way: The Emergence of a New Technology, in IEEE Electrification Magazine, vol. 9, no. 1, pp. 10–24, March 2021
- [2] S.A. Siddiqui, K. Verma, K.R. Niazi, M. Fozdar, Real-Time Monitoring of Post-Fault Scenario for Determining Generator Coherency and Transient Stability Through ANN, in IEEE Transactions on Industry Applications, vol. 54, no. 1, pp. 685–692, Jan.-Feb. 2018.
- [3] Wilches-Bernal et al., "Forced Oscillations in the Western Interconnection with the Pacific DC Intertie Wide Area Damping Controller," 2020 IEEE Power & Energy Society Innovative Smart Grid Technologies Conference (ISGT), 2020, pp. 1–5.
- [4] C. Canizares et al., "Benchmark Models for the Analysis and Control of Small-Signal Oscillatory Dynamics in Power Systems," in IEEE Transactions on Power Systems, vol. 32, no. 1, pp. 715–722, Jan. 2017.
- [5] Ye.A. Pershko, A.N. Belyayev, Increasing the stability of power systems based on wide area monitoring data control // News of the scientific and technical center of Unified Energy System, № 86, 2022, C. 87–98.
- [6] A.V. Nedolivko, A.N. Belyayev, Improving the transient stability of AC power transmission based on application of wide area measurement systems // St. Petersburg State Polytechnical University Journal.– SPb., 2016.– № 4 (254).– S. 106–115.
- [7] P.A. Karnaukhova, E.A. Pershko, A.N. Belyayev, "Increasing the Transient Stability of Large Energy Pools Based on Wide Area Measurement System Control," 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus), 2021, pp. 1441–1445.
- [8] V.M. Zyryanov, N.G. Kiryanova, I.Yu. Korotkov, G.B. Nesterenko, G.A. Prankevich, Energy storage systems: Russian and foreign experience // Energy Policy. 2020. № 6 (148). s. 76–87.
- [9] E.A. Pershko, G.D. Demidov, S.V. Illarionova, M.E. Verner, A.N. Belyayev, "Application of Wide-Area Measurement Data in Control Algorithms for Power System Stability Enhancement," 2022 Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus), 2022, pp. 1248–1253.
- [10] Zenelis, X. Wang, I. Kamwa, "Online PMU-Based Wide-Area Damping Control for Multiple Inter-Area Modes," in IEEE Transactions on Smart Grid, vol. 11, no. 6, pp. 5451–5461, Nov. 2020.

[11] **Y.R. Rodrigues, M. Abdelaziz, L. Wang, I. Kamwa**, "PMU Based Frequency Regulation Paradigm for Multi-Area Power Systems Reliability Improvement," in IEEE Transactions on Power Systems, vol. 36, no. 5, pp. 4387–4399, Sept. 2021.

[12] **G.A. Ustinov, Yu.A. Sychev, M.S. Kovalchuk, V. Abdalla, V.A. Serikov, R.Yu. Zimin, I.A. Arkhipova**, Trends in the development of industrial energy storage devices for sustainable development of enterprises of mineral resource complex // Mining industry. 2021. № S5-2. S. 89–96.

[13] **R. Sioshansi et al.**, "Energy-Storage Modeling: State-of-the-Art and Future Research Directions," in IEEE Transactions on Power Systems, vol. 37, no. 2, pp. 860–875, March 2022.

[14] **N.S. Guzman, C.A. Cañizares, K. Bhattacharya, D. Sohm**, "Frequency Regulation Model of Bulk Power Systems with Energy Storage," in IEEE Transactions on Power Systems, vol. 37, no. 2, pp. 913–926, March 2022.

[15] **Yu.A. Kulikov**, Energy storage devices as an effective tool for electrical power system operation control / Electric power industry through the eyes of youth – 2018: Proceedings of 9 youth international conference, Kazan, 1–5 okt. 2018 g. V 3 t. – Kazan: Kazan st.energy university, 2018. – T. 1. – S. 38–43.

#### INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Ekaterina A. ZAKHARYAN** – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.  
E-mail: ekaterinapershk@rambler.ru

**Andrey N. BELYAEV** – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.  
E-mail: andrey.belyaev@gmail.com

Поступила: 27.04.2023; Одобрена: 31.10.2023; Принята: 16.11.2023.  
Submitted: 27.04.2023; Approved: 31.10.2023; Accepted: 16.11.2023.

Научная статья

УДК 621.512

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29402>



*Р.Э. Кобыльский , С.С. Бусаров*

Омский государственный технический университет,  
г. Омск, Россия

 roman.kobilsky@gmail.com

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭКВИВАЛЕНТНОГО ЗАЗОРА ДЛЯ ЦИЛИНДРОПОРШНЕВОГО УПЛОТНЕНИЯ ТИХОХОДНОЙ ДЛИННОХОДОВОЙ СТУПЕНИ В ДИНАМИЧЕСКОЙ ПОСТАНОВКЕ**

**Аннотация.** В работе рассмотрены основа определяющие термины условный и эквивалентный зазор в цилиндкопоршневом уплотнении, дано их отличительное описание и важность при расчете массовых потоков. Обозначена проблема в отсутствие рекомендаций касательно параметров эквивалентного зазора для тихоходных компрессорных ступеней. Разработана экспериментальная методика и экспериментальный стенд для определения параметров эквивалентного зазора. Проведенные исследования показали, что величина эквивалентного зазора очень сильно зависит от времени цикла и варьируется от 0,5 до 1,5 мкм в зависимости от параметров рабочего газа и количества уплотнений, установленных на поршне. Определено, что в диапазоне давлений от 0,1 до 12 МПа при времени цикла от 2 до 4 с, устанавливать больше 7 манжетных уплотнений не целесообразно, так как величина эквивалентного зазора меняется незначительно.

**Ключевые слова:** поршневой компрессор, условный зазор, эквивалентный зазор, массовый расход, математическое моделирование.

**Для цитирования:**

Кобыльский Р.Э., Бусаров С.С. Экспериментальная методика определения эквивалентного зазора для цилиндкопоршневого уплотнения тихоходной длинноходовой ступени в динамической постановке // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 4. С. 37–49. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29402>



R.E. Kobilskiy , S.S. Busarov

Omsk State Technical University, Omsk, Russia

roman.kobilsky@gmail.com

## EXPERIMENTAL TECHNIQUE FOR DETERMINING THE EQUIVALENT GAP FOR A CYLINDER PISTON SEAL OF A SLOW-MOVING LONG-STROKE STAGE IN A DYNAMIC FORMULATION

*Abstract.* The paper considers the basics defining the terms of conditional and equivalent clearance in a cylinder piston seal, gives their distinctive description and importance in the calculation of mass flows. We highlighted the absence of recommendations regarding the parameters of the equivalent gap for low-speed compressor stages. An experimental technique and an experimental stand for determining the parameters of the equivalent gap were developed. The conducted studies showed that the value of the equivalent gap had a strong dependence on the cycle time and varied from 0.5 to 1.5 microns depending on the parameters of the working gas and the number of seals installed on the piston. We determined that in the pressure range from 0.1 to 12 MPa with a cycle time from 2 to 4 s, it is not advisable to install more than 7 cuff seals, since the change in the equivalent gap value is insignificant.

*Keywords:* piston compressor, conditional clearance, equivalent clearance, mass flow, mathematical modeling.

*Citation:*

R.E. Kobilskiy, S.S. Busarov, Experimental technique for determining the equivalent gap for a cylinder piston seal of a slow-moving long-stroke stage in a dynamic formulation, Global Energy, 29 (04) (2023) 37–49, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29402>

**Введение.** Из теории расчета рабочих процессов протекающих в рабочей камере поршневого компрессора, известно, что изменение параметров рабочего газа в контрольных объемах описывается тремя способами: уравнением политропного процесса; системой уравнений для сосредоточенных параметров; системой уравнений газодинамики для движения газа внутри контрольного объема (система с распределенными параметрами) [1–3].

Особо широкое распространение нашли модели объектов с сосредоточенными параметрами. При использовании данной модели записывают систему (для каждого контрольного объема), состоящую из трех уравнений: уравнения сохранения энергии (1), уравнение сохранении массы (2) и уравнение состояния газа (3).

$$dU = dQ - dA \pm dE_{\text{в}} \pm dE_{\text{вс}} \pm dE_{\text{п}}, \quad (1)$$

где  $dU$  – Внутренняя энергия жидкости, Дж;  $dQ$  – теплота, подведенная или отведенная от жидкости, Дж;  $dA$  – механическая работа, совершаемая над жидкостью либо самой жидкостью, Дж;  $dE_{\text{в}}$ ,  $dE_{\text{вс}}$ ,  $dE_{\text{п}}$  – полная энергия, вносимая в цилиндр соответственно через нагнетательные клапаны, всасывающие клапаны и неплотности в цилиндропоршневом уплотнении, Дж.

$$dm = dm_{\text{вх}} \pm dm_{\text{вых}}, \quad (2)$$



где  $m$  – масса газа в контрольной полости, кг;  $dm_{\text{вх}}$  – масса, поступающего в контрольный объем газа, кг;  $dm_{\text{вых}}$  – масса, отводимая из контрольного объема газа, кг.

$$P = \frac{\zeta \cdot m \cdot R \cdot T}{V}, \quad (3)$$

где  $\zeta$  – коэффициент сжимаемости газа;  $R$  – газовая постоянная, Дж/К·кг;  $m$  – масса газа в контрольной полости, кг;  $V$  – объем газа, м<sup>3</sup>;  $T$  – температура сжимаемого газа, К.

При определении приращения массы  $dm$  в уравнении сохранении массы, а в уравнении сохранении энергии –  $dE_{\text{н}}$ ,  $dE_{\text{вс}}$ ,  $dE_{\text{п}}$  полной энергии, вносимой в цилиндр через нагнетательные, всасывающие клапаны, а также через неплотности поршневого уплотнения используют уравнения: Сен-Венана–Ванцеля (4) или уравнение расхода сжимаемой жидкости с учетом поправочного коэффициента (5), представленные ниже.

Уравнения имеют следующий вид:

$$M = \Phi \sqrt{\frac{2k}{k-1} \rho_0 p_0 \left[ \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\frac{2}{k}} - \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\frac{k+1}{k}} \right]}, \quad (4)$$

где  $p_0$  – давление газа в сосуде, откуда происходит истечение, Па;  $\rho_0$  – плотность газа в сосуде, откуда происходит истечение, кг/м<sup>3</sup>;  $p$  – давление в выходном сечении сопла, Па;  $M$  – массовый расход газа, кг/с;  $\Phi$  – площадь проходного тракта, м<sup>2</sup>.

$$M = \Phi \varepsilon_p \sqrt{\rho_0 (p_0 - p)}, \quad (5)$$

где  $\varepsilon_p$  – коэффициент расширения.

При этом стоит помнить, что:

$$\Phi = af = \pi D \delta, \quad (6)$$

где  $a$  – коэффициент расхода;  $f$  – площадь проходного сечения, м<sup>2</sup>;  $D$  – диаметр цилиндра, м;  $\delta$  – зазор, м.

Адекватность расчетов будет определяться насколько точно и корректно задана величина  $\Phi$ . В вышеописанных уравнениях площадь проходного сечения  $\Phi$  или зазор  $\delta$ , обычно, задают по существующим рекомендациям.

Важно отметить, что в существующей литературе употребляют два кардинально разных понятия площади (соответственно и зазоре) для определения утечек в цилиндропоршневом уплотнении. Существуют термины условный  $\delta_y$  и эквивалентный зазор  $\delta_s$ . Рассмотрим оба понятия на примере пары трения поршневое кольцо и цилиндр. Условный зазор характеризует величину микрозазора образованного в результате контактирования двух шероховатых тел, расход газа через который, равен расходу газа через неплотности в контакте двух тел. Данный зазор уместно применять для неподвижного контакта.

В проектировочных расчетах величину условного зазора можно рассчитать, используя выражение [4–6]:

$$\delta_y \cong 0,9 (R_{z1} + R_{z2})^{\frac{5}{6}}, \quad (7)$$

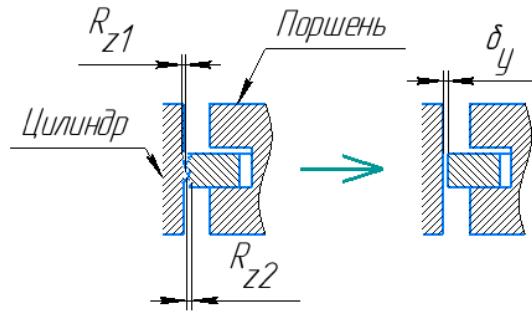


Рис. 1. к термину об условном зазоре  
Fig. 1. to the term of conditional clearance

где  $R_{z1, z2}$  – параметры шероховатости рабочих контактных поверхностей, мкм.

Схематически данный зазор пояснен на рис. 1.

В работе [1] условный зазор в поршневом уплотнении рекомендуют принимают на основании экспериментальных данных:

$$\delta_y = 5 \text{ мкм.}$$

В работе [5] условный зазор в поршневом уплотнении рекомендуют принимают на основании экспериментальных данных:

$$\delta_y = 20 \cdot D_u, \quad (8)$$

где  $D_u$  – диаметр цилиндра, м.

В работе [6] условный зазора в поршневом уплотнении рекомендуют принимают на основании экспериментальных данных:

$$\delta_y = 5 - 8 \text{ мкм.}$$

Эквивалентный зазор характеризует, некую, обобщенную (эквивалентную) величину зазора к которому приводятся все зазоры, через которые возможны утечки рабочей среды. Эквивалентный зазор можно представить в виде:

$$\delta_e = (\delta_p + \delta_t + \delta_m + \delta_{off} + \delta_{iz})z, \quad (9)$$

где  $\delta_p$  – радиальный зазор, кмк;  $\delta_t$  – торцевой зазор, мкм;  $\delta_m$  – монтажный зазор в замке, мкм;  $\delta_{off}$  – зазор при отклонении формы кольца от идеальной величины, мкм;  $\delta_{iz}$  – зазор в замке при неком износе уплотнения, мкм;  $z$  – количество уплотнений, шт.

Графическая интерпретация понятия эквивалентного зазора представлена на рис. 2.

Как видно, эквивалентный зазор наиболее широкое понятие, которое зависит не только от качества обработки двух поверхностей, но еще и от параметров рабочей среды (давление, температура), времени скольжения поршня, количества уплотнений и износа. Именно данный зазор необходимо применять при расчете уравнений (1, 2, 4, 5) и задавать его как функцию:

$$\delta_p = f(\Delta P, t),$$

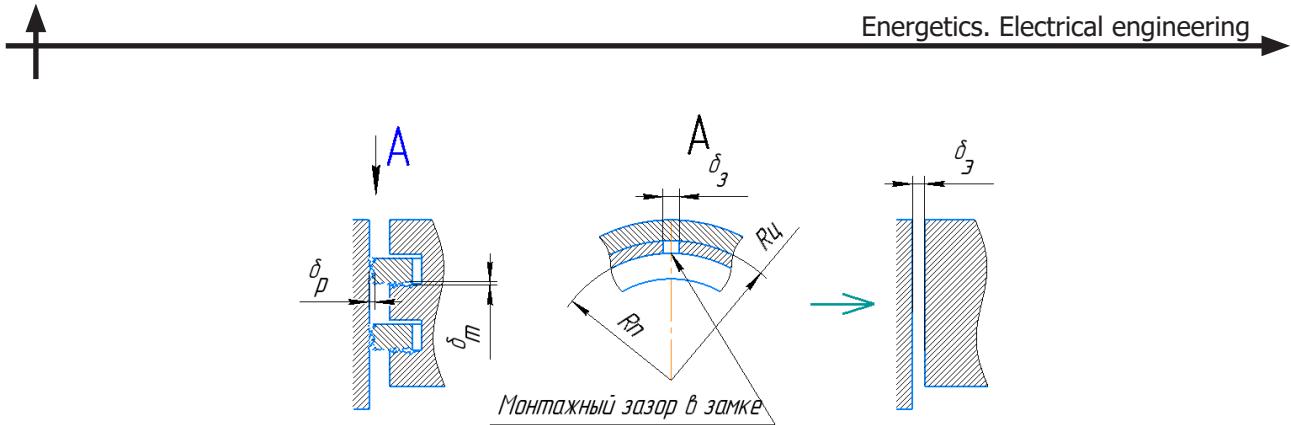


Рис. 2. Графическая интерпретация эквивалентного зазора

Fig. 2. Graphical interpretation of the equivalent gap

где  $\Delta P$  – перепад давления по поршню, Па;  $t$  – время работы рассматриваемого объекта, ч.

В существующей литературе [1–10] данных об эквивалентной площади (эквивалентном зазоре) для цилиндропоршневого уплотнения отсутствуют. Подобное понятие существует в теории клапанов [1], однако оно не применимо к цилиндропоршневому уплотнению из-за различия физического процесса контакта между соприкасающимися поверхностями. Соответственно, для определения данной величины был разработан экспериментальный стенд и методика расчета.

### Объект исследования

Объектом исследования в данной работе является величина эквивалентного зазора (площади) в цилиндропоршневом уплотнении тихоходной длинноходовой ступени [7, 8] при следующих параметрах: номинальный диаметр цилиндра – 50 мм, путь поршня – 500 мм, давление всасывания – 0,1 МПа, давление нагнетания – 12 МПа, время цикла – от 2 до 4 с. В качестве цилиндропоршневых уплотнений используются манжеты следующей геометрии: внешний диаметр – 50,8 мм, угол раскрытия – 115°, высота – 5,5 мм, радиальная толщина – 1 мм, материал – Ф4К15М5.

### Метод исследования

Экспериментальный стенд (рис. 3) представляет собой абсолютно герметичную камеру 1, в торце которой расположены датчики измерения избыточного давления 2 и термометр сопротивления 3 для фиксации давления и температуры сжимаемого газа, соответственно.

Полученные данные по температуре и давлению передаются на цифровой осциллограф 5. В герметичной камере находится наборный манжетный поршень (рис. 4). Отсутствие клапанной группы позволяет оценить утечки рабочей среды, именно, через манжетные цилиндропоршневые уплотнения, тем самым оценить их эффективность работы и определить эквивалентный зазор в уплотнении.

Экспериментальное исследование проводилось согласно пунктам, приведенным ниже:

- 1) Подключить датчики давления и температуры к осциллографу;
- 2) Зафиксировать начальное давление и температуру;
- 3) Установить одно манжетное уплотнение на наборный поршень;
- 4) Установить наборный поршень в рабочую камеру;
- 5) Вывод экспериментального стендна на режим, то есть гидроцилиндр приводит в движение наборный поршень, совершающий возвратно-поступательное движение со временем цикла 2...4 с (сжимается и расширяется газ в рабочей камере 2);
- 6) Зафиксировать полученное давление и температуру;
- 7) Внести результаты испытаний в протокол;
- 8) Установить два манжетных (далее количество уплотнений увеличивалось по возрастанию) уплотнения на наборный поршень и повторить пункты (4-7).



Рис. 3. Общий вид экспериментального стенда: 1 – Гидроцилиндр, 2 – Рабочая камера, 3 – Датчик давления, 4 – Датчик температуры, 5 – Цифровой осциллограф

Fig. 3. General view of the experimental stand: 1 – Hydraulic cylinder, 2 – Working chamber, 3 – Pressure sensor, 4 – Temperature sensor, 5 – Digital oscilloscope



Рис. 4. Наборный манжетный поршень с 12-ю манжетными уплотнениями

Fig. 4. Set cuff piston with 12 cuff seals

Методика расчета эквивалентного зазора состоит из следующих основных уравнений.  
В начале необходимо определить начальную масса газа в ступени по формуле:

$$m_h = \frac{P_1 V_1}{R T_h}, \quad (10)$$

где  $P_1$  – начальное давление газа, Па;  $V_1$  – начальный объем газа, м<sup>3</sup>;  $R$  – газовая постоянна, Дж/ кг·К;  $T_h$  – начальная температура газа, К.

Далее определяет конечную массу газа в ступени:

$$m_k = \frac{P_2 V_2}{R T_k}, \quad (11)$$

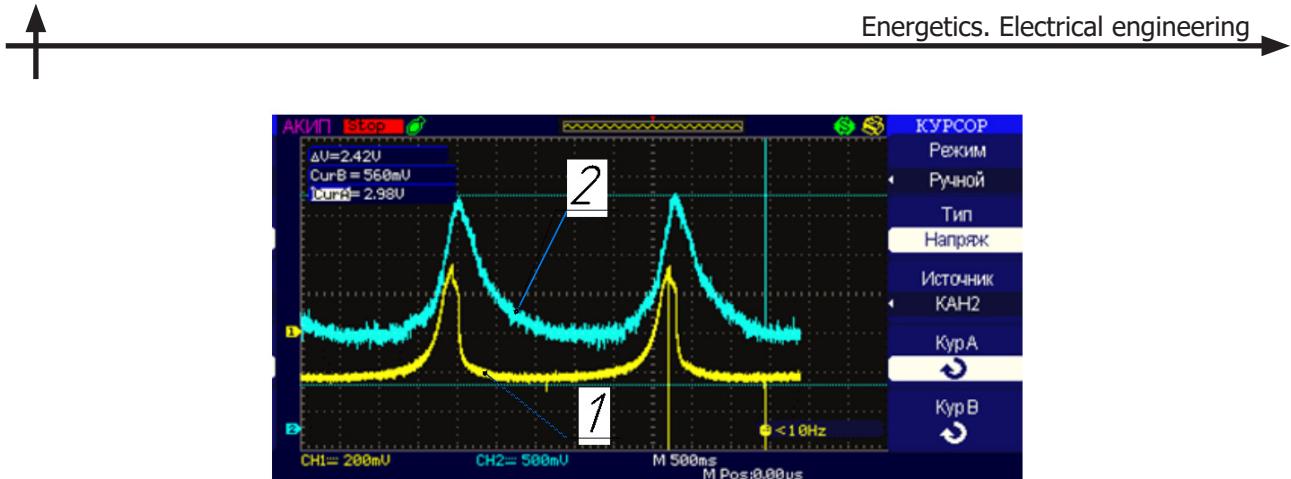


Рис. 5. Экспериментальные диаграммы: 1 – диаграмма давления, 2 – диаграмма температуры

Fig. 5. Experimental diagrams: 1 – pressure diagram, 2 – temperature diagram

где  $P_2$  – конечное давление газа, Па;  $V_2$  – конечный объем газа,  $\text{м}^3$ ;  $R$  – инивидуальная газовая постоянна, Дж/ кг·К;  $T_k$  – конечная температура газа, К.

Конечное давление и температуру определяем по экспериментальной осциллограмме, рис. 5.

Используя уравнение массового расхода (5), определяем эквивалентную площадь зазора:

$$\Phi = \frac{\Delta m}{\varepsilon_p \sqrt{\rho_1 (P_1 - P_2)}}. \quad (12)$$

Плотность газа рассчитывается по формуле:

$$\rho_1 = \frac{P_2}{R T_k}. \quad (13)$$

Коэффициент расширения определяем по формуле:

$$\varepsilon_p = 1 - 0,3 \frac{\Delta P_n}{P}, \quad (14)$$

где  $P$  – большее из значений давления до и после уплотнений, Па;  $\Delta P_n$  – разность давлений газа до и после уплотнения, Па.

Таким образом, зная периметр ( $P$ ) из формулы (6) определяем величину эквивалентной площади:

$$\delta_s = \frac{\Phi}{\Pi}, \quad (15)$$

где  $\Pi$  – периметр, м.

## Результаты

Полученные данные эквивалентного зазора в зависимости от перепада давлений на поршне представлены на рис. 6.

В качестве сравнения на рис. 7 представлена зависимость утечки гелия через манжетное уплотнение детандера от числа манжет [9–12]. Как видно из графика устанавливать больше 4 уплотнений не имеет смысла, так как относительная величина утечек кардинально не измениться.

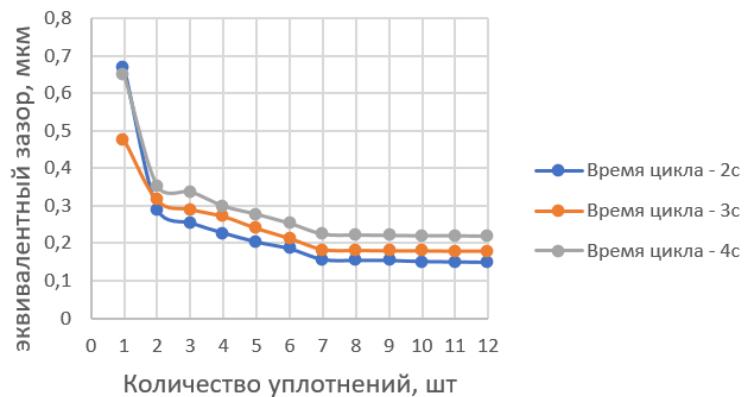


Рис. 6. Зависимость эквивалентного зазора от количества манжетных уплотнений

Fig. 6. Dependence of the equivalent gap on the number of cuff seals

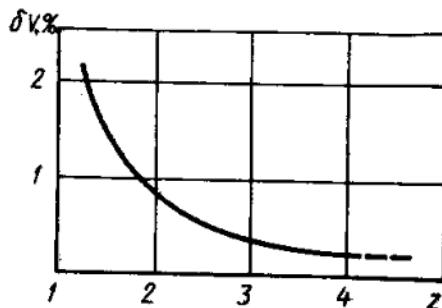


Рис. 7. Характер зависимости утечки гелия через поршневое уплотнение детандера от числа манжет:  
 $\delta V, \%$  – относительная величина утечки; z – количество манжет

Fig. 7. The nature of the dependence of helium leakage through the expander piston seal on the number of cuffs:  
 $\delta V, \%$  – the relative leakage value; z – the number of cuffs

Так как величина утечек напрямую влияет на достижение требуемого давления, то для наглядного восприятия, экспериментальные данные построены в виде кривых на рис. 8 в зависимости – разность давлении, воспринимаемой поршнем ( $\Delta P$ ) от времени рабочего цикла ( $t_u$ ).

Анализ кривых на рис. 8 показывает, что время рабочего цикла вносит существенное влияние на достижение требуемого давления. Как видно, при времени цикле 4 с, достичь перепада давления свыше  $\Delta P = 8$  МПа, на данный момент времени невозможно. Также отметим, что кривая 7–12 отображает осредненные показания, полученные при количестве уплотнений на поршне от 7 до 12 шт, так как их показания практически не отличались, то отдельные кривые не выносились. Проведенные экспериментальные исследования позволяют, в общем виде, рекомендовать следующее количество манжетных уплотнений в зависимости от воспринимаемой поршнем разности давлений (время цикла 2 с), рекомендации сведены в табл. 1. Также в табл. 1 приведены значения эквивалентного зазора для времени цикла 2 с и 4 с, соответственно.

Определим общую погрешность проведения эксперимента [13–15]. В данном случае общей погрешностью является приборная погрешность всех средств измерения участвующих в процессе снятия показаний.

Погрешность измерения мгновенной температуры при использовании бусинкового термистора имеет вид:

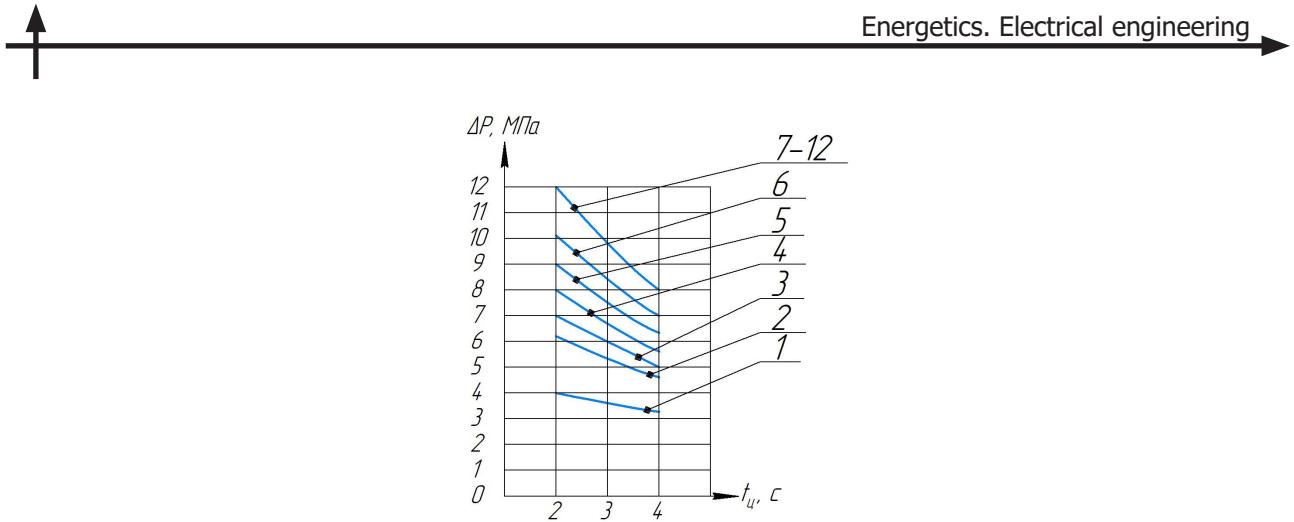


Рис. 8. График зависимости, воспринимаемой поршнем разности давлений от времени рабочего цикла:  
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7–12 – Количество уплотнений на поршне, соответственно

Fig. 8. Graph of the dependence of the pressure difference received by the piston on the operating cycle time:  
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7–12 – The number of seals on the piston, respectively

$$\delta_t = \sqrt{\delta_M^2 + \delta_t^2 + \delta_V^2 + \delta_F^2},$$

где  $\delta_M$  – паспортная погрешность мультиметра – 0,34 %;  $\delta_t$  – паспортная погрешность термометра – 0,1 %;  $\delta_V$  – паспортная погрешность вольтметра – 0,3 %;  $\delta_F$  – погрешность аппроксимации – 1,5 %.

Тогда, относительная погрешность бусинкового термистора составит:

$$\delta_t = \sqrt{0,34^2 + 0,1^2 + 0,3^2 + 1,5^2} = 1,57\%.$$

Определим приборную погрешность при тарировке датчика давления:

$$\delta_{dd} = \sqrt{\delta_M^2 + \delta_{mn}^2 + \delta_0^2},$$

где  $\delta_M$  – относительная погрешность датчика давления – 1,4 %;  $\delta_{mn}$  – относительная погрешность образцового манометра – 1 %;  $\delta_0$  – относительна погрешность осциллографа – 0,05 %.

Тогда, относительная погрешность датчика давления составит:

$$\delta_{dd} = \sqrt{1,4^2 + 1^2 + 0,05^2} = 1,72\%.$$

Общая погрешность эксперимента определяется по формуле:

$$\delta_\delta = \sqrt{\delta_{dd}^2 + \delta_t^2 + \delta_{t_s}^2} = \sqrt{1,72^2 + 1,57^2 + 2^2} = 3,07\%,$$

где  $\delta_{t_s}$  – относительная погрешность секундомера – 2 %.

### Выводы

В процессе проведения данного исследования была разработана унифицированная методика определения эквивалентного зазора в цилиндропоршневом уплотнении, которая может быть использована как для тихоходной длинноходовой ступени, так и для классических быстроходных компрессоров. Описан физический смысл и ключевые отличия терминов условного и эквива-

Таблица 1

**Количество уплотнений**
**Number of seals**

Table 1

| Перепад давления Р, МПа | Число манжет, шт               | Эквивалентный зазор, мкм            |
|-------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| До 1                    | 1 (2 и 4 секунды)              | 0,42 (2 секунды)<br>0,58 (4 секунд) |
| 1-1,6                   |                                |                                     |
| 1,6-2,5                 |                                |                                     |
| 2,5-4                   |                                |                                     |
| 4-6                     | 2 (2 секунды)<br>4 (4 секунды) | 0,29 (2 и 4 секунды)                |
| 6-7                     | 3 (2 секунды)<br>5 (4 секунды) | 0,25 (2 и 4 секунды)                |
| 7-8                     | 4 (2 секунды)<br>7 (2 секунды) | 0,22 (2 секунды)                    |
| 8-9                     | 5 (2 секунды)<br>7 (2 секунды) | 0,20 (2 секунды)                    |
| 9-10                    | 6 (2 секунды)<br>7 (2 секунды) | 0,18 (2 секунды)                    |
| 10-12                   | 7 (2 и 4 секунды)              | 0,15 (2 секунды)                    |

лентного зазора, и важность их адекватного применения. Как показали проведенные исследования величина зазора очень сильно зависит от времени цикла. При подборе количества уплотнений, помимо перепада давления, необходимо также учитывать и время цикла. При времени цикла – 4 с, максимальный перепад давления, воспринимаемый поршнем, не превышает 8 МПа.

Величина эквивалентного зазора варьируется от 0,5 до 1,5 мкм в зависимости от параметров рабочего газа, количества уплотнений и времени цикла. Выявлено, что в диапазоне давлений от 0,1 до 12 МПа при времени цикла от 2 до 4 с, устанавливать больше 7 манжетных уплотнений не целесообразно, так как величина эквивалентного зазора практически не изменяется, а сила трения возрастает.

**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ**

- [1] Очков А.А. Перспектива создания современных высоковакуумных механических насосов. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение, 2022, № 1 (140), с. 103–137. DOI: <https://doi.org/10.18698/0236-3941-2022-1-103-137>
- [2] Никитин О.Ф. Влияние давления на выходе из дросселирующего элемента на коэффициенты истечения // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2018. № 6. С. 125–138. DOI: [10.18698/0236-3941-2018-6-125-138](https://doi.org/10.18698/0236-3941-2018-6-125-138)
- [3] Френкель М.И. Поршневые компрессоры: теория, конструкции и основы проектирования. – 3-е издание, переработанное и дополненное. Л.: Машиностроение, 1969. С. 744.
- [4] Пронин В.А., Кованов А.В., Цвеотков В.А., Михайлова Е.Н., Калашникова Е.А. Оценка степени влияния фактора подвижности стенок щели при расчете величины протечек в рабочей части спирального компрессора. Часть 1 // Омский научный вестник. Сер. Авиационно-ракетное и энергетическое машиностроение. 2023. Т. 7, № 1. С. 9–17.



- [5] Исаев А.А., Райков А.А., Бурмистров А.В., Саликеев С.И. Исследование перетеканий в двухроторном вакуумном насосе типа Рутс с эллиптическо профилем роторов при молекулярно режиме течения газа. Известия высших учебных заведений. Машиностроение, 2023, № 4, с. 38–45. DOI: 10.18698/0536-1044-2023-4-38-45
- [6] Грэзин А.К., Зиновьев В.С. Микрокриогенная техника. М., «Машиностроение», 1977, 232 с.
- [7] Юша В.Л., Бусаров С.С. [и др]. Экспериментальное исследование рабочих процессов тихоходных длинноходовых бессмазочных поршневых компрессорных ступеней при высоких отношениях давления нагнетания к давлению всасывания // Омский научный вестник. Сер. Авиационно-ракетное и энергетическое машиностроение. 2018. Т. 2, № 2. С. 13–18.
- [8] Бусаров С.С., Гошля Р.Ю., Громов А.Ю., Недовенчаный А.В., Бусаров И.С., Титов Д.С. Математическое моделирование процессов теплообмена в рабочей камере тихоходной ступени поршневого компрессора// Компрессорная техника и пневматика. 2016. № 6. С. 6–10.
- [9] Архаров А.М. Криогенные поршневые детандеры / А.М. Архаров и др. – М.: Машиностроение, 1974. 240 с.
- [10] Дорофеев Е.А., Тегжанов А.Х.С., Щерба В.Е. Анализ безнасосных систем охлаждения поршневых компрессоров // Омский научный вестник. Сер. Авиационно-ракетное и энергетическое машиностроение. 2023. Т. 7, № 1. С. 32–39.
- [11] Nedovenchanyi A.V., Yusha V.L., Busarov S.S. Experimental evaluation of the efficiency of long-stroke, low speed reciprocating compressor stages in compression of different gases // Chemical and Petroleum Engineering. 2018. Vol. 54. P. 593–597. DOI: 10.1007/s10556-018-0520-1
- [12] Новиков И.И. Бессмазочные поршневые уплотнения в компрессорах / И.И. Новиков, В.П. Захаренко, Б.С. Ландо; под общ. ред. И.И. Новикова. – Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1981. – 238 с.: ил.
- [13] Yusha V.L., Busarov S.S., Gromov A.Yu. Assessment of the prospects of development of medium-pressure single-stage piston compressor units // Chemical and Petroleum Engineering. 2017. Vol. 53 (3). DOI: 10.1007/s10556-017-0362-2
- [14] Омран М., Жарковский А.А., Шур В.А., Свобода Д.Г. Методика проектирования и оптимизации лопастной системы радиально-осевой гидротурбины // Омский научный вестник. Сер. Авиационно-ракетное и энергетическое машиностроение. 2023. Т. 7, № 1. С. 47–54. <https://doi.org/10.25206/2588-0373-2023-7-1-47-54>
- [15] Юша В.Л., Громов А.Ю., Ушаков П.В. Анализ влияния температурных режимов поршневой длинноходовой компрессорной ступени на термодинамическую эффективность теплового насоса // Омский научный вестник. Сер. Авиационно-ракетное и энергетическое машиностроение. 2023. Т. 7, № 1. С. 18–25. <https://doi.org/10.25206/2588-0373-2023-7-1-18-25>

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**КОБЫЛЬСКИЙ Роман Эдуардович** – ассистент, Омский государственный технический университет, без степени.  
E-mail: roman.kobilsky@gmail.com  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5847-8152>

**БУСАРОВ Сергей Сергеевич** – доцент, Омский государственный технический университет, канд. техн. наук.  
E-mail: bssi1980@mail.ru

## REFERENCES

- [1] A.A. Ochkov, Perspektiva sozdaniya sovremennoy vysokovakuumny mekhanicheski nasosov. Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Mashinostroyeniye, 2022, № 1 (140), s. 103–137. DOI: <https://doi.org/10.18698/0236-3941-2022-1-103-137>
- [2] O.F. Nikitin, Vliyaniye davleniya na vykhode iz drosseliruyushchego elementa na koefitsiyenty istecheniya // Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Mashinostroyeniye. 2018. № 6. S. 125–138. DOI: 10.18698/0236-3941-2018-6-125-138
- [3] M.I. Frenkel, Porshnevyye kompressory: teoriya, konstruktsii i osnovy proyektirovaniya. — 3-ye izdaniye, pererabotannoye i dopolnennoye. L.: Mashinostroyeniye, 1969. S. 744.
- [4] V.A. Pronin, A.V. Kovanov, V.A. Tsveotkov, Ye.N. Mikhaylova, Ye.A. Kalashnikova, Otsenka stepeni vliyaniya faktora podvizhnosti stenok shcheli pri raschete velichiny protechek v rabochey chasti spiralnogo kompressora. Chast 1 // Omskiy nauchnyy vestnik. Ser. Aviatsionno-raketnoye i energeticheskoye mashinostroyeniye. 2023. T. 7, № 1. S. 9–17.
- [5] A.A. Isayev, A.A. Raykov, A.V. Burmistrov, S.I. Salikayev, Issledovaniye peretekaniy v dvukhrotornom vakuumnom nasose tipa Ruts s elepticheskoy profilem rotorov pri molekulyarno rezhime techeniya gaza. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Mashinostroyeniye, 2023, № 4, s. 38–45. DOI: 10.18698/0536-1044-2023-4-38-45
- [6] A.K. Grezin, V. S. Zinovyev, Mikrokriogennaya tekhnika. M., «Mashinostroyeniye», 1977, 232 s.
- [7] V.L. Yusha, S.S. Busarov [i dr], Eksperimentalnoye issledovaniye rabochikh protsessov tikhokhodnykh dlinnokhodovykh bessmazochnykh porshnevyykh kompressorov stupenei pri vysokikh otnosheniakh davleniya nagnetaniya k davleniyu vsasyvaniya // Omskiy nauchnyy vestnik. Ser. Aviatsionno-raketnoye i energeticheskoye mashinostroyeniye. 2018. T. 2, № 2. S. 13–18.
- [8] S.S. Busarov, R.Yu. Goshly, A.Yu. Gromov, A.V. Nedovenchany, I.S. Busarov, D.S. Titov, Matematicheskoye modelirovaniye protsessov teploobmena v rabochey kamere tikhokhodnoy stupeni porshnevogo kompressora// Kompressornaya tekhnika i pnevmatika. 2016. № 6. S. 6–10.
- [9] A.M. Arkharov, Kriogennyye porshnevyye detandery / A.M. Arkharov i dr. – M.: Mashinostroyeniye, 1974. 240 s.
- [10] Ye.A. Dorofeyev, A.Kh.S. Tegzhanov, V.Ye. Shcherba, Analiz beznasosnykh sistem okhlazhdeniya porshnevyykh kompressorov // Omskiy nauchnyy vestnik. Ser. Aviatsionno-raketnoye i energeticheskoye mashinostroyeniye. 2023. T. 7, № 1. S. 32–39.
- [11] A.V. Nedovenchanyi, V.L. Yusha, S.S. Busarov, Experimental evaluation of the efficiency of long-stroke, low speed reciprocating compressor stages in compression of different gases // Chemical and Petroleum Engineering. 2018. Vol. 54. R. 593–597. DOI: 10.1007/s10556-018-0520-1
- [12] I.I. Novikov, Bessmazochnyye porshnevyye uplotneniya v kompressorakh / I.I. Novikov, V.P. Zakharenko, B.S. Lando; pod obshch. red. I.I. Novikova. – L.: Mashinostroyeniye. Leningr. otd-niye, 1981. – 238 s.: il.
- [13] V.L. Yusha, S.S. Busarov, A.Yu. Gromov, Assessment of the prospects of development of medium-pressure single-stage piston compressor units // Chemical and Petroleum Engineering. 2017. Vol. 53 (3). DOI: 10.1007/s10556-017-0362-2
- [14] M. Omran, A.A. Zharkovskiy, V.A. Shchur, D.G. Svoboda, Metodika proyektirovaniya i optimizatsii lopastnoy sistemy radialno-osevoy gidroturbiny // Omskiy nauchnyy vestnik. Ser. Aviatsionno-raketnoye i energeticheskoye mashinostroyeniye. 2023. T. 7, № 1. S. 47–54. <https://doi.org/10.25206/2588-0373-2023-7-1-47-54>
- [15] V.L. Yusha, A.Yu. Gromov, P.V. Ushakov, Analiz vliyaniya temperaturnykh rezhimov porshnevoy dlinnokhodovoy kompressorov stupeni na termodynamicheskuyu effektivnost teplovogo nasosa // Omskiy nauchnyy vestnik. Ser. Aviatsionno-raketnoye i energeticheskoye mashinostroyeniye. 2023. T. 7, № 1. S. 18–25. <https://doi.org/10.25206/2588-0373-2023-7-1-18-25>

## INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Roman E. KOBILSKIY** – *Omsk State Technical University.*

E-mail: roman.kobilsky@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5847-8152>

**Sergey S. BUSAROV** – *Omsk State Technical University.*

E-mail: bssi1980@mail.ru

**Поступила: 27.06.2023; Одобрена: 12.08.2023; Принята: 14.08.2023.**

**Submitted: 27.06.2023; Approved: 12.08.2023; Accepted: 14.08.2023.**

Научная статья

УДК 537+519.6

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29403>



А.А. Сысоев<sup>1,2</sup>, Д.И. Иудин<sup>1,2</sup>, В.А. Раков<sup>3</sup>,  
А.А. Емельянов<sup>1</sup>, В.Ю. Климанов<sup>1</sup>, Н.В. Коровкин<sup>1,4</sup>✉

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики  
им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук (ИПФ РАН),  
г. Нижний Новгород, Россия;

<sup>2</sup> Приволжский исследовательский медицинский университет (ПИМУ),  
г. Нижний Новгород, Россия;

<sup>3</sup> Флоридский университет, Гейнсвилл, Соединенные Штаты;

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбГУ),  
Санкт-Петербург, Россия

✉ nikolay.korovkin@gmail.com

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИЛЬНОТОЧНЫХ АТМОСФЕРНЫХ РАЗРЯДОВ С УЧЕТОМ ТЕРМОДИНАМИКИ ПЛАЗМЕННЫХ КАНАЛОВ. Ч. 1. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

**Аннотация.** В работе представлен новый подход к моделированию сильноточных молниевых разрядов в атмосфере Земли, к которым можно отнести компактные внутриоблачные разряды и начальные импульсы пробоя. Модель обладает высоким пространственно-временным разрешением и учитывает асимметрию пороговых полей распространения положительных и отрицательных стримеров, эволюцию параметров разрядных каналов и возможность их одновременного роста и отмирания в различных частях разрядного дерева. Ключевой особенностью модели является учет термодинамики разрядных каналов. Это позволяет связать проводимость и радиус токонесущей части горячего лидерного канала с его температурой, что необходимо для воспроизведения характерных для сильноточных молниевых разрядов токов с амплитудами в десятки тысяч ампер. Работа представлена в двух частях. В данной статье описаны современные представления о сильноточных молниевых разрядах и приведено описание численной модели, позволяющей воспроизвести их эволюцию. Результаты моделирования и их подробный анализ, позволяющий сформулировать новый сценарий развития компактных внутриоблачных разрядов и начальных импульсов пробоя, будут представлены в следующей части исследования.

**Ключевые слова:** компактный внутриоблачный разряд, начальные импульсы пробоя, стримеры, лидеры, иерархические сети плазменных каналов, термодинамика разрядных каналов, численное моделирование.

**Благодарности:** Вклад Сысоева А.А., Иудина Д.И., Емельянова А.А. и Климанова В.Ю. в работу над данной статьей поддержан грантом Российского научного фонда, проект № 23-21-00057.

**Для цитирования:**

Сысоев А.А., Иудин Д.И., Раков В.А. и др. Численное моделирование сильноточных атмосферных разрядов с учетом термодинамики плазменных каналов. Ч. 1. Описание модели // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 4. С. 50–71. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29403>



A.A. Sysoev<sup>1,2</sup>, D.I. Iudin<sup>1,2</sup>, V.A. Rakov<sup>3</sup>,  
A.A. Emelyanov<sup>1</sup>, V.Yu. Klimashov<sup>1</sup>, N.V. Korovkin<sup>1,4</sup> ☐

<sup>1</sup> Federal research center A.V. Gaponov-Grekhov Institute  
of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences (IAP RAS),  
Nizhny Novgorod, Russia;

<sup>2</sup> Privilzhsky Research Medical University (PRMU),  
Nizhny Novgorod, Russia;

<sup>3</sup> University of Florida, Gainesville, United States;

<sup>4</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU),  
St. Petersburg, Russia

✉ nikolay.korovkin@gmail.com

## NUMERICAL SIMULATION OF HIGH-CURRENT ATMOSPHERIC DISCHARGES WITH CONSIDERATION OF PLASMA CHANNEL THERMODYNAMICS. PART 1. MODEL DESCRIPTION

*Abstract.* The paper presents a new approach to modeling high-current lightning discharges in the Earth's atmosphere, which include compact intracloud discharges and initial breakdown pulses. The model has high spatiotemporal resolution and takes into account the asymmetry between threshold propagation fields of positive and negative streamers, evolution of discharge channels parameters, and the possibility of their simultaneous growth and decay in different parts of discharge tree. The key feature of the model is consideration of discharge channel thermodynamics. This makes it possible to relate the conductivity and radius of the current-carrying part of a hot leader channel to its temperature, which is necessary for reproduction of the currents characteristic of high-current lightning discharges with amplitudes of tens of thousands of amperes. The work is presented in two parts. This article is the first part, which describes modern ideas about high-current lightning discharges and presents a numerical model that is able to reproduce their evolution. Simulation results and their detailed analysis, which allows us to formulate a new development scenario for compact intracloud discharges and initial breakdown pulses, will be presented in the second part of the study.

*Keywords:* compact intracloud discharge, initial breakdown pulses, streamers, leaders, hierarchical networks of plasma channels, discharge channel thermodynamics, numerical simulation.

*Acknowledgements:* Contribution of Sysoev A.A., Iudin D.I., Emelyanov A.A. and Klimashov V.Yu. to the work on this article was supported by a grant from the Russian Science Foundation, project No. 23-21-00057.

*Citation:*

A.A. Sysoev, D.I. Iudin, V.A. Rakov et al., Numerical simulation of high-current atmospheric discharges with consideration of plasma channel thermodynamics. Part 1. Model description, Global Energy, 29 (04) (2023) 50–71, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29403>

**Введение.** Объектами исследования данной работы являются компактные внутриоблачные разряды (КВР, в англоязычной литературе встречаются термины “compact intracloud discharge (CID)”, “narrow bipolar event (NBE)” и “narrow bipolar pulse (NBP)”) и начальные импульсы пробоя (НИП, в англоязычной литературе “initial breakdown pulses (IBPs)” или “preliminary breakdown pulses”), привлекающие повышенное внимание благодаря своим импульсным токам с амплитудами в десятки тысяч ампер.



КВР был открыт Дэвидом Ле Вайном в 1980 году [1], где он описан как изолированный во времени и пространстве разряд с протяжённостью от 100 м до 1 км. КВР является самым мощным (на порядок большим, чем у «обычной» молнии) в природе источником ВЧ-ОВЧ излучения (3–300 МГц). КВР обычно возникают на высотах более 10 км [2–7]. Те из них, что образуются между основным положительным и основным отрицательным слоями заряда и переносят вверх отрицательный заряд, называются нижними в отличие от верхних, перекрывающих промежуток между основным положительным и верхним (экранирующим) отрицательным слоями заряда и переносящих вверх положительный заряд. КВР характеризуется биполярным импульсом электрического поля излучения с длительностью 10–30 мкс и амплитудой ~10–20 В/м на расстоянии 100 км от источника [3, 8, 9], сравнимой или даже большей, чем у импульса излучения, порождаемого током возвратного удара. Несмотря на преобладание гладкой биполярной формы, осцилограммы электрического поля КВР могут иметь более сложный вид (авторы работ [10] и [3, 11] выделяют 11 и 4 типов осцилограмм соответственно). Отличительной особенностью КВР является то, что всплеск его тока с длительностью микросекундного масштаба и амплитудой в нескольких десятков тысяч ампер (в редких случаях до 150–200 кА) возникает внезапно, без каких-либо инструментально измеряемых предшествующих ему сигналов. Кроме того, совершенно не понятно, каким образом внутри грозового облака за очень малое время развития КВР происходит разделение порядка 0,5–1 Кл электрического заряда. Поэтому неудивительно, что вопрос о механизме развития КВР занимает четвёртое место в приведённом в [12] списке десяти наиболее актуальных вопросов физики молний. Параметры КВР многократно измерялись и могут быть найдены, например, в работах [3, 5, 7–11, 13]. КВР были промоделированы в [14–21].

