

*ISSN: 2603-4018*  
*eISSN: 2603-4646*

---

# **INTERNATIONAL JOURNAL**

for science, techniques and innovation  
for non-destructive inspection  
and material evaluation for the industries



# **NDT DAYS**

*Volume VI / Issue 3*

*Year 2023*

---

**Published by Bulgarian Society for Non-Destructive Testing**  
**Member of ICNDT and EFNDT**

# International Journal “NDT Days”

ISSN: 2603-4018, eISSN: 2603-4646

PUBLISHER: Bulgarian Society for NDT (BG S NDT)

FOUNDERS: Bulgarian Society for NDT, Institute of Mechanics at the Bulgarian Academy of Sciences

The scope of the journal is aimed to all methods and techniques of non-destructive and destructive testing, as well as evaluation of materials and structures in all areas of technical activities. It is an opportunity to publish research and development results, together with good practices and recommendations for standardization.

Submitted manuscripts should not have been published previously and should not be currently under consideration for publishing elsewhere. They should be prepared in accordance with the Instructions for Authors, published on the journal site.

The articles appearing in the Journal are indexed in NDT Net.

## THEMATIC FIELDS

### 1. Non-destructive inspection methods

- Non-destructive testing methods (ultrasonic, penetrant, magnetic, visual, infrared thermography, radiography, leek, etc.);
- Non-destructive and destructive inspection of the integrity, structure and physico-mechanical properties of materials;
- Application of non-destructive and destructive testing methods for inspection in energy, transport, engineering, construction, chemical industry, etc.;
- Structural health monitoring of equipment and structures with non-destructive testing methods (vibration diagnostics, acoustic emission, infrared thermography, etc.);
- Advanced non-destructive testing methods and techniques (phased array, TOFD, computer and digital radiography, tomography, automatic system for inspection, etc.);
- Training, certification, accreditation and standardization in scope of non-destructive inspection and conformity assessment of materials, equipment and structures.

### 2. Techniques for material processing and condition monitoring of equipment

- Design and construction;
- Life cycle condition monitoring;
- Material sciences;
- Manufacturing, exploitation, maintenance and repair;
- Innovation methods and techniques for modernization;
- Metal casting, welding, soldering bonding, machining, surface treatment;
- Mathematical modeling of technological processes;
- Load treatment and deformation;
- Training.

OFFICIAL LANGUAGES: Bulgarian, English and Russian

## EDITORIAL BOARD

### EDITOR IN CHIEF

**Yordan MIRCHEV**, Institute of Mechanics at the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria

### DEPUTY EDITOR IN CHIEF

**Emil MANOACH**, Institute of Mechanics at the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria

### SCIENTIFIC SECRETARY

**Krassimira IVANOVA**, Institute of Mathematics and Informatics at the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria

### MEMBERS

**Victor CHIRIKOV**, Technical University of Varna, Varna, Bulgaria

**Pavel CHUKACHEV**, Multitest Ltd., Varna, Bulgaria

**Dimitar DIMOV**, University of Architecture, Civil Engineering and Geodesy, Sofia, Bulgaria

**Hristo DRAGANCHEV**, Technical University – Varna, Varna, Bulgaria

**Grigorii DYMkin**, Emperor Alexander I St. Petersburg State Transport University, Saint-Petersburg, Russia

**Borislav GENOV**, Defence Institute “Prof. Tsvetan Lazarov”, Sofia, Bulgaria

**Ivan GEORGIEV**, Institute of Information and Communication Technologies at the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria

**Janez GRUM**, University of Ljubljana, Slovenia

**Yonka IVANOVA**, Institute of Mechanics at the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria

**Vasil KAVARDJIKOV**, Institute of Mechanics at the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria

**Ivan KOLAROV**, Todor Kableskov University of Transport, Sofia, Bulgaria

**Vladimir KOSTIN**, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences; Yekaterinburg, Russia

**Vadim KOVTUN**, Gomel Branch of the University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of the Rep. of Belarus, Gomel, Belarus

**Sergey KRIVOSHEEV**, Peter the Great Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia

**Svetozar MARGENOV**, Institute of Information and Communication Technologies at the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria

**Boris MIHAYLOV**, SPECTRI Ltd, Sofia, Bulgaria

**Giuseppe NARDONI**, International Academy on NDT, Brescia, Italy

**Amos NOTEA**, Technion, Israel Institute of Technology, Haifa, Israel

**Hristo PIROVSKI**, Technical University of Varna, Varna, Bulgaria

**Anna POVOLOTSKAYA**, Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Science, Ekaterinburg, Russia

**Vladimir PROHOROVICH**, ITMO University, Saint Petersburg, Russia

**Nikolay RAZYGRAEV**, State Reseach Center of Russian Federation CNITMASH, Moscow, Russia

**Vladimir SERGIENKO**, V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the NAS of Belarus”, Gomel, Belarus

**Yossi SHOEF**, Israeli National Society for NDT, Tel Aviv, Israel

**Marin STOYCHEV**, Institute of Metal Science, Equipment, and Technologies with Hydro- and Aerodynamics Centre “Acad. A. Balevski”, Sofia, Bulgaria

**Maciej SULOWSKI**, AGH University of Science and Technology, Krakow, Poland

**Alexey TADJIBAEV**, Federal State Educational Establishment “PEIPK”, Saint Petersburg, Russia

**Vasilii TITKOV**, Peter the Great Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia

**Vladimir TROITSKY**, E. O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine

**EDITORIAL OFFICE:** International Journal “NDT Days”  
Institute of Mechanics, Bulgarian Academy of Sciences  
Acad. G. Bonchev Str., Block 4, Sofia – 1113, Bulgaria  
phone: +359 889 998942  
e-mail: [ndtdays@abv.bg](mailto:ndtdays@abv.bg)  
<http://www.bg-s-ndt.org/journal.html>

Publishing of Volume V (2023) of the International Journal “NDT Days” is partially financed by NPP Kozloduy and TU-Varna under the project HФ7/2023.

## Table of Contents

Al-Cu-Mg-Si Nanocrystalline Alloys Produced by the PFC Method.....	125
Jordan GEORGIEV, Georgi STEFANOV, Ivan PENKOV, Nikolay MARINKOV, Nadya PETROVA, Mihail TARASSOV	
Dynamic Relaxation Spectra in High Damping Mn-Cu Alloys.....	131
Stoyan PARSHOROV, Stefan VALKOV, Maria ORMANOVA, Stojko GUROV, Ivan PARSHOROV	
Eddy Current Array Testing of Seam Thin-Walled Tube Made of Steel.....	137
Yordan MIRCHEV, Iuliia LYSENKO, Tsvetomir BORISOV, Vadim KOVTUN, Pavel CHUKACHEV	
Technological Regulation for Contriving of Experimental Samples for Mechanical Investigations .....	148
Lyuben LAKOV, Bojidar JIVOV, Gergana MUTAFCHIEVA, Gabriel PEEV, Dimo MIHAJLOV Технологичен регламент за изготвяне на експериментални образци за механични изследвания Любен ЛАКОВ, Божидар ЖИВОВ, Гергана МУТАФЧИЕВА, Габриел ПЕЕВ, Димо МИХАЙЛОВ	
Aging Assessment of the Subsea Gas Pipeline .....	156
Diyen NIKOLOV Оценка на експлоатационната надеждност на подводни морски газопроводи Диян НИКОЛОВ	
Preparation and Research of Double-layer Coatings of Chromium and Aluminum Oxide Deposited on Steel.....	164
Vladimir PETKOV, Mihaela ALEKSANDROVA Получаване и изследване на двуслойни покрития от хром и алуминиев оксид, отложени върху стомана Владимир ПЕТКОВ, Михаела АЛЕКСАНДРОВА	
Investigation of Cylindrical and Flatten Specimens with Thin Diffusion Layers.....	170
Nikolay VALCHEV, Tatyana MENCHKAROVA, Nikolay NIKOLOV Изследване на цилиндрични и плоски образци с тънки дифузионни слоеве Николай ВЪЛЧЕВ, Татяна МЕЧКАРОВА, Николай НИКОЛОВ	
Sol Gel Self-Cleaning Method for Photovoltaic Glass Coatings .....	174
Stancho YORDANOV, Mihaela ALEKSANDROVA, Bojidar JIVOV, Vladimir PETKOV, Marieta GACHEVA Зол гел метод за самопочистване на фотоволтаични стъклени покрития Станчо ЙОРДАНОВ, Михаела АЛЕКСАНДРОВА, Божидар ЖИВОВ, Владимир ПЕТКОВ, Мариета ГАЧЕВА	





## Al-Cu-Mg-Si Nanocrystalline Alloys Produced by the PFC Method

Jordan GEORGIEV<sup>1</sup>, Georgi STEFANOV<sup>1</sup>, Ivan PENKOV<sup>1</sup>,  
Nikolay MARINKOV<sup>1,2</sup>, Nadya PETROVA<sup>3</sup>, Mihail TARASSOV<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Metal Science, Equipment and Technologies with Hydro- and Aerodynamics Centre  
“Acad. A. Balevski” – Bulgarian Academy of Sciences,  
67 “Shipchenski prohod” str., Sofia 1574, Bulgaria

<sup>2</sup> Institute of General and Inorganic Chemistry – Bulgarian Academy of Sciences,  
“Acad. G. Bonchev” Str, bl. 11, Sofia 1113, Bulgaria.

<sup>3</sup> Institute of Mineralogy and Crystallography “Acad. Ivan Kostov” – Bulgarian Academy of Sciences,  
“Acad. G. Bonchev” Str, bl. 107, Sofia, 1113, Bulgaria

[j.georgiev@ims.bas.bg](mailto:j.georgiev@ims.bas.bg), [stefanov.g@gmail.com](mailto:stefanov.g@gmail.com), [penkov@ims.bas.bg](mailto:penkov@ims.bas.bg), [niki.em@mail.bg](mailto:niki.em@mail.bg),  
[mptarassov@gmail.com](mailto:mptarassov@gmail.com).

### Abstract

The rapidly solidified  $(Al_{74}Cu_{16}Mg_{10})_{100-x}Si_x$  alloys were obtained by melting in an induction furnace and then rapidly quenched by the planar flow casting (PFC) method in installations, created at the IMSETHAC-BAS. By X-ray analyse were obtained data, that the microstructure of the alloys is nanocrystalline with sized particles with dimensions  $16 \div 90$  nm. The crystallization temperature ( $T_x$ ) and the solidus ( $T_s$ ) and liquidus ( $T_l$ ) temperatures of the produced alloys were determined.

**Keywords:** Nanosized alloys Al-Cu-Mg-Si

## 1. Introduction

The production of aluminum-based amorphous alloys is traditionally based on multicomponent systems containing aluminum (80–92 at.%), rare earth metals (3–20 at.%), transition metals (1–15 at.%), etc. [1-3]. All these formulations are expensive and this limits their application. A major challenge for scientists today is to obtain new aluminum alloys without rare earth elements that have high glass-forming ability (GFA).

The Al-Cu-Mg system was chosen as the starting system for obtaining relatively new, not so well studied alloys, because aluminum alloys are widely used in the aviation and automotive industries. In addition, this system contains used and affordable metals. It is expected that upon amorphization, alloys of the Al-Cu-Mg system will be of high GFA and their study will contribute to the in-depth study of structural relaxation and glass transition kinetics. Also of interest is the influence of other elements, for example Zn, added to the base alloys on their GFA.

The aim of the present work is the preparation of Al-Cu-Mg-Si alloys with compositions close to the compositions of the ternary eutectic, intended for the subsequent production of amorphous ribbons and the study of their mechanical properties and corrosion behavior.

## 2. Experimental

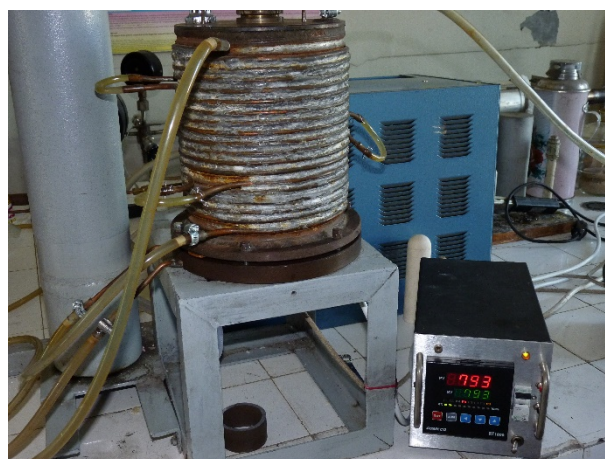
Three types of alloys of the system Al-Cu-Mg-Si were synthesized. The compositions of the alloys were chosen on the basis of the known facts that eutectic alloys are more easily amorphized and that the aluminum-copper ligature can contain from 33% (the eutectic composition in the system Al-Cu) up to 50% copper. The most commonly prepared ligatures

contain up to 35% Cu. These ligatures have a low melting point (575°C) and are uniform in chemical composition. Metals with purity Al-99.99% were used to produce the alloys; Cu-99.99%, Mg- 99.8% and Si- semiconductor purity (single crystal).

**Table 1.**

Designation of ribbons	Al, [%]		Cu, [%]		Mg, [%]		Si, [%]	
	Mass.	At.	Mass.	At.	Mass.	At.	Mass.	At.
(Al <sub>74</sub> Cu <sub>16</sub> Mg <sub>10</sub> ) <sub>96</sub> Si <sub>4</sub>	60.33	72.33	29.79	15.17	6.34	8.44	3.54	4.07-
(Al <sub>74</sub> Cu <sub>16</sub> Mg <sub>10</sub> ) <sub>94</sub> Si <sub>6</sub>	59.23	70.46	28.64	14.47	6.78	8.96	5.35	6.11
(Al <sub>74</sub> Cu <sub>16</sub> Mg <sub>10</sub> ) <sub>91</sub> Si <sub>9</sub>	56.63	67.46	28.70	14.52	6.9	9.15	7.76	8.88

The synthesis of the Al-Cu-Mg alloys was carried out in an installation created at the IMSETHAC – BAS. It consists of a resistance electric furnace, powered and controlled by a programmable thermostat RT 1800, manufactured by the company “COMECO” – Bulgaria. The electric resistance furnace is installed in a water-cooled, pneumatic-vacuum chamber (Fig. 1) in an argon environment, with a purity of 99.998%. The synthesis is carried out at a temperature regime as follows: rise in temperature by 10°C/min to 1050°C and hold at this temperature for 120 min. and subsequent cooling with the furnace.



**Fig. 1. Water-cooled, pneumatic-vacuum chamber**

As a result of the synthesis, ingots with a diameter of about 20 mm and a height of about 30 mm are obtained.

Each of the resulting Al-Mg-Cu-Si ingots was placed in a cold double corundum crucible under a backfill of an equimolar layer of flux, which is a mixture of chloride salts 50% NaCl – sylvinitite and 50% KCl – sylvine.

The corundum crucible is heated in a crucible canthal electric furnace at a rate of 12°C/min. It was found that at a temperature of 500°C, measured near the surface of the melt, the ligature was still solid below the flux core. The melting of the ligature starts at a temperature

of about 550°C. At a temperature of 670°C, measured near the surface of the melt, melting of the flux begins and the melt is stirred intensively. One hour after the start of the synthesis, at a temperature of about 700 – 720°C, the melt is stirred for the last time, the crucible is removed and placed on a refractory pad to cool to room temperature and the alloy to crystallize.

The flat casting (PFC) method was used to produce fast-solidified ribbons. The scheme for installing PFC equipment is shown in fig. 2, and figure 3 shows the laboratory installation for rapid melt solidification, built at IMSETHAC-BAS.

The resulting alloys are placed in a quartz nozzle with a tube diameter of 18 mm. The nozzle opening has a diameter of about 0.8 mm. The alloys are melted in an inductor to a temperature exceeding by 20-30°C the melting temperature of the respective alloy. The molten alloy flows under an argon pressure of 0.4-0.5 atm on a copper disk with a diameter of 140 mm. The linear speed of the disc was in the range of 45-50 m/s. The resulting ribbons were about 2 mm wide and 27-30 μm thick.

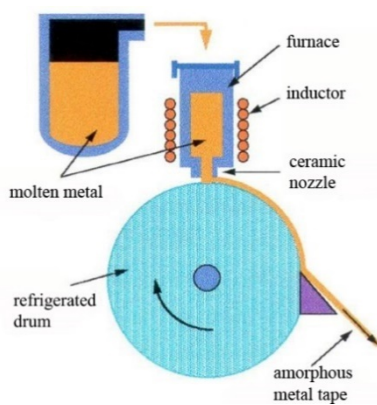


Fig. 2 Scheme of PFC equipment.

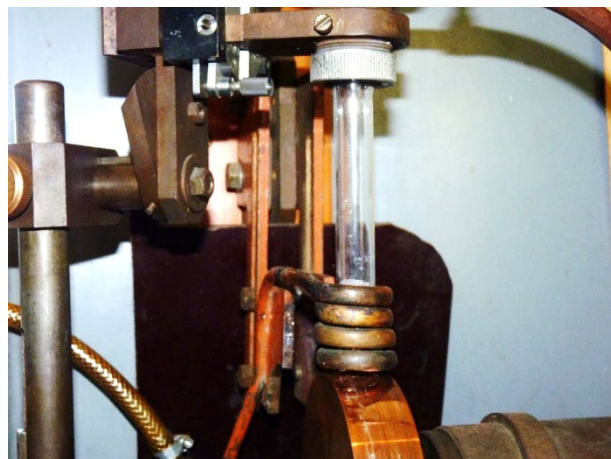
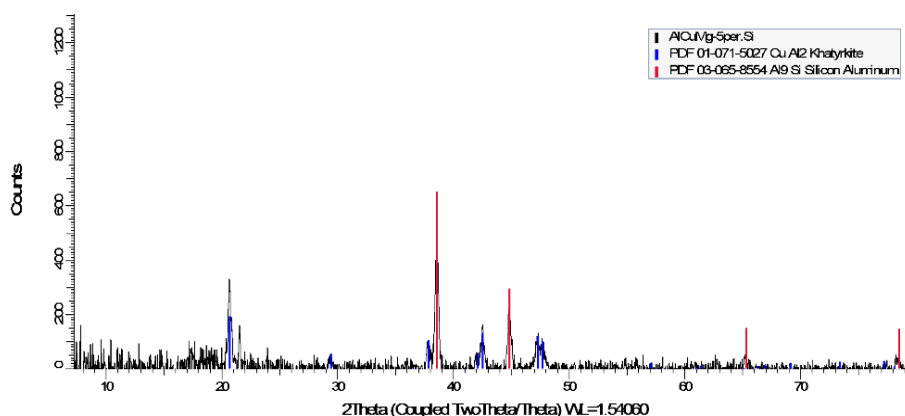


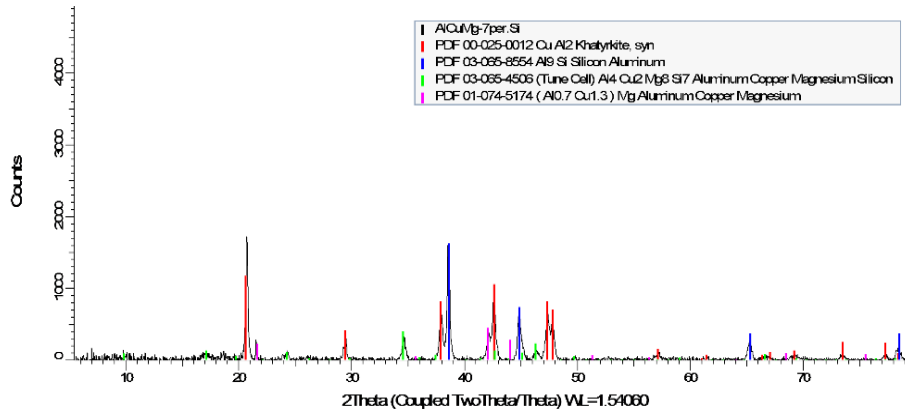
Fig. 3 Laboratory installation of PFC.

By means of X-ray diffraction analysis, the phase composition of the alloys containing silicon was characterized – (fig. 3) and the type and size of the separated phases were determined.



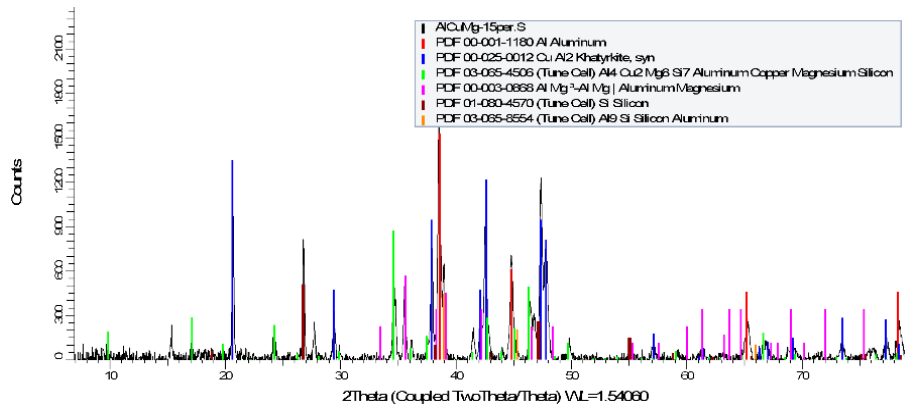
Dimensions: CuAl<sub>2</sub>-19nm (66%) Al<sub>9</sub>Si-36nm (33%)

Fig. 3a. Al<sub>74</sub>Cu<sub>16</sub>Mg<sub>10</sub>Si<sub>4</sub>



Dimensions: CuAl<sub>2</sub>-42nm (52%); Al<sub>9</sub>Si-52nm (21%); Al<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>-22nm(27%); Al<sub>0.7</sub>Cu<sub>1.3</sub>Mg-traces

**Fig. 3b. Al<sub>74</sub>Cu<sub>16</sub>Mg<sub>10</sub>)<sub>94</sub>Si<sub>6</sub>**

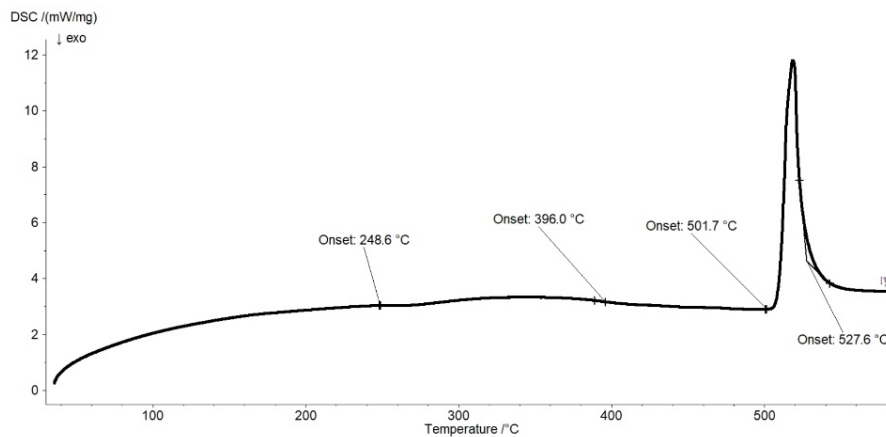


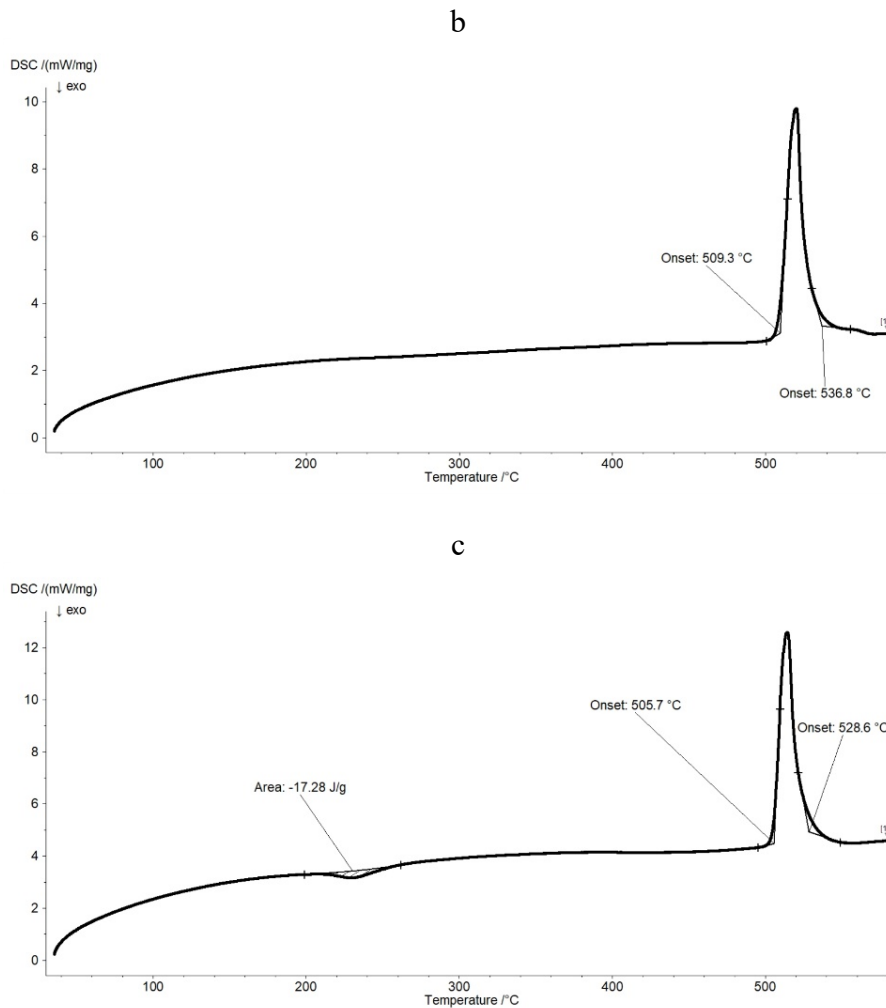
Dimensions: Al-53nm (5%), Al<sub>9</sub>Si-94nm (4%), CuAl<sub>2</sub>-62nm(24%), AlMg-55nm(41%), Si-90nm (9%)Al<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>6</sub>Si<sub>7</sub>-40nm-fix(15%)

**Fig. 3c. Al<sub>74</sub>Cu<sub>16</sub>Mg<sub>10</sub>)<sub>91</sub>Si<sub>9</sub>**

The DSC analysis shown in Fig. 4 a, b, c of the obtained quick-hardened ribbons shows that only in alloy “c” there are beginnings of an amorphous phase.

a





**Fig. 4. DSC analysis of AlCuMg Si alloys**

### 3. Conclusions

- Base alloys are obtained  $(Al_{74}Cu_{16}Mg_{10})_{96}Si_4$ ,  $(Al_{74}Cu_{16}Mg_{10})_{94}Si_6$  и  $(Al_{74}Cu_{16}Mg_{10})_{91}Si_9$ .
- By the PFC method from the alloys  $(Al_{74}Cu_{16}Mg_{10})_{100-x}Si_x$   $x=4, 6, 9$  hardened ribbons with a nanoscale microstructure were obtained.
- The phase composition was determined and the crystallization behavior of the obtained alloys was studied.

