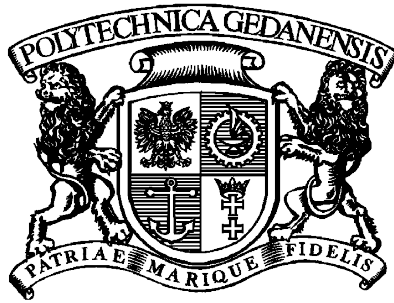


**Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny**  
Katedra Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej

---

Rozprawa doktorska  
realizowana w ramach grantu KBN Nr N N507 4476 33



**Mgr inż. Jacek Ryl**

**Elektrochemiczna analiza degradacji  
kawitacyjnej metali i stopów konstrukcyjnych**

Promotor: prof. dr hab. inż. Kazimierz Darowicki

**Gdańsk 2010**

*Panu Profesorowi Kazimierzowi Darowickiemu składam serdeczne podziękowania za życzliwość i pomoc przy realizacji pracy, inspirację oraz opiekę naukową*

*Koleżankom i kolegom z Katedry dziękuję za cenne uwagi i wspólnie spędzony czas*

## Streszczenie

W pracy przedstawiono oryginalne podejście do analizy zjawiska erozji kawitacyjnej współdziałającej z procesami elektrochemicznymi. Tego rodzaju synergizm jest dobrze udokumentowaną i częstą przyczyną degradacji elementów konstrukcji eksploatowanych w warunkach turbulентnego przepływu cieczy. Pomimo iż synergizm erozyjno-korozyjny w wysokim stopniu przyczynia się do przyspieszonej degradacji, nie rozwinięto dotychczas techniki elektrochemicznej, która jednoznacznie pozwoliłaby na badanie powyższego procesu. Powyższa praca stanowi próbę wykorzystania technik impedancyjnych do badania erozji-korozji kawitacyjnej.

W pierwszym rozdziale pracy opisano zjawisko kawitacji, a następnie przedstawiono efekty wynikające z jej występowania w układach hydrodynamicznych, ze szczególnym uwzględnieniem erozji kawitacyjnej. Zaprezentowano metody oceny odporności materiałów na ten typ degradacji oraz sposoby wyznaczenia synergizmu pomiędzy erozją a korozją.

Rozdział drugi poświęcony jest omówieniu techniki Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej, która stanowi główne narzędzie badawcze w niniejszej pracy. Rozdział ten zawiera informacje dotyczące podstawowych założeń techniki, kompozycji sygnału pobudzenia, a także analizy sygnału odpowiedzi.

Po zaprezentowaniu dotychczasowego stanu wiedzy oraz sprecyzowaniu celów zrealizowanych w ramach pracy doktorskiej przystąpiono do omówienia stanowiska pomiarowego, bazującego na wibracyjnej metodzie wzbudzenia kawitacji. Wykorzystanie jej do prowadzenia badań elektrochemicznych wymagało wdrożenia unikalnych rozwiązań konstrukcyjnych podczas realizacji badań.

W rozdziale piątym przedstawiono efekt degradacji na skutek erozji-korozji kawitacyjnej. Uzyskano funkcję zmian ubytku masy, umożliwiającą określenie odporności badanej stali, a także zlokalizowanie poszczególnych faz erozji kawitacyjnej. Uzyskane wyniki impedancyjne dowodzą krótkotrwałego i długotrwałego oddziaływania ultradźwiękowego wzbudnika drgań. Bezpośrednim efektem pracy wzbudnika jest chwilowe obniżenie impedancji układu, które zanika w momencie jego wyłączenia. Zmiana kształtu widm impedancyjnych jest w głównej mierze powiązana z przyspieszeniem transportu masy reagentów, ale również ze „zdzieraniem” warstwy produktów korozji. Drugi rodzaj oddziaływania, powiązany z degradacją na skutek erozji-korozji kawitacyjnej – prowadzi do nieodwracalnego obniżenia impedancji badanego układu. W rozdziale tym zaproponowano

elektryczny obwód zastępczy, który został wykorzystany w celu wyznaczenia parametrów impedancyjnych układu badanego.

Przeprowadzenie serii pomiarów dla różnych wartości amplitudy wzbudzenia drgań ultradźwiękowych (rozdział 6) miało na celu dowiedzenie, że wykorzystana technika badawcza umożliwia oszacowanie stopnia degradacji materiału. Zmiana parametrów impedancyjnych w czasie ekspozycji kawitacyjnej oraz zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego pokazują, że zmiany elementu pojemnościowego zależne są od chropowatości powierzchni. Wyznaczona zależność pomiędzy rezystancją przeniesienia ładunku a amplitudą drgań wzbudnika umożliwiła określenie przyrostu szybkości degradacji kawitacyjnej wywołanej modulacją składowej erozyjnej ( $\Delta E$ ).

Rozdział siódmy stanowi próbę porównania odporności kawitacyjnej czterech wyselekcjonowanych materiałów konstrukcyjnych w oparciu o technikę DEIS. Wyniki impedancyjne porównano z mikrografiami oraz funkcją zmian ubytku masy w czasie – powszechnie stosowanymi metodami oceny podatności materiałów na ten typ degradacji. Potwierdzono zależność pomiędzy rezystancją przeniesienia ładunku a intensywnością procesów korozyjnych, jak również korelację między parametrami pojemnościowymi a degradacją na skutek czynników mechanicznych.

Rozdział ósmy zawiera wyniki pomiarów impedancyjnych, przeprowadzonych w trybie galwanostatycznym. Zdecydowano się na uzupełnienie badań w trybie potencjostatycznym ze względu na obecność stałego prądu anodowego bądź katodowego generowanego w układzie na skutek pracy wzbudnika ultradźwięków. Pomiar w trybie galwanostatycznym eliminuje czynnik związany z polaryzacją układu, umożliwiając realizację pomiarów w warunkach wymuszenia prądu zerowego DC.

W ostatnim rozdziale pracy rozpatrywany jest przyrost szybkości degradacji kawitacyjnej wywołanego modulacją składowej korozyjnej ( $\Delta C$ ), uzyskanej poprzez prowadzenie pomiarów dla różnych wartości składowej DC prądu. Zarejestrowane zmiany ubytku masy oraz parametrów pojemnościowych w funkcji modulacji składowej stałoprądowej dowodzą wpływu typu kontroli reakcji elektrochemicznej na całkowity stopień degradacji materiału.

---

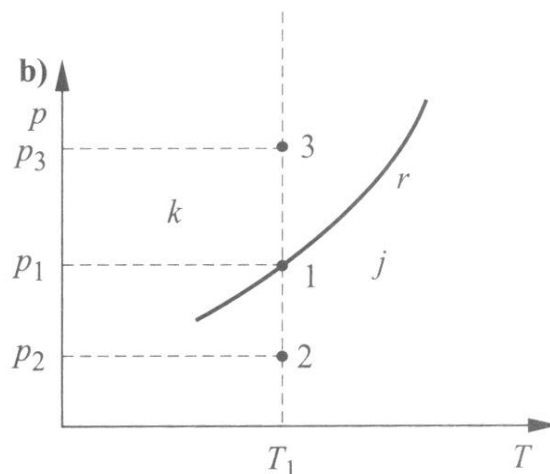
## Spis treści

1. Zjawisko kawitacji .....	3
1.1 Nukleacja i implozja pęcherzy kawitacyjnych.....	6
1.2 Erozja kawitacyjna.....	11
1.2.1 Projektowanie konstrukcji, liczba kawitacyjna .....	12
1.2.2 Odporność materiałów na erozję kawitacyjną.....	15
1.2.3 Czynniki materiałowe i środowiskowe wpływające na odporność na erozję kawitacyjną.....	18
1.3 Współoddziaływanie erozji kawitacyjnej i korozji.....	22
1.4 Eksperymentalne metody badania erozji-korozji kawitacyjnej.....	26
2. Dynamiczna Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna (DEIS) .....	33
2.1 Sygnał pobudzenia.....	34
2.2 Analiza sygnału odpowiedzi .....	38
3. Cel i zakres pracy .....	43
4. Układ pomiarowy do generacji kawitacji .....	44
5. Badania DEIS w trybie potencjostatycznym – weryfikacja metody pomiarowej .....	53
5.1 Efekt oddziaływania erozji-korozji kawitacyjnej.....	53
5.2 Metodyka pomiarowa .....	57
5.3 Wyniki pomiarów impedancyjnych.....	61

6. Badania DEIS w trybie potencjostatycznym w warunkach zmiennej amplitudy pracy wzbudnika drgań ultradźwiękowych.....	71
7. Badania DEIS w trybie potencjostatycznym dla różnych materiałów konstrukcyjnych .....	79
8. Badania DEIS w trybie galwanostatycznym przy potencjale obwodu otwartego .....	90
8.1 Metodyka pomiarowa.....	90
8.2 Wyniki badań.....	93
9. Badania DEIS w trybie galwanostatycznym dla różnych wartości składowej DC prądu.....	103
10. Podsumowanie.....	108

## 1. Zjawisko kawitacji

Przemianę fazową z fazy  $k$  (ciecz) do fazy  $j$  (gaz) można przeprowadzić na dwa sposoby: przez podniesienie temperatury powyżej linii równowagi fazowej w warunkach izobarycznych (wrzenie) lub przez obniżenie ciśnienia poniżej tejże linii w warunkach izotermicznych (Rys. 1.1). Ten drugi proces związany jest z kawitacją.

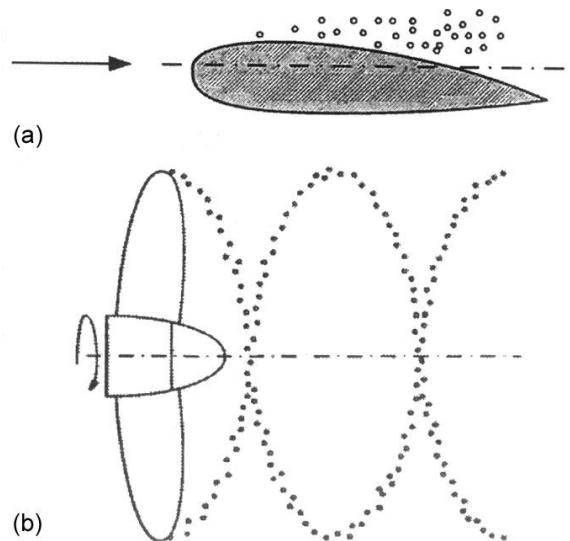


**Rys. 1.1.** Zależność pomiędzy ciśnieniem a temperaturą w warunkach równowagi fazowej [1].

W rozumieniu Polskiej Normy [2] kawitacją nazywa się zjawisko zachodzące w cieczy spowodowane zmianą jej ciśnienia i polegające na powstawaniu, wzroście i zanikaniu pęcherzyków lub innych obszarów zamkniętych (kawern) zawierających parę, gaz lub mieszaninę parowo-gazową. Wzrost objętości pęcherzyków następuje w obszarach, w których ciśnienie roztworu spadło poniżej wartości krytycznej.

Na skutek zmiany szybkości strumienia cieczy jej ciśnienie lokalnie spada poniżej wartości prężności pary, inicjując wzrost pęcherzy kawitacyjnych w zarodkach nukleacji. Przyjęto, że w zależności od struktury strumienia cieczy i geometrii układu badanego kawitacja może rozwijać się w różnych formach [3]:

- Nietrwałych pojedynczych pęcherzy pojawiających się w regionach obniżonego ciśnienia. Powstają one w efekcie nagłego wzrostu małych pęcherzyków powietrza obecnych w roztworze. Są one przenoszone w strumieniu cieczy, a następnie zanikają w obszarze o odpowiednio wysokim ciśnieniu.
- Pęcherzy tworzących formę arkuszy kawitacyjnych powstających za czołem korpusu konstrukcji np. niskociśnieniowa strona łopatek czy hydrołatów (Rys. 1.2a).
- Wirów pęcherzy kawitacyjnych. Kawitacja może pojawić się w obszarach o niskim ciśnieniu w strumieniu tworzonym przez ruch wirowy w roztworze tworząc regularny ślad, występuje ona w przypadku łopatek czy śrub napędowych (Rys 1.2b).
- Kawitacji wibracyjnej, powstającej podczas spadku ciśnienia spowodowanego rozprzestrzenianiem się fali akustycznej w cieczy. Często pojawia się w czasie wibracji cieczy lub na skutek szybkich drgań ciała stałego w cieczy.



**Rys. 1.2.** Przykładowe formy występowania kawitacji; (a) arkusz kawitacyjny za korpusem hydrołata i (b) w postaci wiru pęcherzy kawitacyjnych [3].



W warunkach rzeczywistych przepływów cieczy geometria ścian konstrukcji sprzyja powstawaniu kawitacji mogącej przyczynić się do gwałtownych zmian szybkości strumienia cieczy. Kawitacja może występować również na skutek wysokich fluktuacji ciśnienia w przepływie ścinającym, czyli w przepływie turbulentnym w pobliżu powierzchni granicznej. Lokalne nierówności powierzchni ścianek, a także wibracje ścianek urządzeń, prowadzących do powstania oscylujących pól ciśnień sprzyjają zaistnieniu kawitacji.

Powstałe pęcherze są zazwyczaj nietrwałe i gwałtownie implodują po znalezieniu się w obszarze podwyższonego ciśnienia. Najczęstszymi skutkami implozji są:

- Zmiana wydajności układów hydrodynamicznych
- Produkcja szumu akustycznego
- Erozja ścian konstrukcji

W większości przypadków zjawisko kawitacji jest niepożądane, a jego efektów należy unikać. Istnieje jednakże kilka przykładów zastosowania kawitacji w przemyśle i medycynie, najczęściej wzbudzanej z wykorzystaniem ultradźwięków. Jako przykłady zastosowania zjawiska wymienić można między innymi czyszczenie powierzchni za pomocą ultradźwięków [4], dyspergowanie cząsteczek w cieczy i produkcję emulsji [5], osadzanie elektrolityczne [6], celowe ograniczanie szybkości przepływu cieczy czy masaże terapeutyczne w medycynie [7]. Zjawisko kawitacji może zostać wykorzystane w celu zamiany energii mechanicznej w ciepłą, jak to się dzieje w przypadku tzw. pompy kawitacyjnej (pompa hydrosoniczna) [8]. Dla celów militarnych zjawisko kawitacji znajduje zastosowanie przy tzw. torpedzie superkawitacyjnej, gdzie dzięki kawitacji torpeda porusza się w środowisku gazu, a nie cieczy zmniejszając tym samym opory ośrodka [9]. Kawitacja jest także jednym z głównych źródeł hałasu na łodziach podwodnych, co umożliwia ich detekcję [10].

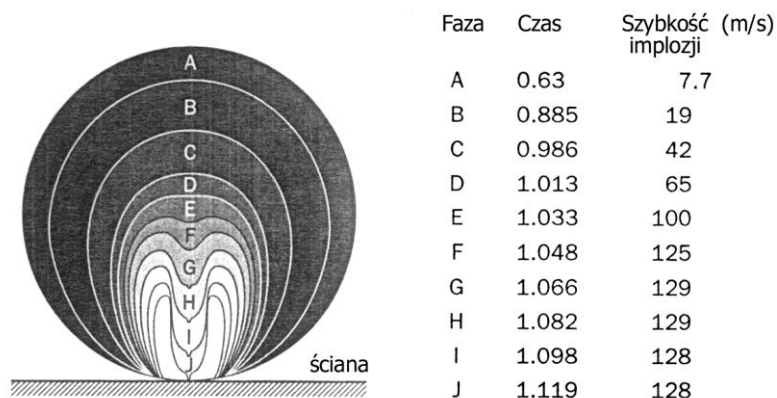
## 1.1 Nukleacja i implozja pęcherzy kawitacyjnych

Rozróżnia się kilka rodzajów kawitacji, niemniej jednak ich dynamika oraz charakter oddziaływania z sąsiadującymi powierzchniami są analogiczne. Gdy osiągnięta jest odpowiednio niska wartość ciśnienia, na zarodkach nukleacji następuje generacja pęcherzy kawitacyjnych. Pęcherz, który jest wypełniony gazem lub parami cieczy rośnie, aż do osiągnięcia pewnej krytycznej wielkości po przekroczeniu której zaczyna się zapadać (implodować). Proces zarodkowania pęcherzy może być homogeniczny lub heterogeniczny. W pierwszym przypadku zarodkowanie następuje na skutek ruchów termicznych w roztworze. Zarodkowania heterogeniczne zachodzi na granicy fazy ciecz/ciało stałe, przy czym jego intensywność i charakter są zależne od hydrofobowości oraz stanu powierzchni ciała stałego. Zarodkowanie heterogeniczne może następować również na cząsteczkach ciał stałych zawieszonych w cieczy.

Nie jest możliwe opisanie w sposób jednoznaczny warunków panujących wewnątrz pęcherza podczas jego wzrostu, a także późniejszej implozji. Jest to bezpośrednio związane z ich różnorodnością i odmiennym zachowaniem w różnych układach hydrodynamicznych. Możliwe jest jednak określenie rozmiarów, ciśnienia czy temperatury w krytycznych fazach wzrostu oraz implozji pęcherzy kawitacyjnych. W celu wyznaczenia tych wartości krytycznych wykorzystuje się model Rayleighta-Plesseta [11,12].

Rozwój pęcherza kawitacyjnego prowadzi do wzrostu różnicy ciśnienia między pęcherzem, a otaczającym go roztworem. Wymiana masy, a w szczególności dyfuzja gazów z otoczenia jest bardzo ograniczona. Na skutek ciągłego wzrostu objętość pęcherza zwiększa się o kilka rzędów, ciśnienie panujące wewnątrz niego maleje. Podczas tego procesu może się ono zmniejszyć nawet aż o sześć rzędów wielkości i spada z około  $10^{-1}$  do  $10^{-7}$  MPa [13]. Gdy gradient ciśnienia jest już zbyt duży by utrzymać pęcherz w jego obecnych rozmiarach, zaczyna się on zapadać.

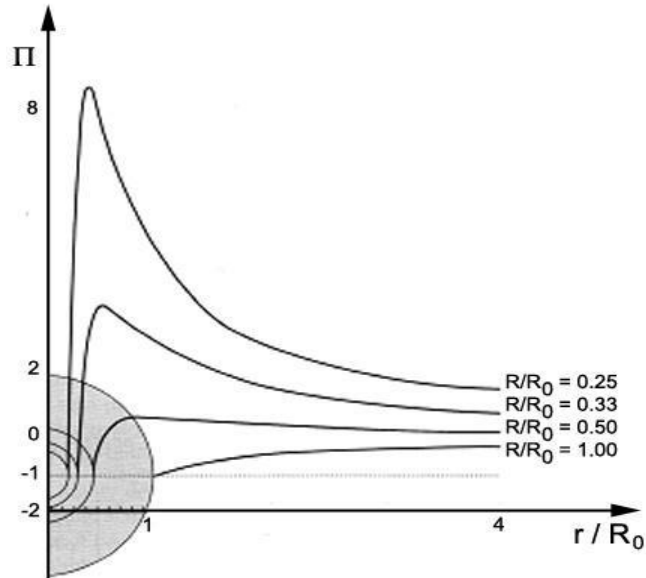
Uproszczony schemat pęcherza kawitacyjnego, zapadającego się w sposób symetryczny został przedstawiony na rysunku 1.3. Bezwymiarowa forma przedstawienia czasu ma na celu jedynie określenie względnego okresu trwania poszczególnych faz.



**Rys. 1.3.** Szybkość implozowania pęcherza kawitacyjnego w poszczególnych fazach, wyznaczona numerycznie przez Plesseta i Chapmana [14].

We wstępnej fazie implozji pęcherza kawitacyjnego, zapadanie się każdej z jego stron następuje z jednakową prędkością, przy zachowaniu sferycznego kształtu (obszary A-C). W dalszej części procesu (obszary D-I), szybkość zapadania się jednej ze stron pęcherza zwiększa się, czego efektem jest penetracja pęcherza przez wdzierający się do niego strumień cieczy. Strumień skierowany jest zawsze w stronę powierzchni ciała stałego, co powiązane jest z zachowaniem minimum energii procesu. Ostatecznie strumień ten prowadzi do implozji pęcherza kawitacyjnego (obszar J). Fazy, dla których występuje strumień cieczy wewnątrz pęcherza zachodzą znacznie szybciej od faz początkowych, natomiast sama implozja trwa zazwyczaj 2 do 3  $\mu\text{s}$ . Prędkość strumienia cieczy towarzysząca jej wynosi średnio 100-200 m/s, lecz może wynieść nawet do 500 m/s [3,13]. Przybliżone ciśnienie panujące wewnątrz pęcherza, pod koniec procesu może przyjąć wielkości rzędu nawet  $10^7$  MPa, co oznacza, że ciśnienie podczas

zapadania się pęcherza, aż do jego implozji rośnie o ponad dziesięć rzędów. Poniżej przedstawiono schematyczny wykres, mający na celu zobrazowanie różnic ciśnień w kolejnych fazach procesu (Rys.1.4).



**Rys. 1.4.** Schemat ilustrujący zmianę gradientu ciśnień pomiędzy wnętrzem pęcherza a jego najbliższym otoczeniem w kolejnych fazach implozji [3].

Na osi odciętych znajduje się wielkość promienia pęcherza  $r$  w stosunku do wartości początkowej  $R_0$ , natomiast na osi rzędnych gradient ciśnienia  $\Pi$ , zdefiniowany poniżej (1.1):

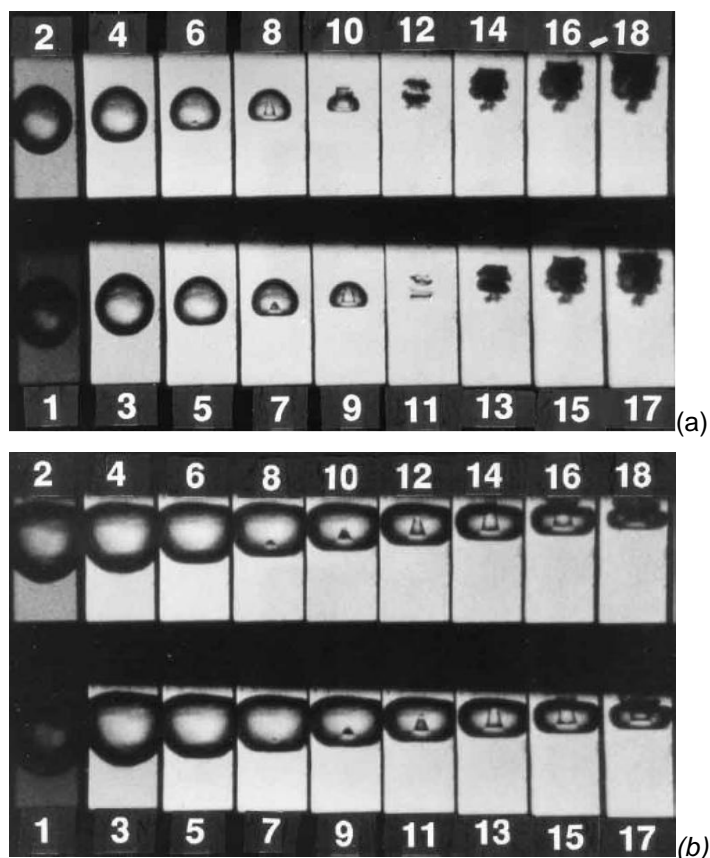
$$\Pi = \frac{p - p_r}{p_r - p_v} \quad (1.1)$$

gdzie:  $p_r$  - ciśnienie strumienia cieczy w punkcie odniesienia  $r$ ,  
 $p_v$  - prężność pary danej cieczy.

Towarzyszące procesowi implozji pęcherzy kawitacyjnych temperatury przyjmują w krytycznej fazie implozji chwilowe wartości od  $\sim 3000$  K przy powierzchni pęcherza, aż do nawet 6700 K w jego

centrum i spadają w ułamku mikrosekundy nawet o ponad rząd wielkości.

Tomita i Shima [15] zaprezentowali serię zdjęć wykonanych za pomocą super-szybkiej kamery przedstawiających implozję pęcherza kawitacyjnego znajdującego się w objętości roztworu oraz w bezpośrednim sąsiedztwie od ściany. Nukleacja oraz implozja pęcherza zostały przez autorów wzbudzone za pomocą lasera.



**Rys. 1.5.** Zdjęcia przedstawiające rozwój mikro-strugi cieczy penetrującej implodujący pęcherz kawitacyjny, w przypadku gdy: (a) znajduje się on w objętości roztworu oraz (b) gdy znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni ciała stałego [15].

Jeśli zapadanie się pęcherza kawitacyjnego następuje w dużej odległości od najbliższej powierzchni, to na jego skutek pęcherz „wywraca się na drugą stronę”, przekształcając się w chmurę pomniejszych pęcherzy wypełnionych gazem (Rys. 1.5a). Jeśli jednak w niewielkiej odległości od implodującego pęcherza znajduje się powierzchnia ciała stałego, wtedy naprężenia powstałe na skutek jego implozji zostaną przeniesione do powierzchni i mogą sięgać nawet ponad  $10^3$  MPa (Rys. 1.5b) [16]. Naprężenia wynikające z implozji pojedynczych pęcherzy kawitacyjnych mogą w skrajnych przypadkach osiągać wartość granicy plastyczności dla wielu metali i stopów konstrukcyjnych czego efektem jest stopniowe odrywanie się materiału od powierzchni poddanej działaniu kawitacji.

Istnieją dwie podstawowe teorie, związane ze sposobem przenoszenia tychże naprężeń z implodującego pęcherza do powierzchni sąsiadującego materiału [17,18]. Pierwsza z nich wiąże się z oddziaływaniem strugi cieczy penetrującej pęcherz kawitacyjny, a wygenerowanej podczas implozji. Struga ta trafia po „przebiciu” pęcherza z dużą siłą w powierzchnię ciała stałego. Uważa się jednak, że przynajmniej część naprężeń wywoływanych jest przez poprzedzającą uderzenie strugi cieczy, akustyczną falę uderzeniową. Ma ona energię wystarczającą do wywołania w materiale naprężeń zmęczeniowych lub nawet oderwania fragmentów materiału i do degradacji powierzchni. Najczęściej przyczyną degradacji powierzchni materiałów jest jednoczesne oddziaływanie obydwu tych składowych, występujących pod wpływem czynnika kawitacyjnego. Wielkość naprężenia przy powierzchni uzależniona jest od rodzaju implozji. Największe siły towarzyszą pęcherzom implodującym symetrycznie, niemniej jednak ze względu na np. oddziaływania termiczne, nieregularności na powierzchni pęcherza oraz implozje sąsiadujących pęcherzy, struga cieczy penetrująca pęcherz ma w większości przypadków przebieg asymetryczny.

## 1.2 Erozja kawitacyjna

Głównym negatywnym skutkiem, związanym z występowaniem zjawiska kawitacji w pobliżu powierzchni materiałów jest tzw. erozja kawitacyjna. Erozją kawitacyjną nazywane jest zjawisko mechanicznego niszczenia materiału na skutek implozji pęcherzyków kawitacyjnych w pobliżu lub bezpośrednio na powierzchni ścian i polegające na powstawaniu ubytku materiału [2,19].

Energia przenoszona do materiału zamieniana jest na sprężyste i plastyczne odkształcenia powierzchni, prowadząc do umacniania warstwy wierzchniej i zmiany jej właściwości mechanicznych. Umocniona warstwa staje się krucha, ułatwiając tym samym zarodkowanie i propagację pęknięć. Uderzenie strugi cieczy może jednocześnie prowadzić do plastycznego ścinania materiału w pobliżu kawerny kawitacyjnej [20].

Często implozja zachodzi daleko od powierzchni sprawiając, że naprężenia oddziaływujące na materiał są niewystarczające do bezpośredniego oderwania części materiału i zainicjowania erozji. Należy pamiętać jednak, że pojedyncza implozja trwa zaledwie ułamki sekund, natomiast elementy konstrukcji są narażone na jej oddziaływanie w sposób ciągły. Nawet, gdy naprężenia nie przekraczają granicy plastyczności część energii towarzyszącej pojedynczej implozji kumuluje się wewnątrz warstwy wierzchniej materiału, prowadząc z czasem do degradacji zmęczeniowej. Sprawia to, że zmęczeniowe oddziaływanie na powierzchnię materiału jest istotnym czynnikiem jej degradacji.

Erozja zachodzi na skutek skupienia energii mechanicznej na bardzo małych powierzchniach ścian konstrukcji i urządzeń eksponowanych na przepływy cieczy o dużym gradiencie ciśnień. Naprężenia, powstające na skutek implodujących pęcherzy kawitacyjnych często przekraczają własności wytrzymałościowe materiału: granicę plastyczności, wytrzymałość na rozciąganie czy wytrzymałość zmęczeniową. Nieco szerszym pojęciem jest uszkodzenie

kawitacyjne, które obejmuje zarówno erozję kawitacyjną, jak i inne uszkodzenia, takie jak odkształcenie materiału, zmiany stanu naprężeń w warstwie powierzchniowej, zmiany strukturalne, zmęczenie materiału, mikropęknięcia itp. Zmniejszenie wytrzymałości materiału na skutek uszkodzeń kawitacyjnych jest częstą przyczyną skrócenia okresu eksploatacji konstrukcji i urządzeń eksploatowanych w warunkach narażenia na zjawisko kawitacji.

Istnieją dwie podstawowe metody ograniczania negatywnych efektów degradacji materiału na skutek erozji kawitacyjnej:

- Projektowanie konstrukcji w celu zoptymalizowania ich profilu hydrodynamicznego przez minimalizację różnic ciśnień występujących w strumieniu cieczy.
- Zastosowanie materiałów, które wykazują zwiększoną odporność na erozję kawitacyjną, a także ich obróbka powierzchniowa mająca na celu zwiększenie własności wytrzymałościowych materiału.

### 1.2.1 Projektowanie konstrukcji, liczba kawitacyjna

Aby opisać narażenie strumienia cieczy w układzie hydrodynamicznym oraz intensywność występowania kawitacji wprowadzona została definicja liczby kawitacyjnej. Dla  $\Delta p$  odpowiadającego różnicom ciśnień charakteryzującym dany układ hydrauliczny, liczbę kawitacyjną  $\sigma$  można opisać następującym wzorem [3,13]:

$$\sigma = \frac{p_r - p_v(T)}{\Delta p} \quad (1.2)$$

gdzie: T - temperatura strumienia cieczy,  $p_v(T)$  – prężność pary tej cieczy.



Dla większości układów hydraulicznych wzór (1.2) może być rozwinięty do postaci (1.3):

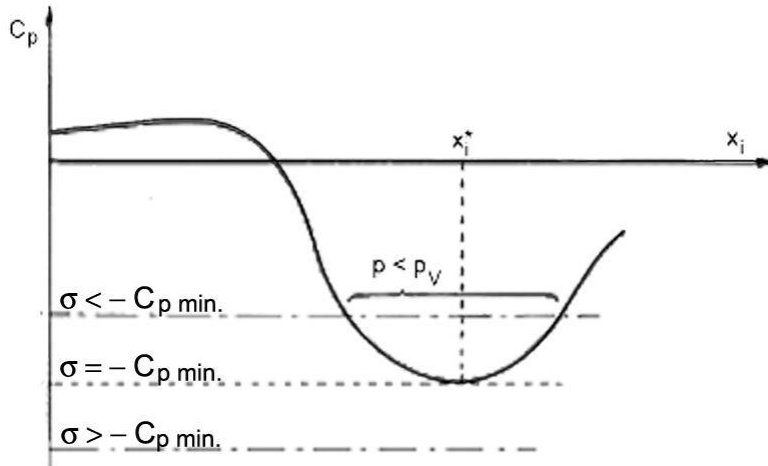
$$\sigma = \frac{p_r - p_v(T)}{0.5\rho U^2} \quad (1.3)$$

gdzie  $U$  oznacza szybkość przepływu cieczy w punkcie odniesienia natomiast  $\rho$  odpowiada gęstości cieczy.