Существует два основных сценария формирования КВР. В первом он рассматривается как чисто стримерный пробой (гигантская лавина стримеров), развивающийся без формирования лидерного канала. Данная идея возникла благодаря радиоинтерферометрическим наблюдениям [22, 23]. В них было зарегистрировано распространение в облаке источников излучения, происходящее со скоростями  $10^7$ – $10^8$  м/с, которые были приписаны стримерным разрядам. Для обозначения этих событий были введены понятия быстрого положительного и быстрого отрицательного пробоев (от англ. «fast positive/negative breakdown»). Позднее появилось несколько работ, посвященных численному моделированию быстрого стримерного пробоя [19–21]. В данных моделях высокая скорость стримеров поддерживалась благодаря большим значениям напряженности электрического поля на плоском фронте лавины. Действительно, модель [24] предсказывает, что скорости положительных и отрицательных стримеров могут достигать значений порядка  $10^7$  м/с при напряженности электрического поля на уровне 1,5–2 МВ/м. Еще одним аргументом в пользу чисто стримерной природы КВР является анализ спектра его излучения [25], который показал присутствие «стримерных» линий на длине волны 337 нм при практически полном отсутствии «лидерных» линий на длине волны 777,4 нм. Однако остается непонятным, за счет чего плоский фронт стримерной лавины может сохранять устойчивость и почему при столь больших локальных напряженностях электрического поля не происходит формирование горячего лидерного канала. Так, авторы [6] со ссылкой на эксперименты [26, 27] отмечают: “However, it is difficult to imagine that a large streamer formation can remain essentially homogeneous during its lifetime of the order of 10  $\mu$ s or so. Indeed, hot channel segments are likely to be created inside the streamer formation via the thermal ionizational instability ... and redistribution of current within the overall streamer structure due to interaction of streamer branches with each other” (Однако сложно представить, что большое стримерное образование может сохранять однородность на временах жизни порядка 10 мкс. Действительно, горячие лидерные сегменты скорее всего будут возникать внутри стримерного образования в результате развития ионизационно-перегревной неустойчивости ... и перераспределения токов внутри стримерной структуры вследствие взаимодействия стримерных ветвей”). К тому же, в исследовании [28] было показано, что аномально большие скорости быстрого стри-



мерного пробоя могут быть не реальной скоростью движения фронта разряда, а артефактом применяемой методики обработки радиоинтерферометрических данных.

Альтернативная гипотеза состоит в том, что импульс тока КВР, отвечающий за характерное низкочастотное излучение, протекает по хорошо проводящему лидерному каналу [14, 15, 29]. При этом многократные отражения волн тока от границ канала приводят к формированию мощных стримерных вспышек, которые являются источником наблюдаемого ОВЧ излучения. Одним из преимуществ данного подхода является то, что отражение волн тока от концов проводящего канала естественным образом объясняет наблюдаемые в большинстве случаев осцилляции в хвосте импульса излучения КВР (см. [7] и ссылки там).

Другим мало изученным примером сильноточного молниевого разряда являются начальные импульсы пробоя, как правило предшествующие инициации ступенчатого отрицательного лидера «классической» молнии [30]. Для НИП, предшествующих разрядам типа облако-земля и внутриоблачным молниям, характерны высоты порядка 5–7 и 8–10 км соответственно [31]. Нижний и верхний диапазоны соответствуют границам между основным отрицательным и нижним положительным (зона формирования отрицательных разрядов типа облако-земля) и между основными отрицательным и положительным (зона формирования внутриоблачных разрядов) слоями заряда [32]. НИП являются сериями биполярных импульсов электрического поля длительностью 20–40 мкс. Полная серия, содержащая около 10 импульсов, разделенных интервалами в десятки – сотни микросекунд, длится в среднем 1–3 мс. Спустя порядка 30 мс от первого импульса НИП, переходящего в исходящий отрицательный лидер, происходит возвратный удар. Наиболее интересной особенностью НИП является необычайно большие амплитуды всплесков производимого ими излучения (около 1 В/м на расстоянии 100 км от источника [31, 33]), для генерации которых необходимы импульсные токи сопоставимые по величине или даже большие, чем токи молний типа облако-земля на стадии возвратного удара. Токи НИП и переносимый в каждом импульсе заряд по порядку величины близки к таковым у КВР. Однако для НИП форма импульсов электрического поля обычно осложняется дополнительными микросекундными всплесками, как бы наложенными поверх основного сигнала, и поэтому оказывается более изрезанной [34]. Среди недавних работ, посвященных наблюдению НИП, можно выделить [31, 33, 35–41]. НИП были промоделированы в [16, 34, 42].

Начальные импульсы пробоя принято ассоциировать с гипертрофированными ступенями так называемого начального отрицательного лидера (от англ. «initial negative leader») [38–41]. Используется прямая аналогия с механизмом распространения отрицательного лидера с той лишь разницей, что для объяснения наблюдаемых амплитуд тока НИП требуются ступени длиной в несколько сотен метров [16, 40, 41]. Данная точка зрения подкрепляется тем, что каждый импульс серии сопровождается оптически видимой вспышкой света [43–45] (как и в случае образования ступени отрицательного лидера [46, 47]), а сама серия начальных импульсов обычно завершается формированием исходящего отрицательного ступенчатого лидера. Стоит, однако, иметь в виду, что «обычные» ступени отрицательного лидера, оптически наблюдаемые вблизи земли, характеризуются длиной порядка 10 м, межступенчатыми интервалами порядка 10 мкс (см. [48] и ссылки там) и пиковыми токами в районе нескольких тысяч ампер [49]. Поэтому любой адекватный механизм формирования НИП должен объяснять столь радикальные отличия.

Происхождение токов КВР и НИП, пиковые значения которых достигают десятков и даже сотен тысяч ампер, на настоящий момент является предметом исследований. Для сравнения, ток в канале исходящего лидера молнии составляет порядка 100–200 А [30, таблица 1.1]. После контакта лидера молнии с землей формируется импульс тока возвратного удара с типичной амплитудой порядка 30 кА и длительностью в районе 70–80 мкс [30, таблица 1.1]. Он обеспечивает разрядку чехла заряда, окружающего многокилометровый лидерный канал, который формируется в течение единиц – десятков миллисекунд. В случае КВР и НИП ничего подобного быть не может.

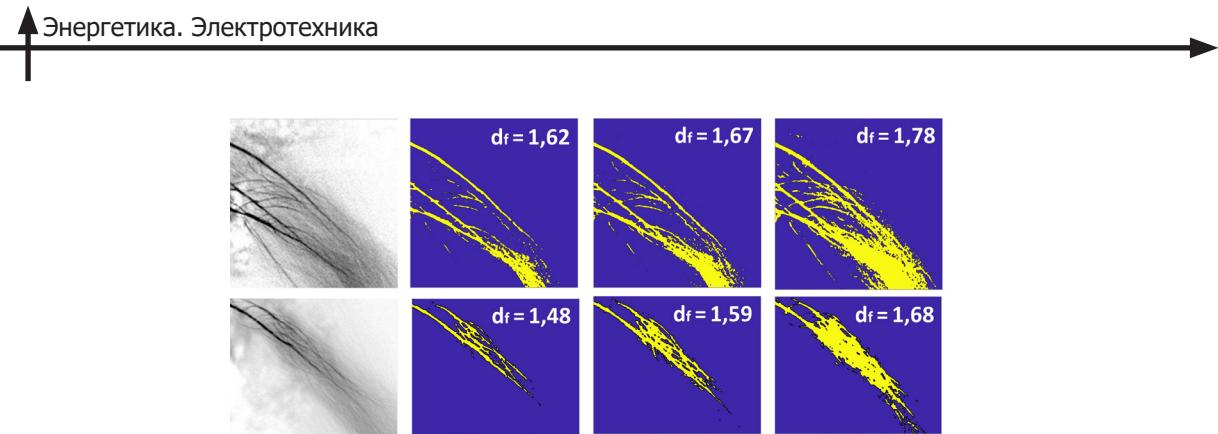


Рис. 1. Оценка фрактальной размерности необычных плазменных образований по данным рис. 2(а) и 5(с) из эксперимента [26]. Двуцветные панели получены при различных пороговых яркостях пикселей.

Подписанные на них фрактальные размерности рассчитаны box-counting методом. Реальная (трехмерная) фрактальная размерность может превышать двумерную не более, чем на единицу

Fig. 1. Estimation of the fractal dimension of unusual plasma formations according to the data in Figs. 2(a) and 5(c) from the experiment [26]. Bicolor panels were obtained at different threshold brightness of pixels. Specified fractal dimensions are calculated via the box-counting method. Real (three-dimensional) fractal dimension can exceed the two-dimensional one by no more than unity

КВР является изолированным событием с наблюдаемой длительностью не более 30 мкс, появлению которого не предшествует сколь-нибудь заметная разрядная активность, а НИП образуются в ограниченном объеме облака (оцененном в [41] как  $100^3 \text{ м}^3$ ) ещё до появления ступенчатого отрицательного лидера. Данные обстоятельства указывают на наличие какого-то альтернативного механизма, который способен обеспечить эффективный сбор внутриоблачного заряда за очень малый промежуток времени.

Дополнительный интерес к КВР и НИП обусловлен тем, что их эволюция тесно связана с процессом инициации молнии, который считается самой интригующей из нерешенных проблем атмосферного электричества [12]. Хотя КВР является изолированным разрядом, не исключено, что в редких случаях он может предшествовать появлению «классической» молнии (см. [5] и ссылки там). Серия НИП обычно предшествует появлению молниевого разряда [30]. Кроме того, формирование токовых систем КВР и НИП, которое, как принято считать, не является следствием предшествующей разрядной активности, само по себе относится к процессу инициации молнии.

### Концептуальная основа предлагаемой модели

Недавно появились новые сценарии формирования молниевых разрядов [50–52]. В них активно обсуждается эксперимент с искусственным облаком заряженного водного аэрозоля [26], в котором были обнаружены так называемые необычные плазменные образования (от англ. «unusual plasma formations»). Они представляют собой ранее неизвестную форму атмосферного разряда, «вызревающую» в рамках объемной стримерной сети в виде проводящих кластеров сложной формы, включающих в себя каналы с различными температурами (проводимостями). Наиболее горячие фрагменты необычных плазменных образований, формирующиеся в местах слияния токов множества стримеров, способны эффективно поляризоваться и удлиняться во внешнем электрическом поле, формируя лидерный канал за счет концентрации собранной с достаточно большого объема электростатической энергии в малой области пространства. Широкий разброс параметров необычных плазменных образований, варьирующихся от стримерных до лидерных, позволяет классифицировать их как переходное звено в цепи процессов инициации молнии. Важно отметить, что доля горячих хорошо проводящих каналов необычных плазменных образований относительно мала. На это указывает небольшая фрактальная размерность их структуры, вложенной в объемную стримерную сеть, фрактальная размерность которой близка к тройке (см. рис. 1).



Концепция объемной иерархической сети плазменных каналов, развивающейся внутри грозового облака, оказалась чрезвычайно удобной с точки зрения возможности сбора большого количества внутриоблачного заряда за короткий промежуток времени. Действительно, такая сеть, занимающая относительно большой объем (порядка  $1 \text{ км}^3$  по оценкам [52]) внутри грозового облака, обладает большой электрической емкостью [17]. А наличие многочисленных параллельно развивающихся проводящих каналов способно обеспечить большой совокупный ток. Если на стадии возвратного удара молнии происходит разрядка чехла заряда радиусом в единицы – десятки метров, охватывающего многокилометровый лидерный канал, то в случае внутриоблачной сети заряд переносится на меньшую высоту, но через гораздо большую площадь. В сценарии [52] принципиально важным фактором, запускающим формирование плазменной сети каналов, являются высокоэнергичные космические частицы (широкие атмосферные ливни). В работе [50] фундаментом инициации молний является коллективная динамика заряженных гидрометеоров, участвующих в турбулентном движении и создающих сильно неоднородное распределение напряженности электрического поля, что также является необходимым элементом сценария [52]. Это приводит к возникновению в грозовом облаке сначала областей повышенной ионной проводимости, а затем и стримерных разрядов [50, 51, 53].

Предлагаемая в данной работе модель развивает сценарий инициации молний [50, 51] для случая КВР и НИП. Она воспроизводит эволюцию объемной сети параллельно развивающихся низкотемпературных плазменных каналов, в рамках которой формируется хорошо проводящий лидерный каркас, стягивающий на себя токи системы. При этом воспроизведение токов КВР и НИП становится возможным благодаря учету термодинамики разрядных каналов, которая определяет транспортные свойства лидерных фрагментов сети. Результаты моделирования позволяют сформулировать новый механизм эволюции сильноточных молниевых разрядов, что важно как для лучшего понимания проблемы инициации молний, так и для совершенствования методов молниезащиты.

### Описание модели

Область моделирования представляет собой прямоугольный параллелепипед, центр которого расположен на высоте 16,15 км над землей. В него вложена простая кубическая решетка с длиной ребра  $a$ , равной 8 м, узлы которой служат опорными точками роста разрядных каналов. Вертикальный профиль внутриоблачного электрического поля представляет собой электростатический аналог потенциальной ямы «глубиной» 146 кВ/м и «шириной» около 600 м. Подобное распределение внутриоблачного потенциала может существовать между двумя слоями заряда с хорошо очерченными границами, которые можно сравнить с пластинами огромного облачного конденсатора. Для рассматриваемой высоты это могут быть основной положительный слой заряда снизу и экранирующий отрицательный сверху. Смена направления вектора напряжённости фонового электрического поля на краях данной области ограничивает зону существования разряда, определяя его компактность. Предполагается, что затравочные положительные стримеры возникают внутри области моделирования в результате локальных флуктуаций электрического поля, происхождение которых обосновано в исследованиях [50, 51, 53].

Алгоритм предлагаемой модели основан на принципах работы [54], в которой была представлена продвинутая стохастическая модель молний. Среди её прогрессивных особенностей можно отметить учёт эволюции параметров (продольное электрическое поле, проводимость, ток) разрядных каналов и возможность их одновременного роста и отмирания в различных частях разрядного дерева, а также самосогласованную динамику изменения структуры разряда и пространственного распределения электрического поля. В дополнение к [54], настоящая модель обладает высоким пространственно-временным разрешением и учитывает асимметрию пороговых полей распространения положительных и отрицательных стримеров. Она также включает в себя блок,



отвечающий за эволюцию температуры разрядных каналов и зависящих от неё параметров, что позволяет воспроизвести текущие по разрядным каналам токи амплитудой до десятков тысяч ампер. Основные положения модели описаны ниже.

Электрический потенциал  $\varphi$ , создаваемый внутриоблачным электрическим полем  $\mathbf{E}_a$  и зарядами, расположенными в узлах пространственной решетки, вычисляется как решение уравнения Пуассона. Потенциал в узле решетки с радиус-вектором  $\mathbf{r}$  может быть найден как

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \sum_{\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}} \frac{q_{\mathbf{r}'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{q_r}{a/2} \right) + \varphi_a, \quad (1)$$

где  $q_r$  и  $q_{\mathbf{r}'}$  – заряды, расположенные в узлах решетки с радиус-векторами  $\mathbf{r}'$  (рассматриваемая точка) и  $\mathbf{r}'$  (точка-источник) соответственно,  $\varphi_a$  – потенциал, создаваемый вертикально направленным внутриоблачным полем  $\mathbf{E}_a$ ,  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \Phi/\text{м}$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $a$  – шаг пространственной решетки. В формуле (1) суммирование проводится по всем узлам решетки, кроме того, в котором вычисляется потенциал. Собственный потенциал узла оценивается как отношение расположенного в нем заряда к половине шага пространственной решетки  $a/2 = 4$  м, который ассоциируется с характерным масштабом распределения заряда вокруг соответствующего узла. Подобный способ решения проблемы сингулярности широко используется в численных методах [55]. В силу удаленности от поверхности земли, в расчетах не учитывается вклад отраженных в ней зарядов.

Напряженность электрического поля  $E_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'}$  между парой узлов пространственной решетки с радиус-векторами  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$  вычисляется как

$$E_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} = \frac{(\varphi(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r}'))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2)$$

Знак поля в формуле (2) отвечает за направление переноса заряда и соответствует знаку проекции вектора  $E_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'}$  на направление разности  $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$ .

Базовым элементом модели является разрядный канал, который в зависимости от текущей температуры может быть стримерным или лидерным. Каждый канал соединяет пару соседних узлов простой кубической решётки. Приращение канала с образованием новой связи является вероятностным процессом. Соответствующая вероятность зависит от локального значения напряженности электрического поля  $E_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'}$  между парой соседних узлов пространственной решётки с радиус-векторами  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$  и может быть найдена по формуле Вейбулла (см. рис. 2):

$$P(E_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'}) = 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{|E_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'}| - E_{\text{pth}}^{\pm}}{E_{\text{ith}}} \right)^2 \right\}, \quad \begin{array}{ll} \text{если } |E_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'}| \geq E_{\text{pth}}^{\pm}; \\ 0, \quad \text{если } |E_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'}| < E_{\text{pth}}^{\pm}, \end{array} \quad (3)$$

где  $E_{\text{pth}}^{\pm}$  – пороговое поле поддержания роста положительных и отрицательных стримеров,  $E_{\text{ith}}$  – нормировочное поле, которое можно ассоциировать с порогом инициации стримеров. В соответствии с хорошо известной асимметрией полярностей [56],  $E_{\text{pth}}^- \approx 2E_{\text{pth}}^+$ , поэтому положительные стримеры всегда появляются до отрицательных и растут более интенсивно, по крайней мере на начальном этапе развития разряда. Принято считать, что пороги  $E_{\text{pth}}^+$  и  $E_{\text{pth}}^-$  составляют 5 и 10 кВ/(см·атм) соответственно [56]. Однако известно, что они растут с увеличением абсолютной влажности воздуха (см. [57, 58] и ссылки там), сложным образом зависят от давления (см.,

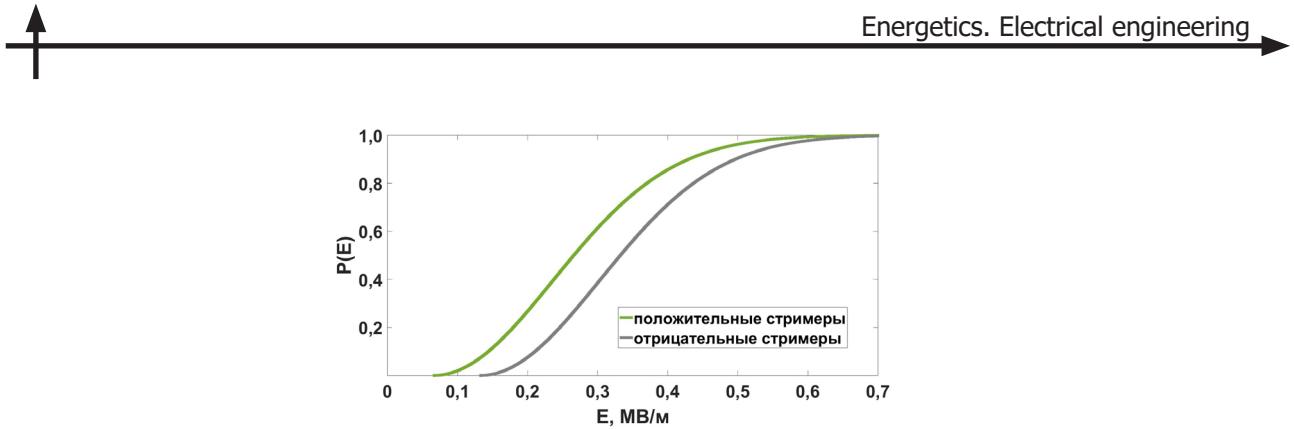


Рис. 2. Зависимость вероятности роста (3) положительных и отрицательных стримеров от напряженности электрического поля (2) между парой соседних узлов пространственной решетки

Fig. 2. Dependence (3) of the probability of positive and negative streamers growth on electric field strength (2) between a pair of adjacent spatial grid nodes

например, [59, 60]) и существенно снижаются при наличии в воздухе переохлажденных водяных паров [61] и гидрометеоров [62].

Модель также учитывает возможность отмирания каналов. Если периферийная связь по истечении одного временного шага модели не испускает из своей вершины новых связей, она удаляется. При этом перенесенный по ней заряд остается «вморооженным» в узел пространственной решетки, внося вклад в заряд чехла лидера.

Одной из важных особенностей модели является учет возможности образования петель внутри разрядной структуры. Это важно для корректного моделирования трехмерной плазменной сети, в рамках которой токи одновременно текут по множеству параллельных каналов. В некоторых ситуациях такой подход может обеспечить большой суммарный ток, протекающий по пучку каналов с относительно малой проводимостью.

Основной новизной данной модели является учет термодинамики разрядных каналов. Для каждой связи, начиная с момента ее появления, решается уравнение теплопроводности

$$-\operatorname{div}(k_T \nabla T) + \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \sigma E^2 - \varepsilon_{\text{rad}}, \quad (4)$$

правая часть которого включает источник в виде джоулева нагрева  $\sigma E^2$  и сток в виде потерь на излучение  $\varepsilon_{\text{rad}}$ . Уравнение (4) решается в приближении постоянного давления:

$$p = \frac{\rho R T Z}{M_0} = \text{const}, \quad (5)$$

где  $R = 8.31 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$  – универсальная газовая постоянная,  $M_0 = 29 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$  – молярная масса воздуха,  $Z = M_0/M$  – сжимаемость газа, отражающая уменьшение его молярной массы  $M$  с ростом температуры. Все входящие в (4) и (5) термодинамические величины являются функциями давления и температуры воздуха. Соответствующие зависимости для коэффициента теплопроводности  $k_T$ , молярной теплоемкости при постоянном давлении  $c_p$  и сжимаемости  $Z$  были взяты из источников [63, 64], [64, 65] и [63, 64] соответственно. Зависящая от температуры плотность воздуха  $\rho$  вычислялась из формулы (5). Радиационные потери температуры канала  $\varepsilon_{\text{rad}}$  соответствуют случаю оптически тонкой плазмы в работе [66]. Поскольку исходные данные для радиационных потерь соответствуют энергии, излучаемой единичным объемом в единицу телесного угла, при подстановке в выражение (4) их необходимо умножить на  $4\pi$  стерадиан. В рамках радиально-симметричного приближения структуры канала уравнение (4) можно переписать в виде



$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho c_p} \left( \frac{k_T}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial k_T}{\partial T} \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)^2 + k_T \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \sigma E^2 - \epsilon_{rad} \right). \quad (6)$$

Поскольку в рамках модели одновременно может присутствовать несколько десятков тысяч разрядных каналов, строгое решение уравнения теплопроводности для каждого из них в  $r-t$  пространстве не представляется возможным. Вместо этого используется упрощение, предполагающее постоянство функционального профиля радиального распределения температуры канала:

$$T(r) = T_a + (T_m - T_a) e^{-(r/r_T)^2}, \quad (7)$$

где  $T_m$  – максимальное значение температуры на оси канала,  $T_a$  – температура окружающего воздуха,  $r_T$  – термический радиус канала. При таком предположении достаточно решать уравнение (6) в одной единственной точке  $(r_{eff}, T_{eff})$ , усредняя его по радиусу от нуля до некоего радиуса отсечки  $r_{cutoff}$ . В данной работе в качестве  $r_{cutoff}$  используется расстояние от оси, на котором температура канала падает вдвое по сравнению с максимальным значением  $T_m$ . Эффективная температура  $T_{eff}$ , отвечающая радиусу  $r_{eff}$ , находится интегрированием:

$$T_{eff} = T_a + (T_m - T_a) \frac{\int_0^{r_{cutoff}} e^{-(r/r_T)^2} dr}{r_{cutoff}} = T_a + (T_m - T_a) \frac{\sqrt{\pi} \cdot \operatorname{erf}(r_{cutoff}/r_T) r_T}{2 r_{cutoff}}, \quad (8)$$

где  $\operatorname{erf}(x)$  – функция ошибок.

На момент возникновения стримерного канала, который в данной работе ассоциируется с пучком односторонних стримеров, ему присваивается начальное значение осевой температуры  $T_m$ , которое на 100 К превышает температуру окружающего воздуха  $T_a = 217$  К. Если температура на оси канала превышает условный порог  $T_c = 5000$  К, соответствующий диапазону температур стримерно-лидерного перехода [67], он становится лидерным.

По каждому разрядному каналу протекают токи выравнивания потенциалов, которые описываются законом Ома (здесь и далее индексы, относящиеся к соединяемым связью узлам, опущены):

$$I = \sigma \pi r_c^2 E, \quad (9)$$

где  $\sigma$  и  $r_c$  – проводимость и радиус токового канала,  $E$  – напряжённость продольного электрического поля в канале. Для холодных стримерных каналов радиус  $r_c$  полагается постоянным, а динамика проводимости описывается полуэмпирическим соотношением

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = (\eta E^2 - \beta) \sigma, \quad (10)$$

которое отражает борьбу джоулева энерговыделения (параметр  $\eta$ ) с диссипацией (параметр  $\beta$ ), причём изначально стримерный канал обладает пренебрежимо малой проводимостью  $\sigma_0$ .

Для горячих лидерных каналов, плазму которых можно считать равновесной, параметры  $\sigma$  и  $r_c$  полагаются функциями температуры  $T$  (см. рис. 3). В данной работе используется приближение, сформулированное в пункте 2.5.2 монографии [67], опирающееся на резкую зависимость равновесной проводимости от температуры плазмы (в данной работе использованы формулы из источника [68]). Оно заключается в замене реального радиального профиля проводимости «ступенькой», описывающей резкий переход от максимального (осевого) значения к нулю. Шири-

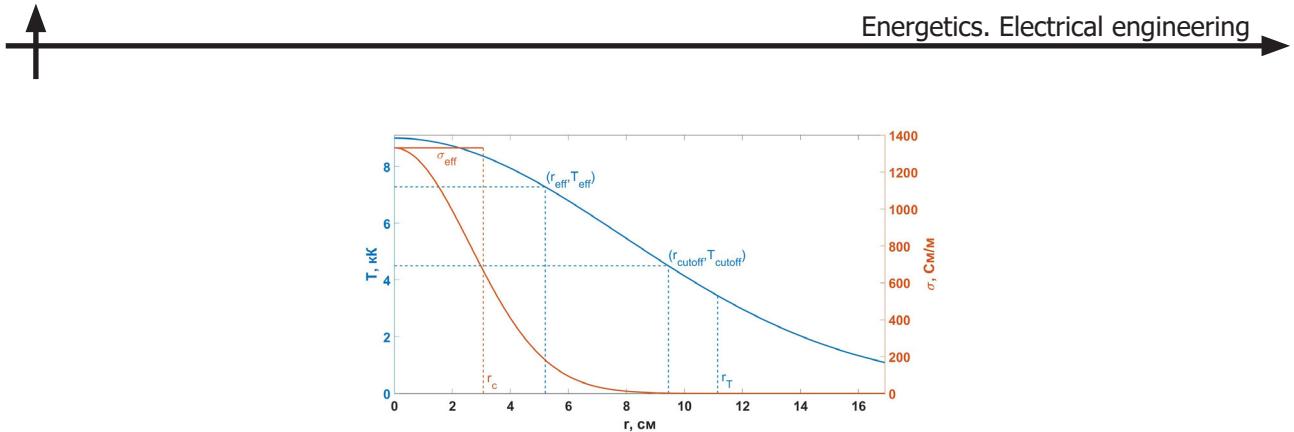


Рис. 3. Иллюстрация связи между температурой, проводимостью и токовым радиусом лидерного канала  
Fig. 3. Illustration of the relationship between temperature, conductivity, and current-carrying radius of the leader channel

ну данной «ступеньки», соответствующую расстоянию от оси канала, на котором проводимость падает вдвое, можно рассматривать как эффективный радиус токового канала. Таким образом, ток лидерного канала полностью определяется текущими значениями его температуры и напряженности продольного электрического поля. В целях соблюдения условия непрерывности радиуса токового канала стримеров, независимо от их температуры, считается равным минимальному (начальному) радиусу лидера, который соответствует граничной температуре  $T_c$ . При этом проводимость стримерного канала ограничена сверху значением минимальной (стартовой) проводимости лидера, соответствующей той же температуре  $T_c$  и равной 5,3 См/м.

В модели присутствует два различных шага по времени. Первый (больший) относится к изменениям структуры разряда, которые включают появление новых каналов и отмирание уже существующих. Он вычисляется как

$$\tau = \frac{L}{\max(V_{\text{str}}^+, V_{\text{str}}^-)}, \quad (11)$$

где  $L = (8 + 12\sqrt{2} + 8\sqrt{3})a/26 \approx 12$  м – средневзвешенная по всем возможным направлениям роста длина связи,  $V_{\text{str}}^+$  и  $V_{\text{str}}^-$  – скорости роста положительных и отрицательных стримеров, усредненные по всем каналам, появившимся за время итерации модели  $\tau$ . Скорости роста положительных и отрицательных стримеров являются функциями напряженности электрического поля (2) между узлами пространственной решетки, которые соединяются новообразованным каналом. Связь между скоростью роста стримеров и электрическим полем соответствует данным рис. 4(b) работы [24]. Такой подход обеспечивает согласование скорости изменения структуры разряда с текущим значением напряженности электрического поля на его фронте. Второй (малый) временной шаг используется для расчета переноса заряда между узлами разрядной структуры и пересчета динамических параметров каналов. В целях обеспечения устойчивости счета он подстраивается под текущее значение максимальной проводимости каналов, уменьшаясь с ростом последней.

Основные параметры модели собраны в табл. 1. Заметим, что на рассматриваемой высоте давление воздуха равно 0,1 атм, а концентрация молекул составляет 13,3% от приземного значения. Поэтому, в соответствии с законами подобия, все характерные размеры должны быть примерно на порядок больше, а все характерные поля – примерно на порядок меньше, чем эквивалентные значения на уровне земли.

### Обсуждение

В настоящее время в области физики молний накопилось огромное количество экспериментальных данных, которые нуждаются в теоретическом осмыслении. Одним из наиболее удобных

Таблица 1

## Основные параметры модели

Table 1

## Main parameters of the model

| Название  | Символьное обозначение | Единица измерения                      | Значение (эквивалент на уровне земли) |
|---|------------------------|--|---------------------------------------|
| Шаг пространственной решетки                                      | $a$                    | м                                      | 8 (1,06)                              |
| Высота центра области моделирования над уровнем моря              | $h$                    | км                                     | 16,15 (0)                             |
| <sup>a</sup> Давление воздуха                                     | $p$                    | атм                                    | 0,1 (1,0)                             |
| <sup>a</sup> Температура окружающего воздуха                      | $T_a$                  | К                                      | 217 (288)                             |
| Коэффициент падения концентрации молекул воздуха                  | $N(h)/N(h = 0)$        | —                                      | 0,133 (1,0)                           |
| Напряженность внутриоблачного электрического поля (уровень плато) | $E_a$                  | кВ/м                                   | 146,3 (1100)                          |
| Порог роста положительных стримеров                               | $E_{pth}^+$            | кВ/м                                   | 66,5 (500)                            |
| Порог роста отрицательных стримеров                               | $E_{pth}^-$            | кВ/м                                   | 133 (1000)                            |
| Нормировочное поле в формуле (3)                                  | $E_{ith}$              | кВ/м                                   | 239,4 (1800)                          |
| Термический радиус канала в формуле (7)                           | $r_T$                  | см                                     | 11,15 (1,48)                          |
| Параметр роста проводимости в формуле (10)                        | $\eta$                 | $\text{м}^2\text{В}^{-2}\text{с}^{-1}$ | $3,5 \cdot 10^{-5} (-)$               |
| Параметр спада проводимости в формуле (10)                        | $\beta$                | $\text{с}^{-1}$                        | $3,5 \cdot 10^3 (-)$                  |
| Начальная проводимость канала                                     | $\sigma_0$             | См/м                                   | $1,3 \cdot 10^{-7} (-)$               |
| <sup>6</sup> Пороговая температура стримерно-лидерного перехода   | $T_c$                  | К                                      | 5000 (-)                              |
| <sup>6</sup> Проводимость стримерно-лидерного перехода            | $\sigma_c$             | См/м                                   | 5,3 (-)                               |
| <sup>b</sup> Токовый радиус стримерного канала                    | $r_c$                  | см                                     | 2,51 (0,33)                           |

<sup>a</sup>Значения взяты из онлайн базы данных [69].<sup>6</sup>Соответствует максимальному значению для стримера и минимальному (начальному) для лидера.<sup>b</sup>Начальный (минимальный) токовый радиус лидерного канала.

инструментов их анализа является численное моделирование. Благодаря бурному развитию вычислительной техники данный метод становится способным описывать все более и более тонкие процессы, составляющие внутреннюю динамику сложных физических систем, анализ которых выходит за рамки простых численных оценок. Вместе с тем возможности существующих моделей молниевых разрядов по-прежнему недостаточны для решения ряда актуальных задач. До недавнего времени большинство моделей молнии рассматривали древо разряда как средство релаксации внутриоблачной разности потенциалов. При этом пространственное разрешение таких моделей составляло сотни метров, а параметры каналов считались неизменными (обзор предшествующих моделей молнии представлен в [54]). Впервые времененная эволюция напряженности продольного



электрического поля и проводимости каналов, а также возможность их одновременного роста и отмирания в различных частях разрядного древа была представлена в работе [54]. Позднее данный подход был применен к моделированию распространения ступенчатого отрицательного лидера [70] и начальной стадии развития молнии [71, 72].

Первая попытка включить в моделирование температуру канала была предпринята в работе [71]. Ее эволюция подчинялась упрощенному уравнению

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \frac{I\Delta\phi}{V}, \quad (12)$$

в котором произведение тока канала  $I$  на разность потенциалов на его концах  $\Delta\phi$ , деленное на объем канала  $V$ , соответствовало джоулеву нагреву. Был введен диапазон температур от 2950 К до 3050 К, в котором развивается ионизационно-перегревная неустойчивость и происходит стримерно-лидерный переход. Это было необходимо для ограничения проводимости холодных ( $T < 2950$  К) стримерных каналов, которая не могла превышать 0,1 См/м. При этом проводимость горячих ( $T > 3050$  К) лидерных каналов была зафиксирована на уровне 10 См/м. На дальнейшее развитие лидерного канала его температура никак не влияла. Такая методика, хотя и позволяет отделить стримерные каналы от лидерных, не описывает связь между температурой и током лидера канала, что крайне важно для моделирования сильноточных атмосферных разрядов и главной стадии молнии.

Основной прогрессивной чертой данной работы является привязка проводимости и радиуса токового канала лидера к его температуре, что потребовало учета описания термодинамики разрядных каналов. При доступных на данный момент возможностях вычислительной техники и вследствие большого числа одновременно существующих элементов разрядной системы (до 25697 в представленном в следующей части работы расчете) решение эволюционного уравнения в пространстве радиус-время для каждого канала представляется невозможным. В качестве доступной альтернативы было использовано упрощающее предположение о неизменности функции (7), описывающей радиальный профиль температуры канала, что позволило осуществить моделирование полного цикла развития разряда за разумное время. Отметим, что даже в моделях, рассматривающих эволюцию параметров одного единственного канала, зачастую используются упрощающие предположения о радиальной зависимости температуры (см., например, работы [73, 74], где используется прямоугольный профиль  $T(r)$ ).

Еще одним существенным упрощением является использование полуэмпирической формулы (10), отвечающей за эволюцию проводимости стримерных каналов. Более корректное описание свойств неравновесной стримерной плазмы с неизбежностью требует рассмотрения ряда плазмохимических реакций, что выходит за рамки данной работы. Во-первых, включение в модель плазмохимических уравнений неприемлемо увеличивает время счета (подавляющее большинство каналов находится на стримерной стадии). Во-вторых, частоты большинства плазмохимических процессов являются резкими функциями локального значения приведенного электрического поля. Последнее невозможно корректно вычислить в рамках численной модели с пространственным разрешением порядка 10 м. Хотя подобный подход вполне реализуем в рамках нульмерных математических моделей (см., например, [73]), его распространение на трехмерные динамические модели разрядов, одновременно включающих десятки тысяч элементов, является предметом будущих исследований. Первый шаг на этом пути был сделан в работе [75], где проводимость стримерного канала вычислялась с учетом подвижностей и концентраций электронов и ионов. Однако авторы не рассматривали плазмохимическую сторону эволюции каналов, пренебрегая вкладом ионов и считая подвижность и пространственное распределение концентрации электронов в канале заданными и не зависящими от времени. Авторы подчеркивают: "In the current

paper, we will make a number of assumptions to make the model as simple as possible. This will allow us to identify the key new features induced by consistent charge transport, without having to wonder whether properties are due to certain other model features (В данной работе мы делаем ряд предположений, упрощающих модель настолько, насколько это возможно. Это позволит нам выделить новые ключевые особенности, обусловленные самосогласованным транспортом заряда, не заботясь о том, вызваны ли они какими-либо специфическими модельными приближениями.)". Дан-ный подход характерен для всех моделей разряда, оперирующих достаточно большим числом элементов (разрядных каналов), и должен быть преодолен для получения качественно новых результатов.

### Заключение

В работе представлен модельный подход, позволяющий воспроизводить импульсные токи с амплитудами в десятки тысяч ампер, присущие таким сильноточным разрядам, как КВР и НИП. В отличие от большинства аналогичных подходов к численному расчету эволюции молнии, пред-ставленная модель обладает высоким пространственно-временным разрешением и учитывает асимметрию пороговых полей распространения положительных и отрицательных стримеров, эволюцию параметров разрядных каналов и возможность их одновременного роста и отмирания в различных частях разрядного дерева. Главная новизна модели заключается в учёте термодина-мики разрядных каналов. Знание температуры лидера позволяет корректно описать его прово-димость и радиус токового канала, а, следовательно, и ток. Во второй части работы будут пред-ставлены и проанализированы результаты моделирования сильноточного разряда, позволяющие сформулировать новый сценарий развития КВР и НИП.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Le Vine D.M.** Sources of the strongest RF radiation from lightning, *Journal of Geophysical Research*, 85 (1980) 4091–4095, DOI: 10.1029/JC085iC07p04091s
- [2] **Smith D.A., Heavner M.J., Jacobson A.R., Shao X.M., Massey R.S., Sheldon R.J., Wiens K.C.** A meth-od for determining intracloud lightning and ionospheric heights from VLF/LF electric field records, *Radio Science*, 39 (2004) RS1010, DOI: 10.1029/2002RS002790
- [3] **Karunarathne S., Marshall T.C., Stolzenburg M., Karunaratna N.** Observations of positive narrow bipolar pulses, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120 (2015) 7128–7143, DOI: 10.1002/2015JD023150
- [4] **Zhang H., Lu G., Qie X., Jiang R., Fan Y., Tian Y., Sun Y., Liu M., Wang Z., Liu D., Feng D.** Locating narrow bipolar events with single-station measurement of low-frequency magnetic fields, *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 143–144 (2016) 88–101, DOI: 10.1016/j.jastp.2016.03.009
- [5] **Leal A.F.R., Rakov V.A.** A study of the context in which compact intracloud discharges occur, *Scientific Reports*, 9 (2019) 12218, DOI: 10.1038/s41598-019-48680-6
- [6] **Rakov V.A., Tran M.D., Zhu Y., Ding Z., Leal A.F.R., Kereszty I., Chen S.** New insights into the lightning discharge processes, *Plasma Sources Science and Technology*, 31 (2022) 104005, DOI: 10.1088/1361-6595/ac9330
- [7] **Bandara S., Marshall T., Stolzenburg M.** Further studies of positive narrow bipolar events detected at close range, *Atmospheric Research*, 286 (2023) 106668, DOI: 10.1016/j.atmosres.2023.106668
- [8] **Ahmad N.A., Fernando M., Baharudin Z.A., Cooray V., Ahmad H., Abdul Malek Z.** Characteristics of narrow bipolar pulses observed in Malaysia, *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 72 (5–6) (2010) 534–540, DOI: 10.1016/j.jastp.2010.02.006
- [9] **Nag A., Rakov V.A., Tsalikis D., Cramer J.A.** On phenomenology of compact intracloud lightning dis-charges, *Journal of Geophysical Research*, 115 (2010) D14115, DOI: 10.1029/2009JD012957

- [10] **Leal A.F.R., Rakov V.A., Rocha B.R.P.** Compact intracloud discharges: New classification of field waveforms and identification by lightning locating systems, *Electric Power Systems Research*, 173 (2019) 251–262, DOI: 10.1016/j.epsr.2019.04.016
- [11] **Bandara S., Marshall T., Karunaratne S., Stolzenburg M.** Electric field change and VHF waveforms of positive narrow bipolar events in Mississippi thunderstorms, *Atmospheric Research*, 243 (2020) 105000, DOI: 10.1016/j.atmosres.2020.105000.
- [12] **Dwyer J.R., Uman M.A.** The physics of lightning, *Physics Reports*, 534 (4) (2014) 147–241, DOI: 10.1016/j.physrep.2013.09.004
- [13] **Nag A., Rakov V.A., Cramer J.A.** Remote measurements of currents in cloud lightning discharges, *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 53 (2) (2011) 407–413, DOI: 10.1109/TEMC.2010.2073470
- [14] **Nag A., Rakov V.A.** Electromagnetic pulses produced by bouncing-wave-type lightning discharges, *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 51 (3) (2009), 466–470, DOI: 10.1029/2010JD014235
- [15] **Nag A., Rakov V.A.** Compact intracloud lightning discharges: 1. Mechanism of electromagnetic radiation and modeling, *Journal of Geophysical Research*, 115 (2010) D20102, DOI: 10.1029/2010JD014235
- [16] **C.L. Da Silva, Pasko V.P.** Physical mechanism of initial breakdown pulses and narrow bipolar events in lightning discharges, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120 (2015) 4989–5009, DOI: 10.1002/2015JD023209
- [17] Иудин Д.И., Давыденко С.С. Фрактальная модель компактного внутриоблачного разряда. I. Особенности строения и эволюции // Известия ВУЗов. Радиофизика. 2015. Т. 58. № 7. С. 530551.
- [18] Давыденко С.С., Иудин Д.И. Фрактальная модель компактного внутриоблачного разряда. II. Особенности электромагнитного излучения // Известия ВУЗов. Радиофизика. 2016. Т. 59. № 7. С. 620637.
- [19] Attanasio A., Krehbiel P.R., C.L. da Silva. Griffiths and Phelps lightning initiation model, revisited, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124 (14) (2019) 8076–8094, DOI: 10.1029/2019JD030399
- [20] Cooray V., Cooray G., Rubinstein M., Rachidi F. Modeling compact intracloud discharge (CID) as a streamer burst, *Atmosphere*, 11 (5) (2020) 549, DOI: 10.3390/atmos11050549
- [21] Attanasio A., C.L. da Silva, Krehbiel P. Electrostatic conditions that produce fast breakdown in thunderstorms, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 126 (2021) e2021JD034829, DOI: 10.1029/2021JD034829
- [22] Rison W., Krehbiel P.R., Stock M.G., Edens H.E., Shao X.-M., Thomas R.J., Stanley M.A., Zhang Y. Observations of narrow bipolar events reveal how lightning is initiated in thunderstorms, *Nature Communications*, 7 (2016) 10721, DOI: 10.1038/ncomms10721
- [23] Tilles J.N., Liu N., Stanley M.A., Krehbiel P.R., Rison W., Stock M.G., Dwyer J.R., Brown R., Wilson J. Fast negative breakdown in thunderstorms, *Nature Communications*, 10 (1) (2019) 1648, DOI: 10.1038/s41467-019-09621-z
- [24] Starikovskiy A.Yu., Aleksandrov N.L. How pulse polarity and photoionization control streamer discharge development in long air gaps, *Plasma Sources Science and Technology*, 29 (2020) 075004, DOI: 10.1088/1361-6595/ab9484
- [25] Liu F., Lu G., Neubert T., Lei J., Chanrion O., Østgaard N., Li D., Luque A., Gordillo-Vázquez F.J., Reglero V., Lyu W., Zhu B. Optical emissions associated with narrow bipolar events from thunderstorm clouds penetrating into the stratosphere, *Nature Communications*, 12 (2021) 6631, DOI: 10.1038/s41467-021-26914-4
- [26] Kostinskiy A.Yu., Syssoev V.S., Bogatov N.A., Mareev E.A., Andreev M.G., Makalsky L.M., Sukharevsky D.I., Rakov V.A. Observation of a new class of electric discharges within artificial clouds of charged water droplets and its implication for lightning initiation within thunderclouds, *Geophysical Research Letters*, 42 (2015) 8165–8171, DOI: 10.1002/2015GL065620
- [27] Kostinskiy A.Yu., Bogatov N.A., Syssoev V.S., Mareev E.A., Andreev M.G., Bulatov M.U., Sukharevsky D.I., Rakov V.A. Unusual plasma formations produced by positive streamers entering the cloud of negatively charged water droplets, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 127 (2022) e2021JD035821, DOI: 10.1029/2021JD035821

- [28] Liu N., Scholten O., Dwyer J.R., Hare B.M., Sterpka C.F., Tilles J.N., Lind F.D. Implications of multiple corona bursts in lightning processes for radio frequency interferometer observations, *Geophysical Research Letters*, 49 (7) (2022) e2021GL097367, DOI: 10.1029/2021GL097367
- [29] Hamlin T., Light T.E., Shao X.M., Eack K.B., Harlin J.D. Estimating lightning channel characteristics of positive narrow bipolar events using intrachannel current reflection signatures, *Journal of Geophysical Research*, 112 (2007) D14108, DOI: 10.1029/2007JD008471
- [30] Rakov V.A., Uman M.A. Lightning: Physics and effects, Cambridge University Press, New York, 2003, 687 p.
- [31] Smith E.M., Marshall T.C., Karunarathne S., Siedlecki R., Stolzenburg M. Initial breakdown pulse parameters in intracloud and cloud-to-ground lightning flashes, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123 (2018) 2129–2140, DOI: 10.1002/2017JD027729
- [32] Karunarathna N., Marshall T.C., Karunarathne S., Stolzenburg M. Initiation locations of lightning flashes relative to radar reflectivity in four small Florida thunderstorms, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122 (12) (2017) 6565–6591, DOI: 10.1002/2017JD026566
- [33] Karunarathna N., Marshall T.C., Karunarathne S., Stolzenburg M. Studying sequences of initial breakdown pulses in cloud-to-ground lightning flashes, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 125 (2020) e2019JD032104, DOI: 10.1029/2019JD032104
- [34] Karunarathna N., Marshall T.C., Stolzenburg M., Karunarathne S. Modeling initial breakdown pulses of CG lightning flashes, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119 (2014) 9003–9019, DOI: 10.1002/2014JD021553
- [35] Betz H.-D., Marshall T.C., Stolzenburg M., Schmidt K., Oettinger W.P., Defer E., Konarski J., La-roche P., Dombai F. Detection of in-cloud lightning with VLF/LF and VHF networks for studies of the initial discharge phase, *Geophysical Research Letters*, 35 (2008) L23802, DOI: 10.1029/2008GL035820
- [36] Nag A., Rakov V.A. Some inferences on the role of lower positive charge region in facilitating different types of lightning, *Geophysical Research Letters*, 36 (2009) L05815, DOI: 10.1029/2008GL036783
- [37] Kolmašová I., Santolík O., Farges T., Rison W., Lán R., Uhliř L. Properties of the unusually short pulse sequences occurring prior to the first strokes of negative cloud-to-ground lightning flashes, *Geophysical Research Letters*, 41 (2014) 5316–5324, DOI: 10.1002/2014GL060913
- [38] Kolmašová I., Santolík O., Farges T., Cummer S.A., Lán R., Uhliř L. Subionospheric propagation and peak currents of preliminary breakdown pulses before negative cloud-to-ground lightning discharges, *Geophysical Research Letters*, 43 (2016) 1382–1391, DOI: 10.1002/2015GL067364
- [39] Kolmasova I., Marshall T., Bandara S., Karunarathne S., Stolzenburg M., Karunarathne N., Siedlecki R. Initial breakdown pulses accompanied by VHF pulses during negative cloud-to-ground lightning flashes, *Geophysical Research Letters*, 46 (2019) 5592–5600, DOI: 10.1029/2019GL082488
- [40] Lyu F., Cummer S.A., Lu G., Zhou X., Weinert J. Imaging lightning intracloud initial stepped leaders by low-frequency interferometric lightning mapping array, *Geophysical Research Letters*, 43 (2016) 1–8, DOI: 10.1002/2016GL069267
- [41] Liu N.Y., Scholten O., Hare B.M., Dwyer J.R., Sterpka C.F., Kolmašová I., Santolík O. LOFAR observations of lightning initial breakdown pulses, *Geophysical Research Letters*, 49 (2022) e2022GL098073, DOI: 10.1029/2022GL098073
- [42] Nag A., Rakov V.A. A unified engineering model of the first stroke in downward negative lightning, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121 (2016) 2188–2204, DOI: 10.1002/2015JD023777
- [43] Campos L.Z.S., Saba M.M.F. Visible channel development during the initial breakdown of a natural negative cloud-to-ground flash, *Geophysical Research Letters*, 40 (2013) 4756–4761, DOI: 10.1002/grl.50904
- [44] Stolzenburg M., Marshall T.C., Karunarathne S., Karunarathna N., Vickers L.E., Warner T.A., Orville R.E., Betz H.-D. Luminosity of initial breakdown in lightning, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118 (2013) 2918–2937, DOI: 10.1002/jgrd.50276



- [45] Stolzenburg M., Marshall T.C., Karunaratne S., Karunarathna N., Orville R.E. Leader observations during the initial breakdown stage of a lightning flash, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119 (2014) 12,198–12,221, DOI: 10.1002/2014JD021994
- [46] Wang D., Takagi N., Watanabe T., Rakov V.A., Uman M.A. Observed leader and return-stroke propagation characteristics in the bottom 400 m of a rocket-triggered lightning channel, *Journal of Geophysical Research*, 104(D12) (1999) 14,369–14,376, DOI: 10.1029/1999JD900201
- [47] Chen M., Takagi N., Watanabe T., Wang D., Kawasaki Z.-I., Liu X. Spatial and temporal properties of optical radiation produced by stepped leaders, *Journal of Geophysical Research*, 104(D22) (1999) 27,573–27,584, DOI: 10.1029/1999JD900846
- [48] Qi Q., Lu W., Ma Y., Chen L., Zhang Y., Rakov V.A. High-speed video observations of the fine structure of a natural negative stepped leader at close distance, *Atmospheric Research*, 178–179 (2016) 260–267, DOI: 10.1016/j.atmosres.2016.03.027
- [49] Krider E., Weidman C., Noggle R.C. The electric field produced by lightning leader steps, *Journal of Geophysical Research*, 82 (6) (1977) 951–960.
- [50] Iudin D.I., Rakov V.A., Syssoev A.A., Bulatov A.A., Hayakawa M. Formation of decimeter-scale, long-lived elevated ionic conductivity regions in thunderclouds, *NPJ Climate and Atmospheric Science*, 2 (46) (2019) 1–10, DOI: 10.1038/s41612-019-0102-8
- [51] Iudin D.I., Rakov V.A., Syssoev A.A., Bulatov A.A., Hayakawa M. From decimeter-scale elevated ionic conductivity regions in the cloud to lightning initiation, *Scientific Reports*, 11 (1) (2021) 18016, DOI: 10.1038/s41598-021-97321-4
- [52] Kostinskiy A.Yu., Marshall T.C., Stolzenburg M. The mechanism of the origin and development of lightning from initiating event to initial breakdown pulses (v.2), *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 125 (22) (2020) e2020JD033191, DOI: 10.1029/2020JD033191
- [53] Иудин Д.И. Зарождение молниевого разряда как индуцированный шумом кинетический переход // Известия ВУЗов. Радиофизика. 2017. Т. 60. № 5. С. 418–441.
- [54] Iudin D.I., Rakov V.A., Mareev E.A., Iudin F.D., Syssoev A.A., Davydenko S.S. Advanced numerical model of lightning development: Application to studying the role of LPCR in determining lightning type, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122 (12) (2017) 6416–6430, DOI: 10.1002/2016jd026261
- [55] Sadiku M.N.O. Elements of electromagnetics, Oxford University Press, Oxford, 2018, 920 p.
- [56] Базелян Э.М., Райзер Ю.П. Искровой разряд. М.: МФТИ, 1997. 320 с.
- [57] Mikropoulos P.N., Stassinopoulos C.A., Sarigiannidou B.C. Positive streamer propagation and breakdown in air: the influence of humidity, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 15 (2008) 416–425, DOI: 10.1109/TDEI.2008.4483460
- [58] Starikovskiy A.Y., Bazelyan E.M., Aleksandrov N.L. The influence of humidity on positive streamer propagation in long air gap, *Plasma Sources Science and Technology*, 31 (2022) 114009, DOI: 10.1088/1361-6595/aca04c
- [59] Phelps C.T., Griffiths R.F. Dependence of positive corona streamer propagation on air pressure and water vapor content, *Journal of Physics*, 47 (1976) 2929–2934, DOI: 10.1063/1.323084
- [60] Aleksandrov N.L., Bazelyan E.M. Temperature and density effects on the properties of a long positive streamer in air, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 29 (1996) 2873, DOI: 10.1088/0022-3727/29/11/021
- [61] Войцеховский М.Б. Аномальный стримерный разряд в воздухе с переохлажденными водяными парами и его свечение // Доклады АН СССР. 1986. Т. 288. № 2. С. 351–354.
- [62] Macky W.A. Some investigations on the deformation and breaking of water drops in strong electric fields, *Proceedings of the Royal Society A*, 133 (1931) 565–587.
- [63] Hansen C.F. Approximations for the thermodynamic and transport properties of high-temperature air, NASA Technical Report, R-50 (1959) 1–35.
- [64] Варграфтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.