### Acknowledgements

This study is funded by the project “Study of the rheological and corrosion behavior of amorphous and nanocrystalline aluminum-based alloys”, Contract with BNSF №KP-06-H37/13 of 06 December 2019.

A part of experimental units used in this work was funded by the European Regional Development Fund within the OP “Science and Education for Smart Growth 2014 – 2020”, project CoE “National center of mechatronics and clean technologies”, No BG05M2OP001-1.001-0008-C08.

## References

1. E. Fazakas and L.K. Varga, *J. Mater. Sci. Technol.*, 15 (2007) 211-224.
2. E. Fazakas and L.K. Varga, 18, 2008, 494.
3. S. Michalik, J. Bednarcik, P. J v ri, V. Honkimaki, A. Webb, H. Franz, E. Fazakas and L. K. Varga, *J. Phys.: Condens. Matter*, 22, 2010, 404209.
4. He Y., Dougherty G., Shiflet G. and Poon S., *Acta Metall. Mater.* 1993. 41(337).
5. Johnson, W., *JOM*, 2002. 54: p. 40-43.
6. Kawamura, Y., Mano, H., and Inoue, A., *Scripta Materialia*, 2001. 44(1599-1604).
7. Perepezko, J. and Herbert, R., *JOM*, 2002. 54: p. 34.
8. Poon, S., Shiflet, G., Guo, F., and Ponnambalam, V., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003. 317: p. 1-9.
9. F.Q. Guo, S.J. Enouf, S.J. Poon, G.J. Shiflet, *Philos. Mag. Lett.* 81 (2001), 203.
10. Stoyko Gyurov, Georgi Stefanov, Tomasz Czeppe, Anna Sypien, Eva Fazakas, Lajos Varga, Liljana Stojanova, Krassimir Russew, *J. of Materials Science and Technology*, 2014, vol. 22, No 2, 84-99.
11. Stoyko Gyurov, Georgi Stefanov, Tomasz Czeppe, Anna Sypien, Eva Fazakas, Lajos Varga, Liljana Stojanova, Krassimir Russew, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 49, 4, 2014, 409-417.
12. Tony Spasov, Stoyko Gyurov, Georgi Stefanov, Antoan Rangelov, Lyudmil Drenchev, Krassimir Russew, *Journal of Non-Crystalline Solids* 443 (2016) 103–107, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.06>.
13. Stoyko Gyurov, Tomasz Czeppe, Lyudmil Drenchev, Georgi Stefanov, Krassimir Russew, *Materials Science & Engineering A* 684 (2017) 222–228, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.11.093>.



## Dynamic Relaxation Spectra in High Damping Mn-Cu Alloys

Stoyan PARSHOROV<sup>1</sup>, Stefan VALKOV<sup>2</sup>, Maria ORMANOVA<sup>2</sup>,  
Stojko GUROV<sup>1</sup>, Ivan PARSHOROV<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Metal Science, Equipment and Technologies  
with Hydro- and Aerodynamics Centre “Acad. A. Balevski”, Bulgarian Academy of Sciences,  
Sofia, Bulgaria,  
e-mail: [st.parshorov@gmail.com](mailto:st.parshorov@gmail.com)

<sup>2</sup> Institute of Electronic, Bulgarian Academy of Sciences,  
Sofia, Bulgaria,  
e-mail: [stsvalkov@gmail.com](mailto:stsvalkov@gmail.com)

### Abstract:

The paper considers investigation by means of the internal friction method of the dynamic relaxation spectra of three high damping manganese based Mn-Cu alloys. Operation diagrams of the damping ability and oscillation absorption coefficient are built for massive specimens. It was found that, Mn-35%Cu alloy has maximum damping properties. The area of the beginning of the “high” damping, related to the high temperature part of the background of internal friction for Mn-35%Cu alloy is about 350°C, for Mn-35%Cu alloy it is about 450°C and for the alloy containing zinc it is about 550°C.

**Keywords:** high damping alloys, internal friction, dynamic relaxation spectra, oscillation absorption coefficient, damping ability

## 1. Introduction

The manganese alloys [1-5] find more application as alloys of high damping properties. The purpose of the present efforts is to study the damping abilities of three manganese alloys, manufactured by standard technology and after standard high temperature treatment,

## 2. Material and method

Object of investigation are three manganese high damping alloys 75%Mn and 25%Cu, Mn-22,5%Cu-2,5%Zn and 65%Mn and 35%Cu produced in the Institute of Metal Science –BAS by standard technology.

The specimens (1x1x50 mm) are heat treated under conditions: quenching after 10 min of holding at temperature 800°C and aging for two hours at 400°C.

It is well known that the internal friction value at certain frequency, relative deformation and temperature is directly proportional to the damping properties of the alloys at these conditions [6].

To define the damping abilities of both alloys the temperature dependencies of the dynamic relaxation spectra are recorded. Fully automated and computerized apparatuses is used for investigation, built on the principle of reverse balanced pendulum at operational frequency of 0, 5 – 7 Hz. The relaxation spectra of the specimens are recorded in the temperature range of 20-600°C, at heating rate of 3<sup>o</sup>/min. At each studied temperature the internal friction values are recorded for ten amplitudes per relative operational from 2.10<sup>-2</sup> to 1.10<sup>-6</sup>.

### 3. Experimental results and discussion

Fig.1-3 presents the dynamic relaxation spectra of the specimens. The dependencies shown refer to the maximum degree of relative deformation in the amplitude dependent area of the internal friction ADIF – (amplitude dependent internal friction) –  $2 \cdot 10^{-2}$  and the minimum in the amplitude independent area of internal friction AIIF – (amplitude independent internal friction) –  $1 \cdot 10^{-6}$ .

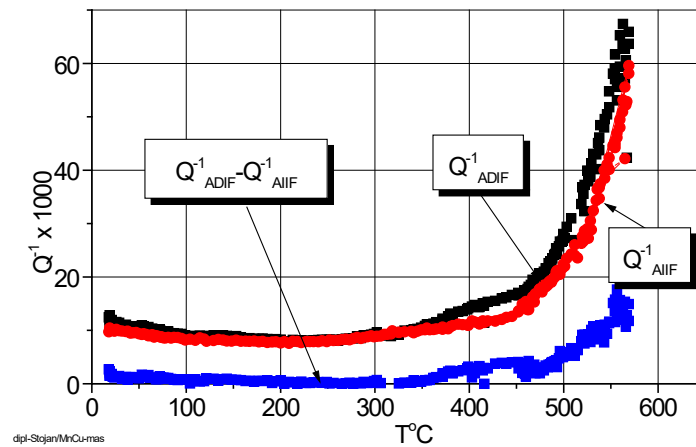


Fig.1. Dynamic relaxation spectra of the Mn- 25%Cu Alloy

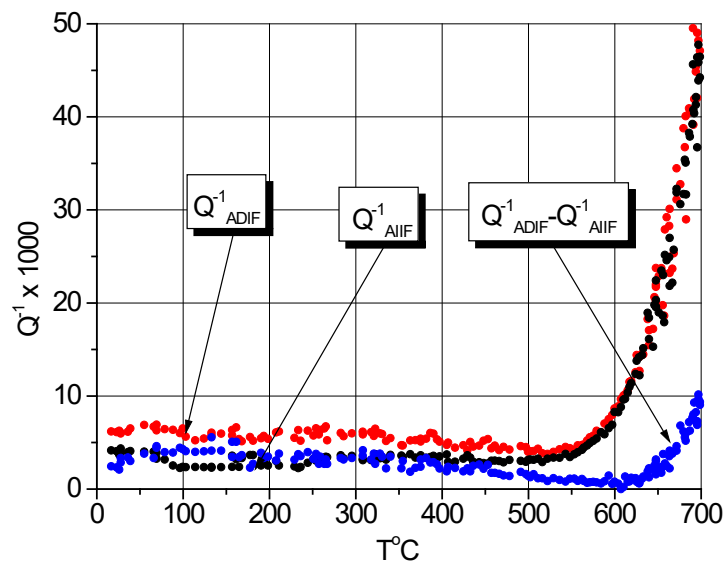


Fig.2. Dynamic relaxation spectra of the Mn-22,5%Cu-2,5%Zn Alloy

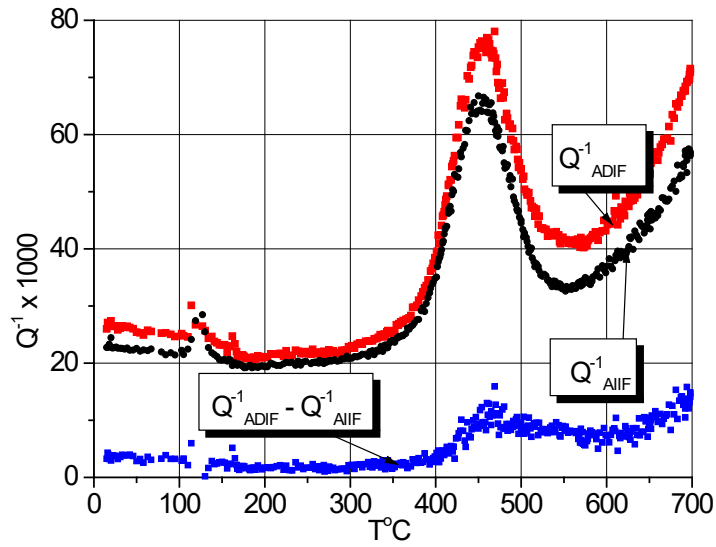


Fig.3. Dynamic relaxation spectra of the Mn- 35%Cu Alloy

According to the published literature, the absorption coefficient  $\Psi$  is proportional to the value of internal friction [1] –  $\Psi\% = k \cdot Q^{-1} \cdot 100$ , where  $k = 2 \cdot \pi$  -for low values of internal friction,  $k = 1.08 \cdot \pi$  – in cases of high damping, as it is in the alloys studied by us.

Fig. 4-6 show the calculated values of the temperature dependences of the absorption coefficients  $\Psi$  for the investigated alloys.

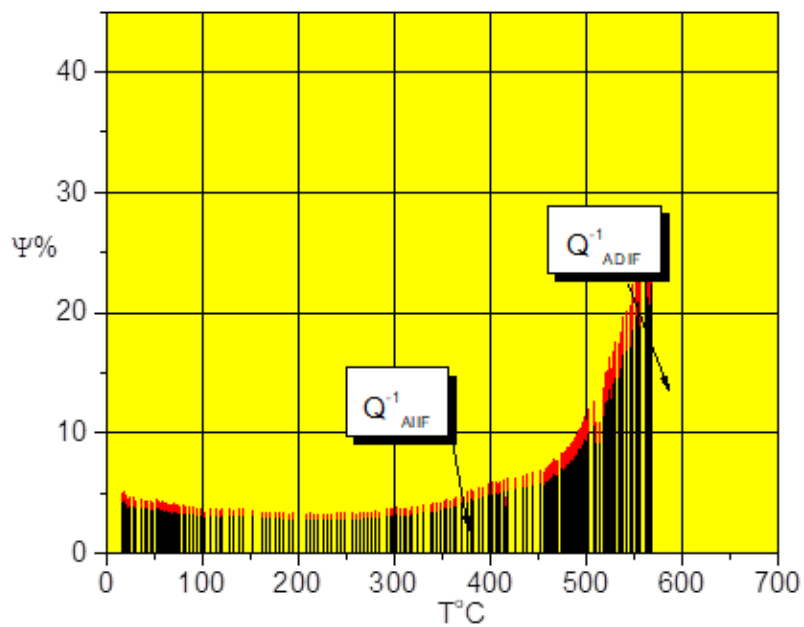


Fig.4. Temperature dependence of the absorption coefficient alloy Mn-25%Cu

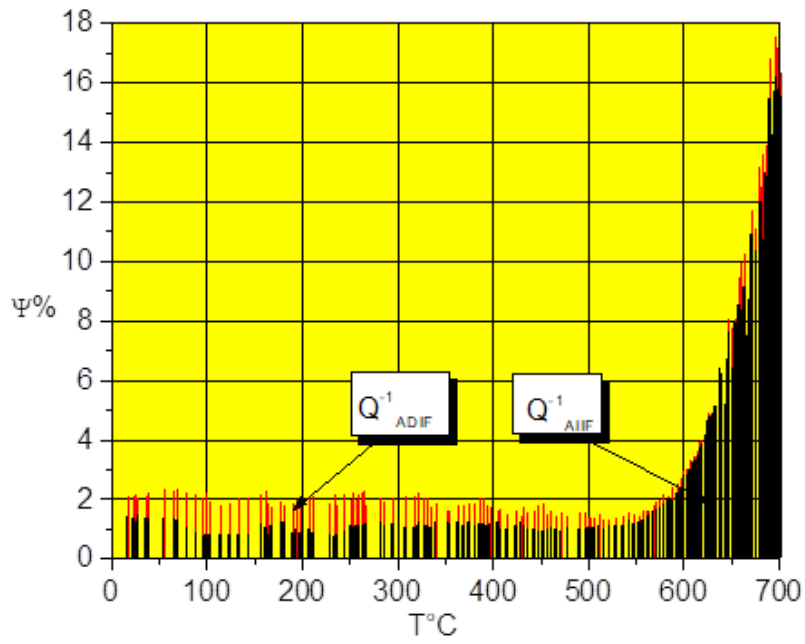


Fig.5. Temperature dependence of the absorption coefficient Mn-22,5%Cu-2,5%Zn alloy

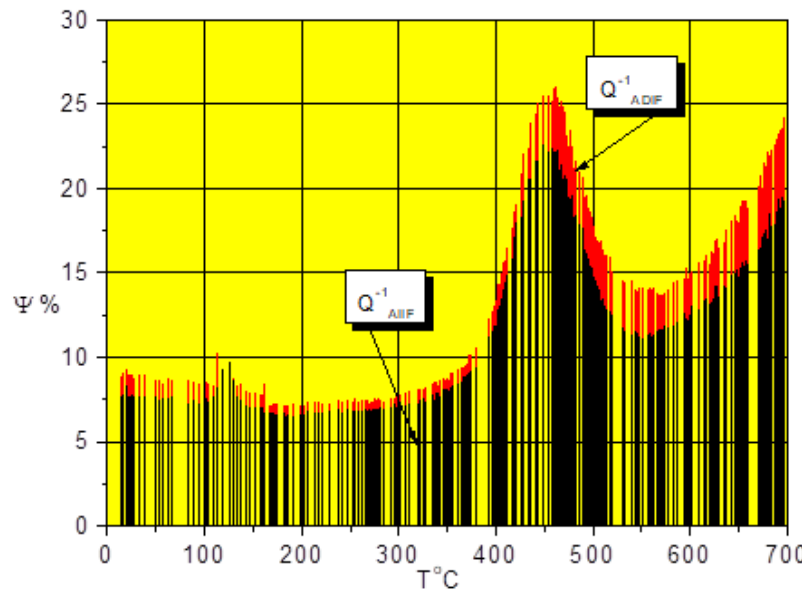
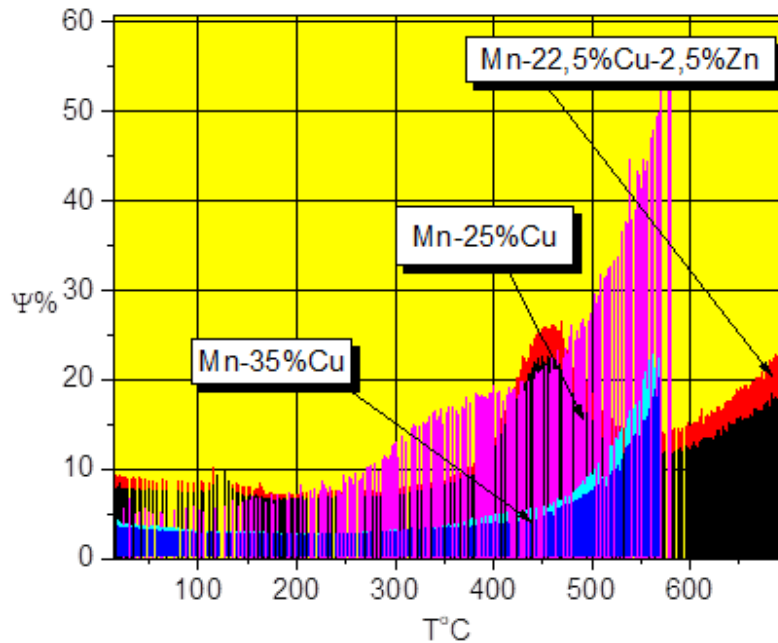


Fig.6. Temperature dependence of the absorption coefficient – Mn-35%Cu alloy



**Fig.7. Comparison of the temperature dependences of the absorption coefficient of the investigated alloys**

The obtained relaxation spectra are characterized by the following features:

- They are typical of metals and alloys and consist a low- and high-temperature background of the internal friction and a resonant relaxation maximum, which is superimposed on the background [6].
- From the values of absorption coefficients of the investigated alloys, it was established that the Mn-35%Cu alloy has maximum damping properties. At room temperature, the absorption coefficient is between 2 and 4 times higher than that of the other two alloys.
- The area of the beginning of the “high” damping, related to the high temperature part of the background of internal friction for Mn-35%Cu alloy is about 350°C, for Mn-35%Cu alloy it is about 450°C and for the alloy containing zinc it is about 550°C.
- For all studied alloys the values of the high-temperature background of internal friction, which are proportional to the dissipated energy caused by the non-conservative movement of dislocations, increase sharply.
- In the Mn-35%Cu alloy, a resonance relaxation maxima is observed, which is absent in the Mn-Cu-Zn alloy and is insignificant in the Mn-35%Cu alloy.
- In all alloys, there are also energy dynamic losses of a hysteresis nature, typical for the amplitude-dependent area of internal friction – **Fig. 4-6**. It was found that they depend on the temperature and the strain amplitude, but do not depend on the measurement frequency.
- The largest hysteresis energy losses are found in the Mn-35%Cu alloy in the region of the resonance maximum and in the region of the high-temperature background of internal friction – **Fig.6**.

#### **Acknowledgement:**

The authors are grateful to the financial support of Bulgarian National Science Fund at the Ministry of Education and Science, Contract No KP 06H67/7 /12.12.2022/.

All equipment and experimental units used in this work was funded by the European Regional Development Fund within the OP “Science and Education for Smart Growth 2014 – 2020”,

project CoE “National center of mechatronics and clean technologies”, № BG05M2OP001-1.001-0008-C08.

## References

1. Favstov U., and anad., Metalovedenie visokodempferirashaih splavov, M, Metalurgia, 1988.
2. Riehemann W., Metallische Werkstoffe mit extremer innerer Reibung und deren Messung, Habilitationsschrift, Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld, 1996, ISBN3-931443-73-6.
3. Yin F., K Nagai, K Watanabe, K Kawahara, The damping behavior of Ni added Mn-Cu damping alloys, Materials Transactions, 2003, v. 44, 9, 1671 – 1674,
4. Zhong Y., F Yin, T Sakaguchi, K Nagai, K Yang, Dislocation structure evolution and characterization in the compression deformed Mn–Cu alloy, Acta Materialia, 2007, v.55, 8, 2747-2756, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.12.012>
5. Zhang S., Q Tian, Y Qi, Y Li, C Li, Tuning ultra-high damping capacity of Mn–Cu alloy to fit wide-range service temperature, Materials Science and technology, 2022, v. 38, 5, 157, 299-307, <https://doi.org/10.1080/02670836.2022.2043028>
6. Nowick A.S., B.S. Berry, An elastic relaxation in crystalline solids, Academic press, 1972.



## Eddy Current Array Testing of Seam Thin-Walled Tube Made of Steel

Yordan N. MIRCHEV<sup>1</sup>, Iuliia I. LYSENKO<sup>2</sup>, Tsvetomir R. BORISOV<sup>1</sup>,  
Vadim A. KOVTUN<sup>3</sup>, Pavel H. CHUKACHEV<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Institute of Mechanics – Bulgarian Academy of Sciences, bl. 4, Acad. G. Bonchev Str., 1113 Sofia, Bulgaria,  
e-mail: [mirchev@imbm.bas.bg](mailto:mirchev@imbm.bas.bg).

<sup>2</sup> National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, Ukraine  
e-mail: [j.lusenko@kpi.ua](mailto:j.lusenko@kpi.ua).