Każdy strumień posiada jakąś wartość liczby kawitacyjnej. Jeśli jest ona wystarczająco duża strumień pozostanie jednorodny i ciecz nie będzie podlegać procesowi kawitacji, natomiast gdy spadnie poniżej pewnej wartości granicznej  $\sigma_i$ , w cieczy zaczną pojawiać się pęcherze kawitacyjne. Aby móc zdefiniować wartość  $\sigma_i$  korzysta się z kolejnego parametru opisującego strumień cieczy; z współczynnika ciśnienia,  $C_p$  (1.4).

$$C_p(x_i) = \frac{p(x_i) - p_r}{0.5\rho U^2} \quad (1.4)$$

gdzie  $C_p(x_i)$  oznacza współczynnik ciśnienia w punkcie  $x_i$  a  $p(x_i)$  ciśnienie w strumieniu cieczy w tym punkcie. Schematyczną zależność  $C_p$  od  $x_i$  przedstawiono na rysunku 1.6.



**Rys. 1.6.** Schemat przedstawiający zależność pomiędzy współczynnikiem ciśnienia w strumieniu cieczy a graniczną wartością liczby kawitacyjnej  $\sigma_i$  [13].

Punkt  $x_i^*$  wyznacza obszar strumienia, dla którego współczynnik ciśnienia przyjmuje wartość minimalną  $C_{p \min}$ . Wartość współczynnika ciśnienia w tym punkcie odpowiada granicznej wartości liczby kawitacyjnej.

$$\sigma_i = -C_{p \min} \quad (1.4)$$

Jeżeli  $\sigma_i > -C_{p \min}$ , strumień cieczy jest homogeniczny. W przeciwnym wypadku strumień ma tendencje do utraty jednorodności, na obszarze, dla którego ciśnienie strumienia jest niższe od prężności pary cieczy. Obszar ten nosi również nazwę strefy kawitacji. Dzięki znajomości  $\sigma_i$  określić można krytyczne wartości szybkości strumienia cieczy, ciśnienia i temperatury, jakie można w danym układzie wymusić, aby nie nastąpiło zagrożenie zjawiska kawitacji. Dodatkowo na wartość liczby kawitacyjnej wpływa m.in. ilość zarodków pęcherzy oraz inne właściwości cieczy. Istnieją sytuacje, dla których nie jest spełniony warunek (1.4), gdyż np. obecność gazów zanieczyszczających ciecz lub efektów turbulentnych w strumieniu może podnieść wartość  $\sigma_i$ .

## 1.2.2 Odporność materiałów na erozję kawitacyjną

Zjawisko erozji kawitacyjnej jest bardzo złożone, wpływają na nie oddziaływania mechaniczne, hydrodynamiczne, ale również własności metalurgiczne i czynniki chemiczne. Ze względu na stopień jego komplikacji nie istnieje jednoznaczny model opisujący proces niszczenia materiału. Wielu badaczy próbowało odnaleźć korelację pomiędzy własnościami mechanicznymi materiału, takimi jak: twardość, granica plastyczności, energia odkształcenia plastycznego, moduł Younga, wytrzymałość na rozciąganie czy wytrzymałość zmęczeniowa a odpornością kawitacyjną. Korelacje te nie są uniwersalne, nie dotyczą wszystkich materiałów badanych ani warunków eksperymentalnych. Erozja kawitacyjna jest w literaturze światowej rozpatrywana jak unikalny typ degradacji materiału [21-24].

W zależności od odporności na erozję metalu oraz od własności hydrodynamicznych roztworu, któremu jest on poddany, dynamikę zniszczeń erozyjnych cechują różne przebiegi. Jednym z elementów charakterystycznych dla każdego procesu erozji jest funkcja opisująca kumulacyjną utratę materiału w czasie, tzw. MDP (z ang. Mean Depth of Penetration), opisywaną za pomocą równania (1.5):

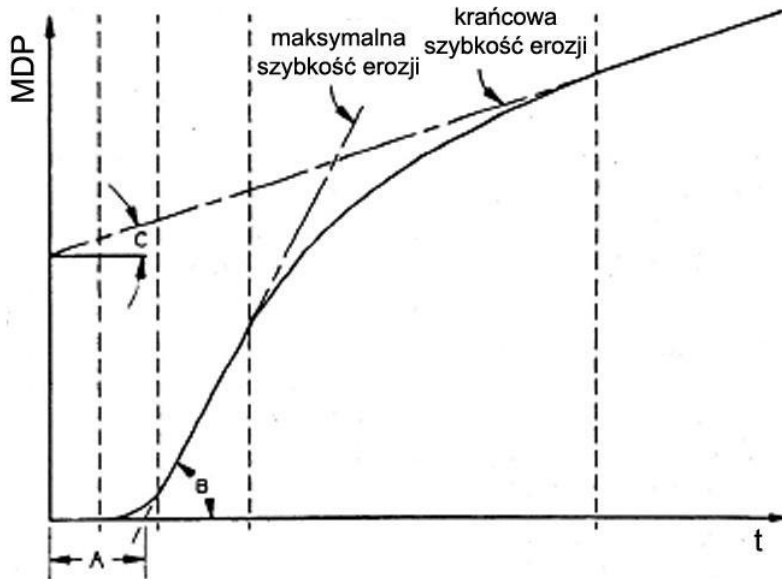
$$MDP = \frac{\Delta W}{10\rho_s A} \quad (1.5)$$

$\Delta W$  oznacza ubytek masy materiału poddanego degradacji na skutek erozji kawitacyjnej, natomiast  $\rho_s$  i  $A$  odpowiednio gęstość materiału oraz jego powierzchnię.

Reprezentacja graficzna funkcji  $f=MDP(t)$  przedstawiona została na rysunku 1.7. Na krzywej wyselekcjonować można pewne elementy opisujące agresywność erozyjną środowiska, podatność materiału na erozję itp. Zaliczają się do nich:

- czas inicjacji (A)
- maksymalna szybkość erozji (tg B)

- krańcowa szybkość erozji ( $\text{tg } C$ )



**Rys. 1.7.** Schematyczny przebieg zmian ubytku masy w czasie  $MDP(t)$  z wydzieleniem charakterystycznych elementów przebiegu, służących do oceny odporności kawitacyjnej materiałów [25].

Zgodnie z wymogami Polskiej Normy szybkość erozji kawitacyjnej wyrażana jest za pomocą pochodnej ubytku objętości w czasie  $d(\Delta V)/dt$  [2], aczkolwiek w większości laboratoriów światowych przyjęło się definiować szybkość erozji kawitacyjnej w oparciu o normę ASTM G32 [25], jako pochodną ubytku masy w czasie  $d(\Delta W)/dt \equiv d(MDP)/dt$  [26-28].

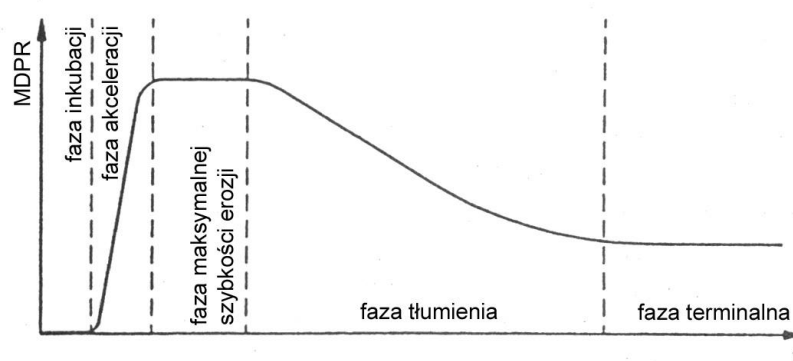
Pochodną przebiegu przedstawionego na Rys. 1.7 jest tzw. krzywa szybkości erozji kawitacyjnej, jej chwilowa wartość w czasie,  $MDPR$  (z ang. Mean Depth of Penetration Rate) opisywana jest wzorem:

$$MDPR = \frac{\Delta W}{10\rho_s A \Delta t} \quad (1.6)$$

gdzie  $\Delta t$  opisuje czas potrzebny do utraty  $\Delta W$  masy materiału. Odwrotność tej funkcji jest najszerzej wykorzystywaną miarą odporności na erozję kawitacyjną,  $R_e$ .

$$R_e = (MDPR)^{-1} \quad (1.7)$$

Na rysunku 1.8 przedstawiono typową krzywą szybkości erozji kawitacyjnej, z wyznaczonymi charakterystycznymi etapami o różnej szybkości erozji.



**Rys. 1.8.** Schematyczny przebieg zmian szybkości ubytku masy w czasie  $MDPR(t)$  z wydzieleniem poszczególnych etapów degradacji.

W pierwszej fazie ekspozycji na działanie czynników kawitacyjnych zachodzi faza inkubacji naprężeń, w której ubytki materiału praktycznie nie występują. Materiał akumuluje energię uderzających mikro-strug powstających na skutek implozji pęcherzy kawitacyjnych. Efektem tych uderzeń jest zapoczątkowanie odkształceń plastycznych, zmatowienie powierzchni metalu oraz ujawnienie granic ziaren prowadzące do zmian właściwości fizycznych warstwy wierzchniej i umocnienia warstwy powierzchniowej wskutek zgniotu.

Drugim okresem jest etap akceleracji, wzmożonego niszczenia, podczas którego zmienia się geometria powierzchni. Powierzchnia materiału jest coraz bardziej chropowata a jej obszar zwiększa się. Faza akceleracji charakteryzuje się powstawaniem wżerów kawitacyjnych i stosunkowo szybkimi ubytkami materiału. Bezpośrednio po tej fazie dla niektórych materiałów może występować etap maksymalnej szybkości erozji. Dla części materiałów jest on niezauważalny, a po fazie akceleracji występuje od razu faza tłumienia. Pod koniec tego okresu erozja rozszerza się na cały obszar powierzchni poddanej kawitacji.

Występująca dla większości materiałów konstrukcyjnych faza tłumienia charakteryzowana jest przez stopniowe zmniejszanie szybkości erozji kawitacyjnej na skutek obecności coraz głębszych kawern wpływających hamująco na szybkość erozji. Zwiększenie nierówności bądź obecność produktów korozji na powierzchni materiału, a także zmiana wrażliwości materiału na działanie kawitacji zapewnia efekt tłumienia dla części energii powstałej na skutek implozji pęcherzy kawitacyjnych powodując tzw. „efekt wyściełający”.

Ostatnią fazą jest tzw. faza terminalna, zwana też fazą ustalonego niszczenia, którą cechuje prawie stała szybkość erozji kawitacyjnej. Dla niektórych materiałów faza ta występuje bezpośrednio po fazie akceleracji. W czasie jej trwania ustala się struktura geometryczna powierzchni, a także szybkość erozji [19].

### **1.2.3 Czynniki materiałowe i środowiskowe wpływające na odporność na erozję kawitacyjną**

Wybór materiałów cechujących się zwiększoną odpornością na erozję kawitacyjną wymaga zrozumienia: kinetyki procesu degradacji, a także reakcji materiału na ekspozycję. Badania wykazały, że zwiększona wytrzymałość na erozję kawitacyjną jest powiązana z niską energią błędu ułożenia w sieci krystalograficznej. Energia błędu

ułożenia skutkuje defektami płaszczyzny poślizgu, wysoką twardością i przemianami fazowymi, które wpływają korzystnie na odporność na erozję ze względu na absorpcję części energii implozji pęcherzy kawitacyjnych [17]. Metale o strukturze krystalicznej regularnej ściennie centrowanej A1 lub regularnej przestrzennie centrowanej A2 charakteryzują się większą, niż w przypadku sieci heksagonalnej zwartej A3 ilością systemów poślizgu, co prowadzi do niższej odporności na plastyczne odkształcenie przez poślizg.

Odkształcenie plastyczne przez bliźniakowanie łatwiej zachodzi w sieciach krystalicznych o gęstym upakowaniu atomów [20]. W sieciach takich możliwe jest zajście przypowierzchniowych przemian fazowych zwiększających odporność kawitacyjną materiału. Tego rodzaju przemiany zostały udokumentowane w przypadku stopów żelaza z kobaltem o strukturze martenzytycznej [29,30].

Dobór odpowiedniego materiału na zastosowanie konstrukcyjne zawsze wiąże się z koniecznością kompromisu pomiędzy zachowaniem wysokich właściwości mechanicznych i odporności elektrochemicznej materiału a kosztami związanymi z zakupem tychże materiałów i technologii ich wytwarzania. Erozja kawitacyjna jest zjawiskiem powierzchniowym, w związku z tym zastosowanie powierzchniowych modyfikacji, takich jak obróbka za pomocą strumienia jonów czy promieniowania laserowego może umożliwić uzyskanie bardziej pożądaných cech antyerozyjnych [31-34].

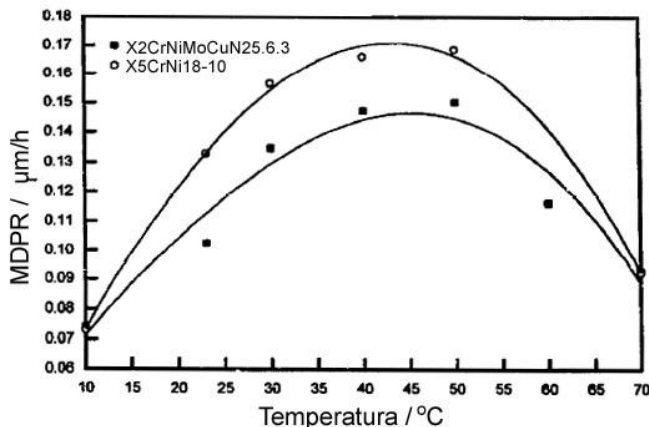
Na przykładzie różnych rodzajów brązów manganowo-aluminiowych, wykorzystywanych między innymi na śruby okrętowe, C.H. Tang i inni [33] dowiedli, że modyfikacja powierzchniowa za pomocą nadtapiania laserowego prowadzi nawet do trzydziestokrotnej poprawy odporności na erozję kawitacyjną na skutek zwiększenia twardości warstwy przypowierzchniowej. Analogiczne badania, przeprowadzone dla niektórych gatunków stali potwierdzają znaczący wpływ modyfikacji powierzchniowych na podniesienie odporności erozyjnej oraz erozyjno-korozyjnej w warunkach oddziaływania zjawiska kawitacji [34].

Drugą obok nadtapiania metodą laserowej obróbki powierzchniowej jest wzbogacanie warstwy wierzchniej o wybrane dodatki stopowe. Proces może być prowadzony przez laserowe przetapianie podłoża oraz naniesienie na nie powłok, najczęściej metodą płomieniową lub elektrolitycznie [35]. Obróbkę taką stosuje się najczęściej na stalach, a materiały wzbogacające stanowią pierwiastki lub kompozyty, węgliki, borki, a także materiały ceramiczne.

Na agresywność erozyjną roztworu poddanego działaniu kawitacji w dużej mierze wpływają własności hydrodynamiczne cieczy. W szczególności jest ona powiązana z szybkością przepływu strumienia cieczy, od którego zależy liczba kawitacyjna. Erozja ulega intensyfikacji ze wzrostem szybkości strumienia, co tłumaczone jest zwiększeniem ilości oddziaływań kawitacji na powierzchnię materiału erodującego na jednostkę czasu.

Wiele czynników zależnych od temperatury roztworu ma znaczący wpływ na intensywność degradacji kawitacyjnej, wśród których wymienia się: ilość rozpuszczonego w roztworze powietrza, napięcie powierzchniowe i lepkość roztworu, ciśnienie pary wewnątrz pęcherzy. Przeprowadzono eksperyment, polegający na określeniu zmian funkcji ubytku masy MDPR (z ang. Mean Depth of Penetration Rate), wraz ze wzrostem temperatury [36]. Wzrost temperatury skutkuje zmniejszeniem stopnia rozpuszczalności gazu w roztworze. Maleje lepkość cieczy zmniejszając efekt „wyściewiania” dla fali uderzeniowej, powstałej na skutek implozji pęcherza kawitacyjnego. Jednocześnie jednak zwiększa się ciśnienie par wewnątrz pęcherza, hamując po części jego wzrost i późniejszą implozję. Mechanizm ten nosi nazwę kawitacyjnego efektu termodynamicznego. W pobliżu temperatury wrzenia, następuje ponowny spadek degradacji na skutek erozji kawitacyjnej, bezpośrednio powiązany z efektem „wyściewiającym”, zapewnianym przez wysoką zawartość par w cieczy. Zależność tę wyznaczono eksperymentalnie (Rys. 1.9).





**Rys. 1.9.** Zmiany MDPR w funkcji temperatury dla wybranych stali austenitycznych. Pomiar w roztworze 3.5% NaCl o pH 5.5, po 4 godzinach [36].

Wpływ temperatury na składową korozyjną erozji kawitacyjnej dowodzony jest za pośrednictwem pomiarów polaryzacyjnych w różnych temperaturach. Zróżnicowanie tych krzywych pozwala wnioskować o wpływie czynnika elektrochemicznego na stopień degradacji kawitacyjnej [17,37].

Spadek pH wpływa na zwiększenie degradacji na skutek erozji kawitacyjnej, ponieważ zakwaszenie roztworu skutkuje zmniejszeniem potencjału korozji wżerowej, jak również zwężeniem się obszaru pasywnego dla stali, które osiągają swoje maksimum dla wartości pH=9. Dla pH z zakresu 7-9 funkcja MDPR ma charakter niemal prostoliniowy.

Jony chlorkowe przyspieszają korozję wżerową stali w warunkach spoczynkowych. W przypadku obecności jonów chlorkowych lub siarczkowych degradacja warstwy pasywnej nie jest czysto mechaniczna w swojej naturze. Erozja kawitacyjna powoduje przyspieszoną lokalną degradacją warstwy ochronnej, bez widocznego wpływu obecności jonów chlorkowych. Natura zniszczenia warstwy pasywnej w warunkach kawitacji jest czysto mechaniczna [38].

### 1.3 Współdziałanie erozji kawitacyjnej i korozji

Erozja kawitacyjna zachodząca w środowiskach agresywnych korozyjnie prowadzi do współdziałania tych dwóch procesów, czego efektem w większości przypadków jest bardziej intensywny ubytek materiału niż w przypadku, gdyby erozja i korozja zachodziłyby oddzielnie [39]. Zjawisko to nosi nazwę synergizmu erozyjno-korozyjnego. Obniżenie odporności na erozję kawitacyjną w medium agresywnym korozyjnie powiązane jest z chemicznym rozpuszczaniem materiału i wzrostem kruchości wodorowej [40,41]. Erozja-korozja kawitacyjna prowadzi najczęściej do degradacji pasywnej warstwy tlenkowej, której towarzyszy tworzenie się mikroogniw elektrochemicznych.

Podczas implozji pęcherzy kawitacyjnych generowany jest prąd o wartości do kilku miliamper, którego źródłem mogą być zmiany we własnościach chemicznych i w kinetyce reakcji w otoczeniu pęcherzy kawitacyjnych, dyfuzja do nich rozpuszczonego gazu, czy też niejednorodności na powierzchni pęcherza, związane z ich lokalnymi naprężeniami. Prąd ten, może zainicjować przemiany elektrochemiczne na sąsiadujących powierzchniach materiałów, podatnych na korozję [42,43]. Korozja wpływa również na morfologię uszkodzeń powierzchniowych.

Oka i Matsumura [41] jako jedni z pierwszych przeprowadzili badania wzajemnego oddziaływania erozji i korozji, wyprowadzając podstawowe równanie dotyczące sumarycznego ubytku masy uwzględniając indywidualny wkład erozji oraz korozji. Całkowity stopień degradacji materiału  $T$ , na skutek procesu erozji-korozji w wyniku kawitacji można przedstawić z wykorzystaniem funkcji szybkości ubytku masy MDPR za pomocą poniższego wzoru (1.8) [44,45].

$$T = E' + C' \quad (1.8)$$

W powyższym równaniu  $T$  oznacza całkowitą szybkość ubytku masy materiału wyznaczoną za pomocą zależności (1.6),  $E'$  oznacza szybkość ubytku masy na skutek mechanicznych oddziaływań i wyrywanie materiału z powierzchni. Składowa  $C'$  reprezentuje wpływ procesów elektrochemicznych na szybkość ubytku masy materiału na skutek jego roztwarzania. Każda ze składowych powyższego równania może być rozwinięta do postaci:

$$E' = E + \Delta E \quad (1.9)$$

$$C' = C + \Delta C \quad (1.10)$$

W równaniach (1.9) i (1.10)  $\Delta E$  i  $\Delta C$  opisują odpowiednio przyrost szybkości erozji na skutek współoddziaływania korozyjnego oraz przyrost szybkości korozji wywołany erozją. Efekt synergiczny pomiędzy erozją a korozją można wyznaczyć z zależności.

$$S = \Delta E + \Delta C = T - (E + C) \quad (1.11)$$

Parametr  $S$  przyjmuje zazwyczaj wartości dodatnie, nie jest to jednak regułą. Rozmiary oddziaływań składowych erozyjnej i korozyjnej determinują nie tylko wielkość składowej synergicznej, ale również mechanizm interakcji. Erozja może wpływać na szybkość degradacji na skutek korozji ( $\Delta C$ ) między innymi poprzez [46]:

- przyspieszenie transportu masy w roztworze przy wzroście turbulencji,
- zmniejszenie wytrzymałości zmęczeniowej materiału przez korozję,
- wzrost szybkości korozji wywołany chropowatością powierzchni.

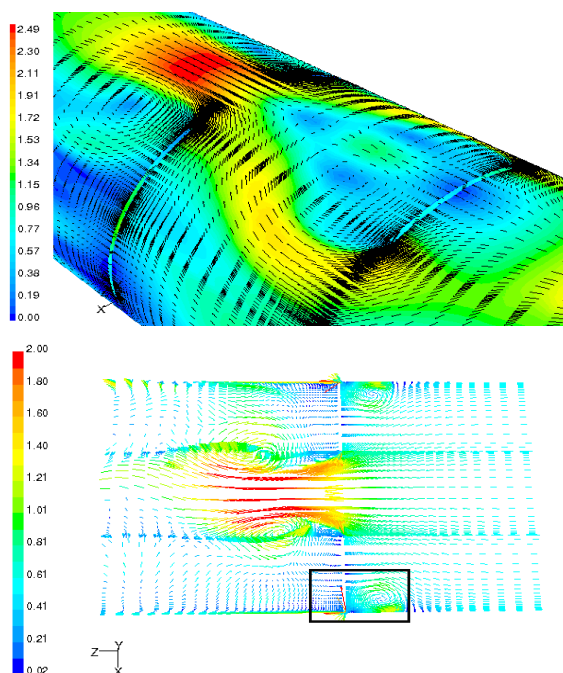
Natomiast przyspieszenie zjawiska erozji wywołane korozją ( $\Delta E$ ) może zająć na skutek:

- usuwania części powierzchni materiału po hartowaniu, odsłaniając nieutwardzone obszary działania erozji,
- korozji międzykrystalicznej, wywołującej odrywanie ziaren ze struktury, oraz
- wzrostu koncentracji naprężeń na skutek korozji wżerowej.

Zdarza się, że  $S$  przyjmuje wartości ujemne. Dzieje się tak przykładowo, gdy następuje utwardzenie powierzchni spowodowane przebiegiem reakcji elektrochemicznej, lub obecnością produktów korozji, w postaci warstwy na powierzchni materiału poddanego działaniu erozji charakteryzującej się wysokim stopniem adhezji, bądź też następuje szybki wzrost tlenkowej warstwy pasywnej redukującej szybkość korozji.

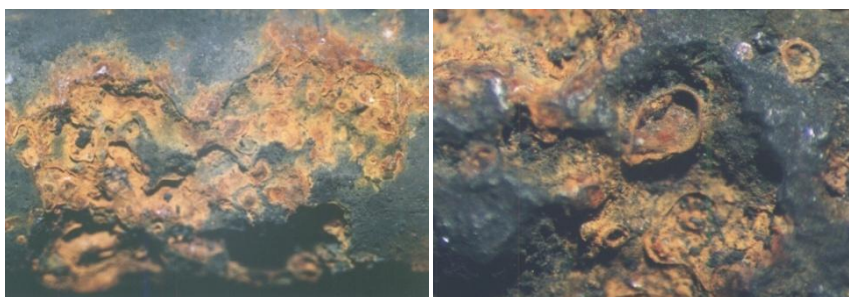
Wpływ synergizmu erozyjno-korozyjnego w kawitacji biorąc pod uwagę kryterium ubytku masy wynosi dla niektórych stopów nawet ponad 50% [38,47]. W przypadku żeliw efekt akceleracji zjawiska erozji przez korozję elektrochemiczną sięga nawet 90% [48].

W latach 2001-2002 pracownikom Katedry Elektrochemii, Korozji i Inżynierii materiałowej zlecono ustalenie przyczyn przyspieszonej korozji i degradacji wymienników ciepła [49]. Zespół badawczy pod kierownictwem prof. Kazimierza Darowickiego dokonał serii analiz, na podstawie których za przyczynę degradacji uznano erozję-korozję, zachodzącą w warunkach wysokiej fluktuacji ciśnień przepływającego roztworu. Na schematach (Rys. 1.10) przedstawiono gradient szybkości strumienia cieczy, uzyskany na drodze modelowania. Wysokie różnice szybkości strumienia cieczy w poszczególnych elementach wymiennika prowadzą do generowania się zjawiska kawitacji za obszarami przewężień. Na bokach przegród wymiennika powstaje przepływ wirowy tworzący naprężenia ścinające, niszczący warstwę ochronną prowadząc do odsłonięcia wymiennika na czynniki korozyjne.



**Rys 1.10.** Model przedstawiający symulację szybkości przepływu medium przez wymiennik ciepła w poszczególnych jego obszarach [49].

Poniżej przedstawiono zdjęcia zdeformowanej powierzchni na skutek turbulentnego przepływu cieczy, wykonane w powiększeniu x25 (Rys. 1.11). Widoczne na zdjęciach kawerny cechują nieregularne kształty i ostre krawędzie, typowe dla tego rodzaju degradacji.



**Rys 1.11.** Zdjęcia zdegradowanej powierzchni wymiennika ciepła, widoczne są nieregularne kawerny o ostrych brzegach. Powiększenie x25.

Erozja-korozja kawitacyjna, przedstawiona na powyższym przykładzie doprowadziła do zniszczenia nowo zamontowanych wymienników ciepła po czasie eksploatacji około 6 miesięcy, narażając firmę na wysokie straty materialne. Rozwiązaniem problemu, było odpowiednie zaprojektowanie kształtu konstrukcji oraz zmniejszenie szybkości przepływu medium, zapobiegające generacji tak wysokich gradientów ciśnień.

Zjawisko współoddziaływujących procesów erozji kawitacyjnej oraz korozji jest doskonale znane i szeroko opisywane. Wyjątkowo często dochodzi do degradacji na skutek erozji-korozji kawitacyjnej konstrukcji pracujących w warunkach cechujących się turbulentnym przepływem cieczy, prowadząc do wysokich kosztów związanych z amortyzacją bądź wymianą zdegradowanych elementów konstrukcji. Ze względu na niestacjonarność procesu metody badawcze ograniczone są jedynie do technik ex-situ, uniemożliwiając prowadzenie diagnostyki i monitorowania erozji-korozji kawitacyjnej.

#### **1.4 Eksperymentalne metody badania erozji-korozji kawitacyjnej**

Najpopularniejszą metodą wykorzystywaną do określania zależności pomiędzy czynnikiem mechanicznym i elektrochemicznym, jak również stopnia degradacji jest w dalszym ciągu grawimetryczna ocena ubytku masy materiału badanego, opisana w rozdziale 1.2.2. Do oceny stopnia degradacji materiału na skutek oddziaływania czynników korozyjnych w procesie erozji-korozji kawitacyjnej wykorzystywana jest metoda ekstrapolacji krzywych polaryzacyjnych [50].

Technikom grawimetrycznym często towarzyszy wizualna ocena skutków degradacji kawitacyjnej powierzchni materiałów za pomocą zdjęć wykonanych z wykorzystaniem Elektronowego Mikroskopu Skaningowego (SEM). Zdjęcia te, wykonane po ekspozycji na erozję

kawitacyjną są wykorzystywane w wielu badaniach laboratoryjnych [51-53].

M. Szkodo [35] zaproponował metodę ilościowej oceny stopnia degradacji powierzchni materiału bazującą na analizie mikrografii uzyskanych z mikroskopu optycznego sprzężonego poprzez kamerę CCD z komputerem pomiarowym, rejestrującym obrazy monochromatyczne z ośmiobitową rozdzielczością. Zciemnienie obrazu jest wynikiem zwiększenia nierówności powierzchni. Obciążenia kawitacyjne powodują pojawianie się odkształceń plastycznych, co prowadzi do zmiany w histogramie opisującego obraz powierzchni. Ponadto, możliwe jest przekształcenie obrazu monochromatycznego w binarny, aby następnie zliczyć całkowity obszar wypełniony czarnym kolorem w celu określenia względnego odkształcenia plastycznego powierzchni. Metoda ta znalazła zastosowanie m.in. w określeniu stopnia degradacji powierzchni różnych materiałów konstrukcyjnych pod wpływem kawitacji przepływowej [54].

Wśród technik elektrochemicznych wykorzystanie znajdują jedynie pomiary porównawcze potencjału korozyjnego w funkcji czasu eksperymentu [38], a także metody polaryzacyjne podczas oddziaływania erozji kawitacyjnej na próbki [37]. Szerokie możliwości badawcze stwarza technika Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej (EIS). Technika ta została wykorzystana między innymi w badaniach stopnia degradacji na skutek kawitacji stali węglowych [55,56]. Głównym problemem, związanym z ograniczeniami jej zastosowania do oceny stopnia degradacji erozyjno-korozyjnej materiałów jest konieczność spełnienia trzech kardynalnych warunków: liniowości, przyczynowości i stacjonarności układu badanego [57]. Szczególnie ostatni warunek nie jest możliwy do zrealizowania w warunkach dynamicznej degradacji kawitacyjnej.

Technika DEIS, pochodna klasycznej techniki elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej z powodzeniem wykorzystywana jest do wyznaczenia chwilowych widm impedancyjnych dla układów cechujących się wysokim stopniem niestacjonarności. Podstawy techniki

zostały omówione przez K. Darowickiego [58]. Po raz pierwszy technikę wykorzystano do pomiarów układów rzeczywistych w 2003 roku [59,60], badania dotyczyły reakcji redukcji kadmu na wiszącej kroplowej elektrodzie w warunkach potencjodynamicznych.