- [65] Stupochenko E.V., Samuilov E.V., Pleshakov A.S., Rozhdestvensky I.B., Stakhanov I.P. Thermodynamic properties of air at high temperatures, Symposium (International) on Combustion, 8 (1) (1961) 388–397, DOI: 10.1016/S0082-0784(06)80527-8
- [66] Naghizadeh-Kashani Y., Cressault Y., Gleizes A. Net emission coefficient of air thermal plasmas, Journal of Physics D: Applied Physics, 35 (22) (2002) 2925–2934, DOI: 10.1088/0022-3727/35/22/306
- [67] Базелян Э.М., Райзер Ю.П. Физика молний и молниезащиты. М.: Физматлит, 2001. 320 с.
- [68] Borovsky J.E. An electrodynamic description of lightning return strokes and dart leaders: Guided wave propagation along conducting cylindrical channels, Journal of Geophysical Research, 100 (D2) (1995) 2697–2726, DOI: 10.1029/94JD00407
- [69] Thermopedia. Atmosphere (physical properties of), <https://www.thermopedia.com/content/570/>, DOI: 10.1615/AtoZ.a.atmosphere\_physical\_properties\_of. (дата обращения: 06.09.2023).
- [70] Syssoev A.A., Iudin D.I., Bulatov A.A., Rakov V.A. Numerical simulation of stepping and branching processes in negative lightning leaders, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 125 (2020) e2019JD031360, DOI: 10.1029/2019JD031360
- [71] Булатов А.А., Иудин Д.И., Сысоев А.А. Самоорганизующаяся транспортная модель искрового разряда в грозовом облаке // Известия ВУЗов Радиофизика. 2020. Т. 63. № 2. С. 125–154.
- [72] Syssoev A.A., Iudin D.I., Iudin F.D., Klimashov V.Yu., Emelyanov A.A. Relay charge transport in thunderclouds and its role in lightning initiation, Scientific Reports, 12 (1) (2022) 7090, DOI: 10.1038/s41598-022-10722-x
- [73] C.L. da Silva, Sonnenfeld R.G., Edens H.E., Krehbiel P.R., Quick M.G., Koshak W.J. The plasma nature of lightning channels and the resulting nonlinear resistance, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 124 (2019) 9442–9463, DOI: 10.1029/2019JD030693
- [74] Taylor M.C., C.L. da Silva, Walker T.D., Christian H.J. Data-driven simulations of the lightning return stroke channel properties, IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility, 64 (5) (2022) 1461–1469, DOI: 10.1109/TEMC.2022.3189590
- [75] Luque A., Ebert U. Growing discharge trees with self-consistent charge transport: The collective dynamics of streamers, New Journal of Physics, 16 (2014) 013039, DOI: 10.1088/1367-2630/16/1/013039

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**СЫСОЕВ Артем Андреевич** – научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грекова Российской академии наук (ИПФ РАН), канд. физ.-мат. наук.

E-mail: [asysoev@ipfran.ru](mailto:asysoev@ipfran.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8786-6744>

**ИУДИН Дмитрий Игоревич** – ведущий научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грекова Российской академии наук (ИПФ РАН), д-р физ.-мат. наук.

E-mail: [iudin@ipfran.ru](mailto:iudin@ipfran.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8416-9377>

**РАКОВ Владимир Александрович** – директор международного центра исследования молний, Флоридский университет, канд. техн. наук.

E-mail: [rakov@ece.ufl.edu](mailto:rakov@ece.ufl.edu)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4582-9483>



**ЕМЕЛЬЯНОВ Алексей Александрович** – младший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук (ИПФ РАН), без степени.

E-mail: alexey@sorta-nn.ru

**КЛИМАШОВ Виталий Юрьевич** – младший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук (ИПФ РАН), без степени.

E-mail: klim.nnov@gmail.com

**КОРОВКИН Николай Владимирович** – заведующий кафедрой, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р техн. наук.

E-mail: nikolay.korovkin@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1173-8727>

## REFERENCES

- [1] D.M. Le Vine, Sources of the strongest RF radiation from lightning, *Journal of Geophysical Research*, 85 (1980) 4091–4095, DOI: 10.1029/JC085iC07p04091
- [2] D.A. Smith, M.J. Heavner, A.R. Jacobson, X.M. Shao, R.S. Massey, R.J. Sheldon, K.C. Wiens, A method for determining intracloud lightning and ionospheric heights from VLF/LF electric field records, *Radio Science*, 39 (2004) RS1010, DOI: 10.1029/2002RS002790
- [3] S. Karunaratne, T.C. Marshall, M. Stolzenburg, N. Karunaratna, Observations of positive narrow bipolar pulses, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120 (2015) 7128–7143, DOI: 10.1002/2015JD023150
- [4] H. Zhang, G. Lu, X. Qie, R. Jiang, Y. Fan, Y. Tian, Z. Sun, M. Liu, Z. Wang, D. Liu, G. Feng, Locating narrow bipolar events with single-station measurement of low-frequency magnetic fields, *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 143–144 (2016) 88–101, DOI: 10.1016/j.jastp.2016.03.009
- [5] A.F.R. Leal, V.A. Rakov, A study of the context in which compact intracloud discharges occur, *Scientific Reports*, 9 (2019) 12218, DOI: 10.1038/s41598-019-48680-6
- [6] V.A. Rakov, M.D. Tran, Y. Zhu, Z. Ding, A.F.R. Leal, I. Kereszty, S. Chen, New insights into the lightning discharge processes, *Plasma Sources Science and Technology*, 31 (2022) 104005, DOI: 10.1088/1361-6595/ac9330
- [7] S. Bandara, T. Marshall, M. Stolzenburg, Further studies of positive narrow bipolar events detected at close range, *Atmospheric Research*, 286 (2023) 106668, DOI: 10.1016/j.atmosres.2023.106668
- [8] N.A. Ahmad, M. Fernando, Z.A. Baharudin, V. Cooray, H. Ahmad, Z. Abdul Malek, Characteristics of narrow bipolar pulses observed in Malaysia, *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 72 (5–6) (2010) 534–540, DOI: 10.1016/j.jastp.2010.02.006
- [9] A. Nag, V.A. Rakov, D. Tsalikis, J.A. Cramer, On phenomenology of compact intracloud lightning discharges, *Journal of Geophysical Research*, 115 (2010) D14115, DOI: 10.1029/2009JD012957
- [10] A.F.R. Leal, V.A. Rakov, B.R.P. Rocha, Compact intracloud discharges: New classification of field waveforms and identification by lightning locating systems, *Electric Power Systems Research*, 173 (2019) 251–262, DOI: 10.1016/j.epsr.2019.04.016
- [11] S. Bandara, T. Marshall, S. Karunaratne, M. Stolzenburg, Electric field change and VHF waveforms of positive narrow bipolar events in Mississippi thunderstorms, *Atmospheric Research*, 243 (2020) 105000, DOI: 10.1016/j.atmosres.2020.105000
- [12] J.R. Dwyer, M.A. Uman, The physics of lightning, *Physics Reports*, 534 (4) (2014) 147–241, DOI: 10.1016/j.physrep.2013.09.004
- [13] A. Nag, V.A. Rakov, J.A. Cramer, Remote measurements of currents in cloud lightning discharges, *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 53 (2) (2011) 407–413, DOI: 10.1109/TEMC.2010.2073470

- [14] A. Nag, V.A. Rakov, Electromagnetic pulses produced by bouncing-wave-type lightning discharges, *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 51 (3) (2009), 466–470, DOI: 10.1029/2010JD014235
- [15] A. Nag, V.A. Rakov, Compact intracloud lightning discharges: 1. Mechanism of electromagnetic radiation and modeling, *Journal of Geophysical Research*, 115 (2010) D20102, DOI: 10.1029/2010JD014235
- [16] C.L. Da Silva, V.P. Pasko, Physical mechanism of initial breakdown pulses and narrow bipolar events in lightning discharges, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120 (2015) 4989–5009, DOI: 10.1002/2015JD023209
- [17] D.I. Iudin, S.S. Davydenko, Fraktalnaya model kompaktnogo vnutrioblachnogo razryada. I. Osobennosti stroyeniya i evolyutsii // *Izvestiya VUZov. Radiofizika*. 2015. T. 58. № 7. C. 530551.
- [18] S.S. Davydenko, D.I. Iudin, Fraktalnaya model kompaktnogo vnutrioblachnogo razryada. II. Osobennosti elektromagnitnogo izlucheniya // *Izvestiya VUZov. Radiofizika*. 2016. T. 59. № 7. S. 620637.
- [19] A. Attanasio, P.R. Krehbiel, C.L. da Silva, Griffiths and Phelps lightning initiation model, revisited, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124 (14) (2019) 8076–8094, DOI: 10.1029/2019JD030399
- [20] V. Cooray, G. Cooray, M. Rubinstein, F. Rachidi, Modeling compact intracloud discharge (CID) as a streamer burst, *Atmosphere*, 11 (5) (2020) 549, DOI: 10.3390/atmos11050549
- [21] A. Attanasio, C.L. da Silva, P. Krehbiel, Electrostatic conditions that produce fast breakdown in thunderstorms, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 126 (2021) e2021JD034829, DOI: 10.1029/2021JD034829
- [22] W. Rison, P.R. Krehbiel, M.G. Stock, H.E. Edens, X.-M. Shao, R.J. Thomas, M.A. Stanley, Y. Zhang, Observations of narrow bipolar events reveal how lightning is initiated in thunderstorms, *Nature Communications*, 7 (2016) 10721, DOI: 10.1038/ncomms10721
- [23] J.N. Tilles, N. Liu, M.A. Stanley, P.R. Krehbiel, W. Rison, M.G. Stock, J.R. Dwyer, R. Brown, J. Wilson, Fast negative breakdown in thunderstorms, *Nature Communications*, 10 (1) (2019) 1648, DOI: 10.1038/s41467-019-09621-z
- [24] A.Yu. Starikovskiy, N.L. Aleksandrov, How pulse polarity and photoionization control streamer discharge development in long air gaps, *Plasma Sources Science and Technology*, 29 (2020) 075004, DOI: 10.1088/1361-6595/ab9484
- [25] F. Liu, G. Lu, T. Neubert, J. Lei, O. Chanrion, N. Østgaard, D. Li, A. Luque, F.J. Gordillo-Vázquez, V. Reglero, W. Lyu, B. Zhu, Optical emissions associated with narrow bipolar events from thunderstorm clouds penetrating into the stratosphere, *Nature Communications*, 12 (2021) 6631, DOI: 10.1038/s41467-021-26914-4
- [26] A.Yu. Kostinskiy, V.S. Syssoev, N.A. Bogatov, E.A. Mareev, M.G. Andreev, L.M. Makalsky, D.I. Sukharevsky, V.A. Rakov, Observation of a new class of electric discharges within artificial clouds of charged water droplets and its implication for lightning initiation within thunderclouds, *Geophysical Research Letters*, 42 (2015) 8165–8171, DOI: 10.1002/2015GL065620
- [27] A.Yu. Kostinskiy, N.A. Bogatov, V.S. Syssoev, E.A. Mareev, M.G. Andreev, M.U. Bulatov, D.I. Sukharevsky, V.A. Rakov, Unusual plasma formations produced by positive streamers entering the cloud of negatively charged water droplets, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 127 (2022) e2021JD035821, DOI: 10.1029/2021JD035821
- [28] N. Liu, O. Scholten, J.R. Dwyer, B.M. Hare, C.F. Sterpka, J.N. Tilles, F.D. Lind, Implications of multiple corona bursts in lightning processes for radio frequency interferometer observations, *Geophysical Research Letters*, 49 (7) (2022) e2021GL097367, DOI: 10.1029/2021GL097367
- [29] T. Hamlin, T.E. Light, X.M. Shao, K.B. Eack, J.D. Harlin, Estimating lightning channel characteristics of positive narrow bipolar events using intrachannel current reflection signatures, *Journal of Geophysical Research*, 112 (2007) D14108, DOI: 10.1029/2007JD008471
- [30] V.A. Rakov, M.A. Uman, Lightning: Physics and effects, Cambridge University Press, New York, 2003, 687 p.
- [31] E.M. Smith, T.C. Marshall, S. Karunarathne, R. Siedlecki, M. Stolzenburg, Initial breakdown pulse parameters in intracloud and cloud-to-ground lightning flashes, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123 (2018) 2129–2140, DOI: 10.1002/2017JD027729

- [32] **N. Karunarathna, T.C. Marshall, S. Karunarathne, M. Stolzenburg**, Initiation locations of lightning flashes relative to radar reflectivity in four small Florida thunderstorms, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122 (12) (2017) 6565–6591, DOI: 10.1002/2017JD026566
- [33] **N. Karunarathne, T.C. Marshall, S. Karunarathne, M. Stolzenburg**, Studying sequences of initial breakdown pulses in cloud-to-ground lightning flashes, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 125 (2020) e2019JD032104, DOI: 10.1029/2019JD032104
- [34] **S. Karunarathne, T.C. Marshall, M. Stolzenburg, N. Karunarathne**, Modeling initial breakdown pulses of CG lightning flashes, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119 (2014) 9003–9019, DOI: 10.1002/2014JD021553
- [35] **H.-D. Betz, T.C. Marshall, M. Stolzenburg, K. Schmidt, W.P. Oettinger, E. Defer, J. Konarski, P. Laroche, F. Dombai**, Detection of in-cloud lightning with VLF/LF and VHF networks for studies of the initial discharge phase, *Geophysical Research Letters*, 35 (2008) L23802, DOI: 10.1029/2008GL035820
- [36] **A. Nag, V.A. Rakov**, Some inferences on the role of lower positive charge region in facilitating different types of lightning, *Geophysical Research Letters*, 36 (2009) L05815, DOI: 10.1029/2008GL036783
- [37] **I. Kolmašová, O. Santolík, T. Farges, W. Rison, R. Lán, L. Uhlíř**, Properties of the unusually short pulse sequences occurring prior to the first strokes of negative cloud-to-ground lightning flashes, *Geophysical Research Letters*, 41 (2014) 5316–5324, DOI: 10.1002/2014GL060913
- [38] **I. Kolmašová, O. Santolík, T. Farges, S.A. Cummer, R. Lán, L. Uhlíř**, Subionospheric propagation and peak currents of preliminary breakdown pulses before negative cloud-to-ground lightning discharges, *Geophysical Research Letters*, 43 (2016) 1382–1391, DOI: 10.1002/2015GL067364
- [39] **I. Kolmasova, T. Marshall, S. Bandara, S. Karunarathne, M. Stolzenburg, N. Karunarathne, R. Siedlecki**, Initial breakdown pulses accompanied by VHF pulses during negative cloud-to-ground lightning flashes, *Geophysical Research Letters*, 46 (2019) 5592–5600, DOI: 10.1029/2019GL082488
- [40] **F. Lyu, S.A. Cummer, G. Lu, X. Zhou, J. Weinert**, Imaging lightning intracloud initial stepped leaders by low-frequency interferometric lightning mapping array, *Geophysical Research Letters*, 43 (2016) 1–8, DOI: 10.1002/2016GL069267
- [41] **N.Y. Liu, O. Scholten, B.M. Hare, J.R. Dwyer, C.F. Sterpka, I. Kolmašová, O. Santolík**, LOFAR observations of lightning initial breakdown pulses, *Geophysical Research Letters*, 49 (2022) e2022GL098073, DOI: 10.1029/2022GL098073
- [42] **A. Nag, V.A. Rakov**, A unified engineering model of the first stroke in downward negative lightning, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121 (2016) 2188–2204, DOI: 10.1002/2015JD023777
- [43] **L.Z.S. Campos, M.M.F. Saba**, Visible channel development during the initial breakdown of a natural negative cloud-to-ground flash, *Geophysical Research Letters*, 40 (2013) 4756–4761, DOI: 10.1002/grl.50904
- [44] **M. Stolzenburg, T.C. Marshall, S. Karunarathne, N. Karunarathna, L.E. Vickers, T.A. Warner, R.E. Orville, H.-D. Betz**, Luminosity of initial breakdown in lightning, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118 (2013) 2918–2937, DOI: 10.1002/jgrd.50276
- [45] **M. Stolzenburg, T.C. Marshall, S. Karunarathne, N. Karunarathna, R.E. Orville**, Leader observations during the initial breakdown stage of a lightning flash, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119 (2014) 12,198–12,221, DOI: 10.1002/2014JD021994
- [46] **D. Wang, N. Takagi, T. Watanabe, V.A. Rakov, M.A. Uman**, Observed leader and return-stroke propagation characteristics in the bottom 400 m of a rocket-triggered lightning channel, *Journal of Geophysical Research*, 104(D12) (1999) 14,369–14,376, DOI: 10.1029/1999JD900201
- [47] **M. Chen, N. Takagi, T. Watanabe, D. Wang, Z.-I. Kawasaki, X. Liu**, Spatial and temporal properties of optical radiation produced by stepped leaders, *Journal of Geophysical Research*, 104 (D22) (1999) 27,573–27,584, DOI: 10.1029/1999JD900846
- [48] **Q. Qi, W. Lu, Y. Ma, L. Chen, Y. Zhang, V.A. Rakov**, High-speed video observations of the fine structure of a natural negative stepped leader at close distance, *Atmospheric Research*, 178–179 (2016) 260–267, DOI: 10.1016/j.atmosres.2016.03.027



- [49] **E. Krider, C. Weidman, R.C. Noggle**, The electric field produced by lightning leader steps, *Journal of Geophysical Research*, 82 (6) (1977) 951–960.
- [50] **D.I. Iudin, V.A. Rakov, A.A. Syssoev, A.A. Bulatov, M. Hayakawa**, Formation of decimeter-scale, long-lived elevated ionic conductivity regions in thunderclouds, *NPJ Climate and Atmospheric Science*, 2 (46) (2019) 1–10, DOI: 10.1038/s41612-019-0102-8
- [51] **D.I. Iudin, V.A. Rakov, A.A. Syssoev, A.A. Bulatov, M. Hayakawa**, From decimeter-scale elevated ionic conductivity regions in the cloud to lightning initiation, *Scientific Reports*, 11 (1) (2021) 18016, DOI: 10.1038/s41598-021-97321-4
- [52] **A.Yu. Kostinskiy, T.C. Marshall, M. Stolzenburg**, The mechanism of the origin and development of lightning from initiating event to initial breakdown pulses (v.2), *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 125 (22) (2020) e2020JD033191, DOI: 10.1029/2020JD033191
- [53] **D.I. Iudin**, Zarozhdeniye molniyevogo razryada kak indutsirovannyy shumom kineticheskiy perekhod // *Izvestiya VUZov. Radiofizika*. 2017. T. 60. № 5. S. 418–441.
- [54] **D.I. Iudin, V.A. Rakov, E.A. Mareev, F.D. Iudin, A.A. Syssoev, S.S. Davydenko**, Advanced numerical model of lightning development: Application to studying the role of LPCR in determining lightning type, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122 (12) (2017) 6416–6430, DOI: 10.1002/2016jd026261
- [55] **M.N.O. Sadiku**, Elements of electromagnetics, Oxford University Press, Oxford, 2018, 920 p.
- [56] **E.M. Bazelyan, Yu.P. Rayzer**, Iskrovoy razryad. M.: MFTI, 1997. 320 s.
- [57] **P.N. Mikropoulos, C.A. Stassinopoulos, B.C. Sarigiannidou**, Positive streamer propagation and breakdown in air: the influence of humidity, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 15 (2008) 416–425, DOI: 10.1109/TDEI.2008.4483460
- [58] **A.Y. Starikovskiy, E.M. Bazelyan, N.L. Aleksandrov**, The influence of humidity on positive streamer propagation in long air gap, *Plasma Sources Science and Technology*, 31 (2022) 114009, DOI: 10.1088/1361-6595/aca04c
- [59] **C.T. Phelps, R.F. Griffiths**, Dependence of positive corona streamer propagation on air pressure and water vapor content, *Journal of Physics*, 47 (1976) 2929–2934, DOI: 10.1063/1.323084
- [60] **N.L. Aleksandrov, E.M. Bazelyan**, Temperature and density effects on the properties of a long positive streamer in air, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 29 (1996) 2873, DOI: 10.1088/0022-3727/29/11/021
- [61] **M.B. Voytsekhovskiy**, Anomalnyy strimernyy razryad v vozdukhe s pereokhlazhdennymi vodyanymi parami i yego svecheniye // *Doklady AN SSSR*. 1986. T. 288. № 2. S. 351–354.
- [62] **W.A. Macky**, Some investigations on the deformation and breaking of water drops in strong electric fields, *Proceedings of the Royal Society A*, 133 (1931) 565–587.
- [63] **C.F. Hansen**, Approximations for the thermodynamic and transport properties of high-temperature air, *NASA Technical Report*, R-50 (1959) 1–35.
- [64] **N.B. Vargaftik**, Spravochnik po teplofizicheskim svoystvam gazov i zhidkostey. M.: Nauka, 1972. 720 s.
- [65] **E.V. Stupochenko, E.V. Samuilov, A.S. Pleshakov, I.B. Rozhdestvensky, I.P. Stakhanov**, Thermodynamic properties of air at high temperatures, *Symposium (International) on Combustion*, 8 (1) (1961) 388–397, DOI: 10.1016/S0082-0784(06)80527-8
- [66] **Y. Naghizadeh-Kashani, Y. Cressault, A. Gleizes**, Net emission coefficient of air thermal plasmas, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35 (22) (2002) 2925–2934, DOI: 10.1088/0022-3727/35/22/306
- [67] **E.M. Bazelyan, Yu.P. Rayzer**, Fizika molnii i molniyezashchity. M.: Fizmatlit, 2001. 320 s.
- [68] **J.E. Borovsky**, An electrodynamic description of lightning return strokes and dart leaders: Guided wave propagation along conducting cylindrical channels, *Journal of Geophysical Research*, 100 (D2) (1995) 2697–2726, DOI: 10.1029/94JD00407
- [69] Thermopedia. Atmosphere (physical properties of), <https://www.thermopedia.com/content/570/>, DOI: 10.1615/AtoZ.a.atmosphere\_physical\_properties\_of. (data obrashcheniya: 06.09.2023).
- [70] **A.A. Syssoev, D.I. Iudin, A.A. Bulatov, V.A. Rakov**, Numerical simulation of stepping and branching processes in negative lightning leaders, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 125 (2020) e2019JD031360, DOI: 10.1029/2019JD031360



- [71] **A.A. Bulatov, D.I. Iudin, A.A. Sysoyev**, Samoorganizuyushchayasya transportnaya model iskrovogo razryada v grozovom oblake // Izvestiya VUZov Radiofizika. 2020. T. 63. № 2. S. 125–154.
- [72] **A.A. Syssoev, D.I. Iudin, F.D. Iudin, V.Yu. Klimashov, A.A. Emelyanov**, Relay charge transport in thunderclouds and its role in lightning initiation, Scientific Reports, 12 (1) (2022) 7090, DOI: 10.1038/s41598-022-10722-x
- [73] **C.L. da Silva, R.G. Sonnenfeld, H.E. Edens, P.R. Krehbiel, M.G. Quick, W.J. Koshak**, The plasma nature of lightning channels and the resulting nonlinear resistance, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 124 (2019) 9442–9463, DOI: 10.1029/2019JD030693
- [74] **M.C. Taylor, C.L. da Silva, T.D. Walker, H.J. Christian**, Data-driven simulations of the lightning return stroke channel properties, IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility, 64 (5) (2022) 1461–1469, DOI: 10.1109/TEMC.2022.3189590
- [75] **A. Luque, U. Ebert**, Growing discharge trees with self-consistent charge transport: The collective dynamics of streamers, New Journal of Physics, 16 (2014) 013039, DOI: 10.1088/1367-2630/16/1/013039

## INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Artem A. SYSOEV** – *Federal research center A.V. Gaponov-Grekhov Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences (IAP RAS)*.

E-mail: [asyoev@ipfran.ru](mailto:asyoev@ipfran.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8786-6744>

**Dmitry I. IUDIN** – *Federal research center A.V. Gaponov-Grekhov Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences (IAP RAS)*.

E-mail: [iudin@ipfran.ru](mailto:iudin@ipfran.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8416-9377>

**Vladimir A. RAKOV** – *University of Florida*.

E-mail: [rakov@ece.ufl.edu](mailto:rakov@ece.ufl.edu)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4582-9483>

**Aleksey A. EMELYANOV** – *Federal research center A.V. Gaponov-Grekhov Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences (IAP RAS)*.

E-mail: [alexey@sorta-nn.ru](mailto:alexey@sorta-nn.ru)

**Vitaly Yu. KLIMASHOV** – *Federal research center A.V. Gaponov-Grekhov Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences (IAP RAS)*.

E-mail: [klim.nnov@gmail.com](mailto:klim.nnov@gmail.com)

**Nikolay V. KOROVKIN** – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*.

E-mail: [nikolay.korovkin@gmail.com](mailto:nikolay.korovkin@gmail.com)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1173-8727>

**Поступила: 20.09.2023; Одобрена: 20.10.2023; Принята: 28.11.2023.**

**Submitted: 20.09.2023; Approved: 20.10.2023; Accepted: 28.11.2023.**

# Металлургия. Материаловедение

## Metallurgy. Material Science

Научная статья

УДК 621.762

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29404>



Д.В. Воеводенко , К.А. Старикив, А.А. Попович

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

voevodenko.daniil@mail.ru

### ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПАКТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ ЭКОНОМНО-ЛЕГИРОВАННОГО ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПРОЦЕССЕ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

**Аннотация.** Легированные сплавы на никелевой основе (ЖНС) нашли широкое применение в качестве жаропрочных при изготовлении газотурбинных двигателей, главным образом в виде рабочих и сопловых лопаток и в меньшей степени в качестве турбинных дисков и колец. Их развитие связано с увеличением объемного содержания  $\gamma'$ -фазы, которая приводит к повышению теплостойкости, за счёт введением новых легирующих элементов, таких как, например, рений (Re) и рутений (Ru). Известно, что данные легирующие элементы значительно влияют на повышение стоимости конечного изделия, по этой причине в настоящее время актуальны разработки экономно-легированных сплавов, не содержащих в первую очередь Re и Ru. Помимо этого, актуальны исследования в области изготовления деталей с помощью аддитивного производства (АП), обладающего своими преимуществами. В данной работе рассмотрена возможность изготовления компактных образцов с направленной структурой из экономно-легированного сплава путем селективного лазерного плавления (СЛП). Были проведены исследования образцов, установлена и проанализирована связь легирующих элементов с выделением ТПУ фаз, карбидов и процента несоответствия периодов кристаллических решеток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз (мисфита) с прочностными характеристиками. В ходе исследования были получены образцы из экономно-легированного сплава с мисфитом больше, чем в рениевых сплавах второго поколения, и определены направления следующих работ.

**Ключевые слова:** жаропрочные никелевые сплавы, селективное лазерное плавление, направленные структуры, мисфит,  $\gamma'$ -фаза.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №. 23-79-30004, <https://rscf.ru/project/23-79-30004/>

**Для цитирования:**

Воеводенко Д.В., Старикив К.А., Попович А.А. Исследование микроструктуры компактных образцов из экономно-легированного жаропрочного никелевого сплава, полученных методом направленной кристаллизации в процессе селективного лазерного плавления // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 4. С. 72–82. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29404>



D.V. Voevodenco , K.A. Starikov, A.A. Popovich

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

[voevodenko.daniil@mail.ru](mailto:voevodenko.daniil@mail.ru)

## RESEARCH OF THE MICROSTRUCTURE OF COMPACT SAMPLES FROM ECONOMICAL HEAT-RESISTANT NICKEL ALLOY OBTAINED BY DIRECTED CRYSTALLIZATION IN THE PROCESS OF SELECTIVE LASER MELTING

*Abstract.* Nickel-based alloys have found widespread use as heat-resistant alloys in the manufacture of gas turbine engines, mainly in the form of working blades and nozzles and, to a lesser extent, as turbine disks and rings. Their development is associated with an increase in the volumetric content of the  $\gamma'$ -phase, which leads to an increase in heat resistance due to the introduction of new alloying elements, such as, for example, rhenium (Re) and ruthenium (Ru). It is known that these alloying elements significantly influence the increase in the cost of the final product; for this reason, the development of economical alloys primarily without Re and Ru is currently relevant. In addition, research is relevant in the field of manufacturing parts using additive manufacturing (AM), which has its own advantages. This paper examines the possibility of producing compact samples with a directional structure by economical alloying using selective laser melting (SLM). Samples were studied and the relationship of alloying elements with the isolation of TCP phases, carbides and the percentage of mismatch between the lattice periods of the  $\gamma$ - and  $\gamma'$ -phases (misfit) with strength characteristics was established and analyzed. During the study, we obtained economically alloyed samples with more misfit than in second-generation rhenium alloys and determined the directions for further work.

*Keywords:* heat-resistant nickel alloys, selective laser melting, directional structures, misfit,  $\gamma'$ -phase.

*Acknowledgements:* The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-79-30004, <https://rscf.ru/project/23-79-30004/>

*Citation:*

D.V. Voevodenco, K.A. Starikov, A.A. Popovich, Research of the microstructure of compact samples from economical heat-resistant nickel alloy obtained by directed crystallization in the process of selective laser melting, Global Energy, 29 (04) (2023) 72–82, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29404>

**Введение.** Жаропрочные сплавы на основе никеля (ЖНС) – это особый класс материалов, разработанный специально для работы в условиях экстремальных температур и высоких механических нагрузок. История развития жаропрочных сплавов начинается в 1920-х годах, когда появилась потребность в разработке материалов, способных выдерживать экстремальные условия работы. Прорывом в развитии жаропрочных сплавов стало открытие высокотемпературной фазы  $\gamma'$ , которая обладает уникальными свойствами устойчивости при высоких температурах. Общей тенденцией в их развитии было стремление к непрерывному увеличению объемного содержания  $\gamma'$ -фазы, которая приводит к повышению теплостойкости. Основные улучшения характеристик сплавов связаны с введением новых легирующих элементов, включая такие как Re и Ru. Как известно, данные добавки важны, в первую очередь, за счёт того, что в двойных и тройных диаграммах состояния они образуют широкие области растворимости в твердых растворах. Легирование

сплава данными тугоплавкими элементами позволяет снизить скорость процессов диффузии, имеющих критическую важность во время разупрочнения ЖНС в условиях высокотемпературной ползучести. Помимо этого, за счёт разности атомных радиусов (никель имеет меньший радиус, чем Re и Ru), достигается несоответствие периодов решёток в  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фазах (мисфит), что позволяет увеличить значение длительной прочности при высоких температурах.

Позднее было разработано целое семейство ЖНС, которые, в зависимости от их длительной прочности, стали условно классифицировать по поколениям. Например, сплавы, включающие рений, относят ко второму и третьему поколениям [1], с его процентным содержанием по массе 2–4% и 5–7% соответственно.

Сплавы 2 поколения с трёхпроцентным содержанием рения, такие как Rene No. 5, CMSX-4®, PWA 1484, в данный момент нашли наибольшую распространённость на рынке и служат эталоном для сравнения при новых разработках. К 4 и 5 поколениям относятся жаропрочные никелевые сплавы, с высоким содержанием рения и дополнительно легированные рутением в объеме 2–6%. Стоит отметить, что различные сплавы внутри одного поколения могут иметь разные комбинации основных легирующих элементов, но каждое новое поколение сплавов повышает их работоспособность при высоких температурах на 20–25 °C. Однако, в настоящее время стоимость Re и Ru составляет более 60% от общей стоимости шихтовых материалов современных никелевых жаропрочных сплавов [1, 2]. Таким образом следует отметить и экономическую составляющую (стоимость/свойства), которая в последних разработанных сплавах имеет отрицательную тенденцию, за счёт того, что незначительный рост свойств, сопровождается резким скачком цены [3]. Исходя из этого, существует значительный интерес к разработке экономно-легированных безрениевых жаропрочных никелевых сплавов или со значительно низким его содержанием по сравнению с сплавами 2 и 3 поколений. Например, компания Cannon-Muskegon® разработала два инновационных сплава: безрениевый CMSX-7 и CMSX-8 с низким содержанием рения, представляющих альтернативу сплавам такого же поколения, таким как CMSX-4 или Rene No. 5. CMSX-7 обладает улучшенными характеристиками по сравнению с существующими безрениевыми сплавами 1 поколения, наподобие CMSX-2/3, и может конкурировать с рений-содержащими сплавами, такими как Rene No. 5 и Rene No. 515 [4]. Первоначальные характеристики циклической усталости при температуре 1038°C (1900°F) для CMSX-7 сходны с номинальными показателями сплава CMSX-4. Кроме того, CMSX-7 обладает высокими литейными свойствами и стабильностью фаз. Сплав CMSX-8 (1,5% Re) имеет сравнимые свойства со сплавом CMSX-4 (3% Re), а по свойствам ползучести/разрушения как минимум до 1010 °C (1850 °F), превосходит Rene' No. 5 (3% Re) и Rene No. 515 (1,5% Re).

Из вышеперечисленных методов оптимизации производства лопаток из жаропрочных никелевых сплавов, таких как разработка новых сплавов и снижения стоимости самих деталей, в настоящее время также рассматривается альтернатива в виде другой технологии их изготовления – селективного лазерного плавления (СЛП). Селективное лазерное плавление – это процесс аддитивных технологий, заключающийся в послойной плавке порошкового слоя с помощью сфокусированного лазерного луча высокой плотности, который, согласно трехмерной цифровой модели, избирательно сканирует каждый слой порошка, в результате чего затвердевшие слои накладываются друг на друга, образуя полностью функциональную трехмерную деталь, инструмент или прототип. Например, компания SIEMENS объявила об успешном завершении полномасштабных испытаний промышленной газовой турбины SGT-400, которая оснащена лопатками, полностью изготовленными методом СЛП [5].

В настоящее время стремление к дальнейшему повышению рабочих температур и удешевление сплавов делают для исследователей все более привлекательной технологию послойного синтеза. За счёт СЛП существует возможность снижения процента брака, возможность создания топологически сложных деталей, например с более сложными зонами охлаждения, которые



невозможно получить классическими методами, а также разработка новых сплавов, в которых не требуются элементы, отвечающие за литейные свойства. Например, согласно исследованиям А. Д. Коваль и др. [6], высокое содержание Та, отвечающего за литейные свойства, приводит к значительному увеличению размеров и числа карбидных частиц. Помимо этого, исследователи продемонстрировали, что тантал изменяет морфологию эвтектических выделений  $\gamma$ - $\gamma'$ -фаз, а также увеличивает их количество. Исходя из этого, можно сделать вывод, что содержание Та 9% в CMSX-7 приведет к худшим свойствам. По этой причине актуальны разработки экономно-легированных сплавов с более высокими характеристиками за счет снижения литейных качеств, не требуемых для метода СЛП.

Говоря о преимуществах аддитивных технологий, следует рассмотреть и недостатки. Например, общими и характерными для всех видов аддитивных технологий, проблемами селективного лазерного спекания является сложность в получении требуемой микроструктуры полученного материала, а также в устранение пор [7]. Различные исследования показывают, что в данной технологии свойства сплавов зависят не только химического состава используемого порошка и его гранулометрических и морфологических свойств, но и от выбранной стратегии сканирования, оказывающей непосредственное влияние на внутреннюю микроструктуру и её дефектность. Стоит отметить, что режим обработки подбирается экспериментально для каждого нового материала.

Как известно, микроструктурная и физическая анизотропия наряду с дефектами оказывают негативное влияние на характеристики и поведение сплавов, полученных методом СЛП. Поэтому для улучшения характеристик материала необходимо уделять особое внимание выявлению и устранению этих отклонений. Поскольку эти процедуры оказывают существенное влияние на микроструктуру и механическое поведение, оценка их влияния и связанных с этим изменений имеет большое значение [8].

В различных исследованиях было предпринято множество попыток контролировать рост зерен/дендритов и текстуру в процессе кристаллизации при СЛП. Регулировка энергетических параметров [9], оптимизация стратегии сканирования [10], использование монокристаллической подложки и ее нагрев [11] и т. д. [12–14]. Однако, во многих источниках не рассматривается проблематика самих составов сплавов.

Таким образом, цель данной работы заключается в анализе особенностей формирования направленной структуры жаропрочных никелевых сплавов при селективном лазерном плавлении, исследовании влияния химического состава порошка на свойства, а также исследование особенностей структурообразования и причин появления различных дефектов в сплаве. Это имеет практическое значение для дальнейшего улучшения производственных процессов и создания изделий с улучшенными характеристиками для требовательных отраслей промышленности.

### Материалы и методы исследования

Исследуемые образцы были изготовлены методом селективного лазерного плавления из экономно-легированного порошка жаропрочного никелевого сплава с упрочняющей фазой  $\gamma'$ , не содержащего Re и Ru. Порошок был отсеян для получения оптимального гранулометрического состава, средний размер частиц порошка составил 50,3 мкм.

Предварительно был проведён анализ морфологии порошка, изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), свидетельствуют о сферичности частиц порошка (рис. 1), что, в свою очередь, оказывает положительно влияние на текучесть порошка и благотворно влияет на процесс изготовления образца методом селективного лазерного плавления.

При получении экспериментальных образцов из жаропрочного никелевого сплава методом селективного лазерного плавления использовалось оборудование, дополнительное оснащенное системой индуктивного высокотемпературного подогрева зоны построения и в защитной среде

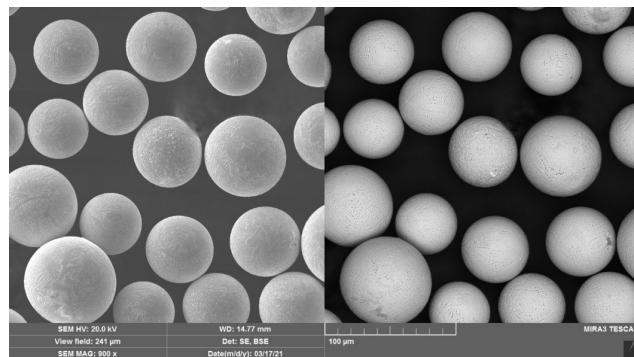


Рис. 1. Снимки СЭМ частиц порошка жаропрочного никелевого сплава

Fig. 1. SEM images of heat-resistant nickel alloy powder particles

аргона с содержанием кислорода в рабочей камере не выше 20 ppm. Для избежания градиента температур при плавлении слоёв образца, перед началом эксперимента рабочая платформа была предварительно нагрета до 1000 °C.

Параметры процесса селективного лазерного плавления для данной работы определяются по соотношению:  $E = P/(S \cdot H \cdot L)$  (Дж/мм<sup>3</sup>), где плотность энергии ( $E$ ), которая составляет 150 Дж/мм<sup>3</sup>, мощность лазера ( $P$ ) – 90 Вт и скорость сканирования ( $S$ ) – 1200 мм/с. Расстояние между проходами ( $H$ ) составляло 100 мкм, а толщина наносимого слоя ( $L$ ) – 50 мкм.

После изготовления образцы были удалены с подложки и подвергнуты полировке вдоль направления выращивания для последующего травления в растворе HCl, CuSO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для анализа микроструктуры, поверхности микродефектов и оценки их количества использовались сканирующий электронный микроскоп «Carl Zeiss Supra 55VP» с приставкой энергодисперсионной спектроскопии.

### Результаты и обсуждение

Исходя из полученных снимков микроструктуры образцов после травления (рис. 2), можно сделать вывод о небольшом количестве микропор, которые присущи различным методам аддитивного производства и образуются в следствии термической усадки у фронта кристаллизации в зонах, изолированных от общего объема жидкой фазы из-за невозможности компенсации усадки. Как известно, для высоких скоростей кристаллизации характерно меньшее значение ширины ячеек  $\gamma/\gamma'$  и большая протяженность границ, что в свою очередь увеличивает вероятность образования дефектов усадочного происхождения в образце. Исходя из полученных данных следует, что количество макро- и микродефектов напрямую зависит от ширины ячеек  $\gamma/\gamma'$ .

Методом растровой электронной микроскопии было проведено исследование поверхности шлифов, что в свою очередь, позволило установить, наличие гетерофазной структуры в исследуемом образце, состоящей из преимущественно столбчатых ячеек  $\gamma$ -твердого раствора, которые вытянуты вдоль направления выращивания. Внутри  $\gamma$ -твердого раствора рассеянны выделения  $\gamma'$ -фазы, имеющие квазикубоидную форму. Из снимка видно, что образцы имеют ячейки  $\gamma$ -твердого раствора, максимальное значение средней ширины ячеек (13,5 мкм). Исходя из анализа направления кристаллитов, можно сделать вывод о том, что преимущественное направление роста сохраняется и на последующих слоях, а сохранение преимущественной ориентации возможно, по причине того, что внезапно проявляющиеся флуктуации направленности быстро подавляются.

На изображениях образцов, полученных с помощью энергодисперсионной спектроскопии отчетливо видна значительная концентрация топологически плотноупакованных (ТПУ) фаз (рис. 3).

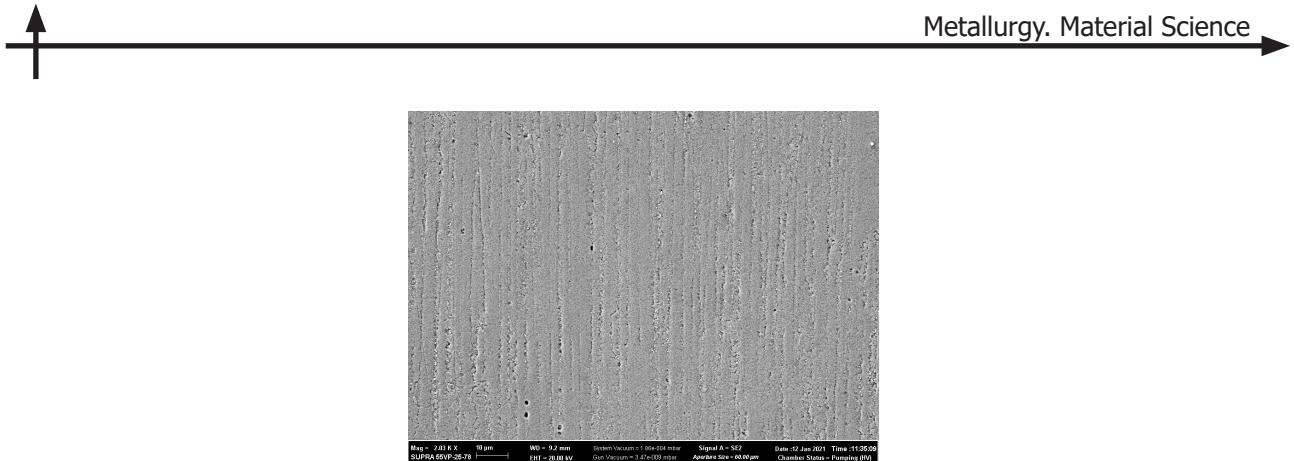


Рис. 2. Микроструктура образцов из жаропрочного никелевого сплава, полученных методом СЛП

Fig. 2. Microstructure of samples from a heat-resistant nickel alloy obtained by the SLM

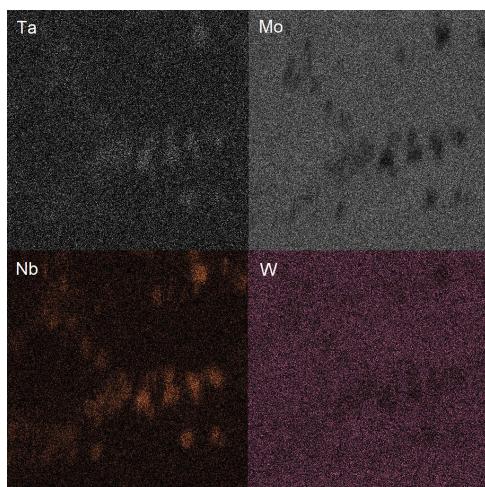


Рис. 3. Карты распределения элементов

Fig. 3. Maps of elemental composition

Детальный ЭДС-анализ позволил выявить элементный состав этих фаз, который в первую очередь характеризуется присутствием Nb, Ta, W и Mo. Интересно, что при изучении распределения посредством элементного картирования становится очевидным, что Mo и W демонстрируют более равномерную дисперсию по объему, за исключением зон, в которых, напротив, Ta и Nb демонстрируют повышенную локализацию внутри областей ТПУ фаз, что согласуется с другими исследованиями [6,15–19].

Исходя из результатов рентгенофазового анализа полученного образца (рис. 4), выполненного в поперечном и продольном сечениях образца, можно сделать вывод, что структура образца характеризуется направленной текстурой, в которой ориентировка кристаллитов вдоль направления перпендикулярного плоскости (001) в поперечном сечении и (110) в продольном, а коэффициент Марча-Далласа составляет 0,35.

Согласно полученной дифрактограмме образца, разделение пиков  $\gamma$  и  $\gamma'$  – фазы наблюдается в районе значения угла дифракции  $75^\circ$ , а параметры кристаллической решетки  $\gamma$  и  $\gamma'$  – фаз равняются  $3,589 \text{ \AA}$  и  $3,579 \text{ \AA}$  соответственно. Исходя из этих данных, по формуле  $\Delta a = (a\gamma - a\gamma') / a\gamma'$  можно подсчитать, что величина мисфита составляет 0,28%. Стоит отметить, что типичные значения несоответствия периодов решеток при температуре  $20^\circ\text{C}$  для известных монокристал-

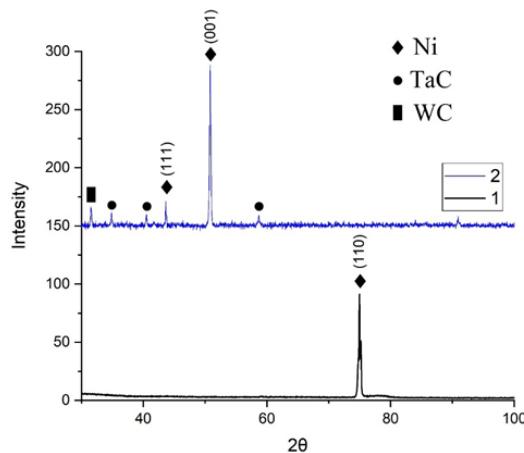


Рис. 4. Дифрактограмма полученного образца  
Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the obtained sample

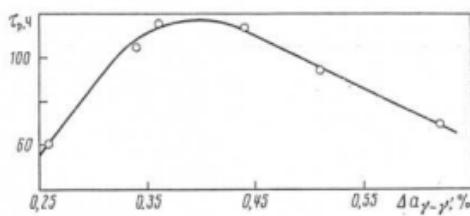


Рис. 5. Зависимость времени до разрушения при температуре 1000°C и напряжении 250 Мпа ЖНС от мисфита [21]  
Fig. 5. Dependence of time to destruction at a temperature of 1000°C and a stress of 250 MPa of liquid nanostructure on misfit [21]

лических жаропрочных никелевых сплавов, относящихся к первому, второму и третьему поколениям, лежат в интервале 0,1–0,2%, а у сплавов четвертого поколения – 0,4–0,6% [20]. Исходя из известных литературных данных, максимум длительной прочности достигается при мисфите 0,4% (рис. 5) [21].