<sup>3</sup> Gomel Branch University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations  
of the Republic of Belarus, Gomel, Belarus,  
e-mail: [vadimkov@ya.ru](mailto:vadimkov@ya.ru)

<sup>4</sup> Multitest Ltd., 1 Atanas Dalchev Str., Varna, Bulgaria,  
e-mail: [multitest@multitest.bg](mailto:multitest@multitest.bg)

### Abstract

This paper addresses testing longitudinal welded joint in a thin-walled tube using semi-automatic eddy current test system and flexible eddy current array probe. The system is by OLYMPUS (EVIDENT). These test results from artificially induced discontinuities have been compared and analysed relative to visual test results. The capability of the semi-automated eddy current system to detect discontinuities located on the inner surface of a 3.2 mm thick tube was studied.

**Keywords:** Flexible eddy current array, semi-automatic testing, seam thin-walled tube.

## Introduction

Production of thin-walled pipe profiles is automated. Production consists of seam and seamless pipe profiles. Pipe profiles are released according to a product standard where there is a requirement for automated eddy current control of 100% of production output. Customers receive the product accompanied by a certificate of compliance with the product standard. Implementation of automated test systems in combination with modern testing technologies lead to a testing time reduction, an increase in test efficiency and reliability of the results obtained, which results in an increase in the service life of the tested equipment or product [1÷3].

In this study, the capability of the semi-automated system used is demonstrated to perform sample incoming inspection of a thin-walled pipe profile, part of the production received by the customer. The thin-walled pipe profile inspected in this study was produced by Hus Ltd, Lom, Bulgaria, according to the requirements of product standard EN 10219-1 [10].

**The purpose of the test** is to verify the possibility of using a semi-automated eddy current system for incoming inspection by the customer of a part of the received production presenting thin-walled tube type made of ferromagnetic steel with one longitudinal seam.

## 1. Test method and technology

### 1.1. Test method

The eddy current test method is based on the induction of eddy currents in a test object by means of a probe coil or coils and observing the signal obtained by changing the induced eddy current field as a consequence of various changes in material. These changes can be in the

geometry, electrical conductivity, magnetic permeability, thickness of base material or coating, surface roughness of test material or temperature anomalies, etc.

The method has the following limitations:

- only conductive materials can be inspected;
- surface must be accessible to the probe (test accessibility);
- surface finish and roughness can affect the result (inspectability);
- each separate location and size of the defect sought requires a separate reference sample with a discontinuity, necessary to set up the eddy current system;
- the depth of penetration of eddy currents is limited and depends on probe frequency and diameter, as well as on the electrical conductivity and magnetic permeability of tested material;
- discontinuities such as delamination that lie parallel to the propagating eddy current induced by the probe coil cannot be detected.

Knowing the method limitations, the requirements of technical specification to inspect a part of equipment or its product, and perform preliminary calculations for the characteristics of the eddy current field induced in the tested material, allow to choose a suitable device, probe and reference sample. This will lead to correctly selected operating characteristics for eddy current system setup, which in turn will increase the reliability of the obtained test results and the credibility of assessment for compliance with the technical specification.

### ***1.2. Test technology***

In this study, a flexible eddy current array probe is used operating in absolute mode. The testing of the welded joint and heat affected zone of steel tubular profiles is carried out by a semi-automated scanning system.

In the absolute mode of operation, the deviation of the measured quantity is measured relative to a reference point, which is determined in the process of setting up the system. This reference point is selected either by applying a certain voltage or after switching on an additional coil. This mode of operation is used to sort by size, by brand, and to evaluate the distribution of inhomogeneities in the test object. Absolute mode is more suitable to determine long linear discontinuities rather than circular ones.

Eddy current array probe (ECA) technology provides the ability to electronically power multiple coils placed side by side in the same probe. Data collection is done by multiplexing the eddy current coils in a certain way to avoid mutual inductance between the individual coils. The flexible eddy current probe of printed circuit board design is suitable for testing product of any surface curvature, it can also be used for flat surface testing.

Eddy current array probes have several advantages over other conventional eddy current testing technologies:

- faster testing time;
- a larger area is covered by one scan;
- products of complex shapes (other than flat surfaces) are inspected;
- display of a two-dimensional image in real time (view from above or C-scan);
- increased accuracy.

## **2. Preliminary theoretical calculations**

### ***2.1. Standard and effective penetration depth of the eddy currents induced in the material***

On the basis of obtained experimental results and numerical studies in literature sources for the eddy currents depth of penetration, an analytical relation has been derived to determine the standard depth of penetration of eddy currents in electrically conductive materials [4 ÷ 6]. The analytical relation in the literature sources is given in different variations depending on the

characteristics dimensions used. In this study, the following equation is used to facilitate the performed calculations:

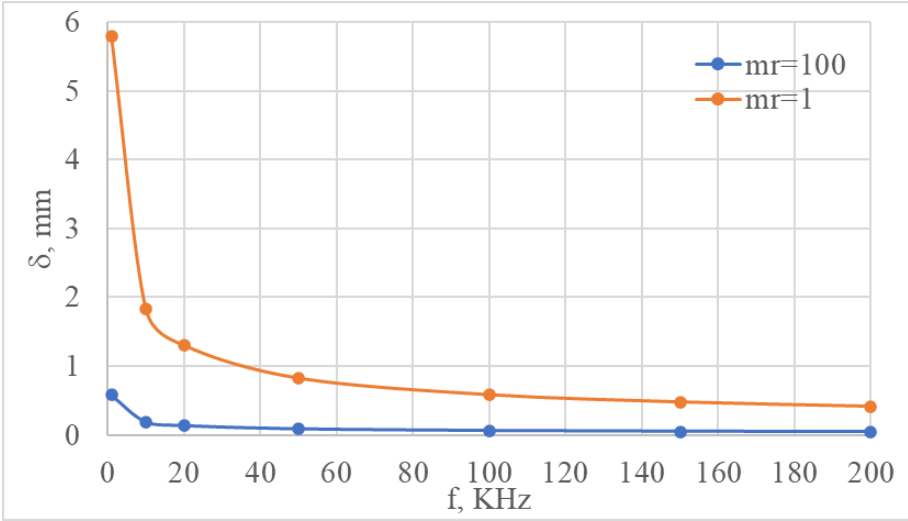
$$\delta [mm] = \frac{661}{\sqrt{f \cdot \mu_r \cdot \sigma}} \tag{1}$$

where  $f$  is working frequency of the probe in Hz;  $\mu_r$  – relative magnetic permeability in dimensionless units;  $\sigma$  – electrical conductance in % IACS;  $\delta$  [mm]- one standard depth of penetration of eddy currents in mm, for density of eddy currents  $I_x = 36.8\%$  of their density on tested material surface.

Eddy current density decreases exponentially with depth. The depth at which the eddy current density has decreased to  $1/e$  or  $36.8\%$  of the surface density is called a standard penetration depth. The word “standard” means the excitation of a plane-wave electromagnetic field within the test specimen.

The analytical equation for a standard eddy current field penetration depth is only true for infinitely thick material and planar magnetic fields for frequencies above 10 KHz. An infinitely thick test material is a specimen of thickness  $t > 5r$ , where  $r$  is coil radius. Plane field conditions are achieved by large diameter probes  $R > 10\delta$  when testing flat products or long coils of length  $L > 5\delta$  when testing pipe profiles. Real coils rarely meet these requirements, as they would have low sensitivity to defects. Using the standard depth calculated from the above equation makes it a test characteristic of the material.

Fig. 1 shows graphical dependence of the “standard” penetration depth calculated by equation (1) from frequency of eddy current field induced in the material. On the graph in the upper right corner, “ $mr$ ” indicates the relative magnetic permeability. The calculations were carried out for a material of an electrical conductance of 13% IACS.



**Fig. 1. Graphical dependence of a “standard” penetration depth from frequency of eddy current field induced in the material**

In order to increase the standard penetration depth in ferromagnetic steel products, as can be seen from equation (1) and the graph in fig.1, it is necessary that the relative magnetic permeability tends to unity. Carbon unalloyed steels, such as the carbon structural steel studied in this paper, have a relative magnetic permeability of about  $100 \div 200$  and an electrical conductance of about 13 % IACS. Reducing the relative magnetic permeability to unity during inspection is achieved by magnetizing the material to saturation. From the graph in fig.1, one can see that the differences in the standard depth of penetration is ten times for frequency  $f=10$  KHz. As frequency  $f$  increases, this difference decreases.

The effective penetration depth is determined depending on the standard penetration depth. The word “effective” means the depth of eddy current penetration, for which reliable inspection can be carried out depending on the test objectives.

When the goal is to determine the characteristic electrical conductance  $\sigma$  of the material then the effective depth of penetration is equal to three standard depths of penetration [8, 9]. According to the standard requirements, the inspection is considered reliable when the thickness of the tested material is less than an effective penetration depth.

When the purpose of the test is to determine a discontinuity located at a certain depth from the surface in the tested material, then the effective penetration depth is that, for which the discontinuity sought can be detected and sized. For this purpose, the test object must be inspectable. According to standard requirements, the test object is inspectable when the useful signal to noise ratio is 3:1. Under the condition that after the eddy current system has been adjusted, the noise on the screen during inspection is 10% FSH, and the maximum signal received during adjustment from a reference sample with an artificial surface discontinuity is 100% FSH, then the effective penetration depth must provide relative reduction of the eddy current density in the material up to 30%. The possibility to detect a discontinuity (sensitivity) depending on the tested object and the probe and operating characteristics (setting) used determine the effective depth of penetration for the inspection carried out.

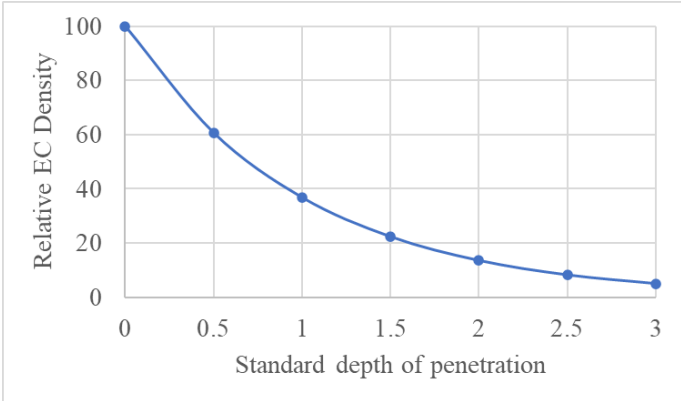
**2.2. Sensitivity to discontinuities (density of eddy currents)**

Sensitivity to defects depends on the eddy current density at the location of the discontinuity. Although eddy currents penetrate deeper than a standard depth of penetration, they decrease rapidly with the depth. At two standard penetration depths ( $2\delta$ ), the eddy current density has decreased to  $(1/e)^2$  or 13,5% of surface density. At three depths ( $3\delta$ ), the eddy current density is only to 5% of surface density. For thin plates or tube profiles, the current density drops less than the calculated from equation:

$$I_x = I_0 \cdot e^{-x/\delta} \tag{2}$$

where  $I_x$  is the absolute change of density of eddy currents at depth  $x$  in  $A/mm^2$ ,  $I_0$  – absolute value of the density of eddy currents induced in the surface of a test material in  $A/mm^2$ ,  $\delta$  – standard depth of penetration in mm.

In fig. 2, a plot is given for the relative density changes of eddy currents in % from the material surface depending on the standard depth of penetration  $\delta$ . The calculations were carried out according to equation (2) provided that the surface density of eddy currents  $I_0$  was assumed to be one.



**Fig.2 Relative density of eddy currents depending on the standard depth of penetration**

According to the requirement to cover effective depth of penetration for reliable inspection for discontinuities in a material and results of the plot in fig. 2 the effective depth of penetration can be determined as equal to about  $1.3\delta$ . The determination of effective depth of penetration by the graph given in fig. 2 is carried out to the relative changes in the density of eddy currents. For practical purposes it is possible to use this approximate approach.

In fact, the effective depth determining method sensitivity is established by the absolute value of the density of eddy currents in  $A/mm^2$ . With a reduction in the working frequency,  $f$ , of a contact probe of “pancake” type coil, the area of eddy currents induced in the surface of the test material increases. This results in spreading the same quantity of eddy currents to a bigger area of the material. Therefore, with decreasing working frequency  $f$ , decreases also the absolute value of eddy currents induced in the surface layer of the material.

### 3. Test object

The test object is a pipe profile of 2 m length, of dimensions 48x3.2 mm. This pipe profile was made by company Hus LTD – Lom. The material is ferromagnetic sheet profile of non-alloy structural steel S235JRH. The pipe profile is produced by automated induction welding with longitudinal seam. The profile manufactured meets the requirements of EN 10219-1.

Several artificial discontinuities, through hole type and notch type, have been fabricated in the pipe profile. The through hole is made using a drill of 2.2 mm diameter. The surface notches are made using small milling machine of 0.4 mm thickness. Photograph of the fabrication of surface notch is given in fig. 3.



Fig. 3 Fabrication of surface notch type discontinuity using small milling machine

Five artificial discontinuities are fabricated of the following features:

- through hole type of diameter 2.2 mm (fig.4a);
- surface notch type (longitudinal) of length 180 mm, width 0.7 mm and depth 0.5 mm (fig.4b);
- surface notch type (transverse) of length 35 mm, width 0.7 mm and depth 0.5 mm (fig.4c on the left of the photograph);
- surface notch type (transverse) of length 27 mm, width 0.5 mm and depth 0.3 mm (fig.4c on the right of the photograph);
- surface notch type (transverse) of length 35 mm, width 0.7 mm and depth 0.5 mm (fig.4d).

Dimensions of the fabricated discontinuities were measured by a technical measuring tool calliper of  $\pm 0.1$  mm uncertainty.

Parts of test object with the discontinuities fabricated are shown in fig. 4.

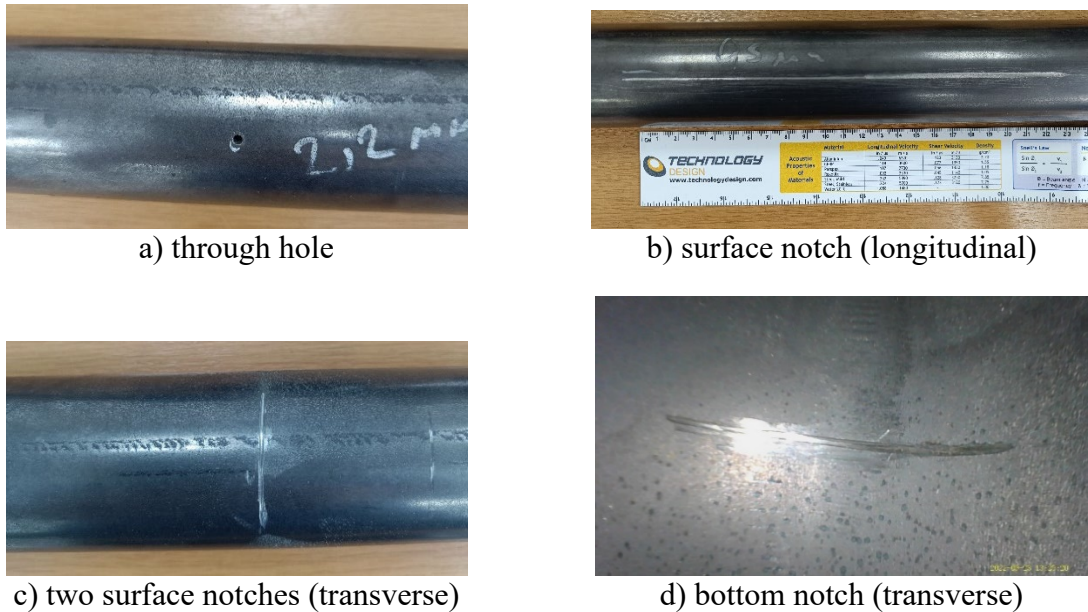


Fig. 4. Parts of test object with the discontinuities fabricated in it.

#### 4. Testing equipment

Eddy current unit OMNISCAN MX with ECA module to operate flexible eddy current array probe of model FBB-051-500-032 (reflection mode of operation) for testing pipes.

Eddy current unit is operated by built-in software. The test instrument is able to display collected data in three types of imaging: complex impedance plane, time from amplitude on X and Y и C-scans (view from the top).

The flexible eddy current array probe has 32 coils and 48 mm length. The coils are of “pancake” type and of 3 mm diameter. They are arranged in two rows linearly with shift between rows. The frequency range of the array probe is 80 KHz ÷ 3125 KHz. There is an encoder attached to the probe to localize the probe during testing. In absolute mode, the probe operates as follows: one coil generates eddy current, and two neighbour coils register it (reflection mode). Probe operation mechanism is given in fig.5.

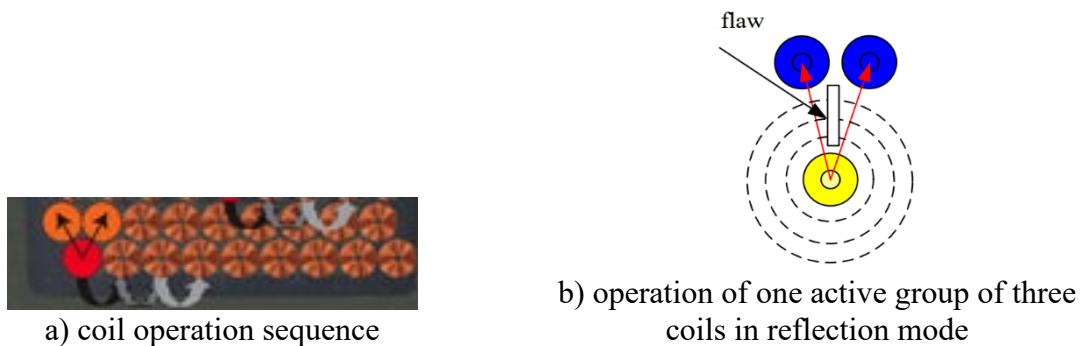


Fig. 5 Operation mechanism of one active group of three coils for flexible eddy current array probe FBB-051-500-032 by OLYMPUS (EVIDENT)

Fig. 5a shows diagram of operation sequence of an eddy current array probe FBB-051-500-032 with an active group of three coils. The operation principle of the active group of three coils is

given as diagram in fig.5b. The yellow coil generates magnetic field in red, this magnetic field induces eddy currents in test item indicated by black dashed line, the blue coils register the deviation of the eddy current induced in the material. In case of interruption of eddy currents, a deviation in the balanced signal is recorded. The deviation is maximum if the discontinuity interrupting eddy currents is parallel to the magnetic field and perpendicular to the eddy currents. For the first time this kind of eddy current array probe is developed and studied by a team with Vas. S. Cecco at Chalk River Nuclear Laboratories for internal tube inspection of steam generator tubes of part of Nuclear Power Plant in 1995 [7]. They also propose the mode of sequential excitation by three active coils, the one inducing eddy currents in material and the other two registering the eddy currents deviation as given in fig. 5b.

Photograph of a set of accessories for OD pipe eddy current inspection using flexible eddy current array probe FBB-051-500-032 is shown in fig. 6.



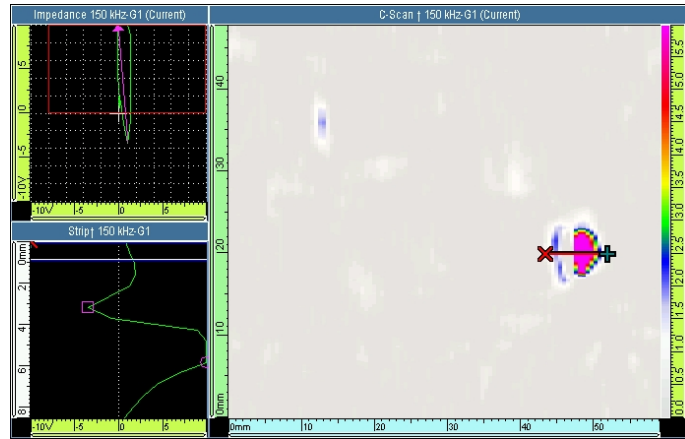
**Fig. 6 Set of accessories for OD pipe eddy current inspection using flexible eddy current array probe FBB-051-500-032**

## **5. Setting up the eddy current system**

Before testing, the instrument characteristics are set for acceptance level E4H according to the requirements of EN ISO 10893-2 [11].

The flexible probe is placed on a plastic contact body suitable for the pipe diameter. It is attached to the flexible probe by teflon adhesive tape. Position is selected at 50 % horizontally and at 50 % vertically for the balancing point. The signal phase and amplitude are normalized. Normalization is carried out for the difference in signal obtained from non-conductive coating 0.1 mm thick applied on tested surface compared to the signal from test surface without non-conductive coating. Signals of all active groups are normalized (equalized) for phase 90 ° and amplitude 10 V, with probe working frequency 150 KHz. The setting is carried out by applying a voltage of 1 V to the coil inducing eddy currents in the test object. The setting is checked by artificial discontinuity of type through hole of diameter 2.2 mm. Images of the instrument display showing the setup check performed are given in fig. 7.

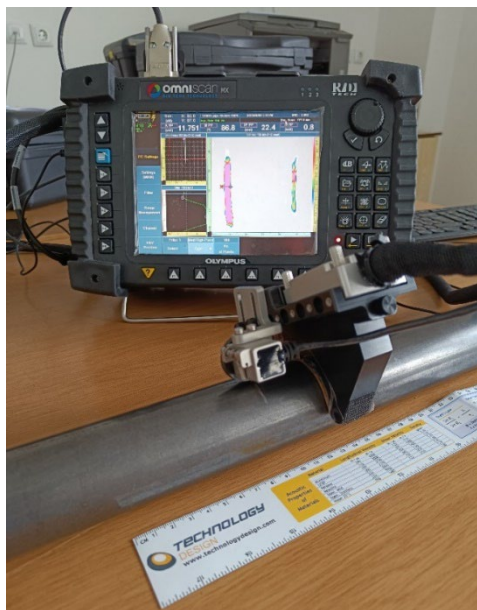
The C-scan in fig.7 illustrates the indication of through hole. Its amplitude is set up by vertical gain until 10 V FSH is reached, as seen from the image in the complex impedance plane on the left. Amplitude along the vertical peak-to-peak is 13 Vpp.



**Fig. 7. Images of the instrument display showing the setup check performed**

## 6. Testing

The pipe profile is tested using an eddy current probe FBB-051-500-032 operated by software built in the instrument. The testing is carried out in compliance with the requirements of standard EN 10219-1 (for determining the test method and acceptance level) and EN ISO 10893-2 (for testing technology). The probe and encoder are reset to a clean section, then scanning and data collection start. Data are collected and recorded in the instrument. During scanning the three types of images are displayed on the instrument screen. The collected information can be analysed at a later stage. The four discontinuities of type surface notch of different orientation relative to the probe and various position relative to probe contact surface (from the probe side and from the opposite side of the tested pipe) are tested. Photograph of performing testing of two transverse notches on the pipe surface is shown in fig. 8.