Od czasu jej wdrożenia, technika DEIS została wykorzystana w pomiarach różnorodnych zjawisk niestacjonarnych. W badaniach korozyjnych, wśród zastosowań techniki DEIS wymienić można: określenie dynamiki zmian układu, w którym zachodzi proces korozji międzykrystalicznej, a także określenie alternatywnej metody wyznaczenia szybkości roztwarzania korodującej stali chromowo-niklowej [61], przeprowadzenie analizy efektu Portevin–Le Chatelier powstającego na skutek nierównomiernego płynięcia plastycznego stopów aluminium [62] czy wyznaczenia odporności na korozję wżerową stali austenitycznych [63]. Obiecujące rezultaty daje zastosowanie techniki DEIS w celu monitorowania własności inhibicyjnych benzotriazolu [64]. Technika DEIS znalazła również zastosowanie w badaniach procesów elektrochemicznych, do określenia charakterystyki impedancyjnej procesów redox [65], dynamiki wzrostu warstw pasywnych [66] czy też w pomiarach on-line zmian impedancji ogniów podczas procesu ich ładowania/rozładowania [67].

#### **Literatura:**

- [1] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia Fizyczna 1, Podstawy Fenomenologiczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007
- [2] PN-86/H-04426: Erozja kawitacyjna. Nazwy, określenia i symbole
- [3] J.P. Franc, J.M. Michel, *Fundamentals of Cavitation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2004
- [4] L. Castro, F.P. Capote, *Analytical applications of ultrasound*, Elsevier, Amsterdam 2007
- [5] P. G. Dumitrash, M. K. Bologna, T. V. Kuchuk, T. D. Shemyakova, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 45 (2009) 1068
- [6] H.Y. Zheng, M.Z. An, *J. Alloy Compd.* 459 (2008) 548



- 
- [7] S.A. Kostrov, O. Zakharova, E. Wooden, W.O. Wooden, Method and apparatus for cavitation vibro-suction massage, United States Patent 6706006, 2004
- [8] J.L. Griggs, Apparatus for heating fluids, United States Patent 5385298, 1995
- [9] Military Persicope, VA-111 Shkval Torpedo [online]. Dostępny: <http://www.militaryperiscope.com/mdb-smpl/weapons/minetorp/torpedo/w0004768.shtml>
- [10] C. Payne, Principles of Naval Weapon Systems, Naval Institute Press, Annapolis 2006
- [11] Lord Rayleigh, Phil. Mag. 34 (1917) 94
- [12] M.S. Plesset, J. Appl. Mech., 16 (1949) 228
- [13] C. E. Brennen, Cavitation and Bubble Dynamics, Oxford University Press, Oxford, 1995
- [14] M.S. Plesset, R.B. Chapman, J. Fluid Mech. 47-2 (1971) 283
- [15] Y. Tomita, A. Shima, Acustica, 71 (1990) 161
- [16] S. Fujikawa, T. Akamatsu, Bull. Jpn Soc. Mech. Eng., 21 (1978) 223
- [17] A. Karimi, J.L. Martin, Int. Mater. Rev., 31 (1986) 1
- [18] C.L. Kling, F.G. Hammit, J. Basic Eng. 94 (1972) 4
- [19] K. Wójs, Kawitacja w cieczach o różnych właściwościach reologicznych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2004.
- [20] M. Szkodo, Erozja kawitacyjna materiałów konstrukcyjnych metalowych, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2008
- [21] M. Dular, B. Bachert, B. Stoffel, B. Sirok, Wear, 257 (2004) 1176
- [22] Y. Oka, M. Matsumura, Proceedings of Seventh International Conference on Erosion by Liquid and Solid Impact, Cambridge, 1987
- [23] J. Steller, Wear, 233-235 (1999) 51
- [24] F.G. Hammit, Cavitation and multiphase flow phenomena, McGraw-Hill, New York 1980

- [25] ASTM G32-98: Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus
- [26] K.Y. Chiu, F.T. Cheng, H.C. Man, *Ultrasonics* 43 (2005) 713
- [27] G. Bregliozzi, A. Di Schino, S.I.-U. Ahmed, J.M. Kenny, H. Haefke, *Wear* 258 (2005) 503
- [28] G.B. Jiang, Y.K. Zheng, Y.Y. Yang, H.S. Fang, *Wear* 215 (1998) 45
- [29] Z. Xiaojun, L.A. Procopiak, N.C. Souza, A.S.C.M d'Oliveira, *Mat. Sci. Eng. A*, 358 (2003) 199
- [30] J.H. Kim, K.S. Na, G.G. Kim, C.S. Yoon, S.J. Kim, *J. Nucl. Mater.*, 352 (2006) 85
- [31] H. Hiraga, T. Inoue, H. Shimura, A. Matsunawa, *Wear*, 231 (1999) 272
- [32] B.G. Gireń, *Surf. Eng.*, 14 (1998) 325
- [33] C.H. Tang, F.T. Cheng, H.C. Man, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 2602
- [34] C.T. Kwok, F.T. Cheng, H.C. Man, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 3544
- [35] M. Szkodo, *Ocena odporności kawitacyjnej stali obrabianych laserowo*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, 2004
- [36] C.T. Kwok, H.C. Man, L.K. Leung, *Wear*, 211 (1997) 84
- [37] G. Engelberg, J. Yahalom, *Corros. Sci.*, 12 (1972) 469
- [38] C.T. Kwok, F.T. Cheng, H.C. Man, *Mat. Sci. Eng.*, A290 (2000) 145
- [39] L.A. Glinkman, *Corrosion-mechanical strength of metals*, Butterworths, London 1962
- [40] M.S. Plesset, *J. Basic Eng.*, 82 (1960) 808
- [41] Y. Oka, M. Matsumura, *Proceedings of Seventh International Conference on Erosion by Liquid and Solid Impact*, Cambridge, 1987
- [42] M.A. Margulis, *Russ. J. Phys. Chem.* 59 (1985) 1497
- [43] M.A. Margulis, I.M. Margulis, *Ultrasonics Sonochem.* 6 (1999) 15
- [44] C.G. Duan, V.Y. Karelin, *Abrasive Erosion and Corrosion of Hydraulic Machinery*, Imperial College Press, London 2002

- 
- [45] ASTM G119-93: Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion
- [46] R.J.K. Wood, J.A. Wharton, A.J. Speyer, K.S. Tan, *Tribol. Int.*, 35 (2002) 631
- [47] R.J.K. Wood, S.A. Fry, *J. Fluids Eng.*, 111 (1989) 271
- [48] W.J. Tomlinson, M.G. Talks, *Tribol. Int.*, 24 (1991) 67
- [49] Z. Klenowicz, K. Darowicki, S. Krakowiak, A. Krakowiak, *Materials and Corrosion*, 3 (2003) 181
- [50] ASTM G 102-89: Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements
- [51] X.B. Zhang, C.S. Liu, X.D. Liu, J. Dong, B. Yu, *Int. J. Miner. Metal. Mat.*, 16 (2009) 203
- [52] A. Al-Hashem, P.G. Caceres, H.M. Shalaby, *Corrosion* 51 (1995) 311
- [53] V.A. Pugsley, C. Allen, *Wear*, 233-235 (1999) 93
- [54] X. Escaler, P. Dupont, F. Avellan, *Wear* 233 (1999) 65
- [55] S.Z. Luo, Y.G. Zheng, M.C. Li, Z.M. Yao, W. Ke, *Corrosion*, 59 (2003) 597
- [56] S.L. Jiang, Y.G. Zheng, Z.M. Yao, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2614
- [57] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications*, Wiley-Interscience, New Jersey, 2005
- [58] K. Darowicki, *J. Electroanal. Chem.*, 486 (2000) 101
- [59] K. Darowicki, P. Ślepski, *J. Electroanal. Chem.* 547 (2003) 1
- [60] K. Darowicki, P. Ślepski, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 763
- [61] K. Darowicki, J. Orlikowski, A. Arutunow, W. Jurczak, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) C74
- [62] K. Darowicki, J. Orlikowski, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 4043
- [63] S. Krakowiak, K. Darowicki, P. Ślepski, *J. Electroanal. Chem.*, 575 33 (2005)
- [64] H. Gerengi, K. Darowicki, P. Ślepski, G. Bereket, J. Ryl, *J. Solid State Electrochem.* DOI: 10.1007/s10008-009-0923-1 (2009)
- [65] K. Darowicki, J. Kawula, *Electrochim. Acta*, 49, 4829 (2004)

- [66] R. Bogdanowicz, J. Ryl, K. Darowicki, B.B. Kosmowski, J. Solid State Electrochem., 13 (2009) 1639
- [67] P. Slepski, K. Darowicki, K. Andrearczyk, J. Electroanal. Chem., 633 (2009) 121

## 2. Dynamiczna Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna (DEIS)

Prawidłowa analiza zjawisk niestacjonarnych, do których z całą pewnością należy degradacja na skutek erozji-korozyj kawitacyjnej, wymaga przeprowadzenia operacji, w wyniku których otrzymane zostaną informacje o występujących zmianach układu w funkcji czasu. Częstota, z jaką należy rejestrować informacje o układzie zależy od występującej dynamiki zmian badanego układu. Musi być ona wystarczająco szybka, aby pojedyncze zarejestrowane parametry reprezentowały układ w stanie pseudo-stacjonarnym.

Specyfika wielu technik badawczych nie pozwala na natychmiastowe otrzymanie informacji o stanie obiektu. Uzyskanie tych danych wymaga często pewnego okresu czasowego. Dotyczy to też techniki spektroskopii impedancyjnej. W tym przypadku pojedynczym wynikiem pomiarowym jest zbiór wartości impedancji dla różnych częstotliwości otrzymywany na podstawie analizy sinusoidalnych pobudzeń i odpowiedzi układu. Fakt ten w znacznym stopniu ogranicza zastosowanie spektroskopii impedancyjnej. Przy jej pomocy można badać tylko wąski zakres układów, które wykazują stacjonarność przez czas niezbędny do wykonania pełnego pomiaru. Ponieważ jedynym sposobem uzyskania impedancji elektrodowej układu jest jego pobudzenie sygnałem zmiennym i analiza odpowiedzi należy więc, w celu zwiększenia obszaru zastosowań spektroskopii impedancyjnej, ograniczyć czas działania tych kluczowych czynników. Podejście takie przedstawił Darowicki i inni prezentując w swoich pracach kompleksowe rozwiązanie pomiarowe umożliwiające w konsekwencji impedancyjny pomiar układów nie możliwy do realizacji dotychczasowymi metodami.

## 2.1 Sygnał pobudzenia

Sekwencyjne pobudzenie jest najstarszym i do chwili obecnej najczęściej stosowanym typem zaburzenia wykorzystywanym w pomiarach impedancyjnych (technika FRA, z ang. Frequency Responce Analysis), pobudzenie to posiada jednak zasadniczą wadę w postaci długiego czasu trwania pomiaru, które można wyrazić zależnością:

$$t = \sum_{i=1}^k \frac{n}{f_i} \quad (2.1)$$

gdzie:  $t$  – czas trwania pobudzenia,  $f_i$  – kolejne częstotliwości sygnału pobudzającego,  $n$  – liczba okresów pojedynczego sygnału pobudzającego.

Alternatywą pomiarów impedancyjnych z sekwencyjną zmianą częstotliwości jest pobudzenie, w którym wszystkie częstotliwości generowane są w tym samym momencie czasowym.

$$P_{ac} = \begin{bmatrix} p_1 \exp(-j(\omega_1 \tau + \phi_1)) \\ p_2 \exp(-j(\omega_2 \tau + \phi_2)) \\ \dots \\ p_{k-1} \exp(-j(\omega_{k-1} \tau + \phi_{k-1})) \\ p_k \exp(-j(\omega_k \tau + \phi_k)) \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

gdzie:  $p$  – amplituda elementarnego sinusoidalnego sygnału pobudzającego,  $\omega_i$  – częstotliwość  $i$ -tego elementarnego sinusoidalnego sygnału pobudzającego,  $\phi_i$  – kąt fazowy  $i$ -tego elementarnego sinusoidalnego sygnału pobudzającego.

W takim przypadku czas zaburzenia, niezbędnego do wyznaczenia pojedynczej charakterystyki impedancyjnej, dany jest zależnością:

$$t = \frac{n}{f_k} \quad (2.3)$$

gdzie:  $f_k$  – najniższa częstotliwość sygnału pobudzającego.

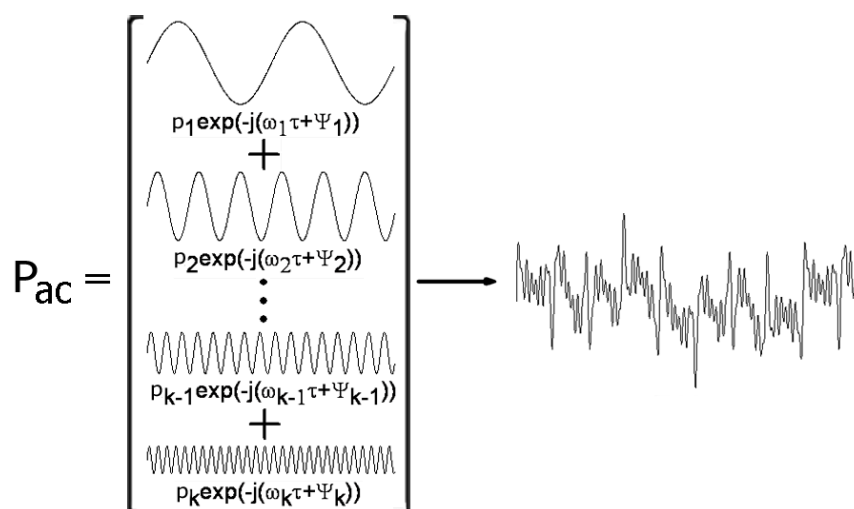
W porównaniu z klasycznym sekwencyjnym pobudzeniem wykorzystanie sygnału multiczęstotliwościowego pozwala w sposób zasadniczy ograniczyć czas trwania pomiaru, który uwarunkowany jest w takim przypadku wyłącznie składową o najniższej częstotliwości. Ponadto dekompozycja takiego pobudzenia i odpowiedzi pozwala na uzyskanie widma impedancyjnego, którego wartości reprezentują uśrednione wartości z pełnego okresu pomiarowego. Dzięki temu unika się niejednoznaczności związanych ze zmianą charakterystyki impedancyjnej układu, w przypadku niezachowania warunków stacjonarności, jak to ma miejsce w przypadku pobudzenia sekwencyjnego.

Zdecydowana większość układów elektrochemicznych wykazuje spadek impedancji wraz ze wzrostem częstotliwości. Przyczyną tego jest najczęściej obecność podwójnej warstwy elektrycznej, elementu pojemnościowego, która powoduje spadek wartości odpowiedzi napięciowej składowych wysokoczęstotliwościowych. W przypadku zastosowania jednakowych amplitud komponentów sygnału pobudzenia różnica amplitud odpowiedzi pomiędzy składowymi o najniższej i najwyższej częstotliwości może wynosić nawet kilka rzędów, co wpływa niekorzystnie na ich detekcję. Rozwiązaniem tego problemu jest obniżenie amplitud komponentów niskoczęstotliwościowych lub wysokoczęstotliwościowych pobudzenia odpowiednio prądowego lub napięciowego. Pozwala to zarówno na zmniejszenie wypadkowego poziomu sygnału  $P_{ac}$  jak również precyzyjniejsze wyznaczenie poszczególnych amplitud z sygnału odpowiedzi. W celu minimalizacji

wypadkowej amplitudy pobudzenia zastosowano deterministyczny rozkład przesunięć fazowych.

Częstotliwości w proponowanym sygnale pobudzenia mają rozkład logarytmiczny, bazujący na wielokrotnościach liczb pierwszych. Przy ich selekcji należy mieć na uwadze zarówno właściwości badanego układu elektrochemicznego, jak również relacje z parametrami akwizycyjnymi i właściwościami przekształceń służących do dekompozycji sygnałów.

Rysunek 2.1 przedstawia sposób budowania multiczęstotliwościowego sygnału pobudzenia  $P_{ac}$ .



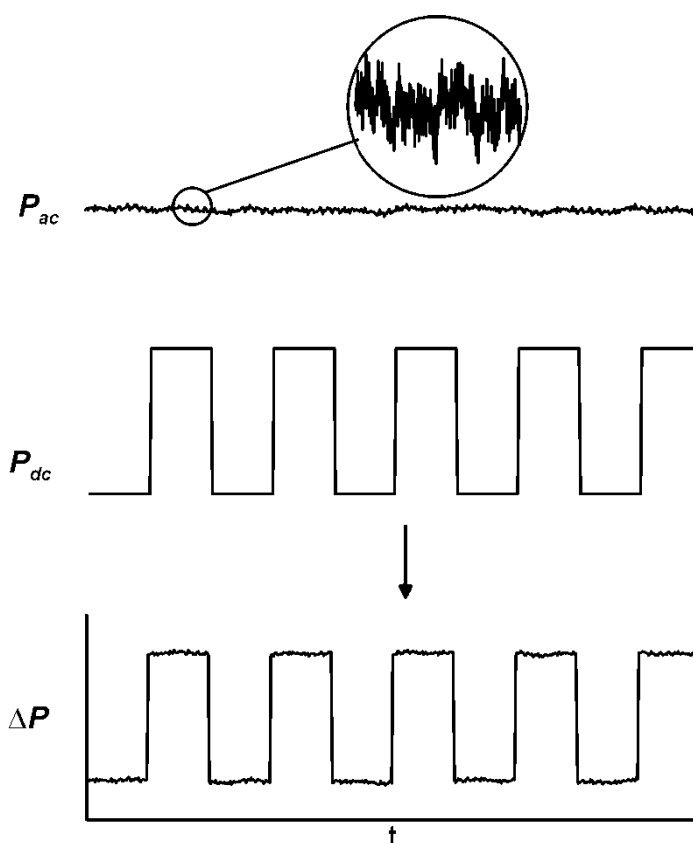
**Rys 2.1.** Kompozycja multiczęstotliwościowego sygnału pobudzenia  $P_{ac}$ , charakteryzowanego za pomocą amplitudy  $p_{1-k}$ , pulsacji  $\omega_{1-k}=2\pi f_{1-k}$ , gdzie  $f_{1-k}$  częstotliwość oraz przesunięcia fazowego  $\Psi_{1-k}$  poszczególnych sygnałów elementarnych.

Dokonując pomiarów impedancyjnych prezentowaną metodą układ badany może być pobudzony nie tylko sygnałem multiczęstotliwościowym  $P_{ac}$  ale również dodatkową składową  $P_{dc}$ . Wypadkowy sygnał nakładany na badany obiekt jest, więc sumą obu składowych:



$$\Delta P = P_{dc} + P_{ac} \quad (2.4)$$

Parametr  $P_{dc}$  nie musi przyjmować jednej stałej wartości podczas całego okresu pomiaru, ale może przyjmować inne formy: liniowo zmienną w funkcji czasu, sinusoidalną, skokową i inne. Należy jednak pamiętać, iż w okresie czasowym, z którego wyznaczane jest widmo impedancyjne układu musi wykazywać pseudostacjonarność, co w pewien sposób ogranicza szybkości zmian  $P_{dc}$ .



**Rys. 2.2.** Poglądowy rysunek pokazujący powstawanie przykładowego sygnału pobudzenia, w którym składowa dc zmienia się skokowo.

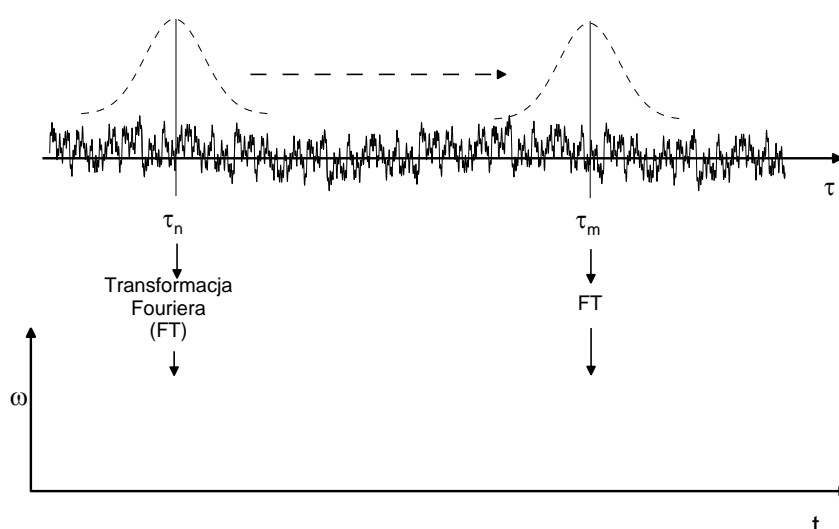
## 2.2 Analiza sygnału odpowiedzi

Otrzymanie zespolonego widma impedancyjnego na podstawie sygnału multisinusoidalnego pobudzenia i odpowiedzi wymaga zastosowania transformacji, której wynikiem jest amplituda oraz przesunięcie fazowe. W tym celu stosowane są popularne przekształcenia Laplacea czy Fouriera. Wadą tychże transformacji jest to, iż uzyskane dzięki nim wyniki nie posiadają lokalizacji czasowej. W przypadku przeprowadzenia eksperymentu w warunkach dynamicznych zmian układu, problematyczne staje się przypisanie uzyskanych w ten sposób widm impedancyjnych do chwilowego stanu układu. Rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie przekształcenia w wyniku, którego otrzymywany byłby dodatkowy parametr w postaci czasu.

Z pośród wielu transformacji czasowo-częstotliwościowych jedynie krótkoczasowa transformacja Fouriera (STFT) umożliwia uzyskanie wszystkich niezbędnych parametrów [1,2]. STFT jest modyfikacją klasycznego przekształcenia Fouriera gdzie analizowany sygnał dodatkowo mnożony jest z odpowiednią funkcją okna, której maksimum zlokalizowane jest w danym momencie czasowym, natomiast poza nim wartość dąży zazwyczaj do zera. Zakłada się, iż w obrębie okna układ jest stacjonarny. W takim przypadku transformacja Fouriera odzwierciedla charakterystykę częstotliwościową analizowanego sygnału tylko dla tego specyficznego czasu. Przeprowadzając tę operację dla kolejnych momentów czasowych uzyskiwana jest pełna charakterystyka czasowo częstotliwościowa analizowanego sygnału.

$$STFT(t, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(\tau) \gamma(\tau - t) \exp(-j\omega\tau) d\tau \quad (2.5)$$

gdzie:  $STFT(t, \omega)$  – transformata STFT sygnału  $s(\tau)$ ,  $t$  – czas lokalizacji okna,  $\gamma(\tau)$  – okno analizujące.



**Rys. 2.3.** Schemat powstawania charakterystyki czasowo-częstotliwościowej przy użyciu transformacji STFT [3].

Rozdzielczość czasowa oraz częstotliwościowa uzyskiwanych na tej drodze wyników jest ze sobą w ścisłym związku. Wzrost selektywności częstotliwościowej pociąga za sobą spadek selektywności czasowej i na odwrót. Najlepszą korelację pomiędzy tymi wielkościami uzyskuje się w przypadku zastosowania funkcji okna w postaci funkcji Gaussa. W takim przypadku związek rozdzielczości czasowej i częstotliwościowej można przedstawić za pomocą wyrażenia:

$$\Delta f \cdot \Delta t = \frac{1}{4\pi} \quad (2.6)$$

Zależność ta może być wykorzystana do określenia najniższej częstotliwości multisinusoidalnego sygnału pobudzenia  $f_{min}$ .

Przy założeniu odgórnym, iż może ona być obarczona względnym błędem równym:

$$k = \frac{\Delta f}{f_{\min}} \quad (2.7)$$

minimalna częstotliwość składowej sygnału pobudzenia wynosi:

$$f_{\min} = \frac{1}{4\pi k \Delta t} \quad (2.8)$$

Jak wynika z powyższego wzoru uzyskanie charakterystyki impedancyjnej z krótszych przedziałów czasowych  $\Delta t$  odbywać się będzie kosztem  $f_{\min}$ . Powoduje to w przypadku analizy proponowaną metodą układów o dużej dynamice zmian poprawne wykonanie pomiaru wymagać będzie ograniczenia dolnego pasma częstotliwościowego.

Pomiary impedancyjne wykonywane są w praktyce wyłącznie metodami cyfrowymi. Dotyczy to zarówno generowania sygnału pobudzenia jak i rejestracji wyników. Wiąże się to oczywiście z użyciem w procesie analizy wyników dyskretnej formy krótkoczasowego przekształcenia Fouriera (STDFT). W odróżnieniu do przekształcenia ciągłego, jednostkowe procesy dekompozycji w STDFT nie odbywają się po całym analizowanym sygnale, a jedynie na odcinkach o skończonej długości  $L$  i środkach umiejscowionych w kolejnych momentach czasowych. Wynikiem tej operacji jest macierz, w której kolumny reprezentują wartości czasowe, zaś wiersze kolejne częstotliwości. Zawarte w poszczególnych komórkach macierzy zespolone wartości umożliwiają wyznaczenie serii widm impedancyjnych, z których każde odzwierciedla średnią wartość impedancji z okresu czasowego równego:

$$\Delta t = \frac{L-1}{f_s} \quad (2.9)$$

Zastosowana długość okna oraz częstotliwość próbkowania są głównymi parametrami determinującymi zakres multyczęstotliwościowego sygnału pobudzenia. Najwyższa częstotliwość ograniczona jest częstotliwością próbkowania i zgodnie z zasadami pomiarów cyfrowych nie może przekraczać połowy tej wartości. Najniższa częstotliwość uwarunkowana jest natomiast długością okna analizującego i jej okres nie może być dłuższy niż wartość  $L$ .

Przy doborze komponentów sygnału pobudzającego należy również zwrócić uwagę, aby wszystkie generowane częstotliwości posiadały pełne okresy w obrębie okna analizującego:

$$f_i = \frac{nf_s}{L-1} \quad (2.10)$$

Niezachowanie powyższej relacji powodować będzie efekt przecieku widma i konieczność stosowania okna analizującego innego niż prostokątne, co wiąże się jednak z pogorszeniem dokładności uzyskiwanych wyników.

W praktyce wielkości okna analizującego, a co za tym idzie również zakres częstotliwościowy sygnału pobudzenia powinna być dopasowana do dynamiki zmian badanego układu. Dobór powinien zostać tak przeprowadzony, aby w każdym okresie czasowym, z którego wyznaczane jest chwilowe widmo impedancyjne, zachowana była pseudo-stacjonarność układu. W przypadku pomiarów w trybie galwanostatycznym do oceny dynamiki badanego układu wykorzystuje się najczęściej zmiany potencjału w czasie. Jako kryterium zachowania pseudo-stacjonarności można, więc przyjąć utrzymanie  $\Delta E$  na odpowiednio niskim poziomie w obrębie okna analizującego. Oczywiście nie jest to warunek dostateczny, więc w przypadku jakichkolwiek

wątpliwości należy przeprowadzić walidację otrzymanych wyników np. przy użyciu transformacji Kramersa-Kroniga

**Literatura:**

- [1] L. Cohen, Time–Frequency Analysis, Prentice-Hall, New York, 1995
- [2] L. Cohen, C. Lee, Instantaneous frequency, in: B. Boashash (Ed.), Time–Frequency Signal Analysis, Wiley Halsted Press, Lingman Cheshire, 1992
- [3] P. Ślepski, Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna niestacjonarnych procesów elektrodowych, praca doktorska, Gdańsk 2004

### 3. Cel i zakres pracy

Głównym celem niniejszej pracy było określenie przydatności wykorzystania technik impedancyjnych do oceny stopnia degradacji materiałów na skutek procesu erozji-korozji kawitacyjnej. Znajomość zmian charakterystyki impedancyjnej układów badanych umożliwia określenie dynamiki degradacji oraz odporności materiałów. W ramach pracy zbudowano stanowisko do wibracyjnego wzbudzania kawitacji, przystosowane do prowadzenia pomiarów elektrochemicznych. Praca była realizowana etapowo.

Przeprowadzone w pierwszym etapie pracy badania impedancyjne w trybie potencjostatycznym próbek ze stali węglowej miały na celu zweryfikowanie zależności pomiędzy parametrami impedancyjnymi a wynikami uzyskanymi na podstawie pomiarów grawimetrycznych, powszechnie wykorzystywanych do określenia odporności materiałów na ten typ degradacji.

Kolejny etap pracy stanowił badania impedancyjne procesu erozji-korozji kawitacyjnej, zrealizowane dla różnych amplitud pracy wzbudnika drgań ultradźwiękowych, w celu wyznaczenia zależności zmian parametrów impedancyjnych od stopnia degradacji badanego materiału. Zaprezentowano możliwości określenia składowej  $\Delta E$  synergizmu pomiędzy erozją kawitacyjną a korozją.

W trzecim etapie wykorzystano technikę DEIS w badaniach różnych materiałów konstrukcyjnych w trybie potencjostatycznym, a następnie porównano ich odporność na erozję-korozję kawitacyjną.

W ostatnim etapie pracy przedstawiono i omówiono wyniki uzyskane w trybie galwanostatycznym, mającym na celu eliminację niektórych ograniczeń pomiarowych związanych z prowadzeniem pomiarów w trybie potencjostatycznym. W części tej zawarto opis oddziaływania składowej  $\Delta C$  synergizmu erozyjno-korozyjnego.

#### **4. Układ pomiarowy do generacji kawitacji**

Istnieje wiele technik wzbudzania kawitacji w warunkach laboratoryjnych. Międzynarodowy Test Erozji Kawitacyjnej, program zapoczątkowany w 1987 roku, miał na celu zrozumienie mechanizmów degradacji na skutek kawitacji oraz standaryzację metod jej generacji [1]. Przystąpiło do niego piętnaście grup badawczych, dysponujących łącznie dwudziestoma pięcioma stanowiskami badawczymi. Test jednoznacznie wykazał rozbieżności pomiędzy szybkością oraz formą degradacji powierzchni w zależności od metody generacji kawitacji wskazując na konieczność stosowania znormalizowanych technik badawczych w celu uzyskania powtarzalności uzyskanych wyników.

W warunkach rzeczywistych pracy większości urządzeń i konstrukcji generowane zjawisko kawitacji ma charakter przepływowy. O kawitacji przepływowej (hydrodynamicznej) mowa w przypadku, gdy pęcherze kawitacyjne powstają na skutek lokalnych, gwałtownych zmian ciśnienia w strumieniu cieczy, najczęściej wynikających ze specyficznego kształtu konstrukcji. Z drugiej strony, do oceny odporności materiałów w warunkach laboratoryjnych najczęściej wykorzystywane są urządzenia wibracyjne, wywołujące kawitację akustyczną. W powyższym przypadku fluktuacja ciśnień wywoływana jest przez fale ultradźwiękowe rozchodzące się w cieczy. Budowa stanowiska do generacji kawitacji wibracyjnej jest regulowana przez normę ASTM G32 [2], a także normę krajową PN-86/H-04427 [3]. Spośród stanowisk generujących kawitację przepływową wyróżnić należy trzy podstawowe rozwiązania konstrukcji stanowiska: stanowisko z uderzającym strumieniem cieczy, opisane w normie ASTM G134 [4]; tunele kawitacyjne, a także stanowiska z wirującą tarczą.