Помимо прочего, согласно диаграмме в образце наблюдается наличие карбидов – TaC и WC, которые выделяются по граничным зонам ячеек  $\gamma$ -твердого раствора, что может приводить к дефектообразованию при их большом количестве, но учитывая полученные данные растровой электронной микроскопии, а именно отсутствие видимых карбидов, можно сделать вывод, что их содержание незначительно.

Стоит отметить, что увеличение содержания Cr и W приводит к уменьшению абсолютного значения несоответствия периодов фаз в отрицательной ( $a_{\gamma} - a_{\gamma'} < 0$ ) и к увеличению этой величины в положительной области значений ( $a_{\gamma} - a_{\gamma'} > 0$ ), а Co и Nb, в свою очередь, существенного влияния на размерное несоответствие не оказывают [22]. По этой причине, из полученных в ходе данной работы результатов, следует обратить особое внимание на содержание данных легирующих элементов в жаропрочных никелевых сплавах, используемых в селективном лазерном плавлении.

Исходя из сравнительного анализа (табл. 1), можно сделать вывод, что в процессе селективного лазерного плавления не характерно выделение крупных карбидов, а также то, что при СЛП первичное расстояние между плечами дендрита значительно меньше, таким образом, можно сде-



лять вывод, что скорость кристаллизации процесса СЛП была выше, чем при литье. В целом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что процесс селективного лазерного плавления предоставляет возможность получать средний размер  $\gamma'$ -фазы 0,01 мкм, но так как в нижних слоях образцы пребывают в температуре подогрева при 1000 °C, то размер этих частиц в нижних слоях может вырастать и таким образом наблюдается градиент размеров  $\gamma'$ -фазы. Исходя из этого, следует обратить внимание на возможность подогрева рабочей зоны не только снизу, но и сверху. В таком случае, и при дополнительной термообработке можно будет получать  $\gamma'$ -фазы от 0,01 мкм без значительного роста градиента её размеров.

Таблица 1  
Сравнение литой структуры [23] и полученной в ходе работ методом СЛП

Table 1

Comparison of the cast structure [23] and that obtained during the work using the SLM method

| V, мм/мин                      | Расстояние между осями дендритов, мкм |            | Максимальный размер карбидов, мкм | Средний размер $\gamma'$ -фазы, мкм |
|--------------------------------|---------------------------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
|                                | I порядок                             | II порядок |                                   |                                     |
| Литьё                          |                                       |            |                                   |                                     |
| 4                              | 445                                   | 50         | 37                                | 0,5–0,9                             |
| 20                             | 150                                   | 30         | 16                                | 0,3–0,5                             |
| 80                             | 45                                    | 19         | 7                                 | 0,06–0,15                           |
| Селективное лазерное плавление |                                       |            |                                   |                                     |
| 200                            | 13,5                                  | —          | 0,X                               | 0,01–0,2                            |

### Заключение

В данной работе были получены компактные образцы из экономно-легированного сплава с мисфитом больше, чем в рениевых сплавах второго поколения с помощью селективного лазерного плавления. Установлена и проанализирована связь легирующих элементов с выделением ТПУ фаз, карбидов и процента несоответствия периодов кристаллических решеток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз с прочностными характеристиками. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что разработки оптимального химического состава порошка ЖНС для СЛП являются актуальной задачей, по причине того, что, например Nb и Ta, которые выделяются преимущественно в ТПУ фазах, либо образуют карбиды (W и Ta), могут влиять на вероятность дефектообразования, следовательно уменьшение их содержания может снизить эту вероятность, и улучшить экономическую составляющую сплава (стоимость/свойства). Так же установлено, что селективное лазерное сплавление за счёт более высоких скоростей кристаллизации позволяет получать сравнительно небольшое расстояние между осями дендритов и значительно меньший средний размер  $\gamma'$ -фазы, что в перспективе может положительно влиять на теплостойкость и длительную прочность конечной детали.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Erickson G.L. The Development and Application of CMSX-10. 2012. Vol. 47. P. 35–44.
- [2] Koizumi Y. et al. Development of next-generation Ni-base single crystal superalloys // Proceedings of the International Symposium on Superalloys. 2004. Vol. 9. P. 35–43.

- [3] Logunov A.V. et al. Development of SLZhS32 BR economically doped heat-resistant alloy with single-crystal structure // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. Vol. 7, № 4. P. 531–535.
- [4] Wahl J.B., Harris K. New Single Crystal Superalloys, CMSX®-7 and CMSX®-8 // Superalloys 2012. 2012. P. 177–188.
- [5] Navrotsky V., Graichen A., Brodin H. Industrialisation of 3D printing (additive manufacturing) for gas turbine components repair and manufacturing // VGB PowerTech Journal. 2015. Vol. 12. P. 48–52.
- [6] Коваль А.Д. и др. Влияние тантала на структуру и прочностные характеристики литейного жаропрочного коррозионностойкого никелевого сплава ЖСЗЛС // Новые материалы и технологии в металлургии и машинном оборудовании. 2011. № 2. P. 42–46.
- [7] Li Y. et al. High temperature VHCF of a 3<sup>rd</sup> generation Ni-based single crystal superalloy with different casting pore sizes // Int J Fatigue. 2023. Vol. 175. P. 107804.
- [8] Korkmaz M.E. et al. A short review on thermal treatments of Titanium & Nickel based alloys processed by selective laser melting // Journal of Materials Research and Technology. 2022. Vol. 16. P. 1090–1101.
- [9] Sun S.H. et al. Excellent mechanical and corrosion properties of austenitic stainless steel with a unique crystallographic lamellar microstructure via selective laser melting // Scr Mater. 2019. Vol. 159. P. 89–93.
- [10] Józwik B. et al. Influence of SLM printing parameters and hot isostatic pressure treatment on the structure and properties of CuNi3Si1 alloy // J Alloys Compd. 2023. Vol. 947. P. 169531.
- [11] Wang Y., Choi J., Mazumder J. Erratum to: Laser-Aided Direct Writing of Nickel-Based Single-Crystal Super Alloy (N5) // Metallurgical and Materials Transactions A. 2017. Vol. 48, № 7. P. 5685–5690.
- [12] Fox J.C. et al. Surface Feature Characteristics of Laser Powder Bed Fusion of Nickel Super Alloy 625 Bulk Regions // Procedia CIRP. 2022. Vol. 108. P. 531–536.
- [13] Dwivedi A., Khurana M.K., Bala Y.G. Heat-treated Nickel Alloys Produced Using Laser Powder Bed Fusion-based Additive Manufacturing Methods: A Review // Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers. 2023. Vol. 2, № 3. P. 100087.
- [14] Dwivedi A. et al. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties for laser powder bed fusion of nickel-based superalloy: A review // Mater Today Proc. 2023.
- [15] Cheng Y. et al. Effects of Mo addition on microstructure of a 4th generation Ni-based single crystal superalloy // Progress in Natural Science: Materials International. 2022. Vol. 32, № 6. P. 745–751.
- [16] Cheng Y. et al. Effect of Mo on microstructural stability of a 4th generation Ni-based single crystal superalloy // Journal of Materials Research and Technology. 2022. Vol. 21. P. 2672–2681.
- [17] Ai C. et al. Effect of substituting Mo for W on  $\gamma/\gamma'$  partitioning behaviors of alloying elements in heat-treated second generation Ni based single crystal superalloys: An atom probe tomography study // Intermetallics (Barking). 2021. Vol. 134. P. 107198.
- [18] Ding F. et al. Theoretical study on the influence of Cr, Mo, and W alloying additions on the helium behavior in nickel // Journal of Nuclear Materials. 2022. Vol. 565. P. 153720.
- [19] GAO S. et al. Effect of Ta addition on solidification microstructure and element segregation of IN617B nickel-base superalloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2022. Vol. 32, № 2. P. 559–568.
- [20] Самойлов А.И. и др. Мисфит как характеристика уровня межфазных напряжений в монокристаллических жаропрочных никелевых сплавах // Металлы. 2011. № 3. P. 71.
- [21] Светлов И.Л. и др. Концентрационная зависимость периодов решеток  $\gamma$ -и  $\gamma'$ -фаз никелевых жаропрочных сплавов // Металлы. 1991. № 6. P. 150–157.
- [22] Петрушин Н.В. и др. Исследование влияния размерного несоответствия периодов кристаллических решеток  $\gamma$ -и  $\gamma'$ -фаз на характеристики жаропрочности дисперсионно-твердеющих никелевых сплавов // Металлы. 1981. № 6. P. 153–159.
- [23] Логунов А.В. и др. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин // Газотурбинные технологии. 2017. Vol. 12. P. 854.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**ВОЕВОДЕНКО Даниил Витальевич** – инженер, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: voevodenko.daniil@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-3045-5923>

**СТАРИКОВ Кирилл Андреевич** – младший научный сотрудник, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: starikovkirillandreevich@yandex.ru

**ПОПОВИЧ Анатолий Анатольевич** – директор ИММиТ, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р техн. наук.

E-mail: popovicha@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5974-6654>

## REFERENCES

- [1] G.L. Erickson, The Development and Application of CMSX-10. 2012. Vol. 47. P. 35–44.
- [2] Y. Koizumi et al., Development of next-generation Ni-base single crystal superalloys // Proceedings of the International Symposium on Superalloys. 2004. Vol. 9. P. 35–43.
- [3] A.V. Logunov et al., Development of SLZhS32 BR economically doped heat-resistant alloy with single-crystal structure // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. Vol. 7, № 4. P. 531–535.
- [4] J.B. Wahl, K. Harris, New Single Crystal Superalloys, CMSX®-7 and CMSX®-8 // Superalloys 2012. 2012. P. 177–188.
- [5] V. Navrotsky, A. Graichen, H. Brodin, Industrialisation of 3D printing (additive manufacturing) for gas turbine components repair and manufacturing // VGB PowerTech Journal. 2015. Vol. 12. P. 48–52.
- [6] A.D. Koval i dr., Vliyaniye tantala na strukturu i prochnostnyye kharakteristiki liteynogo zharoprochnogo korrozionnostoykogo nikellevogo splava ZhS3LS // Novyye materialy i tekhnologii v metallurgii i mashinnom oborudovanii. 2011. № 2. P. 42–46.
- [7] Y. Li et al., High temperature VHCF of a 3rd generation Ni-based single crystal superalloy with different casting pore sizes // Int J Fatigue. 2023. Vol. 175. P. 107804.
- [8] M.E. Korkmaz et al., A short review on thermal treatments of Titanium & Nickel based alloys processed by selective laser melting // Journal of Materials Research and Technology. 2022. Vol. 16. P. 1090–1101.
- [9] S.H. Sun et al., Excellent mechanical and corrosion properties of austenitic stainless steel with a unique crystallographic lamellar microstructure via selective laser melting // Scr Mater. 2019. Vol. 159. P. 89–93.
- [10] B. Józwik et al., Influence of SLM printing parameters and hot isostatic pressure treatment on the structure and properties of CuNi3Si1 alloy // J Alloys Compd. 2023. Vol. 947. P. 169531.
- [11] Y. Wang, J. Choi, J. Mazumder, Erratum to: Laser-Aided Direct Writing of Nickel-Based Single-Crystal Super Alloy (N5) // Metallurgical and Materials Transactions A. 2017. Vol. 48, № 7. P. 5685–5690.
- [12] J.C. Fox et al., Surface Feature Characteristics of Laser Powder Bed Fusion of Nickel Super Alloy 625 Bulk Regions // Procedia CIRP. 2022. Vol. 108. P. 531–536.
- [13] A. Dwivedi, M.K. Khurana, Y.G. Bala, Heat-treated Nickel Alloys Produced Using Laser Powder Bed Fusion-based Additive Manufacturing Methods: A Review // Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers. 2023. Vol. 2, № 3. P. 100087.
- [14] A. Dwivedi et al., Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties for laser powder bed fusion of nickel-based superalloy: A review // Mater Today Proc. 2023.
- [15] Y. Cheng et al., Effects of Mo addition on microstructure of a 4<sup>th</sup> generation Ni-based single crystal superalloy // Progress in Natural Science: Materials International. 2022. Vol. 32, № 6. P. 745–751.

- [16] Y. Cheng et al., Effect of Mo on microstructural stability of a 4th generation Ni-based single crystal superalloy // Journal of Materials Research and Technology. 2022. Vol. 21. P. 2672–2681.
- [17] C. Ai et al., Effect of substituting Mo for W on  $\gamma/\gamma'$  partitioning behaviors of alloying elements in heat-treated second generation Ni based single crystal superalloys: An atom probe tomography study // Intermetallics (Barking). 2021. Vol. 134. P. 107198.
- [18] F. Ding et al., Theoretical study on the influence of Cr, Mo, and W alloying additions on the helium behavior in nickel // Journal of Nuclear Materials. 2022. Vol. 565. P. 153720.
- [19] S. GAO et al., Effect of Ta addition on solidification microstructure and element segregation of IN617B nickel-base superalloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2022. Vol. 32, № 2. P. 559–568.
- [20] A.I. Samoylov i dr., Misfit kak kharakteristika urovnya mezhfaznykh napryazheniy v monokristallicheskikh zharoprochnykh nikellevykh splavakh // Metally. 2011. № 3. P. 71.
- [21] I.L. Svetlov i dr., Kontsentratsionnaya zavisimost periodov reshetok  $\gamma$ -i  $\gamma'$ -faz nikellevykh zharoprochnykh splavov // Metally. 1991. № 6. P. 150–157.
- [22] N.V. Petrushin i dr., Issledovaniye vliyaniya razmernogo nesootvetstviya periodov kristallicheskikh reshetok  $\gamma$ -i  $\gamma'$ -faz na kharakteristiki zharoprochnosti dispersionno-tverdeyushchikh nikellevykh splavov // Metally. 1981. № 6. P. 153–159.
- [23] A.V. Logunov i dr., Zharoprochnyye nikellevyye splavy dlya lopatok i diskov gazovykh turbin // Gazoturbinnyye tekhnologii. 2017. Vol. 12. P. 854.

## INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Daniil V. VOEVODENKO** – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.  
E-mail: voevodenko.daniil@mail.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-3045-5923>

**Kirill A. STARIKOV** – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.  
E-mail: starikovkirillandreevich@yandex.ru

**Anatoliy A. POPOVICH** – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.  
E-mail: popovicha@mail.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5974-6654>

**Поступила: 26.09.2023; Одобрена: 25.10.2023; Принята: 26.10.2023.**  
**Submitted: 26.09.2023; Approved: 25.10.2023; Accepted: 26.10.2023.**

Научная статья

УДК 621.763

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29405>



А.Э. Абдрахманова<sup>✉</sup>, А.В. Сотов,  
А.И. Зайцев, А.А. Попович

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

<sup>✉</sup> abdrahmanova.an@yandex.ru

## ОБЗОР ПРИМЕНЕНИЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В МЕДИЦИНЕ: ПЕРСПЕКТИВЫ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРОТЕЗИРОВАНИИ НИЖНИХ КОНЕЧНОСТЕЙ

**Аннотация.** Функционально-градиентные полимеры являются перспективными материалами для использования в медицине при изготовлении кастомизированных протезов нижних конечностей с переменной жесткостью. Получение таких протезов возможно благодаря технологиям аддитивного производства, которые являются эффективным инструментом при создании персонализированных медицинских изделий, учитывающим сложные анатомические особенности строения частей тела человека. В данном обзоре представлен анализ существующих на сегодняшний день подходов при изготовлении индивидуальных протезов нижних конечностей с переменной жесткостью с использованием технологий аддитивного производства. Анализируемые работы были классифицированы по двум подходам создания протезов с переменной жесткостью, а именно, с использованием функционально-градиентных полимеров (мультиматериальные материалы и полимеры с управляемой пористостью) и полимеров с эффектом памяти формы. Проведенный обзор показал, что на сегодняшний день создание кастомизированных протезов нижних конечностей с переменной жесткостью методами аддитивного производства является малоизученной, но многообещающей областью исследований благодаря резкому развитию рынка аддитивных технологий и их уникальным особенностям при формообразовании изделий.

**Ключевые слова:** аддитивное производство, функционально-градиентные полимеры, эффект памяти формы, переменная жесткость, гильза, вкладыш, протезы нижних конечностей.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №. 23-79-30004, <https://rscf.ru/project/23-79-30004/>

**Для цитирования:**

Абдрахманова А.Э., Сотов А.В., Зайцев А.И., Попович А.А. Обзор применения аддитивных технологий в медицине: перспективы функционально-градиентных полимеров в протезировании нижних конечностей // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 4. С. 83–96.  
DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29405>



A.E. Abdrikhmanova<sup>✉</sup>, A.V. Sotov,  
A.I. Zaytsev, A.A. Popovich

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

<sup>✉</sup> abdrakhmanova.an@yandex.ru

## REVIEW OF ADDITIVE MANUFACTURING IN MEDICAL APPLICATIONS: PROSPECTS FOR FUNCTIONALLY GRADED POLYMERS FOR LOWER LIMB PROSTHETICS

*Abstract.* Functional gradient polymers are advanced materials for use in the medical field in the fabrication of customised lower limb prostheses with variable stiffness. The production of such prostheses is possible due to additive manufacturing technologies, which are an effective tool for creating personalised medical devices that take into account the complex anatomical features of human body parts. This review presents an analysis of the currently existing approaches in the fabrication of personalised lower limb prostheses with variable stiffness using additive manufacturing technologies. The analysed works were classified into two approaches for creating prostheses with variable stiffness, namely, using functionally graded polymers (multi-material materials and polymers with controlled porosity) and polymers with shape memory effect. The review shows that today, the creation of customised lower limb prostheses with variable stiffness by additive manufacturing methods is a poorly-studied but promising area of research due to the rapid development of the additive technologies market and their unique features in shaping parts.

*Keywords:* additive manufacturing, functionally graded polymers, shape memory effect, variable stiffness, socket, liner, lower limb prostheses.

*Acknowledgements:* The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-79-30004, <https://rscf.ru/project/23-79-30004/>

*Citation:*

A.E. Abdrikhmanova, A.V. Sotov, A.I. Zaytsev, A.A. Popovich, Review of additive manufacturing in medical applications: prospects for functionally graded polymers for lower limb prosthetics, Global Energy, 29 (04) (2023) 83–96, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29405>

**Введение.** Аддитивное производство (АП) находит все больше применений, требующих персонализированный подход. По данным отчета британской маркетинговой компании IDTechEx, занимающейся бизнес-аналитикой в более чем 80 странах, рынок полимеров в АП ожидает взрывной рост в течение следующего десятилетия. Такие данные подтверждаются результатами проведенного компанией опроса пользователей, где также отмечается, что одна из наиболее перспективных областей применения полимерной 3D-печати является медицинская отрасль [1]. Использование 3D-печати в медицине быстро растет и становится важным инструментом для сокращения времени между запросом пациента и получением недорогого медицинского изделия. Как известно, возможности 3D-печати обеспечивают создание высокого уровня кастомизации устройств, учитывающих сложные анатомические особенности строения частей тела человека, как для полимерных [2–5], металлических [6–9] и керамических материалов [10–12], а также ведут к снижению затрат за счет уменьшения времени работы и уменьшения использования ручного производства [13].

В настоящее время материалы с вариативным структурным дизайном и функциональностью, а именно функционально-градиентные материалы (ФГМ), в сочетании с АП все активнее находят

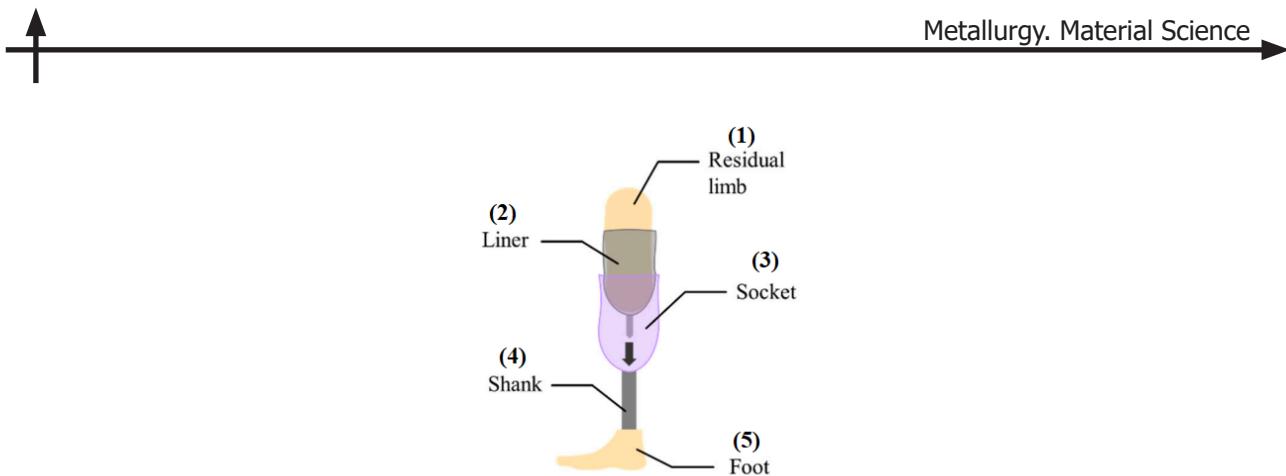


Рис. 1. Строение протеза нижней конечности: (1) – ампутированная конечность, (2) – вкладыш, (3) – гильза протеза, (4) – шнэк, (5) – стопа [21]

Fig. 1. Structure of a lower limb prosthesis: (1) – residual limb, (2) – liner, (3) – socket, (4) – shank, (5) – foot [21]

дят свое применение в области протезирования для людей с ампутированными нижними конечностями [14–17]. Современное протезирование для людей с потерей конечности в первую очередь направлено на восстановление опорно-двигательных функций, а также компенсирование бытовой, социальной и материальной независимости. Такая остаточная конечность – культия, в ходе реабилитации может изменяться в объеме и форме, что создает неудобства в эксплуатации протезов – возникновения язв и других кожных заболеваний [18–20]. С точки зрения опорно-двигательного аппарата, культия не приспособлена к передаче повседневных нагрузок, таких как прогулки, подъемы по лестницам и перенос тяжелых предметов, не говоря уже об активном образе жизни, если это касается детей или спортсменов. Гетерогенность строения культи требует использование сложных материалов и структур при изготовлении протеза. Такой протез должен быть жестким и повторяющим анатомию культи, а также обеспечивать комфорт и амортизацию для устранения травматизации остаточной конечности. Традиционные технологии изготовления протеза являются многоэтапными процессами, включающими изготовление гипсовой модели, изготовление пробной гильзы протеза, с его последующей корректировкой. Приданье анатомической формы для таких протезов выполняется ручным способом, что еще больше увеличивает время и стоимость изготовления. Так же в большинстве случаев протез является модульной конструкцией, состоящей из вкладыша и гильзы протеза (рис. 1). Непосредственный контакт с ампутированной конечностью имеет гильзу такого протеза, следовательно его свойства, как физические, так и механические сыграют основополагающую роль в комфорте пациента.

Мировое научное сообщество применяет различные методы решения этой сложной задачи. Создаются все более новые и современные подходы с использованием цифровых технологий. При анализе публикаций были изучены уже существующие научноёмкие обзоры [22–25] о современном состоянии и развитии протезирования нижних конечностей. Quintero Quíroz и др. [22] провели обзор по различным материалам, используемым для изготовления протеза и гнезда протеза, а также клиническим и механическим требованиям, которые они должны удовлетворять. Paternò и др. [23] рассмотрели классификацию различных типов гнезд протезов, возможные технологические решения для комфорtnого использования гнезда, такие как эффективные решения для тепло- и влагоотвода, изменения объема культи, распределение напряжений, возникающих при движении внутри протеза. Также были рассмотрены обзоры по анализу применения технологий 3D-печати при изготовлении протезов. Kim и др. [24] провели анализ результатов механических испытаний по стандартам ISO 10328 традиционно изготовленных и 3D печатных гнезд. Varsavas и др. [25] анализировали стратегии 3D-печати, применяемых в различных исследованиях, как инструмент для достижения комфорта, функциональности и индивидуализации

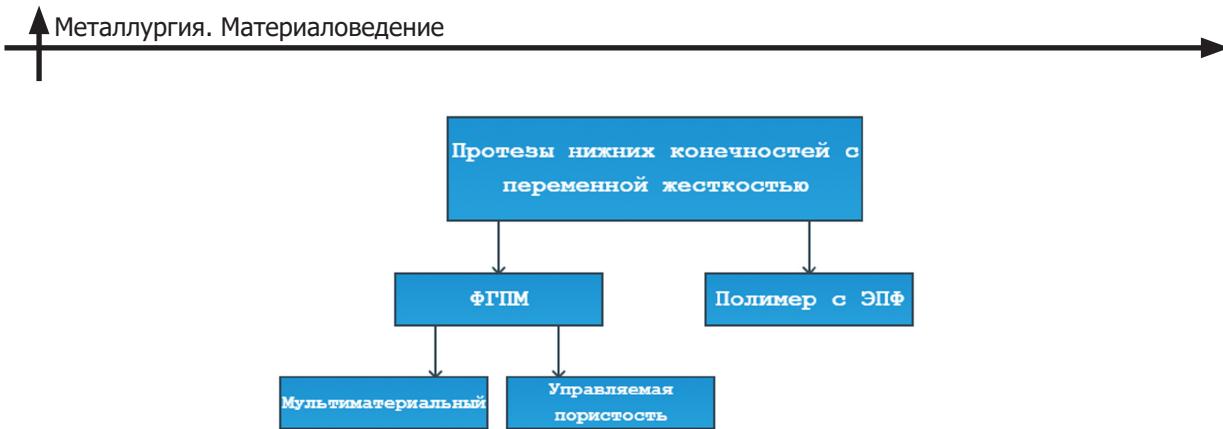


Рис. 2. Классификация возможных способов создания конструкции протезов нижних конечностей с переменной жесткостью с использованием АП

Fig. 2. Classification of possible production methods for a lower limb prosthesis with variable stiffness using additive manufacturing (AM)

протеза. Рассмотренные работы дают обширное понимание о существующих проблемах при подгонке протеза для пациента и стратегическое направление в разработке протезов, которые объединяют технологические решения в единый синергетический подход.

В данном обзоре мы сосредоточились на анализе последних достижений в области АП, как одного из методов создания ФГМ, в частности, функционально-градиентных полимерных материалов (ФГПМ), протезов нижних конечностей с переменной жесткостью. В работе представлены наиболее значимые результаты по изготовлению протезов нижних конечностей, где был применен подход проектирования конструкции с использованием ФГПМ, а также обозначены тенденции развития современных материалов при изготовлении кастомизированных протезов.

#### **Функционально-градиентные полимерные материалы**

Учитывая сложности, с которыми сталкиваются пациенты при повседневном использовании протезов нижних конечностей, требуется внедрение новых передовых материалов. Одним из перспективных и быстроразвивающихся направлений в дизайне материалов на основе технологий АП является создание передовых ФГМ с комплексными свойствами. Данные материалы являются новым поколением технических материалов, конечные свойства которых определяются заданным градиентом (распределением по объему) химического состава, микроструктуры материала или конструктивных характеристик при проектировании. Такая особенность позволяет ФГМ достигать свойств материала, которые невозможно получить при использовании традиционных сплавов и композитов, а также позволяет распределять свойства в материале там, где это необходимо [26–30]. Концепция конструирования ФГМ включает в себя выбор определенных характеристик отдельных фаз и оптимальное распределение свойств, присущих этим фазам, с целью достижения максимального результата [31].

Данная концепция легла в основу развивающегося на сегодняшний день направления в области создания протезов нижних конечностей с переменной жесткостью, где ключевую роль играют ФГПМ с различными пространственными, физическими и механическими градиентами (прерывистые или ступенчатые), полученные методом АП. Применение таких материалов становится конкурентоспособным решением в получении индивидуальных медицинских устройств с переменной жесткостью за счет создания переменного химического состава, распределения «жестких» и «мягких» сегментов, подобно гетерогенному строению человеческих частей тела, а также использования умных полимерных материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ). На основе литературных данных в области протезирования нижних конечностей представлены существующие на сегодняшний день возможные пути создания конструкции изделия с переменной жесткостью методом АП (рис. 2). Следовательно, технологии АП делают возможным получение

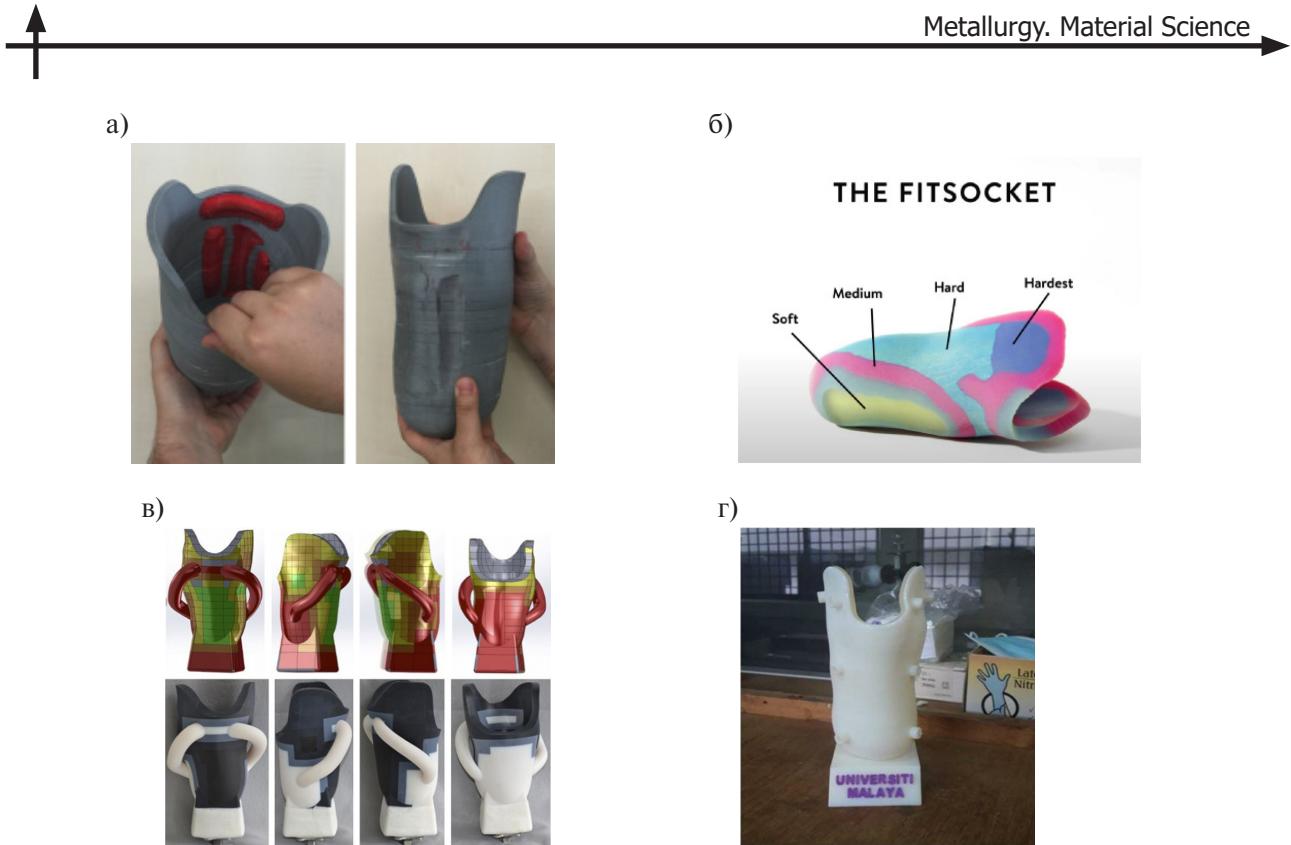


Рис. 3. Напечатанная методом FDM гильза из твердого биоразлагаемого термопласта PLA (серый цвет) с интегрированными мягкими сегментами (красный цвет) (а) [16]; вкладыш с различными областями жесткости, напечатанный технологией MultiJet Fusion (б) [35]; трехмерная модель гильзы протеза с областями различной жесткости (сверху) и напечатанный протез по технологии Polyjet (в) [36]; изготовленная по технологии Polyjet гильза с мягким вкладышем, содержащий воздушные камеры для адаптации протеза (г) [37]

Fig. 3. FDM printed socket from rigid biodegradable thermoplastic PLA (grey) with integrated soft segments (red) (a) [16]; MultiJet Fusion liner with variable stiffness (b) [35]; 3D model of prosthetic socket with different stiffening areas (top) and Polyjet printed prosthesis (c) [36]; Polyjet socket with soft liner containing air chambers for prosthesis adaptation (d) [37]

конструкции протеза с переменной жесткостью за счет создания ФГПМ с переменным химическим составом либо управляемой пористостью, а также использованию полимеров с ЭПФ.

Далее представлен анализ возможных способов создания и управления функциональными характеристиками протезов нижних конечностей с переменной жесткостью, получаемых методами АП.

### Мультиматериальный ФГПМ

Традиционное изготовление мультиматериального полимерного изделия подразумевает изготовление отдельных слоев из различных материалов с последующим их склеиванием. Такие традиционные технологии являются многоцикловыми процессами, что увеличивает время производства. Одним из преимуществ применения технологий АП заключается в решении так называемой мультиматериальной полимерной 3D-печати за один цикл в одной машине [32]. Данное решение реализуется по технологиям MultiJet Fusion от компании HP, PolyJet компании Stratasys и технологии FDM, оснащенной печатающей головой с двумя или более экструдерами для разных материалов [33], а также некоторыми другими технологиями [34].

В основе применяемого мультиматериального ФГПМ для создания персонализированных протезов нижних конечностей с переменной жесткостью лежит принцип 3D-печати комбинаций различных типов полимеров, соотносящимися с цифровой моделью остаточной конечности пациента. На рис. 3 представлены примеры вкладышей гильз протезов нижних конечностей с переменной жесткостью на основе напечатанного мультиматериального ФГПМ.

В работе [16] авторами был реализован подход применения мультиматериального ФГПМ с использованием FDM 3D-принтера Leonardo 300 Cube от компании Meccatronicore (Италия), оснащенным двумя экструдерами. Используя магнитно-резонансную томографию (МРТ) с графическим распределением давления, была разработана модель протезного вкладыша, учитывая таким образом зоны нагрузки и, соответственно, сопоставление различных материалов для изготовления (рис. 3, а). Авторы данной работы задействовали два полимерных материала: PLA (полимолочная кислота) для создания жесткого каркаса и более мягкий, резиноподобный материал, создающий мягкие зоны для более нагруженных областей культи.

Sengeh [36] разработал мультиматериальные протезные вкладыши (рис. 3 б, в) и провел большие математические расчеты конкретных точек напряжения для ампутированной конечности в рамках своей докторской диссертации [35]. Для изготовления вкладышей протезов применялась технология PolyJet от компании Stratasys, основанная на струйной печати различными материалами, реализованная в 3D-принтере Connex 500. В работах [36; 37] авторы применили для создания градиента жесткости материалы на основе жесткого, подобного полипропилену VeroWhitePlus и эластомерный TangoBlackPlus.

Вышеизложенные работы демонстрируют комбинирование различных материалов в 3D-печати гильз и учитывают цифровые модели культи с распределением нагрузок, что делает возможным обеспечение комфорта и удобство использования протезов для людей с ампутированной нижней конечностью за счет жестких и мягких сегментов. Использование ФГПМ играет основополагающую роль в создании гильзы протезов переменной жесткости, а использование АП и программного обеспечения, например Socket Modeling Assistant (SMA) или данные Magnetic Resonance Imaging (MRI) сократят как время производства, так и учтут физиологические особенности пациента.

### ФГПМ с управляемой пористостью

Особенности реализации процессов АП дают доступ к множеству вариаций градиентов физических и механических свойств. Благодаря методам проектирования для пространственного распределения материала становится возможным создание ФГПМ с постепенным изменением плотности и получение управляемой пористости в рамках одного изделия или компонента изделия. Понимание принципов и критериев управляемой пористости дает некоторым исследователям решение для получения функциональных изделий, в том числе индивидуальных гильз протезов. В этом разделе мы сосредоточились, в первую очередь, на существующих вариациях создания управляемой пористости ФГПМ в конструкции гильз протезов, а также на ее влиянии для пациента с ампутированной конечностью.

На сегодняшний день известны [14–16; 38] примеры применения подхода с созданием ФГПМ с управляемой пористостью методами АП в конструкциях современных гильз протезов нижних конечностей (рис. 4).

Li и др. [15; 39; 40] из университета Лайфборо (Великобритания) работают над трансформацией гильз и внедряют в компоненты протеза для детей ауксетические структуры типа галстука-бабочки, а также сотовые структуры (рис. 4, а), тем самым компенсируя рост детской ноги с течением времени. При этом авторы не ограничиваются только управляемой пористостью, но и задействуют мультиматериальный подход для расширения функциональности, что коррелирует с работой [16], которая упоминалась в предыдущем разделе при использовании мультиматериального типа ФГПМ. Здесь авторы также положительно оценивают внедрение управляемой пористости в виде сетки для заполнения между внутренним и внешним слоями гильзы протеза для лучшей деформируемости в соответствии с изменением объема культи. Использование такого подхода может стать еще более эффективным решением в развитии 3D-печатных протезов.

Потенциально готовое решение в производстве персонализированных гильз протезов нижних конечностей предлагает компания Additive America (США) [14] (рис. 4, в). В компании произво-

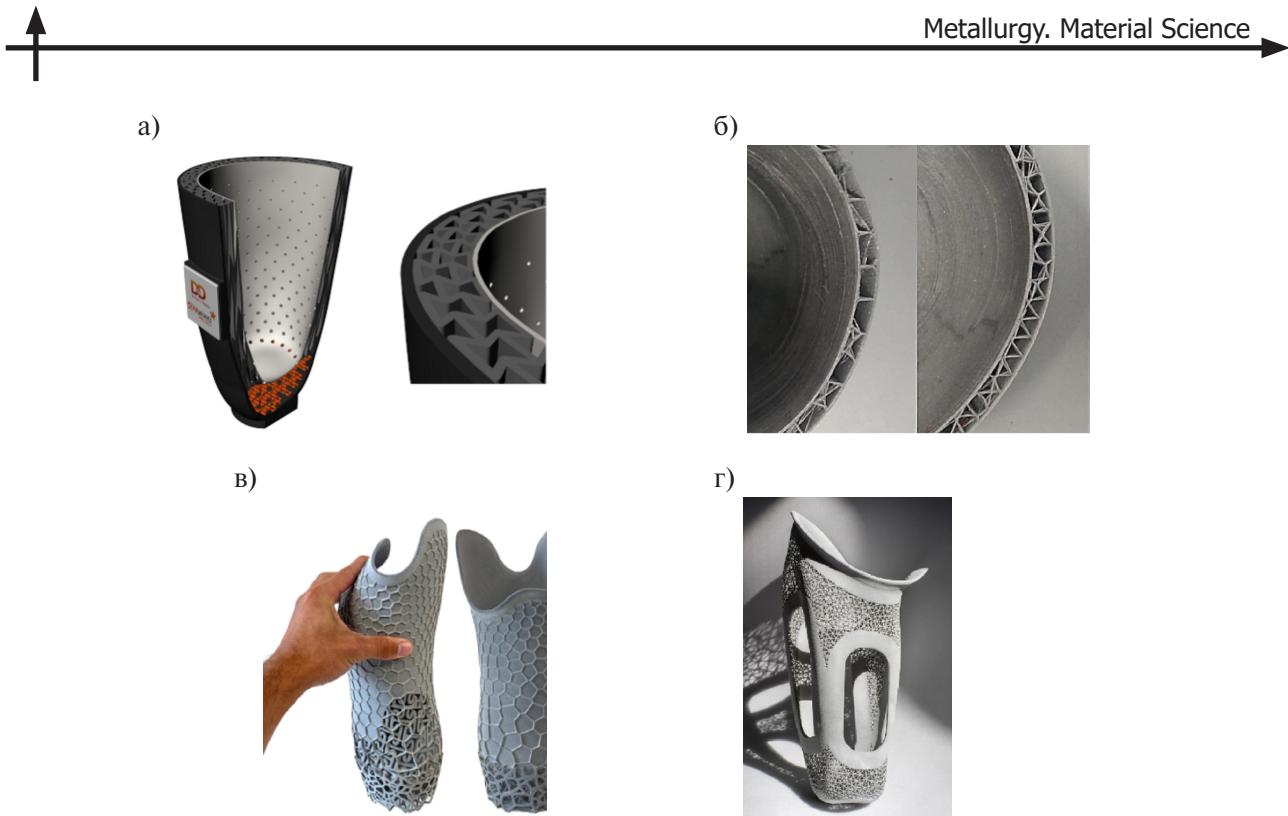


Рис. 4. Индивидуальная гильза с включением в конструкцию ауксетических структур (а) [15]; стенка гильзы с различной плотностью заполнения для создания переменной жесткости (б) [16]; вкладыш гильзы из ТПУ с градиентом пористости от компании Additive America (США) (в) [14]; вкладыш с управляемой пористостью от компании Lubrizol (США), полученный методом Multi Jet Fusion (г) [38]

Fig. 4. Individual socket with inclusion of auxetic structures (a) [15]; socket wall with different filling densities to create variable stiffness (b) [16]; TPU liner with porosity gradient from Additive America (USA) (c) [14]; controlled porosity liner from Lubrizol (USA), obtained by Multi Jet Fusion (d) [38]

сятся гильзы протезов из эластичного термополиуретана с амортизирующей нижней частью в виде сетчатой структуры. Реализуется такой подход с использованием АП по технологии Multi Jet Fusion от компании НР. Управляемый контроль в построении сетчатых структур методами АП создает новые возможности для гильз с переменной жесткостью, которая так необходима пациентам с изменяющейся в объеме ампутированной конечностью.

### Полимеры с ЭПФ

Технологии АП позволяют получать конструкции деталей с возможностью программной активации и изменения конфигурации с течением времени за счет применения умных материалов, известных также как «интеллектуальные» или «программируемые» материалы. Такое преимущество во многом открывает возможность получения новых функционально-конструктивных особенностей деталей с новым комплексом эксплуатационных свойств [41–43]. Полимеры с ЭПФ относятся к классу умных материалов, способные фиксировать промежуточную форму и в дальнейшем при необходимости восстанавливаться в свое первоначальное состояние под воздействием внешнего раздражителя (температура, электрическое или магнитное поля, химические факторы и др.). Применение таких материалов при изготовлении протезов нижних конечностей позволило бы кастомизировать изделие под индивидуальные особенности культи пациента.

Pourfarzaneh и др. [44] продемонстрировали результаты работы по использованию полимера с ЭПФ в конструкции протеза нижней конечности. Авторами была предложена новая концепция кастомизации гильзы за счет внедрения промежуточного слоя переменной жесткости из

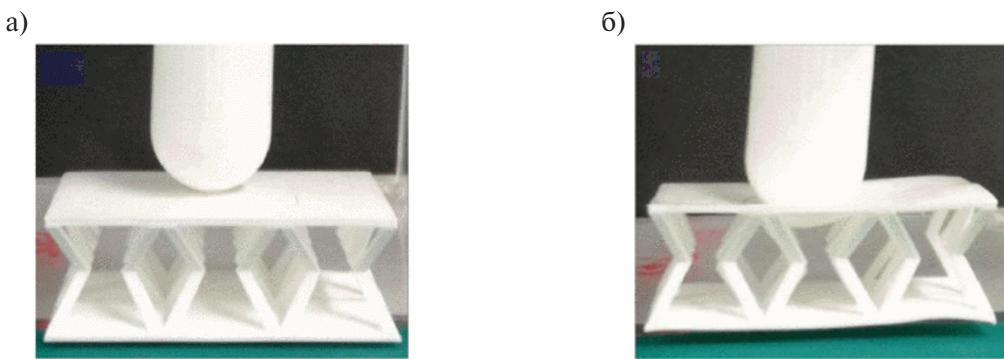


Рис. 5. Деформация адаптивного промежуточного слоя путем вдавливания стержня, имитирующего кулью, при комнатной температуре (а) и после нагрева выше температуры стеклования (б) [44]

Fig. 5. Deformation of the adaptive interface layer by pressing in the residual limb rod at room temperature (a) and after heating above the glass transition temperature (b) [44]

термочувствительного полимера PLA, который при нагревании выше температуры стеклования ( $>59,2 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) становится мягким и может адаптироваться к форме соприкасающейся остаточной конечности (рис. 5). При охлаждении промежуточный слой становился жестким, сохраняя при этом адаптированную форму, что позволило обеспечить оптимальное распределение нагрузки по отношению к культе.

Как утверждают авторы, промежуточный слой с переменной жесткостью можно вернуть к исходной форме за счет его нагрева без приложенной нагрузки, что обеспечивает обратимость, необходимую для адаптивных гильз. Такой подход показывает, что промежуточный слой может изменяться в зависимости от формы культи, которая может расти, уменьшаться и деформироваться как в течение дня, так и в более продолжительном периоде.

### Выводы и перспективы развития

Протезирование нижних конечностей все еще остается сложной и комплексной областью как для техников-ортопедов, так и для самих пациентов. Изготовление протезов во многом будет зависеть от навыков и знаний протезиста, поэтому создание методов и подходов в проектировании и дизайне компонентов протеза может стать эффективным инструментом в достижении комфорта пациента. В этом обзоре мы проанализировали подходы к изготавлению сложновоспроизводимых компонентов протеза, такие как гильза и вкладыш, соотносящегося с ампутированной нижней конечностью пациентов. При систематизации методов проектирования протеза мы придерживаемся подхода “материал-структура-свойства”. Такой подход является полностью контролируемым за счёт внедрения технологий 3D-печати. Более приятные материалы подбираются для пациента, а цифровой подход обеспечивает получение как сложных ФГПМ структур, так и конечные функциональные свойства изделия. Необходимо отметить тот факт, что моделирование в этой цепочке не присутствует, но остается крайне важным для создания любого медицинского устройства. Инструменты для моделирования свойств остаточной конечности, моделирование распределения нагрузки во время движений человека необходимо внедрять на начальном этапе за счет численного моделирования или других прикладных методов.

В данном обзоре мы изложили существующие на сегодняшний день подходы в создании конструкций компонентов протеза с переменной жесткостью, которая возможна за счет внедрения функционально-градиентных структур и полимеров с ЭПФ. Как видно из обзора, применимость только одного из подходов может оказаться недостаточным для достижения желаемых результатов. В будущем мы видим синергию изложенных подходов для удовлетворения индивидуальных потребностей пациентов. Особое внимание при создании протезов с переменной жесткостью при-



вляет подход с использованием полимеров с ЭПФ, позволяющие за счет своей перепрограммируемой структуры быстро адаптироваться к изменениям формы конечности. Такая возможность в сочетании с созданием функционально-градиентных структур позволит создавать более комфортные и функциональные протезы, отвечающие индивидуальным потребностям каждого пациента.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] IDTechEx «Polymer Additive Manufacturing 2023–2033: Technology and Market Outlook». Режим доступа: <https://www.idtechex.com/en/research-report/polymer-additive-manufacturing-2023-2033-technology-and-market-outlook/891> (дата обращения: 25.04.2023).
- [2] Um H.J., Kim H.S., Hong W., Kim H.S., Hur P. Design of 3D printable prosthetic foot to implement nonlinear stiffness behavior of human toe joint based on finite element analysis. *Scientific Reports*. 11 (1) (2021).
- [3] Sabarish S., Udhayakumar P., Pandiyarajan R. Additive manufacturing for customized hearing aid parts production: an empirical study. *Journal of the Chinese Institute of Engineers*. 2 (2021) 1243–1252.
- [4] Vialva Tia. HP and SmileDirectClub to 3D print 20 million 3D printed clear aligner dental molds per 2023. Режим доступа: <https://3dprintingindustry.com/news/hp-and-smiledirectclub-to-3d-print-20-million-3d-printed-clear-aligner-dental-molds-per-2023-155862/> (дата обращения: 22.06.2023).
- [5] Pal A.K., Mohanty A.K., Misra M. Additive manufacturing technology of polymeric materials for customized products: recent developments and future prospective. *RSC advances*. 11 (58) (2021).
- [6] Tamayo J.A., Riascos M., Vargas C.A., Baena L.M. Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy via electron beam melting for the development of implants for the biomedical industry. *Heliyon*. 7 (5) (2021).
- [7] Murr L.E. Metallurgy principles applied to powder bed fusion 3D printing/additive manufacturing of personalized and optimized metal and alloy biomedical implants: An overview. *Journal of Materials Research and Technology*. 9 (1) (2020) 1087–1103.
- [8] Mohammed M.T., Semelov V.G., Sotov A.V. SLM-built titanium materials: great potential of developing microstructure and properties for biomedical applications: a review. *Materials Research Express*. 6 (12) (2020).
- [9] W.B. du Preez, De Beer D.J., Booysen G.J. Establishing a quality management system for production of certified customised Titanium medical implants through additive manufacturing. *MRS Advances*. 5 (26) (2020) 1387–1396.
- [10] Galante R., Figueiredo-Pina C.G., Serro A.P. Additive manufacturing of ceramics for dental applications: A review. *Dental materials*. 35 (6) (2019) 825–846.
- [11] Khanlar L.N., Salazar Rios A., Tahmaseb A., Zandinejad A. Additive manufacturing of zirconia ceramic and its application in clinical dentistry: A review. *Dentistry journal*. 9 (9) (2021) 104.
- [12] Yu T., Zhang Z., Liu Q., Kuliev R., Orlovskaya N., Wu D. Extrusion-based additive manufacturing of yttria-partially-stabilized zirconia ceramics. *Ceramics International*. 46 (4) (2020) 5020–5027.
- [13] Serrano C., Fontenay S., H. van den Brink, Pineau J., Prognon P., Martelli N. Evaluation of 3D printing costs in surgery: a systematic review. *International journal of technology assessment in health care*. 36 (4) (2020) 349–355.
- [14] Additive America. Режим доступа: <https://www.additiveamerica.com/> (дата обращения: 30.04.2023).
- [15] Ideal material-structure interface for personalised prosthetic socket via additive manufacturing. Режим доступа: <https://www.lboro.ac.uk/departments/meme/research/research-projects/ideal-material-structure-interface/> (дата обращения: 30.04.2023).
- [16] Comotti C., Regazzoni D., Rizzi C., Vitali A. Multi-material design and 3D printing method of lower limb prosthetic sockets. *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> 2015 workshop on ICTs for improving patients rehabilitation research techniques*. (2015) 42–45.
- [17] Pourfarzaneh A., Taghavi M., Helps T., Rossiter J. Towards adaptive prosthetic sockets using 3D-printed variable-stiffness shape-memory structures. In: 2<sup>nd</sup> IEEE International Conference on Soft Robotics (RoboSoft). IEEE. (2019) 410–415.