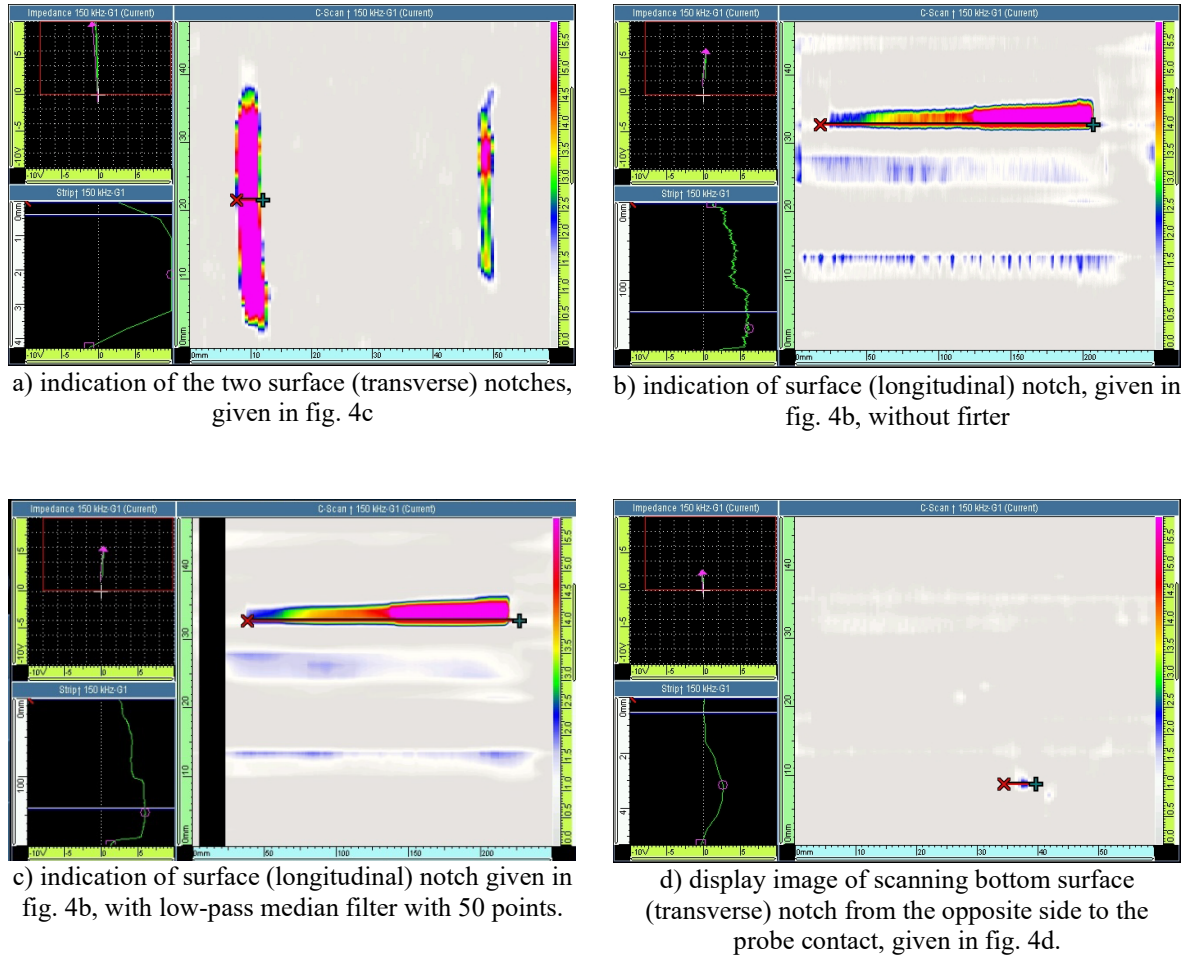


**Fig. 8 Photograph of performing testing**

On the instrument screen of the photograph in fig. 8, one can see the indications of both surface notches.

## 7. Results

The information collected during the scan is presented on the instrument screen in the three types of images. In fig. 9, a photograph is shown of the images of the information collected during scanning of the pipe in the section with notches.



**Fig. 9. Results of testings carried out on the eddy current instrument screen**

On the right of fig. 9, a C-scan is shown of the tests performed on the notched section. Along X-axis of C-scan the light blue colour indicates the position of the probe along the tube axis recorded by the encoder. Along Y axis, the light green colour indicates the position of the probe coils along the pipe circumference from 0 mm to 48 mm. Indications of discontinuities in the C-scan are presented in a colour code from 0 V to 6 V, with colours ranging from grey for 0 V to red-pink for 6 V. The amplitude in the complex impedance plane is determined as maximum value by the balancing point in V or as maximum value peak-to-peak of the received signal in  $V_{pp}$ .

On the left of fig. 9, images of the complex impedance plane are given at the top, and below are images of the amplitude along Y-axis in the complex impedance plane from the distance marked by the cursor on the C-scan display.

## 8. Analysis of results

The C-scan of fig. 9, clearly shows an indication of the presence of a discontinuity in the tested section of the pipe for all discontinuities except for the one made on the inner surface of the pipe. The indications marked by the cursor are linear. The dimensions reported on the images of the instrument screen are given in table 1, and the characteristics of the received (collected) signals are given in table 2. The depth size is not determined by the image on the instrument screen. The depth can be determined indirectly by comparing the amplitude of the signal from the discontinuity with the amplitude of a signal from a reference discontinuity of known depth.

**Table 1. Dimensions of indication and discontinuities in mm.**

Photo of discontinuity	Dimensions of discontinuity, mm			Dimensions of indication from the instrument display, mm		
	Length, mm	Width, mm	Depth, mm	Length, mm	Width, mm	Depth, mm
Fig.4b	180	0.7	0.5	178	3 ÷ 4	-
Fig.4c (on the left)	35	0.7	0.5	34	4	-
Fig. 4c (on the right)	27	0.3	0.5	26	3	-
Fig.4d	35	0.7	0.5	-	-	-

**Table 2. Characteristics of signals from indications received from the discontinuities**

Photo of discontinuity	Amplitude, V	Amplitude peak-to-peak, V <sub>pp</sub>	Phase peak-to-peak, pp
Fig.4b	13.5	11.3	94.5
Fig.4c (on the left)	17.5	15.7	86
Fig. 4c (on the right)	6.8	8.8	86
Fig.4d	-	-	-

The size of discontinuity determined from its indication on the instrument display images, given in table 1, shows a good coincidence with the indication results measured by a technical tool calliper.

The results in table 2 for amplitude of signal received from discontinuities of the same size (fig. 4b and fig. 4c on the left of the photograph) show that discontinuities oriented normal to the scanning direction are registered with a larger amplitude and better reliability compared to those oriented parallel to the scanning direction. The difference in the signal amplitude of the notch type discontinuity with the same width and depth and various orientation with respect to the scanning direction is about 4 V.

The tables show that the discontinuity of 0.5 mm width and 0.3 mm depth is reliably detected. The bottom discontinuity cannot be detected under the current inspection conditions. It is required to reduce the operating frequency to about 10-20 KHz and magnetize the material to saturation during the inspection.

## Conclusion

The test technology used reliably detects surface discontinuities imitating lack of fusion of a width of about 0.5 mm and a depth of 0.3 mm in the ferromagnetic pipe profile tested to acceptance level E4H according to the requirements of EN ISO 10893-2.

The sensitivity to the discontinuities detected increases when their length is oriented normal to the direction of magnetic field created by the coil inducing eddy currents in material part of an active probe FBB-051-500-032 group in the coil connection mode – reflection 2;

The sensitivity to discontinuities decreases with increasing depth. And for the technology used in this study with an operating frequency of 150 KHz it is about 0.1 mm and 1 mm with magnetization to saturation during the test.

In order to increase the depth of inspection for discontinuities in the tested pipe profile to its thickness of 3.2 mm, it is recommended to use lower frequencies in range of 10 ÷ 20 KHz and magnetization to saturation during the test.

### **Acknowledgments:**

This work has been accomplished with the financial support by the Grant No BG05M2OP001-1.002-0011-C02 financed by the Science and Education for Smart Growth Operational Program (2014-2020) and co-financed by the European Union through the European structural and Investment funds.

### **References**

1. Genov B., NDT assessment model for Missile Motors., ISSN 2603- 4018, International Journal NDT Days, 2018, Vol. 1, Issue 4 (2018), pp. 484-493, BGSNDT Publishing, 2018., e-Journal NDT Days (<http://www.bg-s-ndt.org/journal>), 2018., e-Journal & Exhibition of Non-destructive Testing (<http://www.ndt.net>), 2018
2. Genov B., Criteria for selection of NDT in ammunition life cycle., ISSN 2603- 4018, International Journal NDT Days, 2018, Vol. 1, Issue 4 (2018), pp. 494-503, BGSNDT Publishing, 2018., e-Journal NDT Days (<http://www.bg-s-ndt.org/journal>), 2018., e-Journal & Exhibition of Non destructive Testing (<http://www.ndt.net>), 2018
3. Mirchev Y.N., Chukachev P.H., Mihovski M.M., Yanev P.A., Automatic systems for ultrasonic inspection of pipelines., ISSN 2603- 4018, International Journal NDT Days, 2018, Vol. 1, Issue 1 (2018), pp. 27-37, BGSNDT Publishing, 2018., e-Journal NDT Days (<http://www.bg-s-ndt.org/journal>), 2018., e-Journal & Exhibition of Non-destructive Testing (<http://www.ndt.net>), 2018
4. Mottl, Z.: The quantitative relations between true and standard depth of penetration for air-cored probe coils in eddy current testing. NDT International, 23 (1990) No.1, pp. 11-18;
5. Dodd, C.V.; Deeds, W.E.: Analytical solutions to eddy-current probe-coil problems. Journal of Applied Physics, 39 (1968) No. 6, pp. 2829-2838;
6. Uchanin V.; Mook G.; Stepinski T.: The investigation of deep penetrating high resolution EC probes for subsurface flaw detection and sizing, 8-th Europ. Conf. for NDT, Barcelona. 2002 (see also: [www.ndt.net](http://www.ndt.net). Internet Journal NDTnet, 8 (2003) 2;
7. Cecco V.S., S.P. Sullivan, J.R. Carter, L.S. Obrutsky, Lecture Material of “Innovations in Eddy Current Testing”, NDT Development Branch of AECL, 1995;
8. EN ISO 21968. Non-magnetic metallic coatings on metallic and non-metallic basis materials — Measurement of coating thickness — Phase-sensitive eddy current method;
9. EN ISO 2360. Non-conductive coatings on non-magnetic electrically conductive basis materials – Measurement of coating thickness – Amplitude-sensitive eddy current method;
10. EN 10219-1. Cold formed welded structural hollow sections of non-alloy and fine grain steels – Part 1: Technical delivery conditions;
11. EN ISO 10893-2. Non-destructive testing of steel tubes — Part 2: Automated eddy current testing of seamless and welded (except submerged arc-welded) steel tubes for the detection of imperfections.



## Technological Regulation for Contriving of Experimental Samples for Mechanical Investigations

Lyuben LAKOV, Bojidar JIVOV\*, Gergana MUTAFCHIEVA,  
Gabriel PEEV, Dimo MIHAJLOV

Bulgarian Academy of Sciences, Institute of Metal Science, Equipment and Technologies with Hydro- and Aerodynamics Centre “Acad. A. Balevski”,  
67, “ShipchenskiProhod” Blvd, 1574 Sofia, Bulgaria,  
e-mail: [b\\_jiv@abv.bg](mailto:b_jiv@abv.bg)

### Abstract

A set of innovative molding matrices has been prepared, tailored to the specifics of a developed technological approach for obtaining composite materials based on inorganic binders and foam silicate aggregates. In laboratory conditions, experimental samples were obtained by using two different functional modes of use of the prepared mold equipment. The prepared series of test bodies meet the requirements for performing standard mechanical tests and investigating the thermal conductivity coefficient. The structure of the obtained various modifications of composite materials and the role of individual technological factors in the formation of the operational characteristics of the samples were analyzed.

**Keywords:** molding matrices, composite materials, inorganic binders, mechanical testing

## Технологичен регламент за изготвяне на експериментални образци за механични изследвания

Любен ЛАКОВ, Божидар ЖИВОВ, Гергана МУТАФЧИЕВА,  
Габриел ПЕЕВ, Димо МИХАЙЛОВ

### Увод

Ежедневното генериране на разнообразни отпадъчни материали (от производствен и битов произход) неизбежно предизвиква редица организационни, инфраструктурни и екологични проблеми [1-4], свързани с тяхното ефективно събиране, регулярно транспортиране и безопасно и дълготрайно депониране. В този аспект значителна опасност представляват отпадъчните продукти [1,2] практически неразградими в естествена среда за продължителен период. За преодоляване на някои от съществуващите проблеми през последните десетилетия се наблюдава силно изразена тенденция за развитие на екологични технологии за пълноценно оползотворяване на отпадъчни продукти в ролята на производствени суровини [3,5-9]. Разработени са ефективни промишлени методи за получаване на разнообразни пеностъклени продукти чрез рециклиране на отпадъчни стъкловидни материали (предимно силикатно стъкло) чрез прилагане на термично разпенване в присъствието на пенообразуващи агенти [10-14]. Голяма част от получените изделия намират приложение предимно за термична изолация на сгради [11,12] и различни съоръжения и инсталации.

В лабораторни условия са разработени различни модификации на иновативен незапалим, негорим, водоустойчив, дълготраен композитен материали на базата на

гранулирано пеностъкло със затворена клетъчна структура и неорганични хидравлични свързващи вещества (Portlandcement) [15-18]. Полученият композит съчетава основните характеристики на отделните компоненти и е потенциално приложим за изготвяне на различни топло- и звукоизолационни изделия (плоскости, плочи, панели, блокове, профили и други).

Поради съществуващите в съвременното строителство норми за енергийна ефективност и безопасност при възникнали пожари съществен интерес представлява употребата на строителни материали с адекватни експлоатационни показатели [19,20]. В този аспект като обоснован методологичен подход се разглежда по-нататъшното модифициране [21] на разработения композит, съобразно актуалните изисквания към материалите приложими за изолация на зоните около врати и прозорци и строително-техническите правила и норми за осигуряване на безопасност при пожар. За комплексното развитие на продукта са анализирани редица експериментални данни от различни изследователски области [22-33]. Основен етап от планираната изследователска дейност представлява провеждането на механични изпитвания и определяне на коефициента на топлопроводност на серия експериментални композитни образци (с различна структура), получени от незапалими и негорими силикатни материали.

В хода на извършените лабораторни изследвания възникна необходимост от употреба на формова екипировка, напълно съобразена със спецификата на разработения технологичен подход за изготвяне на композитни образци. Съществуващите отливни форми (метални, пластмасови) за изготвяне на стандартни пробни тела, предлагани от дистрибуторите на лабораторно оборудване, са оказали недостатъчно подходящи за изготвяне на експериментални образци от някои от модификациите на композитния материал.

Основна цел на настоящата публикация е представянето на техническите характеристики и функционалното приложение на проектирани и изготвени иновативни матрици, максимално адаптирани към технологичните изисквания на разработката. Разгледани са възможностите за формоване на серия комозитни пробни тела (с различна структура), необходими за провеждане на стандартни изпитания в лабораторни условия.

## **Експериментална методика**

Размерите на подготвените отливни форми са съобразени със съществуващите стандарти за провеждане на необходимите изпитания и предявените изисквания от различни акредитирани лаборатории, специализирани за изследване на строителните материали. Изготвени са лабораторни матрици за формоване на пробни тела предвидени за провеждане на основни стандартни механични изпитания:

- изпитване на якост на натиск на пробни тела (кубчета) с размери (с дължина на ръба) 100/100/100 mm, БДС EN 12390-3:2019;
- определяне якост на опън при огъване на пробни тела (призми) с размери 100/100/400 mm, БДС EN 12390-5:2019.

Същевременно е проектирана и изготвена матрица за формоване на пробни тела (плоча) с размери 250/250/50 mm, приложими за определяне на лабораторни условия на коефициента на топлопроводност (съгласно БДС EN 12667) на изследваните композитни образци.

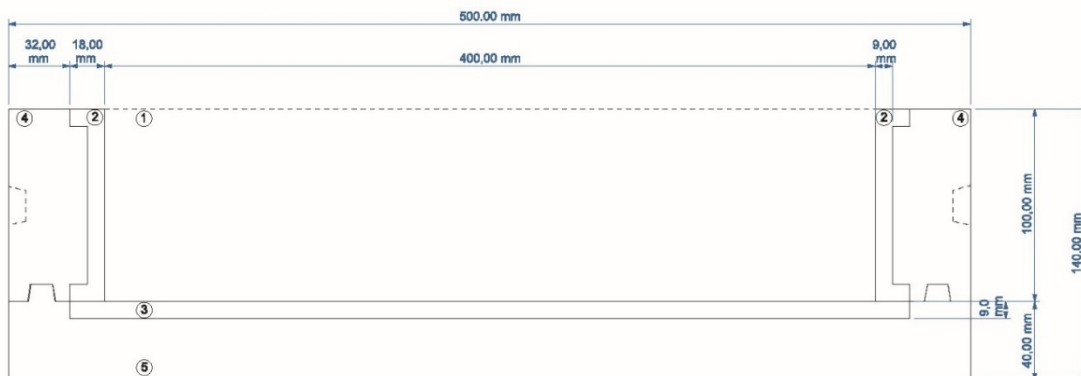
Формовата екипировка за различните видове образци включва изработка на модел и гипсов калъп със силиконова вложка. Отливните форми могат да се разделят на 2 гипсови черупки със силиконови вложки и 2 взаимнозаменяеми гипсови капака със силиконови вложки (фиг. 1). Всяка вложка в двата си края завършва с обтегачи, които я фиксират към гипсовата част и не позволяват да се деформира в процесът на формоване.

Силиконовите вложки от гипсовите черупки оформят страните на експерименталния образец, докато тази на капача образува долната част на изделието (фиг. 1 а). Дъната с прилежащите вложки се различават по това, че в единия комплект е заложен отцеждащия механизъм. Първият капак представлява плътни основа и вложка (фиг. 1 б), докато втория има отливен отвор със заложено в силиконовата вложка сито (фиг. 1 в). Вградено е антикорозионно сито с размер на отворите от 10 mm, по-малък от използвания зърнометричен състав на гранулите.

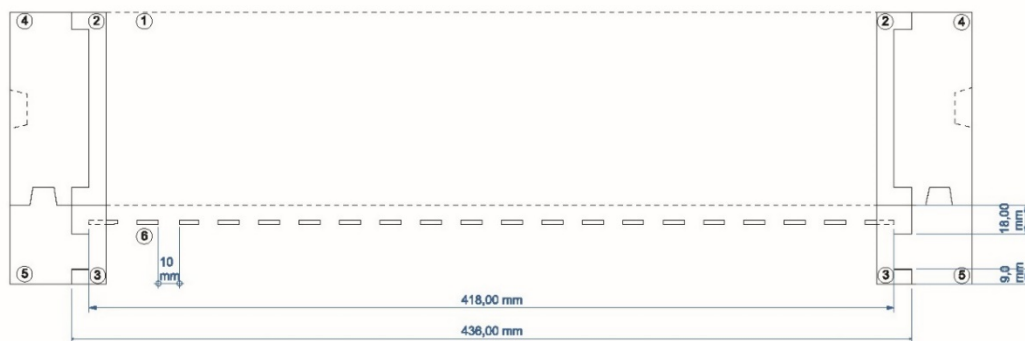
При изготвяне на отделните серии композитни пробни тела са използвани необходимите суровини, реактиви, технологични добавки и лабораторно оборудване: прецизна везна “KERN” PCB 200-2, стандартна везна до 10 kg, порцеланова топкова мелница с работен обем 50 L (скорост на въртене около 260 rev/min), ахатов хаван, комплект стандартни сита, перфорирана шпатула, лабораторна сушилня “Astel”, гранулиращо съоръжение, програмируема муфелна пещ “LM-312.11” (VebElectrobadFrankenhausen), програмируема лабораторна пещ тип „Мида“ с поддръжка на хомогенно температурно поле и полезен обем на работната зона 900x600x250 mm, отпадъчно силикатно стъкло, пенообразуващ агент ( $C_3H_8O_3$  или  $CaCO_3$ ), натриево „водно стъкло“, портланд цимент (СЕМ I 42.5 N, бял СЕМ I 52.5 N или СЕМ I 52.5 R) и др. Като допълнителни компоненти в различни пропорции при част от експерименталните серии са въведени експандиран перлит (фракция до 3 mm), активиран зеолит (клиноптилолит, фракция под 63  $\mu m$ ), армиращи фибри и др.



1 а



1 б



1 в

**Фиг. 1.** Отливна форма за изработка на композитен образец за изпитване якост на опън при огъване със следните компоненти: 1 – формообразуващо пространство, 2 – странична силиконова вложка, 3 – дънна силиконова вложка, 4 – гипсова черупка, 5 – гипсов капак, 6 – вградено в силиконовата вложка сито, 7 – силиконови обтегачи. Фиг.1 а–изглед отгоре. Фиг. 1 б – разрез с плътен капак. Фиг. 1 в – разрез с отливен капак.

## Резултати и дискусия

За изготвяне на серия експериментални образци са използвани различни фракции пеносиликатни гранули с клетъчна структура, получени при термично разпенване (до 900°C) на първичен гранулат, изготвен от прахообразно отпадъчно стъкло, разпенващ агент ( $C_3H_8O_3$  или  $CaCO_3$ ) и пластификатор.

Получени са серии пробни тела с композитна структура чрез прилагане на лабораторна методика предвиждаща няколко основни технологични етапи: подготовка на циментови разтвори (с различно водоциментно отношение В/Ц -w/c ratio), въвеждане на пеногранули и допълнителни компоненти (при някои серии състави), хомогенизация на сместа, наливане на получената маса в кофражните матрици, вибрационна обработка (при някои серии състави), технологичен престой (до 48 h), декофриране на заготовките от кофражните форми, допълнителна дообработка при необходимост и т.н.

Изготвеният набор лабораторни матрици позволява формоването на стандартни пробни тела чрез прилагане на два различни технологични режима на приложение.

### *Първи технологичен подход*

Основна специфика на този технологичен подход представлява отстраняването на част от циментовия разтвор чрез частично или пълно свободно оттичане през решетъчната основа на матриците. Това осигурява ефективен технологичен контрол на количеството на течната фаза в системата и обемната плътност на крайните продукти. Като съществено технологично изискване се разглежда пълното омокряне на пеносиликатните агрегати в подготвения циментов разтвор, което благоприятства затварянето на съществуващи повърхностни пори и гарантира наличието на повърхностен слой от свързващо вещество в зоните на непосредствен контакт на прилежащи гранули при формоване на образците.

Използването на водоциментно отношение В/Ц (w/c ratio) със стойности от около 0.6 до 0.8) позволява реализиране на технологичните възможности на методиката и изготвяне на продукти с относително ниска маса. Основна структурна специфика на получените образци представлява наличието на директен контакт между отделните

пеносиликатни агрегати и формиране на кухини между зоните на съприкосновение на гранулите, особено при оттичане на голяма част от циментовия разтвор. Същевременно поради пониженото съдържание на свързващо вещество получените материали в голяма част от случаите се характеризират с по-ниски якостни показатели. Този ефект частично може да бъде намален чрез употреба на цименти с високи якостни характеристики (например СЕМ I 52.5 R), въвеждане на различни пластифициращи технологични добавки, модификатори и други.

При някои от разработените композитни модификации получени чрез употребата предимно на относително едри фракции пеносиликатни гранули (фиг. 2) се наблюдава наличие на различни по обем частично свързани свободни пространства, формиращи между зоните на контакт на съседни агрегати в обема на образците. Поради това при изготвяне на крайните продукти се предвижда импрегниране на образците с разтвори на неорганични свързващи вещества, наситени с негорими топлоизолационни пълнители (фракция до няколко mm) и/или допълнително нанасяне на повърхностни пожароустойчиви функционални покрития. Използването на две фракции гранулирано пеностъкло с оптимално съотношение на радиусите на гранулите, позволява изготвяне на образци с относително компактна структура, при която по-малките агрегати в значителна степен заемат свободните пространства, образувани от по-едрата фракция.