Badania dotyczące problemu związanego z tematyką pracy doktorskiej prowadzone były z wykorzystaniem wibracyjnej metody generacji zjawiska kawitacji. Konstrukcja stanowiska wzbudzania kawitacji stanowiła pierwszy etap realizacji pracy. Wyselekcjonowana



technika charakteryzuje się wieloma zaletami, wśród których wymienić należy przede wszystkim [5]:

- a) możliwość kontroli intensywności obciążenia kawitacyjnego przez modulację amplitudy drgań wzbudnika, a także odległość badanej próbki od końcówki przetwornika.
- b) łatwość modulowania warunków pomiarowych, w tym składu roztworu roboczego, oraz jego temperatury.
- c) możliwość realizacji pomiarów elektrochemicznych

W literaturze światowej można spotkać się z dwiema odmianami techniki wibracyjnej generacji kawitacji: w jednej z nich badana próbka umiejscowiona jest, jako przedłużenie wzbudnika drgań [6-10], w drugiej jest unieruchomiona do kilku milimetrów poniżej wzbudnika [11-15]. W pierwszym przypadku za główną niedogodność metody uznaje się fakt, że ferroelektryczna końcówka przetwornika drgań musi być traktowana jak aktywny elektrochemicznie element układu. Możliwością rozwiązania powyższego problemu jest ciągłą kontrolą potencjału próbki względem elektrody referencyjnej z wykorzystaniem bipotencjostatu [16]. Metoda ta nie została jednak dotychczas zdefiniowana za pomocą normy europejskiej czy amerykańskiej. Kolejnym problemem jest obecność zmiennoprądowego sygnału o częstotliwości pracy przetwornika piezoelektrycznego w układzie badanym. Rozwiązanie w tym wypadku stanowić może nałożenie cienkiej, polimerowej warstwy izolacyjnej pomiędzy przetwornikiem drgań a jego końcówką zanurzoną w roztworze.

Alternatywnym do powyżej zaproponowanego rozwiązaniem, eliminującym obydwie komplikacje jest zastosowanie materiału dielektrycznego do konstrukcji końcówki wzbudnika drgań. Materiał taki musiałby gwarantować przenoszenie drgań do roztworu, a także cechować się wysoką odpornością na erozję kawitacyjną oraz innymi parametrami mechanicznymi, w szczególności: wysoką twardością, wytrzymałością na ścieranie, wytrzymałością zmęczeniową. W przypadku zastosowania powyższego rozwiązania badana próbka umiejscowiana jest na stałe,

w bezpośredniej odległości poniżej wzbudnika drgań, tak aby podatna była na implozję generowanych pęcherzy kawitacyjnych.

P.R. Birkin i inni [9] przeprowadzili badania nad zależnością pomiędzy odległością badanej próbki od źródła ultradźwięków, a jej podatnością na erozję kawitacyjną. Dla próbki ołowianej w roztworze  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  wykazano eksperymentalnie, że odległość próbki od wzbudnika drgań nie może przekraczać 5mm. Jednakże, podobne badania prowadzone na próbce aluminiowej, pasywowanej przy potencjale  $-430\text{mV}$  względem elektrody kalomelowej w środowisku  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  wskazują na zmniejszenie odległości, dla której erozja jest odnotowywana do około 2mm.

Kryterium wysokiej wytrzymałości materiałowej spełnia poli-eteroeteroketon (PEEK), jego specyfikację podano w tabeli 4.1. Wykorzystany do konstrukcji końcówki przetwornika PEEK jest izolatorem elektrycznym, charakteryzuje się doskonałą wytrzymałością mechaniczną, w tym wytrzymałością abrazyjną, niskim termicznym współczynnikiem rozszerzalności, wysoką obciążalnością termiczną i mechaniczną, wysoką odpornością na pękanie oraz bardzo dobrą odpornością na substancje chemiczne [17].

Granica plastyczności	95 MPa
Moduł elastyczności	3000 MPa
Wydłużenie przy zerwaniu	25 %
Stała dielektryczna	3.2 - 3.3
Rezystywność skrośna	$10^{16} \Omega\text{cm}$
Rezystancja powierzchniowa	$10^{15} \Omega$
Gęstość	$1.32 \text{ g/cm}^3$
Odporność na erozję kawitacyjną *	$31.25 \text{ h}/\mu\text{m}$

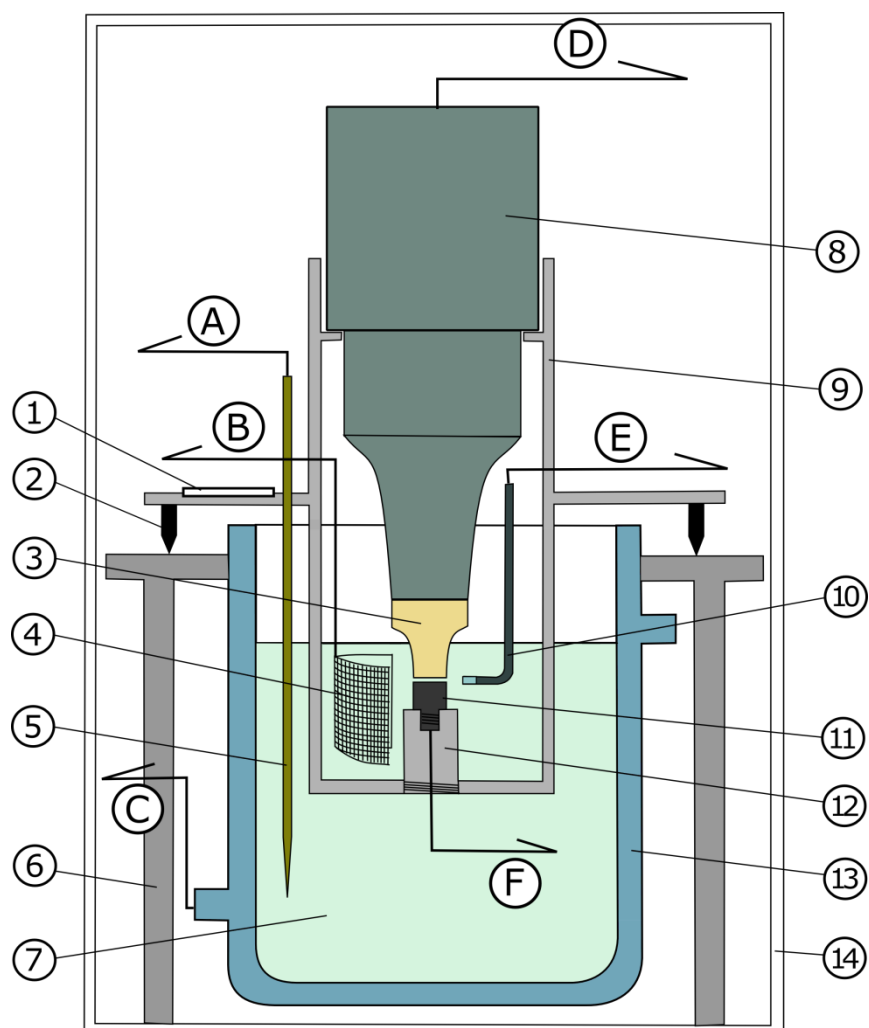
**Tabela 4.1.** Parametry wytrzymałościowe poli-eteroeteroketonu (PEEK) dostarczone w karcie materiałowej przez producenta, z wyjątkiem odporności na erozję kawitacyjną (\*), którą wyznaczono na potrzeby badań w oparciu o równanie 1.7.

Wyznaczony na potrzeby niniejszej pracy ubytek masy za pomocą funkcji MDPR dla czasu ekspozycji kawitacyjnej  $t_{cav}=120\text{min}$  wskazuje na wysoką użyteczność materiału.

Ze względu na wysoką odporność i sprawność wybranego materiału, a także kierując się prostotą i funkcjonalnością układu badawczego zdecydowano się wybrać rozwiązanie konstrukcji systemu do generacji zjawiska kawitacji w próbką umiejscowioną w bezpośredniej odległości od końcówki wzbudnika drgań. Końcówka wzbudnika była każdorazowo wymieniana po zakończeniu cyklu pomiarowego, dla którego  $t_{cav}=120\text{min}$ . Próbką montowana była w odległości 1mm od końcówki wzbudnika drgań, odległość ta zapewniała ekspozycję próbki na erozję kawitacyjną. Schemat skonstruowanego stanowiska do wibracyjnego wzbudzania kawitacji przedstawiono na Rys. 4.1.

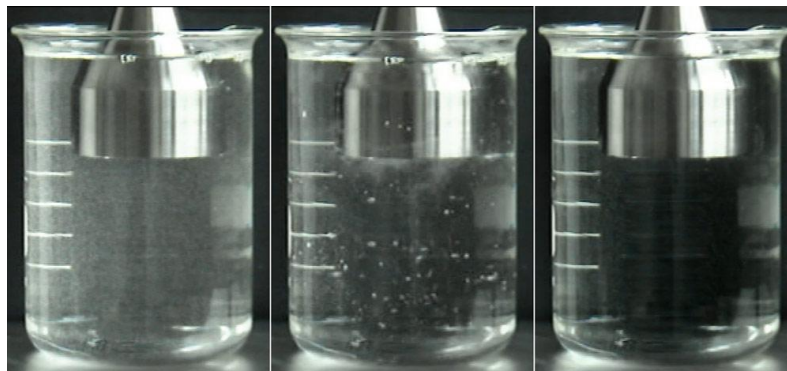
Układ badawczy skonstruowany został z wykorzystaniem przetwornika piezoelektrycznego pracującego przy częstotliwości 20kHz. Wykorzystano komercyjny przetwornik Sonicator 3000 firmy Misonix [18]. W warunkach laboratoryjnych i przemysłowych, przetworniki tego typu są stosowane między innymi w celu [19]:

- a) dyspersji i deaglomeracji cząsteczek w cieczy, a także emulsyfikacji, wykorzystywane obszernie w przemyśle kosmetycznym, a także m.in. przy produkcji farb czy napojów.
- b) rozdrobnienia włókien celulozowych, oraz rozbijania ścian komórkowych, również w celu ekstrakcji enzymów i białek. Efekt ten wykorzystywany jest podczas fermentacji czy innych procesów przetwarzania materii organicznej.
- c) aplikacji sonochemicznych, w tym przyspieszenia lub zwiększenia wydajności reakcji chemicznych, zwiększenia reaktywności.



**Rys. 4.1.** Schemat układu do generacji kawitacji zbudowany w celu realizacji problemu badawczego. Elementy systemu wzbudzenia kawitacji metodą wibracyjną: (1) Poziomica; (2) Śruby poziomujące; (3) Końcówka wzbudnika; (4) Siatka platynowa; (5) Termopara; (6) Stolik; (7) Ciecz robocza; (8) Przetwornik piezoelektryczny; (9) Element mocujący; (10) Elektroda chlorosrebrowa; (11) Próbką badana; (12) Element kalibrujący odległość próbki; (13) Celka z płaszczem wodnym; (14) Osłona akustyczna. (A) Kontrola temperatury; (B) Połączenie do przeciwelektrody; (C) Wymiana roztworu chłodzącego; (D) Połączenie do generatora mocy; (E) Połączenie do elektrody referencyjnej; (F) Połączenie do elektrody pracującej

d) odgazowywania i odpieniania cieczy, eliminującego małe pęcherze gazu w roztworze i ograniczając stopień rozpuszczalności gazów (Rys. 4.2).



**Rys. 4.2.** Przykład ultradźwiękowego odgazowania wody z pęcherzy powietrza, podczas pięciu sekundowej ekspozycji na działanie ultradźwięków [19].

Charakterystykę przetwornika przedstawiono w tabeli 4.2. Pozostałe robocze parametry systemu pomiarowego opisano w tabeli 4.3.

Częstotliwość robocza przetwornika	20 kHz
Maksymalna moc wyjściowa przetwornika	600 W
Całkowita amplituda drgań (regulowana)	6 – 60 $\mu\text{m}$

**Tabela 4.2.** Parametry robocze generatora drgań ultradźwiękowych

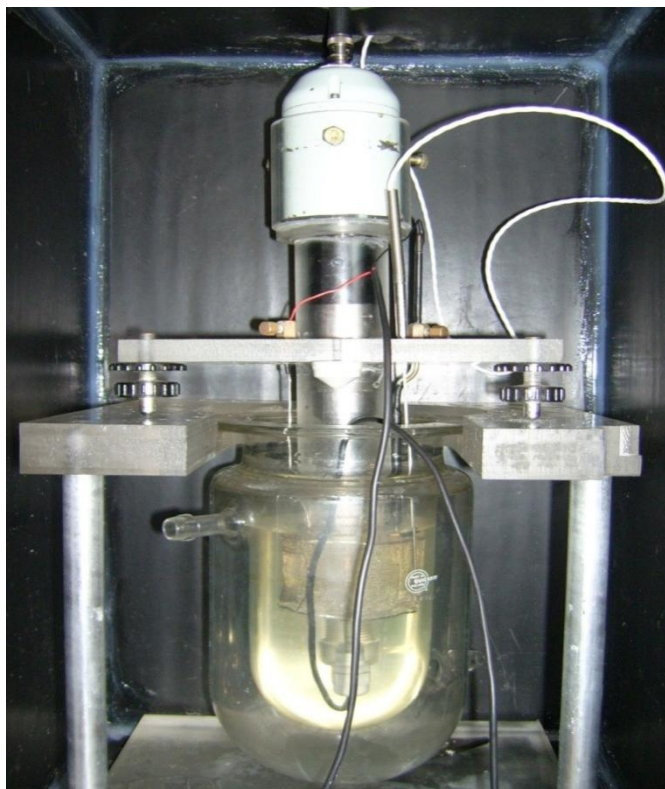
Objętość celki z roztworem roboczym	1000 ml
Temperatura cieczy roboczej	20 – 70 °C
Odległość próbki od przetwornika	1 mm
Głębokość zanurzenia końcówki przetwornika w roztworze roboczym	15 ± 5 mm
Średnica końcówki przetwornika	13 mm
Średnica badanej próbki	13 mm

**Tabela 4.3.** Parametry robocze stanowiska do generacji kawitacji metodą wibracyjną

Jedynie elementy przewodzące prąd elektryczny zanurzone w cieczy roboczej to próbka badana – elektroda pracująca (11), chlorosrebrowa elektroda odniesienia (10) oraz przeciwelektroda w postaci siatki platynowej (4) (Rys.4.1).

Modyfikacja stanowiska pomiarowego względem normowego miała na celu separację galwaniczną próbki od przetwornika. Próbka znajdowała się w stałej odległości równej 1mm od nieprzewodzącej, drgającej końcówki wzbudnika drgań (3). Końcówka wzbudnika została wyprofilowana z nieomieszkowanego PEEK. Zabieg miał na celu odizolowanie elektrody badanej od wysokoczęstotliwościowego sygnału przetwornika.

Odległość próbki badanej od końcówki przetwornika była regulowana dzięki elementowi (12). Ustawienie przetwornika względem celki z roztworem roboczym (13) gwarantują śruby poziomujące (2) zamieszczone w elemencie roboczym (9). Cały układ badany umieszczony jest na stoliku (6) w osłonie akustycznej (14). Celka z płaszczem wodnym umożliwia regulację temperatury cieczy roboczej, której kontrola jest możliwa dzięki termoparze (5) stanowiącej czujnik temperatury.



**Rys. 4.3.** *Wzbudnik drgań ultradźwiękowych, służące do generacji erozji-korozji kawitacyjnej, skonstruowane w ramach realizacji pracy doktorskiej.*

Zgodnie z zaleceniami normy ASTM G32 dla testów mających symulować warunki ekspozycji na erozję-korozję kawitacyjną wzbudnik drgań powinien operować w charakterze cyklicznym. Zgodnie z powyższym założeniem, w prowadzonych badaniach zdecydowano się zastosować cykliczną formę wzbudzania. Całkowity czas cyklu  $T = 120s$ , podczas gdy okres ekspozycji kawitacyjnej  $t = 30s$ .

#### **Literatura:**

- [1] J. Steller, *Wear*, 233-235 (1999) 51-64
- [2] ASTM G32-98: Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus

- [3] PN-86/H-04427: Erozja Kawitacyjna: Badanie odporności materiałów metodą wibracyjną
- [4] ASTM G134-95: Standard Test Method for Erosion of Solid Materials by a Cavitating Liquid Jet
- [5] R.G. Compton, J.C. Eklund, F. Marken, *Electroanalysis*, 9 (1997) 509
- [6] C.T. Kwok, F.T. Cheng, H.C. Man, *Mat. Sci. Eng. A290* (2000) 55
- [7] P. Diodati, G. Giannini, *Ultrasonic Sonochem.*, 8 (2001) 49
- [8] R.G. Compton, J.C. Eklund, F. Marken, T.O. Rebbitt, R.P. Akkermans, D.N. Waller, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 2919
- [9] P.R. Birkin, R. O'Connor, C. Rapple, S.S. Martinez, *Faraday Trans.*, 94 (1998) 3365
- [10] M. Hodnett, R. Chow, B. Zequiri, *Ultrasonics Sonochem.*, 11 (2004) 441
- [11] B. Vyas and I.L.H. Hansson, *Corros. Sci.*, 30 (1990) 761
- [12] G. Bregliozzi, A. Di Shino, S.I.-U. Ahmed, J.M. Kenny, H. Haefke, *Wear*, 258 (2005) 503
- [13] A. Neville, B.A.B. McDougall, *Wear*, 250 (2001) 726
- [14] G.O.H. Whillock, B.F. Harvey, *Ultrasonics Sonochem.*, 4 (1997) 23
- [15] S.L. Jiang, Y.G. Zheng, Z.M. Yao, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2614
- [16] F. Marken, R.G. Compton – *Ultrasonics Sonochem.* 3 (1996) 5131
- [17] Profilex, PEEK Polieteroeteroketon [online]. Dostępny: <http://www.profilex.com/peek.php>
- [18] Misonix, Ultrasonic Liquid Processors [online] Dostępny: <http://www.sonicator.com/site/index.aspx>
- [19] Hielscher – Ultrasound Technology, Ultrasonics: Application and Processes [online]. Dostępny: [http://www.hielscher.com/ultrasonics/technolo.htm?gclid=CJCb0bXLsp0CFQQeZwodUguFig#Ultrasonic\\_Wire\\_Cleaning](http://www.hielscher.com/ultrasonics/technolo.htm?gclid=CJCb0bXLsp0CFQQeZwodUguFig#Ultrasonic_Wire_Cleaning)

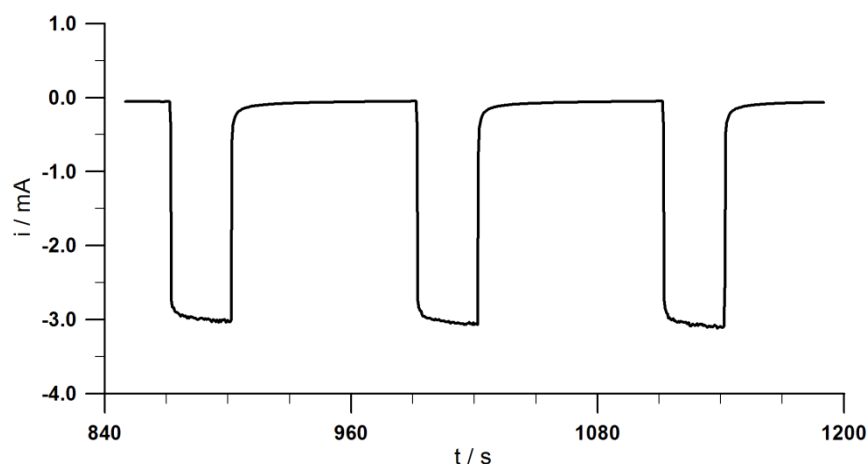


## **5. Badania DEIS w trybie potencjostatycznym – weryfikacja metody pomiarowej**

Poniższy rozdział zawiera badania, zrealizowane w celu określenia wpływu wzbudnika drgań ultradźwiękowych na badaną próbkę. Przedstawiono klasyczną, grawimetryczną metodę oznaczania podatności materiału na erozję kawitacyjną oraz określono stopień współoddziaływania czynników mechanicznych i elektrochemicznych na całkowitą degradację stali węglowej, będącej przedmiotem badań. Działania te miały na celu zrozumienie zjawisk zachodzących w układzie badanym, a także umożliwienie weryfikacji metody impedancyjnym.

### **5.1 Efekt oddziaływania erozji-korozji kawitacyjnej**

Ekspozycja próbki na działanie kawitacji z wykorzystaniem wibracyjnej metody wzbudzania drgań prowadzi do przesunięcia potencjału obwodu otwartego. Z przebiegu funkcji na wykresie (Rys. 5.1) zaobserwować można stały i powtarzalny charakter zmian prądowych wywołanych zjawiskiem erozji kawitacyjnej. W czasie ekspozycji próbki na oddziaływanie kawitacji widoczne jest przesunięcie przepływającego przez układ prądu w kierunku katodowym. Prąd ten rekompensuje zmianę wartości potencjału korozyjnego w kierunku wartości dodatnich.

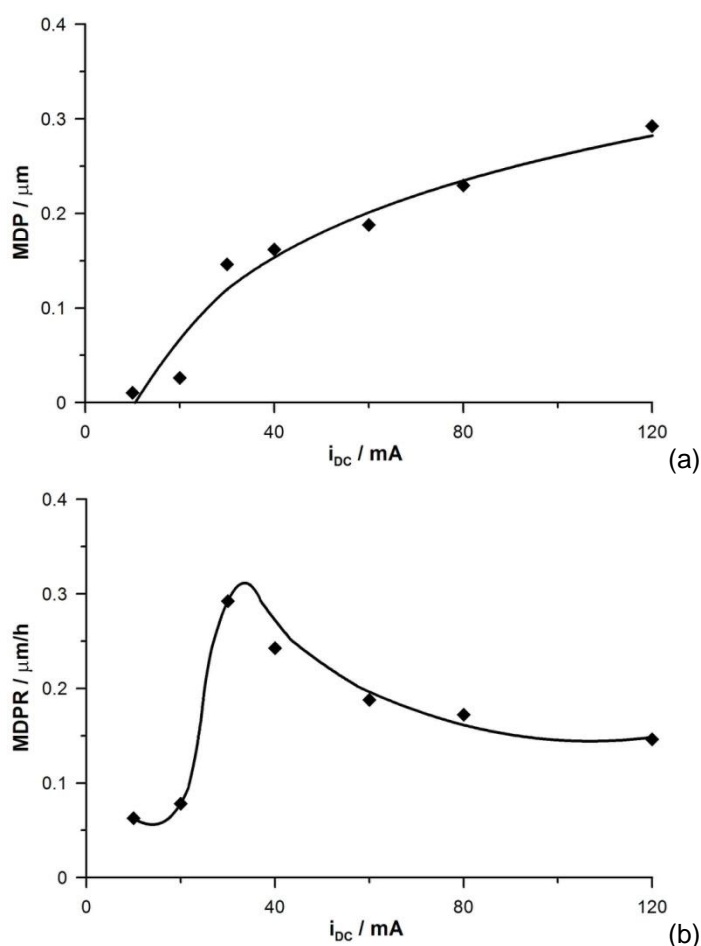


**Rys. 5.1.** Wpływ wzbudzenia kawitacji metodą wibracyjną na polaryzację badanej próbki w trybie potencjostatycznym.

Wpływ kawitacji na odporność korozyjną, a w szczególności na swobodny potencjał korozyjny zależy jest od dwóch konkurujących ze sobą procesów; formowania się i odrywania warstwy produktów korozji oraz wzrostu szybkości transportu masy [1]. Nawet w przypadku prowadzenia badań na podobnych stopach konstrukcyjnych, kierunku oraz stopień przesunięcia potencjału korozyjnego podczas ekspozycji kawitacyjnej zależy w dużym stopniu od: warunków prowadzenia pomiaru; badanego materiału, intensywności wzbudzenia drgań czy agresywności korozyjnej roztworu. Tretheway i inni [2] badali brązy magnezowo-aluminiowe w środowisku sztucznej wody morskiej obserwując przesunięcie potencjału korozyjnego w kierunku potencjałów dodatnich, podczas gdy dla brązów niklowo-aluminiowych badanych przez Al-Hashem i innych [3] w zbliżonym środowisku zaobserwowano przesunięcie potencjału korozyjnego w kierunku katodowym.

C.T. Kwok i inni [4] przeprowadzili szeroką analizę efektu synergistycznego różnych stopów konstrukcyjnych w środowisku 3.5% wt. NaCl. Poddali oni obciążeniu kawitacyjnemu wybrane stopy na podstawie miedzi i żelaza: brąz, mosiądz, stal niskostopową, stal narzędziową, żeliwo a także stę austenityczne. Pomiar potencjału korozyjnego podczas cyklicznej ekspozycji kawitacyjnej został

odnotowany dla każdego z badanych materiałów. W większości przypadków potencjał przesunął się w kierunku wartości bardziej ujemnych, a skok wynosił od 60mV dla stopów na osnowie miedzi do nawet 300mV w przypadku stali chromowo-niklowych. W przypadku stali niskostopowej skok potencjału wynosi 150mV w kierunku wartości dodatnich.



**Rys. 5.2.** Zależność przedstawiająca zmiany MDP (a) oraz MDPR (b) w czasie ekspozycji na oddziaływanie kawitacji  $t_{cav}$ .  $A_0=30\mu\text{m}$ .

Na wykresach 5.2a oraz 5.2b wyznaczono odpowiednio funkcję ubytku masy (MDP) oraz funkcję zmian szybkości ubytku masy w czasie

(MDPR), uzyskane dla badanej stali w czasie ekspozycji kawitacyjnej dla amplitudy drgań wzbudnika równej  $A_0=30\mu\text{m}$  w roztworze 3% NaCl.

Na podstawie charakteru zmian powyższych funkcji należy wnioskować, że na początku ekspozycji dla powyżej opisanych warunków eksperymentalnych, przez okres 20 minut próbka znajduje się w fazie inkubacji, a degradacja na skutek czynników mechanicznych praktycznie nie występuje. Bezpośrednio po fazie inkubacji zachodzi faza akceleracji trwająca w przybliżeniu kolejne 20 minut. Badaną próbkę cechuje obecność połączonych faz tłumienia i terminalnej, podczas których szybkość ubytku masy jest mniejsza niż w fazie akceleracji i nie zależy w stopniu znaczącym od czasu ekspozycji.

Wraz z trwaniem eksperymentu, powierzchnia próbki zaczyna się pokrywać czarną warstwą produktów korozji o wysokiej przyczepności do podłoża. W przypadku korozji żelaza w środowiskach o niskiej zawartości tlenu, z jaką mamy do czynienia w przypadku ekspozycji roztworu na działanie ultradźwięków, żelazo utlenia się z wytworzeniem czarnych tlenków  $\text{FeO}$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , o wysokich własnościach adhezyjnych. Warstwa ta stanowi efekt „wyściełający” dla degradacji erozyjnej prowadząc do częściowego tłumienia dalszego ubytku masy, aczkolwiek jest zbyt słaba, by zapewnić skuteczną ochronę przed erozją-korozją kawitacyjną.

Zaobserwowano także, że roztwór zmienia barwę na brązową. W badanym środowisku oczekiwane jest utlenianie metalicznego Fe do  $\text{Fe}^{2+}$  a następnie do wodorotlenków i tlenków  $\text{Fe}^{3+}$ . Uważa się, że uwodniony  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  przechodzi do roztworu na skutek drgań mechanicznych powodując jego zabarwienie. Powyższe produkty korozji cechują się niskim stopniem adhezji, a zatem nie podnoszą wytrzymałości na ekspozycję erozyjno-korozyjną. Zaobserwowany efekt wytworzenia się produktów korozji jest w zgodności z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi [2].

Całkowity ubytek masy na skutek erozji-korozji w przypadku stali węglowej jest w wysokim stopniu uzależniony od współdziałania czynników mechanicznych oraz elektrochemicznych. Nawet podczas

trwania fazy inkubacji zauważyć można, że  $T_{MDPR}$  wynosi około  $0.05 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ . Wyznaczono efekt synergiczny za pomocą równań (1.8-1.11), w fazie terminalnej degradacji. Dla badanych stali wynosi on od 50 do nawet 80% i zależy od zawartości dodatków stopowych oraz warunków pomiarowych [5-7]. Badania, przeprowadzone w niniejszej pracy potwierdziły wcześniejsze wyniki. Wielkość ubytku masy wyznaczona dla powyższych składowych po czasie obciążenia kawitacyjnego  $t_{cav}=120\text{min}$  zaprezentowano w tabeli 5.1.

$T / \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	$E / \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	$C / \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	$S / \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$
0.15	0.04	0.01	0.10

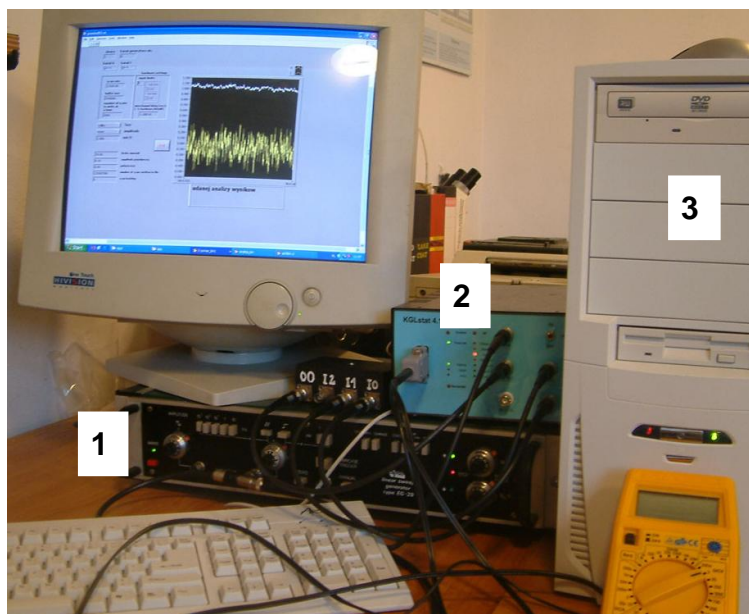
**Tabela 5.1.** Szybkość ubytku masy próbki ze stali węglowej dla  $t_{cav}=120\text{min}$ .  $T$  – całkowity ubytek masy,  $E$  – ubytek masy na skutek czynników mechanicznych,  $C$  – ubytek masy na skutek korozji,  $S$  – synergiczny efekt oddziaływania erozji i korozji.  $E_p = -0.58\text{V}$  względem  $\text{Ag}|\text{AgCl}$ .

## 5.2 Metodyka pomiarowa

Wykorzystany w eksperymencie system do pomiarów metodą DEIS w trybie potencjostatycznym złożony był z (Rys. 5.3):

- generatora ELPAN EG-20, służącego jako generator liniowych zmian potencjału.
- karty National Instruments PCI 6120, generującej i rejestrującej napięciowy sygnał pobudzenia oraz rejestrującej prądowy sygnał odpowiedzi.
- potencjostatu KGLStat 4.1, skonstruowanego na potrzeby pomiarów techniką DEIS, służącego do polaryzacji próbki odpowiednim sygnałem pobudzenia.

Badania prowadzone były w układzie trójelektrodowym: próbka, jako elektroda badana ( $E_W$ ), elektroda odniesienia ( $E_R$ ) – elektroda chlorosrebrowa, elektroda pomocnicza ( $E_C$ ) – siatka platynowa.



**Rys. 5.3.** System do pomiarów techniką DEIS w trybie potencjostatycznym: (1) generator liniowych zmian potencjału, (2) potencjostat KGLStat, (3) komputer z kartą pomiarową

Pomiar impedancyjny wykonany został w zakresie częstotliwości 45000 – 7 Hz ze względu na niestacjonarność badanego zjawiska. Amplituda pik-pik multisinusoidalnego sygnału pobudzenia nie przekraczała 10 mV. Zastosowana częstotliwość próbkowania 125 kHz wynikała z górnej przyjętej częstotliwości pobudzania układu.