- [18] **Meulenbelt H.E., Geertzen J.H., Dijkstra P.U., Jonkman M.F.** Skin problems in lower limb amputees: An overview by case reports. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*. 21 (2) (2007) 147–155.
- [19] **Henk E.J. Meulenbelt, Jan H.B. Geertzen, Marcel F. Jonkman, Pieter U. Dijkstra.** Skin problems of the stump in lower limb amputees: 2. influence on functioning in daily life. *Acta Dermato Venereologica*. 91 (2) (2011) 173.
- [20] **Dudek N.L., Marks M.B., Marshall S.C., Chardon J.P.** Dermatologic conditions associated with use of a lower-extremity prosthesis. *Archives of physical medicine and rehabilitation*. 86 (4) (2005) 659–663.
- [21] **Seo J.H., Lee H.J., Seo D.W., Lee D.K., Kwon O.W., Kwak M.K., Lee K.H.** A prosthetic socket with active volume compensation for amputated lower limb. *Sensors*. 21 (2) (2021) 407.
- [22] **Quintero-Quiroz C., Pérez V.Z.** Materials for lower limb prosthetic and orthotic interfaces and sockets: Evolution and associated skin problems. *Revista de la Facultad de Medicina*. 67 (1) (2019) 117–125.
- [23] **Paternò L., Ibrahim M., Gruppioni E., Menciassi A., Ricotti L.** Sockets for Limb Prostheses: A Review of Existing Technologies and Open Challenges. in *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*. 65 (9) (2018) 1996–2010.
- [24] **Kim S., Yalla S., Shetty S., Rosenblatt N.J.** 3D printed transtibial prosthetic sockets: A systematic review. *Plos one*. 17 (10) (2022).
- [25] **Varsavas S.D., Riemelmoser F., Arbeiter F., Faller L.M.** A review of parameters affecting success of lower-limb prosthetic socket and liners and implementation of 3D printing technologies. *Materials Today: Proceedings*. 70 (2022) 425–430.
- [26] **Sotov A., Kantukov A., Popovich A., Sufiarov V.** A Review on Additive Manufacturing of Functional Gradient Piezoceramic. *Micromachines*. 13 (17) (2022) 1129.
- [27] **El-Galy I.M., Saleh B.I., Ahmed M.H.** Functionally graded materials classifications and development trends from industrial point of view. *SN Applied Sciences*. 1 (2019) 1–23.
- [28] **Bohidar S.K., Sharma R., Mishra P.R.** Functionally graded materials: A critical review. *International Journal of Research*. 1 (4) (2014) 289–301.
- [29] **Knoppers G.E., Gunnink J.W., Van Den Hout J., Van Vliet W.** The reality of functionally graded material products. In: *Intelligent Production Machines and Systems: First I\* PROMS Virtual Conference*, Elsevier, Amsterdam. (2005) 467–474.
- [30] **Zhang C., Chen F., Huang Z., Jia M., Chen G., Ye Y., Lavernia E.J.** Additive manufacturing of functionally graded materials: A review. *Materials Science and Engineering: A*. 764 (2019).
- [31] **Назаров А.П.** Перспективы быстрого прототипирования методом селективного лазерного спекания/плавления. *Вестник МГТУ "Станкин"*. 2011. № 4 (16). С. 46–51.
- [32] **Patpatiya P., Chaudhary K., Shastri A., Sharma S.** A review on polyjet 3D printing of polymers and multi-material structures. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*. 236 (14) (2022) 7899–7926.
- [33] **Vaezi M., Chianrabutra S., Mellor B., Yang S.** Multiple material additive manufacturing – Part 1: a review: this review paper covers a decade of research on multiple material additive manufacturing technologies which can produce complex geometry parts with different materials. *Virtual and Physical Prototyping*. 8 (1) (2013) 19–50.
- [34] **Bandyopadhyay A., Heer B.** Additive manufacturing of multi-material structures. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 129 (2018) 1–16.
- [35] **Sengeh D.M.** The use of a novel residuum model to design a variable-impedance transtibial prosthetic socket; Diss. kand Sci. (Eng.). USA: Massachusetts Institute of Technology, 2016.
- [36] **Sengeh D.M., Herr H.** A variable-impedance prosthetic socket for a transtibial amputee designed from magnetic resonance imaging data. *JPO: Journal of Prosthetics and Orthotics*. 25 (3) (2013) 129–137.
- [37] **Subih M.A., Arifin N., Al-Fakih E.** Pressure Distribution Management System in 3D Printed Transtibial Prosthetic Socket during Static Loading: A Preliminary Assessment during Stance Phase. *Research Square*. (2020).



- [38] TPU for Flexible and Durable Inner Prosthetic Sockets. Режим доступа: <https://www.lubrizol.com/3D-Printing/Markets/Healthcare/Orthotics-and-Prosthetics/TPU-for-Flexible-and-Durable-Inner-Prosthetic-Sockets> (дата обращения: 15.04.2023).
- [39] Allum J., Moetazedian A., Gleadall A., Mitchell N., Marinopoulos T., McAdam I., Li S., Silberschmidt V.V. Extra-wide deposition in extrusion additive manufacturing: A new convention for improved interlayer mechanical performance. *Additive Manufacturing*. 61 (2023).
- [40] Marinopoulos T., Li S., Silberschmidt V.V. Structural integrity of 3D-printed prosthetic sockets: An experimental study for paediatric above-knee applications. *Procedia Structural Integrity*. 37 (2022) 139–144.
- [41] Zeng C., Liu L., Bian W., Liu Y., Leng J. 4D printed electro-induced continuous carbon fiber reinforced shape memory polymer composites with excellent bending resistance. *Composites Part B: Engineering*. 194 (2020).
- [42] Subash A., Kandasubramanian B. 4D printing of shape memory polymers. *European Polymer Journal*. 134 (2020).
- [43] Li Y., Zhang F., Liu Y., Leng J. 4D printed shape memory polymers and their structures for biomedical applications. *Science China Technological Sciences*. 63 (4) (2020) 545–560.
- [44] Pourfarzaneh A., Taghavi M., Helps T., Rossiter J. Towards adaptive prosthetic sockets using 3D-printed variable-stiffness shape-memory structures. In: 2019 2<sup>nd</sup> IEEE International Conference on Soft Robotics (RoboSoft), Seoul, Korea (South), IEEE. (2019) 410–415.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**АБДРАХМАНОВА Анна Эдуардовна** – инженер, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: abdrahmanova.an@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-4494-7300>

**СОТОВ Антон Владимирович** – ведущий научный сотрудник, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, канд. техн. наук.

E-mail: sotovanton@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7303-5912>

**ЗАЙЦЕВ Александр Ильич** – инженер, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: zaytsev.alexander2011@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3138-8365>

**ПОПОВИЧ Анатолий Анатольевич** – директор ИММиТ, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р техн. наук.

E-mail: popovicha@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5974-6654>

## REFERENCES

- [1] IDTechEx «Polymer Additive Manufacturing 2023–2033: Technology and Market Outlook». Rezhim dostupa: <https://www.idtechex.com/en/research-report/polymer-additive-manufacturing-2023-2033-technology-and-market-outlook/891> (дата обращения: 25.04.2023).
- [2] H.J. Um, H.S. Kim, W. Hong, H.S. Kim, P. Hur, Design of 3D printable prosthetic foot to implement nonlinear stiffness behavior of human toe joint based on finite element analysis. *Scientific Reports*. 11 (1) (2021).

- [3] **S. Sabarish, P. Udhayakumar, R. Pandiyarajan**, Additive manufacturing for customized hearing aid parts production: an empirical study. *Journal of the Chinese Institute of Engineers.* 2 (2021) 1243–1252.
- [4] **Tia Vialva**, HP and SmileDirectClub to 3D print 20 million 3D printed clear aligner dental molds per year. Rezhim dostupa: <https://3dprintingindustry.com/news/hp-and-smiledirectclub-to-3d-print-20-million-3d-printed-clear-aligner-dental-molds-per-year-155862/> (data obrashcheniya: 22.06.2023).
- [5] **A.K. Pal, A.K. Mohanty, M. Misra**, Additive manufacturing technology of polymeric materials for customized products: recent developments and future prospective. *RSC advances.* 11(58) (2021).
- [6] **J.A. Tamayo, M. Riascos, C.A. Vargas, L.M. Baena**, Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy via electron beam melting for the development of implants for the biomedical industry. *Heliyon.* 7 (5) (2021).
- [7] **L.E. Murr**, Metallurgy principles applied to powder bed fusion 3D printing/additive manufacturing of personalized and optimized metal and alloy biomedical implants: An overview. *Journal of Materials Research and Technology.* 9 (1) (2020) 1087–1103.
- [8] **M.T. Mohammed, V.G. Semelov, A.V. Sotov**, SLM-built titanium materials: great potential of developing microstructure and properties for biomedical applications: a review. *Materials Research Express.* 6 (12) (2020).
- [9] **W.B. du Preez, D.J. De Beer, G.J. Booyens**, Establishing a quality management system for production of certified customised Titanium medical implants through additive manufacturing. *MRS Advances.* 5 (26) (2020) 1387–1396.
- [10] **R. Galante, C.G. Figueiredo-Pina, A.P. Serro**, Additive manufacturing of ceramics for dental applications: A review. *Dental materials.* 35 (6) (2019) 825–846.
- [11] **L.N. Khanlar, A. Salazar Rios, A. Tahmaseb, A. Zandinejad**, Additive manufacturing of zirconia ceramic and its application in clinical dentistry: A review. *Dentistry journal.* 9 (9) (2021) 104.
- [12] **T. Yu, Z. Zhang, Q. Liu, R. Kuliiiev, N. Orlovskaia, D. Wu**, Extrusion-based additive manufacturing of yttria-partially-stabilized zirconia ceramics. *Ceramics International.* 46 (4) (2020) 5020–5027.
- [13] **C. Serrano, S. Fontenay, H. van den Brink, J. Pineau, P. Prognon, N. Martelli**, Evaluation of 3D printing costs in surgery: a systematic review. *International journal of technology assessment in health care.* 36 (4) (2020) 349–355.
- [14] Additive America. Rezhim dostupa: <https://www.additiveamerica.com/> (data obrashcheniya: 30.04.2023).
- [15] Ideal material-structure interface for personalised prosthetic socket via additive manufacturing. Режим доступа: <https://www.lboro.ac.uk/departments/meme/research/research-projects/ideal-material-structure-interface/> (data obrashcheniya: 30.04.2023).
- [16] **C. Comotti, D. Regazzoni, C. Rizzi, A. Vitali**, Multi-material design and 3D printing method of lower limb prosthetic sockets. *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> 2015 workshop on ICTs for improving patients rehabilitation research techniques.* (2015) 42–45.
- [17] **A. Pourfarzaneh, M. Taghavi, T. Helps, J. Rossiter**, Towards adaptive prosthetic sockets using 3D-printed variable-stiffness shape-memory structures. In: *2<sup>nd</sup> IEEE International Conference on Soft Robotics (RoboSoft).* IEEE. (2019) 410–415.
- [18] **H.E. Meulenbelt, J.H. Geertzen, P.U. Dijkstra, M.F. Jonkman**, Skin problems in lower limb amputees: An overview by case reports. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology.* 21 (2) (2007) 147–155.
- [19] **Henk E.J. Meulenbelt, Jan H.B. Geertzen, Marcel F. Jonkman, Pieter U. Dijkstra**, Skin problems of the stump in lower limb amputees: 2. influence on functioning in daily life. *Acta Dermato Venereologica.* 91 (2) (2011) 173.
- [20] **N.L. Dudek, M.B. Marks, S.C. Marshall, J.P. Chardon**, Dermatologic conditions associated with use of a lower-extremity prosthesis. *Archives of physical medicine and rehabilitation.* 86 (4) (2005) 659–663.
- [21] **J.H. Seo, H.J. Lee, D.W. Seo, D.K. Lee, O.W. Kwon, M.K. Kwak, K.H. Lee**, A prosthetic socket with active volume compensation for amputated lower limb. *Sensors.* 21(2) (2021) 407.
- [22] **C. Quintero-Quiroz, V.Z. Pérez**, Materials for lower limb prosthetic and orthotic interfaces and sockets: Evolution and associated skin problems. *Revista de la Facultad de Medicina.* 67 (1) (2019) 117–125.

- [23] **L. Paternò, M. Ibrahimi, E. Gruppioni, A. Menciassi, L. Ricotti**, Sockets for Limb Prostheses: A Review of Existing Technologies and Open Challenges. in *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*. 65 (9) (2018) 1996–2010.
- [24] **S. Kim, S. Yalla, S. Shetty, N.J. Rosenblatt**, 3D printed transtibial prosthetic sockets: A systematic review. *Plos one*. 17 (10) (2022).
- [25] **S.D. Varsavas, F. Riemelmoser, F. Arbeiter, L.M. Faller**, A review of parameters affecting success of lower-limb prosthetic socket and liners and implementation of 3D printing technologies. *Materials Today: Proceedings*. 70 (2022) 425–430.
- [26] **A. Sotov, A. Kanyukov, A. Popovich, V. Sufiarov**, A Review on Additive Manufacturing of Functional Gradient Piezoceramic. *Micromachines*. 13 (17) (2022) 1129.
- [27] **I.M. El-Galy, B.I. Saleh, M.H. Ahmed**, Functionally graded materials classifications and development trends from industrial point of view. *SN Applied Sciences*. 1 (2019) 1–23.
- [28] **S.K. Bohidar, R. Sharma, P.R. Mishra**, Functionally graded materials: A critical review. *International Journal of Research*. 1 (4) (2014) 289–301.
- [29] **G.E. Knoppers, J.W. Gunnink, J. Van Den Hout, W. Van Vliet**, The reality of functionally graded material products. In: *Intelligent Production Machines and Systems: First I\* PROMS Virtual Conference*, Elsevier, Amsterdam. (2005) 467–474.
- [30] **C. Zhang, F. Chen, Z. Huang, M. Jia, G. Chen, Y. Ye, E.J. Lavernia**, Additive manufacturing of functionally graded materials: A review. *Materials Science and Engineering: A*. 764 (2019).
- [31] **A.P. Nazarov**, Prospects of rapid prototyping using the technique of selective laser sintering. *Bulletin of MSTU «Stankin»*. 4 (16) (2011) 46–51.
- [32] **P. Patpatiya, K. Chaudhary, A. Shastri, S. Sharma**, A review on polyjet 3D printing of polymers and multi-material structures. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*. 236 (14) (2022) 7899–7926.
- [33] **M. Vaezi, S. Chianrabutra, B. Mellor, S. Yang**, Multiple material additive manufacturing—Part 1: a review: this review paper covers a decade of research on multiple material additive manufacturing technologies which can produce complex geometry parts with different materials. *Virtual and Physical Prototyping*. 8 (1) (2013) 19–50.
- [34] **A. Bandyopadhyay, B. Heer**, Additive manufacturing of multi-material structures. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 129 (2018) 1–16.
- [35] **D.M. Sengeh**, The use of a novel residuum model to design a variable-impedance transtibial prosthetic socket; Diss. kand Sci. (Eng.). USA: Massachusetts Institute of Technology, 2016.
- [36] **D.M. Sengeh, H. Herr**, A variable-impedance prosthetic socket for a transtibial amputee designed from magnetic resonance imaging data. *JPO: Journal of Prosthetics and Orthotics*. 25 (3) (2013) 129–137.
- [37] **M.A. Subih, N. Arifin, E. Al-Fakih**, Pressure Distribution Management System in 3D Printed Transtibial Prosthetic Socket during Static Loading: A Preliminary Assessment during Stance Phase. *Research Square*. (2020).
- [38] TPU for Flexible and Durable Inner Prosthetic Sockets. Rezhim dostupa: <https://www.lubrizol.com/3D-Printing/Markets/Healthcare/Orthotics-and-Prosthetics/TPU-for-Flexible-and-Durable-Inner-Prosthetic-Sockets> (data obrashcheniya: 15.04.2023)
- [39] **J. Allum, A. Moetazedian, A. Gleadall, N. Mitchell, T. Marinopoulos, I. McAdam, S. Li, V.V. Silberschmidt**, Extra-wide deposition in extrusion additive manufacturing: A new convention for improved interlayer mechanical performance. *Additive Manufacturing*. 61 (2023).
- [40] **T. Marinopoulos, S. Li, V.V. Silberschmidt**, Structural integrity of 3D-printed prosthetic sockets: An experimental study for paediatric above-knee applications. *Procedia Structural Integrity*. 37 (2022) 139–144.
- [41] **C. Zeng, L. Liu, W. Bian, Y. Liu, J. Leng**, 4D printed electro-induced continuous carbon fiber reinforced shape memory polymer composites with excellent bending resistance. *Composites Part B: Engineering*. 194 (2020).

- [42] **A. Subash, B. Kandasubramanian**, 4D printing of shape memory polymers. European Polymer Journal. 134 (2020).
- [43] **Y. Li, F. Zhang, Y. Liu, J. Leng**, 4D printed shape memory polymers and their structures for biomedical applications. Science China Technological Sciences. 63 (4) (2020) 545–560.
- [44] **A. Pourfarzaneh, M. Taghavi, T. Helps, J. Rossiter**, Towards adaptive prosthetic sockets using 3D-printed variable-stiffness shape-memory structures. In: 2019 2<sup>nd</sup> IEEE International Conference on Soft Robotics (RoboSoft), Seoul, Korea (South), IEEE. (2019) 410–415.

## INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Anna E. ABDRAKHMANOVA** – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.  
E-mail: abdrahmanova.an@yandex.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-4494-7300>

**Anton V. SOTOV** – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.  
E-mail: sotovanton@yandex.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7303-5912>

**Alexander I. ZAYTSEV** – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.  
E-mail: zaytsev.alexander2011@yandex.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3138-8365>

**Anatoliy A. POPOVICH** – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.  
E-mail: popovicha@mail.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5974-6654>

Поступила: 16.10.2023; Одобрена: 06.11.2023; Принята: 08.11.2023.  
Submitted: 16.10.2023; Approved: 06.11.2023; Accepted: 08.11.2023.

Научная статья

УДК 691.735: 669.017.15: 620.183

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29406>



*В.В. Нгуен<sup>✉</sup>, А.Е. Балановский, Н.А. Астафьев*

Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
г. Иркутск, Россия

<sup>✉</sup> [n guyenvanvinh190596@gmail.com](mailto:n guyenvanvinh190596@gmail.com)

## **МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА СТАЛИ ПОСЛЕ ПЛАЗМЕННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ БОРОМ**

*Аннотация.* В настоящее время одним из эффективных способов повышения износостойкости элементов машин, применяемых в горнодобывающей промышленности, добыче полезных ископаемых, обрабатывающей промышленности, сельском хозяйстве, является плазменное легирование. В работе проведены исследования образцов после плазменного легирования бором с различными параметрами тока 120А, 140А и 160А на стали 20. Проведены исследования микроструктуры, измерение микротвердости, определение химического состава и анализ фазового состава легированных слоев. По результатам исследований отмечено, что возможно получить легированные боридные слои на стали методом плазменного легирования. Установлено, что в поверхности стали после легирования имеет различные зоны: заэвтектическая, эвтектическая и доэвтектическая. Легированный слой с током 120А обладает наибольшим значением микротвердости, составляющей 1265 HV. В легированном слое наблюдали выделение борцементита вокруг первичных боридов железа, ориентированных перпендикулярно плоскости шлифа. Кроме того, повышение силы тока плазменной дуги приводит к уменьшению доли первичных боридов в поверхностном слое после легирования, следовательно, приводит к снижению микротвердости.

*Ключевые слова:* плазменное легирование, карбид бора, микротвердость, боридные слои, борцементит.

*Для цитирования:*

Нгуен В.В., Балановский А.Е., Астафьев Н.А. Микроструктура и свойства стали после плазменного легирования бором // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 4. С. 97–106. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29406>



V.V. Nguyen ✉, A.E. Balanovsky, N.A. Astafieva

Irkutsk National Research Technical University,  
Irkutsk, Russia

✉ [nguyenvanvinh190596@gmail.com](mailto:nguyenvanvinh190596@gmail.com)

## MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF STEEL AFTER PLASMA ALLOYING WITH BORON

*Abstract.* Currently, one of the effective ways to increase the wear resistance of machine elements used in the mining industry, mineral extraction, manufacturing industry, and agriculture is plasma alloying. The work studies samples after plasma alloying with boron with various current parameters of 120A, 140A and 160A on steel 20. Microstructure studies, microhardness measurements, determination of the chemical composition and analysis of the phase composition of the alloyed layers were carried out. Based on the research results, it was noted that it is possible to obtain alloyed boride layers on steel using the plasma alloying method. It has been established that the surface of steel after alloying has different zones: hypereutectic, eutectic and hypoeutectic. The alloyed layer with a current of 120A has the highest microhardness value of 1265 HV. In the alloyed layer, the precipitation of boron cementite was observed around primary iron borides oriented perpendicular to the plane of the section. In addition, an increase in the plasma arc current leads to a decrease in the proportion of primary borides in the surface layer after alloying, and thus, to a decrease in microhardness.

*Keywords:* plasma alloying, boron carbide, microhardness, boride layers, boron cementite.

*Citation:*

V.V. Nguyen, A.E. Balanovsky, N.A. Astafieva, Microstructure and properties of steel after plasma alloying with boron, Global Energy, 29 (04) (2023) 97–106, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29406>

**Введение.** Некоторые детали машин, применяемые в горнодобывающей отрасли при добыче полезных ископаемых: обрабатывающая промышленность, сельское хозяйство, а также ряде других отраслях – в процессе эксплуатации подвергаются экстремальному износу. Износ приводит к ухудшению состояния поверхности изделий и увеличению производственных затрат [1].

Поверхностное легирование – это метод модификации поверхности, который можно использовать для повышения твердости и износостойкости элементов машин за счет изменения химического состава поверхностного слоя металлов путем введения легирующих элементов (Cr, Ni, C, N, В и т.д.).

Бор является распространенным легирующим элементом в сплавах на основе Fe. Из-за его ограниченной растворимости в  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe боридные фазы с высокой твердостью будут выделяться в матрице при высоком содержании бора, тем самым повышая твердость и износостойкость сплавов на основе Fe [2]. В настоящее время существуют различные способы поверхностного легирования, и для получения поверхностных слоев с благоприятными свойствами часто применяются методы использующие высококонцентрированные источники нагрева на основе лазерного излучения, электронного луча и плазмы [3–5]. Среди этих методов наиболее эффективным является плазменное легирование. При использовании плазменного легирования возможно получать легированные слои различных толщин при относительно невысокой длительности процесса [6–8]. Кроме того, после плазменного легирования боридные слои имеют мелкокристаллическую структуру и твердость, постепенно снижающуюся к подложке [9–11]. Необходимо отметить, что



основными преимуществами плазменного поверхностного легирования перед лазерным и электронно-лучевым являются точное управление столбом плазменной дуги, отказ от использования охлаждающих сред, простота автоматизации, экологичность процесса, а также низкая энергоемкость и материалоемкость. К недостаткам процесса плазменного легирования следует отнести возможность образования трещин или газовые поры, грубую и волнистую поверхность [12].

В работе [13] проведено испытание на износ покрытий железо-бор и железо-хром-бор, полученных методом плазменно-дугового легирования. Отмечено, что коэффициент трения борированной стали, зависит от приложенной нагрузки и изменяется от 0,2 до 0,8; а с порошком CrB<sub>2</sub> слабо, зависит от приложенной нагрузки и имеет значение менее 0,15. Авторы [14] также получили боридные покрытия методом плазменного легирования. Результаты показали, что увеличение содержания бора в зоне плавления позволяет перейти от дозвтектической микроструктуры к заэвтектической, состоящей из различных боридов железа FeB, Fe<sub>2</sub>B и небольшого количества эвтектики феррит-Fe<sub>2</sub>B. Кроме того, авторы отметили, что полностью исключить эвтектическую составляющую для получения чистого Fe<sub>2</sub>B не удалось, так как дальнейшее добавление бора приводило к локальному образованию FeB и межкристаллитному растрескиванию. Испытания на износ различных боридных покрытий (TiC, M<sub>2</sub>C/M<sub>6</sub>C, Fe-B и Fe-Cr-B) проведено в работах [15, 16]. Показано, что покрытие Fe-B имеет наиболее высокую скорость изнашивания в основном из-за его хрупкости, связанной с присутствием боридов типа FeB. Переплав покрытия порошком TiB<sub>2</sub> [17, 18] привел к возникновению эвтектической смеси фаз α-Fe и TiB<sub>2</sub> с выделениями боридов TiB<sub>2</sub> и карбонитридов Ti(C,N) в легированной зоне низкоуглеродистой стали.

*Целью работы является исследование борированных слоев покрытий, полученных на низкоуглеродистой, стали методом поверхностного плазменного легирования карбидом бора. В ходе изучения были проведены металлографические исследования, анализ фазового состава, измерение микротвердости легированных слоев и определение химического состава в локальных местах.*

### Методы и материалы исследований

В качестве основного материала для проведения поверхностного плазменного легирования использовалась сталь 20. Образцы для легирования были вырезаны в виде пластин размерами 75×15×15 мм. Поверхности образцов отшлифовали от ржавчины и грязи наждачной бумагой. В качестве легирующего элемента использовался карбид бора. Подготовка суспензии выполнялась путем смещивания порошка карбида бора с kleem БФ-2 в соотношении 1:1. Затем подготовленная суспензия была нанесена на поверхность образцов. Для удаления влаги из обмазки образцы нагревали в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 2-х часов. Схема проведения плазменного легирования показана на рис. 1.

Режимы процесса поверхностного плазменного легирования карбидом бора приведены в табл. 1. Металлографические исследования проводились на оптическом микроскопе МЕТ-2. Для определения химического состава и особенности строения борированных слоев использовали двухлучевой сканирующий микроскоп ЛВ-4500. Анализ фазового состава материалов после плазменного легирования бором был проведен методом рентгеновской дифракции на Shimadzu XRD-7000 с применением Cu-Кα излучения. Пошаговое сканирование на образце изменяется в диапазоне 5°–85° с шагом 5° с напряжением 40 кВ и током 40 мА. Измерение уровня микротвердости легированных слоев после обработки осуществлялось с помощью микротвердомера SHIMADZU HMV-2T с системой автоматического считывания размеров отпечатков.

### Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 2 представлена микроструктура поверхностного слоя первого образца. В результате высокоэнергетического воздействия плазменной дуги в поверхностном легированном слое была сформирована явно выраженная гетерогенная микроструктура. Это объясняется тем, что интен-



Рис. 1. Схема плазменной обработки: 1 – источник питания; 2 – баллон с аргоном; 3 – осциллограф; 4 – блок управления; 5 – электрический двигатель; 6 – образец с обмазкой, 7 – горелка; 8 – фотоаппарат, 9 – инфракрасный термометр

Fig. 1. Plasma processing scheme: 1 – power source; 2 – argon bottle; 3 – oscilloscope; 4 – control block; 5 – electric motor; 6 – sample with paste, 7 – torch; 8 – camera, 9 – infrared thermometer

сивное перемешивание легирующего материала с основным металлом при плазменном легировании происходило за счет конвекции и вихревых движений. Кроме того, разная скорость нагрева и охлаждения на поверхности и внутри стали также влияет на микроструктуру стали после легирования. Отмечено, что легированный слой характеризуется различными зонами. В первой зоне наблюдались первичные бориды железа с различной морфологией в эвтектической матрице (рис. 2 б и в). Эта зона обладает заэвтектическим строением. При перемещении к основному металлу в следующей зоне было зафиксировано наличие эвтектической матрицы. Рядом с основным материалом была зафиксирована область доэвтектического строения, в которой присутствуют первичные дендриты в эвтектической матрице. В основном металле наблюдалась зона термического влияния, представленная укрупнением зерен, причина которого связана с нагревом выше  $Ac_3$ . Далее под ЗТВ исходная структура основного металла не изменялась после плазменного легирования, так как она не подвергалась влиянию высокой температуры. В легированном слое была зафиксирована трещина. Возможно это связано с высокой скоростью охлаждения после плазменного легирования и разницей остаточных напряжений при кристаллизации боридов железа.

Таблица 1  
Параметры процесса плазменного легирования

Table 1

Plasma alloying process parameters

| № образца | Состав обмазки   | Ток, А | Напряжение, В | Скорость обработки, мм/с | Расход газа, л/мин |
|-----------|------------------|--------|---------------|--------------------------|--------------------|
| 1         | 40% B4C + 10% Fe | 120    | 25            | 4                        | 15                 |
| 2         |                  | 140    |               |                          |                    |
| 3         |                  | 160    |               |                          |                    |

Во втором образце микроструктура поверхностного слоя стали значительно изменилась (рис. 3). Видно, что объем боридов уменьшается. В легированном слое второго образца наблюдались первичные бориды железа в виде ветви (рис. 3б) в эвтектической матрице. Дефекты в виде пор и трещин не выявлены. На границе с основным металлом также наблюдались дендритные кристаллы.

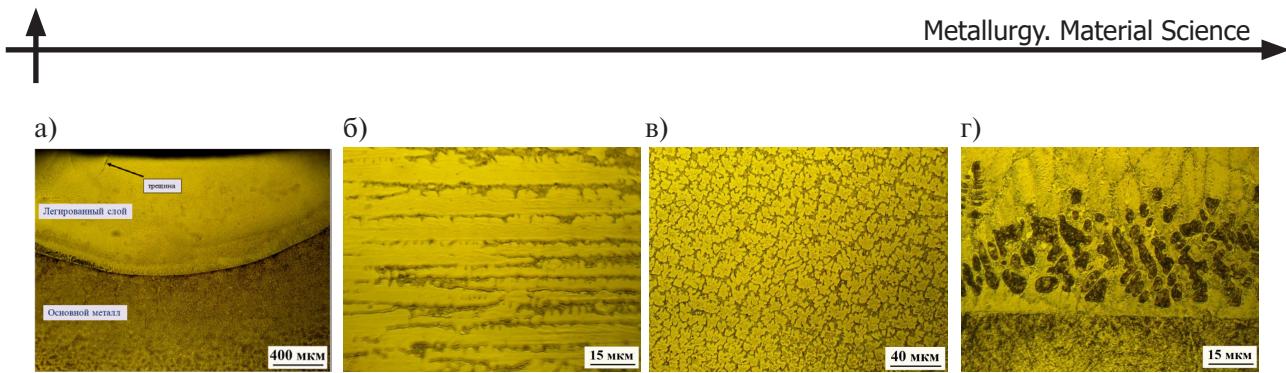


Рис. 2. Микроструктура поверхностного слоя после плазменного легирования с током 120 А:  
а – общий вид; б, в – бориды железа с различной морфологией; г – доэвтектическая зона

Fig. 2. Microstructure of the surface layer after plasma alloying with 120 A current: a – general view;  
b, c – iron borides with different morphologies; d – hypoeutectic zone

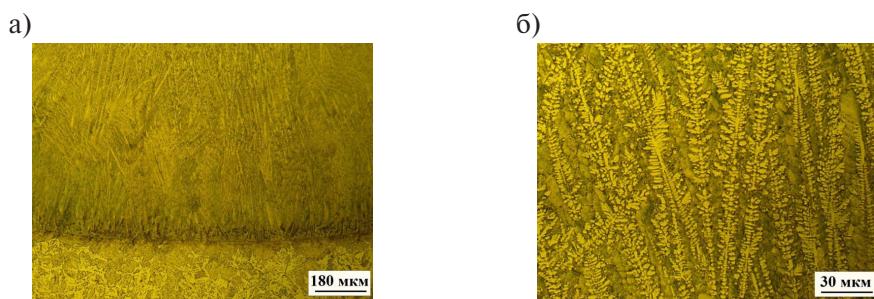


Рис. 3. Микроструктура поверхностного слоя после плазменного легирования с током 140 А:  
а – общий вид; б – бориды железа в виде ветви

Fig. 3. Microstructure of the surface layer after plasma alloying with 140 A current:  
a – general view; b – iron borides in the form of a branch

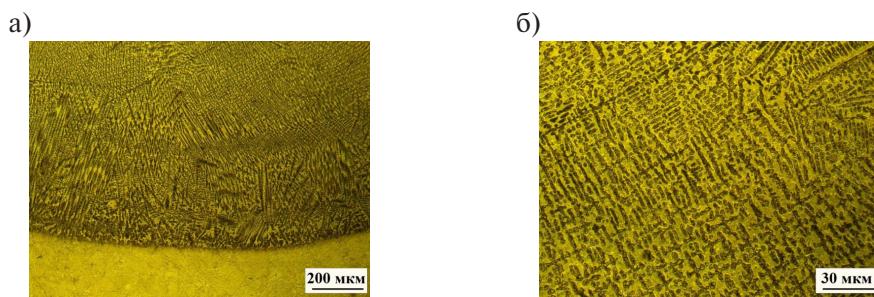
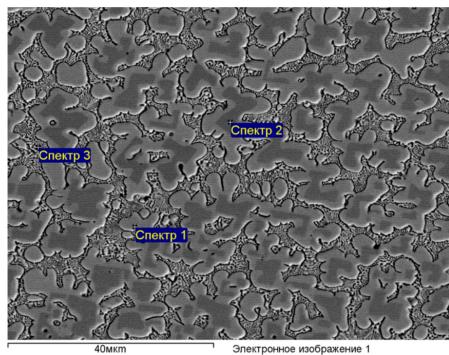


Рис. 4. Микроструктура поверхностного слоя после плазменного легирования с током 160 А:  
а – общий вид; б – область с первичными дендритами

Fig. 4. Microstructure of the surface layer after plasma alloying with 160 A current:  
a – general view; b – area with primary dendrites

В третьем образце при увеличении тока до 160 А происходит увеличение глубины легированного слоя и изменение структуры поверхностного слоя стали после плазменного легирования (рис. 4). Микроструктура легированного слоя характеризуется доэвтектическим типом. В легированном слое не были зафиксированы первичные бориды железа. Это связано с тем, что повышение тока плазменной дуги до 160А приводит к значительному увеличению содержанию железа из основного металла, следовательно, количество бора недостаточно для формирования в легированном слое первичных боридов железа. После плазменного легирования в поверхностном слое стали выделяются дендритные кристаллы твердого раствора бора в Fe, вокруг кото-



| Химический состав, ат. % |       |       |      |
|--------------------------|-------|-------|------|
|                          | Fe    | B     | C    |
| Спектр 1                 | 87,32 | 7,82  | 4,86 |
| Спектр 2                 | 84,65 | 15,35 | —    |
| Спектр 3                 | 88,26 | 5,68  | 6,06 |

Рис. 5. Результаты анализа химического состава в локальных местах легированного слоя  
Fig. 5. Results of chemical composition analysis in local areas of the alloyed layer

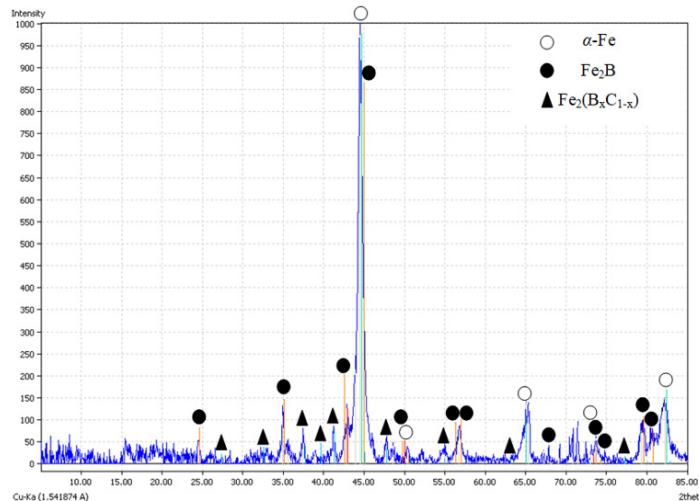


Рис. 6. Рентгенограммы поверхностного слоя, полученного после плазменного легирования 40% B4C + 10% Fe с током 120А  
Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the surface layer obtained after plasma alloying with 40% B4C + 10% Fe with 120 A current

рых располагались эвтектики боридов. Дефекты в виде пор и трещин не выявлены. На границе с основным металлом не наблюдалось расслоений.

В ходе металлографического исследования был определен химический состав в легированном слое стали. Результаты измерения представлены на рис. 5. Наблюдали область вокруг боридов, которая отличается по степени травимости (рис. 5). По результатам анализа отмечено, что в легированном слое присутствует борцементит вокруг первичных боридов железа, ориентированных перпендикулярно плоскости шлифа. По стехиометрическому соотношению формула борцемен-

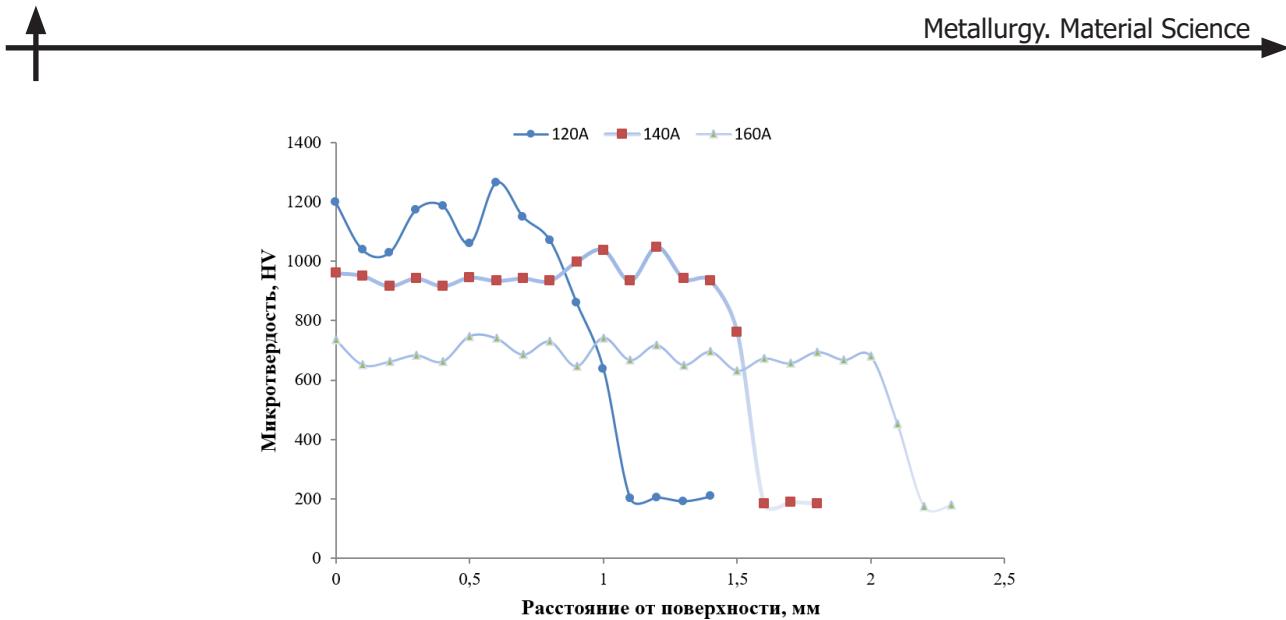


Рис. 7. Распределение микротвердости по глубине поверхностного слоя после плазменного легирования

Fig. 7. Distribution of microhardness along the depth of the surface layer after plasma alloying

тита соответствует фазам  $\text{Fe}_3\text{B}_{0,3}\text{C}_{0,2}$ . Результаты рентгенограммы показали наличие борцементит в слое поверхности стали после плазменного легирования (рис. 6).

На рис. 7 представлено распределение микротвердости по глубине поверхностного слоя после плазменного легирования. Отмечено, что легированный слой, полученный после легирования с током 120А, обладает наиболее высоким значением по микротвердости и составляет 859...1265 HV. С увеличением тока до 140А микротвердость легированного слоя снижается и составляет 761...1048 HV. Повышение тока до 160А приводит к значительно уменьшению микротвердости поверхностного слоя и она составляет 452...747 HV. Известно, что объем долей боридов железа определяет степень упрочнения поверхности стали. Повышение силы тока плазменной дуги приводит к уменьшению доли первичных боридов в поверхностном слое после легирования, следовательно, приводит к снижению микротвердости.

### Заключение

Установлено, что боридные покрытия возможно получить методом плазменного легирования бором. При воздействии плазменной дугой в поверхностном слое была сформирована явно выраженная гетерогенная микроструктура. Легированный слой имеет характерные зоны: заэвтектическая, эвтектическая и доэвтектическая. Повышение тока приводит к значительному изменению микроструктуры поверхностного слоя и снижению микротвердости легированного слоя. Наиболее высокой микротвердостью обладает поверхностный слой после плазменного легирования с током 120А и достигает 1265 HV.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

[1] Шин В.И., Москвин П.В., Воробьев М.С., Девятков В.Н., Дорошкевич С.Ю., Коваль Н.Н. Повышение электрической прочности ускоряющего зазора в источнике электронов с плазменным катодом, Приборы и техника эксперимента (2021) – № 2. – С. 69–75.

[2] Li Q., Zhang Y.L., Zhang L., Wang Q., Zhao Z., Chen D.X., Jin H., Wang Y.Y., Zhang J.W. Effect of boron on the microstructural evolution and wear resistance of high-hardness Fe-based alloy coatings prepared by laser cladding, Surface and Coatings Technology. 458 (2023).

- [3] Vinodh Kumar S., Surya Raj G., Prince M. Effects of pack boriding and induction boriding on the dry sliding wear behavior of high speed steel, Materials Today: Proceedings, 59 (2022) 1105–1110.
- [4] Salloom R., Joshi S.S., Dahotre N.B., Srinivasan S.G. Laser surface engineering of B4C/Fe nano composite coating on low carbon steel: Experimental coupled with computational approach, Materials & Design, 190 (2020).
- [5] Bushueva E., Ryabinkina P., Gorovenko P. Boron-doped coatings on stainless steel formed by the electron beam processing, Materials Today: Proceedings. 12 (1) (2019) 155–158.
- [6] Sezgin C.T., Hayat F. The effects of boriding process on tribological properties and corrosive behavior of a novel high manganese steel, Journal of Materials Processing Technology, 300 (2022).
- [7] Dongya Zhang, Yue Li, Xin Du, Hongwei Fan, Feng Gao. Microstructure and tribological performance of boride layers on ductile cast iron under dry sliding conditions, Engineering Failure Analysis, 134 (2022) 106080.
- [8] Sireli G.K., Bora A.S., Timur S. Evaluating the mechanical behavior of electrochemically borided low-carbon steel, Surface and Coatings Technology, 381 (2020).
- [9] Liu Y., Wang T., Li Z., Zhang J. Heat treatment for microstructure and mechanical properties improvement of powder plasma arc melted 17Cr-2Ni steel containing boron, Surface and Coatings Technology, 427 (2021).
- [10] Morón R.C., Melo-Máximo L., Campos-Silva I., Melo-Máximo D.V., Arzate-Vázquez I., López-Perrusquia N., Solis-Romero J. Dry and grease-lubricated reciprocating wear resistance of borided AISI 52100 steel, Materials Letters, 320 (2022) 132404.
- [11] Fernández-Valdés D., Vasquez-De la Rosa O., Rodríguez-Castro G.A., Meneses-Amador A., López-Liévana A., Ocampo-Ramírez A. A numerical-experimental study of AISI 316L borided steels under cyclic contact loading, Surface and Coatings Technology, 423 (2021) 127556.
- [12] Jefferson L.J., Anael P.K., Christian P., Ivandro B., Rodrigo da S., Julio C.G.M., Cesar Edil da C. Microstructural, mechanical characterizations and corrosion behaviour of borides layers on Inconel 718 superalloy, Results in Engineering, 16 (2022) 100783.
- [13] Bourithis L., Papadimitriou G. Boriding a plain carbon steel with the plasma transferred arc process using boron and chromium diboride powders: microstructure and wear properties, Materials Letters. 57 (12) (2003) 1835–1839.
- [14] Bourithis L., Papaefthymiou S., Papadimitriou G.D. Plasma transferred arc boriding of a low carbon steel: microstructure and wear properties, Applied Surface Science, 20 (2002) 203–218.
- [15] Bourithis L., Papadimitriou G. Three body abrasion wear of low carbon steel modified surfaces, Wear, 258 (2005) 1775–1786.
- [16] Bourithis L., Papadimitriou G.D. The effect of microstructure and wear conditions on the wear resistance of steel metal matrix composites fabricated with PTA alloying technique, Wear, 266 (2009) 1155–1164.
- [17] Darabara M., Papadimitriou G.D., Bourithis L. Tribological evaluation of Fe–B–TiB<sub>2</sub> metal matrix composites, Surface and Coatings Technology, 202 (2) (2007) 246–253.
- [18] Cao R., Liu R., Ye X., Xu M., Shan Z., Cui Y., Yang R. Influence of boron content on boride characteristics in cast Ti-45Al-2Mn-2Nb-xB alloys, Materials & Design, 224 (2022).

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**НГҮЕН Ван Винь** – аспирант, Иркутский национальный исследовательский технический университет, без степени.

E-mail: nguyenvanvinh190596@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6514-9015>

**БАЛНОВСКИЙ Андрей Евгеньевич** – заведующий кафедрой материалаоведения, сварочных и аддитивных технологий, Иркутский национальный исследовательский технический университет, канд. техн. наук.  
 E-mail: fuco.64@mail.ru  
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6466-6587>

**АСТАФЬЕВА Наталья Анатольевна** – преподаватель, Иркутский национальный исследовательский технический университет, канд. техн. наук.  
 E-mail: anstella@mail.ru  
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4957-9597>

## REFERENCES

- [1] V.I. Shin, P.V. Moskvin, M.S. Vorobyev, V.N. Devyatkov, S.Yu. Doroshkevich, N.N. Koval, Povysheniye elektricheskoy prochnosti uskoryayushchego zazora v istochnike elektronov s plazmennym katodom, Pribory i tekhnika eksperimenta (2021) – № 2. – S. 69–75.
- [2] Q. Li, Y.L. Zhang, L. Zhang, Q. Wang, Z. Zhao, D.X. Chen, H. Jin, Y.Y. Wang, J.W. Zhang, Effect of boron on the microstructural evolution and wear resistance of high-hardness Fe-based alloy coatings prepared by laser cladding, Surface and Coatings Technology. 458 (2023).
- [3] S. Vinodh Kumar, G. Surya Raj, M. Prince, Effects of pack boriding and induction boriding on the dry sliding wear behavior of high speed steel, Materials Today: Proceedings, 59 (2022) 1105–1110.
- [4] R. Salloom, S.S. Joshi, N.B. Dahotre, S.G. Srinivasan, Laser surface engineering of B4C/Fe nano composite coating on low carbon steel: Experimental coupled with computational approach, Materials & Design, 190 (2020).
- [5] E. Bushueva, P. Ryabinkina, P. Gorovenko, Boron-doped coatings on stainless steel formed by the electron beam processing, Materials Today: Proceedings. 12 (1) (2019) 155–158.
- [6] C.T. Sezgin, F. Hayat, The effects of boriding process on tribological properties and corrosive behavior of a novel high manganese steel, Journal of Materials Processing Technology, 300 (2022).
- [7] Dongya Zhang, Yue Li, Xin Du, Hongwei Fan, Feng Gao, Microstructure and tribological performance of boride layers on ductile cast iron under dry sliding conditions, Engineering Failure Analysis, 134 (2022) 106080.
- [8] G.K. Sireli, A.S. Bora, S. Timur, Evaluating the mechanical behavior of electrochemically borided low-carbon steel, Surface and Coatings Technology, 381 (2020).
- [9] Y. Liu, T. Wang, Z. Li, J. Zhang, Heat treatment for microstructure and mechanical properties improvement of powder plasma arc melted 17Cr-2Ni steel containing boron, Surface and Coatings Technology, 427 (2021).
- [10] R.C. Morón, L. Melo-Máximo, I. Campos-Silva, D.V. Melo-Máximo, I. Arzate-Vázquez, N. López-Perrusquia, J. Solis-Romero, Dry and grease-lubricated reciprocating wear resistance of borided AISI 52100 steel, Materials Letters, 320 (2022) 132404.
- [11] D. Fernández-Valdés, O. Vasquez-De la Rosa, G.A. Rodríguez-Castro, A. Meneses-Amador, A. López-Liévanos, A. Ocampo-Ramírez, A numerical-experimental study of AISI 316L borided steels under cyclic contact loading, Surface and Coatings Technology, 423 (2021) 127556.
- [12] L.J. Jefferson, P.K. Anael, P. Christian, B. Ivandro, da S. Rodrigo, C.G.M. Julio, da C. Cesar Edil, Microstructural, mechanical characterizations and corrosion behaviour of borides layers on Inconel 718 superalloy, Results in Engineering, 16 (2022) 100783.
- [13] L. Bourithis, G. Papadimitriou, Boriding a plain carbon steel with the plasma transferred arc process using boron and chromium diboride powders: microstructure and wear properties, Materials Letters. 57 (12) (2003) 1835–1839.