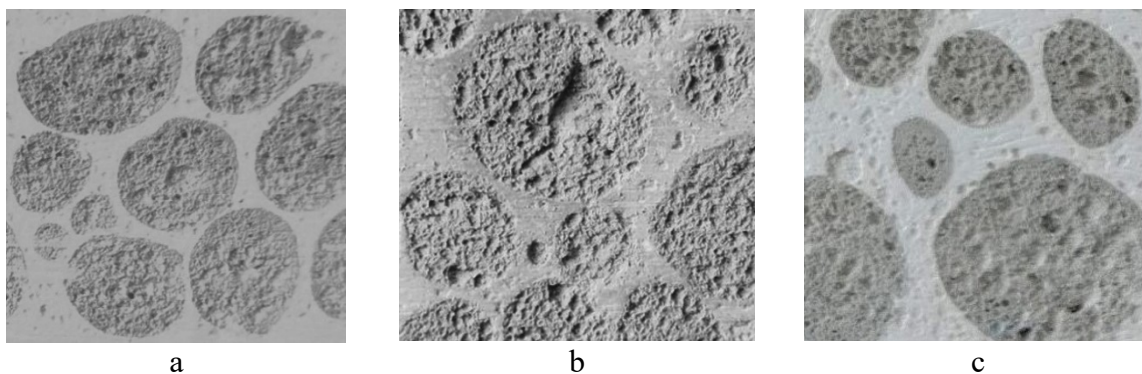
**Фиг. 2.** Структура на експериментален образец (фрагмент), получен чрез прилагане на частично свободно оттичане на течната фаза.

За различни категории продукти за които не съществуват специални изисквания за високи якостни показатели, а първостепенна функционална характеристика представлява наличието на определен комплекс от експлоатационни показатели (дълготрайност, топлоизолационни свойства, относително ниска маса и др.) разработеният материал позволява изготвянето на разнообразни модификации адаптирани към конкретно приложение.

### ***Втори технологичен подход***

Изготвянето на експериментални образци без допълнително отделяне на част от циментовия разтвор се осъществява чрез използване на капак (позициониран в основата на формата), възпрепятстващ свободното оттичане. Изготвените образци представляват композитни материали, получени на базата на портланд цимент и гранулирано пеностъкло (в ролята на нестандартен лек добавъчен материал) и могат да се разглеждат като алтернатива на някои типове класически топлоизолационни леки бетони (lightweight concrete), получени с участието на традиционни порести пълнители. При съпоставка на възможностите на първия лабораторен подход приложеният втори технологичен метод позволява получаването на относително масивни материали с повишени механични

показатели, но с по-висока обемна плътност и по-висока маса. При анализа на подготвените лабораторни разрезни на изготвените пробни тела са констатирани предимно обособени зони с концентрация на пенстъклени гранули (фиг. 3), без директен контакт между отделните агрегат. Същевременно при някои от експерименталните образци регистрирано е наличието на отделни локални области, формирани предимно от циментова фаза. При изготвяне на различни серии пробни тела чрез настоящия технологичен подход е използвано водоциментно отношение В/Ц (w/c ratio) в интервала от 0.4 до 0.5.



**Фиг. 3. Изготвени разрезни (фрагменти) на различни експериментални композитни образци, получени без свободно оттичане на циментовия разтвор.**

Основни технологични насоки за получаване на образци с относително равномерна структура представляват прилагането на по-интензивна хомогенизация на изходната смес, използване на състави с подходящи пропорции между количеството на циментовата маса и гранулираното пеностъкло, употребата на фракции пеногранули с оптимално съотношение на радиусите агрегатите.

## **Изводи**

Изготвен е набор от иновативни отливни форми (за формоване на стандартни пробни тела), съобразени с разработена технология за получаване на композитни материали на базата на гранулирано пеностъкло и неорганични хидравлични сварващи вещества. Функционалната употреба на матриците предвижда възможност за прилагане на два различни технологични подхода: чрез отстраняване (частично или пълно) на свободната течна фаза чрез оттичане или без допълнително отделяне на използвания циментов разтвор.

Получените пробни тела са приложими за провеждане на стандартни лабораторни изпитвания за якост на натиск, определяне якост на опън при огъване и изследване на коефициента на топлопроводност.

Извършени са съпоставка и анализ на структурата и основните характеристики на получените образци чрез двата лабораторни подхода и технологичните възможности за изготвяне на разнообразни композитни модификации, съобразени конкретни функционални изисквания.

Същевременно представената иновативна формова екипировка е приложима за изготвяне на експериментални образци от други материали чрез контролирано частично отстраняване на течната фаза (чрез оттичане) или за формоване на образци без технологична необходимост от абсорбиране от формовъчните калпи на част от водосъдържанието на отливните маси.

## Благодарности

Авторите изказват своята благодарност на Националния иновационен фонд и Изпълнителната агенция за насърчаване на малките и средните предприятия към Министерството на икономиката на Република България за финансиране на научно-приложен проект / договор № 13 ИФ-02-21/12.12.2022 г. между възложител ИАНМСП и изпълнители – бенефициент „МАГ“ ООД с партньор ИМСТЦХА-БАН „Акад. А. БалеВСки“.

## Литература:

1. Giusti L., “A review of waste management practices and their impact on human health”, *Waste Management*, 29(8), 2009, pp. 2227-2239.
2. Basu R., “Solid Waste Management-A Model Study”, *SIES Journal of Management*, 6, 2009, pp. 20-24.
3. Demirbas A., “Waste management, waste resource facilities and waste conversion processes”, *Energy Conversion & Management*, 52(2), 2011, pp. 1280-1287.
4. Amasuomo E., J. Baird, “The Concept of Waste and Waste Management”, *Journal of Management and Sustainability*; Vol. 6, No. 4; 2016, pp. 88-96.
5. Velenturf A. P. M., P. Purnell, “Resource Recovery from Waste: Restoring the Balance between Resource Scarcity and Waste Overload”, *Sustainability*, 2017, 9, 1603, pp. 1-17.
6. Orlik-Koźdoń B., “Assessment of the application efficiency of recycling materials in thermal insulations”, *Construction and Building Materials*, Vol. 156, 2017, pp. 476-485.
7. Degli Antoni G., G. Vittucci Marzetti, “Recycling and waste generation: an estimate of the source reduction effect of recycling programs”, *Ecol. Econ.*, 161, 2019, pp. 321–329.
8. Trinca A., V. Segneri, T. Mpouras, N. Libardi, G. Vilardi, “Recovery of Solid Waste in Industrial and Environmental Processes”, *Energies*, 2022, 15, 7418, pp. 1-5.
9. Medici F., “Recovery of Waste Materials: Technological Research and Industrial Scale-Up”, *Materials*, 2022, 15, 685, pp. 1-3
10. Chorbov I., K. Toncheva, L. Lakov, “Device for obtaining foam glass granules”, Patent № 66666/06.06.2012. Status-Valid, Place of application Bulgaria.
11. Lakov L., K. Toncheva, A. Staneva, T. Simeonova, Z. Ilcheva, “Composition, synthesis and properties of insulation foam glass obtained from packing glass waste”, *Journal University of Chemical Technology and Metallurgy* 48, 2, 2013, pp. 125–129.
12. Marinov M., L. Lakov, K. Toncheva, “Granulated foam glass. Production. Physical and mechanical characteristics”, *Proceedings of the XIII Scientific congress on machines, technologies and materials 2016*, 14-17 September, 2016, Varna, Bulgaria, Part II, 2016, pp. 56-58.
13. Lakov L., K. Toncheva, “Device for obtaining foam glass”, Patent № 66903 B1, 2019, Status – Valid, Place of application Bulgaria.
14. Chorbov I., L. Lakov, K. Toncheva, L. Drenchev, N. Guo, H. Shi, “Device for obtaining a continuous plane of foamed composite material”, Patent application № BG/P/2020/113248 dated 21.10.2020, Status – in examination, Place of application Bulgaria.
15. Lakov L., B. Jivov, M. Aleksandrova, Y. Ivanova, K. Toncheva, “An innovative composite material based on sintered glass foam granules”, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 53, 6, 2018, pp. 1081-1086.
16. Lakov L., B. Jivov, Y. Ivanova, S. Yordanov, M. Marinov, S. Rafailov, “Composite Materials Obtained from Foamed Silicate Products”, *International Journal “NDT Days”*, Volume II, Issue 2, Year 2019, pp. 188-194.
17. Lakov L., L. Drenchev, D. Nazarski, “Composite thermal insulation material”, Patent № 66960 B1, 2019, Status-valid, Place of application Bulgaria.
18. Lakov L., B. Jivov, Y. Ivanova, S. Yordanov, K. Toncheva, “Alternative possibilities for application of foamed silicate materials”, *International Scientific Journal "Machines. Technologies. Materials"* Issue 1/2021, pp. 25-27.

19. Schiavoni S., F.D'Alessandro, F. Bianchi, F.Asdrubali, "Insulation materials for the building sector: A review and comparative analysis", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 62, 2016, pp. 988-1011.
20. Aditya L., T. M. I. Mahlia, B. Rismanchi, H. M. Ng, M. H. Hasan, H. S. C. Metselaar, O. Muraza, H. B. Aditya, "A review on insulation materials for energy conservation in buildings", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 73, 2017, pp. 1352-1365.
21. Lakov L., B. Jivov, M. Aleksandrova, S. Yordanov, K. Toncheva, "Heat-insulating lightweight concretes and composite materials on the basis of inorganic binders with application in construction", *International Scientific Journal INDUSTRY 4.0*, Year VIII, Issue 2, 2023, pp. 47-51.
22. Telle J. R., N. A. Pearlstine, "Amorphous Materials: Research, Technology and Applications", Nova Science, 2009, pp. 1-335.
23. Dehghannasiri R., D. Xue, P. V. Balachandran, M. R. Yousefi, L. A. Dalton, T. Lookman, Dougherty E. R., "Optimal experimental design for materials discovery". *Comput. Mater. Sci.* 129, 2017, pp. 311–322.
24. Yordanov S. I., A. D. Bachvarova-Nedelcheva, R. S. Iordanova, I. D. Stambolova, "Sol-gel Synthesis and Properties of Sm Modified TiO<sub>2</sub> Nanopowders", *Bulgarian Chemical Communications* 50, 2018, pp. 42-48.
25. Bachvarova-Nedelcheva A., S. Yordanov, R. Iordanova, I. Stambolova, "Comparative Study of Sol-Gel Derived Pure and Nd-doped TiO<sub>2</sub> Nanopowders", *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 53(6), 2018, pp. 1167-1172.
26. Frigione M., J. L. Barroso de Aguiar, "Innovative Materials for Construction", *Materials* 2020, 13, 5448.
27. Petkov V., M. Aleksandrova, V. Blaskov, "Deposition of ZrO<sub>2</sub> thin films obtained by sol-gel method on monolithic composite with layered structure of Nb<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/Al", *Int. Scientific Journal "Machines. Technologies. Materials"*, Year XVI, Issue 2/2022, pp. 58-61.
28. Aleksandrova M. M., V. Petkov, V. P. Korzhov, I. S. Zheltyakova. "Study the influence of immersion in the synthesis of thin layers on a composite substrate". *International scientific journal INDUSTRY 4.0*, VII, 6, Scientific technical union of mechanical engineering "INDUSTRY 4.0" Bulgaria, 2022, pp. 226-228.
29. Petkov V., M. Aleksandrova, V. Petkov, D. Teodosiev, A. Bouzekova-Penkova, "Investigation of the glassy carbon coating deposited on the titanium alloys, microstructure and mechanical properties", *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, Vol. 52, No 4, 2022, pp. 381-392.
30. Liu B., H. Zhou, H. Meng, G. Pan, D. Li, "Fresh properties, rheological behavior and structural evolution of cement pastes optimized using highly dispersed in situ controllably grown Nano-SiO<sub>2</sub>", *Cement and Concrete Composites* 135, 2023, 104828.
31. Zhang Z., Z. Li, J. He, X. Shi, "High-strength engineered cementitious composites with nanosilica incorporated: Mechanical performance and autogenous self-healing behavior", *Cement and Concrete Composites* 135, 2023, 104837.
32. Zhong H., M. Zhang, "Engineered geopolymercomposites: A state-of-the-art review", *Cement and Concrete Composites* 135, 2023, 104850.



## Aging Assessment of the Subsea Gas Pipeline

Diyan NIKOLOV

Technical University of Varna, Varna, Bulgaria  
e-mail: [nikolov.dian@gmail.com](mailto:nikolov.dian@gmail.com)

### Abstract

In this paper is presented experimental and analytical methods of aging assessment of the subsea gas pipelines. The approach used is based on the fitness in service technology with non-destructive testing. Applying the calculations, the operators of the subsea assets can evaluate the technical condition of old subsea pipelines and structures. Assessing the anticorrosion system by special underwater devices, measures can be taken for the extending the protection time and evaluating the current condition of the protection system. In addition to that by using mathematical equation, can be received data for the current tensile strength and steel plasticity, and how long the assets can be used and with what physical parameters, as a pressure, temperature or dynamic loads.

**Keywords:** Aging assessment of the subsea gas pipeline, current condition assessment

## Оценка на експлоатационната надеждност на подводни морски газопроводи

Диян НИКОЛОВ

### 1. Увод

Все по-често на дневен ред пред ползвателите на тръбопроводни системи, положени на морското дъно, се поставя въпросът за техния остатъчен експлоатационен ресурс. Предвид факта, че повечето от тръбопроводите в Северно море са положени през 80те години на XX век, много от тях дори не отговарят на съвременните модерни изисквания за безопасност. Необходимо е разработването на физически методи за безразрушителен контрол по време на експлоатация, както и разработка на математически методи за оценка. Над 90% от подводните тръбопроводи са на възраст над 20 години.

По време на експлоатацията и при стриктно следване на план за мониторинг, много от параметрите, заложили предварително в проекта, могат да бъдат заменени с реални данни и проекто-животът да бъде преизчислен. Такива данни биха могли да бъдат степента на деградация на пасивната антикорозионна защита, затежнителни покрития, антикорозионни покрития и други. Експлоатационният ресурс може да бъде както увеличаван, така и намаляван.

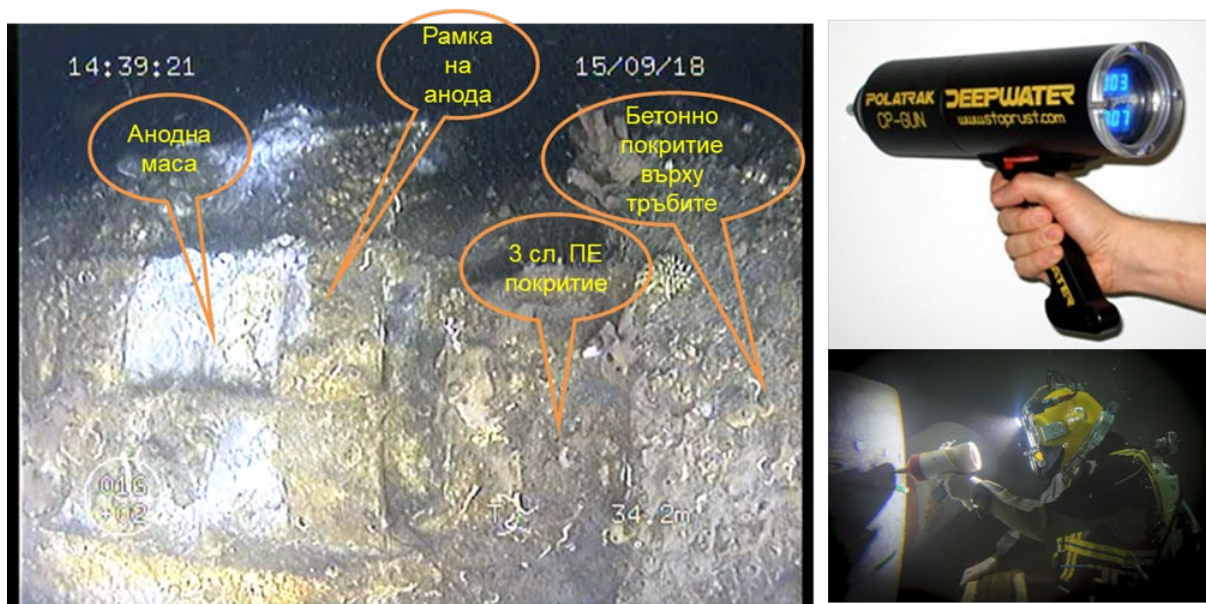
### 2. Оценка на остатъчния ресурс на подводни морски газопроводи по резултати на системата за пасивна антикорозионна защита

Проектирането на защитната катодна система трябва да удовлетворява следните два критерия:

- Системата трябва да има възможност да доставя максималния изискуем ток с цел да се защитават свързващите изометрии и тръбопроводът, когато и да възникне този максимум по време на експлоатационния срок, за който е проектирана системата. Това именно е изискването за осигуряването на необходимия ток.
- Системата трябва да има значителен обем от материал (под формата на консуматив), който да бъде в състояние да осигурява този ток през целия проекто-живот. Това именно е изискуемата маса на анодите, защитаващи тръбопровода и изометриите за свързката му.

Калкулациите, определящи оптималните размери, тегло, количество и разстояния между анодите, с цел удовлетворяване на катодната защита на металните тръбопроводи и съпътстващите ги изометрии, в повечето случаи се правят чрез използване на компютърни програми. Това анодно оразмеряване всъщност се свежда до пресмятане на площта, масата на анодите и разстоянията между тях.

Процесът по проектиране на система за електрохимична защита ангажира пресмятането на необходимия ток за три главни етапа от живота на конструкцията – начален, работен и краен. Различни фактори оказват влияние за формиране на стойностите на необходимия ток. Температура, турбулентност, съпротивление, ниво на хлорините в развора и дълбочина са едни от най-главните фактори, които оказват съществено влияние върху изискуемия ток за поляризацията и неговото поддържане през целия проектен живот на конструкциите. Влиянието на тези важни фактори се изяснява чрез калкулации, таблици, графики и други.



**Фигура 1. Фактическо състояние на анод защитаващ тръбопровод след 17 години експлоатация, както и уред за измерване на анодния потенциал.**

### ***Исискуем ток***

За тръбопроводи с антикорозионно покритие – например епоксидни, ПЕ или ППР, е необходимо най-високите стойности на тока да се емитира на края на проектния живот, поради простата причина, че към края се предполага покритията да са най-компрометирани в сравнение с началото на експлоатацията.

В тази връзка, за да се осигури адекватна защита, осигурявана през целия проектно-живот, токът, генериран за катодна защита, се изчислява по формулата:

$$I_f = A \cdot B_f \cdot J_f$$

където:

$I_f$  [A] – токът, необходим за защита на тръбопровода на края на проектния му живот;

$B_f$  – фактор на загуби на изолационното покритие на края на проектния живот;

$J_f$  [A/m<sup>2</sup>] – крайно значение на плътността на тока на тръбопровод без покритие на края на проектния живот;

$A$  [m<sup>2</sup>] – площ на тръбопровода, която се защитава (външната площ).

Тази площ се изчислява по формулата:

$$A = \pi \cdot D_o \cdot L_p$$

където:

$D_o$  [m] – външният диаметър на тръбата;

$L_p$  [m] – дължина на тръбопроводът (или частта от него).

### **Необходимата маса на анодния материал.**

Цялото количество на анодната маса, необходимо за да се осигури катодната защита през целия проектен живот, се изчислява по формула, в която участва стойността на тока  $I_m$ , необходим за целия тръбопровод:

$$W = \frac{I_m \cdot Y \cdot 8760}{u \cdot E}$$

където:

$I_m = A \cdot B_m \cdot J_m$ ;

$A$  [m<sup>2</sup>] – площ на тръбопровода, която се защитава (външната площ);

$Y$  [години] – проектен живот;

$u$  – утилизационен фактор  $u=0,8$ ;

$E$  [Ah/kg] – темп на износване на анодния материал;

$B_m$  – степен на повреда на изолационното покритие по време на работния етап;

$J_m$  [A/m<sup>2</sup>] – плътност на тока през работния етап за непокрита с изолационен материал тръба;

$\varepsilon$  [Ah/kg] – ефективност на анодния материал; (Al – 2000÷2500 Ah/kg, Zn – 700÷750 Ah/kg).

### **Брой на анодите.**

За интервала, през който анодите се монтират ( $S_m$ ) по протежението на газопровода, цялата бройка на анодите ( $N$ ), необходима да покрие тръбопровода през целия му живот се намира чрез формулата:

$$N = \frac{L_p}{S_m}$$

където:  $L_p$  [m] – дължината на тръбопровода.

Масата на всеки анод, монтиран през разстояние ( $S_m$ ) е равна на:

$$m = \frac{W}{N}$$

където:  $m$  [kg] – масата на всеки отделен анод.

За сегментен (Bracelet) анод теглото се намира по формулата:

$$m = \frac{\pi}{4} [(D_i + 2t)^2 - D_i^2] \cdot I_a \cdot d$$

където:

$D_i$  [m] – вътрешен диаметър на анода;

$t$  [m] – първоначална дебелина на анода;

$I_a$  [m] – дължина на анода;

$g$  [m] – разстояние между сегментите на анодите (half shell gap);

$d$  [kg/m<sup>3</sup>] – плътност на анода.

Изходният ток, необходим **от всеки анод** за третия етап от проектния живот на тръбопровода,  $i_{af}$  се изразява с формулата:

$$i_{af} = \frac{I_f}{N}$$

Изразено по-горното чрез Закона на Ом има вида:

$$i_{af} = \frac{\Delta V}{R_{af}}$$

където:

$\Delta V$  – driving voltage/потенциал  $\Delta V = V_p - V_a$ ;

$V_p$  – потенциал, необходим за защита на тръбопровода (за морска вода – 800mV, за тиня – 900mV);

$V_a$  – анодния потенциал (за морска вода – 1050mV, за тиня – 950mV);

$R_{af}$  – съпротивлението на всеки един анод в края на жизнения цикъл на системата.

За сегментен/bracelet анод  $R_{af}$  се изразява с формулата на Маккой, а именно:

$$R_{af} = \frac{0,315 \cdot \zeta}{\sqrt{A_{af}}}$$

където:

$A_{af}$  [m<sup>2</sup>] – активната площ на анода на края на проекто-живота;

$\zeta$  – специфично съпротивление на средата (resistivity);

- морска вода  $\zeta = 30 \Omega \cdot cm$

- мека глина  $\zeta = 60 \div 75 \Omega \cdot cm$

- глина  $\zeta = 75 \div 110 \Omega \cdot cm$

- пясък/плътна глина  $\zeta = 110 \div 150 \Omega \cdot cm$

Площта на сегментен анод  $A_{af}$ , изложена на средата, в която се намира тръбопроводът в крайния етап от живота си, се получава съгласно формулата:

$$A_{af} = (\pi \cdot [(D_i + 2(1 - u) \cdot t)] - 2 \cdot g) \cdot I_a$$

При заместване в изчисления, за параметрите на системата за катодна защита, лесно през определени периоди могат да се сравняват необходимите стойности чрез измервания. Необходимите изследвания на пасивната електрохимична защита, състояща се от жертвени аноди, се състои в измерване на анодния потенциал, размерите на анодите (дебелина и дължина), както и визуален оглед на изолационното покритие, връзките на анодите с тръбата, общото закопаване от течения и други.

### **Оценка на остатъчния ресурс на 14” подводен морски газопровод по резултати на системата за катодна защита.**

Формулата за изчисление на остатъчния живот на анодите се намира по формулата:

$$t_{ост} = \frac{M \cdot u \cdot \varepsilon}{I \cdot 8760}$$

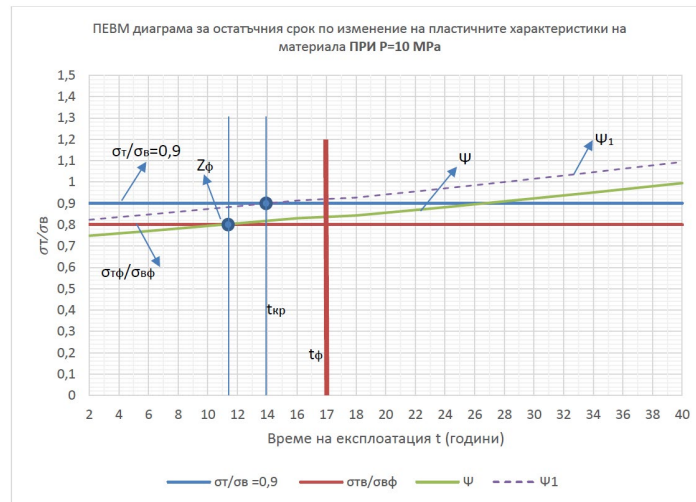
където:  $I$  [A] – измереният ток, генериран от анода в работно положение.