Do dekompozycji zarejestrowanego sygnału, w celu uzyskania charakterystyki impedancyjnej, posłużyło oprogramowanie napisane specjalnie do tego celu w środowisku LabView przez dr inż. Pawła Ślepskiego (Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska). Do analizy poszczególnych widm impedancyjnych wykorzystano program ZSimpWin 3.10 firmy EChem Software.

Badania potencjału korozyjnego, pomiary cyklicznej polaryzacji oraz badania stałoprądowe w trybie potencjostatycznym zrealizowano przy wykorzystaniu systemu Gamry Instruments CMS-300.

Jako badaną próbkę wybrano stal niestopową konstrukcyjną ogólnego przeznaczenia Fe360A [8]. Zdecydowano się na wybór powyższej stali ze względu na szerokie studium literaturowe jej degradacji w warunkach obciążenia na erozję kawitacyjną [7,9-11]. Stal ta jest jednym z najpowszechniej stosowanych materiałów konstrukcyjnych. Jednocześnie cechują ją stosunkowo niskie parametry wytrzymałościowe, w tym na erozję kawitacyjną i niska odporność korozyjna, dzięki czemu nadaje się on znakomicie do prowadzenia badań laboratoryjnych i weryfikacji techniki DEIS w warunkach kawitacyjno-korozyjnych. Skład chemiczny stali Fe360A przedstawiono w tabeli 5.2.

Fe	C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni	Cu
bal.	0.22	0.05	0.05	0.35	1.10	0.30	0.30	0.30

**Tabela 5.2.** Skład chemiczny stali węglowej poddanej ekspozycji na działanie erozji-korozji kawitacyjnej.

Średnica próbek, wykorzystanych do badań wynosi 12.7 mm (0.5") i jest równa średnicy końcówki wzbudnika ultradźwiękowego. Jedynie czołowa część próbki, o powierzchni wynoszącej 1.26 cm<sup>2</sup> eksponowana była na działanie erozji-korozji kawitacyjnej. Boczna ściana próbki każdorazowo była izolowana od kontaktu z roztworem za pomocą taśmy izolacyjnej, aby na działanie czynników korozyjnych narażona była jedynie powierzchnia robocza próbki.

Przygotowanie próbek przed przystąpieniem do badań polegało na: obróbce papierem ściernym o malejącej gradacji od 250 do 1200, umieszczeniu ich w płuczce ultradźwiękowej w celu pozbycia się resztek startego materiału, suszeniu i ważeniu na wadze analitycznej.

Procedura płukania i ważenia próbki powtarzana była aż do momentu, w którym nie notowano zmian wagi próbki.

Próbki montowano w odległości 1mm od końcówki przetwornika drgań, a następnie umieszczano w roztworze roboczym. Po zakończeniu pomiaru próbki były ponownie poddawane czyszczeniu w płuczce ultradźwiękowej, z zachowaniem procedury opisanej powyżej, a następnie ważone na wadze analitycznej.

Zdjęcia eksponowanych próbek przedstawione w pracy zostały wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), Philips XL30. Erozję kawitacyjną na skutek oddziaływania metody wibracyjnej charakteryzuje nierównomierna dystrybucja naprężeń na powierzchni prowadząca do nierównomiernego stopnia degradacji w różnych jej punktach, wywodząca się z tzw. efektu granicznego oddziaływania wzbudnika [12]. Na rysunku 5.4 przedstawiono przykładową próbkę zerodowaną na skutek oddziaływania wzbudnika drgań ultradźwiękowych. Zdjęcia SEM wykonywano każdorazowo w centralnej części próbki, gdzie zaobserwowano najbardziej homogeniczną degradację materiału.



**Rys. 5.4.** Zdjęcie próbki ze stali węglowej, mające na celu zaprezentować nierównomierną dystrybucję stopnia jej degradacji.



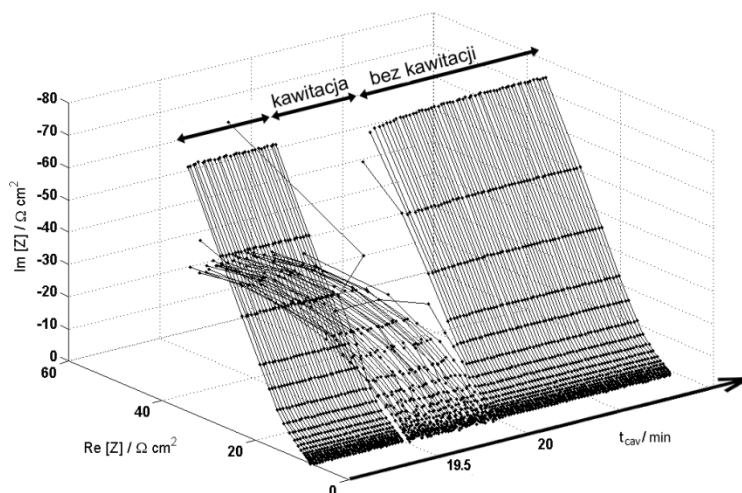
### 5.3 Wyniki pomiarów impedancyjnych

Pomiar impedancyjny prowadzono w trybie potencjostatycznym, dla potencjału  $E_{oc}$  równego potencjałowi korozyjnemu próbki (bez występowania obciążeń kawitacyjnych), rejestrując prąd płynący przez układ. W celu wyznaczenia potencjału obwodu otwartego wyznaczono krzywe polaryzacyjne dla badanej próbki, oraz przeprowadzono ekstrapolację Tafela.  $E_{oc}$  wynosił  $-0.58V$  względem elektrody chlorosrebrowej.

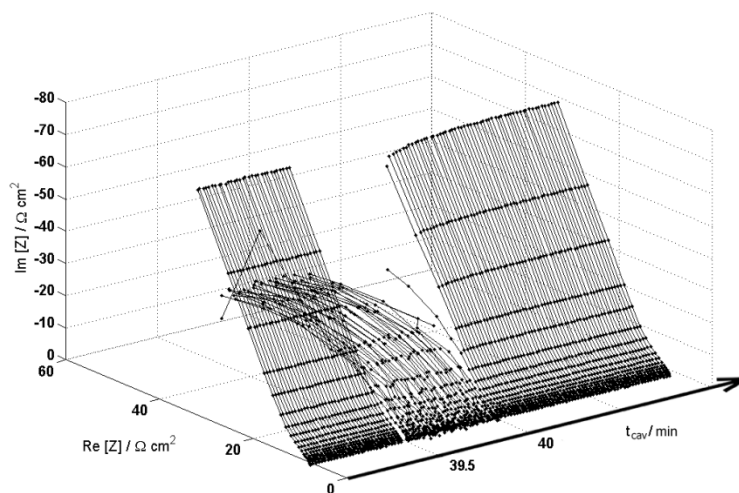
Pomiar impedancyjny w trybie potencjostatycznym wiąże się z polaryzacją badanej próbki podczas ekspozycji na działanie wzbudnika drgań ultradźwiękowych. Dla badanej stali jest to polaryzacja katodowa, która dla amplitudy drgań wzbudnika równej  $A_0=30\mu m$  wynosi  $3mA$ .

Rysunki od 5.5 do 5.8 przedstawiają chwilowe widma impedancyjne uzyskane dla pojedynczego cyklu wzbudzania kawitacji, przedstawione w postaci Nyquista. Zaobserwować można dwojaki wpływ oddziaływania wzbudnika drgań na kształt widm impedancyjnych. W zakresie pojedynczego cyklu ekspozycji kawitacyjnej, na skutek włączenia wzbudnika drgań widoczna jest zmiana kształtu widm i spadek impedancji układu, efekt ten jest odwracalny i zanika w momencie odłączenia wzbudnika drgań ultradźwiękowych. Podobnie, efekt obniżenia impedancji układu badanego można zaobserwować z czasem trwania eksperymentu. Efekt ten jednakże jest nieodwracalny i niezależny od chwilowego cyklu pracy wzbudnika drgań.

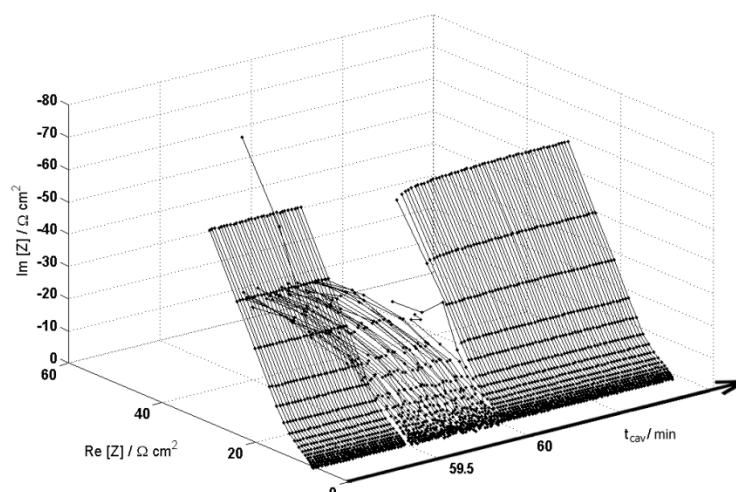
W okresie, podczas którego próbka nie jest ekspozowana na działanie erozji kawitacyjnej, widma impedancyjne cechują przebiegi jak w przypadku reakcji zachodzących z kontrolą dyfuzyjną [13]. Niskoczęstotliwościowy zakres widma impedancyjnego przyjmuje kształt łuku o bardzo dużym promieniu. Zakres częstotliwości dobrany na potrzeby pomiaru uniemożliwia wyznaczenie pełnego półokręgu.



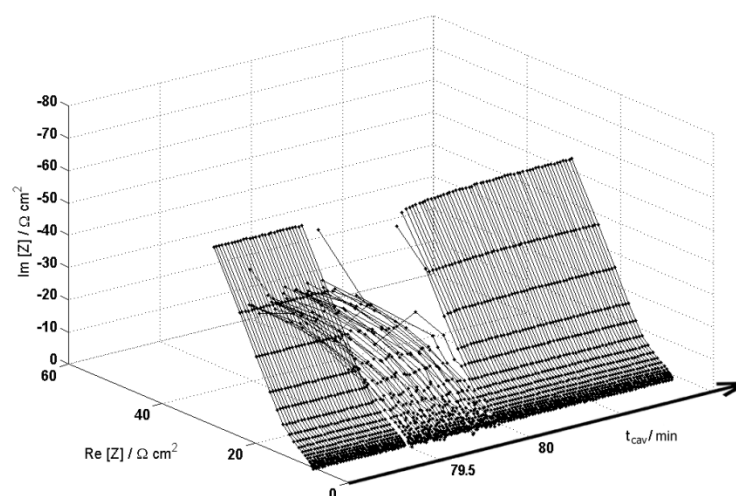
**Rys. 5.5.** Przykładowe widma impedancyjne DEIS dla pojedynczego cyklu wzbudzenia kawitacji, zarejestrowane dla stali węglowej w roztworze 3% wt. NaCl dla  $E_{dc} = -0.58$  V po 20 minutach cyklicznego obciążenia kawitacyjnego.



**Rys. 5.6.** Przykładowe widma impedancyjne DEIS dla pojedynczego cyklu wzbudzenia kawitacji, zarejestrowane dla stali węglowej w roztworze 3% wt. NaCl dla  $E_{dc} = -0.58$  V po 40 minutach cyklicznego obciążenia kawitacyjnego.



**Rys. 5.7.** Przykładowe widma impedancyjne DEIS dla pojedynczego cyklu wzbudzenia kawitacji, zarejestrowane dla stali węglowej w roztworze 3% wt. NaCl dla  $E_{\text{dc}} = -0.58 \text{ V}$  po 60 minutach cyklicznego obciążenia kawitacyjnego.



**Rys. 5.8.** Przykładowe widma impedancyjne DEIS dla pojedynczego cyklu wzbudzenia kawitacji, zarejestrowane dla stali węglowej w roztworze 3% wt. NaCl dla  $E_{\text{dc}} = -0.58 \text{ V}$  po 80 minutach cyklicznego obciążenia kawitacyjnego.

W wyniku ekspozycji kawitacyjnej badanych próbek uzyskiwane chwilowe widma impedancyjne gwałtownie się zmieniają, szczególnie w zakresie niskich częstotliwości, manifestując przebieg charakterystyczny dla kontroli aktywacyjnej. Zmiana kształtu widm impedancyjnych jest w głównej mierze powiązana z przyspieszeniem transportu masy reagentów, ale również ze „zdieraniem” warstwy produktów korozji (również warstwy pasywnej, dla niektórych materiałów) na skutek ekspozycji na działanie erozji kawitacyjnej.

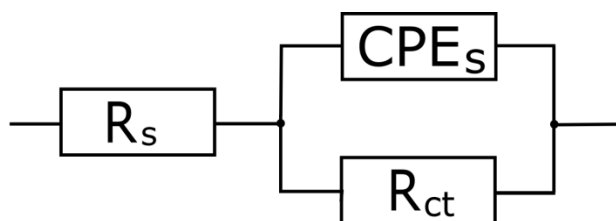
O obecności cienkiej, nierozpuszczalnej warstwy produktów korozji na stali węglowej może świadczyć mały półokrąg widoczny w zakresie bardzo wysokich częstotliwości podczas trwania pół-okresu bez wzbudzania kawitacji [14]. Półokrąg ten jest niewidoczny podczas ekspozycji kawitacyjnej. Zwrócić należy uwagę na większy rozrzut punktów pomiarowych podczas pół-okresu wzbudzania kawitacji, mogący maskować ewentualną odpowiedź układu, szczególnie w zakresie wysokich częstotliwości.

Nieodwracalnym efektem degradacji na skutek erozji-korozji kawitacyjnej jest obniżanie impedancji w czasie prowadzenia eksperymentu. Proces ten widoczny jest zarówno w pół-okresie wzbudzania kawitacji jak i bez niej. Jako główną jego przyczynę uważa się powstawanie tzw. kawern prowadzący do wzrostu chropowatości powierzchni. Również Jiang i inni [15] prowadzący badania klasyczną techniką EIS, na stopie 20SiMn w środowisku 3% NaCl zaobserwowali spadek impedancji na skutek ekspozycji kawitacyjnej. Wpływ degradacji kawitacyjnej na spadek odporności korozyjnej jest nieodwracalny.

Wyściowym obwodem zastępczym, wykorzystanym w rozpatrywanym przypadku, był układ z jedną stałą czasową. Zgodnie z nomenklaturą usystematyzowaną przez Boukampa [16] obwód opisuje schemat R(CR). Obwód ten jest powszechnie stosowany w literaturze do opisu stali węglowych zanurzonych w roztworze obojętnym, zawierającym jony chlorkowe w warunkach bez obciążenia kawitacyjnego. C. Liu i inni wykorzystali go, jako podstawę do budowy obwodu zastępczego w celu badania własności ochronnych powłok

organicznych [17]. Powyższy układ jest czasami wzbogacany o element reprezentujący impedancję Warburga [14,18]. Również w literaturze dotyczącej inhibitorów korozji można spotkać układ zbudowany z jednej stałej czasowej, w której kondensator jest zastąpiony przez element stałofazowy R(QR) [19]

W światowej literaturze zaledwie jedna grupa badawcza [4,20,21] skupiła się na prowadzeniu badań impedancyjnych w warunkach ekspozycji kawitacyjnej. Główną przyczyną takiego stanu rzeczy są ograniczenia techniki FRA dotyczące badań układów niestacjonarnych. Niestety, w powyższych pracach nie można doszukać się propozycji elektrycznego obwodu zastępczego, wykorzystanego do analizy widm impedancyjnych, jednakże analiza rezystancji polaryzacyjnej ( $R_p$ ) oraz rezystancji przeniesienia ładunku ( $R_{ct}$ ) przedstawione przez autorów omawianych publikacji sugeruje, że powyższy układ składał się z jednej stałej czasowej R(CR) bądź R(QR).



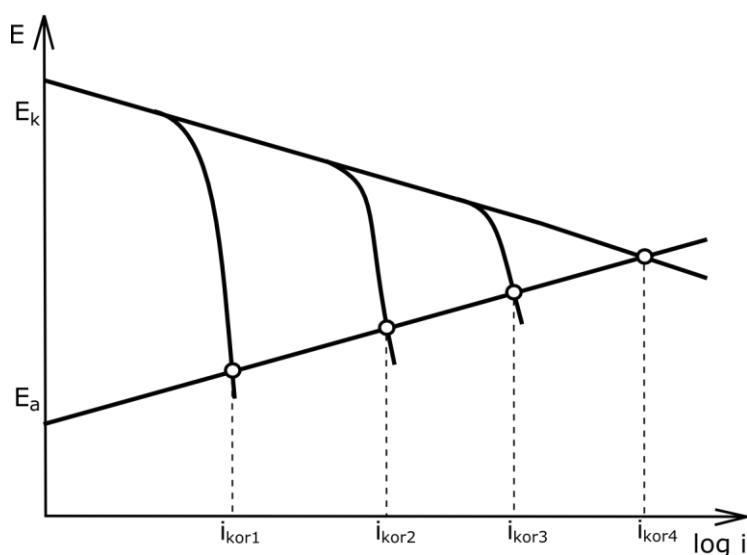
**Rys. 5.9.** Elektryczny obwód zastępczy, wykorzystany w analizie widm impedancyjnych:  $R_s$  – rezystancja elektrolitu,  $CPE_s$  – element stałofazowy,  $R_{ct}$  – rezystancja przeniesienia ładunku.

W celu wyznaczenia zmian parametrów elektrycznych zasugerowano elektryczny obwód zastępczy, oparty o jedną stałą czasową R(QR), jego schemat zilustrowano na Rys. 5.9. W zaproponowanym układzie zastępczym  $R_s$  reprezentuje rezystancję elektrolitu,  $R_{ct}$  odpowiada rezystancji przeniesienia ładunku, a element CPE (z ang. *Constant Phase Element*), którego impedancja opisana jest wzorem (5.1), imituje pojemność podwójnej warstwy elektrycznej erodującej powierzchni.

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (5.1)$$

gdzie:  $|Q|$  – moduł elementu stałofazowego,  $n$  – wykładnik elementu stałofazowego.

Korozja w środowiskach wodnych przebiega zazwyczaj z kontrolą katodową. Najwolniejszym etapem jest proces transportu tlenu do płaszczyzny reakcji, czyli proces dyfuzji. Ruch elektrolitu powodowany drganiem wzbudnika ultradźwięków powoduje przyspieszenie transportu reagentów prowadzący do zmiany kontroli reakcji z dyfuzyjnej na aktywacyjną.



**Rys. 5.10.** Schematyczny wykres Evansa, przedstawiający zmianę typu kontroli reakcji elektrochemicznej. Prąd  $i_{kor1}$  odpowiada wyłączonemu wzbudnikowi drgań, natomiast  $i_{kor4}$  dla amplitudy drgań powyżej  $12 \mu m$

Na Rys. 5.10 przedstawiono schematyczny wykres Evansa obrazujący zmianę typu kontroli z dyfuzyjnej na aktywacyjną w funkcji amplitudy pracy wzbudnika drgań. Eksperymentalnie określono, że dla

amplitudy drgań powyżej 12  $\mu\text{m}$  w układzie występuje kontrola aktywacyjna, natomiast kontrola dyfuzyjna widoczna jest dla amplitudy pracy wzbudnika poniżej 12  $\mu\text{m}$ .

W analizie widm impedancyjnych procesy transportu reprezentowane są przez impedancję Warburga. Ponieważ wszystkie pomiary prowadzone były w zakresie 12-42  $\mu\text{m}$  amplitudy pracy wzbudnika drgań ultradźwiękowych, a więc w zakresie kontroli aktywacyjnej zdecydowano się na wyeliminowanie elementu Warburga z elektrycznego obwodu zastępczego.

Element stałofazowy jest szeroko wykorzystywany w analizie widm impedancyjnych. Lasia i inni zastosowali element CPE do opisu elektrod porowatych [22], Schiller i Strunz [23], a także Jorcin i inni [24] wykorzystali go do badania własności barierowych powłok ochronnych. Parametr ten znajduje zastosowanie przy analizie wolnych procesów adsorpcji [25], czy nierównomiernego rozkładu potencjału, związanego z geometrią elektrody, w których rezystancja Ohmowa zależna jest od częstotliwości [26]. Dyspersja częstotliwości widoczna jest również w przypadkach, dla których transport masy ma znaczący wpływ na proces elektrodowy [27].

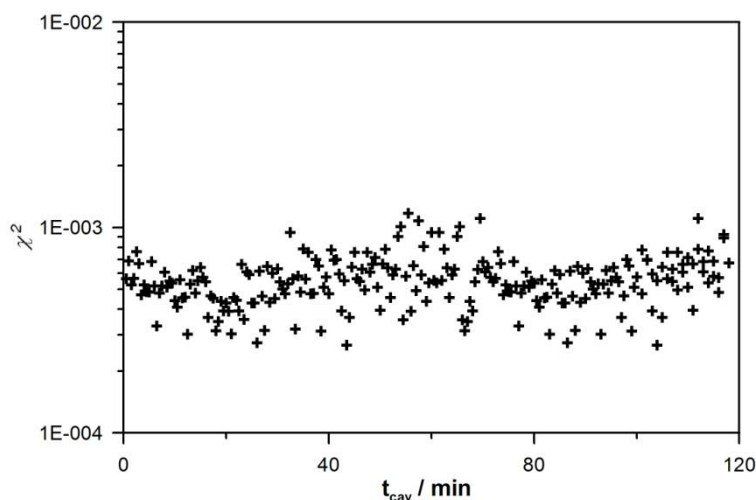
Element stałofazowy często wykorzystywany jest do opisu chropowatości i niejednorodności powierzchni elektrody [22,28,29]. Powierzchni idealnie gładkiej odpowiada wartość parametru  $n=1$ , a parametr CPE zachowuje się jak kondensator, reprezentowany przez pojemność elektryczną  $C$ . Niższe wartości parametru  $n$ , pomiędzy 0.7 a 0.9 są często uzyskiwane dla elektrod stałych w roztworach wodnych, natomiast dużo niższe wartości parametru  $n$ , bliskie 0.5 obserwowane są w przypadku elektrod porowatych [30]. Również element Warburga jest specyficznym przykładem elementu stałofazowego, dla którego  $n=0.5$ . Wraz ze wzrostem chropowatości powierzchni zwiększa się odstępstwo od idealnego kondensatora, można zatem uznać że parametr CPE stanowi dobre narzędzie do oceny zmiany stopnia chropowatości powierzchni na skutek erozji kawitacyjnej [31,32]. Zmiany pojemności podwójnej warstwy elektrycznej, reprezentowane przez

parametr  $Q$ , są proporcjonalne do zmian rozwinięcia powierzchni elektrody pracującej.

Jakość dopasowania danych modelowanych z wykorzystaniem elektrycznego obwodu zastępczego R(QR) do widm impedancyjnych uzyskanych podczas pomiaru określono przez test Paersona parametru chi kwadrat  $\chi^2$  [33]. Proces dopasowania parametrów modelowych do wartości eksperymentalnych prowadzony był za pomocą programu ZSimpWin 3.10, wartość parametru  $\chi^2$  została zdefiniowana jako (5.2):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left[ W_i' (Z_i'(\omega_i, \bar{p}) - a_i)^2 + W_i'' (Z_i''(\omega_i, \bar{p}) - b_i)^2 \right] \quad (5.2)$$

gdzie  $\omega_i$ , oznacza częstotliwość,  $a_i$  i  $b_i$  odpowiednio: składową rzeczywistą i urojoną impedancji,  $\bar{p} = (p_1, p_2, p_3, \dots, p_m)$  reprezentuje parametry związane z modelem, natomiast  $Z_i'(\omega_i, \bar{p})$  i  $Z_i''(\omega_i, \bar{p})$  estymowane wartości składowej rzeczywistej i urojonej impedancji;  $W_i'$  i  $W_i''$  określają wagi.



**Rys. 5.11.** Jakość dopasowania parametrów modelowych do wartości eksperymentalnych, uzyskana za pomocą testu Paersona parametru  $\chi^2$ .



Na wykresie 5.11 przedstawiono wartości parametru  $\chi^2$  uzyskane w procesie modelowania widm impedancyjnych przy pomocy wyznaczonego obwodu zastępczego. Parametr ten, dla całego trwania pomiaru nie przekracza  $\chi^2 = 10^{-3}$  świadcząc o wysokim stopniu dopasowania.

#### Literatura:

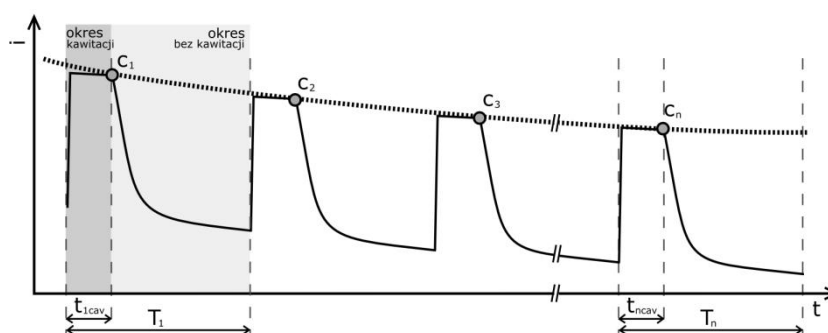
- [1] B. Vyas, I.L.H. Hannson, Corros. Sci. 30 (1990) 761
- [2] K.R. Trethewey, T.J. Haley, C.C. Clark, Br. Corros J. 23 (1988) 55
- [3] A. Al-Hashem, P.G. Caceres, H.M. Shalaby, Corrosion 51 (1995) 311
- [4] C.T. Kwok, F.T. Cheng and H.C. Man, Mater. Sci. Eng. A290, 145 (2000)
- [5] R.J.K. Wood, S.A. Fry, J. Fluids Eng., 111 (1989) 271
- [6] S.Z. Luo, Y.G. Zheng, M.C. Li, Z.M. Yao and W. Ke, Corrosion, 59, 597 (2003)
- [7] C.T. Kwok, F.T. Cheng and H.C. Man, Mater. Sci. Eng. A290, 145 (2000)
- [8] PN-EN 10025:1993: Wyroby walcowane na gorąco ze stali konstrukcyjnych
- [9] H. Yu, Y.G. Zheng, Z.M. Yao, Materials and Corrosion, 57 (2006) 705
- [10] C.T. Kwok, F.T. Cheng, H.C. Man, Mater. Sci. Eng. A290, 145 (2000) 55
- [11] S.L. Jiang, Y.G. Zheng, Z.M. Yao, Corros. Sci., 48 (2006) 2614
- [12] P. Diodati, G. Giannini, Ultrasonic Sonochem., 8 (2001) 49
- [13] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, Wiley-Interscience, New Jersey 2005
- [14] M. Sfaira, A. Srhiri, H. Takenouti, M. Marie de Ficquelmont-Loizos, A. Ben Bachir, M. Khalakhil, J. Appl. Electrochem. 31 (2001) 537
- [15] S. L. Jiang, Y. G. Zheng, S. Z. Luo, and Z. M. Yao, Corrosion, 62 (2006) 99

- [16] B. Boukamp. Equivalent Circuits, Users Manual, University of Twente, 1989
- [17] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, Corros. Sci. 45 (2003) 1243
- [18] E. Potvin, L. Brossard, G. Larochelle, Prog. Org. Coat. 31 (1997) 363
- [19] D.A. Lopez, S.N. Simison, S.R. de Sanchez, Electrochim. Acta 48 (2003) 845
- [20] S.Z. Luo, Y.G. Zheng, M.C. Li, Z.M. Yao, W. Ke, Corrosion, 59 (2003) 597
- [21] H. Yu, Y.G. Zheng, Z.M. Yao, Materials and Corrosion, 57 (2006) 705
- [22] C.H. Kim, S.I. Pyun, J.H. Kim, Electrochim. Acta, 48 (2003) 345
- [23] C.A. Schiller, W. Strunz, Electrochim. Acta, 46 (2001) 3619
- [24] J. Jorcin, M. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet, Electrochim. Acta 51 (2006) 1473
- [25] T. Pajkossy, T. Wandlowski, D.M. Kolb, J. Electroanal. Chem. 313 (1996) 209
- [26] J. Newman, J. Electrochem. Soc., 113 (1970) 198
- [27] M.E. Orazem, P. Agarwal, L.H. Garcia-Rubio, J. Electroanal. Chem., 378 (1994) 51
- [28] L. Nyikos, T. Pajkossy, Electrochim. Acta, 30 (1985) 1533
- [29] B. Sapoval, Solid State Ionics, 75 (1995) 269
- [30] R De Levie, Adv. Electrochem. Electrochem. Eng., 6 (1967) 329
- [31] A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry, vol. 32, Springer, New York, 1999.
- [32] Z. Yao, Z. Jiang, F. Wang, Electrochim. Acta, 52 (2006) 4539
- [33] P.E. Greenwood, M.S. Nikilum, A guide to Chi-Squared testing, John Wiley & Sons, New York, 1996

## 6. Badania DEIS w trybie potencjostatycznym w warunkach zmiennej amplitudy pracy wzbudnika drgań ultradźwiękowych

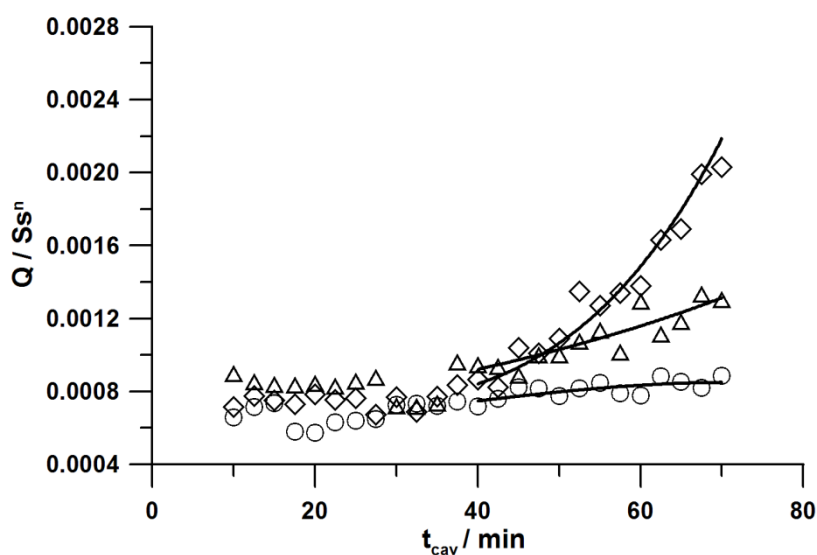
W eksperymencie wykorzystano układ pomiarowy opisany w rozdziale 5.2. W celu określenia zależności pomiędzy parametrami elektrycznymi wyznaczonymi w oparciu o dobrany obwód zastępczy, a rzeczywistymi zmianami chropowatości powierzchni na skutek erozji kawitacyjnej zdecydowano się na przeprowadzenie serii badań mających na celu ekspozycję próbek ze stali węglowej przy różnych amplitudach drgań wzbudnika ultradźwięków  $A_0$ . Badania prowadzono dla całkowitej amplitudy drgań z zakresu  $12 - 42 \mu\text{m}$ , ze skokiem co  $6 \mu\text{m}$ . Pozostałe elementy były identyczne jak w przypadku eksperymentu przedstawionego w rozdziale czwartym.