- [14] L. Bourithis, S. Papaefthymiou, G.D. Papadimitriou, Plasma transferred arc boriding of a low carbon steel: microstructure and wear properties, *Applied Surface Science*, 20 (2002) 203–218.
- [15] L. Bourithis, G. Papadimitriou, Three body abrasion wear of low carbon steel modified surfaces, *Wear*, 258 (2005) 1775–1786.
- [16] L. Bourithis, G.D. Papadimitriou, The effect of microstructure and wear conditions on the wear resistance of steel metal matrix composites fabricated with PTA alloying technique, *Wear*, 266 (2009) 1155–1164.
- [17] M. Darabara, G.D. Papadimitriou, L. Bourithis, Tribological evaluation of Fe–B–TiB<sub>2</sub> metal matrix composites, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2) (2007) 246–253.
- [18] R. Cao, R. Liu, X. Ye, M. Xu, Z. Shan, Y. Cui, R. Yang, Influence of boron content on boride characteristics in cast Ti-45Al-2Mn-2Nb-xB alloys, *Materials & Design*, 224 (2022).

#### INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Van V. NGUYEN** – Irkutsk National Research Technical University.

E-mail: nguyenvanvinh190596@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6514-9015>

**Andrey E. BALANOVSKY** – Irkutsk National Research Technical University.

E-mail: fuco.64@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6466-6587>

**Natalia A. ASTAFIEVA** – Irkutsk National Research Technical University.

E-mail: anstella@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4957-9597>

**Поступила: 26.10.2023; Одобрена: 26.11.2023; Принята: 27.11.2023.**

**Submitted: 26.10.2023; Approved: 26.11.2023; Accepted: 27.11.2023.**

Научная статья

УДК 620.1

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29407>



*И.С. Соколов<sup>1</sup>✉, М.Р. Дасаев<sup>1</sup>, А.В. Рыженков<sup>1</sup>,  
С.В. Григорьев<sup>1</sup>, И.А. Романов<sup>2</sup>, М.Р. Атауллин<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский энергетический институт (технический университет)», Москва, Россия;

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур РАН,  
Москва, Россия

✉ [sokolviv@inbox.ru](mailto:sokolviv@inbox.ru)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ PVD-ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ CR С ЦЕЛЬЮ ЗАЩИТЫ ОТ ВОДОРОДНОГО ОХРУПЧИВАНИЯ СТАЛЕЙ

**Аннотация.** В настоящее время ведется активное развитие и совершенствование технологий использования водорода в качестве энергоресурса. Однако, активное внедрение подобных технологий сталкивается как с технологическими, так и с экономическими трудностями. Охрупчивание и последующее разрушение конструкционных материалов, происходящее при взаимодействии с водородсодержащими средами, приводит к необходимости использования дорогостоящих материалов и повышению требований к надежности, следствием которого является снижение экономической эффективности проектов. В данной работе проведены исследования эффективности PVD-покрытия на основе хрома (Cr) для защиты от водородного охрупчивания углеродистой стали Ст20. В результате проведения экспериментальных исследований путем испытания образцов на растяжение, выявлено уменьшение степени охрупчивания экспериментальных образцов с PVD-покрытием толщиной 2 мкм в 3 раза по сравнению с образцами-свидетелями. Вместе с тем получены снимки структуры экспериментальных образцов с использованием электронного сканирующего микроскопа.

**Ключевые слова:** водородное охрупчивание, стали, PVD-технология, барьерные покрытия, механические испытания.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках проекта «Разработка технологических основ защиты от водородного охрупчивания сталей» при поддержке гранта НИУ «МЭИ» на реализацию программы научных исследований «Приоритет 2030: Технологии будущего» в 2022–2024 гг.

**Для цитирования:**

Соколов И.С., Дасаев М.Р., Рыженков А.В. и др. Исследование применения PVD-покрытия на основе Cr с целью защиты от водородного охрупчивания сталей // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 4. С. 107–119. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29407>



I.S. Sokolov<sup>1</sup>✉, M.R. Dasaev<sup>1</sup>, A.V. Ryzhenkov<sup>1</sup>,  
S.V. Grigoryev<sup>1</sup>, I.A. Romanov<sup>2</sup>, M.R. Ataullin<sup>1</sup>

Moscow Power Engineering Institute (Technical University),  
Moscow, Russia;

Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russia

✉ [sokolviv@inbox.ru](mailto:sokolviv@inbox.ru)

## RESEARCH OF APPLICATION OF CR-BASED PVD COATING FOR PROTECTION AGAINST HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF STEELS

*Abstract.* Currently, there is an active development and improvement of technologies for the use of hydrogen as an energy resource. However, active implementation of such technologies faces both technological and economic difficulties. Embrittlement and subsequent destruction of structural materials, which occurs in interaction with hydrogen-containing media, leads to the need for expensive materials and increased reliability requirements, the consequence of which is a decrease in the economic efficiency of projects. In this paper, the effectiveness of chromium (Cr) based PVD coating for protection against hydrogen embrittlement of St20 carbon steel was investigated. The samples underwent experimental tensile testing. The results revealed a 3-fold decrease in embrittlement of experimental samples with 2 μm thick PVD-coating compared to witness samples. In addition, images of the structure of the experimental samples were obtained using an electron scanning microscope.

*Keywords:* hydrogen embrittlement, steels, PVD technology, barrier coatings, mechanical testing.

*Acknowledgements:* Scientific research program «Priority 2030: Future Technologies» for the period 2022–2024. No. 2022/24-17

*Citation:*

I.S. Sokolov, M.R. Dasaev, A.V. Ryzhenkov and etc., Research of application of Cr-based PVD coating for protection against hydrogen embrittlement of steels, Global Energy, 29 (04) (2023) 107–119, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29407>

**Введение.** Водород широко используется в различных сферах промышленности, в том числе нефтеперерабатывающей для очистки нефтепродуктов от примесей, в химической для производства аммиака, метанола и горячебрикетированного железа, кроме того в последнее время растет доля применения водорода в качестве энергоносителя [1–3]. По данным, предоставленным Международным энергетическим агентством [4], в 2021 году общемировое потребление водорода составило 94 Mt, причем наблюдается тенденция роста потребления.

Значительный рост (до 60%) отмечается в потреблении водорода для использования в качестве топлива для транспорта. К 2030 году, в соответствии с заявленными к реализации проектами, прогнозируется увеличение ежегодного потребления водорода до 130 Mt, из которых ~10% будут использоваться в энергетике и транспортной отрасли [4].

Для Российской Федерации необходимость развития водородной энергетики также отражена в Концепции развития на период до 2050 года<sup>1</sup>. При этом нефтеперерабатывающая и химическая промышленности, в том числе производство аммиака, являются важнейшими элементами эко-

<sup>1</sup> Распоряжение от 5 августа 2021 года №2162-р "Концепция развития водородной энергетики в Российской Федерации".



номики Российской Федерации, что определяет высокую важность исследований, связанных с повышением надежности и эффективности установок и систем, используемых для генерации, транспортировки и хранения водорода.

Водородное охрупчивание сталей, происходящее при взаимодействии со средами, характеризующимися высоким содержанием водорода — это одна из наиболее актуальных проблем, замедляющих развитие технологий использования водорода. Деградация свойств конструкционных материалов приводит к авариям и снижению надежности элементов систем, взаимодействующих с водородом [5, 6]. Причем кроме ухудшения прочностных свойств, водородное охрупчивание также приводит к изменению механизма разрушения материала [7]. Так, для пластичных материалов, для которых в обычном случае характерно разрушение с возникновением и схлопыванием пустот в объеме материала, при водородном охрупчивании механизм разрушения изменяется на трансгранулярное «квази-расщепление», либо интергранулярное расщепление [8].

Стоит отметить, что водородное охрупчивание может быть, как обратимым, так и необратимым. При обратимом водородном охрупчивании атомы водорода диффундируют через кристаллическую решетку и аккумулируются в областях потенциальных трещин, интенсифицируя процесс отложенного разрушения [9]. В то же время при необратимом водородном охрупчивании атомы водорода формируют молекулы, аккумулирующиеся в областях дефектов и создающие дополнительное давление, которое вызывает разрушение материала. Кроме того, материал подвергнувшийся обратимому водородному охрупчиванию может быть восстановлен к изначальному состоянию с помощью методов удаления водорода [10].

Для защиты от водородного охрупчивания применяется широкий спектр методов, которые можно разделить на три основные группы: выбор материала, стойкого к водородному охрупчиванию; обработка металла; использование барьерных покрытий [11].

При этом стоит отметить, что подбор устойчивых к водородному охрупчиванию материалов ограничивается необходимостью обеспечения требуемых свойств, таких как: прочностные характеристики, свариваемость, рабочий температурный диапазон [12, 13]. В рамках данного метода интерес также вызывают композитные и полимерные материалы, однако их использование ограничивается экономической целесообразностью и сложностью техпроцесса производства материалов с необходимыми свойствами [14].

Обработка металла, обеспечивающая изменение свойств поверхности и структуры материала, также позволяет повысить устойчивость к водородному охрупчиванию [15, 16]. К таким методам относят: отжиг, получение мелкозернистой структуры [17, 18], обработка поверхности лазером [19–21]. Однако, данные методы не всегда возможны для деталей сложной конфигурации и обеспечивают меньший эффект, по сравнению с использованием барьерных покрытий [22].

Среди барьерных покрытий, в свою очередь, можно выделить: полимерные, керамические и металлические покрытия. Для полимерных покрытий основным методом нанесения является газотермическое напыление и, несмотря на сравнительно низкую механическую прочность данных покрытий, они отличаются низкими коэффициентами проницаемости водородом [23–25]. Отдельно можно также выделить покрытия на основе графена, имеющие низкие коэффициенты проницаемости при условии сплошного покрытия без дефектов [26–28].

Керамические покрытия характеризуются более высокой, по сравнению с полимерными, механической прочностью, устойчивостью к высоким температурам, а также изоляционными свойствами [29]. Многие нитриды, карбиды и оксиды также обеспечивают коррозионную стойкость, что является полезной характеристикой при работе в водородсодержащих средах [30]. Барьерный механизм керамических покрытий объясняется формированием в объеме покрытия ковалентных связей между атомами водорода и углерода/азота/кислорода, входящих в состав покрытия [31, 32].

Высокую эффективность с точки зрения снижения проницаемости водородом, а также экономической целесообразности применения, демонстрируют покрытия из различных металлов

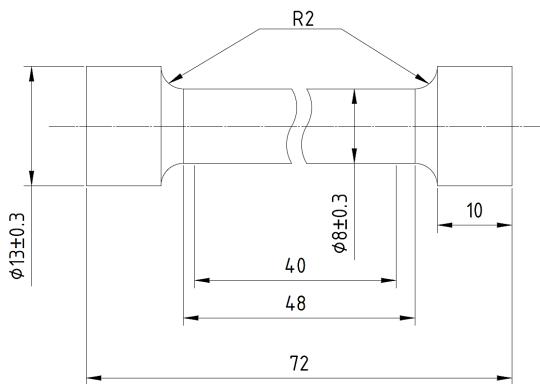


Рис. 1. Эскиз исполнения экспериментального образца

Fig. 1. Sketch of the experimental sample design

[33]. Существует широкий спектр металлов, используемых в качестве барьера для защиты от водородного охрупчивания, и методов их нанесения, в том числе: гальванизация, цинкование, осаждение из газовой фазы и другие [34]. Стоит отметить, что, в случае металлических покрытий, проницаемость водородом сильно зависит от типа кристалла (моноцисталл, поликристалл, аморфный кристалл), микроструктуры и наличия легирующих компонентов. При нанесении металлического покрытия важно также учитывать тип взаимодействия между поверхностью и подложкой (будет ли сформирован интерметаллический слой) [35]. Металлические покрытия также характеризуются высокой прочностью и коррозионной стойкостью.

В данной работе будет рассмотрена эффективность использования покрытия на основе Cr, нанесенного на поверхность образцов из стали Ст20, методом магнетронного напыления в вакууме (PVD).

### Материалы и методы

Используемая для изготовления образцов сталь Ст20 относится к конструкционным сталям высокого уровня качества: не склонна к отпускной хрупкости; сваривается без ограничений, кроме деталей после химико-термической обработки; в структуре присутствует феррит и перлит.

Оценка влияния водородного охрупчивания на свойства материала проводилась путем испытаний на растяжение в соответствии с ГОСТ Р 9.915-2010 «Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия, изделия. Методы испытаний на водородное охрупчивание». Экспериментальные образцы изготавливались в соответствии с ГОСТ 1497, эскиз исполнения экспериментального образца с характерными размерами представлен на рис. 1. Для проведения экспериментальных исследований были изготовлены 4 экспериментальных образца.

Насыщение образцов водородом производилось с помощью установки УС-150 (ОИВТ РАН), предназначеннной для изучения водородсorptionных свойств различных материалов при температурах от 243 до 673 К и давлении водорода до 15 МПа. Основные составные части и интерфейс программы управления установки представлен на рис. 2.

Исследуемые образцы помещались в рабочий сосуд установки 10.1. Далее сосуд помещался в нагреватель 10.2. и закреплялся в изолирующем кожухе 10.3. На следующем этапе из рабочего сосуда в течении часа откачивался воздух с помощью турбомолекулярного вакуумного насоса до остаточного давления менее 10 Па. Вакуумированный рабочий сосуд нагревался до температуры 423 К с помощью нагревателя 10.2. Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары ТП6 типа хромель-алюмель. Далее из аккумулятора водорода 7 в рабочий сосуд подавался водород высокой чистоты при давлении выше 9 МПа. Давление в аккумуляторе достигается за счет нагрева металлогидридной засыпки на базе соединения  $\text{LaNi}_5$  заполненной водородом. По-



Рис. 2. Основные составные части (а) и интерфейс программы управления (б) установки УС-150:  
 1 – терmostat (-30 – 150 °C); 2 – вакуумная емкость (CV2); 3,4 – манометры (MH1, MH2); 5 – датчик давления (Д3, 1–10 бар); 6 – датчик давления (Д2, 1–150 бар); 7 – аккумулятор водорода с LaNi5 (BS1); 8 – датчик давления (Д1, 0–1000 мбар); 9 – буферная емкость (CV1); 10 – рабочий автоклав (BS2): 10.1 – автоклав; 10.2 – нагреватель (до 400 °C); 10.3 – термоизолирующий кожух; 11 – датчик давления (Д4, 1–150 бар)

Fig. 2. Main components (a) and control program interface (b) of the US-150 installation:  
 1 – thermostat (-30 – 150 °C); 2 – vacuum vessel (CV2); 3,4 – pressure gauges (MH1, MH2); 5 – pressure sensor (Д3, 1–10 bar); 6 – pressure sensor (Д2, 1–150 bar); 7 – hydrogen accumulator with LaNi5 (BS1); 8 – pressure sensor (Д1, 0–1000 mbar); 9 - buffer vessel (CV1); 10 – working autoclave (BS2): 10.1 – autoclave; 10.2 – heater (up to 400 °C); 10.3 – thermo-insulating cover; 11 – pressure sensor (Д4, 1–150 bar)

сле достижения, согласно показаниям контрольно-измерительной системы, требуемых величин давления и температуры, образцы выдерживались в заданных условиях в течение 8 часов. На последнем этапе водород удалялся из рабочего сосуда, образцы остужались и после тщательного вакуумирования извлекались на воздух.

Процесс формирования покрытия на образцах осуществлялся в вакуумной установке «Гефест+» (ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»). Эта установка сочетает в себе технологии магнетронного и плазменно-дугового напыления.

Подготовка поверхностей экспериментальных образцов к обработке проводилась в установке электролитно-плазменной полировки ЭПП-100 на специально изготовленной оснастке для гантелеобразных экспериментальных образцов. После проведения всех мероприятий экспериментальные образцы были установлены в вакуумную камеру. Было сформировано покрытие на основе Сг, толщиной 2 мкм. Толщина покрытия измерялась с использованием толщиномера покрытий PosiTector 6000 F90S1.

Испытания экспериментальных образцов на растяжение производились с использованием разрывной машины ИР 5047-50, при скорости растяжения 5 мм/мин.

Исследование структуры экспериментальных образцов производилось с использованием растрового электронного микроскопа Tescan Mira LMU. Для проведения исследований на микроскопе были изготовлены шлифы из рабочей области экспериментального образца.

Экспериментальные образцы были разделены на 4 партии со следующей маркировкой: ибп – исходный образец без покрытия; нбп – наводороженный образец без покрытия; ип – исходный образец с покрытием; нп – наводороженный образец с покрытием.

## Результаты и обсуждение

Диаграммы деформации экспериментальных образцов, полученные по результатам испытаний на растяжение представлены на рис. 3.

Численные значения деформации образцов, полученные в результате испытаний на растяжение приведены в табл. 1.

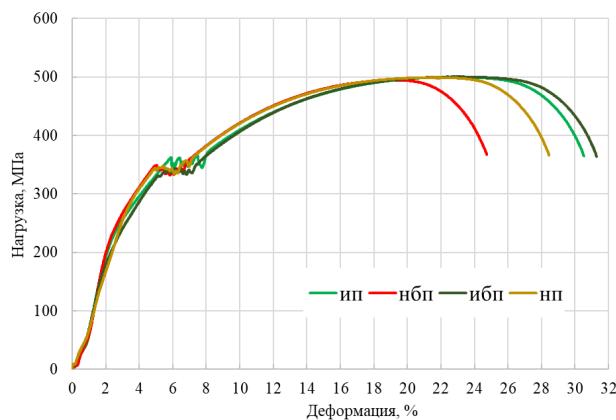


Рис. 3. Диаграммы деформации экспериментальных образцов

Fig. 3. Deformation diagrams of experimental samples

Таблица 1

## Деформация экспериментальных образцов по результатам испытаний на растяжение

Table 1

## Deformation of experimental samples based on the results of tensile tests

| Образец       | ибп   | нбп   | ип    | нп    |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| Деформация, % | 31,29 | 26,28 | 30,52 | 28,45 |

В соответствии с полученными результатами, наименьшее значение деформации образца перед разрушением, характеризующее наибольшую хрупкость, отмечено у экспериментального образца без покрытия, подвергшегося наводороживанию. Значение деформации для него составило 26,28 %, что на 5,01 % меньше величины, полученной для исходного образца не подверженного наводороживанию.

При этом для наводороженного образца с покрытием на основе Cr снижение деформации составило 2,84 %, то есть изменение деформации снизилось в 1,76 раз по сравнению с образцом без покрытия. Стоит отметить, что для образца с покрытием, не подвергавшегося наводороживанию, также зафиксировано снижение величины деформации до момента разрушения на 0,77 %, которое может быть связано с термической обработкой поверхности образцов в процессе нанесения покрытия.

В случае же сравнения исходного и наводороженного образцов с покрытием снижение деформации составляет лишь 2,07 %, что позволяет сделать вывод о заметном снижении влияния водородного окрупчивания на свойства материала.

Результаты определения предела прочности экспериментальных образцов представлены на рис. 4.

Минимальный предел прочности был получен для наводороженного образца без покрытия нбп и составил 494,6 МПа, что на 1,13 % ниже значения 500,25 МПа, полученного для исходного образца без покрытия.

Для наводороженного образца с барьерным покрытием на основе Cr значение предела прочности составило 499,07 Мпа, что менее чем на 0,25 % ниже, чем у исходного образца, так что можно сделать вывод об отсутствии значимых изменений в прочностных характеристиках для данных экспериментальных образцов.

На рис. 5 представлены изображения области разрыва, полученные на электронном сканирующем микроскопе.

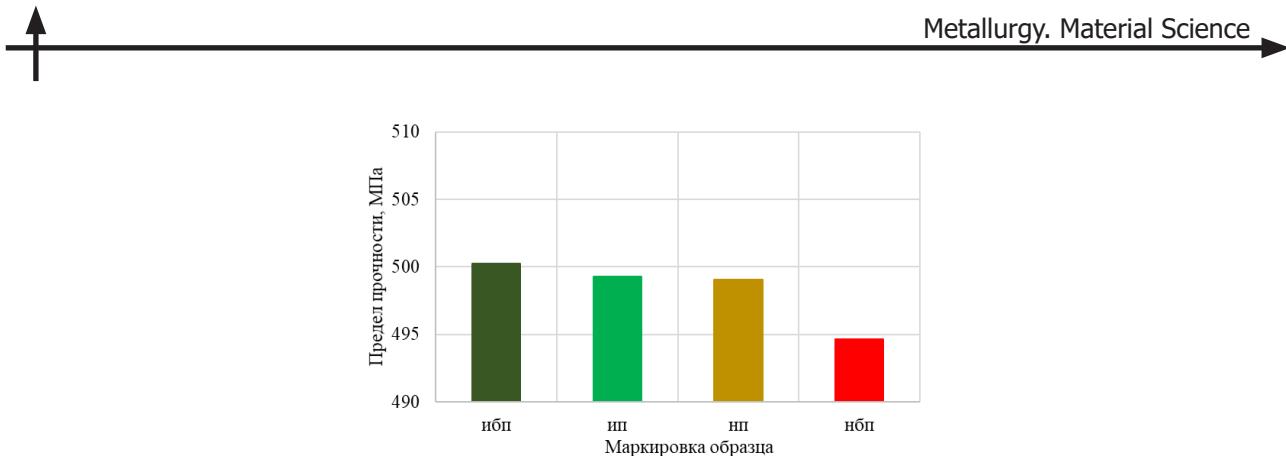


Рис. 4. Предел прочности экспериментальных образцов

Fig. 4. Tensile strength of experimental samples

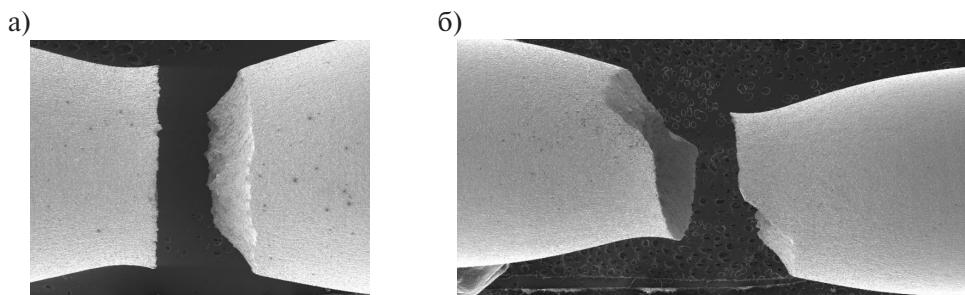


Рис. 5. Фотоснимок области разрыва для исходного (а) и наводороженного (б) образцов без покрытия

Fig. 5. Photo image of the fracture region for original (a) and hydrogenated (b) uncoated samples

Область разрыва для исходного образца, как видно из рис. 5 (а), имеет кольцеобразную форму, разрушение при разрыве произошло равномерно по окружной поверхности образца. Для наводороженного образца (см. рис. 5 (б)) наблюдается сколообразная область разрыва, вызванная изменением приповерхностной структуры материала в результате наводороживания.

Изображения структуры материала в области разрыва для исходного (ибп, а) и наводороженного (нбп, б) образцов приведены на рис. 6.

На изображениях выделены области, характеризующиеся структурой, соответствующей хрупкому разрушению. При этом, на изображении наводороженного образца, рисунок 5 (б), площадь данных областей заметно выше, чем у исходного. Стоит отметить, что данные изменения в структуре более характерны для приповерхностной области разрушения, так как проведенный в данной работе процесс наводороживания не предусматривает охрупчивания всего объема экспериментальных образцов.

### Заключение

Проведенные в рамках данной работы исследования эффективности PVD-покрытия на основе Cr, нанесенного методом магнетронного напыления в вакууме, позволяют сделать вывод о его эффективности в области защиты от водородного охрупчивания стали Ст20.

По результатам проведенных на разрывной машине испытаний на растяжение экспериментальных образцов полученное снижение деформации наводороженного образца перед разрушением составило 5,01 % по сравнению с исходным образцом, не подвергавшегося наводороживанию. При этом для наводороженного образца с покрытием на основе Cr снижение деформации составило 2,84 %, то есть отмечено снижение изменения деформации в 1,76 раз.

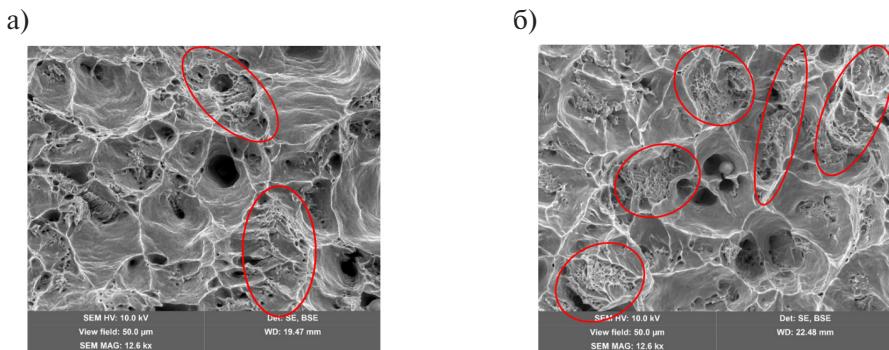


Рис. 6. Внешний вид структуры материала в области разрыва для исходного (а) и наводороженного (б) образцов без покрытия

Fig. 6. External view of material structure in the fracture region for original (a) and hydrogenated (b) uncoated samples

Стоит отметить, что при сравнении исходного и наводороженного экспериментальных образцов с покрытием на основе Cr снижение значения деформации перед разрушением у последнего составило не более 2,07 %.

Полученные в рамках испытаний на растяжение значения предела прочности экспериментальных образцов из стали Ст20 согласуются с результатами измерения деформации. Наименьшие значения предела прочности отмечены у наводороженного экспериментального образца без барьерного покрытия, в то время как для наводороженного экспериментального образца с покрытием на основе Cr значимых изменений в значениях предела прочности по сравнению с контрольным образцом не обнаружено.

Таким образом, можно сделать вывод о возможности использования более дешевых углеродистых сталей в водородсодержащих средах за счет нанесения на поверхность барьерных покрытий на основе Cr.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Komarov I., Rogalev N., Rogalev A., Kindra V., Lisin E., Osipov S. Technological Solutions in the Field of Production and Use of Hydrogen Fuel to Increase the Thermal Efficiency of Steam Turbine TPPs. Inventions, 2022, 7(3), 63.
- [2] Kopteva A., Kalimullin L., Tsvetkov P., Soares A. Prospects and Obstacles for Green Hydrogen Production in Russia. Energies, 2021, 14 (3), 718. DOI: 10.3390/en14030718
- [3] Kindra V., Maksimov I., Oparin M., Zlyvko O., Rogalev A. Hydrogen Technologies: A Critical Review and Feasibility Study. Energies, 2023, 16 (14), 5482.
- [4] IEA (2022), Global Hydrogen Review 2022, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>, License: CC BY 4.0.
- [5] Wang D., Hagen A.B., Fathi P.U., Lin M., Johnsen R., Lu X. Investigation of hydrogen embrittlement behavior in X65 pipeline steel under different hydrogen charging conditions // Materials Science and Engineering: A, Vol. 860, 2022. P. 144262.
- [6] Jack T.A., Pourazizi R., Ohaeri E., Szpunar J., Zhang J., Qu J. Investigation of the hydrogen induced cracking behaviour of API 5L X65 pipeline steel // International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 45, 2020. pp. 17671–17684.
- [7] Chen Y.S., Lu H., Liang J., Rosenthal A., Liu H., Sneddon G., McCarroll I., Zhao Z., Li W., Guo A., Cairney J.M. Observation of hydrogen trapping at dislocations, grain boundaries, and precipitates // Science, Vol. 367, 2020. pp. 171–175.



- [8] Wasim M., Djukic M.B., Ngo T.D. Influence of hydrogen-enhanced plasticity and decohesion mechanisms of hydrogen embrittlement on the fracture resistance of steel // Engineering Failure Analysis, Vol. 123, 2021. P. 105312.
- [9] Li X., Ma X., Zhang J., Akiyama E., Wang Y., Song X. Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention // Acta Metallurgica Sinica (English Letters), Vol. 33, 2020. pp. 759–773.
- [10] Liang S., Huang M., Zhao L., Zhu Y., Li Z. Effect of multiple hydrogen embrittlement mechanisms on crack propagation behavior of FCC metals: Competition vs. synergy // International Journal of Plasticity, Vol. 143, 2021. P. 103023.
- [11] Laadel N.E., Mansori M.E., Kang N., Marlin S., Boussant-Roux Y. Permeation barriers for hydrogen embrittlement prevention in metals – A review on mechanisms, materials suitability and efficiency // International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 47, 2022. pp. 32707–32731.
- [12] Liu J., Zhao M., Rong L. Overview of hydrogen-resistant alloys for high-pressure hydrogen environment: on the hydrogen energy structural materials // Clean Energy, Vol. 7, March 2023. pp. 99–115.
- [13] Rudomilova D., Prošek T., Salvetr P., Knaislová A., Novák P., Kodým R., Schimo-Aichhorn G., Muhr A., Duchaczek H., Luckeneder G. The effect of microstructure on hydrogen permeability of high strength steels // Materials and Corrosion, Vol. 71, 2020. pp. 909–917.
- [14] Barthelemy H., Weber M., Barbier F. Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives // International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 42, 2017. pp. 7254–7262.
- [15] Song Y., Huang S., Sheng J., Agyenim-Boateng E., Jiang Y., Liu Q., Zhu M. Improvement of hydrogen embrittlement resistance of 2205 duplex stainless steel by laser peening // International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 48, 2023. pp. 18930–18945.
- [16] Wang Y., Hu S., Li Y., Cheng G. Improved hydrogen embrittlement resistance after quenching–tempering treatment for a Cr-Mo-V high strength steel // International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 44, 2019. pp. 29017–29026.
- [17] Kim D.H., Moallemi M., Kim K.S., Cho H.J., Kim S.J. Correlation between grain size variation and hydrogen embrittlement in a cost-effective Fe40Mn40Ni10Cr10 austenitic medium entropy alloy // International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 48, 2023. pp. 5708–5717.
- [18] Yang D.C., Song S.Y., Kim H.J., Lee S.I., Dutta B., Kim Y.K., Shim J.H., Suh J.Y., Na Y.S., Sohn S.S. Roles of the grain-boundary characteristics and distributions on hydrogen embrittlement in face-centered cubic medium-entropy VxCr<sub>1-x</sub>CoNi alloys // Materials Science and Engineering: A, Vol. 873, 2023. P. 145028.
- [19] Sun B., Dong X., Wen J., Zhang X.C., Tu S.T. Microstructure design strategies to mitigate hydrogen embrittlement in metallic materials // Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, June 2023.
- [20] Jiang Y.F., Xu W., Zhang Q., Zhang B. Improvement of hydrogen embrittlement resistance by intense pulsed ion beams for a martensitic steel // International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 46, 2021. pp. 21239–21248.
- [21] Wang Y., Xie H., Zhou Z., Li X., Wu W., Gong J. Effect of shot peening coverage on hydrogen embrittlement of a ferrite-pearlite steel // International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 45, 2020. pp. 7169–7184.
- [22] Wetegrove M., Duarte M.J., Taube K., Rohloff M., Gopalan H., Scheu C., Dehm G., Kruth A. Preventing Hydrogen Embrittlement: The Role of Barrier Coatings for the Hydrogen Economy // Hydrogen, Vol. 4, 2023. pp. 307–322.
- [23] Lei Y., Hosseini E., Liu L., Scholes C.A., Kentish S.E. Internal polymeric coating materials for preventing pipeline hydrogen embrittlement and a theoretical model of hydrogen diffusion through coated steel // International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 47, 2022. pp. 31409–31419.
- [24] Yuan S., Sun Y., Yang C., Zhang Y., Cong C., Yuan Y., Lin D., Pei L., Zhu Y., Wang H. A novel dual-functional epoxy-based composite coating with exceptional anti-corrosion and enhanced hydrogen gas barrier properties // Chemical Engineering Journal, Vol. 449, 2022. P. 137876.



- [25] **Seo O.B., Saha S., Kim N.H., Lee J.H.** Preparation of functionalized MXene-stitched-graphene oxide/poly (ethylene-co-acrylic acid) nanocomposite with enhanced hydrogen gas barrier properties // Journal of Membrane Science, Vol. 640, 2021. P. 119839.
- [26] **Shi K., Xiao S., Ruan Q., Wu H., Chen G., Zhou C., Jiang S., Xi K., He M., Chu P.K.** Hydrogen permeation behavior and mechanism of multi-layered graphene coatings and mitigation of hydrogen embrittlement of pipe steel // Applied Surface Science, Vol. 573, 2022. P. 151529.
- [27] **Yuan S., Li K., Sun Y., Cong C., Liu Y., Lin D., Pei L., Zhu Y., Wang H.** Designing functionalized graphene-stitched-SiC/fluoropolymer novel composite coating with excellent corrosion resistance and hydrogen diffusion barrier properties // Chemical Engineering Journal, Vol. 472, 2023. P. 144881.
- [28] **Young K.T., Smith C., Krentz T.M., Hitchcock D.A., Vogel E.M.** Graphene synthesized by chemical vapor deposition as a hydrogen isotope permeation barrier // Carbon, Vol. 176, 2021. pp. 106–117.
- [29] **Bull S.K., Champ T., Raj S., Weimer A.W., Musgrave C.B.** Ab initio screening of refractory nitrides and carbides for high temperature hydrogen permeation barriers // Journal of Nuclear Materials, Vol. 563, 2022. P. 153611.
- [30] **Tamura M., Takizawa H.** TiAlN/TiMoN Coatings as Hydrogen Barriers // Journal of Materials Science and Engineering A, Vol. 9, February 2019.
- [31] **Fite S., Zukerman I., Shabat A.B., Barzilai S.** Hydrogen protection using CrN coatings: Experimental and theoretical study // Surfaces and Interfaces, Vol. 37, 2023. P. 102629.
- [32] **Liu L., Ruan Q., Xiao S., Meng X., Huang C., Wu Y., Fu R.K.Y., Chu P.K.** Fabrication and hydrogen permeation resistance of dense CrN coatings // Surface and Coatings Technology, Vol. 437, 2022. P. 128326.
- [33] **C. de Souza Brandolt, Noronha L.C., Hidalgo G.E.N., Takimi A.S., Schroeder R.M., C. de Fraga Malfatti.** Niobium coating applied by HVOF as protection against hydrogen embrittlement of API 5CT P110 steel // Surface and Coatings Technology, Vol. 322, 2017. pp. 10–18.
- [34] **Lakdhar I., Alhussein A., Capelle J., Creus J.** Al-Ti-W alloys deposited by magnetron sputtering: Effective barrier to prevent steel hydrogen embrittlement // Applied Surface Science, Vol. 567, 2021. P. 150786.
- [35] **Duminica F.D., Eynde X.V., Mandy M., Nabi B., Georges C., Sturel T., Drillet P., Grigorieva R.** Investigation of PVD thin films as hydrogen barriers in aluminized press hardened steels (PHS) // Surface and Coatings Technology, Vol. 397, 2020. P. 125940.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**СОКОЛОВ Иван Сергеевич** – младший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский энергетический институт (технический университет)», без степени.  
E-mail: sokolviv@inbox.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1829-656X>

**ДАСАЕВ Марат Равилевич** – ведущий инженер, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский энергетический институт (технический университет)», канд. техн. наук.  
E-mail: DasayevMR@mpei.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9477-8264>

**РЫЖЕНКОВ Артем Вячеславович** – главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский энергетический институт (технический университет)», д-р техн. наук.  
E-mail: RyzhenkovAV@mpei.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2075-1405>



**ГРИГОРЬЕВ Сергей Владимирович** – ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский энергетический институт (технический университет)», канд. техн. наук.  
E-mail: GrigoryevSvl@mpei.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2075-1405>

**РОМАНОВ Иван Александрович** – научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур РАН, без степени.  
E-mail: romanoff\_i\_a@mail.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9413-8008>

**АТАУЛЛИН Марат Ринатович** – техник I категории, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский энергетический институт (технический университет)», без степени.  
E-mail: AtaullinMR@mpei.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-2753-6249>

## REFERENCES

- [1] I. Komarov, N. Rogalev, A. Rogalev, V. Kindra, E. Lisin, S. Osipov, Technological Solutions in the Field of Production and Use of Hydrogen Fuel to Increase the Thermal Efficiency of Steam Turbine TPPs. Inventions, 2022, 7 (3), 63.
- [2] A. Kopteva, L. Kalimullin, P. Tsvetkov, A. Soares, Prospects and Obstacles for Green Hydrogen Production in Russia. Energies, 2021, 14 (3), 718. DOI: 10.3390/en14030718
- [3] V. Kindra, I. Maksimov, M. Oparin, O. Zlyvko, A. Rogalev, Hydrogen Technologies: A Critical Review and Feasibility Study. Energies, 2023, 16(14), 5482.
- [4] IEA (2022), Global Hydrogen Review 2022, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>, License: CC BY 4.0.
- [5] D. Wang, A.B. Hagen, P.U. Fathi, M. Lin, R. Johnsen, X. Lu, Investigation of hydrogen embrittlement behavior in X65 pipeline steel under different hydrogen charging conditions // Materials Science and Engineering: A, Vol. 860, 2022. P. 144262.
- [6] T.A. Jack, R. Pourazizi, E. Ohaeri, J. Szpunar, J. Zhang, J. Qu, Investigation of the hydrogen induced cracking behaviour of API 5L X65 pipeline steel // International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 45, 2020. pp. 17671–17684.
- [7] Y.S. Chen, H. Lu, J. Liang, A. Rosenthal, H. Liu, G. Sneddon, I. McCarroll, Z. Zhao, W. Li, A. Guo, J.M. Cairney, Observation of hydrogen trapping at dislocations, grain boundaries, and precipitates // Science, Vol. 367, 2020. pp. 171–175.
- [8] M. Wasim, M.B. Djukic, T.D. Ngo, Influence of hydrogen-enhanced plasticity and decohesion mechanisms of hydrogen embrittlement on the fracture resistance of steel // Engineering Failure Analysis, Vol. 123, 2021. P. 105312.
- [9] X. Li, X. Ma, J. Zhang, E. Akiyama, Y. Wang, X. Song, Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention // Acta Metallurgica Sinica (English Letters), Vol. 33, 2020. pp. 759–773.
- [10] S. Liang, M. Huang, L. Zhao, Y. Zhu, Z. Li, Effect of multiple hydrogen embrittlement mechanisms on crack propagation behavior of FCC metals: Competition vs. synergy // International Journal of Plasticity, Vol. 143, 2021. P. 103023.
- [11] N.E. Laadel, M.E. Mansori, N. Kang, S. Marlin, Y. Boussant-Roux, Permeation barriers for hydrogen embrittlement prevention in metals – A review on mechanisms, materials suitability and efficiency // International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 47, 2022. pp. 32707–32731.



- [12] **J. Liu, M. Zhao, L. Rong**, Overview of hydrogen-resistant alloys for high-pressure hydrogen environment: on the hydrogen energy structural materials // *Clean Energy*, Vol. 7, March 2023. pp. 99–115.
- [13] **D. Rudomilova, T. Prošek, P. Salvetr, A. Knaislová, P. Novák, R. Kodým, G. Schimo-Aichhorn, A. Muhr, H. Duchaczek, G. Luckeneder**, The effect of microstructure on hydrogen permeability of high strength steels // *Materials and Corrosion*, Vol. 71, 2020. pp. 909–917.
- [14] **H. Barthelemy, M. Weber, F. Barbier**, Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives // *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, 2017. pp. 7254–7262.
- [15] **Y. Song, S. Huang, J. Sheng, E. Agyenim-Boateng, Y. Jiang, Q. Liu, M. Zhu**, Improvement of hydrogen embrittlement resistance of 2205 duplex stainless steel by laser peening // *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 48, 2023. pp. 18930–18945.
- [16] **Y. Wang, S. Hu, Y. Li, G. Cheng**, Improved hydrogen embrittlement resistance after quenching–tempering treatment for a Cr-Mo-V high strength steel // *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, 2019. pp. 29017–29026.
- [17] **D.H. Kim, M. Moallemi, K.S. Kim, H.J. Cho, S.J. Kim**, Correlation between grain size variation and hydrogen embrittlement in a cost-effective Fe40Mn40Ni10Cr10 austenitic medium entropy alloy // *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 48, 2023. pp. 5708–5717.
- [18] **D.C. Yang, S.Y. Song, H.J. Kim, S.I. Lee, B. Dutta, Y.K. Kim, J.H. Shim, J.Y. Suh, Y.S. Na, S.S. Sohn**, Roles of the grain-boundary characteristics and distributions on hydrogen embrittlement in face-centered cubic medium-entropy VxCr1-xCoNi alloys // *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 873, 2023. P. 145028.
- [19] **B. Sun, X. Dong, J. Wen, X.C. Zhang, S.T. Tu**, Microstructure design strategies to mitigate hydrogen embrittlement in metallic materials // *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, June 2023.
- [20] **Y.F. Jiang, W. Xu, Q. Zhang, B. Zhang**, Improvement of hydrogen embrittlement resistance by intense pulsed ion beams for a martensitic steel // *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 46, 2021. pp. 21239–21248.
- [21] **Y. Wang, H. Xie, Z. Zhou, X. Li, W. Wu, J. Gong**, Effect of shot peening coverage on hydrogen embrittlement of a ferrite-pearlite steel // *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, 2020. pp. 7169–7184.
- [22] **M. Wetegrove, M.J. Duarte, K. Taube, M. Rohloff, H. Gopalan, C. Scheu, G. Dehm, A. Kruth**, Preventing Hydrogen Embrittlement: The Role of Barrier Coatings for the Hydrogen Economy // *Hydrogen*, Vol. 4, 2023. pp. 307–322.
- [23] **Y. Lei, E. Hosseini, L. Liu, C.A. Scholes, S.E. Kentish**, Internal polymeric coating materials for preventing pipeline hydrogen embrittlement and a theoretical model of hydrogen diffusion through coated steel // *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 47, 2022. pp. 31409–31419.
- [24] **S. Yuan, Y. Sun, C. Yang, Y. Zhang, C. Cong, Y. Yuan, D. Lin, L. Pei, Y. Zhu, H. Wang**, A novel dual-functional epoxy-based composite coating with exceptional anti-corrosion and enhanced hydrogen gas barrier properties // *Chemical Engineering Journal*, Vol. 449, 2022. P. 137876.
- [25] **O.B. Seo, S. Saha, N.H. Kim, J.H. Lee**, Preparation of functionalized MXene-stitched-graphene oxide/poly (ethylene-co-acrylic acid) nanocomposite with enhanced hydrogen gas barrier properties // *Journal of Membrane Science*, Vol. 640, 2021. P. 119839.
- [26] **K. Shi, S. Xiao, Q. Ruan, H. Wu, G. Chen, C. Zhou, S. Jiang, K. Xi, M. He, P.K. Chu**, Hydrogen permeation behavior and mechanism of multi-layered graphene coatings and mitigation of hydrogen embrittlement of pipe steel // *Applied Surface Science*, Vol. 573, 2022. P. 151529.
- [27] **S. Yuan, K. Li, Y. Sun, C. Cong, Y. Liu, D. Lin, L. Pei, Y. Zhu, H. Wang**, Designing functionalized graphene-stitched-SiC/fluoropolymer novel composite coating with excellent corrosion resistance and hydrogen diffusion barrier properties // *Chemical Engineering Journal*, Vol. 472, 2023. P. 144881.
- [28] **K.T. Young, C. Smith, T.M. Krentz, D.A. Hitchcock, E.M. Vogel**, Graphene synthesized by chemical vapor deposition as a hydrogen isotope permeation barrier // *Carbon*, Vol. 176, 2021. pp. 106–117.
- [29] **S.K. Bull, T. Champ, S. Raj, A.W. Weimer, C.B. Musgrave**, Ab initio screening of refractory nitrides and carbides for high temperature hydrogen permeation barriers // *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 563, 2022. P. 153611.



- [30] **M. Tamura, H. Takizawa**, TiAlN/TiMoN Coatings as Hydrogen Barriers // Journal of Materials Science and Engineering A, Vol. 9, February 2019.
- [31] **S. Fite, I. Zukerman, A.B. Shabat, S. Barzilai**, Hydrogen protection using CrN coatings: Experimental and theoretical study // Surfaces and Interfaces, Vol. 37, 2023. P. 102629.
- [32] **L. Liu, Q. Ruan, S. Xiao, X. Meng, C. Huang, Y. Wu, R.K.Y. Fu, P.K. Chu**, Fabrication and hydrogen permeation resistance of dense CrN coatings // Surface and Coatings Technology, Vol. 437, 2022. P. 128326.
- [33] **C. de Souza Brandolt, L.C. Noronha, G.E.N. Hidalgo, A.S. Takimi, R.M. Schroeder, C. de Fraga Malfatti**, Niobium coating applied by HVOF as protection against hydrogen embrittlement of API 5CT P110 steel // Surface and Coatings Technology, Vol. 322, 2017. pp. 10–18.
- [34] **F.D. Duminica, X.V. Eynde, M. Mandy, B. Nabi, C. Georges, T. Sturel, P. Drillet, R. Grigorieva**, Investigation of PVD thin films as hydrogen barriers in aluminized press hardened steels (PHS) // Surface and Coatings Technology, Vol. 397, 2020. P. 125940.
- [35] **I. Lakdhar, A. Alhussein, J. Capelle, J. Creus**, Al-Ti-W alloys deposited by magnetron sputtering: Effective barrier to prevent steel hydrogen embrittlement // Applied Surface Science, Vol. 567, 2021. P. 150786.

## INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Ivan S. SOKOLOV** – Moscow Power Engineering Institute (Technical University).  
E-mail: sokoliv@inbox.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1829-656X>

**Marat R. DASAEV** – Moscow Power Engineering Institute (Technical University).  
E-mail: DasayevMR@mpei.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9477-8264>

**Artem V. RYZHENKOV** – Moscow Power Engineering Institute (Technical University).  
E-mail: RyzhenkovAV@mpei.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2075-1405>

**Sergey V. GRIGORYEV** – Moscow Power Engineering Institute (Technical University).  
E-mail: GrigoryevSvl@mpei.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2075-1405>

**Ivan A. ROMANOV** – Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences.  
E-mail: romanoff\_i\_a@mail.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9413-8008>

**Marat R. ATAULLIN** – Moscow Power Engineering Institute (Technical University).  
E-mail: AtaullinMR@mpei.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-2753-6249>

**Поступила: 21.09.2023; Одобрена: 15.10.2023; Принята: 18.10.2023.**  
**Submitted: 21.09.2023; Approved: 15.10.2023; Accepted: 18.10.2023.**



Научная статья

УДК 691.735: 669.017.15: 620.183

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29408>



*В.В. Нгуен<sup>✉</sup>, А.Е. Балановский, Н.А. Астафьева*

Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
г. Иркутск, Россия

<sup>✉</sup> [nguyenvanvinh190596@gmail.com](mailto:nguyenvanvinh190596@gmail.com)

## **СТРУКТУРА И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ БОРИДНЫХ СЛОЕВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМЕННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ**

*Аннотация.* Большинство отказов деталей машин происходят из-за процессов деградации, таких как усталость, коррозия и износ, происходящих на поверхности материалов. В настоящее время существуют различные методы процесса модификации поверхностного слоя. Для модификации используются концентрированные источники нагрева, технологические лазеры, плазменные и электронно-лучевые установки. В работе проведено плазменное легирование поверхности низкоуглеродистой стали. Установлено, что борированные слои на стали 20 можно получить методом плазменного легирования. Увеличение содержания бора в зоне плавления позволяет перейти от доэвтектической микроструктуры к заэвтектической, состоящей из первичных боридов Fe<sub>2</sub>B и небольшого количества эвтектики феррит – Fe<sub>2</sub>B. Наибольший уровень микротвердости характерен для боридного легированного слоя, полученного при легировании с использованием порошковой смеси 40% B + 10% Fe, и составляет 1000...1300 HV. По сравнению с образцами, полученными по технологии цементации, зафиксировано примерно трехкратное повышение стойкости сплава.

*Ключевые слова:* поверхность легирование, легированные покрытия, боридные слои, износостойкость.

*Для цитирования:*

Нгуен В.В., Балановский А.Е., Астафьев Н.А. Структура и износостойкость боридных слоев, полученных методом поверхностного плазменного легирования // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 4. С. 120–131. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29408>



V.V. Nguyen , A.E. Balanovsky, N.A. Astafieva

Irkutsk National Research Technical University,  
Irkutsk, Russia

[nguyenvanvinh190596@gmail.com](mailto:nguyenvanvinh190596@gmail.com)

## STRUCTURE AND WEAR RESISTANCE OF BORIDE LAYERS OBTAINED BY SURFACE PLASMA ALLOYING METHOD

*Abstract.* Most failures of machine parts occur due to degradation processes such as fatigue, corrosion and wear occurring on the surface of the materials. Currently, there are various methods to modify the surface layer. For modification, concentrated heating sources, technological lasers, plasma and electron beam installations are used. In this work, plasma alloying of the surface of low-carbon steel was carried out. It has been established that borated layers on steel 20 can be obtained by plasma alloying. An increase in boron content in the melting zone makes it possible to move from a hypoeutectic microstructure to a hypereutectic one, consisting of primary Fe<sub>2</sub>B borides and a small amount of eutectic ferrite-Fe<sub>2</sub>B. The highest level of microhardness is characteristic of the boride alloyed layer obtained by alloying using a powder mixture of 40% B + 10% Fe, and amounts to 1000...1300 HV. Compared to samples obtained using carburizing technology, we recorded an approximately threefold increase in the resistance of the alloy.

*Keywords:* surface alloying, alloyed coatings, boride layers, wear resistance.