### 3. Резултати от диагностициране на техническото състояние и изменение на пластичността на стоманата.

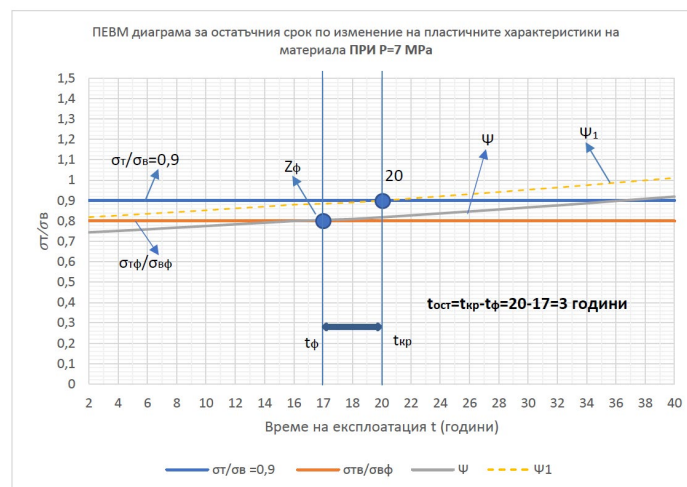
Намаляването на пластичността на металните тръби в резултат на стареенето, т.е. зависимостта на основните механични характеристики ( $\sigma_B$ ,  $\sigma_T$ ) от времето за експлоатация на газопровода, може да се представи във вид на функция, стойността на която се определя по формулата:

$$\Psi = \frac{\sigma_T}{\sigma_B} = \frac{\sigma_{T0} + c \cdot t + e \cdot t^2}{\sigma_{B0} + a \cdot t + b \cdot t^2} + k_1 + k_2$$

Построява се графика на функцията  $\Psi$  по формулата с точност 10% във вид с две криви  $\Psi$  и  $\Psi_1$ , където  $\Psi_1 = \Psi + 0,1$ .  $\Psi = 0,841 + 0,1 \cdot 0,841 = 0,9251$  и три прави (Фигура 2 и 3):



**Фигура 2.** ПЕВМ диаграма при изчисления, показващи фактическото стареене и намаляване на пластичността при проектно МАОР 10 МРа. Видно е, че при тези стойности експлоатационният срок по оценка на пластичността е достигнат и следва вътрешното налягане да се преизчисли и намали.



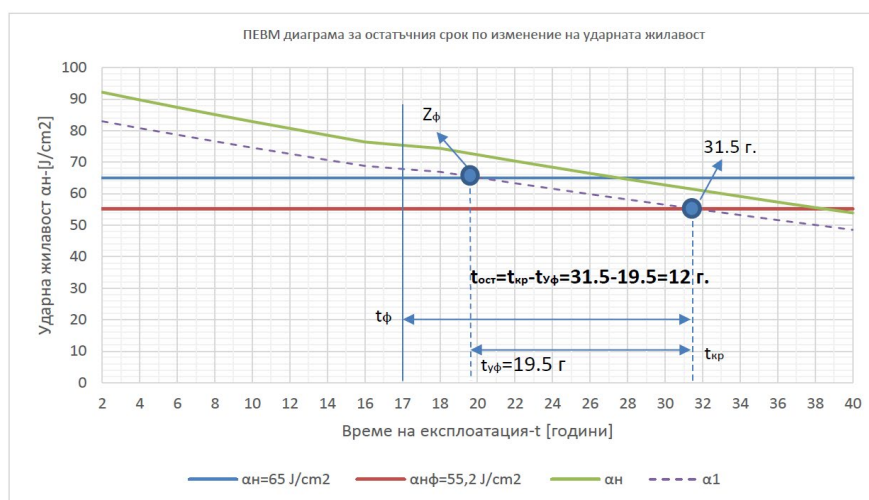
**Фигура 3.** ПЕВМ диаграма при изчисления при занижено максимално работно вътрешно налягане от 7,0 МРа.

#### 4. Диагностициране на резултатите на ударна жилавост следствие стареенето.

Понижението на ударната жилавост на металните тръби в резултат на стареенето, а именно зависимостта на ударната жилавост  $\alpha_H$  от времето на експлоатация на газопровода може да се представи във вида:

$$\alpha_H = \begin{cases} \gamma \cdot t^2 + \eta \cdot t + \alpha_{H0}, & 0 \leq t < 5 \\ \mu \exp(-(\lambda \cdot t + \beta \cdot t^3)), & t \geq 5 \end{cases}$$

Построява се графика на функцията  $\alpha_H$  съгласно решението на формула във вид с две криви  $\alpha_H$  и  $\alpha_1 = \alpha_H - 0,1\alpha_H$  (или -10% от  $\alpha_H$ ) и три прави образувани от  $\alpha_H = 60 \text{ J/cm}^2$ ,  $\alpha_H = \alpha_{H\phi} = 55,2 \text{ J/cm}^2$  (фактическо значение на ударната жилавост) и  $t = t_\phi = 17 \text{ г.}$  (фактическата възраст на газопровода)



**Фигура 4.** ПЕВМ диаграма, показваща графичното изображение на резултатите за статъчния срок на експлоатация на морския газопровод по ударна жилавост или 12 години още до достигане на крайния живот по този параметър.

#### 5. Резултати от действието на обща корозия.

Остатъчният срок на експлоатация  $t_{ост}$  с отчитане на общата корозия и действащата среда има следния вид:

$$t_{ост} = t_0 \cdot \exp\left(-K_n \cdot 0,5 \left(\frac{\sigma_{кц\phi}}{\sigma_{кцр}}\right)^{0,5} \cdot \sigma_{кцр}\right) - t_{\phi}$$

където:  $t_0$  е максималното време до разрушаване на ненапрегнатия елемент от газопровода в години. Получава се по формулата:

$$t_0 = \frac{h_0}{V_k} \cdot \left(1 - \frac{\sigma_{кц0}}{\sigma_{кцр}}\right)$$

където:

$\sigma_{кц\phi}$  – фактическото действащо кръгово напрежение в МРа, с отчитане изтъняването на стената при твърда корозия.

$$\sigma_{\text{кцф}} = \frac{P \cdot (D - 2h_0)}{2 \cdot h_T}$$

$\sigma_{\text{кц0}}$  – началното кръгово напрежение в МПа:

$$\sigma_{\text{кц0}} = \frac{P \cdot (D - 2h_0)}{2 \cdot h_0}$$

$V_k$  – средната скорост на корозията в mm/год.

$$V_k = \frac{h_0 - h_t}{t_\phi}$$

$K_n$  – константа на работната среда в МПа<sup>-1</sup>

$$K_n = \frac{V}{RT}$$

където:

$V$  [cm<sup>3</sup>/mol] – моларен обем на стоманата  $V=7$  cm<sup>3</sup>/mol;

$R$  [J/mol. K] – универсална газова константа  $R=8,31$  J/mol. K;

$T$  [K] –  $T=T_\phi$  (K), при  $20^\circ\text{C}=293$  K.

След заместване за  $t_0$  се получава:

$$t_0 = \frac{h_0}{V_k} \cdot \left( 1 - \frac{\sigma_{\text{кц0}}}{\sigma_{\text{кцф}}} \right) = 12,5 \text{ години}$$

Съгласно решението на горната формула за остатъчния ресурс на газопровода по резултати от действието на обща корозия получаваме  $t_{\text{ост}}=12,5$  години.



Фигура 5. Снимка от провеждане на подводна ултразвукова дебелометрия на подводните съоръжения.

## 6. Заключение

Проблемите за дълговечност и надеждност се идентифицират още в етапите на проектиране, но, бидейки изложени на тежките условия на дъното и под него, ресурсът им и състоянието им би трябвало да са обект на изследвания ежегодно. Според статистика, публикувана от API, над 60% от тръбопроводите под водата са на възраст над 20 години. Множеството аварии, както и дългият период на тяхната експлоатация налага все повече международни и държавни организации да въведат регулации и

методики за оценка на техническото състояние и остатъчния ресурс на тръбопроводите. Повечето американски публикации за оценка на остатъчния ресурс са на база теория на вероятностите и статистически методи, описващи текущото състояние и оставащия ресурс със сложни математически модели, които рядко са на база реално събрани данни и параметри. Тук се използват реално събрани данни за оценка на състоянието и ресурса по обща корозия и антикорозионно покритие и защита. Във връзка с пластичността и ударната жилавост данните за стареенето са взети от публикации, в които са изследвани образци от същата стомана, подложени на стареене.

## Литература

1. API 5L – Line pipe specification;
2. ISO 3183:2012 (E) – Petroleum and natural gas industries – Steel pipe for pipeline transportation systems;
3. BS EN ISO 13174:2012 – Cathodic protection of harbour installations;
4. DNV-RP-B401 – Cathodic protection design;
5. DNV-RP-F103 – Cathodic protection of submarine pipelines by galvanic anodes;
6. DNV-OS-F101 Submarine pipeline system;
7. Хидроремонт ИГ – REPORT FOR UNDERWATER WORKS ANNUAL UNDERWATER INSPECTION OF GALATA PLATFORM;
8. ISIS – Guidelines for Subsea Pipeline Cathodic Protection Survey;
9. International Journal of Technology (2016) 3:500-508/ISSN 2086-9614 – Kinetics of strain aging behavior of API 5L X65 and API 5L B steel types on long-term operations
10. 10Thomas Eiken, Werner Thale – 19th World conference of Non-Destructive Testing 2016 – A novel NDT technology for pipe grade determination and MAOP/Design pressure validation of operating pipelines;
11. Госгортехнадзора России – РД 12-411-01 Инструкция по диагностированию технического состояния подземных стальных газопроводов;
12. БДС EN 14161:2011+A1:2015 – Нефтена и газова промишленост. Тръбопроводни транспортни системи (ISO 13623:2009, с промени);



## Preparation and Research of Double-layer Coatings of Chromium and Aluminum Oxide Deposited on Steel

Vladimir PETKOV, Mihaela ALEKSANDROVA

Institute of Metal Science, Equipment and Technologies  
with Hydro Aero Dynamics Center “Acad. Angel Balevski” at Bulgarian Academy of Sciences,  
67 Shipchenski prohod, 1574 Sofia, Bulgaria,  
e-mails: [vladimir2pe@yahoo.com](mailto:vladimir2pe@yahoo.com), [mihaela.krasimirova@mail.bg](mailto:mihaela.krasimirova@mail.bg)

**Abstract** Electrochemical coatings of chromium with nanodiamond particles deposited directly on S235JR steel were obtained. An aluminum oxide coating was deposited on the obtained composite chrome coating using the sol-gel method. A standard chromium electrolyte with a concentration of nanodiamond (ND) particles of 10 g/l and immersion technology was used in the sol-gel method for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition. Investigations were performed with a Bruker D8 Advance powder X-ray diffractometer (XRD) and a NanoScope V atomic force microscope (AFM) (Bruker Inc., Germany). Photoelectron spectroscopy (XPS) was performed with an AXIS Supra electron spectrometer (Kratos Analytical Ltd.) The thickness of the chromium nanodiamond particle coating was about 15 μm and that of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel coating about 1 μm.

**Keywords:** chromium coating, nanodiamond particles, steel S235, sol-gel coatings from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## Получаване и изследване на двуслойни покрития от хром и алуминиев оксид, отложени върху стомана

Владимир ПЕТКОВ, Михаела АЛЕКСАНДРОВА

### 1. Въведение

Стоманата марка S235 (S235JR) е широко използвана стомана за нуждите на общото строителство и машиностроенето, произвежда се по стандарт EN 10025-2. Класифицира се като нелегирана (въглеродна) конструктивна стомана. Основните продукти са полуфабрикати, сортове и листов горещо-валцуван прокат, валцдрат и изковки, а също така детайли на стълбове на въздушни електропроводни линии, елементи на техническо оборудване, морски съоръжения, газове и нефтени платформи, автомобилни мостове и други конструкции. Минимална граница на провлачване в зависимост от дебелината на стоманения образец е от 165 – 235 МПа а, гранична якост от 360 – 510 МПа. Основният химичен състав на стомана S235JR е: C ≤ 0.17, Mn ≤ 1.40, P ≤ 0.035, S ≤ 0.035, N ≤ 0.12, Cu ≤ 0.55 [1].

Целта на фундаменталното изследване е получаване на двуслойни покрития върху стомана, състоящи са от хром плюс нанодиаменти и последващо алумооксидно покритие. Първичното покритие от хром плюс нанодиаменти се отлага електрохимично, а вторичното от алуминиев оксид се отлага по зол-гелна технология.

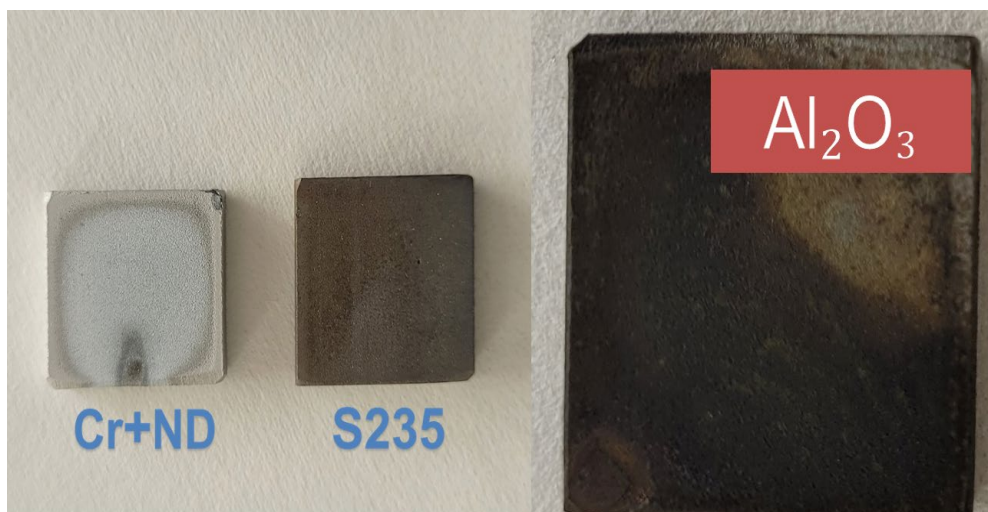
Обикновено стоманите се покриват с метални слоеве (хром, никел, кадмий и др.) с цел увеличаване на тяхната, микротвърдост, износоустойчивост, корозионна издръжливост и др. Електрохимичните покрития от хром, отложени върху метали и техните сплави, повишават физикохимичните и корозионните им свойства. [2, 3]. Композитните покрития от хром с нанодиаменти частици, получени чрез взривен способ,

допълнително допринасят за увеличаване на гореизброените качества на различни метални сплави [4, 5].

Фундаменталните научни изследвания в настоящия експеримент са насочени към получаване на композитни хромови покрития с диамантени наночастици, отложени директно върху стомана с последващо отлагане на алумооксиден слой по зол-гелна технология. По тази технология се отлагат предимно тънки оксидни слоеве с различни дотиращи добавки. В последните няколко години чрез този метод са синтезирани серия защитни антикорозионни покрития, нанесени върху стомани, като слоеве от  $\text{TiO}_2$  дотиран с Nd [6]; двукомпонентни многослойни покрития получени чрез нанасяне на слоеве от един от оксидите върху слоеве от другия оксид  $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  [6, 7],  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  [8]. В нашия случай като двукомпонентни оксиди се явяват съответно  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . На така полученото двуслойно покритие са изследвани техните структури, морфология и дебелини на слоя.

## 2. Експериментални данни

Получени са хромово покритие с нанодиамантени частици върху стомана S235JR с последващо отлагане на алумооксидно покритие по зол-гелна технология (фиг. 1). Изследвани и определени са дебелината на хромовия и алумооксидния слой, фазовия състав, елементен състав и повърхността на покритието. Пробните образци са правоъгълни плочки с размери – 25.0 x 20.0 mm и височина h – 5.0 mm (фиг. 1). В горният край на всеки опитен образец е пробит отвор около 2 mm, явяващ се тоководещ за медната жица, свързваща опитния образец с катода.



Фиг. 1. Опитни образци от стомана S235JR: покритие Cr +ND, непокрит образец от стомана S235JR и покрит хромов образец с алуминиев оксид ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Образците първо се шлайфат, после се обезмасляват, ецват с 20% солна киселина, преди да се окачат на катода и потопят в електролита за хромиране. Предварителната химична обработка е от изключително значение за получаване на плътни равномерни и непрекъснати покрития в противен случай покритията се напукват и се отделят от стоманената матрица. Експериментът е извършен като е използван стандартен електролит за хромиране в съотношение хромен анхидрид : сярна киселина 100:1 [4]. Той е със следния химичен състав:  $\text{CrO}_3$  – 220 g/l;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2.2 g/l.

Електрохимичните параметри на процеса са:

– Плътност на тока: 50 A/dm<sup>2</sup>

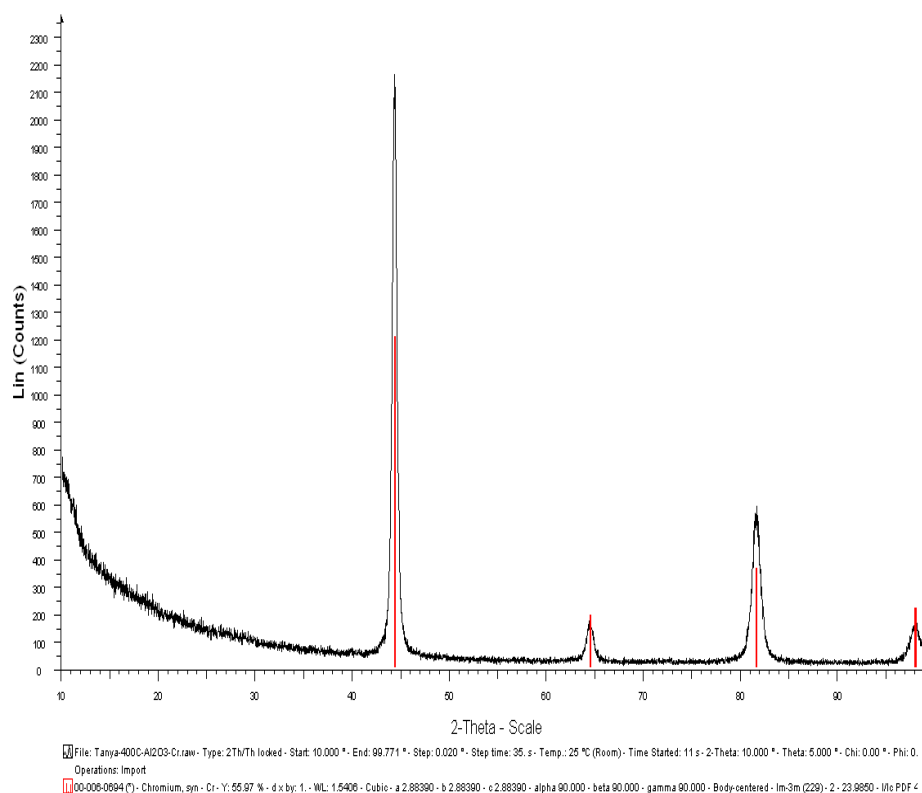
- Времетраене: 45 min
- Температура на електролита: 50°C

Приготвят се два електролита. Първият е описаният по-горе стандартен хромов електролит, а вторият електролит е от нанодиаментни частици, получени чрез детонационен синтез. Той е във вид на водна суспензия с концентрация ND от 10%. Следва активация на суспензията с ND в ултразвукова вана и прибавяне към стандартния електролит за хромиране с крайна концентрация нанодиаменти от 10 g/l. В така полученият електролит се потапят окачените на катода предварително ецвани стоманени образци, където се извършва електроотлагане на метален хром. На фиг. 1 са показани покрития с образец от Cr+ND, непокрит образец от стомана S235JR и образец покрит с хром и върху него е отложен тънък алумооксиден слой по зол-геления способ. Последният слой от алуминиев оксид се получава от алуминиев хлорид ( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ), който се разтваря в етилов алкохол и 5 ml азотна киселина. Така полученият разтвор се хомогенизира и към него се добавя ацетил ацетон за избистряне на разтвора. След това хромирания образец многократно се потапя (чрез dip coater) в този разтвор, след което се суши и термообработва при температури около 400°C.

### 3. Изследвания, резултати и дискусия

#### 3.1. Рентгеноструктурен анализ

Направени са изследвания с прахов рентгенов дифрактометър Bruker D8 Advance. За определяне на качествения и количествен фазов анализ е използвана програма Bruker DIFFRAC.EVA.

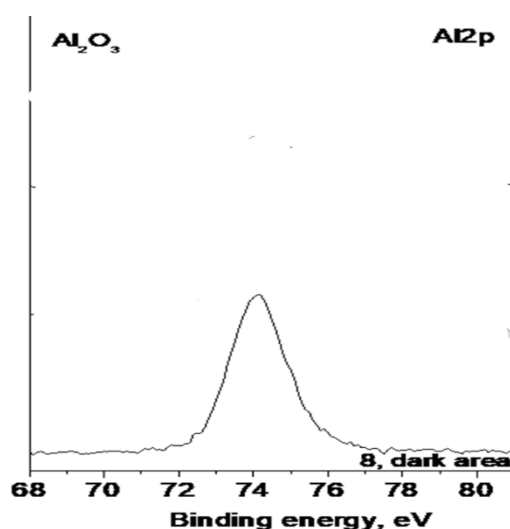


Фиг. 2. Дифрактограма на двуслойно Cr покритие с ND и  $Al_2O_3$ , отложено върху стомана S235

От рентгеноструктурния анализ, показан на фигура 2, е определена само една фаза в покритието и тя е на хрома. Очакваната алумооксидна фаза не е определена, поради тънкия слой, който е с дебелина под 1  $\mu\text{m}$ , т.е. не може да се регистрира спектрален пик чрез рентгеноструктурен анализ.

### 3.2. Фотоелектронна спектроскопия

Използвана е фотоелектронна спектроскопия за доказване на алумооксидната фаза в двуслойното покритие. XPS измерванията са извършени с електронен спектрометър AXIS Supra (Kratos Analytical Ltd.), използвайки монохроматичен  $\text{AlK}\alpha$  рентгенов източник с енергия на фотоните 1486.6 eV и система за неутрализация на зареждането на повърхността. На фигура 3 е показан XPS спектър на тънкото алумооксидно покритие, доказващи участието на алуминиев оксид в повърхностния слой, характеризиращо се с пик при енергия на свързване от 74.6 eV за  $\text{Al}2\text{p}$ .