Schemat, zaprezentowany na rysunku 6.1 opisuje cykliczny charakter wzbudzania kawitacji, dla okresu trwania cyklu  $T = 30\text{s-włączony} / 90\text{s-wyłączony}$ . Widma impedancyjne rejestrowane były za pomocą techniki DEIS w trybie ciągłym, jednakże do późniejszej analizy z wykorzystaniem elektrycznego obwodu zastępczego wykorzystano chwilowe widma impedancyjne uzyskane w punktach  $c_1-c_n$ , w ostatniej sekundzie wzbudzania kawitacji dla każdego z cykli ekspozycji



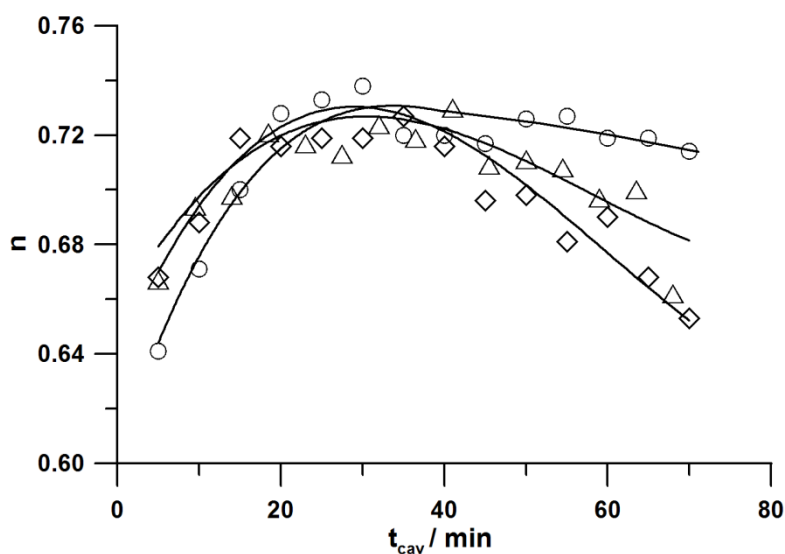
**Rys. 6.1.** Schematyczny profil zmian prądu w warunkach potencjostatycznych, podczas ekspozycji próbki na erozję kawitacyjną.

Na rysunkach 6.2 do 6.4 przedstawiono zmiany parametrów impedancyjnych uzyskanych na w procesie analizy z wykorzystaniem zaproponowanego obwodu zastępczego. Podczas ekspozycji próbek na działanie erozji-korozji kawitacyjnej widoczny jest wzrost parametru  $Q$  w funkcji czasu, następujący po zakończeniu fazy inkubacji. Wzrost ten powinien być kojarzony z wzrostem chropowatości próbki prowadzącym do wzrostu stopnia rozwinięcia powierzchni próbki na skutek oddziaływania erozji kawitacyjnej. Po przekroczeniu pewnej granicznej wartości wytrzymałości materiału na erozję kawitacyjną obserwuje się wysokie ubytki masy badanej próbki. Przyrost szybkości parametru  $Q$ , widoczny na Rys. 6.2 jest proporcjonalny do energii wzbudzenia procesu kawitacji, a zatem do intensywności jej oddziaływania, co pozwala sugerować, że możliwe jest prowadzenie monitoringu zmian stanu powierzchni elementów konstrukcji narażonych na erozję-korozję kawitacyjną.



**Rys. 6.2.** Wpływ cyklicznego obciążenia kawitacyjnego na parametr  $Q$  elementu stałofazowego CPE, dla różnych amplitud operacyjnych przetwornika piezoelektrycznego: ( $\circ$ )  $12 \mu\text{m}$ , ( $\triangle$ )  $30 \mu\text{m}$ , ( $\diamond$ )  $42 \mu\text{m}$ .

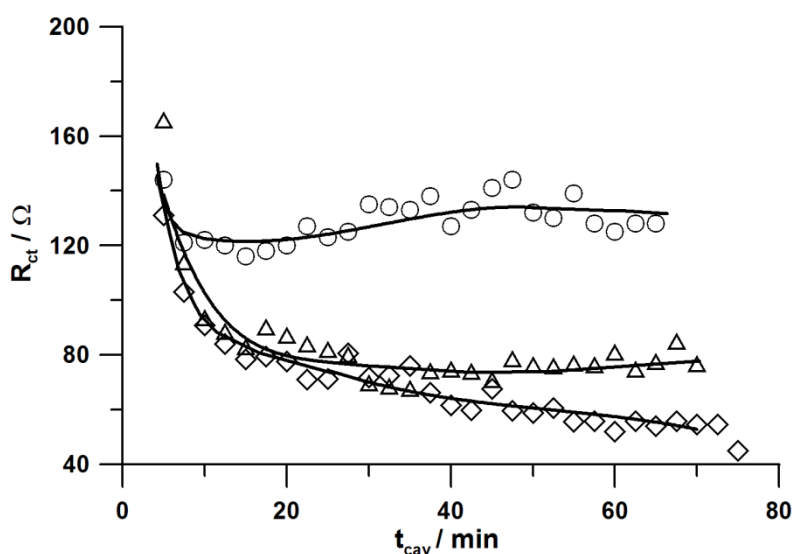
Podobnie w przypadku parametru  $n$ , widoczna jest zależność pomiędzy energią wzbudzenia a szybkością jego zmian w czasie ekspozycji na oddziaływanie kawitacji (Rys. 6.3). Parametr ten związany jest w szczególności z chropowatością i rozwinięciem powierzchni. Wzrost parametru  $n$ , widoczny we wstępnej fazie eksperymentu jest trudny do wytłumaczenia w sposób jednoznaczny. Możliwym jest, że dzieje się tak w efekcie polerowania powierzchni pod wpływem ultradźwięków oraz implodujących pęcherzy kawitacyjnych.



**Rys. 6.3.** Wpływ cyklicznego obciążenia kawitacyjnego na parametr  $n$  elementu stałofazowego CPE, dla różnych amplitud operacyjnych przetwornika piezoelektrycznego: (○) 12  $\mu\text{m}$ , ( $\Delta$ ) 30  $\mu\text{m}$ , ( $\diamond$ ) 42  $\mu\text{m}$ .

Odporność korozyjna materiału badanego zależy od rezystancji przeniesienia ładunku  $R_{ct}$ . Wraz z ekspozycją próbki na działanie erozji kawitacyjnej w 3% wt. NaCl wartość  $R_{ct}$  maleje (Rys. 6.4). Spadek odporności korozyjnej próbki, jako efekt degradacji mechanicznej dostarcza dowodów na istnienie synergizmu pomiędzy erozją i korozją podczas obciążenia kawitacyjnego badanej stali. Po około 15 minutach eksperymentu zauważalny jest spadek szybkości zmian parametru  $R_{ct}$ .

Spadek ten może być wytłumaczony efektem „wyścielania” gwarantowanym przez formującą się warstwę produktów korozji, w szczególności tlenków żelaza  $\text{FeO}$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Obecność powyższej warstwy zmniejsza intensywność oddziaływania korozji. Podobnie jak w przypadku zmian parametrów  $Q$  oraz  $n$ , zmiany rezystancji przeniesienia ładunku zależne są od energii wzbudzenia drgań ultradźwiękowych. Spadek odporności badanej próbki na korozję następuje zanim widoczna jest mechaniczna degradacja powierzchni próbki, reprezentowana przez parametry elementu stałofazowego  $Q$  oraz  $n$ .



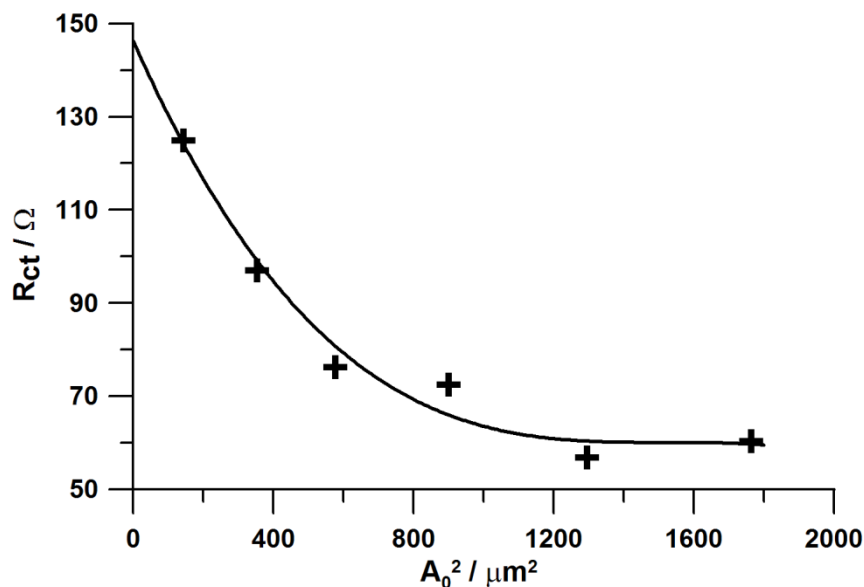
**Rys. 6.4.** Wpływ cyklicznego obciążenia kavitacyjnego na rezystancję przeniesienia ładunku ( $R_{ct}$ ), dla różnych amplitud operacyjnych przetwornika piezoelektrycznego: ( $\circ$ ) 12  $\mu\text{m}$ , ( $\Delta$ ) 30  $\mu\text{m}$ , ( $\diamond$ ) 42  $\mu\text{m}$ .

Parametr  $R_{ct}$  zmienia się w sposób bardzo wyraźny na skutek włączenia/wyłączenia wzbudnika drgań ultradźwiękowych. W okresie bez wzbudzenia kavitacji zmiany  $R_{ct}$  są mocno rozproszone i nie jest możliwe ich dokładne określenie. Przyczyna leży w ograniczeniu zakresu częstotliwości przy wykonywaniu pomiaru techniką DEIS do

7 Hz, uniemożliwiając przeprowadzenie modelowania dla niskoczęstotliwościowego zakresu widm impedancyjnych. Na podstawie pomiaru przeprowadzonego za pomocą klasycznej techniki FRA w okresie czasu bez wzbudzania kawitacji określono, że wartość  $R_{ct}$  wynosi  $10^3 \Omega$ , a zatem o dwa rzędy wielkości więcej niż podczas ekspozycji kawitacyjnej

Praktycznie niezauważalne są zmiany parametrów impedancyjnych w trakcie trwania eksperymentu dla najniższej z badanych amplitud pracy wzbudnika  $A_0=12 \mu\text{m}$ . Również wizualne zmiany na powierzchni, zaobserwowane makroskopowo oraz z wykorzystaniem mikroskopu SEM sugerują, że amplituda pracy wzbudnika była niewystarczająca do inicjacji zjawiska kawitacji bądź energia pochodząca z implozji pęcherzy kawitacyjnych była zbyt niska do uszkodzenia powierzchni.

W oparciu o wyniki analizy pomiarów techniką DEIS przeprowadzonych w trybie potencjostatycznym dla stali węglowej cyklicznie eksponowanej na oddziaływanie erozji kawitacyjnej, zdecydowano się wyznaczyć zależność określającą przyrost szybkości degradacji kawitacyjnej wywołany modulacją składowej erozyjnej ( $\Delta E$ ). Zmiany rezystancji przeniesienia ładunku  $R_{ct}$  w funkcji energii wzbudzania kawitacji, jako kwadrat całkowitej amplitudy drgań przetwornika piezoelektrycznego  $R_{ct}=R_{ct}(A_0^2)$  przedstawiono na rysunku 6.5. Powyższa funkcja została ekstrapolowana do  $A_0^2=0$ , dla której na wartość  $R_{ct}$  wpływ ma jedynie składowa korozyjna degradacji kawitacyjnej, co umożliwi określenie efektu oddziaływania erozji na odporność korozyjną próbki. Z kolei dla bardzo wysokich amplitud pracy wzbudnika drgań efekt degradacji na skutek korozji jest ograniczony, a dominuje degradacja mechaniczna próbki.

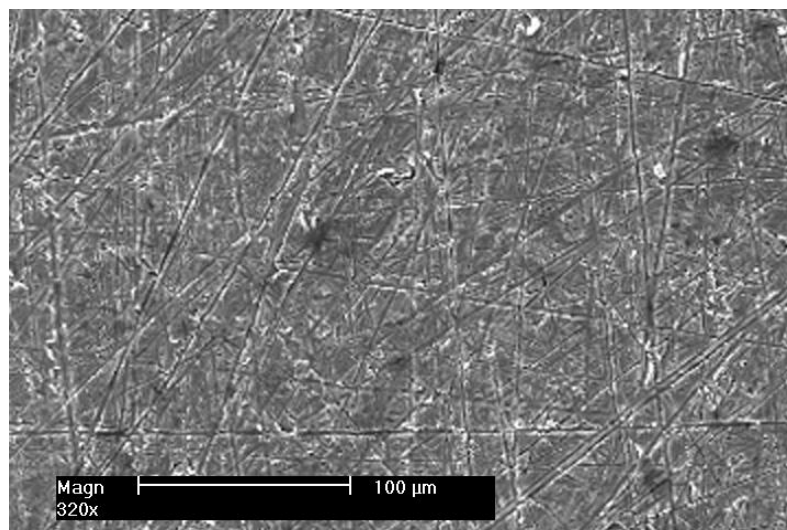


**Rys. 6.5.** Zależność pomiędzy rezystancją przeniesienia ładunku ( $R_{ct}$ ) a kwadratem amplitudy drgań przetwornika piezoelektrycznego.

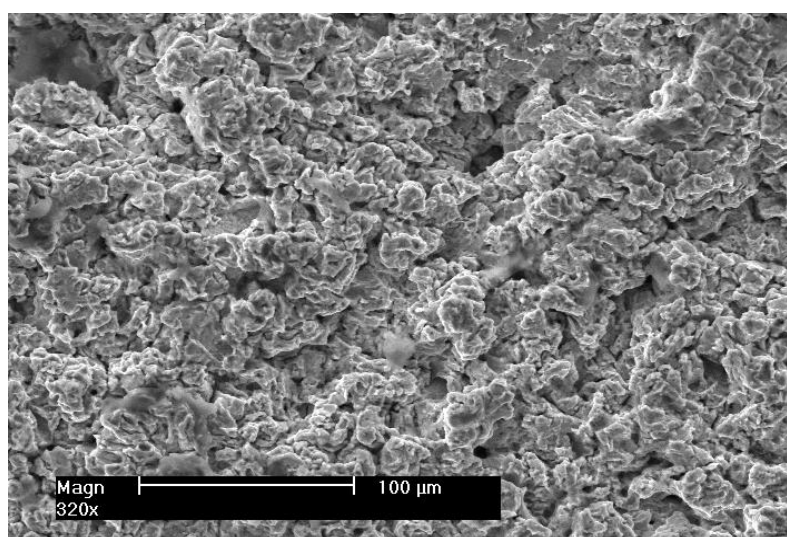
Rezultatem wzrostu energii wzbudzania kawitacji jest wzmożona degradacja na skutek erozji-korozji i spadek rezystancji przeniesienia ładunku. Jest to efekt wzrostu synergizmu pomiędzy degradacją erozyjną, a podatnością materiału na czynniki korozyjne. Dla wysokich energii wzbudzania kawitacji spadek  $R_{ct}$  jest tłumiony. Efekt ten związany jest z procesami transportu reagentów do płaszczyzny reakcji, gdyż po osiągnięciu krytycznej wartości szybkości transportu proces kontrolowany jest przez szybkość samej reakcji elektrochemicznej. Z drugiej strony obecność warstwy produktów korozji pokrywających powierzchnię próbki stanowi efekt wyścielający dla erozji-korozji ograniczając dalszy spadek odporności korozyjnej [1,2].

Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego (Rys. 6.6 i 6.7) przedstawiają stopień degradacji powierzchni na skutek ekspozycji na działanie erozji-korozji kawitacyjnej dla różnych energii oddziaływania wzbudnika drgań ultradźwiękowych. Czas ekspozycji  $t_{cav}=60$  min dla dwóch amplitud pracy wzbudnika drgań





**Rys. 6.6.** Topografia powierzchni próbki ze stali węglowej, wykonana za pomocą techniki SEM po 60 minutach ekspozycji próbki na działanie wzбудnika ultradźwiękowego, operującego przy amplitudzie 12  $\mu\text{m}$ . Roztwór 3% wt. NaCl. Powiększenie 320x.



**Rys. 6.7.** Topografia powierzchni próbki ze stali węglowej, wykonana za pomocą techniki SEM po 60 minutach ekspozycji próbki na działanie wzбудnika ultradźwiękowego, operującego przy amplitudzie 42  $\mu\text{m}$ . Roztwór 3% wt. NaCl. Powiększenie 320x.

ultradźwiękowych: 12 oraz 42  $\mu\text{m}$ . W przypadku próbki ekspozowanej przy amplitudzie 12  $\mu\text{m}$  nie zaobserwowano charakterystycznych kawern, obecnych w przypadku degradacji na skutek erozji kawitacyjnej. Energia, przekazywana do powierzchni próbki prowadzi do jej polerowania, a także przyspiesza proces korozji ogólnej (Rys 6.6). Obserwacje te są potwierdzone przez znikome zmiany parametru Q oraz n dla tej amplitudy pracy wzbudnika ultradźwięków. Rysy, widoczne na zdjęciu są efektem procesu mechanicznego przygotowania powierzchni próbek. Wzbudzenie drgań prowadzi do akumulacji naprężeń na powierzchni próbki, co obserwuje się w postaci zakrzywień powstałych na rysach. Pojedyncze kawerny, widoczne na zdjęciu są płytkie i mają średnicę rzędu 1-5 $\mu\text{m}$ . Z kolei wzbudzenie kawitacji przy amplitudzie pracy wzbudnika równej 42 $\mu\text{m}$  prowadzi do znaczącej degradacji powierzchni (Rys. 6.7). Cały obszar powierzchni badanej pokryty jest przez kawerny, których średnica może wynosić ponad sto mikrometrów. Dla wysokich amplitud pracy wzbudnika drgań badana próbka poddawana jest synergicznej degradacji na skutek procesów erozji kawitacyjnej i korozji. Mikrografia potwierdza wysoką degradację kawitacyjną powierzchni próbki, prowadzącą do wysokiej chropowatości, a obserwowanej za pomocą zmian parametrów Q i n.

Na obecnym etapie badań ograniczenia sprzętowe nie pozwoliły na aplikację metody pomiarowej eliminującej efekt polaryzacji katodowej próbki na skutek zmiany potencjału obwodu otwartego podczas ekspozycji kawitacyjnej. Pomimo tej wady technika DEIS prowadzona w trybie potencjostatycznym jest wysoce użyteczną metodą badawczą umożliwiającą porównywanie stopnia i szybkości procesów degradacji próbki na skutek erozji-korozji kawitacyjnej.

#### **Literatura:**

- [1] J. Ryl, K. Darowicki, J. Electrochem. Soc., 155 (2008) P44
- [2] K. Darowicki, J. Ryl, Ochrona przed Korozją 11s/A (2007) 331

## 7. Badania DEIS w trybie potencjostatycznym dla różnych materiałów konstrukcyjnych

Po wykazaniu oraz określeniu korelacji pomiędzy parametrami impedancyjnymi próbki, a ubytkiem masy i zmianami powierzchniowymi, zdecydowano się na podjęcie próby porównania różnych materiałów konstrukcyjnych pod kątem ich odporności na erozję-korozję kawitacyjną. Określono także dynamikę degradacji oraz efekt synergiczny dla poszczególnych materiałów. Wyniki uzyskane za pomocą analizy impedancyjnych porównano, podobnie jak w poprzednim rozdziale z funkcją ubytku masy MDPR oraz z mikrografiami SEM.

Materiał	Fe	Cu	Zn	Al	Mn	Ni	Cr
Stal austenityczna X5CrNi18-10	bal.	0.1	---	---	2.0	9.0	18.0
Mosiądz manganowy MM55	1.0	bal.	40	0.6	3.0	0.6	---
Brąz aluminiowy Superston	3.8	bal.	0.1	7.1	10.4	2.0	---

**Tabela 7.1.** Skład chemiczny materiałów poddanych ekspozycji na działanie erozji-korozji kawitacyjnej.

Eksperyment przeprowadzono przy amplitudzie 30  $\mu\text{m}$ . Wszystkie elementy eksperymentu były identyczne jak w przypadku eksperymentu przedstawionego w rozdziale czwartym. Pomiary prowadzono dla czterech materiałów konstrukcyjnych. Wyniki uzyskane dla stali węglowej, będącej przedmiotem wcześniejszych badań porównano z tymi, uzyskanymi dla stali austenitycznej X5CrNi18-10 [1], cechującej się wysoką odpornością korozyjną, oraz z dwoma stopami na osnowie miedzi: mosiądzem manganowym MM55 [2] i brązem aluminiowym Superston [3]. Stopy te są powszechnie wykorzystywane na elementy konstrukcji pracujących w warunkach obciążenia kawitacyjnego, takich jak śruby okrętowe czy łopatki turbin. Skład chemiczny stali węglowej

podano w poprzednim rozdziale, składy pozostałych materiałów zawarte są w tabeli 7.1

W tabeli 7.2 przedstawiono zmiany ubytku masy dla poszczególnych materiałów, z uwzględnieniem w każdym z przypadków składowych erozyjnej, korozyjnej i synergicznej degradacji.

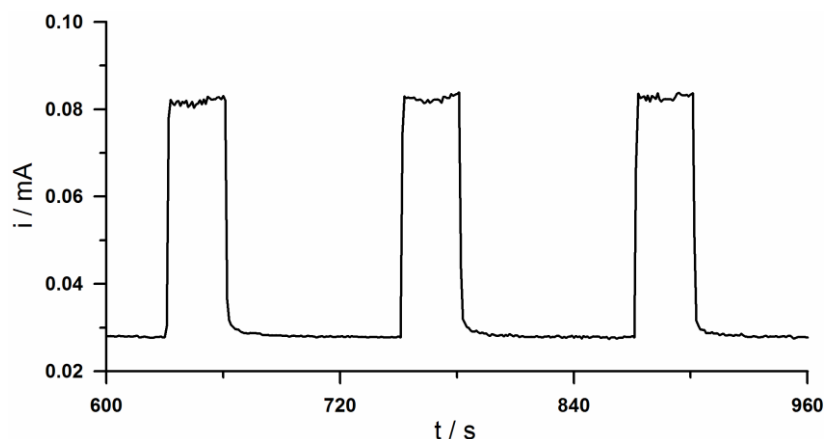
	$E_{MDPR}$ [μm/h]	$E_{MDPR}$ [%]	$C_{CP}$ [μm/h]	$C_{CP}$ [%]	$T_{MDPR}$ [μm/h]	$S_{T-(E+C)}$ [μm/h]	$S_{T-(E+C)}$ [%]
Stal węglowa	0.049	26.2	0.016	8.6	0.187	0.122	65.2
Stal austenityczna	0.069	97.1	0.001	1.4	0.071	0.001	1.4
Mosiądz	0.035	92.1	0.002	5.3	0.038	0.001	2.6
Brąz Superston	0.027	79.4	0.002	5.9	0.034	0.005	14.7

**Tabela 7.2.** Ubytek masy badanych próbek na skutek ekspozycji kawitacyjnej przez okres  $t_{cav}=120min$  z uwzględnieniem pochodzenia degradacji.

Dla stali węglowych całkowita degradacja na skutek kawitacji w dużej mierze zależy od współ-oddziaływujących procesów mechanicznych i chemicznych. Jak omówiono w rozdziale czwartym, ubytek masy na skutek efektu synergicznego w przypadku tych stali sięgać może nawet 80%, w zależności od składu stopu oraz warunków prowadzenia eksperymentu.

W przypadku stali chromowo-niklowych efekt ekspozycji kawitacyjnej powoduje przesunięcie się potencjału korozyjnego w kierunku wartości ujemnych, skutkując polaryzacją anodową badanej próbki (Rys. 7.1). Wielkość polaryzacji nie przekracza jednak 0.1 mV. Przesunięcie potencjału obwodu otwartego w kierunku wartości bardziej ujemnych (skutkujące polaryzacją katodową próbki) nie musi oznaczać jednak, że stal ta ulega przyspieszonemu procesowi korozji. Dla stali z tej grupy wpływ korozji (C) na całkowitą degradację jest pomijalnie mały i nie przekracza 2% całkowitego ubytku masy. Ekspozycja na

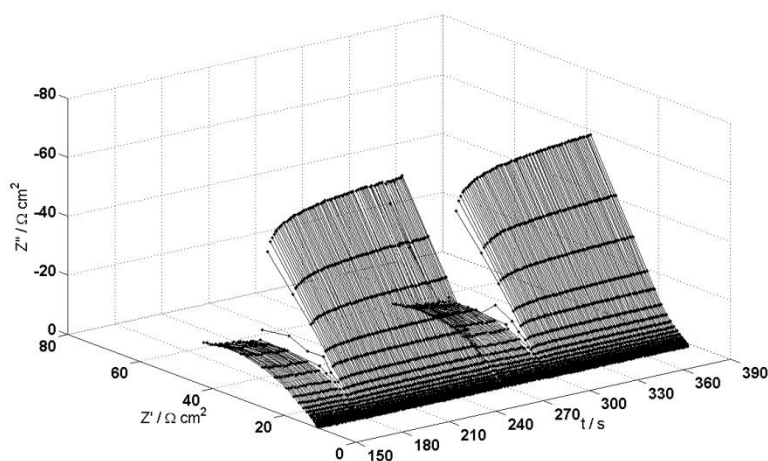
działanie erozji kawitacyjnej powoduje degradację warstwy pasywnej, materiał ten cechuje jednak szybki stopień repasywacji oraz duża wytrzymałość warstwy powstającej na powierzchni. Teorię tę potwierdza fakt, że nawet podczas ekspozycji kawitacyjnej, potencjał korozyjny powyższej stali znajduje się wciąż w zakresie pasywnym [4].



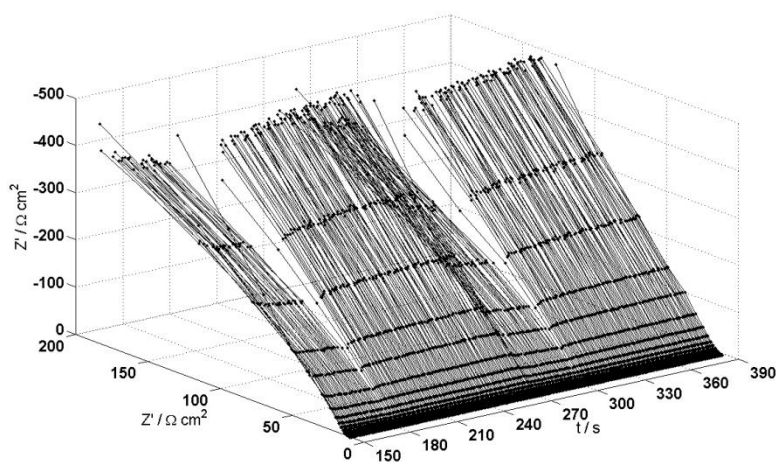
**Rys. 7.1** Zmiany prądu płynącego przez układ w trybie potencjostatycznym, wywołane ekspozycją kawitacyjną próbki ze stali austenitycznej. Potencjał polaryzacji równy  $E_{oc}$  przy braku oddziaływania kawitacji.

Najlepszą odpornością kawitacyjną spośród badanych materiałów wykazały się materiały na osnowie miedzi, powszechnie stosowane między innymi na łopatki turbin oraz śruby okrętów, jednakże składowa korozyjna dla tej rodziny materiałów jest wyższa niż w przypadku stali Cr-Ni.

Widma impedancyjne, rejestrowane dla stali węglowych zostały omówione w poprzednim rozdziale, natomiast poniżej przedstawiono chwilowe widma impedancyjne uzyskane dla stopu Superston (Rys 7.2) oraz dla stali Cr-Ni (Rys 7.3). W przypadku każdego z materiałów konstrukcyjnych ekspozycja na działanie drgań ultradźwiękowych skutkuje spadkiem impedancji, widocznym dla całego zakresu częstotliwości sygnału odpowiedzi.

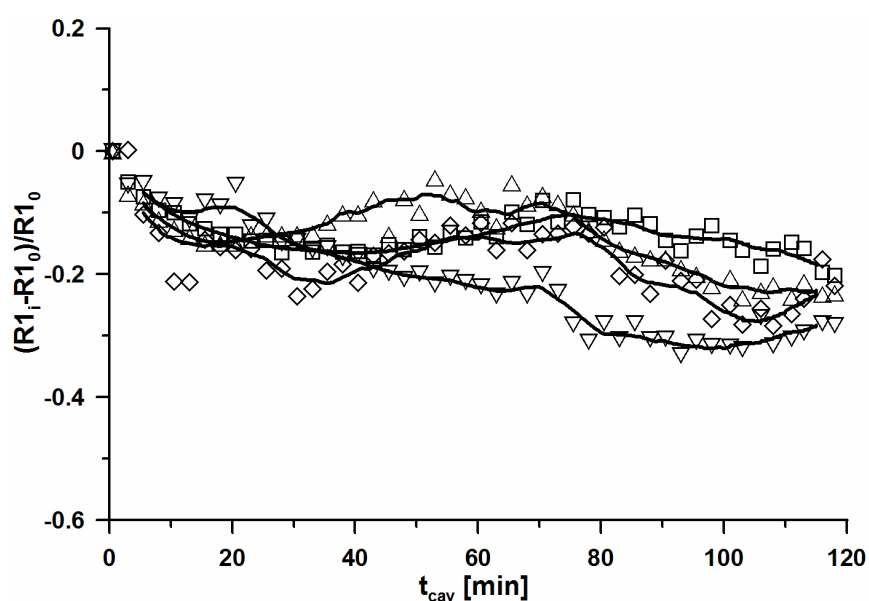


**Rys. 7.2.** Przykładowe widma impedancyjne DEIS dla pojedynczego cyklu wzbudzenia kawitacji, zarejestrowane dla stopu Superston w roztworze 3% wt. NaCl po 60 minutach cyklicznego obciążenia kawitacyjnego.



**Rys. 7.3.** Przykładowe widma impedancyjne DEIS dla pojedynczego cyklu wzbudzenia kawitacji, zarejestrowane dla stali austenitycznej w roztworze 3% wt. NaCl po 60 minutach cyklicznego obciążenia kawitacyjnego.

Do dalszej analizy zdecydowano się na użycie jednego obwodu zastępczego, R(QR), opisanego w poprzednim rozdziale. Wykorzystanie jednego obwodu zastępczego do opisania różnych materiałów, cechujących się zróżnicowanymi własnościami elektrycznymi jest dyskusyjne, jednakże problem ten jest znaczący szczególnie w przypadku jakościowej oceny parametrów elektrycznych. W pracy tej skupiono się na monitoringu ich ilościowych zmian na skutek erozji-korozji kawitacyjnej. W celu porównania parametrów elektrycznych różnych materiałów zdecydowano się na graficzną reprezentację ich zmian względem wartości początkowych.