*Citation:*

V.V. Nguyen, A.E. Balanovsky, N.A. Astafieva, Structure and wear resistance of boride layers obtained by surface plasma alloying method, Global Energy, 29 (04) (2023) 120–131, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29408>

**Введение.** Большинство отказов деталей машин происходят из-за процессов деградации, таких как усталость, коррозия и износ, происходящих на поверхности материалов [1–3]. Поэтому разработка материалов с оптимальными свойствами поверхности для применения в сельском хозяйстве, горнодобывающей, нефтяной и нефтехимической промышленности является важной задачей. Среди коммерчески доступных сплавов стали очень привлекательны для таких применений, благодаря их свойствам и низкой стоимости [4, 5]. Однако обычные низколегированные стали не отвечают требованиям работы в некоторых агрессивных средах, где необходима высокая поверхностная износостойкость.

Бор является распространенным легирующим элементом в сплавах на основе железа [6, 7] Благодаря ограниченной растворимости в  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe [8] боридные фазы с высокой твердостью будут выделяться в матрице при высоком содержании бора, тем самым улучшая твердость и износостойкость сплавов на основе Fe. Борирование – один из наиболее распространенных методов термохимической обработки после цементации и азотирования. Эта технология широко изучается в последние десятилетия. Обладая высокой твердостью, бориды железа ( $Fe_2B$  и  $FeB$ ) позволяют значительно повысить износостойкость в условиях трения скольжения, повысить стойкость к истиранию, снизить коэффициенты трения и повышают коррозионную стойкость при комнатных и повышенных температурах [9–11]. Среди многочисленных существующих методов насыщения поверхностных слоев бором наиболее изученными являются борирование в порошкообразных смесях, борирование из расплавов борсодержащих солей и борирование из газовой фазы [12–15]. Необходимый для этих технологий температурный диапазон составляет 700–1000 °C в течение 1–12 ч [16], что не позволяет сохранить исходную структуру подложки. Еще одним недостатком



вышеупомянутых технологий является небольшая глубина слоя борида железа, которая обычно не превышает 200 мкм. Однако существует ряд практических случаев, например, в горнодобывающей и нефтегазовой промышленности, когда допустимый износ компонентов может превышать сотни микрон. Замена изношенного оборудования приводит к остановке производства и большим экономическим потерям [17].

В настоящее время существуют различные способы модификации поверхностного слоя материала с использованием высококонцентрированных источников нагрева, например, плазмы, лазера и электронного луча [18–21], с их помощью можно повысить глубину легированного слоя покрытия. Кроме того, благодаря высокой скорости нагрева и охлаждения при обработке длительность процесса модификации поверхностного слоя значительно сокращается.

*Целью данной работы является получение боридных легированных покрытий на стали 20 методом поверхностного плазменного легирования. В работе представлены микроструктура, микротвердость, химический и фазовый состав легированных слоев после борирования и результаты испытания на трение в абразивном условии и на адгезию с подложкой.*

### Материалы и методы исследования

В качестве материала подложки использовалась сталь 20 с твердостью 180 НВ. Были вырезаны образцы в виде пластины 75x15x10 мм и поверхности образцов очищены от ржавчины и грязи с помощью шлифования наждачной бумагой до зернистости 1200. Изготовление суспензии было проведено путем смешивания легирующего порошка аморфного бора со связующим веществом клеем БФ-6. Готовая суспензия была нанесена на поверхности образцов кисточкой, затем просушена при температуре 60°C в течение 30 минут. Процесс плазменного легирования схематически представлен на рис. 1. Состав обмазки и режимы обработки показаны в табл. 1. После плазменного легирования были проведены металлографические исследования с помощью оптического и электронного микроскопа, рентгеноструктурного анализа и определения микротвердости.

Таблица 1  
Режим процесса плазменного легирования

Table 1  
Plasma alloying process mode

| № образцов | Состав обмазки, % вес.    | Ток, А | Напряжение, В | Скорость обработки, мм/с | Расход газа, л/мин. |
|------------|---------------------------|--------|---------------|--------------------------|---------------------|
| 1          | 10% В + 40% Fe + 50% БФ-2 | 120    | 24            | 4                        | 10                  |
| 2          | 25% В + 25% Fe + 50% БФ-2 |        |               |                          |                     |
| 3          | 40% В + 10% Fe + 50% БФ-2 |        |               |                          |                     |

Испытание на износ проведено по схеме на рис. 2. В процессе испытания образцы полностью прижимаются с нагрузкой 20 Н к абразивной шкурке с зернистостью 220, закрепленной на вращающемся диске со скоростью 200 об/мин. В качестве эталонного образца был использован образец из цементированной стали, износстойкость которой равна единице. До испытания поверхности образцов были отшлифованы до шероховатости  $Ra \leq 1,25$  мкм. После каждого испытания взвешивание было проведено с помощью аналитических весов с точностью до 0,001 мг. Скорость изнашивания материалов была определена по потерянной массе через определенное время. Испытывали не менее 3 образцов по каждому покрытию материалов. После этого вычисляли относительную износстойкость по формуле:

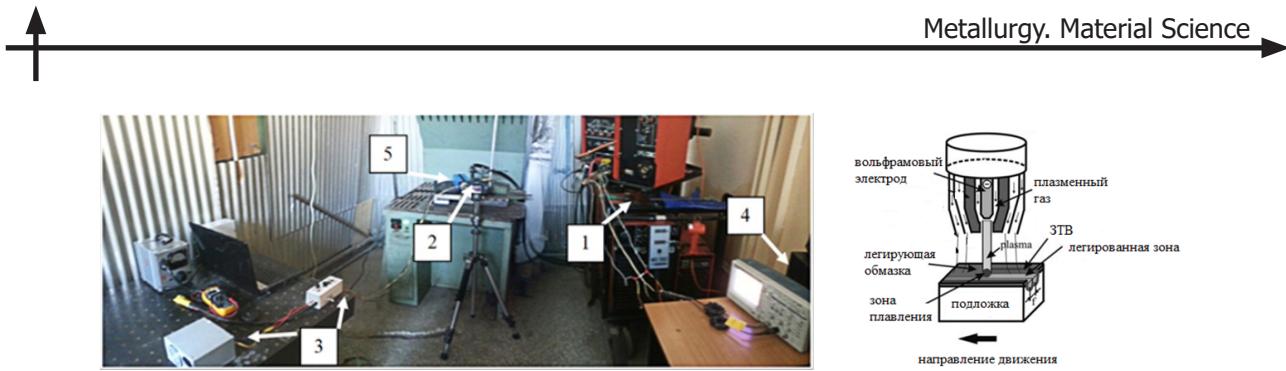


Рис. 1. Процесс плазменного легирования: 1 – источник; 2 – фотокамера; 3 – блок управления; 4 – осциллограф; 5 – скоростная камера

Fig. 1. Plasma alloying process: 1 – source; 2 – camera; 3 – control unit; 4 – oscilloscope; 5 – speed camera

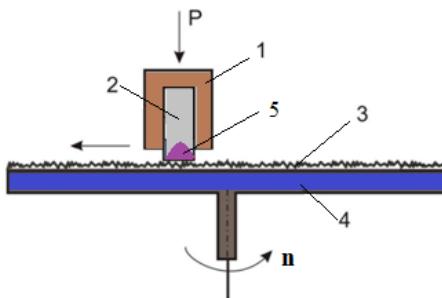


Рис. 2. Схема испытания на износ в абразивном условии: 1 – держатель; 2 – образец; 3 – абразивная шкурка; 4 – стальной диск; 5 – легированный слой

Fig. 2. Scheme of wear test in abrasive condition: 1 – holder; 2 – sample; 3 – abrasive sandpaper; 4 – steel disk; 5 – alloyed layer

$$\varepsilon = \frac{\Delta m_m}{\Delta m_i} \times \frac{\rho_m}{\rho_i},$$

где  $\rho_i$ ,  $\rho_m$  – плотность исследуемого материала и эталона;  $\Delta m_i$ ,  $\Delta m_m$  – потери массы эталона и исследуемого образца.

Испытание на адгезию по Роквеллу-С приводит к повреждению слоя, примыкающего к границе вмятины [22]. Тип и объем зоны разрушения покрытия показывают адгезию слоя и его хрупкость. Индентор вызывает экстремальные напряжения сдвига на границе раздела фаз. Покрытия с хорошей адгезией способны выдерживать напряжения сдвига и предотвращают длительное отслоение по окружности от вмятины. Более того, обширное отслоение вблизи вмятины указывает на плохую межфазную адгезию. После индентирования использовали оптический микроскоп для оценки теста. Повреждение покрытия сравнивали с определенным качеством адгезионной прочности, как показано на рис. 3. Виды HF1–HF4 определяют достаточную адгезию, тогда как HF5 и HF6 представляют недостаточную адгезию.

### Результаты исследований и их обсуждение

Микроструктура боридного легированного слоя образца 1 является дендритной и состоит из небольшого количества первичного феррита и междендритной эвтектической составляющей.

Эту микроструктуру можно увидеть на оптической микрофотографии рис. 4а и при большем увеличении на микрофотографии СЭМ рис. 4б. Структура соответствует доэвтектическому составу. Исходя из диаграммы железо-бор, эвтектика феррит – Fe<sub>2</sub>B возникает при 3,8% бора.



Рис. 3. Контроль качества адгезии боридного слоя

Fig. 3. Quality control of boride layer adhesion

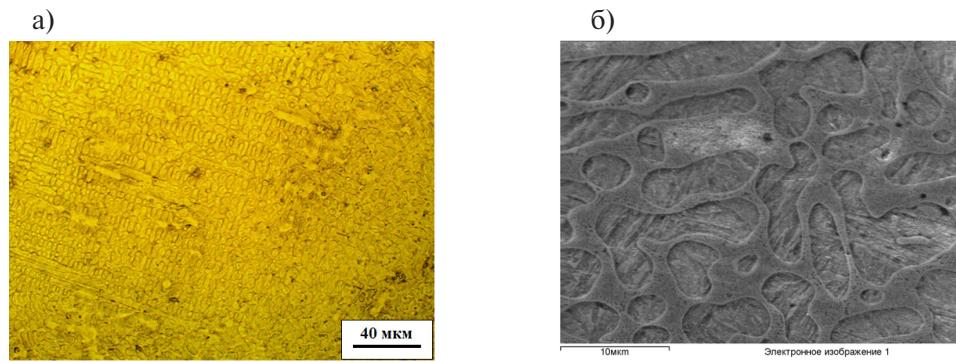


Рис. 4. Образец 1: а – оптическая микрофотография борированной поверхности, показывающая доэвтектические дендриты феррита, окруженные боридной эвтектикой; б – СЭМ-микрофотография той же микроструктуры

Fig. 4. Sample 1: a – optical micrograph of a borated surface showing hypoeutectic ferrite dendrites surrounded by boride eutectic material; b – SEM micrograph of the same microstructure

Борированный слой образцов 2 имеет первичные бориды с различной морфологией в эвтектической матрице и соответствует заэвтектическому составу. На рис. 5а представлена микроструктура расплавленной зоны. Можно увидеть первичные бориды различной ориентации. Эвтектика между ними состоит из феррита и  $\text{Fe}_2\text{B}$ , как показано на рис. 5б. Микроструктура борированного слоя образца 3 состоит, как и в случае образца 2, из первичных боридов и эвтектики между ними, но эвтектики теперь меньше рис. 6а.

Все отложения заэвтектического состава (образцы 2 и 3) представляют собой переходную зону к стальной подложке, показанную на рис. 7а. Эта зона имеет эвтектическую микроструктуру, как видно на рис. 7б, г и имеет толщину 40 – 60 мкм, незначительно увеличивающуюся со снижением содержания бора в образцах. Как и ожидалось, в легированном слое образца 1, имеющем доэвтектический состав, эвтектическая переходная зона отсутствует. Микрофотография на рис. 7 также показывает превосходное сцепление борированных слоев с подложкой.

Рентгенограммы легированных слоев материалов после обработки представлены на рис. 8. Результаты показали, что в боридном легированном слое поверхностей образцов 2 и 3 присутствуют первичные бориды железа  $\text{Fe}_2\text{B}$  и небольшое количество  $\text{FeB}$ , которые располагаются в эвтектической боридной матрице  $\alpha$ - $\text{Fe}$  и  $\text{Fe}_2\text{B}$ . На поверхности образца 1 после плазменного легирования не были зафиксированы первичные бориды (рис. 4), а рефлекс  $\text{Fe}_2\text{B}$  на рентгенограмме свидетельствует о том, что  $\text{Fe}_2\text{B}$  находится в боридной эвтектике. Следует также обратить вни-

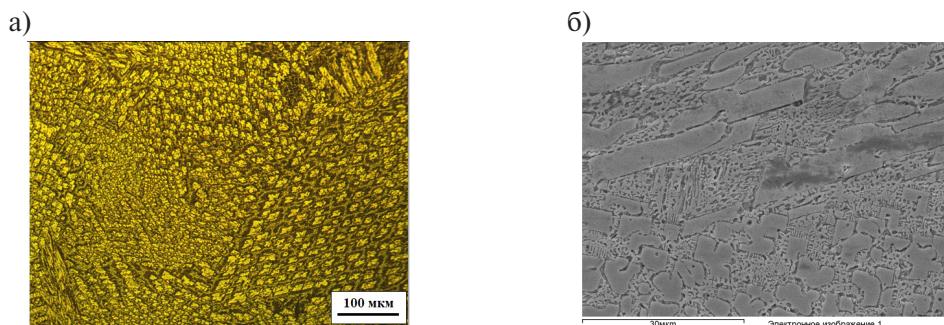


Рис. 5. Образец 2: а – оптическая микрофотография борированной поверхности, показывающая первичные бориды различной ориентации в эвтектической матрице; б – микрофотография СЭМ, показывающая мелкую эвтектическую составляющую

Fig. 5. Sample 2: a – optical micrograph of a borated surface showing primary borides of various orientations in the eutectic matrix; b – SEM micrograph showing the fine eutectic component

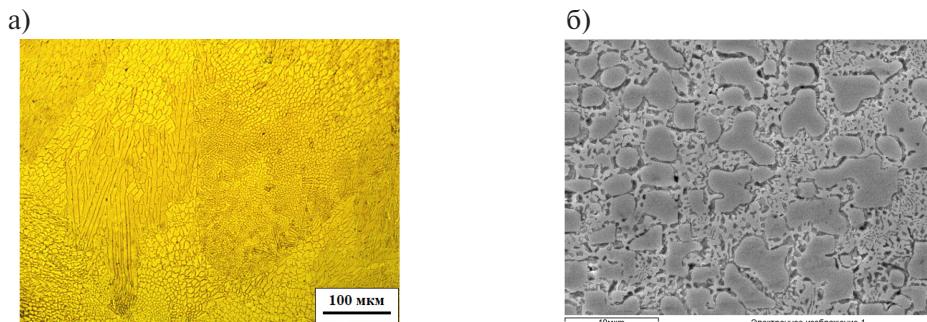


Рис. 6. Образец 3: а – преимущественно первичные бориды  $\text{Fe}_2\text{B}$  и между ними эвтектические области; б – микрофотография СЭМ

Fig. 6. Sample 3: a – predominantly primary  $\text{Fe}_2\text{B}$  borides and eutectic regions between them; b – SEM micrograph

мание на то, что в плазменных обработках получились только равновесные бориды  $\text{Fe}_2\text{B}$  и  $\text{FeB}$ , а метастабильная фаза  $\text{Fe}_3\text{B}$  отсутствует, в отличие от других исследований, например [23, 24], где использовалось лазерное оплавление малой мощности.

Отмечено, что наличие метастабильных фаз (таких как  $\text{Fe}_3\text{B}$ ) следует отнести к неравновесным условиям, связанным с чрезвычайно высокими скоростями охлаждения, преобладающими при лазерной обработке поверхности. Напротив, при плазменной обработке объем ванны больше, а скорость охлаждения медленнее, что позволяет получить стабильные фазы  $\text{Fe}_2\text{B}$  и  $\text{FeB}$  и лучше контролировать микроструктуру затвердевших слоев.

На рис. 9 представлено распределение микротвердости легированных слоев после борирования. Экспериментально установлено, что наибольший уровень микротвердости характерен для боридного легированного слоя, полученного при легировании с использованием порошковой смеси 40% B + 10% Fe, и составляет 1000...1300 HV. Значения микротвердости легированного слоя образца (25 % Fe и 25 % B) и образца 3 (40 % Fe и 10 % B) составляют 800...1050 HV и 550...650 HV. Видно, что снижение содержания бора приводит к уменьшению микротвердости легированного слоя. Степень упрочнения определяется объемной долей высокопрочной фазы, которой являются частицы борида железа.

На рис. 10 представлены результаты испытаний на износ при трении в абразивном условии покрытий, полученных по технологии плазменного легирования бором. В качестве эталонного

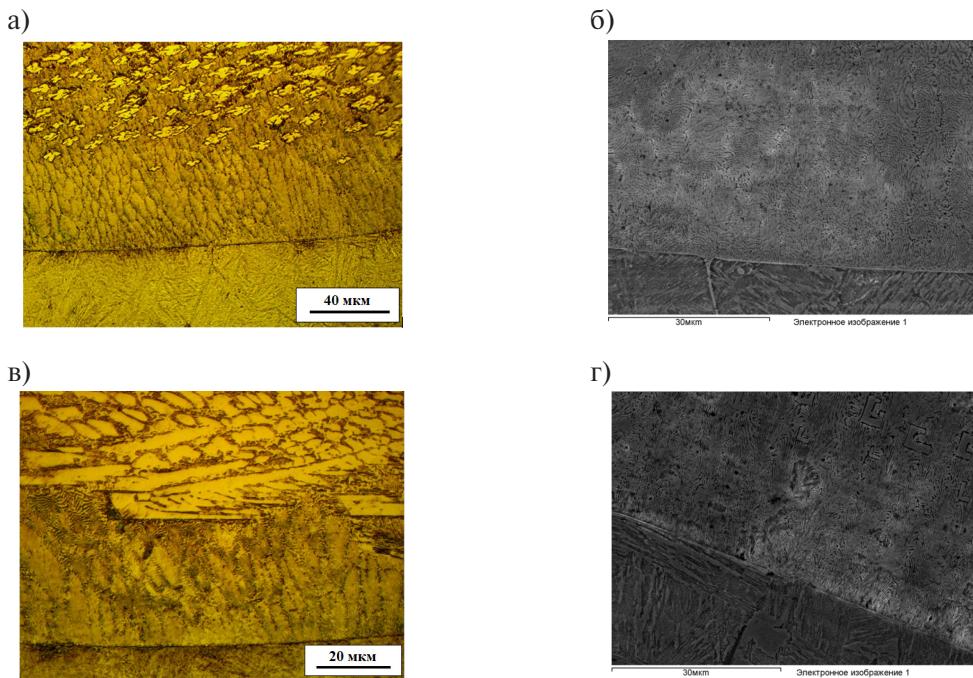


Рис. 7. Переходная зона: а, б – образец 2; в, г – образец 3

Fig. 7. Transition zone: a, b – sample 2; c, d – sample 3

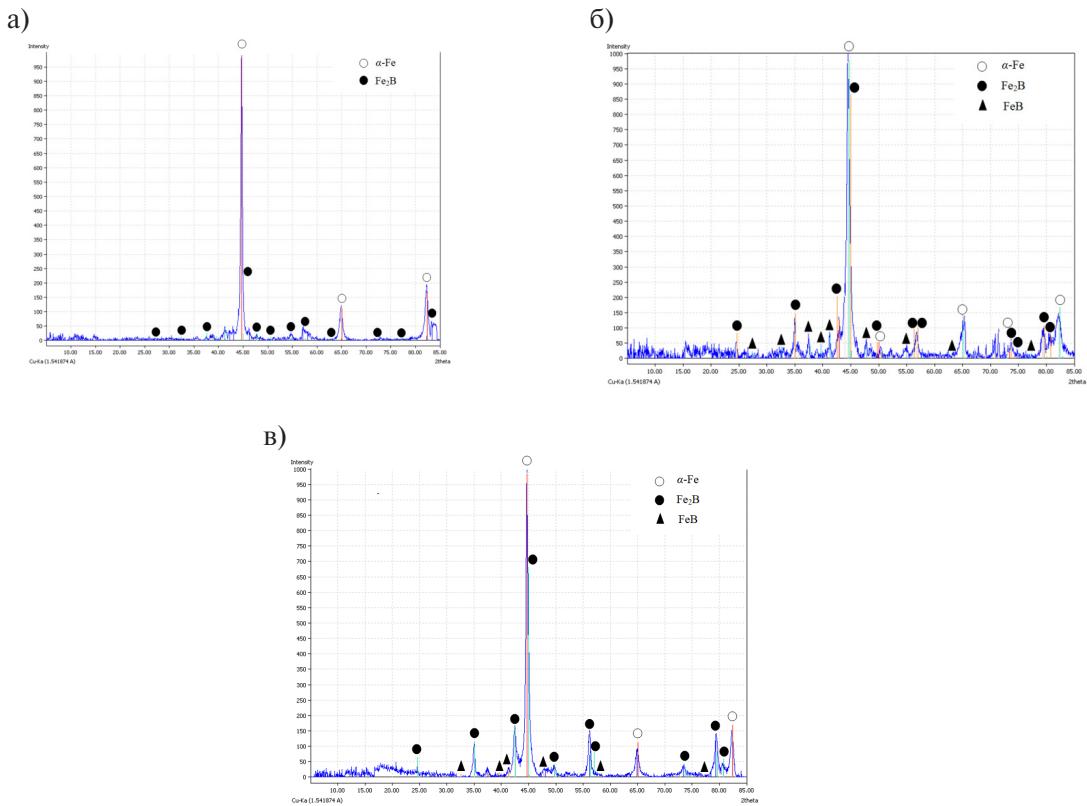


Рис. 8. Рентгенограмма борированных поверхностей: а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3

Fig. 8. X-ray diffraction pattern of borated surfaces: a – sample 1; b – sample 2; c – sample 3

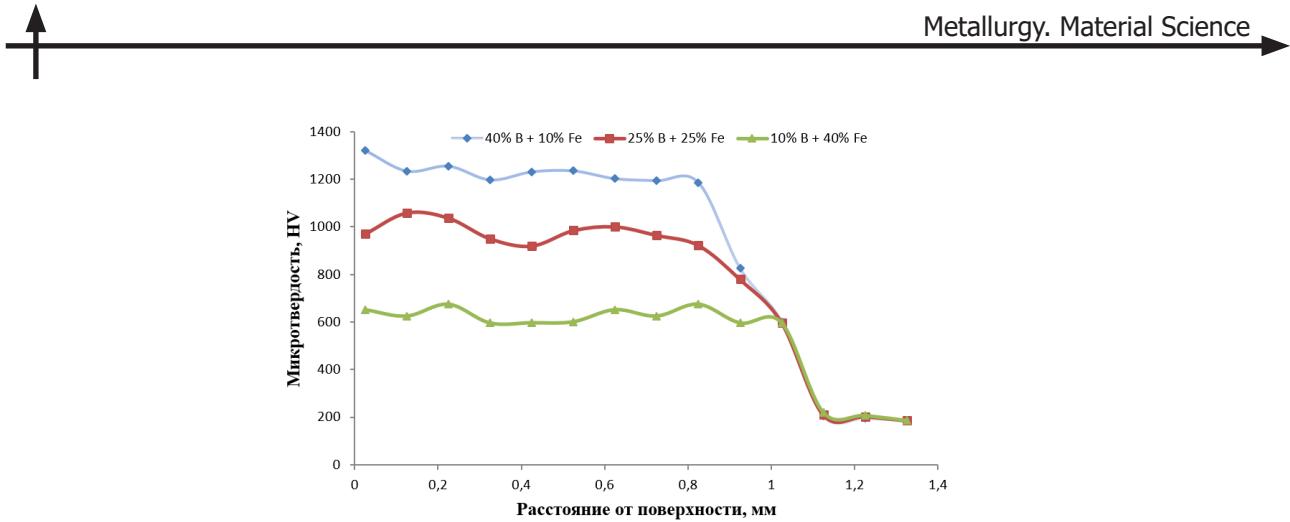
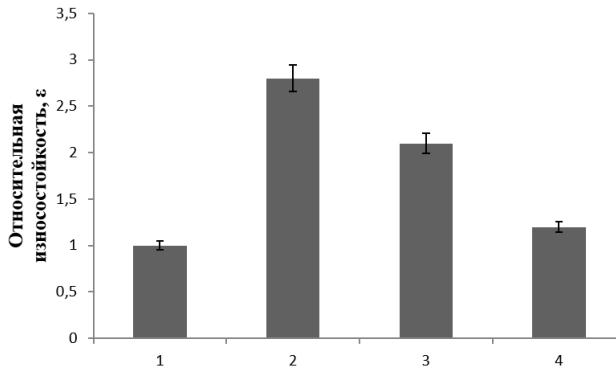


Рис. 9. Распределение микротвердости по глубине легированных слоев

Fig. 9. Distribution of microhardness along the depth of alloyed layers

Рис. 10. Относительная износостойкость боридных покрытий после плазменного легирования:  
1 – эталон; 2 – 40% B + 10 Fe; 3 – 25% B + 25% Fe; 4 – 10% B + 40% FeFig. 10. Relative wear resistance of boride coatings after plasma alloying: 1 – standard sample;  
2 – 40% B + 10 Fe; 3 – 25% B + 25% Fe; 4 – 10% B + 40% Fe

образца применен образец из стали 20, подвергнутой цементации. Износостойкость эталона была принята за единицу. Видно, что легированный боридный слой покрытия 40% B + 10% Fe обладает лучшим износостойкостью после испытания на износ в абразивном условии. По сравнению с цементированным образцом покрытие из 40% B + 10% Fe наблюдали примерно повышение стойкости сплава к износу в 3 раза. Высокопрочные частицы боридов железа в виде каркасов располагались в легированном слое, и не позволяют удалить материал в результате воздействия абразивных частиц на шкурке. Установлено, что значение микротвердости легированного слоя тесно взаимосвязано с уровнем стойкости в условиях абразивного изнашивания. После плазменного легирования стали 25% B + 25% Fe было получено покрытие с износостойкостью в 2 раза выше по сравнению эталоном.

Отмечено, что содержание бора в легированном слое значительно влияет на скорость изнашивания материалов. В слое покрытия после плазменного легирования 10% B + 40% Fe не были зафиксированы первичные бориды железа, которые обладают высокой микротвердостью. Кроме того, эвтектика недостаточно для сопротивления процесса изнашивания под действия абразивных частиц. Поэтому износостойкость покрытия из 10% B + 40% Fe близка к эталону.

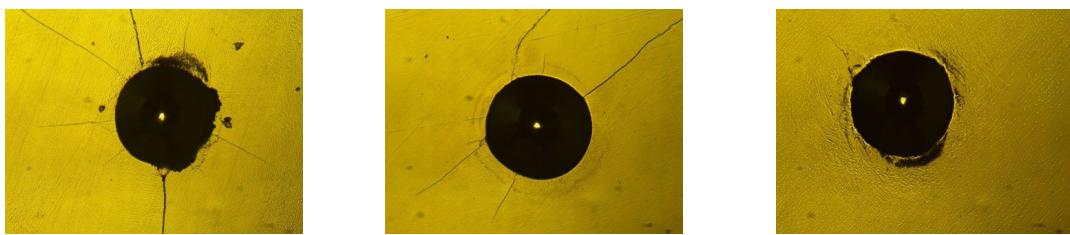


Рис. 11. Испытание на адгезию покрытий после борирования  
Fig. 11. Test for adhesion of coatings after boriding

Испытание на адгезию по Роквеллу-С приводит к повреждению слоя, примыкающего к границе вмятины. Тип и объем зоны разрушения покрытия показывают адгезию слоя и его хрупкость. На рис. 11 представлены результаты испытания на адгезию по Роквеллу-С. По сравнению с контрольным качеством (рис. 3) покрытия после борирования обладают качеством HF1. Отмечено, что покрытия с хорошей адгезией способны выдерживать эти напряжения сдвига, и предотвращают длительное отслоение по окружности от вмятины.

### Заключение

Борированные слои на стали 20 можно получить методом плазменного легирования. Увеличение содержания бора в зоне плавления позволяет перейти от доэвтектической микроструктуры к заэвтектической, состоящей из первичных боридов  $\text{Fe}_2\text{B}$  и небольшого количества эвтектики феррит– $\text{Fe}_2\text{B}$ . Полностью исключить эвтектическую составляющую для получения чистого  $\text{Fe}_2\text{B}$  не удалось, поскольку дальнейшее добавление бора приводит к локальному образованию  $\text{FeB}$ . Микротвердость борированного слоя зависит от содержания бора. Наибольший уровень микротвердости характерен для боридного легированного слоя, полученного при легировании с использованием порошковой смеси 40% В + 10% Fe, и составляет 1000...1300 HV. Легированный боридный слой покрытия 40% В + 10% Fe обладает лучшей износостойкостью после испытания на износ в абразивном условии, по сравнению с цементированным образцом покрытие из 40% В + 10% Fe наблюдается повышение стойкости сплава к износу в 3 раза.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Anil K.D. Recent developments in TIG torch assisted coating on austenitic stainless steel: A critical review, Materials Today: Proceedings, 57 (2022) 1846–1851.
- [2] David D.S. Silva, Alexandre R.C. Nascimento, Guilherme Y. Koga, Guilherme Zepon, Claudio S. Kiminami, Walter J. Botta, Claudemiro Bolfarini. Alloy design for microstructural-tailored boron-modified ferritic stainless steel to ensure corrosion and wear resistance, Journal of Materials Research and Technology, 24 (2023) 418–429.
- [3] Yusuf K., Afra K. Effect of diffusion annealing on wear and cohesion behaviours of boronized AISI 1040 steel, Tribology International, 184 (2023) 108428.
- [4] Salloom R., Joshi S.S., Dahotre N.B., Srinivasan S.G. Laser surface engineering of B4C/Fe nano composite coating on low carbon steel: Experimental coupled with computational approach, Materials & Design, 190 (2020) 108576.
- [5] Altafhusain G. Momin, Bharatlal C. Khatri, Mrunalkumar chaudhari, Shah U.V., Janak V. Parameters for cladding using plasma transfer arc welding –A critical, Materials Today: Proceedings, 77 (2023) 614–618.
- [6] Wu Y., Lu Y., Duan Y., Zhou X., Peng M., Wang X., Zheng S. Microstructure and wear properties of powder-pack borided Ti–5Al–2.5Sn alloy, Journal of Materials Research and Technology, 2023 (23) 4032–4043.

[7] Ying W., Xiaolong Z., Xinyu W., Yaoping L., Mingjun P., Yonghua D. Microstructure and some properties of powder-pack borided Ti–5Mo–5V–8Cr–3Al alloy with special attention to the microstructure at the interface TiB/substrate, *Ceramics International* 2022 (48) 24346–24354.

[8] Makuch N. Influence of nickel silicides presence on hardness, elastic modulus and fracture toughness of gas-borided layer produced on Nisil-alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2021 (31) 764–778.

[9] Huan Y., Zongan L., Yuhao W., Yingying F., Guangming X., Misra R.D.K. Influence of Ni content on the microstructure and reciprocating wear of Fe-based/B4C composite coating by vacuum cladding, *Surface and Coatings Technology*, 423 (2021) 127604.

[10] Rajeev R., Anil K.D. Protection from corrosion and wear by different weld cladding techniques: A review, *Materials Today: Proceedings*, 57 (2022) 1687–1693.

[11] Vattikuti M.G., Arulvel S. A review on the steels, alloys/high entropy alloys, composites and coatings used in high temperature wear applications, *Materials Today: Proceedings*, 43 (2021) 817–823.

[12] Kul M., Danacı I., Gezer Ş., Karaca B. Effect of boronizing composition on hardness of boronized AISI 1045 steel, *Materials Letters*, 279 (2020) 128510.

[13] Nguyen V.V., Nguyen V.T., Balanovskiy A.E., Anatolieva A.N. Structure and Properties of Boride Coatings Obtained by the Plasma-Arc Method, *Tribology in Industry*, 45 (2023) 387–395.

[14] Структура и свойства низкоуглеродистой стали после плазменной наплавки борсодержащей обмазки / А.Е. Балановский, В.В. Нгуен, Н.А. Астафьева, Р.Ю. Гусев // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2023. – Т. 25, № 2. – С. 93–103.

[15] Morón R.C., Melo-Máximo L., Campos-Silva I., Melo-Máximo D.V., Arzate-Vázquez I., López-Perusquia N., Solis-Romero J. Dry and grease-lubricated reciprocating wear resistance of borided AISI 52100 steel, *Materials Letters*, 320 (2022) 132404.

[16] Kulka M., Pertek A. Laser surface modification of carburized and borocarburized 15CrNi6 steel. *Materials Characterization* 2007 (58) 461–470.

[17] Mehtap Arslan, Alaaddin Cem Ok, Guldem Kartal Sireli, Servet Timur. Investigation on structural and tribological properties of borided gear steel after phase homogenization, *Surface and Coatings Technology*, 429 (2022) 127967.

[18] Novakova A.A., Sizov I.G., Golubok D.S., Kiseleva T.Yu., Revokatov P.O. Electron-beam boriding of low-carbon steel. *Journal of Alloys and Compounds* 2004 (383) 108–112.

[19] Eroglu M. Boride coatings on steel using shielded metal arc welding electrode: Microstructure and hardness. *Surface and Coatings Technology* 2009 (203) 2229–2235.

[20] Bourithis L., Papaefthymiou S., Papadimitriou G.D. Plasma transferred arc boriding of a low carbon steel: microstructure and wear properties. *Applied Surface Science* 2002 (200) 203–218.

[21] Bushueva E., Ryabinkina P., Gorovenko P. Boron-doped coatings on stainless steel formed by the electron beam processing. *Materials Today: Proceedings* 2019 (12) 155–158.

[22] Arslan D., Uzun R.O. Adhesive Behavior of the Pack-Borided AISI 304L Steel with Microwave Hybrid Heating, *Celal Bayar University Journal of Science*, 2021 (17) 181–191.

[23] Fernández-Valdés D., Vasquez-De la Rosa O., Rodríguez-Castro G.A., Meneses-Amador A., López-Liévanos A., Ocampo-Ramírez A. A numerical-experimental study of AISI 316L borided steels under cyclic contact loading, *Surface and Coatings Technology*, 423 (2021) 127556.

[24] Arun Kumar Rai, Paul C.P., Mishra G.K., Rashmi Singh, Rai S.K., Bindra K.S. Study of microstructure and wear properties of laser borided Inconel 718, *Journal of Materials Processing Technology*, 298 (2021) 117298.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**НГҮЕН Ван Винь** – аспирант, Иркутский национальный исследовательский технический университет, без степени.

E-mail: nguyenvanvinh190596@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6514-9015>

**БАЛНОВСКИЙ Андрей Евгеньевич** – заведующий кафедрой материаловедения, сварочных и аддитивных технологий, Иркутский национальный исследовательский технический университет, канд. техн. наук.

E-mail: fuco.64@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6466-6587>

**АСТАФЬЕВА Наталья Анатольевна** – преподаватель, Иркутский национальный исследовательский технический университет, канд. техн. наук.

E-mail: anstella@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4957-9597>

## REFERENCES

- [1] K.D. Anil, Recent developments in TIG torch assisted coating on austenitic stainless steel: A critical review, Materials Today: Proceedings, 57 (2022) 1846–1851.
- [2] David D.S. Silva, Alexandre R.C. Nascimento, Guilherme Y. Koga, Guilherme Zepon, Claudio S. Kiminami, Walter J. Botta, Claudemiro Bolfarini, Alloy design for microstructural-tailored boron-modified ferritic stainless steel to ensure corrosion and wear resistance, Journal of Materials Research and Technology, 24 (2023) 418–429.
- [3] K. Yusuf, K. Afra, Effect of diffusion annealing on wear and cohesion behaviours of boronized AISI 1040 steel, Tribology International, 184 (2023) 108428.
- [4] R. Salloom, S.S. Joshi, N.B. Dahotre, S.G. Srinivasan, Laser surface engineering of B4C/Fe nano composite coating on low carbon steel: Experimental coupled with computational approach, Materials & Design, 190 (2020) 108576.
- [5] Altafhussain G. Momin, Bharatlal C. Khatri, Mrunalkumar chaudhari, U.V. Shah, V. Janak, Parameters for cladding using plasma transfer arc welding –A critical, Materials Today: Proceedings, 77 (2023) 614–618.
- [6] Y. Wu, Y. Lu, Y. Duan, X. Zhou, M. Peng, X. Wang, S. Zheng, Microstructure and wear properties of powder-pack borided Ti–5Al–2.5Sn alloy, Journal of Materials Research and Technology, 2023 (23) 4032–4043.
- [7] W. Ying, Z. Xiaolong, W. Xinyu, L. Yaoping, P. Mingjun, D. Yonghua, Microstructure and some properties of powder-pack borided Ti–5Mo–5V–8Cr–3Al alloy with special attention to the microstructure at the interface TiB/substrate, Ceramics International 2022 (48) 24346–24354.
- [8] N. Makuch, Influence of nickel silicides presence on hardness, elastic modulus and fracture toughness of gas-borided layer produced on Nisil-alloy, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 2021 (31) 764–778.
- [9] Y. Huan, L. Zongan, W. Yuhao, F. Yingying, X. Guangming, R.D.K. Misra, Influence of Ni content on the microstructure and reciprocating wear of Fe-based/B4C composite coating by vacuum cladding, Surface and Coatings Technology, 423 (2021) 127604.
- [10] R. Rajeev, K.D. Anil, Protection from corrosion and wear by different weld cladding techniques: A review, Materials Today: Proceedings, 57 (2022) 1687–1693.
- [11] M.G. Vattikuti, S. Arulvel, A review on the steels, alloys/high entropy alloys, composites and coatings used in high temperature wear applications, Materials Today: Proceedings, 43 (2021) 817–823.



- [12] **M. Kul, I. Danacı, S. Gezer, B. Karaca**, Effect of boronizing composition on hardness of boronized AISI 1045 steel, *Materials Letters*, 279 (2020) 128510.
- [13] **V.V. Nguyen, V.T. Nguyen, A.E. Balanovskiy, A.N. Anatolieva**, Structure and Properties of Boride Coatings Obtained by the Plasma-Arc Method, *Tribology in Industry*, 45 (2023) 387–395.
- [14] Struktura i svoystva nizkouglerodistoy stali posle plazmennoy naplavki borsoderzhashchey obmazki / A.Ye. Balanovskiy, V.V. Nguyen, N.A. Astafyeva, R.Yu. Gusev // Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovaniye, instrumenty). – 2023. – T. 25, № 2. – S. 93–103.
- [15] **R.C. Morón, L. Melo-Máximo, I. Campos-Silva, D.V. Melo-Máximo, I. Arzate-Vázquez, N. López-Perrusquia, J. Solis-Romero**, Dry and grease-lubricated reciprocating wear resistance of borided AISI 52100 steel, *Materials Letters*, 320 (2022) 132404.
- [16] **M. Kulka, A. Pertek**, Laser surface modification of carburized and borocarburized 15CrNi6 steel. *Materials Characterization* 2007 (58) 461–470.
- [17] **Mehtap Arslan, Alaaddin Cem Ok, Guldem Kartal Sireli, Servet Timur**, Investigation on structural and tribological properties of borided gear steel after phase homogenization, *Surface and Coatings Technology*, 429 (2022) 127967.
- [18] **A.A. Novakova, I.G. Sizov, D.S. Golubok, T.Yu. Kiseleva, P.O. Revokatov**, Electron-beam boriding of low-carbon steel. *Journal of Alloys and Compounds* 2004 (383) 108–112.
- [19] **M. Eroglu**, Boride coatings on steel using shielded metal arc welding electrode: Microstructure and hardness. *Surface and Coatings Technology* 2009 (203) 2229–2235.
- [20] **L. Bourithis, S. Papaefthymiou, G.D. Papadimitriou**, Plasma transferred arc boriding of a low carbon steel: microstructure and wear properties. *Applied Surface Science* 2002 (200) 203–218.
- [21] **E. Bushueva, P. Ryabinkina, P. Gorovenko**, Boron-doped coatings on stainless steel formed by the electron beam processing. *Materials Today: Proceedings* 2019 (12) 155–158.
- [22] **D. Arslan, R.O. Uzun**, Adhesive Behavior of the Pack-Borided AISI 304L Steel with Microwave Hybrid Heating, *Celal Bayar University Journal of Science*, 2021 (17) 181–191.
- [23] **D. Fernández-Valdés, O. Vasquez-De la Rosa, G.A. Rodríguez-Castro, A. Meneses-Amador, A. López-Liévano, A. Ocampo-Ramírez**, A numerical-experimental study of AISI 316L borided steels under cyclic contact loading, *Surface and Coatings Technology*, 423 (2021) 127556.
- [24] **Arun Kumar Rai, C.P. Paul, G.K. Mishra, Rashmi Singh, S.K. Rai, K.S. Bindra**, Study of microstructure and wear properties of laser borided Inconel 718, *Journal of Materials Processing Technology*, 298 (2021) 117298.

## INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Van V. NGUYEN** – Irkutsk National Research Technical University.  
E-mail: nguyenvanvinh190596@gmail.com  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6514-9015>

**Andrey E. BALANOVSKY** – Irkutsk National Research Technical University.  
E-mail: fuco.64@mail.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6466-6587>

**Natalia A. ASTAFIEVA** – Irkutsk National Research Technical University.  
E-mail: anstella@mail.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4957-9597>

**Поступила: 26.10.2023; Одобрена: 26.11.2023; Принята: 27.11.2023.**  
**Submitted: 26.10.2023; Approved: 26.11.2023; Accepted: 27.11.2023.**



Обзорная статья

УДК 621.793

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29409>



А.Ф. Медников, К.С. Медведев, Г.В. Качалин,  
А.Б. Тхабисимов<sup>✉</sup>, Е.В. Качалина

Национальный исследовательский университет "МЭИ",  
Москва, Россия

<sup>✉</sup> abt-bkt@mail.ru

## ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ СПОСОБОВ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

**Аннотация.** В работе рассмотрены современные способы формирования термобарьерных покрытий, предназначенных для продления срока эксплуатации элементов газотурбинных установок и двигателей, подверженных воздействию продуктов сгорания. Отмечены характеристики, преимущества и недостатки атмосферного плазменного напыления (APS), электронно-лучевого физического осаждения из паровой фазы (EB-PVD), суспензионного плазменного напыления (SPS) и плазменного напыления с введением раствора прекурсора (SPPS), химического осаждения из паровой фазы (CVD), магнетронного распыления (MS-PVD). Рассмотрены характеристики, преимущества и недостатки используемых и перспективных составов термобарьерных покрытий, разрабатываемых для применения при рабочих температурах газа выше 1 300 °С. Показано, что на сегодняшний день развитие термобарьерных покрытий возможно за счет усовершенствования технологических процессов их формирования и разработки новых составов с видоизмененной многослойной градиентной структурой, состоящих из оксидов редкоземельных металлов.

**Ключевые слова:** Газотурбинная установка, высокотемпературная коррозия, жаростойкость, термобарьерные покрытия, способы формирования покрытий, низкая теплопроводность, термоциклирование.

**Благодарности:** Государственное задание № FSWF-2023-0016 (Соглашение № 075-03-2023-383 от 18 января 2023 г.) в сфере научной деятельности на 2023–2025 гг.

**Для цитирования:**

Медников А.Ф., Медведев К.С., Качалин Г.В. и др. Обзор современных способов формирования термобарьерных покрытий // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 4. С. 132–148. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29409>



Overview article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29409>

*A.F. Mednikov, K.S. Medvedev, G.V. Kachalin,  
A.B. Tkhabisimov , E.V. Kachalina*

National Research University "Moscow Power Engineering Institute",  
Moscow, Russia

abt-bkt@mail.ru

## **MODERN METHODS OF FORMING THERMAL BARRIER COATINGS: A REVIEW**

*Abstract.* The present article considers modern methods of forming thermal barrier coatings designed to extend the service life of elements of gas turbine installations and engines exposed to combustion products. The characteristics, advantages and disadvantages of atmospheric plasma spraying (APS), electron beam physical vapor deposition (EB-PVD), suspension plasma spraying (SPS) and solution precursor plasma spraying (SPPS), chemical vapor deposition (CVD), magnetron sputtering (MS-PVD) are noted. The characteristics, advantages and disadvantages of the used and promising compositions of thermal barrier coatings developed for use at operating gas temperatures above 1,300°C are considered. It is shown that today the development of thermal barrier coatings is possible due to the improvement of technological processes of their formation and the development of new compositions with a modified multilayer gradient structure consisting of rare earth metal oxides.

*Keywords:* Gas turbine installation, high temperature corrosion, heat resistance, thermal barrier coatings, methods of coating formation, low thermal conductivity, thermal cycling.

*Acknowledgements:* State assignment No. FSWF-2023-0016 (Agreement No. 075-03-2023-383 dated January 18, 2023) in the field of scientific activity for 2023–2025.

*Citation:*

A.F. Mednikov, K.S. Medvedev, G.V. Kachalin and etc., Modern methods of forming thermal barrier coatings: a review, Global Energy, 29 (04) (2023) 132–148, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29409>

**Введение.** Термобарьерные покрытия (ТБП) представляют собой жаростойкие керамические покрытия, которые наносятся на поверхность наиболее горячих металлических деталей газотурбинных энергетических установок (ГТУ) и авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) [1–3]. Элементами оборудования, которые обычно покрываются ТБП, являются камеры сгорания, жаровые трубы, сопловые и рабочие лопатки первых ступеней турбины, и др.

ТБП толщиной 100–400 мкм предназначены для защиты материалов элементов проточной части от воздействия высоких температур, что позволяет им работать выше температуры плавления жаропрочных сплавов [4]. ТБП защищают элементы от газовой коррозии, термических напряжений, а также обеспечивают значительный температурный градиент на тех элементах, которые постоянно подвергаются воздействию высоких температур (до 1 700 °C) [5].

Для изготовления элементов высокотемпературной части используются «суперсплавы» (superalloys) на основе никеля, обладающие температурой плавления от 1230 до 1315 °C [6]. За последние два десятилетия появилось несколько поколений этих сплавов, таких как IN738-LC, CMSX-4 и т. д. [4], применение которых позволило увеличить температуру газов, что привело к повышению эффективности ГТУ и ГТД (см. рис. 1). Однако, применение только этих сплавов ограничено температурой их плавления, а также вынужденным увеличением количества охлаждающего

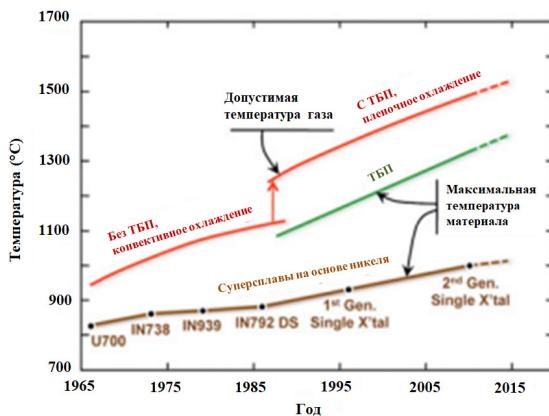
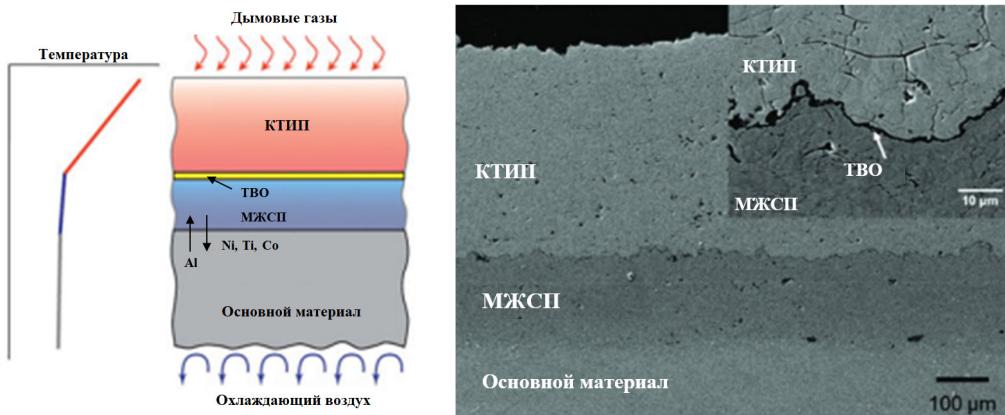


Рис. 1. Прогресс термобарьерных покрытий для газотурбинных двигателей [7]

Fig. 1. Evolution of thermal barrier coatings for gas turbine engines [7]



КТИП – керамическое теплоизоляционное покрытие;

ТВО – термически выращенный оксид;

МЖСП – металлическое жаростойкое покрытие

Рис. 2. Структура типичного термобарьерного покрытия [7]

Fig. 2. Structure of a typical thermal barrier coating [7]

воздуха, приводящим к снижению эффективности газотурбинной установки [4]. Вследствие этого необходимо применение ТБП, которое является теплоизолирующим элементом, приводящим к снижению температуры между поверхностью детали и горячими газами на  $\sim 300$  °C (см. рис. 1).

Структура ТБП состоит из трех слоев (см. рис. 2): первый слой – металлическое жаростойкое связующее покрытие (МЖСП) на подложке из конструкционного жаропрочного никелевого сплава, второй слой – термически выращенный оксид (ТВО), который образуется в результате окисления первого слоя из-за воздействия высокой температуры, третий слой – верхнее керамическое теплоизоляционное покрытие (КТИП) [8–10].