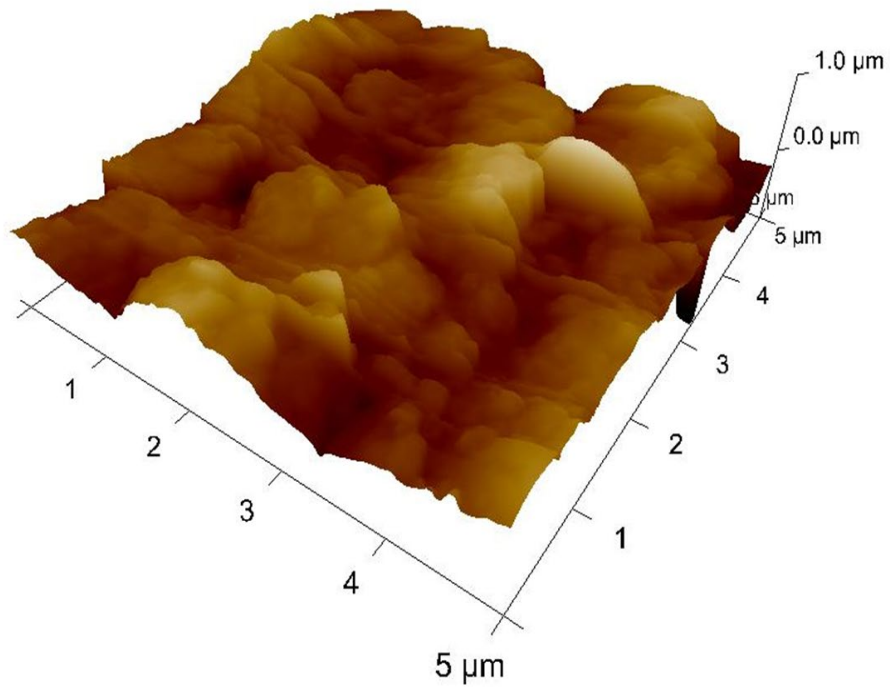


Фиг. 3. XPS спектър на двуслойното покритие, доказващи участието на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в повърхностния слой

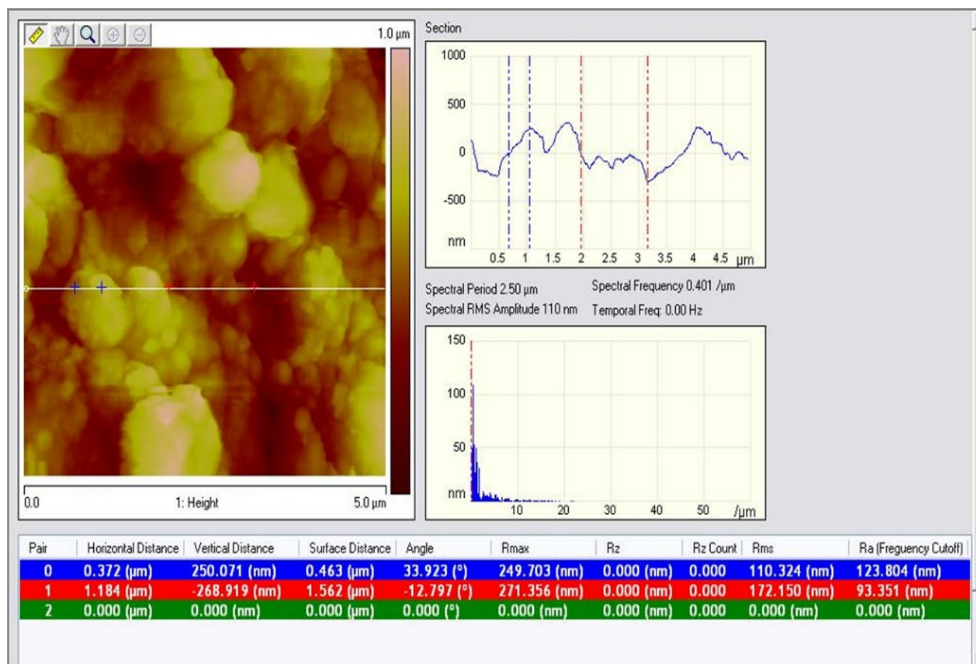
### 3.3. Атомно-силова микроскопия. Морфология на повърхността

Топографията на повърхността е изследвана с помощта на атомно-силова микроскопия. AFM изображенията са извършени на системата NanoScope V (Bruker Inc., Германия), работеща в безконтактен режим на въздух при стайна температура. На фигури 4 и 5 са показани 2D и 3D изображения на повърхността на изследването на двуслойно покритие ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Скоростта на сканиране е зададена на 0,5 Hz и е приложен размер на сканиране от 5  $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ , т.е. площ от 25  $\mu\text{m}^2$ . Изображенията са направени в режим с най-висока възможна разделителна способност на AFM, 512 x 512 пиксела във формат JPEG с помощта на софтуера NanoScope.

От AFM изображенията, показани на фиг. 4 и фиг. 5, върху изследваната сканираща повърхност в диапазон от 25  $\mu\text{m}^2$  се наблюдават сферични зърна под 0.5  $\mu\text{m}$  (0.372  $\mu\text{m}$  по хоризонталата и 0.250  $\mu\text{m}$  по вертикалата). Максималната грапавост ( $R_{\text{max}}$ ) на покритието на направеното сечение, представлява сбора по височина и дълбочина спрямо нулата показани на графиката на (фиг. 5), която е 0,520  $\mu\text{m}$  (0.249  $\mu\text{m}$  по хоризонталата и 0.271  $\mu\text{m}$  по вертикалата) Структурата на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  е дребнозърнеста, повтаряща предходно нанесения хромов слой с размер на зърната около 0.5  $\mu\text{m}$ .



Фиг. 4. 3D изображения на повърхността на двуслойното покритие



Фиг. 5. Секционна изследване на 2D изображения на повърхността на двуслойното покритие

## 4. Изводи

Получени са електрохимични покрития от хром с ND частици с концентрация 10 g/l в електролита, отложени директно върху стоманена S235JR с последващ втори слой от  $Al_2O_3$  отложен по зол-гелен способ.

Установено е, чрез рентгеноструктурен анализ наличието на хром с кубична структура.

Установено е, че хромовите покрития с ND са плътни, непрекъснати, следващи повърхността на стоманената матрицата с дебелини 10-15  $\mu m$ .

Доказано е чрез XPS анализ наличието на алуминиев оксид върху хромовото покритие отложено върху стоманените образци.

Определена е морфологията на двуслойното покритие, като е доказана дребнозърнеста структура на алумооксидния слой, която е в порядъка н 0,5  $\mu m$ .

## Благодарности

Това изследване е направено с финансовата подкрепа на ФНИ (научноизследователски проект) № КП-06-Русия/18 от 15.12.2020 и на Проект BG05M2OP001-1.001-0008-C02 „Национален център по мехатроника и чисти технологии“ по Оперативна програма „Наука и образование за интелигентен растеж 2014-2020 г.“, съфинансирана от Европейския фонд за регионално развитие.

## Литература

1. <https://metinvestholding.com/bg/products/steel-grades/s235jr> 22.08.2023
2. Dolmatov V., T. Fujimura, G. Barkat, E. Orlova, M. Veretennikova, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, (2003), v. 42, 11-12, 587-591.
3. Isakov V., A. Lyamkin, D. Nikitin, A. Shalimova, A. Solntsev, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, (2010), v. 46, 5, 578 – 581.
4. Petkov V., R. Valov, S. Simeonova, M. Kandeва, “Characteristics and properties of chromium coatings with diamond nanoparticles deposited directly on aluminum alloys”, Archives of Foundry Engineering, (2020), v. 20, 4, 115-120.
5. Gidikova N., M. Sulowski, V. Petkov, R. Valov, G. Cempura, “Composite coatings of chromium and nanodiamond particles on steel”, Arch. Metall. Mater, v. 62, 4, (2017), 2421-2424.
6. Stambolova I., Yordanov S, Lakov L., Blaskov V., Vassilev S., Alexandrova M., Jivov B., Kostova I., Simeonova S., Balashev K., Development of new nanosized sol gel coatings on stainless steel with enhanced corrosion resistance, Mater Sci Non equilibrium phase transformations, year IV, t. 5, 2018, 18-20.
7. Yordanov S, Stambolova I., Lakov L., Blaskov V., Vassilev S., Kostova I., Jivov B., Effect of treatment temperature of  $TiO_2 / SiO_2$  and  $ZrO_2 / SiO_2$  coatings on their corrosion resistance, MTM Mashines Technologies Materials, 5, (2018), 222-224.
8. Stambolova I., O Dimitrov, S Vassilev, St Yordanov, V Blaskov, N Boshkov, M Shipchka, Preparation of newly developed  $CeO_2 / ZrO_2$  multilayers: Effect of treatment temperature on the structure and corrosion performance of stainless steel, J Alloys Comp., 806, (2019), 1357-1367.



## Investigation of Cylindrical and Flatten Specimens with Thin Diffusion Layers

Nikolay VALCHEV, Tatyana MECHKAROVA, Nikolay NIKOLOV

Technical University of Varna, Varna, Bulgaria,  
e-mails: [armicronn@gmail.com](mailto:armicronn@gmail.com), [tatqna13@abv.bg](mailto:tatqna13@abv.bg), [nikolai\\_75bgv@abv.bg](mailto:nikolai_75bgv@abv.bg)

### Abstract

This study presents development of a clamping for cylindrical and flat bars for investigation of thin diffusion layers.

**Keywords:** clamp, cylindrical and flat bars, thin diffusion layers

## Изследване на цилиндрични и плоски образци с тънки дифузионни слоеве

Николай ВЪЛЧЕВ, Татяна МЕЧКАРОВА, Николай НИКОЛОВ

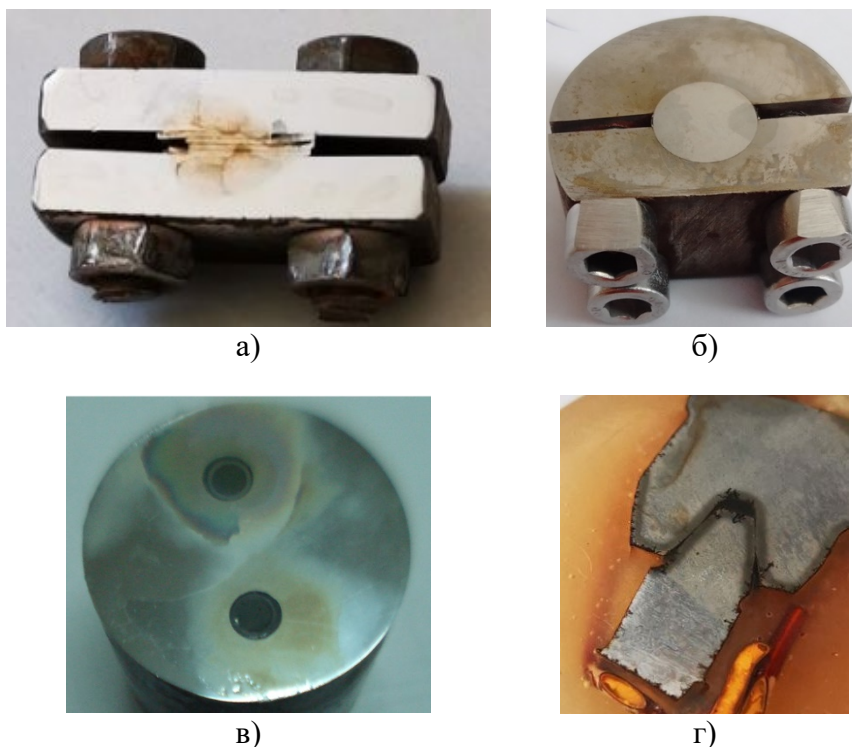
### 1. Увод

В настоящата работа са изследвани методики за изследване на тънки дифузионни слоеве с металографски методи. Изследванията са извършени с плоски, цилиндрични или със сложен профил пробни тела с нанесени на повърхностите им тънки дифузионни слоеве. При тези образци подготовката на микрошлифовете е по-особено поради малката дебелината на слоя около 10µm. Това затруднява връзката между скобата и пробата, тъй като е необходимо да се осигури пълен контакт, за получаване след шлифоването на остър ръб между перпендикулярните равнини на микрошлифа, а не заобляне. Това дава възможност за прецизно фокусиране при големи увеличения в зоната на изследвания тънък дифузионен слой.

### 2. Експериментално изследване

#### 2.1. Обекти на изследване

За провеждане на експеримента са изрязани четири стоманени образци с нанесени на повърхността на тънки дифузионни слоеве. Слоевете са получени след карбонитриране и азотиране. На фигура 1 са представени четирите пробни тела след заскобването. На фиг.1-а е показана скобата на плосък микрошлиф, на фиг.1-б на цилиндрично заскобване с вътрешен диаметър на скобата съответстващ на външния диаметър на пробното тяло, на фиг.1-в заскобване на малки цилиндрични втулки, където се изследва вътрешен и външен дифузионен слой и на фиг.1-г заскобване на сложни по форма малки образци.



**Фигура 1. Микрошлифове на пробни тела с различна геометрична форма и тънки дифузионни слоеве: а-плоски образци; б- цилиндрични образци; в- малки втулки; г- зъбни козела**

## **2.2. Методика на експеримента**

Тъй като всяко пробно тяло има различна форма и размери, се наложи индивидуален подход при изработването на микрошлифовете.

При образците от фиг.1-а) между детайлите и повърхнините на плоската скоба е поставено никелово фолио за осигуряване на пълен контакт. След това са пристегнати болтовете и е направено шлифование с водни шкурки, а финално е полиран микрошлифа с паста ГОЙ. За проявяване на структурата на образеца, микрошлифа е разяден с 3% азотна киселина. Ако дифузионния слой е много тънък може да се направи косо заскобване (под ъгъл) за да се увеличи напречната площ на дифузионния слой след шлифването.

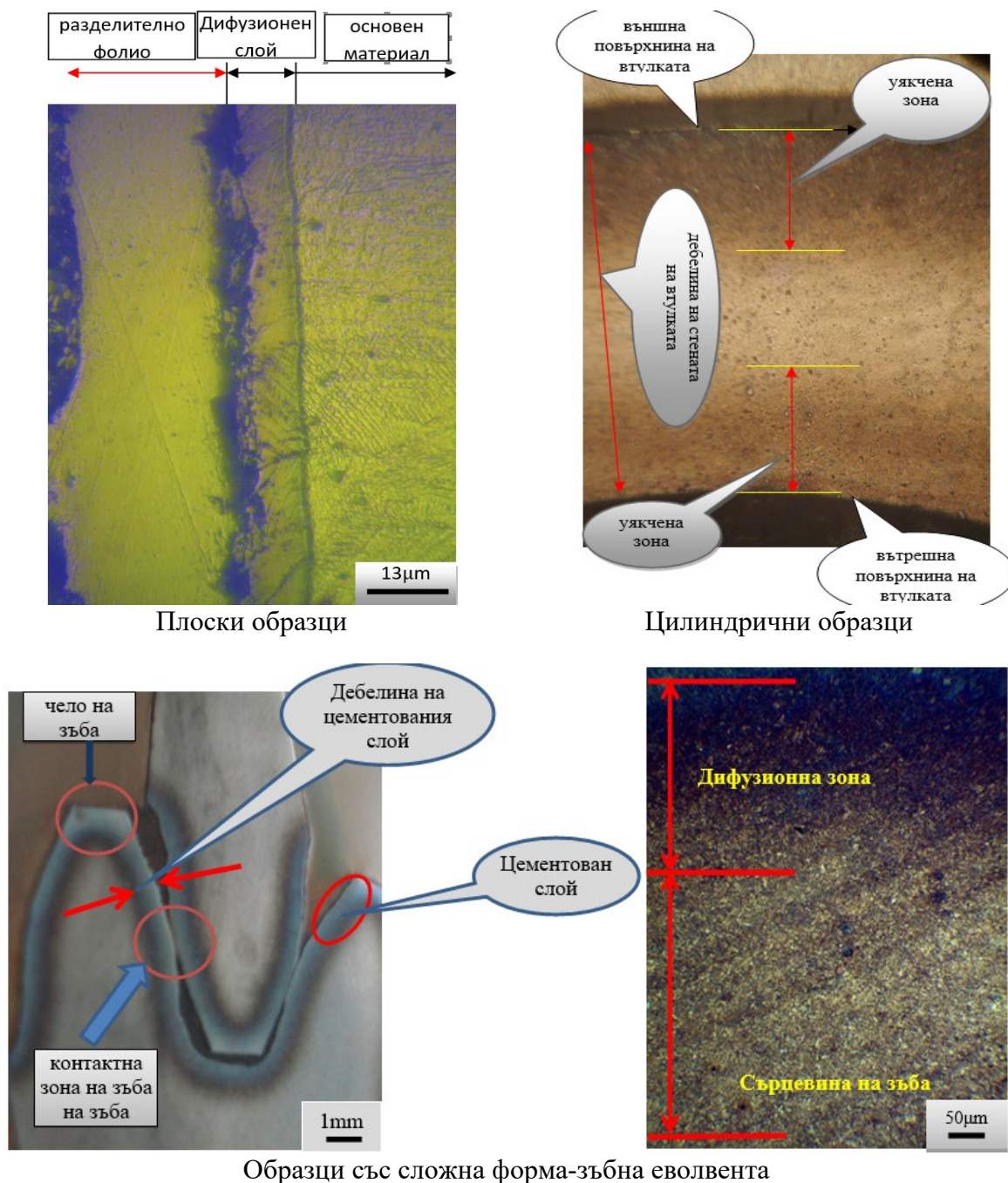
При образеца от фиг.1-б) цилиндричното пробно тяло е обвито с никелово фолио и след това е заскобено в прорязана цилиндрична скоба имаща вътрешен диаметър на двете полускоби, еднакъв с външния на пробния образец. След пристягане на болтовете аналогично е направено шлифование и полиране, проявяването отново е с 3% азотна киселина.

При образците от фиг.1-в) цилиндричните втулки са с много малки размери, което наложи тяхното точно (с малък допуск) влагане в цилиндричен детайл, на който са разпробити отвори със свредло. Отворите са с диаметър съответстващ на диаметъра на пробните втулки. Следва шлифование, полиране и проявяване с 3% азотна киселина.

Образците от фиг.1-г) са изрязани от един детайл зъбно колело, но отделените зъби са притиснати един в друг за да се осигури пълен контакт между повърхнините и за да не се допусне заобляне на ръбовете при шлифването и полирането. След което детайлите са залети с полиестерна смола за да се фиксират. Шлифването, полирането и проявяването е както при другите образци.

### 3. Микроструктурно изследване

След подготовката на микрошлифовете се направи изследване на микроструктурата им с металографски микроскоп тип НЕОРНОТ 2. Резултатите са показани на фигура 2. Ясно се вижда разграничението между отделните слоеве, което е показателно за правилния подход при изработване на шлифовете.



Плоски образци

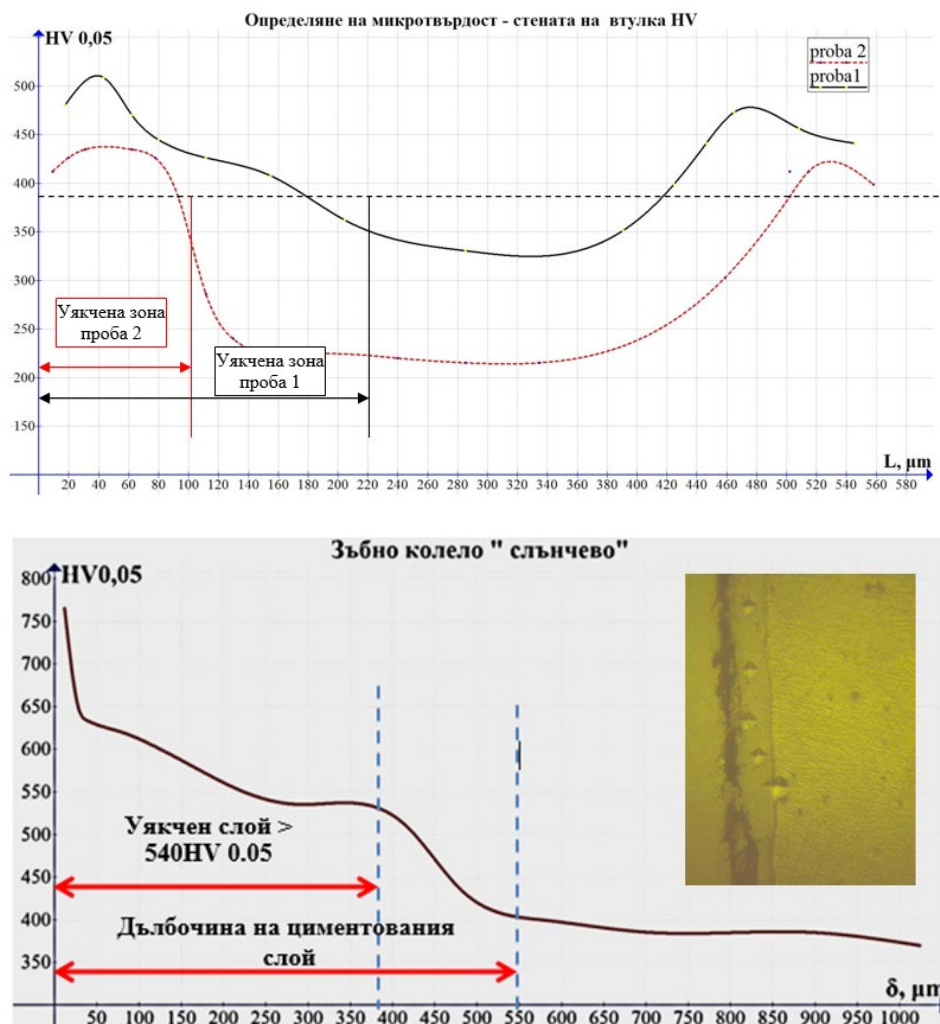
Цилиндрични образци

Образци със сложна форма-зъбна еволвента

Фигура 2. Микроструктури на проявените образци с тънки дифузионни слоеве

## 4. Микротвърдост

Направено е и изследване на микротвърдост на тънките дифузионни слоеве за да се покаже, подхода при изработване на шлифове е правилен. На фигура 3 са показани резултатите от измерванията на микротвърдостта по Викерс 0,05.



Фигура 3. Микротвърдост на изследваните образци

## 5. Изводи

Представената методика за изследване на тънки дифузионни слоеве на различни по форма и размери пробни образци е приложима при уячващите методи (азотиране, карбонитриране) където се налага изучаване на дебелината на дифузионния слой, неговата структура и микротвърдост в дълбочина.

## Литература

1. Yankova R., Spassova D., Petrov P., 2017, Wear of built-up hard-faced welded layers in dry friction conditions, Scientific News, Year XXV / Issue 1 (216), June 2017, p.258-261, ISSN 1310-3946.



## Sol Gel Self-Cleaning Method for Photovoltaic Glass Coatings

Stancho YORDANOV, Mihaela ALEKSANDROVA, Bojidar JIVOV,  
Vladimir PETKOV, Marieta GACHEVA

Bulgarian Academy of Sciences, Institute of Metal Science, Equipment and Technologies  
with Hydro- and Aerodynamics Centre “Acad. A. Balevski”,  
67 “Shipchenski Prohod” Blvd, Sofia, Bulgaria, e-mail: [stancho14@abv.bg](mailto:stancho14@abv.bg)

### Abstract

Titania ( $\text{TiO}_2$ ) is an ideal material due to its excellent physicochemical properties and is being explored in high-efficiency solar cell applications, especially for photo-oxidative self-cleaning. Self-cleaning on photovoltaic panels has not been sufficiently studied and reported in the literature. This study synthesized, characterized titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) thin film for self-cleaning photovoltaic application. The  $\text{TiO}_2$  was synthesized using the sol-gel method and dip coating was used for the deposition on glass substrate at optimized parameters. Thin film coating is performed using glass slides from AGC Glass Europe. Two organic titanium precursors were used to prepare the  $\text{TiO}_2$  deposition solution: Titanium isopropoxide (TTIP) and titanium tetrabutoxide –  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ . The hydrolyzing agent is distilled water and the stabilizer is nitric acid  $\text{HNO}_3$  and acetylacetone (AcAc). Many samples were obtained at different ratios of the components involved, rate of application of the solution on the glass substrate, and different curing and holding temperatures. The samples were characterized by TG, XRD, AFM and other analysis

**Keywords:** Sol gel, photovoltaic, glass coatings.

## Зол гел метод за самопочистване на фотоволтаични стъклени покрития

Станчо ЙОРДАНОВ, Михаела АЛЕКСАНДРОВА, Божидар ЖИВОВ,  
Владимир ПЕТКОВ, Мариета ГАЧЕВА

### 1. Увод

Интензивното изграждането на фотоволтаични системи представлява адекватна енергийна алтернатива [1-7], съобразена със съвременните тенденции към висока енергийна ефективност, употреба на екологични възобновяеми източници на енергия и повишаване енергийната независимост на отделните потребители. Спрямо крайните консуматори на генерираната електроенергия фотоволтаичните централи се класифицират на три основни категории [1, 2, 4]: самостоятелни инсталации (обезпечаващи захранване единствени на отделни обекти) предимно оборудвани със системи за съхранение на електроенергия, инсталации свързани към Националната електроразпределителна мрежа и комбинирани (хибридни) системи съчетаващи характеристиките на предходните две. Разработени са разнообразни фотоволтаични инсталации [2, 4] за бизнес, производствени или индустриални обекти с мощност от 10 kWp, 30 kWp, над 200 kWp и до 500 kWp или приложими за многофамилни или еднофамилни жилищни сгради с мощност предимно от 10 kWp.