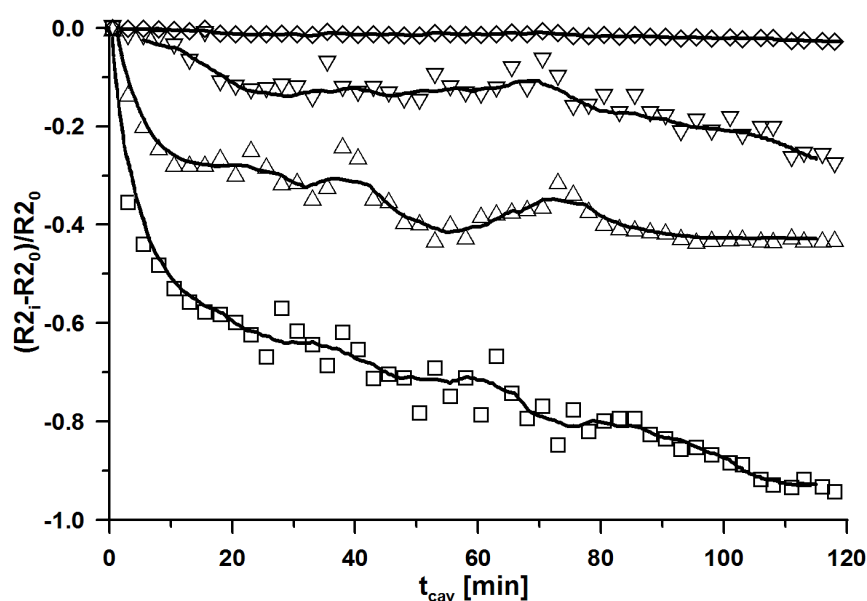


**Rys. 7.4.** Wpływ cyklicznego obciążenia kawitacyjnego na względne zmiany rezystancji elektrolitu  $(R_{1,-} - R_{1_0})/R_{1_0}$ , dla różnych materiałów konstrukcyjnych: ( $\square$ ) Fe360A; ( $\diamond$ ) X5CrNi18-10; ( $\triangle$ ) MM55; ( $\nabla$ ) Superston.

Rysunek 7.4 przedstawia względne zmiany rezystancji elektrolitu  $R_1$  w czasie trwania eksperymentu. Dla każdego z materiałów konstrukcyjnych rezystancja  $R_1$  zachowuje się podobnie i nieznacznie spada. Spadek ten może być powiązany ze wzrostem zawartości jonów

metal w roztworze, roztwarzanego na skutek korozji lub wyrwanego mechanicznie. Drugą prawdopodobną przyczyną takiego stanu rzeczy wydaje się być wzrost temperatury roztworu podczas pomiaru na skutek oddziaływania ultradźwięków, wynoszący od 5-6°C podczas każdego pomiaru.

O odporności korozyjnej badanych materiałów świadczą zmiany rezystancji przeniesienia ładunku  $R_2$ . Na rysunku 7.5 przedstawiono względne zmiany parametru  $R_2$  pod wpływem ekspozycji na działanie erozji-korozji kawitacyjnej.



**Rys. 7.5.** Wpływ cyklicznego obciążenia kawitacyjnego na względne zmiany rezystancji przeniesienia ładunku  $(R_2 - R_{2_0})/R_{2_0}$ , dla różnych materiałów: ( $\square$ ) Fe360A; ( $\diamond$ ) X5CrNi18-10; ( $\triangle$ ) MM55; ( $\nabla$ ) Superston.

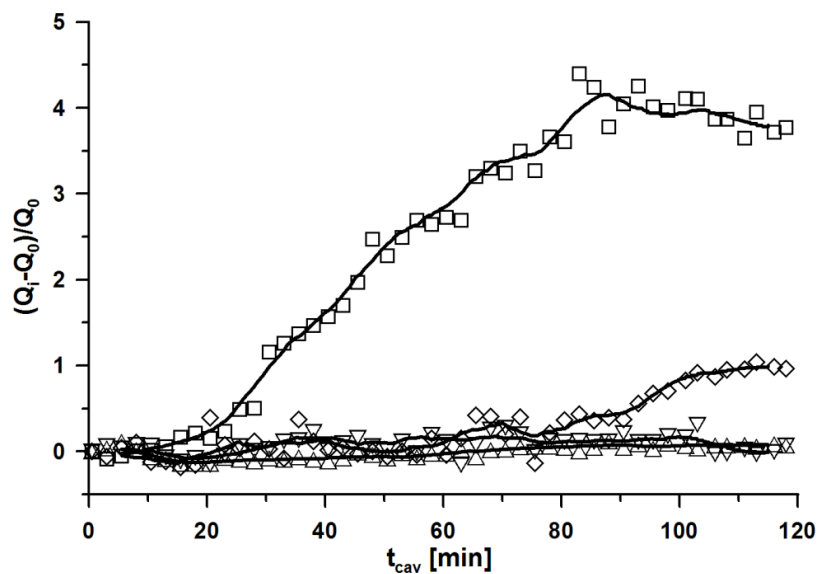
Odporność korozyjna maleje na skutek ekspozycji na czynniki mechaniczne. Największe jej spadki widoczne są w przypadku stali węglowej, ze względu na wysoki udział synergizmu w procesie degradacji. Wpływ procesów korozyjnych oraz synergizmu erozyjno-korozyjnego (C + S) na stopień degradacji w przypadku stali węglowych



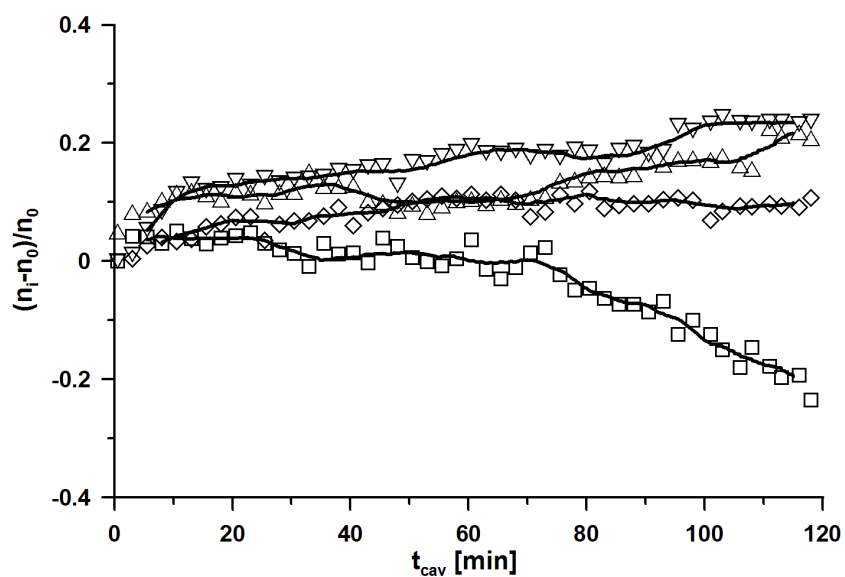
wynosi powyżej 70% całkowitego ubytku materiału. Również w przypadku obydwu stopów na osnowie miedzi widoczny jest znaczący spadek rezystancji przeniesienia ładunku. W przypadku tych stopów wpływ składowej korozyjnej i synergizmu wynosi ~10-20%. Zmiany parametru R2 są pomijalnie małe w przypadku stali chromowo-niklowej, dla której  $C+S < 3\%$  całkowitego ubytku materiału. Na podstawie powyższych obserwacji widać silną zależność pomiędzy rezystancją R2, a składowymi C+S funkcji ubytku masy MDPR.

Względne zmiany wartości parametrów Q oraz n przedstawiono na rysunkach 7.6 i 7.7. Dla stopów na osnowie żelaza widoczny jest wzrost pseudo-pojemności na skutek ekspozycji próbki na działanie erozji-korozyj kavitacyjnej. W przypadku stali węglowej efekt ten zaczyna się po około 20 minutach i skutkuje wysokim ubytkiem masy próbki. Punkt przegięcia krzywej, w przypadku stali chromowo-niklowej następuje zdecydowanie później – bo po około 80 minutach. W przypadku obydwu stopów na osnowie miedzi zmiany parametru Q są pomijalnie małe przez okres ekspozycji kavitacyjnej, wynoszącej 120 minut.

Względne zmiany wartości parametru n kształtują się podobnie, szybki spadek w przypadku stali węglowej, natomiast najwyższe wartości cechują obydwa stopy na osnowie miedzi. Porównanie zmian parametrów Q i n elementu stałofazowego do całkowitego ubytku masy uzyskanego za pomocą funkcji MDPR pozwala sugerować, że parametry te skutecznie reprezentują stopień degradacji powierzchni materiału.

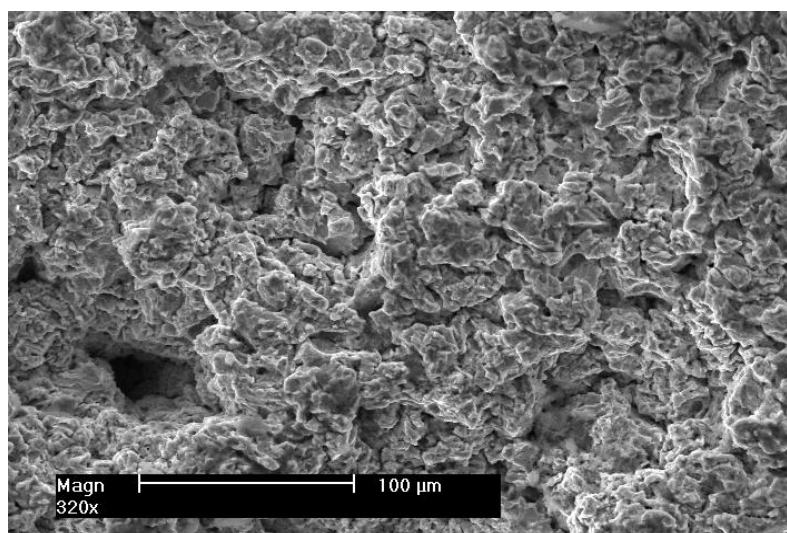


**Rys. 7.6.** Wpływ cyklicznego obciążenia kawitacyjnego na względną zmianę pojemności podwójnej warstwy elektrycznej  $(Q_r - Q_0)/Q_0$ , dla różnych materiałów konstrukcyjnych: ( $\square$ ) Fe360A; ( $\diamond$ ) X5CrNi18-10; ( $\triangle$ ) MM55; ( $\nabla$ ) Superston.

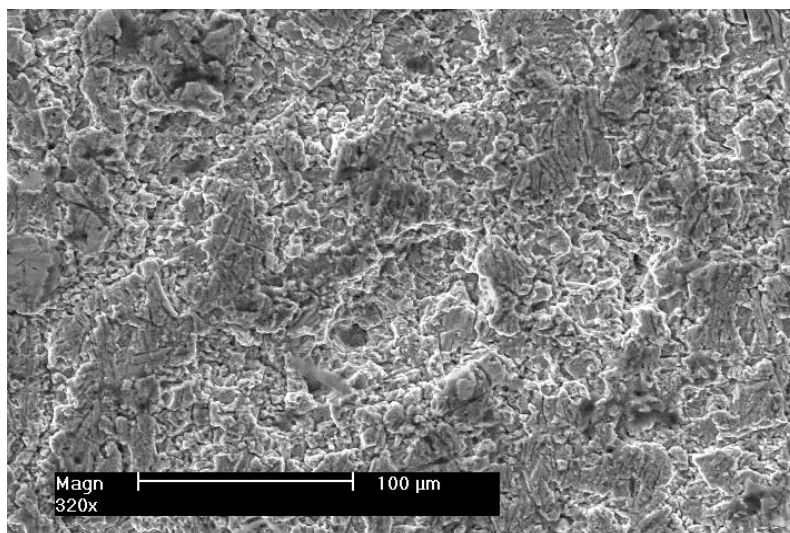


**Rys. 7.7.** Wpływ cyklicznego obciążenia kawitacyjnego na względną zmianę parametru chropowatości  $(n_r - n_0)/n_0$ , dla różnych materiałów konstrukcyjnych: ( $\square$ ) Fe360A; ( $\diamond$ ) X5CrNi18-10; ( $\triangle$ ) MM55; ( $\nabla$ ) Superston.

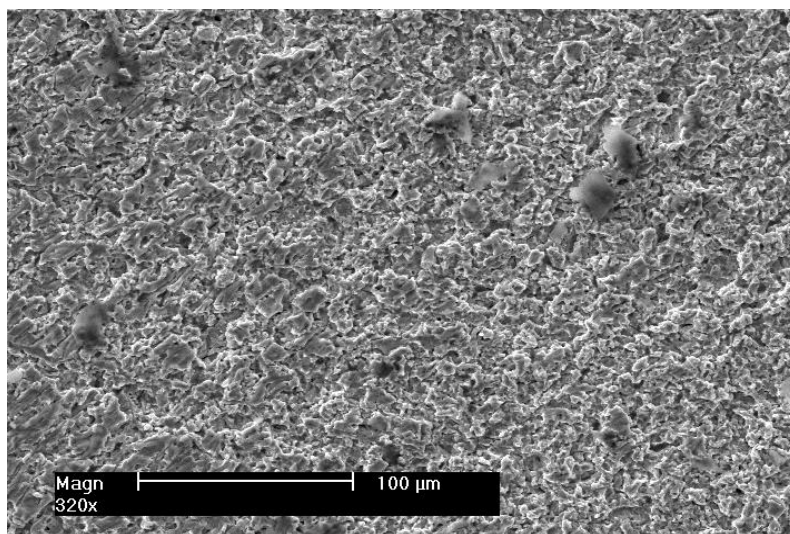
Mikrografie SEM, wykonane dla każdego z badanych materiałów po 120 minutach ekspozycji kawitacyjnej zostały przedstawione poniżej. Można zauważyć, że w przypadku stali węglowej degradacja powierzchni próbki jest najdotkliwsza i sięga najgłębiej. Zmiany pseudo-pojemności  $Q$  są proporcjonalne do zmian chropowatości powierzchni elektrody pracującej. Obydwa stopy na osnowie miedzi wykazują najwyższą odporność na erozję-korozję kawitacyjną. Stopień degradacji powierzchni tych próbek jest znacznie mniejszy i bardziej jednorodny, co jest w zgodności z wynikami uzyskanymi za pomocą techniki DEIS.



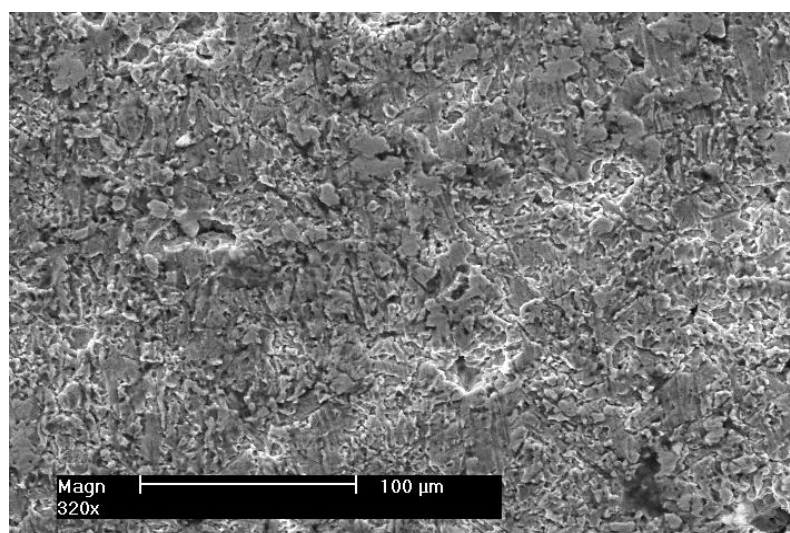
**Rys. 7.8.** Topografia powierzchni próbki ze stali Fe360A, wykonana za pomocą techniki SEM po 120 minutach ekspozycji próbki na działanie wzbudnika ultradźwiękowego, operującego przy amplitudzie 30  $\mu\text{m}$ . Roztwór 3% wt. NaCl. Powiększenie 320x.



**Rys. 7.9.** Topografia powierzchni próbki ze stali X5CrNi18-10, wykonana za pomocą techniki SEM po 120 minutach ekspozycji próbki na działanie wzbudnika ultradźwiękowego, operującego przy amplitudzie 30 μm. Roztwór 3% wt. NaCl. Powiększenie 320x.



**Rys. 7.10.** Topografia powierzchni próbki z mosiądzu MM55, wykonana za pomocą techniki SEM po 120 minutach ekspozycji próbki na działanie wzbudnika ultradźwiękowego, operującego przy amplitudzie 30 μm. Roztwór 3% wt. NaCl. Powiększenie 320x.



**Rys. 7.11.** Topografia powierzchni próbki ze stopu Superston, wykonana za pomocą techniki SEM po 120 minutach ekspozycji próbki na działanie wzbudnika ultradźwiękowego, operującego przy amplitudzie 30  $\mu\text{m}$ . Roztwór 3% wt. NaCl. Powiększenie 320x.

#### Literatura:

- [1] PN-EN 10088-1:2005: Stale odporne na korozję
- [2] PN-93/H-87025: Stopy miedzi do przeróbki plastycznej
- [3] ASM Cu-150: SUPERSTON 40 High Strength Copper Alloy
- [4] A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry, vol. 32, Springer, New York, 1999

## **8. Badania DEIS w trybie galwanostatycznym przy potencjale obwodu otwartego**

Ze względu na nowe możliwości, które umożliwił zakup aparatury badawczej przez Katedrę Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej oraz prace nad rozwojem techniki Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej podjęto pierwsze próby realizacji badań DEIS, prowadzonych w trybie galwanostatycznym.

Na przyjęcie nowego trybu badawczego zdecydowano się ze względu na polaryzowanie próbki badanej w trybie potencjostatycznym pod wpływem zachodzącego zjawiska kawitacji. Kierunek oraz wielkość polaryzacji, jak przedstawiono wcześniej, uzależnione są od rodzaju materiału, warunków zewnętrznych oraz odległości badanej próbki od wzbudnika drgań. W trybie potencjostatycznym, ustawiany jest punkt pracy przy potencjale równym potencjałowi korozyjnemu próbki w stanie spoczynkowym. Na skutek kawitacji zmieniają się warunki pracy układu w tym potencjał korozyjny próbki; pojawia się różnica pomiędzy wymuszonym do badań potencjałem, a potencjałem korozyjnym. W wyniku różnicy potencjałów generowany jest stały prąd anodowy bądź katodowy. Praca w trybie galwanostatycznym przy zerowym prądzie eliminuje tę niedogodność i umożliwia pełniejsze odwzorowanie warunków naturalnych.

### **8.1 Metodyka pomiarowa**

Badania DEIS w trybie galwanostatycznym wykonano przy użyciu zestawu pomiarowego (Rys 8.1), który składał się z:

- karty National Instruments PXI 6120, wchodzącej w skład modułu pomiarowego PXI 1031, generującej i rejestrującej prądowy sygnał pobudzenia oraz rejestrującej napięciowy sygnał odpowiedzi.

- Autolab PGSTAT30, umożliwiającego pomiar impedancji w trybie galwanostaticznym.

Badania prowadzone były w układzie trójelektrodowym: próbka, jako elektroda badana ( $E_W$ ), elektroda odniesienia ( $E_R$ ) – elektroda chlorosrebrowa, elektroda pomocnicza ( $E_C$ ) – siatka platynowa.

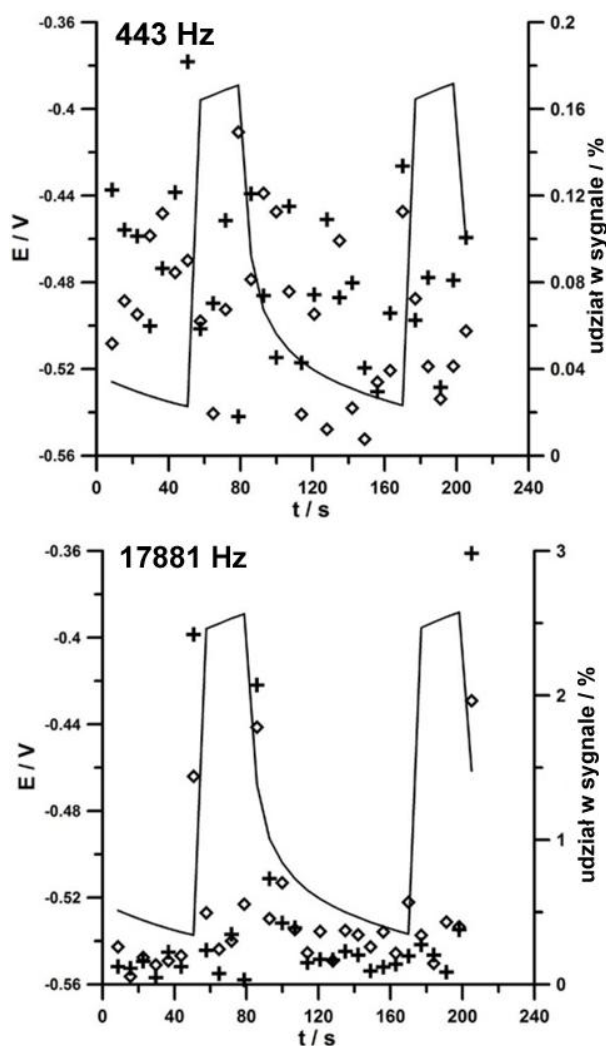


**Rys. 8.1.** System do pomiarów techniką DEIS w trybie galwanostaticznym: (1) galwanostat Autolab, (2) moduł pomiarowy PXI 1031

Pomiar impedancyjny, podobnie jak w przypadku pomiarów w trybie potencjostaticznym, wykonany został w zakresie częstotliwości 45000 – 7 Hz. Zastosowana częstotliwość próbkowania 125000 Hz wynikała z górnej przyjętej częstotliwości pobudzenia układu.

Ogólnie przyjętym jest, że w trybie potencjostaticznym otrzymanie zakresu liniowego sprowadza się do generowania pobudzeń, o amplitudzie pik-pik nieprzekraczającej 10 mV. Jako, iż brak tego rodzaju założeń w przypadku pomiarów impedancyjnych

realizowanych w trybie galwanostaticznym zdecydowano się na użycie takiego sygnału pobudzenia, aby amplituda pik-pik sygnału odpowiedzi nie przekraczała 10 mV. Na wstępie przeprowadzono analizę harmoniczną uzyskanego sygnału odpowiedzi. Wojcik i inni [1,2] przyjęli jako kryterium utrzymania zakresu liniowego udział składowych harmonicznnych w sygnale odpowiedzi nie przekraczający 3%.



**Rys. 8.2.** Udział drugiej (+) i trzeciej (◇) harmonicznej w sygnale odpowiedzi, określony dla dwóch wybranych częstotliwości.

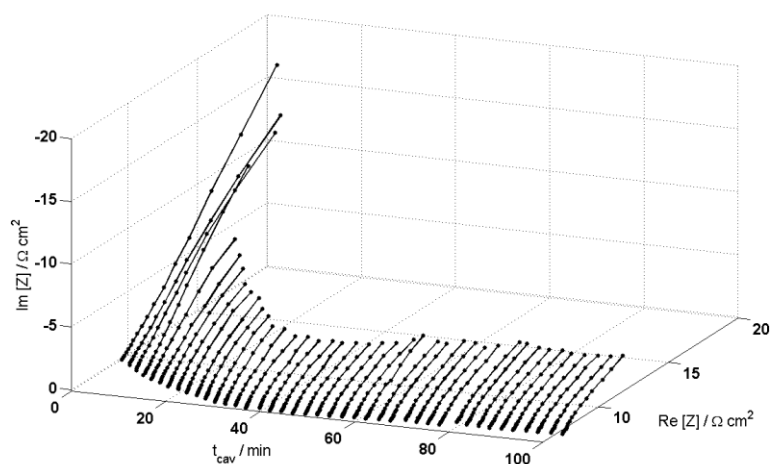


Ze względu na częstotliwość próbkowania wynoszącą 125 kHz analiza została przeprowadzona w zakresie częstotliwości do 62.5 kHz. Analiza wykazała, że jedyne dodatkowe sygnały pochodzą od drugiej i trzeciej harmonicznej sygnału pobudzenia (pomijając moment włączenia/wyłączenia przetwornika drgań ultradźwiękowych). Względny udział drugiej i trzeciej harmonicznej, przedstawiony jako % sygnału odpowiedzi został zilustrowany na rysunku 8.2. W przypadku niższych częstotliwości udział harmonicznych nie przekracza 0.2%, jednakże w przypadku analizy przeprowadzonej dla częstotliwości 17881 Hz można zauważyć znaczny udział harmonicznych, znacznie przekraczający 1% w momencie włączenia/wyłączenia przetwornika drgań ultradźwiękowych. Efekt ten obserwowany jest jedynie w okresie włączenia/wyłączenia natomiast w punkcie, dla którego analizowane są widma impedancyjne  $c_n$  nie przekracza 0.2%. Najprawdopodobniej efekt ten powinien być powiązany z pracą wysoko-napięciowego generatora elementu piezoelektrycznego (o nominalnej częstotliwości 20 kHz). Zatem dobór czynnika sygnału pobudzającego gwarantował spełnienie warunku liniowości.

Pomiary impedancyjne prowadzone były na próbkach ze stali węglowej, opisanej w poprzemim rozdziale.

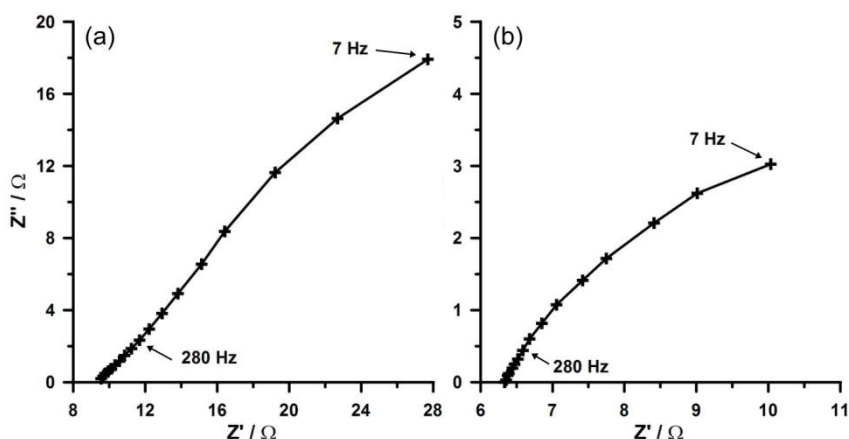
## 8.2 Wyniki badań

Rysunek 8.3 przedstawia dyskretne zmiany kształtu widm impedancyjnych dla stali węglowej w funkcji czasu ekspozycji kawitacyjnej. Impedancja układu, a także rezystancja elektrolitu obniżają się na skutek oddziaływania erozji-korozi. Efekt ten jest szczególnie widoczny przez pierwsze 40 minut ekspozycji kawitacyjnej. Również kształt widm impedancyjnych zmienia się w czasie trwania eksperymentu; początkowo widmo zawiera dwie stałe czasowe, lecz z czasem wysoko-częstotliwościowa stała czasowa zanika (Rys. 8.4b).



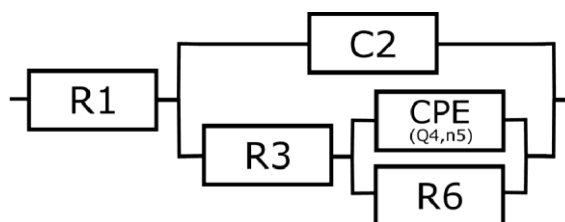
**Rys. 8.3.** Zmiany widm impedancyjnych, zarejestrowane za pomocą techniki DEIS w trybie galwanostaticznym, w czasie trwania ekspozycji kawitacyjnej, dla stali węglowej w roztworze 3% wt. NaCl dla  $\Delta i = 0 \mu\text{A}$ .

We wczesnej fazie eksperymentu, na wykresach Nyquista przedstawiających chwilowe widma impedancyjne widoczny jest – podobnie jak w przypadku badań w trybie potencjostaticznym – mały półokrąg w zakresie bardzo wysokich częstotliwości najprawdopodobniej powiązany z obecnością na powierzchni próbki cienkiej warstwy nierozpuszczalnych produktów korozji. Wraz z czasem trwania eksperymentu powierzchnia próbki koroduje, pokrywając się warstwą czarnych produktów korozji o dobrej przyczepności do podłoża. Głównym składnikiem warstwy tej jest magnetyt, cechujący się bardzo wysokim przewodnictwem elektrycznym, co prowadzi do redukcji wysoko-częstotliwościowej stałej czasowej.



**Rys. 8.4.** Chwilowe widma impedancyjne w formie Nyquista, zarejestrowane za pomocą techniki DEIS w trybie galwanostaticznym, dla a)  $t_{cav}=5\text{min}$  oraz b)  $t_{cav}=80\text{min}$ .

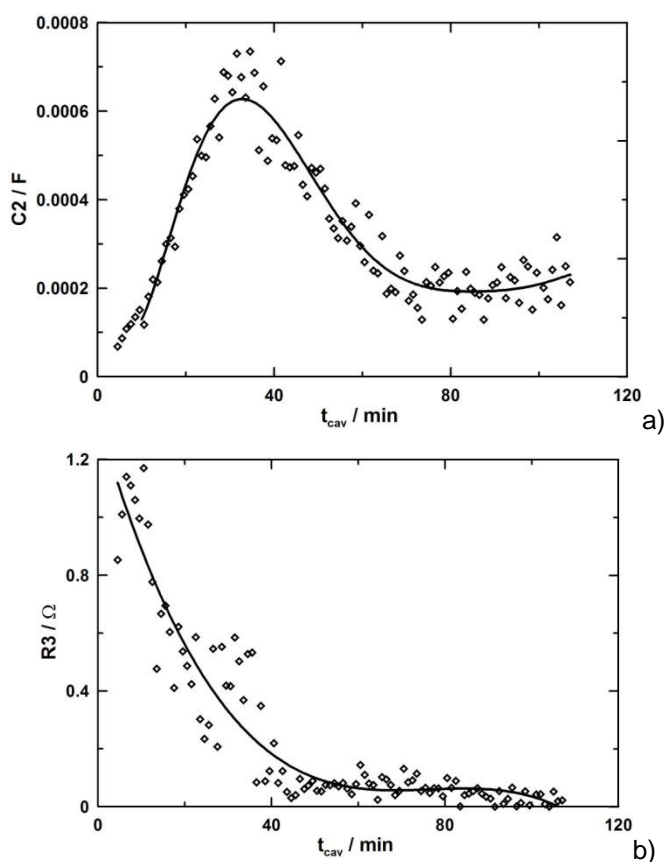
Zdecydowano się wykonać analizę widm impedancyjnych również z wykorzystaniem obwodu zastępczego, zawierającego dwie stałe czasowe –  $R(C(R(QR)))$ , jego schemat zamieszczono na rysunku 8.5. Zmiany rezystancji i pojemności związanych z wysokoczęstotliwościową stałą czasową przedstawiono na rysunku poniżej.



**Rys. 8.5.** Elektryczny obwód zastępczy, z dwiema stałymi czasowymi:  $R1$  – rezystancja elektrolitu,  $C2$  i  $R3$  – pojemność i rezystancja związaną z warstwą produktów korozji,  $CPE$  – element stałofazowy,  $R6$  – rezystancja przeniesienia ładunku.