МЖСП представляет собой металлический слой, как правило, типа MCrAlY (15–25 мас. % Cr; 10–15 мас. % Al; 0,2–0,5 мас.% Y; где M – матрица  $\gamma$ Ni или Co) [4], которое защищает от окисления материал подложки (коэффициент теплового расширения МЖСП –  $16,8 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> от комнатной температуры до 1 000 °C) [4]. МЖСП также предназначено для улучшения адгезии между КТИП и подложкой из никелевого суперсплава [11]. Третий слой – КТИП – является теплоизоляционным слоем с низкой теплопроводностью (0,8÷1,2 Вт/(м·К)) в зависимости от технологии

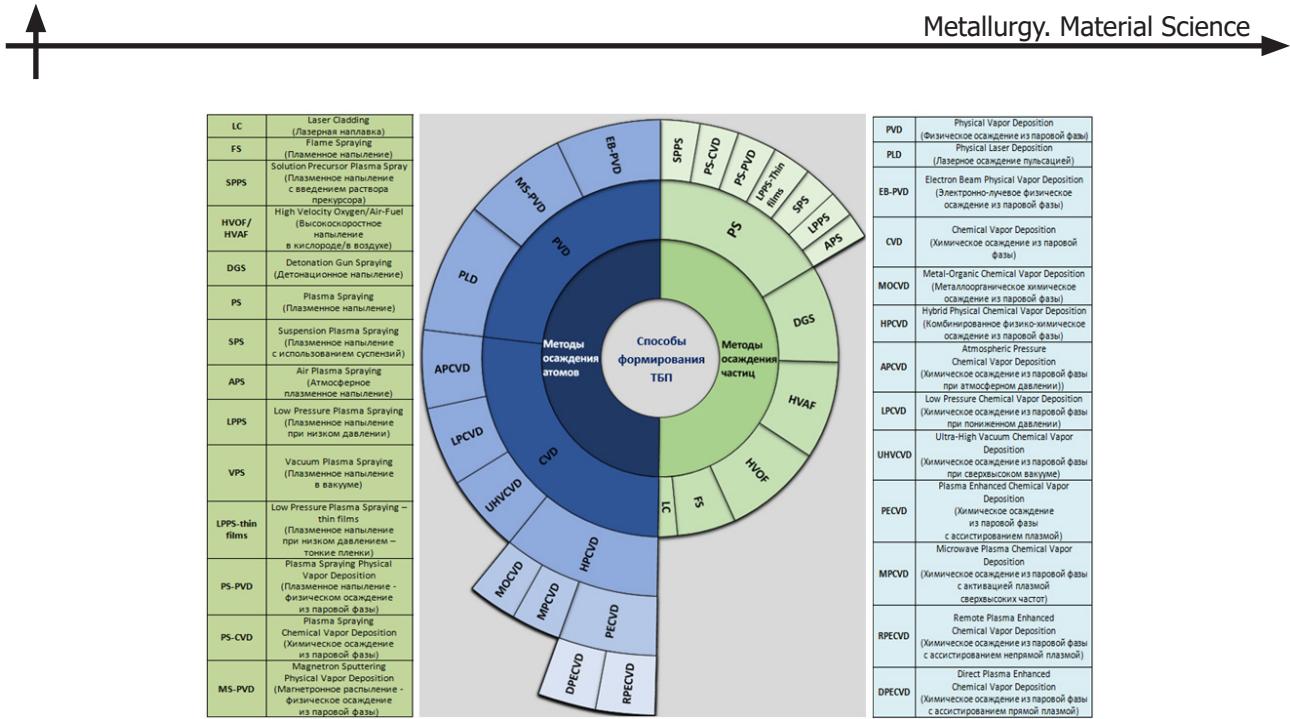


Рис. 3. Способы формирования термобарьерных покрытий [13]

Fig. 3. Methods of forming thermal barrier coatings [13]

формирования ТБП), с высокой стойкостью к термоциклированию и совместимым с материалом подложки коэффициентом термического расширения [8–10].

### Современные способы формирования термобарьерных покрытий

Выбор материала ТБП определяется следующими факторами [12]:

- низкая теплопроводность;
- совместимость с тепловым расширением подложки;
- фазовая стабильность;
- устойчивость к окислению;
- химическая инертность к термически выращенному оксидному слою;
- высокая температура плавления;
- стойкость к термоциклированию;
- низкая скорость спекания пористой микроструктуры;
- эрозионная и коррозионная стойкость.

За последние десятилетия было разработано и усовершенствовано большое количество способов формирования ТБП. На рис. 3 показаны современные способы формирования ТБП и их взаимосвязь.

Среди наиболее широко используемых и перспективных способов формирования ТБП можно выделить следующие:

— CVD – Chemical Vapor Deposition (Химическое осаждение из паровой фазы) – химические (газофазные) методы формирования покрытий, которые основаны на химических реакциях, происходящих в газовой фазе или на подложке, формирующие на поверхности подложки требуемое покрытие.

— MS-PVD – Magnetron Sputtering Physical Vapor Deposition (Магнетронное распыление – физическое осаждение из паровой фазы) – разновидность осаждения из паровой фазы в вакууме с использованием магнетронных распылительных систем с мишениями из напыляемых материалов, охлаждаемых или разогретых до высоких температур (выше 0,7 Тпл).



- APS – Atmospheric Plasma Spraying (Атмосферное плазменное напыление) – формирование покрытия из мелких расплавленных частиц, которые переносятся на поверхность при распылении плазмой проволоки, стержней или порошка.
- EB-PVD – Electron Beam Physical Vapor Deposition (Электронно-лучевое физическое осаждение из паровой фазы) – испарение напыляемого материала бомбардировкой его поверхности ускоренным сфокусированным потоком электронов.
- SPPS – Solution Precursor Plasma Spray (Плазменное напыление с введением раствора прекурсора) – плазменная технология нанесения покрытий с использованием прекурсоров, содержащих мелкодисперсные порошки керамик.
- HVOF – High Velocity Oxygen Fuel (Высокоскоростное газопламенное напыление) – один из методов газопламенного нанесения защитного покрытия переносом расплавленного материала в сверхзвуковой кислородной струе.
- PS-PVD – Plasma Spraying Physical Vapor Deposition (Плазменное напыление – физическое осаждение из паровой фазы) – технология плазменного физического осаждения покрытий из паровой фазы, которая является дальнейшим развитием технологии вакуумного плазменного напыления.

В зависимости от приложений и требований для изготовления ТБП используется любой из вышеуказанных способов. Среди них, широко используемыми и хорошо зарекомендовавшими себя методами, являются EB-PVD [14] и APS [15]. Кроме того, в последние годы методы APS были адаптированы на два других способа, а именно суспензионное плазменное напыление (SPS) [16] и плазменное напыление с использованием прекурсоров (SPPS) [17], которые привели к разработке керамических верхних покрытий с низкой теплопроводностью и лучшей устойчивостью к деформации, чем у обычных ТБП, сформированных с использованием APS [15]. Недавно появился гибрид плазменного напыления (PS) [18] и способа физического осаждения из паровой фазы (PVD), известный как PS-PVD [19]. Метод физического осаждения из паровой фазы с использованием «горячих» мишений магнетронных распылительных систем (MS-PVD) [20], а также различные варианты использования химического осаждения из паровой фазы (CVD) и высокоскоростного напыления в кислороде (HVOF) изучаются для получения современных ТБП [21]. Основные характеристики вышеуказанных способов формирования ТБП приведены в табл. 1. Существенные особенности, преимущества и недостатки методов EB-PVD, APS, SPS, SPPS, CVD, HVOF, MS-PVD и PS-PVD представлены в табл. 2. Разработку новых составов (типов) термобарьерных керамических покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками, а также новых технологических процессов их нанесения проводят ведущие мировые фирмы-производители ГТУ (General Electric, Rolls-Royce, Pratt & Whitney, Siemens, Westinghouse, Mitsubishi и др.), а также значительное число университетов и исследовательских учреждений (центров) разных стран (см. табл. 1).

### **Используемые и перспективные составы термобарьерных покрытий**

Среди широкого спектра керамических материалов в качестве верхнего керамического слоя покрытия наиболее интересен диоксид циркония ( $ZrO_2$ ) – материал с низкой теплопроводностью, относительно высокой прочностью, износостойкостью, вязкостью разрушения, хорошим коэффициентом термического расширения (см. рис. 4). Недостатком чистого  $ZrO_2$  является то, что его моноклинная структура переходит в тетрагональную и кубическую фазы, когда подвергается воздействию высокой температуры, приводящей к развитию напряжений, что вызывает сколы (трещины) и приводит к разрушению покрытия. Моноклинно-тетрагональный переход в  $ZrO_2$  протекает с разрушительным изменением объема, препятствуя изготовлению и применению изделий из чистого оксида [30]. Для того, чтобы избежать фазового превращения,  $ZrO_2$  частично стабилизируется путем его легирования с различными оксидами, такими как  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $CaO$ .

Таблица 1

## Характеристики способов формирования термобарьерных покрытий [13, 22–29]

Table 1

## Characteristics of methods for forming thermal barrier coatings [13, 22–29]

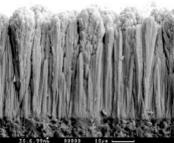
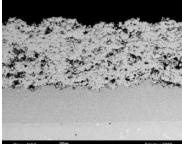
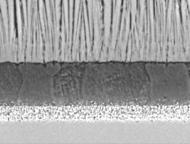
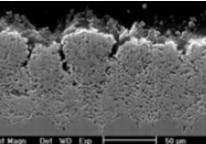
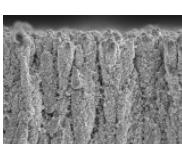
| Тип покрытия | Микроструктура  | Теплопроводность, Вт/(м*К) | Термоциклирование | Организации  |
|--------------|---|----------------------------|-------------------|--|
| CVD          | <br>Столбчатая   | 1,2÷1,7                    | 220÷1200          | ООО «ТСЗП» (Россия), Oerlikon (Швейцария), университет г. Брауншвейга (Германия), институт исследования материалов г. Тохоку (Япония), лаборатория Ок-Ридж (США)                       |
| MS-PVD       | <br>Столбчатая   | 1,2÷2                      | 1100÷1200         | HEF Duferit USA (США), ООО «ЭПОС-Инжениринг», НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» (все – Россия)   |
| APS          | <br>Изотропная  | 0,8÷2,3                    | 600÷1100          | APS Coating Solutions (Франция), Sulzer (Швейцария), ООО «ТСЗП», ООО «СТГТ» (все – Россия)   |
| EB-PVD       | <br>Столбчатая | 1,4÷2,5                    | 300÷2000          | United Technologies Corporation, Chromalloy Gas Turbine Corporation (все – США), Mitsubishi Heavy Ind. Ltd (Япония), НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, ГНЦ ФАУ «ЦИАМ» (все – Россия) |
| SPPS         | <br>Изотропная | 0,7÷1,2                    | 1000÷3000         | Saint-Gobain ceramics (Франция), Oerlikon Metco (Швейцария)  |
| HVOF         | <br>Изотропная | 0,86÷2,09                  | 230               | ООО «ТСЗП», ООО «СТГТ», АО «Плакарт», ЦНИИ КМ Прометей, ООО «ИНДМЕТ» (все – Россия)  |
| PS-PVD       | <br>Столбчатая | 1,15                       | > 2000            | Sulzer Metco (Швейцария), Titanit (Турция)   |

Таблица 2

## Преимущества и недостатки основных способов формирования ТБП [4]

Table 2

## Advantages and disadvantages of the main methods of forming TBCs [4]

| Способ | Преимущества   | Недостатки   |
|--------|--|--|
| CVD    | Большой набор прекурсоров для получения керамики разного состава, широкий диапазон скоростей роста покрытий, возможность управления микроструктурой и составом покрытия, включая градиентное легирование, возможность покрытия крупногабаритных деталей сложной формы, автоматизация процесса. | Сложность процесса осаждения из-за множества взаимодействующих параметров, наличие примесей в покрытии   |
| MS-PVD | Возможность использования различных материалов и соединений, термостойкость, фазовая стабильность, автоматизация процесса, низкая шероховатость, возможность покрытия крупногабаритных деталей   | Низкая скорость осаждения, возможность нанесения покрытий только на наружные поверхности деталей, трудоемкость процесса подготовки поверхности.  |
| APS    | Регулируемая пористость, стойкость к термоциклированию, возможность использования различных материалов   | Сложность процесса осаждения из-за множества взаимодействующих параметров, невозможность покрытия деталей сложной формы  |
| EB-PVD | Длительный срок службы покрытия, высокая скорость осаждения, возможность испарения тугоплавких материалов, металлокерамики и керамики, возможность нанесения многослойных покрытий   | Большие капитальные затраты, особые требования к параметрам процесса, возможность неравномерного испарения, ограниченность использования материалов и расширения состава покрытия, возможность нанесения покрытий только на наружные поверхности деталей |
| SPPS   | Высокая устойчивость к деформациям, стойкость к термоциклированию  | Сложность технологического процесса, наличие примесей в покрытии, возникновение эффектов спекания и локального переплава   |
| HVOF   | Однородность микроструктуры, высокая плотность и хорошая адгезия покрытия, коррозионная стойкость, износостойкость.  | Ограниченнность материалов и расширения состава покрытия   |
| PS-PVD | Возможность контроля микроструктуры, устойчивость к деформациям, высокая скорость осаждения  | Сложность технологического процесса, высокая стоимость и сложность эксплуатации.   |

или MgO [31, 32]. На сегодняшний день, хорошо зарекомендовавшим себя и использующимся в промышленности, является состав покрытия 8YSZ – диоксид циркония, частично стабилизованный оксидом иттрия 6–8 мас. % [33].

Дальнейшее повышение эффективности газовых турбин предполагается за счет совершенствования технологии сжигания рабочих газов и охлаждения элементов проточной части в сочетании с более высокими температурами на входе в турбину. Это также подразумевает, что стандартный материал YSZ приближается к определенным ограничениям из-за спекания и фазовых превращений при повышенных температурах [34]. YSZ, образующийся в процессе EB-PVD и APS, состоит из метастабильной  $t'$ -фазы. При длительном воздействии повышенных температур он разлагается на фазы с высоким и низким содержанием иттрия. Последняя при охлаждении переходит в моноклинную фазу с соответствующим значительным увеличением объема, что в конечном итоге приводит к разрушению покрытия.

Для применения при рабочих температурах выше 1300 °C материалы ТБП со структурой пирохлора  $A_2B_2O_7$  (A – редкоземельный элемент, B – переходный металл) обладают свойствами,

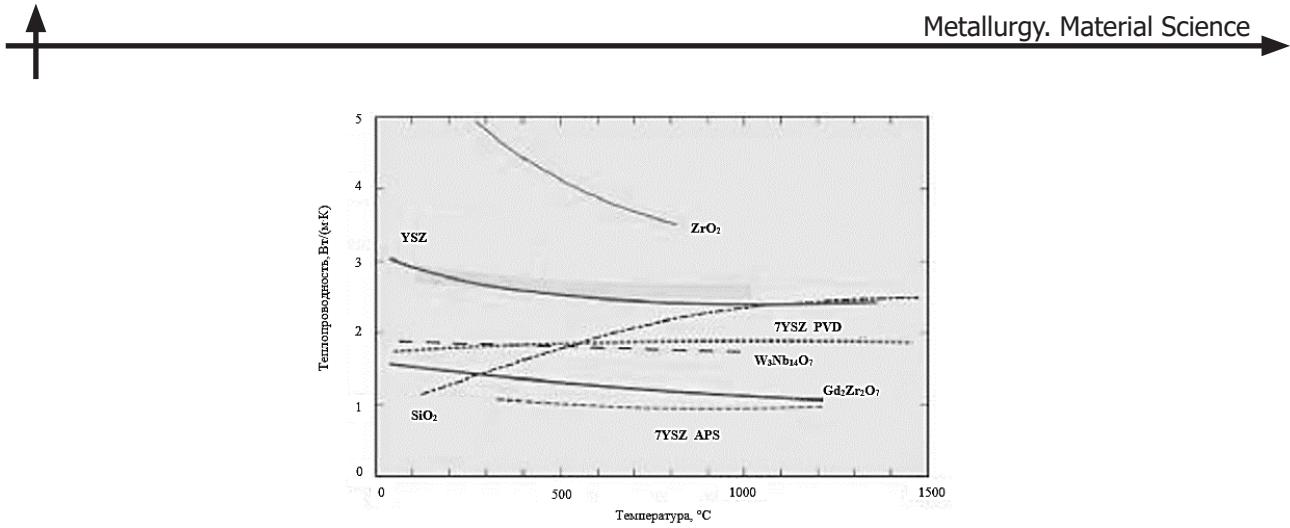


Рис. 4. Влияние температуры на теплопроводность термобарьерных покрытий на основе  $\text{ZrO}_2$  [35]

Fig. 4. Effect of temperature on the thermal conductivity of  $\text{ZrO}_2$  based thermal barrier coatings [35]

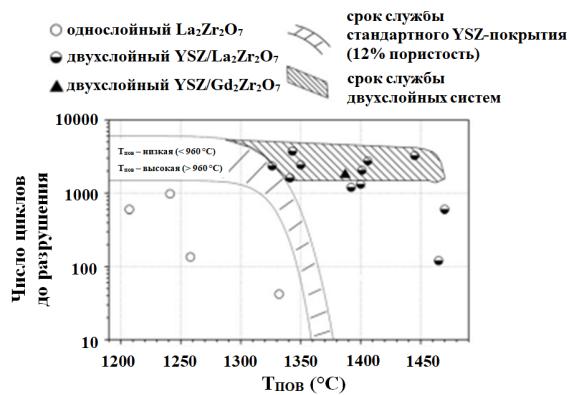


Рис. 5. Результаты термоциклических испытаний в газовой горелке в зависимости от температуры поверхности для различных систем термобарьерных покрытий [6]

Fig. 5. Results of thermal cycle tests in a gas burner depending on the surface temperature for various thermal barrier coating systems [6]

сравнимыми с YSZ. В частности, более низкая теплопроводность некоторых цирконатных пирохлоров делает этот класс материалов перспективным [36]. Среди широко исследованных пирохлоров перспективными материалами для ТБП являются редкоземельные цирконаты ( $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ), где  $\text{Ln}$  – любое значение или комбинация La, Gd, Sm, Nd, Eu и Yb [37–39], а также материалы на основе гафния ( $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  и  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ) и церия ( $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_2(\text{Zr}0.7\text{Ce}0.3)\text{O}_7$ ).

Среди пирохлоров,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZ) представляется одним из наиболее перспективных для применения в качестве ТБП, благодаря своим объемным свойствам по сравнению со стандартным YSZ с высокой термостойкостью до 2000 °C, низкой теплопроводностью 1,56 Вт/м К и низкой склонностью к спеканию. Поскольку и подложка, и связующее покрытие имеют относительно более высокие коэффициенты теплового расширения (около  $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), трещины могут легко расти из-за напряжений, которые накапливаются в ТБП вблизи связующего покрытия во время эксплуатации [37, 38]. Это может быть причиной меньшего срока службы ТБП с  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  в качестве единственного керамического верхнего покрытия. В так называемой двухслойной системе, с первым слоем YSZ и верхним слоем, изготовленным из пирохлорных материалов, срок службы покрытий, испытываемых в циклических установках с температурным градиентом, значительно увеличивается (см. рис. 5) [6].

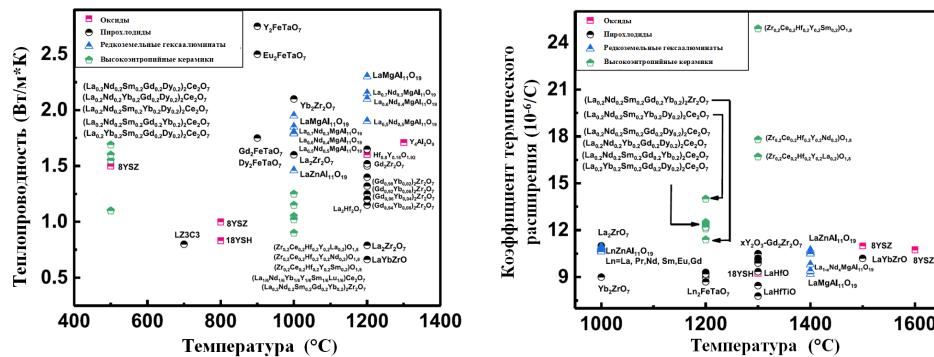


Рис. 6. Коэффициенты теплопроводности и термического расширения для различных используемых и перспективных составов ТБП [13]

Fig. 6. Coefficients of thermal conductivity and thermal expansion for various used and promising TBC compositions [13]

### Таблица 3

Характеристики различных используемых и перспективных составов термобарьерных покрытий [47, 48]

Table 3

## **Characteristics of various used and promising compositions of thermal barrier coatings [47, 48]**

| Материалы  | Коэффициент теплового расширения ( $10^{-6}/\text{K}$ ) | Теплопроводность (Вт/ $\text{м}^*\text{K}$ ) | Преимущества  | Недостатки  |
|--|---|--|---|---|
| Оксиды (например, 7-8 YSZ)                                       | 11,5  | 2,12   | Высокий коэффициент теплового расширения, низкая теплопроводность, высокая трещиностойкость                               | Спекание выше 1200 °C, фазовое превращение, коррозия                                  |
| Перовскиты (например, SrZrO <sub>3</sub> )                       | 10,9  | 2,3  | Высокая температура плавления, высокие значения термоциклирования при температурах выше 1250 °C                           | Фазовое преобразование, низкая трещиностойкость                                       |
| Пирохлор (например GdZr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )            | 10,4  | 1,6  | Высокая термостойкость (отсутствие фазовых превращений до 2000 °C), низкая теплопроводность, низкая склонность к спеканию | Относительно низкий коэффициент теплового расширения, низкий уровень трещиностойкости |
| Магнитоплюмбит (например, LaMgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> ) | 9,5   | 2,7  | Высокая температура плавления, низкая теплопроводность, высокая стойкость к спеканию                                      | Усадка, вызванная перекристаллизацией   |

В этих двухслойных конструкциях YSZ обеспечивает хорошую прочность, близкую к связующему покрытию, в то время как пирохлорный материал, нанесенный сверху, обеспечивает низкое спекание и высокую термостойкость. Такие двухслойные системы на основе пирохлора/YSZ показали отличные высокотемпературные характеристики, значительно лучшие, чем у YSZ (см. рис. 5), и ожидается, что они улучшат эксплуатационные характеристики деталей горячего тракта газовых турбин при их применении [6].



Гексаалюминаты лантаната со структурой магнитоплюмбита (см. рис. 6) уже используются в области лазерной техники, катализа и магнетизма [40, 41]. Благодаря их высокой температуре плавления, высокому тепловому расширению, низкой теплопроводности, стойкости к длительному спеканию и структурной стабильности до 1 800 °C, эти материалы также можно признать перспективными для нанесения ТБП. Номинальный состав -  $(La, Nd)MAl_{11}O_{19}$ , где M может быть Mg, Mn в Zn, Cr, Sm [42]. Также было показано, что полезным является добавление Li [43]. Среди них наиболее интересным является  $LaMgAl_{11}O_{19}$ , который был исследован с точки зрения его теплофизических свойств при воздушно-плазменном напылении [44–46].

Преимущества и недостатки рассматриваемых составов ТБП на основе оксидов (например, 7-8 YSZ), перовскитов (например,  $SrZrO_3$ ), пирохлоров (например,  $GdZr_2O_7$ ) и магнитоплюмбита (например,  $LaMgAl_{11}O_{19}$ ) представлены в табл. 3.

К перспективным материалам для использования в качестве ТБП относят также классы перовскитов  $ABO_3$  с жесткой кристаллической структурой, стабильной при высоких температурах, а также цирконатов со структурой  $BaZrO_3$  (см. рис. 6).

## Выводы

Температуры продуктов сгорания 1200 – 1700 °C, свойственные современным эксплуатируемым и проектируемым ГТУ и ГТД, предопределяют необходимость разработки новых составов термобарьерных покрытий и усовершенствования способов их формирования.

На сегодняшний день рассматриваются два основных направления: технологическое развитие способов формирования термобарьерных покрытий за счет их совершенствования и разработка новых составов керамических покрытий с видоизмененной многослойной градиентной структурой, состоящих из оксидов редкоземельных металлов.

Совершенствование способов формирования покрытий может быть осуществлено за счет использования новых методов производства, таких как агломерация и спекание порошков для получения ТБП, применения новых технологий напыления для снижения времени процесса нанесения, повышения однородности, и «вертикально сегментированной» структуры, использование модифицированного PVD процесса для получения покрытия, невосприимчивого к напряжениям.

Суспензионное плазменное напыление (SPS) и плазменное напыление с использованием прекурсоров (SPPS), привели к разработке термобарьерных покрытий с низкой теплопроводностью и лучшей устойчивостью к деформации, чем у покрытий, сформированных с использованием атмосферного плазменного напыления (APS). Хорошим потенциалом обладает гибрид плазменного напыления (PS) и способа физического осаждения из паровой фазы (PVD), известный как PS-PVD. Метод физического осаждения из паровой фазы с использованием «горячих» мишней магнетронных распылительных систем (MS-PVD), а также различные варианты использования химического осаждения из паровой фазы (CVD) и высокоскоростного напыления в кислороде (HVOF) изучаются для получения современных термобарьерных покрытий с низкой теплопроводностью и стойкостью к термоциклированию.

Наибольшее применение пока находят покрытия на основе оксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ), но с учетом повышения температур эксплуатации возникает необходимость их усовершенствования или поиска и разработки новых составов покрытий. На сегодняшний день это достигается путем:

- совершенствования существующей базовой системы на основе Zr–Y–O путем создания многослойных, градиентных покрытий, например  $(La_2Zr_2O_7)$  или  $(LaMgAl_{11}O_{19})$ /YSZ для снижения коэффициента теплопроводности до значений 1,1–1,5 Вт/(м·К);
- разработки новых керамик, основанных на применении Hf, Ce с более высокими эксплуатационными характеристиками (снижение коэффициента теплопроводности примерно до 0,9 Вт/(м·К) и повышение температуры эксплуатации до 1500 °C и более);

- оптимизации кристаллической структуры керамического слоя и переход к градиентной системе легирования;
- разработки высокочистых материалов на основе циркония, с повышенным сопротивлением спеканию при высоких температурах;
- оптимизации пористой структуры покрытий для снижения коэффициента теплопроводности;
- разработки современных материалов с низкой теплопроводностью на основе материалов со структурой пирохлора, перовскита или перспективных оксидных соединений с высокими тепло-защитными свойствами.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Liu D., Mu R., He L., Li S., Yang W. Failure behaviour of EB-PVD YSZ thermal barrier coatings under simulated aero-engine operating conditions, *Surface and Coatings Technology*. 474 (2023) 130027.
- [2] Sankar V., Ramkumar P.B., Sebastian D., Joseph D., Jose J., Kurian A. Optimized Thermal Barrier Coating for Gas Turbine Blades, *Materials Today: Proceedings*. 11 (3) (2019) 912–919.
- [3] Wang Z., Wang Z., Zhang T., Guo W., Dai H., Ding K. Reliability evaluation of thermal barrier coatings for engine combustion chambers based on Monte-Carlo simulation, *Surface and Coatings Technology*. 448 (2022) 128923.
- [4] Lashmi P.G., Ananthapadmanabhan P.V., Unnikrishnan G., Aruna S.T. Present status and future prospects of plasma sprayed multilayered thermal barrier coating systems, *Journal of the European Ceramic Society*. 40 (2020) 2731–2745.
- [5] Reddy G.V., Rasu N.G., Kumar M.M.J., Prasad T.H. Review on Ad-vanced Alternative Thermal Barrier Coatings (TBC's) Materials in Low Heat Re-jection Engines, *IJRMET*. 6 (2) 2016 27–35.
- [6] Vaßen R., Jarligo M.O., Steinke T., Mack D.E., Stöver D. Overview on advanced thermal barrier coatings, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2010) 938–942.
- [7] Clarke D.R., Oechsner M., Padture N.P. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *MRS Bulletin*. 37 (2012) 891–898.
- [8] Schulz U., Leyens C., Fritscher K., Peters M., Saruhan-Brings B., Lavigne O., Dorvaux J.M., Poulaire M., Mévrel R., Caliez M. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings, *Aerospace Sci. Tech-nol.* 7 (2003) 73–80.
- [9] Herman H., Sampath S., McCune R. Thermal spray: current status and future trends, *MRS Bull.* 25 (2000) 17–25.
- [10] Perepezzo J.H. The hotter the engine, the better, *Science*. 326 (2009) 1068–106.
- [11] Metting C.J., Bunn J.K., Underwood E., Smoak S., Hattrick-Simpers J. Combinatorial approach to turbine bond coat discovery, *ACS Comb. Sci.* 15 (2013) 419–424.
- [12] Padture N.P. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applica-tions, *Science*. 296 (2002) 280–284.
- [13] Liu L., Wang S., Zhang B., Jiang G., Liu H., Yang J., Wang J., Liu W. Present status and prospects of nanostructured thermal barrier coatings and their performance improvement strategies: A review, *Journal of Manufacturing Processes*. 97 (2023) 12–34.
- [14] Song N., Wang Z., Xing Y., Zhang M., Wu P., Qian F. Evaluation of phase transformation and mechanical properties of metastable yttria-stabilized zir-conia by nanoindentation, *Materials*. 12 (2019) 1677.
- [15] Lamuta C., Di Girolamo G., Pagnotta L. Microstructural, mechanical and tribological properties of nanostructured YSZ coatings produced with different APS process parameters, *Ceram Int.* 41 (2015) 8904–8914.
- [16] Pourshahsavar R., Yaghtin A., Hosseinabadi N. Hot corrosion and thermal shock performance of nanoparticulate YSZ coatings deposited via suspension plasma spraying (SPS), *Materials Chemistry and Physics*. 297 (2023) 127406.
- [17] Gi'zyński M., Chen X., Araki H., Tanaka H., Kuroda S., Watanabe M. Sintering characteristics of thermal barrier YSZ coatings made by suspension plasma spraying, *J Therm. Spray Technol.* 31 (2022) 1521–1539.



- [18] Ridley M., Garcia E., Kane K., Sampath S., Pint B. Environmental barrier coatings on enhanced roughness SiC: Effect of plasma spraying conditions on properties and performance, *Journal of the European Ceramic Society*. 43 (14) (2023) 6473–6481.
- [19] Cheng Z., Yang J., Shao F., Zhong X., Zhao H., Zhuang Y. Thermal stability of YSZ coatings deposited by plasma spray-physical vapor deposition, *Ceratings*. 9 (2019) 464.
- [20] Yıldırım C., Kaçar E., Kisacik Ö., Eseroğlu C., Doyuran H. Investigating mechanical properties of B4C films produced by magnetron sputtering PVD, *Solid State Sciences*. (2023) 107336.
- [21] Yin J., Zhang X., Feng J., Zhang X., Song J., Liu M., Zeng D., Mao J., Deng C., Deng C., Deng Z., Zhao R., Li S. Effect of powder composition upon plasma spray-physical vapor deposition of 8YSZ columnar coating, *Ceramics International*. 46 (10B) (2020) 15867–15875.
- [22] Качалин Г.В., Парфененок М.А., Медников А.Ф., Медников А.Ф. Разработки НИУ "МЭИ" по формированию жаростойких и термобарьерных покрытий для энергетических газовых турбин // Газотурбинные технологии. 2020. № 8 (175). С. 20–24.
- [23] Kumar R., Cietek D., Jiang C., Roth J., Gell M., Jordan E.H. Influence of microstructure on the durability of gadolinium zirconate thermal barrier coatings using APS & SPPS processes, *Surface & Coatings Technology*. 337 (2018) 117–125.
- [24] Liu Y., Zhen Z., Wang X., Mu R., He L., Xu Z. Thermo-physical properties, morphology and thermal shock behavior of EB-PVD thermal barrier coating with DLC YbGdZrO/YSZ system, *Materials Today Communications*. 35 (2023) 106265.
- [25] Song J.B., Wang L.S., Dong H., Yao J.T. Long lifespan thermal barrier coatings overview: materials, manufacturing, failure mechanisms, and multiscale structural design, *Ceram. Int.* 49 (2023) 1–23.
- [26] Kebriyaei A., Rahimipour M.R., Razavi M., Herfati A.A. Effect of solution precursor on microstructure and high-temperature properties of the thermal barrier coating made by solution precursor plasma spray (SPPS) process, *J. Therm. Spray Technol.* 32 (2023) 8–28.
- [27] Wei Z., Zhang L., Wang K., Cheng J., Hong S. Improving the long-term corrosion resistance of HVOF sprayed WC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni coating by vacuum sealing with silicone resin. *Journal of materials research and technology*. 26 (2023) 344–355.
- [28] Shi J., Liu S.H., Wei L.L., Li S., Liu D.R., Peng H., Guo H.B. Effects of different nano-agglomerated powders on the microstructures of PS-PVD YSZ coatings, *Ceramics International*. 49 (2023) 2157–2166.
- [29] Cheng Z., Yang J., Shao F., Zhong X., Zhao H., Zhuang Y. Thermal stability of PS-PVD YSZ coatings with typical dense layered and columnar structures, *Crystals*. 10 (2020) 826.
- [30] Горелов В.П., Беляков С.А., Абдурахимова Р.К. Фазовые переходы в моноклинном ZrO<sub>2</sub> // Физика твердого тела. 2023. Т. 65, № 3. С. 472–477.
- [31] Miller R.A., Garlick R.G., Smialek J.L. Phase distributions in plasma-sprayed zirconia-yttria, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 62 (1983) 1355–1358.
- [32] Abbas H.A., Hamad F.F., Mohamad A.K., Hanafi Z.M., Kilo M. Structural properties of zirconia doped with some oxides, *Diffus. Fundam.* 8 (7) (2008) 1–8.
- [33] Chen P., Wang Q., Hu D., Zhu D., Chen H., Dai Z., Liu Q., Li J. Fabrication and microstructure evolution of 8 mol% yttria-stabilized zirconia (8YSZ) transparent ceramics from co-precipitated nanopowders, *Optical Materials*. 142 (2023) 113997.
- [34] Zhang Z., Hu C.C., Chen H., Ren Z.P., He J. Effects of reactive elements and Pt doping on the adhesive strength and tension property of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ '-Ni<sub>3</sub>Al-S interface, *Materials Today Communications*. 37 (2023) 107248.
- [35] Wu Y., Hong D., Zhong X., Niu Y., Zheng X. Research progress on hafnium-based thermal barrier coatings materials, *Ceramics International*. 49(13) (2023) 21133–21141.
- [36] Goto T. A review: structural oxide coatings by laser chemical vapor deposition, *J. Wuhan University of Technology*. 31 (1) (2016) 1–5.



- [37] **Goto T.** Integration of multifunctional properties in thermal barrier coatings by chemical vapor deposition, Ceramic Integration and Joining Technologies: from Macro to Nanoscale. 1st. ed. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc. (2011) 393–413.
- [38] **Varanasi V.G., Besmann T.M., Hyde R.L., Payzant E.A., Anderson T.J.** MOCVD of YSZ coatings using  $\beta$ -diketonate precursors, J. Alloys Compd. 470 (2009) 354–359.
- [39] **Movchan B.A., Yakovchuk K.Yu.** Advanced graded protective coatings, deposited by EB-PVD. Mater. Sci. Forum. 546 (2007) 1681–1684.
- [40] **Яковчук К.Ю., Рудой Ю.Э., Нероденко Л.М., Оноприенко Е.В., Ахтырский А.О.** Влияние кривизны поверхности подложки на структуру и свойства термобарьерных, конденсационных покрытий, Электронно-лучевые процессы. СЭМ, 2011, № 1, С. 22–29.
- [41] **Movchan B.A., Yakovchuk K.Yu.** Graded thermal barrier coatings, deposited by EB-PVD, Surface & Coatings Technology. 188–189 (2004) 85–92.
- [42] **Higuera F.J., Belzunce A., Carriles S.** Influence of the thermal-spray procedure on the properties of a nickel-chromium coating, Journal Of Materials Science. 37 (2002) 649–654.
- [43] **Scrivani A., Bardi U., Carrafiello L., Lavacchi A., Niccolai F., Rizzi G.** A Comparative Study of High Velocity Oxygen Fuel, Vacuum Plasma Spray, and Axial Plasma Spray for the Deposition of CoNiCrAlY Bond Coat Alloy, Journal of Thermal Spray Technology. 12 (4) (2003) 504–507.
- [44] **Frolov V.A., Poklad V.A., Ryabenko B.V., Viktorov D.V.** Technological Features Of Coating Components Of Gas Turbine Engines By The HVOF Method, Welding International. 18 (4) (2004) 320–323.
- [45] **Lina J., Stinnett T.C., Lina J.** Development of thermal barrier coatings using reactive pulsed dc magnetron sputtering for thermal protection of titanium alloys. Surface & Coatings Technology 403 (2020) 126377.
- [46] **Li Z., Qian S., Wang W., Liu J.** Microstructure and oxidation resistance of magnetron-sputtered nanocrystalline NiCoCrAlY coatings on nickelbased superalloy, J. Alloys Compd. 505 (2010) 675–679.
- [47] **Ren K., Wang Q., Shao G., Zhao X., Wang Y.** Multicomponent high-entropy zirconates with comprehensive properties for advanced thermal barrier coating, Scr. Mater. 178 (2020) 382–386.
- [48] **Zhang L., Wang W., Zhou N., Dong X., Yuan F., He R.** Low temperature fabrication of Cf/BNi/(Ti0.2Zr0.2Hf0.2Nb0.2Ta0.2)C-SiCm high entropy ceramic matrix composite by slurry coating and laminating combined with precursor infiltration and pyrolysis, J. Eur. Ceram. Soc. 42 (2022) 3099–3106.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**МЕДНИКОВ Алексей Феликсович** – ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», канд. техн. наук.  
E-mail: MednikovAlF@mpei.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4883-7873>

**МЕДВЕДЕВ Константин Сергеевич** – ведущий инженер, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», без степени.  
E-mail: mdvdv@mail.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1667-458X>

**КАЧАЛИН Геннадий Викторович** – ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», канд. техн. наук.  
E-mail: KachalinGV@mpei.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9506-862X>



**ТХАБИСИМОВ Александр Борисович** – старший научный сотрудник, Национальный исследовательский университет "МЭИ", канд. техн. наук.  
E-mail: abt-bkt@mail.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9544-9086>

**КАЧАЛИНА Елена Викторовна** – доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет "МЭИ"», канд. техн. наук.  
E-mail: KachalinaYV@mpei.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2431-5886>

## REFERENCES

- [1] D. Liu, R. Mu, L. He, S. Li, W. Yang, Failure behaviour of EB-PVD YSZ thermal barrier coatings under simulated aero-engine operating conditions, *Surface and Coatings Technology*. 474 (2023) 130027.
- [2] V. Sankar, P.B. Ramkumar, D. Sebastian, D. Joseph, J. Jose, A. Kurian, Optimized Thermal Barrier Coating for Gas Turbine Blades, *Materials Today: Proceedings*. 11 (3) (2019) 912–919.
- [3] Z. Wang, Z. Wang, T. Zhang, W. Guo, H. Dai, K. Ding, Reliability evaluation of thermal barrier coatings for engine combustion chambers based on Monte-Carlo simulation, *Surface and Coatings Technology*. 448 (2022) 128923.
- [4] P.G. Lashmi, P.V. Ananthapadmanabhan, G. Unnikrishnan, S.T. Aruna, Present status and future prospects of plasma sprayed multilayered thermal barrier coating systems, *Journal of the European Ceramic Society*. 40 (2020) 2731–2745.
- [5] G.V. Reddy, N.G. Rasu, M.M.J. Kumar, T.H. Prasad, Review on Advanced Alternative Thermal Barrier Coatings (TBC's) Materials in Low Heat Rejection Engines, *IJRMET*. 6 (2) 2016 27–35.
- [6] R. Vaßen, M.O. Jarligo, T. Steinke, D.E. Mack, D. Stöver, Overview on advanced thermal barrier coatings, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2010) 938–942.
- [7] D.R. Clarke, M. Oechsner, N.P. Padture, Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *MRS Bulletin*. 37 (2012) 891–898.
- [8] U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J.M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mévrel, M. Caliez, Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings, *Aerospace Sci. Tech-nol.* 7 (2003) 73–80.
- [9] H. Herman, S. Sampath, R. McCune, Thermal spray: current status and future trends, *MRS Bull.* 25 (2000) 17–25.
- [10] J.H. Perepezko, The hotter the engine, the better, *Science*. 326 (2009) 1068–106.
- [11] C.J. Metting, J.K. Bunn, E. Underwood, S. Smoak, J. Hattrick-Simpers, Combinatorial approach to turbine bond coat discovery, *ACS Comb. Sci.* 15 (2013) 419–424.
- [12] N.P. Padture, Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications, *Science*. 296 (2002) 280–284.
- [13] L. Liu, S. Wang, B. Zhang, G. Jiang, H. Liu, J. Yang, J. Wang, W. Liu, Present status and prospects of nanostructured thermal barrier coatings and their performance improvement strategies: A review, *Journal of Manufacturing Processes*. 97 (2023) 12–34.
- [14] N. Song, Z. Wang, Y. Xing, M. Zhang, P. Wu, F. Qian, Evaluation of phase transformation and mechanical properties of metastable yttria-stabilized zirconia by nanoindentation, *Materials*. 12 (2019) 1677.
- [15] C. Lamuta, G. Di Girolamo, L. Pagnotta, Microstructural, mechanical and tribological properties of nanostructured YSZ coatings produced with different APS process parameters, *Ceram Int.* 41 (2015) 8904–8914.
- [16] R. Pourshahsavar, A. Yaghtin, N. Hosseiniabadi, Hot corrosion and thermal shock performance of nanoparticulate YSZ coatings deposited via suspension plasma spraying (SPS), *Materials Chemistry and Physics*. 297 (2023) 127406.



- [17] M. Gi'zyński, X. Chen, H. Araki, H. Tanaka, S. Kuroda, M. Watanabe, Sintering characteristics of thermal barrier YSZ coatings made by suspension plasma spraying, *J Therm. Spray Technol.* 31 (2022) 1521–1539.
- [18] M. Ridley, E. Garcia, K. Kane, S. Sampath, B. Pint, Environmental barrier coatings on enhanced roughness SiC: Effect of plasma spraying conditions on properties and performance, *Journal of the European Ceramic Society*. 43(14) (2023) 6473–6481.
- [19] Z. Cheng, J. Yang, F. Shao, X. Zhong, H. Zhao, Y. Zhuang, Thermal stability of YSZ coatings deposited by plasma spray-physical vapor deposition, *Ceramics International*. 9 (2019) 464.
- [20] C. Yıldırım, E. Kaçar, Ö. Kisacik, C. Eseroğlu, H. Doyuran, Investigating mechanical properties of B4C films produced by magnetron sputtering PVD, *Solid State Sciences*. (2023) 107336.
- [21] J. Yin, X. Zhang, J. Feng, X. Zhang, J. Song, M. Liu, D. Zeng, J. Mao, C. Deng, C. Deng, Z. Deng, R. Zhao, S. Li, Effect of powder composition upon plasma spray-physical vapor deposition of 8YSZ columnar coating, *Ceramics International*. 46 (10B) (2020) 15867–15875.
- [22] G.V. Kachalin, M.A. Parfenenok, A.F. Mednikov, Razrabotki NIU "MEI" po formirovaniyu zharostoykikh i termobaryernykh pokrytiy dlya energeticheskikh gazovykh turbin // Gazoturbinnyye tekhnologii. 2020. № 8 (175). S. 20–24.
- [23] R. Kumar, D. Cietek, C. Jiang, J. Roth, M. Gell, E.H. Jordan, Influence of microstructure on the durability of gadolinium zirconate thermal barrier coatings using APS & SPPS processes, *Surface & Coatings Technology*. 337 (2018) 117–125.
- [24] Y. Liu, Z. Zhen, X. Wang, R. Mu, L. He, Z. Xu, Thermo-physical properties, morphology and thermal shock behavior of EB-PVD thermal barrier coating with DLC YbGdZrO/YSZ system, *Materials Today Communications*. 35 (2023) 106265.
- [25] J.B. Song, L.S. Wang, H. Dong, J.T. Yao, Long lifespan thermal barrier coatings overview: materials, manufacturing, failure mechanisms, and multiscale structural design, *Ceram. Int.* 49 (2023) 1–23.
- [26] A. Kebriyaei, M.R. Rahimpour, M. Razavi, A.A. Herfati, Effect of solution precursor on microstructure and high-temperature properties of the thermal barrier coating made by solution precursor plasma spray (SPPS) process, *J. Therm. Spray Technol.* 32 (2023) 8–28.
- [27] Z. Wei, L. Zhang, K. Wang, J. Cheng, S. Hong, Improving the long-term corrosion resistance of HVOF sprayed WC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni coating by vacuum sealing with silicone resin. *Journal of materials research and technology*. 26 (2023) 344–355.
- [28] J. Shi, S.H. Liu, L.L. Wei, S. Li, D.R. Liu, H. Peng, H.B. Guo, Effects of different nano-agglomerated powders on the microstructures of PS-PVD YSZ coatings, *Ceramics International*. 49 (2023) 2157–2166.
- [29] Z. Cheng, J. Yang, F. Shao, X. Zhong, H. Zhao, Y. Zhuang, Thermal stability of PS-PVD YSZ coatings with typical dense layered and columnar structures, *Crystals*. 10 (2020) 826.
- [30] V.P. Gorelov, S.A. Belyakov, R.K. Abdurakhimova, Fazovyye perekhody v monoklinnom ZrO<sub>2</sub> // Fizika tverdogo tela. 2023. T. 65, № 3. S. 472–477.
- [31] R.A. Miller, R.G. Garlick, J.L. Smialek, Phase distributions in plasma-sprayed zirconia-yttria, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 62 (1983) 1355–1358.
- [32] H.A. Abbas, F.F. Hamad, A.K. Mohamad, Z.M. Hanafi, M. Kilo, Structural properties of zirconia doped with some oxides, *Diffus. Fundam.* 8 (7) (2008) 1–8.
- [33] P. Chen, Q. Wang, D. Hu, D. Zhu, H. Chen, Z. Dai, Q. Liu, J. Li, Fabrication and microstructure evolution of 8 mol% yttria-stabilized zirconia (8YSZ) transparent ceramics from co-precipitated nanopowders, *Optical Materials*. 142 (2023) 113997.
- [34] Z. Zhang, C.C. Hu, H. Chen, Z.P. Ren, J. He, Effects of reactive elements and Pt doping on the adhesive strength and tension property of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al-S interface, *Materials Today Communications*. 37 (2023) 107248.
- [35] Y. Wu, D. Hong, X. Zhong, Y. Niu, X. Zheng, Research progress on hafnium-based thermal barrier coatings materials, *Ceramics International*. 49 (13) (2023) 21133–21141.



- [36] **T. Goto**, A review: structural oxide coatings by laser chemical vapor deposition, *J. Wuhan University of Technology*. 31 (1) (2016) 1–5.
- [37] **T. Goto**, Integration of multifunctional properties in thermal barrier coatings by chemical vapor deposition, *Ceramic Integration and Joining Technologies: from Macro to Nanoscale*. 1st. ed. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc. (2011) 393–413.
- [38] **V.G. Varanasi, T.M. Besmann, R.L. Hyde, E.A. Payzant, T.J. Anderson**, MOCVD of YSZ coatings using  $\beta$ -diketonate precursors, *J. Alloys Compd.* 470 (2009) 354–359.
- [39] **B.A. Movchan, K.Yu. Yakovchuk**, Advanced graded protective coatings, deposited by EB-PVD. *Mater. Sci. Forum*. 546 (2007) 1681–1688.
- [40] **K.Yu. Yakovchuk, Yu.E. Rudoy, L.M. Nerodenko, Ye.V. Onopriyenko, A.O. Akhtyrskiy**, Vliyaniye krivizny poverkhnosti podlozhki na strukturu i svoystva termobaryernykh, kondensatsionnykh pokrytiy, Elektronno-luchevyye protsessy. SEM, 2011, № 1, C. 22–29.
- [41] **B.A. Movchan, K.Yu. Yakovchuk**, Graded thermal barrier coatings, deposited by EB-PVD, *Surface & Coatings Technology*. 188–189 (2004) 85–92.
- [42] **F.J. Higuera, A. Belzunce, S. Carriales**, Influence of the thermal-spray procedure on the properties of a nickel-chromium coating, *Journal Of Materials Science*. 37 (2002) 649–654.
- [43] **A. Scrivani, U. Bardi, L. Carrafiello, A. Lavacchi, F. Niccolai, G. Rizzi**, A Comparative Study of High Velocity Oxygen Fuel, Vacuum Plasma Spray, and Axial Plasma Spray for the Deposition of CoNiCrAlY Bond Coat Alloy, *Journal of Thermal Spray Technology*. 12 (4) (2003) 504–507.
- [44] **V.A. Frolov, V.A. Poklad, B.V. Ryabenko, D.V. Viktorenkov**, Technological Features Of Coating Components Of Gas Turbine Engines By The HVOF Method, *Welding International*. 18 (4) (2004) 320–323.
- [45] **J. Lina, T. C. Stinnett, J. Lina**, Development of thermal barrier coatings using reactive pulsed dc magnetron sputtering for thermal protection of titanium alloys. *Surface & Coatings Technology* 403 (2020) 126377.
- [46] **Z. Li, S. Qian, W. Wang, J. Liu**, Microstructure and oxidation resistance of magnetron-sputtered nanocrystalline NiCoCrAlY coatings on nickelbased superalloy, *J. Alloys Compd.* 505 (2010) 675–679.
- [47] **K. Ren, Q. Wang, G. Shao, X. Zhao, Y. Wang**, Multicomponent high-entropy zirconates with comprehensive properties for advanced thermal barrier coating, *Scr. Mater.* 178 (2020) 382–386.
- [48] **L. Zhang, W. Wang, N. Zhou, X. Dong, F. Yuan, R. He**, Low temperature fabrication of Cf/BNi/(Ti0.2Zr0.2Hf0.2Nb0.2Ta0.2)C-SiCm high entropy ceramic matrix composite by slurry coating and laminating combined with precursor infiltration and pyrolysis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 3099–3106.

## INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Alexey F. MEDNIKOV** – National Research University «Moscow Power Engineering Institute».

E-mail: MednikovAlF@mpei.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4883-7873>

**Konstantin S. MEDVEDEV** – National Research University «Moscow Power Engineering Institute».

E-mail: mdvdv@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1667-458X>

**Gennadiy V. KACHALIN** – National Research University «Moscow Power Engineering Institute».

E-mail: KachalinGV@mpei.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9506-862X>

**Alexander B. TKHABISIMOV** – National Research University «Moscow Power Engineering Institute».

E-mail: abt-bkt@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9544-9086>

**Elena V. KACHALINA** – National Research University «Moscow Power Engineering Institute».  
E-mail: KachalinaYV@mpei.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2431-5886>

**Поступила: 26.10.2023; Одобрена: 23.11.2023; Принята: 27.11.2023.**  
**Submitted: 26.10.2023; Approved: 23.11.2023; Accepted: 27.11.2023.**