Пълноценното функциониране на фотоволтаичните инсталации се обуславя от редица фактори [1, 2, 4]: позициониране и ориентация на соларните модули, въздействие на цикличните денонощни и сезонни метеорологични изменения, климатична специфика на региона, замърсяване [8, 9] на работната повърхността на фотоволтаичните панели и

др. Преобладаващи замърсители представляват разнообразни фракции прахови частици [8, 9] от естествен или индустриален произход, разнородни локални повърхностни отлагания, продукти от жизнения цикъл на различни популации биологични организми и други. При различните типове фотоволтаични инсталации са приложими разнообразни почистващи системи [8, 9]: ръчни, автоматизирани, роботизирани и други. Същевременно съществен интерес представлява разработването на иновативни наноразмерни, самопочистващи се покрития [10, 11], получени чрез технологични методи осигуряващи дълготраен ефект, висока атмосферна устойчивост и наличие на други експлоатационни показатели [10-40]: антирефлексни, хидрофобни, пожароустойчиви, противопрахови, антиобледенителни, противозамъглителни и други.

Получени са  $\text{TiO}_2$  наноструктурни, самопочистващи се [16-20], антирефлексни [18, 20] покрития, приложими за фотоволтаични повърхности, соларни клетки, соларни концентратори [17] и други системи [19]. Изследвана е ролята на размерната структура [18] и характера на микроморфологията на отложените слоеве за формиране на крайните функционални свойства на покритията. Проведени са лабораторни тестове за наличие на самопочистващи се свойства на дотирани  $\text{TiO}_2$  покрития, отложени на стъкловидни подложки [16].

Чрез прилагане на зол-гелен метод [21] и химическо отлагане на паро-газова фаза при атмосферно налягане [22, 23] (Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition – APCVD) са получени експериментални  $\text{TiO}_2$  антирефлексни покрития [21-23], позволяващи подобряване на ефективността на монокристални [21, 22] и поликристални [23] силициеви соларни клетки.

Изследвани са технологичните възможности за отлагане на двуслойни самопочистващи се [24, 25]  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  антирефлексни [26] тънки филми, приложими за изготвяне на повърхностни покрития и тяхното влияние върху ефективността на фотоволтаичните модули.

В лабораторни условия чрез термично изпарение при стайна температура [27] са отложени бинарни  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  антирефлексни покрития, подходящи за соларни клетки (Metal/insulator/n-Si/p-Si). Разработката е приложима за изготвяне на повърхностни покрития на фотоволтаични устройства, при които е недопустимо използването на високи реакционни температури.

По зол-гелен метод [28-31] са получени експериментални самопочистващи се [31], антирефлексни двуслойни [29, 31]  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  и трислойни [28, 30]  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  покрития за соларни клетки [28, 30] и други приложения в соларната енергетика. Изследвани са антирефлексните свойства на получени многослойни експериментални покрития със сложна stacks-структура ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ ), приложими за поликристални силициеви соларни клетки [32].

Чрез прилагане на магнетронно разпрашаване са изготвени експериментални образци на полислойни тънки филми (със структура  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ ) със самопочистващи се свойства [33] и наличие на висока отразяваща способност, подходящи за соларни фронтални рефлектори.

Разработени са суперхидрофобни самопочистващи се [34] композитни покрития, получени в бинарната оксидна системата редуциран графенов оксид – титанов оксид (rGO- $\text{TiO}_2$ ). Отложени са наноразмерни антирефлексни покрития с участие на  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{TiO}_2$ , приложими за изготвяне на монокристални [35] и поликристални [36] силициеви соларни клетки. Изследвани са наноразмерни антирефлексни покрития със състав  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  и фотокаталитични свойства, подходящи за изготвяне на високоефективни тънки филми за силициеви фотоволтаични модули [37]. Разработени са експериментални антирефлексни  $\text{TiO}_2/\text{Ni}$  покрития, приложими за фотоволтаични клетки [38]. Анализирани са възможностите за повишаване на производителността [39] на силициеви

соларни клетки, чрез прилагане на антирефлексни, повърхностни покрития от типа  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{In}$  и  $\text{NPs}/\text{TiO}_2$ . На базата на  $\text{SnO}_2$  и други компоненти са разработени модифицирани наноструктурни самопочистващи се, хидрофобни фотоволтаични покрития с висока устойчивост при динамични метеорологични условия и циклични сезонни изменения [40].

В настоящето изследване са анализирани технологичните възможности за изготвяне по зол-гелен метод на самопочистващи се дълготрайни защитни покрития, потенциално приложими при производството на различни фотоволтаични модули с повишена ефективност.

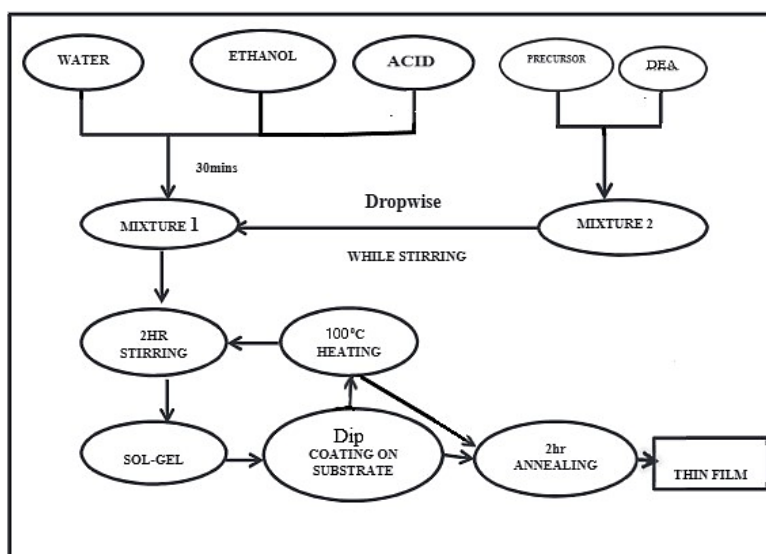
## 2. Експериментална част

Всички съединения бяха доставени като аналитични степени и бяха използвани без допълнителни модификации. Тънкослойните покрития са извършени върху предметни стъкла от AGC Glass Europe.  $\text{TiO}_2$  прекурсори и разтворителите са 99% титанов изопропоксид –  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)$  и 99,9% етанол ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), всички закупени от Alfa Aesar – Германия. Хидролизирацията е дестилирана вода, а стабилизаторът е азотна киселина  $/\text{HNO}_3/$ .

Изследвани са много варианти на покрития, включващи  $\text{TiO}_2$ , различни видове разтворители и силанови производни.

Стъклените субстрати се почистват в ацетон, за да се избегне всякакво органично замърсяване и след това се промиват с етанол и вода. За всички експерименти се използва двойно дестилирана вода. Прекурсорни материали като  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)$  и силанови производни са използвани за синтеза на покривните слоеве. Изопропанолът, етанолът и водата действат като разтворители. Оцетната киселина се използва като хелатиращ агент.

Целта на изследването е да се получи самопочистващо се стъкло, предназначено за фотоволтаици, в строителството, в автомобилостроенето и други области. Нанасянето на покритие от титанов оксид с дебелина няколко nm върху външната страна на стъклото създава два механизма, чрез които стъклото се самопочиства. Първият е фотокаталитичният ефект, при който ултравиолетовите лъчи катализират разграждането на органичните съединения на повърхността. Вторият е хидрофилизиращият ефект, при който водата образува тънък слой, отмивайки разрушените органични съединения

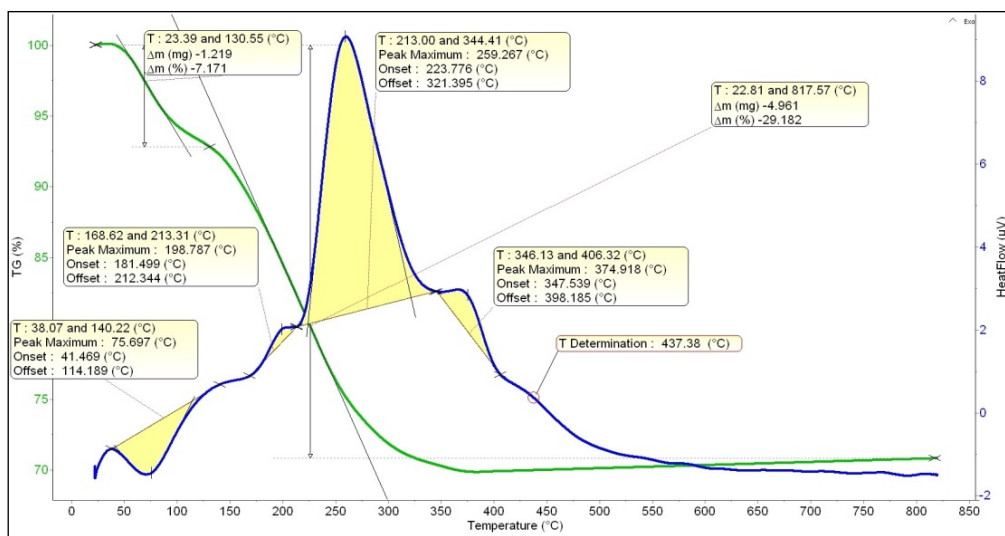


Фигура 1. Схема на експериментите

### 3. Резултати и дискусия

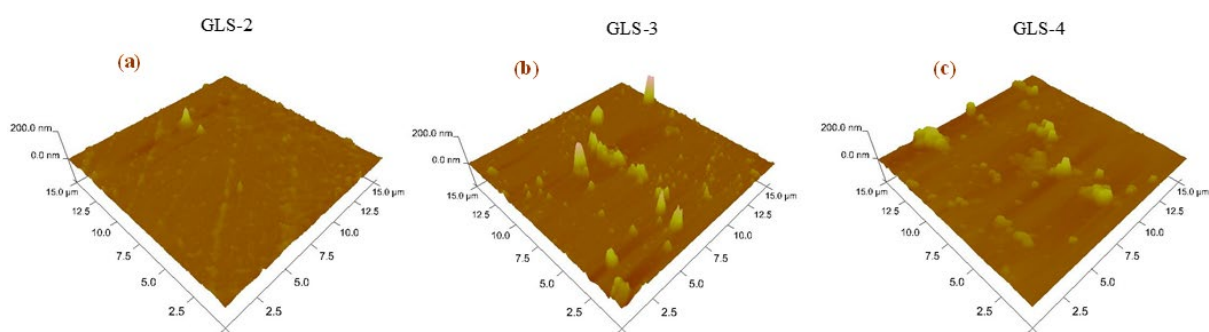
Термичната стабилност на гела се проверява чрез едновременен термогравиметричен (TG) и диференциален термичен анализ (DTA) (фигура 2).

Ендотермичният пик в диапазона 38 – 140°C е свързан с изпаряването на физически адсорбирана вода и/или органичен разтворител като етилен гликол. Екзотермичните пикове при около 200°C, 260°C, 370°C са свързани с интензивното изгаряне на алкоксидните групи, свързани с Ti атоми. Много малък екзотермичен пик при около 437°C се дължи на кристализацията на TiO<sub>2</sub> (анатаз).



Фигура 2. Термогравиметричен (TG) и диференциален термичен анализ (DTA).

Според TG кривата се получава силна загуба на тегло (~30%), която завършва при почти 300°C, когато настъпи дехидратация и изгаряне на органичните вещества. Над тази температура не се наблюдава загуба на тегло в пробата.



Фигура 3. 3D AFM изображения на пробата: (a) GLS-2, (b) GLS-3, (c) GLS-4.

Сравнени са AFM изображенията на трите типа покритие (фигура 3). От AFM измерванията се установи, че топографията на повърхността на трите проби е различна, което се дължи на покритието в системата. Различни структури в диапазона от 100 nm до 200 nm са наблюдавани от 3D изображенията.

Избрани са експериментални стъкловидни образци (2x7 cm) с наличие на хидрофобни и хидрофилни покрития, отложени чрез зол-гелен метод и са в процес на изследване в реални експлоатационни условия на територията на ТЕЦ „София“.

Опитните образци са потенциално приложими при производството на фотоволтаични панели с повишена ефективност и устойчивост в условията на индустриална среда и под въздействието на различни метеорологични фактори.

#### 4. Изводи

По зол-гелна технология са получени тънки филми  $\text{TiO}_2$ , отложени на стъклени подложки по метода на потапяне. В лабораторни условия е изготвена серия експериментални образци при изменение на съотношението на включените компоненти, скоростта на нанасяне на разтвора върху стъкления субстрат и режима на термична обработка. При проведените изследвания чрез XRD, AFM и други методи при получените опитни образци е установена нанокристална структура и формирана плътна повърхност на изготвените покрития. Експерименталните образци са подложени на въздействието на комплексни експлоатационни фактори в реална индустриална среда при циклични метеорологични условия.

Основна възможност за потенциално приложение на разработените състави представлява изготвянето на устойчиви самопочистващи се покрития на фотоволтаични панели с повишена ефективност.

#### Благодарности

Авторският колектив изразява благодарност за активното съдействие на специалистите от сектор „Сигурност“ – ТР „София“.

#### Литература

1. Kalogirou S. A., The potential of solar industrial process heat applications. *Applied Energy*, 2003, 76: 337-61.
2. Singh G. K., Solar power generation by PV (photovoltaic) technology: A review, *Energy*, Vol. 53, 2013, pp. 1-13.
3. Barwicki J., M. Kubon, A. Marczuk, “New Developments of Solar Energy Utilization in the Aspect of EU Directives”, *Agric. Eng.* 21, 2017, pp. 15–24.
4. Hernández-Callejo L., S. Gallardo-Saavedra, V. Alonso-Gómez, “A review of photovoltaic systems: Design, operation and maintenance”, *Solar Energy*, Vol. 188, 2019, pp. 426-440.
5. Kougias, I.; Taylor, N.; Kakoulaki, G.; Jäger-Waldau, A. The role of photovoltaics for the European Green Deal and the recovery plan. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021, 144, 111017.
6. Rynska E., Review of PV Solar Energy Development 2011–2021 in Central European Countries, *Review, Energies* 2022, 15, 8307.
7. Kulińska E., M. Dendera-Gruszka, “New Perspectives for Logistics Processes in the Energy Sector”, *Energies*, 15 (15), 2022, 5708.
8. Mani M., R. Pillai, Impact of dust on solar photovoltaic (PV) performance: research status, challenges and recommendations. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14, 2010, pp. 3124–3131.
9. Yilbas B. S., H. Ali, M. M. Khaled, N. Al-Aqeeli, N. Abu-Dheir, K. K. Varanasi, Influence of dust and mud on the optical, chemical, and mechanical properties of a PV protective glass. *Sci. Rep.* 5, 2015, 15833.
10. Son J., S. Kundu, L.K. Verma, M. Sakhuja, A.J. Danner, C.S. Bhatia, H. Yang, A practical superhydrophilic self cleaning and antireflective surface for outdoor photovoltaic applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 98, 2012, pp. 46–51.
11. Zhi, J., Zhang, L.-Z., Durable Superhydrophobic Surface with Highly Antireflective and Self-Cleaning Properties for the Glass Covers of Solar Cells, 2018
12. Wang, X., and Shen, J., Sol-gel Derived Durable Antireflective Coating for Solar Glass. *J. Sol-gel Sci. Technol.* 53, 2010, pp. 322–327

13. Quan Y.-Y., L.-Z. Zhang, Experimental investigation of the anti-dust effect of transparent hydrophobic coatings applied for solar cell covering glass. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 160, 2017, pp. 382–389.
14. Huang, Z., Cai, C., Kuai, L., Li, T., Huttula, M., and Cao, W., Leaf-structure Patterning for Antireflective and Self-Cleaning Surfaces on Si-Based Solar Cells. *Solar Energy* 159, 2018, pp. 733–741.
15. Ong, N.; Tohir, M.; Said, M.S.; Nasif, M.S.; Alias, A.H.; Ramali, M.R. Development of fire safety best practices for rooftops grid-connected photovoltaic (PV) systems installation using systematic review methodology. *Sustain. Cities Soc.* 2022, 78, 103637.
16. Medina-Valtierra, J., Frausto-Reyes, C., Ramírez-Ortiz, J., and Camarillo-Martínez, G., Self-Cleaning Test of Doped TiO<sub>2</sub>-Coated Glass Plates under Solar Exposure. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 2009, pp. 598–606
17. Weng, K.-W., and Huang, Y.-P., Preparation of TiO<sub>2</sub> Thin Films on Glass Surfaces with Self-Cleaning Characteristics for Solar Concentrators. *Surf. Coat. Techn.* 231, 2013, pp. 201–204.
18. Salvaggio, M. G., Passalacqua, R., Abate, S., Perathoner, S., Centi, G., Lanza, M., et al., Functional Nano-Textured Titania-Coatings with Self-Cleaning and Antireflective Properties for Photovoltaic Surfaces. *Solar Energy* 125, 2016, pp. 227–242.
19. Rad, A. S., Afshar, A., Azadeh, M., Anti-reflection and Self-Cleaning Meso-Porous TiO<sub>2</sub> Coatings as Solar Systems Protective Layer: Investigation of Effect of Porosity and Roughness. *Opt. Mater.* 107, 2020, 110027.
20. Afzal A., A. Habib, I. Ulhasan, M. Shahid, A. Rehman, Antireflective Self-Cleaning TiO<sub>2</sub> Coatings for Solar Energy Harvesting Applications, *Frontiers in materials*, Vol. 8, 2021, Article 687059.
21. San Vicente, G., Morales, A., Gutiérrez, M. T., Sol-gel TiO<sub>2</sub> Antireflective Films for Textured Monocrystalline Silicon Solar Cells. *Thin Solid Films* 403–404, 2002, pp. 335–338.
22. Hocine, D., Belkaid, M. S., Pasquinelli, M., Escoubas, L., Torchio, P., Moreau, A. Characterization of TiO<sub>2</sub> Antireflection Coatings Elaborated by APCVD for Monocrystalline Silicon Solar Cells. *Phys. Status Solidi C* 12, 2015, pp. 323–326.
23. Hocine, D., Belkaid, M. S., Pasquinelli, M., Escoubas, L., Simon, J. J., Rivière, G. A., et al., Improved Efficiency of Multicrystalline Silicon Solar Cells by TiO<sub>2</sub> Antireflection Coatings Derived by APCVD Process. *Mater. Sci. Semiconductor Process.* 16, 2013, pp. 113–117.
24. Soklic A., M. Tasbihi, M. Kete, U. L. Stangar, Deposition and Possible Influence of a Self-Cleaning Thin TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Film on a Photovoltaic Module Efficiency. *Catal. Today* 252, 2015, pp. 54–60.
25. Adak, D., Ghosh, S., Chakrabarty, P., Mondal, A., Saha, H., Mukherjee, R., et al., Self-cleaning V-TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> Thin-Film Coatings with Enhanced Transmission for Solar Glass Cover and Related Applications. *Solar Energy* 155, 2017, pp. 410–418.
26. Li, J., Lu, Y., Lan, P., Zhang, X., Xu, W., Tan, R., et al., Design, Preparation, and Durability of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Double-Layer Antireflective Coatings in Crystalline Silicon Solar Modules. *Solar Energy* 89, 2013, pp. 134–142.
27. Jiao, K. L., Anderson, W. A., SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Double-Layer Antireflective Coating Deposited at Room Temperature for Metal/insulator/n-Si/p-Si Solar Cells. *Solar Cells* 22, 1987, pp. 229–236.
28. Lien, S., Wu, D., Yeh, W., and Liu, J., Tri-layer Antireflection Coatings (SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) for Silicon Solar Cells Using a Sol-Gel Technique. *Solar Energ. Mater. Solar Cell* 90, 2006, pp. 2710–2719.
29. San Vicente, G., Morales, A., Germán, N., Suarez, S., and Sánchez, B., SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Antireflective Coatings With Photocatalytic Properties Prepared by Sol-Gel for Solar Glass Covers. *J. Solar Energ. Eng.* 134, 2012, 041011.
30. Ye, L., Zhang, Y., Zhang, X., Hu, T., Ji, R., Ding, B., et al., Sol-gel Preparation of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Broadband Antireflective Coating for Solar Cell Cover Glass. *Solar Energ. Mater. Solar Cell* 111, 2013, pp. 160–164.
31. Lin, W., Zheng, J., Yan, L., Zhang, X., Sol-gel Preparation of Self-Cleaning SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Double-Layer Antireflective Coating for Solar Glass. *Results Phys.* 8, 2018, pp. 532–536.

32. Liao, K., Chen, J., Xia, L., Zhong, S., and Luo, X., Study about the Effect of Antireflection Coating Stacks ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ ) on the Performances of Multicrystalline Silicon Solar Cells under the Encapsulation Condition. *Opt. Mater.* 109, 2020, 110318.
33. Xu, Y. J., Liao, J. X., Cai, Q. W., Yang, X. X., Preparation of a Highly Reflective  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  Thin Film with Self-Cleaning Properties by Magnetron Sputtering for Solar Front Reflectors. *Solar Energ. Mater. Solar Cell* 113, 2013, pp. 7–12.
34. Prabhu, S., Cindrella, L., Joong Kwon, O., and Mohanraju, K., Superhydrophilic and Self-Cleaning rGO-TiO<sub>2</sub> Composite Coatings for Indoor and Outdoor Photovoltaic Applications. *Solar Energ. Mater. Solar Cell* 169, 2017, pp. 304–312.
35. Sagar, R., Rao, A., Nanoscale  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  as Efficient Antireflection Coatings on Commercial Monocrystalline Silicon Solar Cell. *J. Alloys Comp.* 862, 2021, 158464.
36. Thomas, R. E., Varma, S., Waechter, D., Dodd, C. X., and Das, S. R., Screen Printed  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{TiO}_2$  Antireflection Coatings for Crystalline and Polycrystalline Silicon Solar Cells. *Can. J. Phys.* 67, 1989, pp. 430–434.
37. Noh, H. N., and Myong, S. Y., Antireflective Coating Using a  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  Nanoparticle Photocatalytic Composition for High Efficiency Thin-Film Si Photovoltaic Modules. *Solar Energ. Mater. Solar Cell* 121, 2014, pp. 108–113.
38. Haider, A. J., Najim, A. A., and Muhi, M. A. H.,  $\text{TiO}_2/\text{Ni}$  Composite as Antireflection Coating for Solar Cell Application. *Opt. Commun.* 370, 2016, pp. 263–266.
39. Ho, W.-J., Lee, Y.-Y., Lin, C.-H., and Yeh, C.-W., Performance Enhancement of Plasmonics Silicon Solar Cells Using  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{In NPs}/\text{TiO}_2$  Antireflective Surface Coating. *Appl. Surf. Sci.* 354, 2015, pp. 100–105.
40. Syafiq A., A. K. Pandey, N. A. Rahim, B. Vengadaesvaran, S. Shahabuddin, Self-cleaning and weather resistance of nano-SnO<sub>2</sub>/modified silicone oil coating for photovoltaic (PV) glass applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, volume 30, 2019, pp.12584–12596.