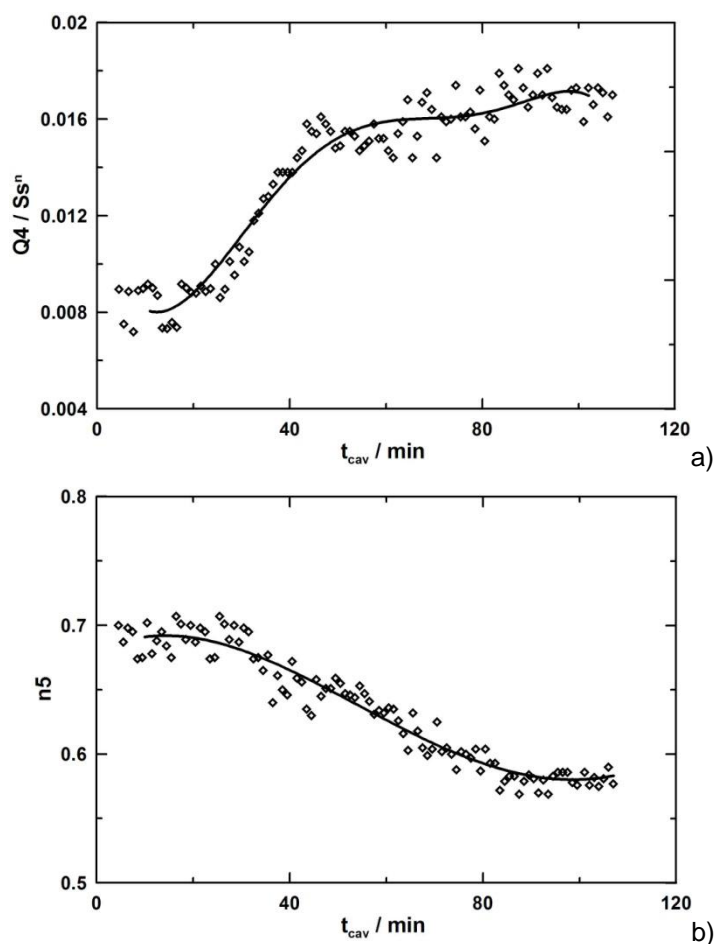
Rezystancja  $R3$  na początku eksperymentu wynosiła zaledwie  $1\ \Omega$ , a zatem znacznie mniej niż rezystancja elektrolitu, co może prowadzić w konsekwencji do wysokich błędów związanych z wyznaczeniem powyższego parametru. Parametr ten spada do zera

po czasie ekspozycji kawitacyjnej równym  $t_{\text{cav}} = 40\text{min}$ . Podobnie, w przypadku parametru pojemnościowego, jego zmiany są widoczne tylko w pierwszej fazie eksperymentu. Pozwala to sugerować, że obwód zastępczy, zawierający dwie stałe czasowe jest w stanie efektywnie odwzorować badany układ jedynie w okresie inkubacji. Obwód ten mimo dobrego wskaźnika dopasowania  $\chi^2$  na poziomie  $10^{-5} - 10^{-4}$  cechuje się wysokim rozproszeniem danych. Rozbieżność wyników pomiędzy tymi wyznaczonymi z wykorzystaniem obwodu R(QR), a reprezentowanymi przez nisko-częstotliwościowy element obwodu R(C(R(QR))) jest bardzo mała, nawet w fazie inkubacji.



**Rys. 8.6.** Zmiany a) pojemności  $C2$  oraz b) rezystancji  $R3$  wysokoczęstotliwościowej stałej czasowej w czasie ekspozycji badanej próbki, wyznaczone z wykorzystaniem obwodu zastępczego R(C(R(QR))).

W związku z powyższymi argumentami, a także brakiem jednoznacznej interpretacji powyższego obwodu zastępczego w światowej literaturze zdecydowano się na ograniczenie prezentowanych wyników do uzyskanych za pomocą analizy z wykorzystaniem obwodu zastępczego R(QR).



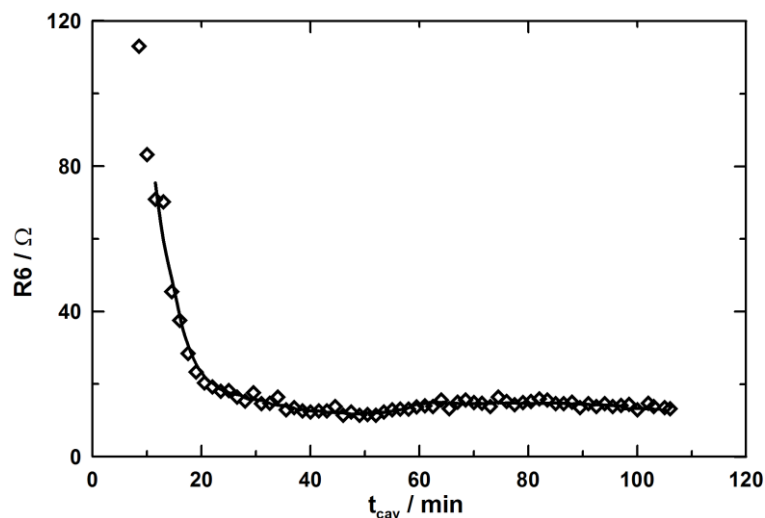
**Rys. 8.7.** Wpływ cyklicznego obciążenia kawitacyjnego na a) parametr  $Q4$  i b) parametr  $n5$  elementu stałofazowego CPE, przy pomiarach w trybie galwanostaticznym,  $I_{dc} = 0mA$ .

Zmiany parametrów  $Q4$  oraz  $n5$  elementu stałofazowego CPE zostały przedstawione na rysunku 8.7. Faza inkubacji trwa około

40 minut, podczas której jedynie małe zmiany parametrów są widoczne. Na skutek dłuższej ekspozycji próbki następuje gwałtowne pogorszenie stanu powierzchni połączone z szybkimi zmianami parametrów pseudopojemnościowych. Późniejsze zmniejszenie się szybkości zmian parametru  $\Delta Q/\Delta t_{cav}$  może być łączone z efektem „wyściewania” powierzchni przez zerodowany obszar przypowierzchniowy pokryty warstwą produktów korozji, ograniczających naprężenia przenoszone z implozji pęcherzy kawitacyjnych.

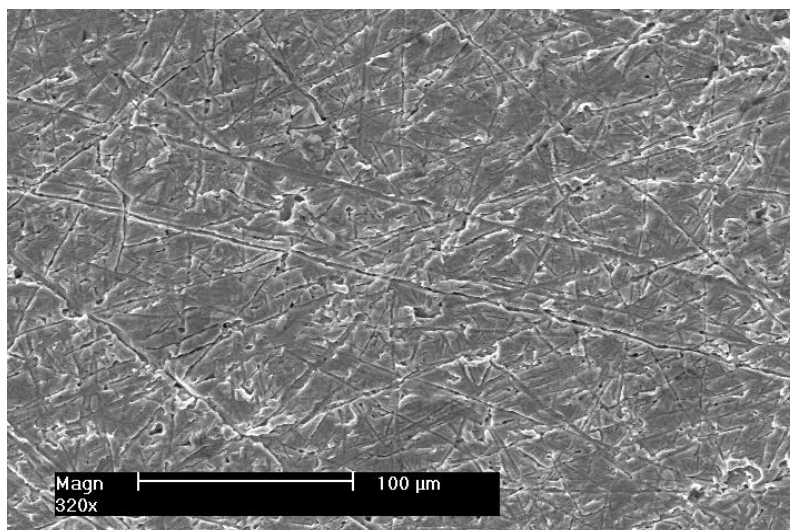
Trendy zmian parametrów pojemnościowych w funkcji czasu ekspozycji kawitacyjnej są w zgodności z uzyskanymi za pomocą techniki DEIS realizowanej w trybie potencjostatycznym dla stali węglowej w środowisku 3% NaCl. Parametr  $n$  cechują te same wartości i wielkości zmian w czasie ekspozycji, podczas gdy pseudo-pojemność  $Q_4$  ten sam charakter zmian, co w przypadku pomiaru DEIS w trybie potencjostatycznym, lecz wartości są o jeden rząd wyższe. Różnicę pomiędzy wynikami dla pomiarów przeprowadzonych na tym samym materiale, eksponowanym w tym samym roztworze i przy jednakowych warunkach pracy przetwornika piezoelektrycznego należy tłumaczyć różnicą pomiędzy galwanostatycznym i potencjostatycznym trybem pomiaru DEIS. W trybie potencjostatycznym, pomiar prowadzony był przy potencjale obwodu otwartego, zmierzonym dla próbki nie eksponowanej kawitacyjnie, jednak podczas obciążenia kawitacyjnego potencjał obwodu otwartego przesuwają się w kierunku wartości bardziej dodatnich (w przypadku badanej stali węglowej). Ekspozycja kawitacyjna w trybie potencjostatycznym prowadzi do ciągłej polaryzacji katodowej próbki, a przez obwód płynie prąd rzędu 3 mA. Tryb galwanostatyczny umożliwia przeprowadzenie pomiaru przy wymuszeniu prądu zerowego, a zatem w warunkach utrzymania potencjału spoczynkowego próbki. Tak znaczna różnica, widoczna w przypadku parametru  $Q_4$  nie dziwi, ponieważ parametr ten w szczególności uwarunkowany jest pojemnością elektrycznej warstwy podwójnej  $C_{dl}$  oraz stanem powierzchni. Rząd wielkości różnicy pomiędzy wartościami  $Q_4$  dla różnych trybów prowadzenia pomiaru

tłumaczony winien być różnymi wartościami pojemności  $C_{dl}$  w obydwu eksperymentach, podczas gdy wartość  $C_{dl}$  jest funkcją potencjału elektrody pracującej.

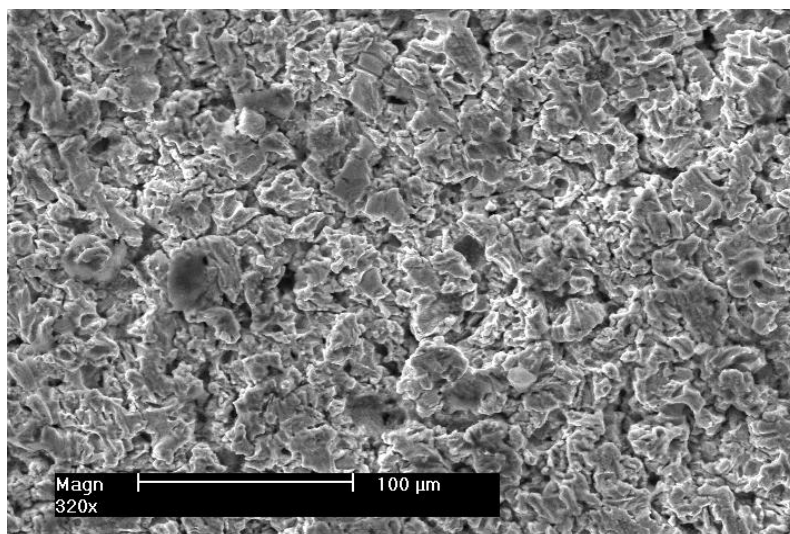


**Rys. 8.8.** Wpływ cyklicznego obciążenia kawitacyjnego na rezystancję przeniesienia ładunku  $R6$ , przy pomiarach w trybie galwanostatycznym,  $I_{dc} = 0 \text{ mA}$ .

Rezystancja przeniesienia ładunku  $R6$ , wykazuje podobne zmiany jak w przypadku prowadzenia pomiaru w trybie potencjostatycznym, wykazując najwyższy spadek wartości w przeciągu pierwszych 20 minut prowadzenia pomiaru (Rys. 8.8). Zmiany parametru  $R6$  poprzedzają degradację mechaniczną reprezentowaną przez parametry związane z elementem stałofazowym. Również w przypadku pomiarów w trybie galwanostatycznym powierzchnia eksponowanej próbki pokrywa się warstwą czarnych produktów korozji cechujących się wysoką adhezją.

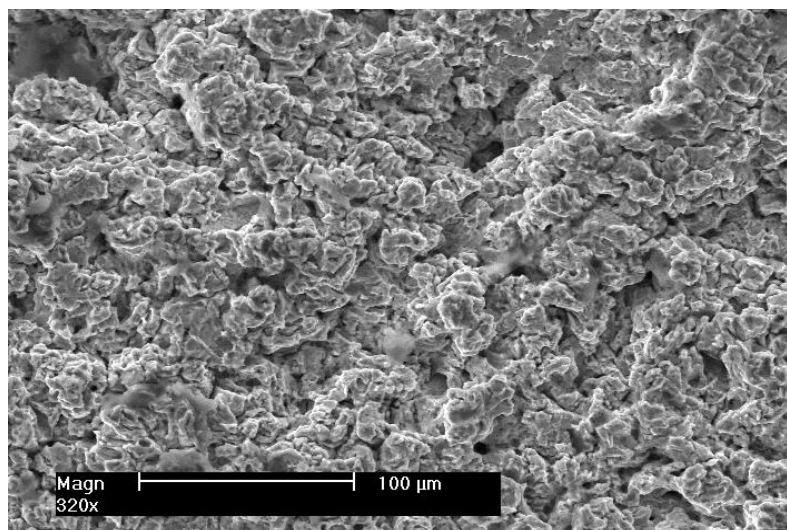


**Rys. 8.9.** Topografia powierzchni próbki ze stali St3S, wykonana za pomocą techniki SEM po 20 minutach ekspozycji próbki na działanie wzbudnika ultradźwiękowego, operującego przy amplitudzie 30 μm. Roztwór 3% wt. NaCl. Powiększenie 320x.



**Rys. 8.10.** Topografia powierzchni próbki ze stali St3S, wykonana za pomocą techniki SEM po 60 minutach ekspozycji próbki na działanie wzbudnika ultradźwiękowego, operującego przy amplitudzie 30 μm. Roztwór 3% wt. NaCl. Powiększenie 320x.





**Rys. 8.11.** Topografia powierzchni próbki ze stali St3S, wykonana za pomocą techniki SEM po 120 minutach ekspozycji próbki na działanie wzbudnika ultradźwiękowego, operującego przy amplitudzie 30  $\mu\text{m}$ . Roztwór 3% wt. NaCl. Powiększenie 320x.

Wykonano zdjęcia porównawcze topografii powierzchni próbek ze stali węglowej ulegających degradacji na skutek erozji-korozji kawitacyjnej z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego. Po 20 minutach ekspozycji na erozję-korozję kawitacyjną powierzchnia badanej próbki jest wciąż jednorodna. Naprężenia, generowane na skutek implozji pęcherzy kawitacyjnych są akumulowane i prowadzą do utwardzenia zmęczeniowego. Ma ono miejsce nawet, jeśli naprężenia przekazywane do materiału są niższe od granicy plastyczności [3]. Widoczne są rysy powstałe podczas przygotowania powierzchni papierem ściernym, które pod wpływem naprężeń odkształcają się. Widocznych jest kilka płytkich kawern, których średnica nie przekracza 10  $\mu\text{m}$ .

Pod koniec okresu inkubacji powierzchnia próbki zaczyna się deformować w sposób widoczny, naprężenia powstałe na skutek implozji pęcherzy kawitacyjnych prowadzą do odrywania się ziaren materiału. Na rysunku 8.10 zaobserwować można dużą ilość kawern

powstałych na skutek erozji kawitacyjnej, której towarzyszą procesy korozyjne prowadząc do znacznego wzrostu chropowatości powierzchni. Ciągły wpływ erozji kawitacyjnej prowadzi do dalszego ubytku materiału i tworzenia kolejnych kawern (Rys. 8.11).

**Literatura:**

- [1] P. T. Wojcik, M. E. Orazem, Corrosion, 54 (1998) 289
- [2] P. T. Wojcik, P. Agarwal, M. E. Orazem, Electrochimica Acta, 41 (1996) 977
- [3] A. Karimi, J.L. Martin, International Metals Reviews 31 (1986) 1

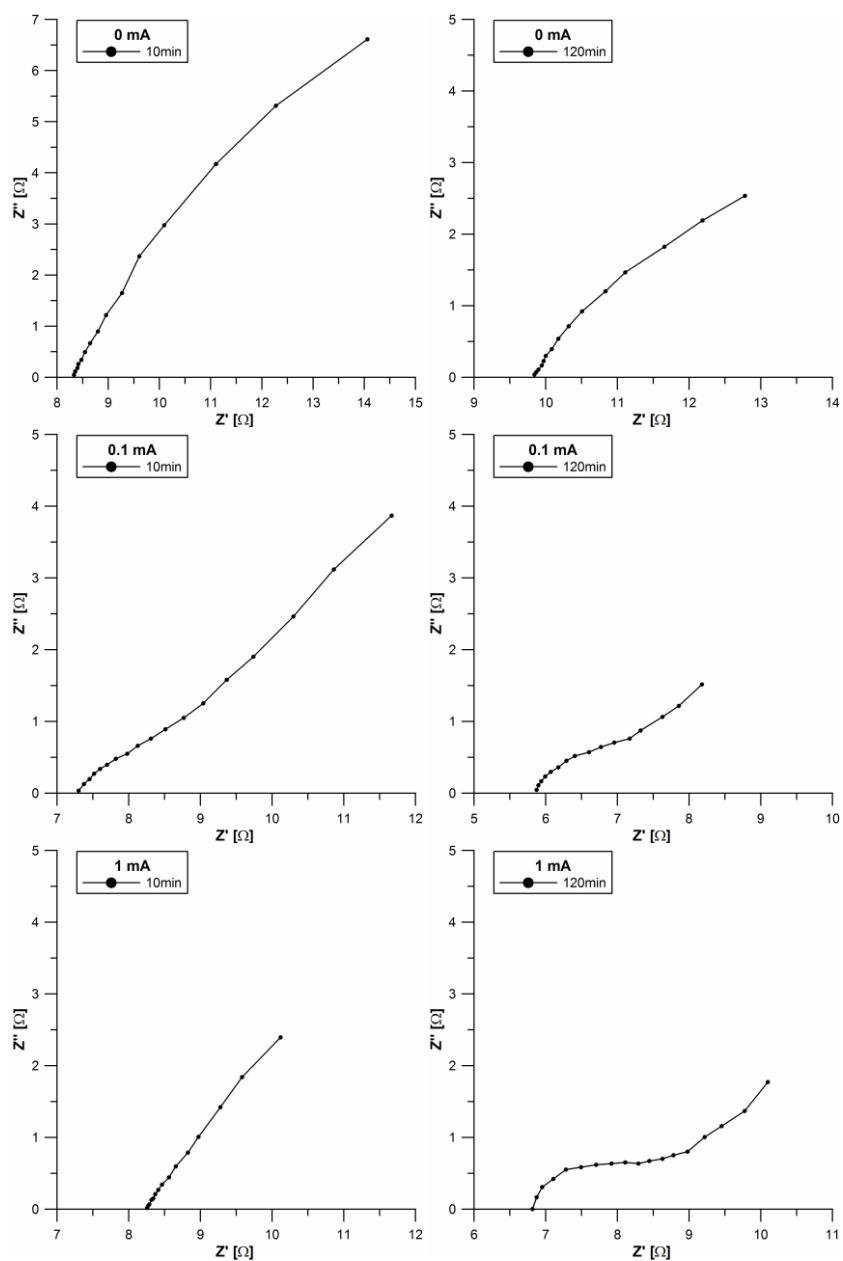
## 9. Badania DEIS w trybie galwanostatycznym dla różnych wartości składowej DC prądu

Przeprowadzenie badań techniką DEIS, realizowaną w trybie galwanostatycznym umożliwia również określenie wpływu czynnika elektrochemicznego na proces degradacji materiału na skutek erozji kawitacyjnej  $\Delta C$ . W tym celu, zrealizowano cykl badań dla stali węglowej przy różnych wartościach generowanego prądu DC, w zakresie od -2 mA do +2 mA. Wielkości prądu wzbudzone w badanym układzie wpływają na szybkości zachodzących procesów elektrochemicznych. Przy stałej energii wzbudzenia drgań, o różnicy stopnia degradacji próbek stanowi czynnik korozyjny. W eksperymencie wykorzystano układ pomiarowy opisany w rozdziale 8.1.

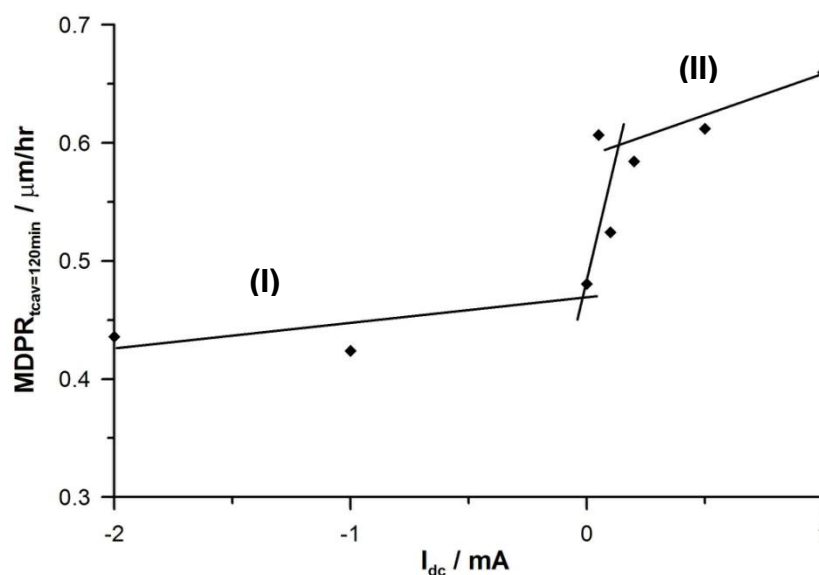
Na rysunku 9.1 przedstawiono widma impedancyjne w formie Nyquista, zarejestrowane po 10 oraz 120 minutach ekspozycji kawitacyjnej dla różnych wartości indukowanego prądu  $I_{dc}$ .

Zwiększenie wartości składowej  $I_{dc}$  prądu płynącego przez badany układ w znaczącym stopniu wpływa na obniżenie impedancji, w całym mierzonym spektrum częstotliwości. Również długotrwałe eksponowanie badanych próbek na działanie erozji-korozji kawitacyjnej prowadzi do obniżenia się impedancji układu.

Dla pomiarów prowadzonych przy wartościach składowej  $I_{dc} > 0$  w czasie trwania eksperymentu uwidaczniają się procesy dyfuzyjne. Im wyższa wartość  $I_{dc}$  tym efekt jest wyraźniejszy. Powyższy stan rzeczy pozwala sugerować, że nałożenie na układ badany składowej  $I_{dc}$  przyjmującej wartości dodatnie, nawet rzędu 50  $\mu A$ , prowadzi do przyspieszenia procesów elektrochemicznych, zachodzących na powierzchni próbki i w konsekwencji utraty aktywacyjnego charakteru kontroli reakcji.



**Rys 9.1.** Widma impedancyjne w formie Nyquista dla stali węglowej, dla trzech wartości prądów  $i_{dc}$ :  $0 \mu A$ ,  $50 \mu A$ ,  $1 mA$ , zarejestrowane po 10 i 120 minutach ekspozycji kawitacyjnej

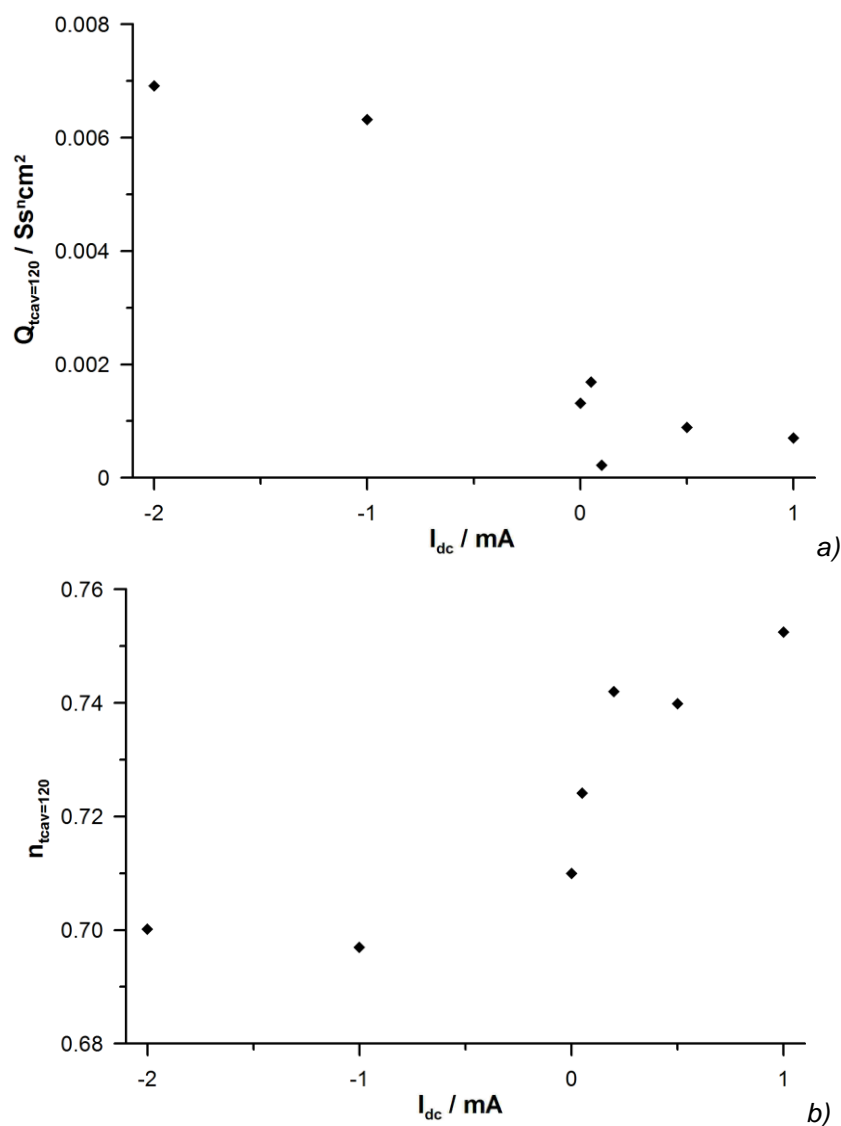


**Rys 9.2.** Wartości funkcji MDPR zmierzone dla próbek po 120 minutach trwania eksperymentu w funkcji składowej DC prądu nałożonego na układ.

Wyznaczono przebieg zmian funkcji MDPR w zależności od wielkości składowej prądowej  $I_{dc}$  nakładanej na układ. Na wykresie 9.2 można wyróżnić dwa charakterystyczne obszary. W obszarze (I) najwolniejszym etapem reakcji jest proces wymiany ładunku. Proces elektrochemiczny kontrolowany jest aktywacyjnie. Widoczne są jedynie niewielkie wahania funkcji ubytku masy, a degradacja następuje przede wszystkim na skutek procesów mechanicznych odrywania ziaren materiału z powierzchni.

Amplituda pracy wzbudnika drgań oraz odległość próbki nie ulegają zmianie pomiędzy poszczególnymi pomiarami, więc różnice stopnia degradacji próbek są wyłącznie natury elektrochemicznej. Zmiana wartości składowej  $I_{dc}$  w kierunku wartości dodatnich powoduje ograniczenie stopnia ochrony katodowej, zwiększenie szybkości procesu anodowego a tym samym zwiększenie udziału składowej elektrochemicznej na całkowity ubytek masy. Gdy wartość  $I_{dc}$  jest wyższa od zera ochrona katodowa nie występuje, proces elektrochemiczny znacznie przyspiesza degradację, prowadząc do

zmiany typu kontroli reakcji z aktywacyjnej na dyfuzyjną. Efekt ten znajduje odzwierciedlenie w znacznym, skokowym wzroście ubytku masy. W obszarze (II) degradacja próbki ponownie w mniejszym stopniu zależy od składowej prądu  $I_{DC}$  wymuszanej w układzie.



**Rys 9.3.** Wartości parametrów a)  $Q$  oraz b)  $\eta$ , zarejestrowane po 120 minutach trwania eksperymentu w funkcji składowej DC prądu nałożonego na układ.

Zmiana kształtu widm impedancyjnych, związana jest ze zmianą typu kontroli reakcji zachodzącej na powierzchni badanych próbek skłoniła do uwzględnienia elementu dyfuzyjnego Warburga podczas konstrukcji elektrycznego obwodu zastępczego. Elektryczny obwód zastępczy  $R(Q(RW))$  jest powszechnie stosowany do analizy widm impedancyjnych uzyskanych dla stali węglowych [1,2].

Na rysunku 9.3 przedstawiono zmiany parametrów elementu stałofazowego  $Q$  oraz  $n$  uzyskanych w oparciu o powyższy obwód zastępczy w funkcji składowej  $I_{dc}$  prądu nałożonego na badany układ. W obrębie obszarów (I) oraz (II) obydwie parametry cechują niewielkie zmiany wartości, podczas gdy obszar przejściowy cechuje skokowa zmiana obydwu parametrów. Należy również zwrócić uwagę na zmiany zależności parametrów pseudo-pojemnościowych w funkcji zmian składowej  $I_{dc}$ . Wzrost szybkości ubytku masy MDPR wraz ze z wymuszaniem bardziej anodowych prądów płynących przez układ sugeruje wzmożoną degradację materiału badanego, jednakże trend zmian parametrów  $Q$  oraz  $n$  jest odwrotny, co pozwala sugerować, że powierzchnia materiału jest bardziej jednorodna podczas polaryzacji anodowej, gdzie dominuje proces korozji ogólnej prowadząc do równomiernego roztwarzania się materiału próbki.

Prowadzenie ekspozycji w warunkach polaryzacji katodowej ogranicza procesy korozyjne badanego materiału, a degradacja następuje przede wszystkim na skutek mechanicznego oddziaływania procesów erozyjnych. Pomimo to, składowa korozyjna nie może być całkowicie pominięta, o czym świadczy obecność warstwy produktów korozji na powierzchni badanych próbek.

#### **Literatura:**

- [1] M. Sfaira, A. Srhiri, H. Takenouti, M. Marie de Ficquelmont-Loizos, A. Ben Bachir, M. Khalakhil, J. Appl. Electrochem. 31 (2001) 537
- [2] E. Potvin, L. Brossard, G. Larochelle, Prog. Org. Coat. 31 (1997) 363

## 10. Podsumowanie

Erozja kawitacyjna jest powszechną formą degradacji konstrukcji, występującą w układach charakteryzujących się turbulentnym przepływem cieczy, jak np.: śruby okrętów, turbiny, pompy, wymienniki ciepła. W przypadku niektórych materiałów w środowiskach agresywnych korozyjnie, degradacja na skutek współdziaływania procesów elektrochemicznych i erozji może być wielokrotnie wyższa niż w przypadku, gdy na konstrukcję oddziałują wyłącznie czynniki mechaniczne. Wybór techniki elektrochemicznej, umożliwiającej ocenę podatności materiałów na ten typ degradacji wydaje się być kluczowy z punktu widzenia zmniejszenia awaryjności konstrukcji narażonych na erozję-korozję kawitacyjną, lepszego doboru materiałów i diagnostyki zniszczeń.

Spośród wielu technik Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna (EIS) jest narzędziem dostarczającym niezwykle użytecznych informacji o badanym układzie elektrochemicznym. Klasyczne metody impedancyjne mogą być stosowane wyłącznie do stacjonarnych procesów, które w trakcie pomiaru nie wykazują kinetycznych zmian parametrów. Ze względu na niestacjonarny charakter procesu erozji-korozji kawitacyjnej metody klasyczne nie znajdują zastosowania.

W pracy zaimplementowano metodę Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej, pozwalającą na otrzymanie obrazu zmian impedancji układu elektrochemicznego w funkcji dynamicznie zmieniającej się zmiennej niezależnej, takiej jak czas czy potencjał. Efekt ten uzyskany jest dzięki zastosowaniu odpowiedniego multiczęstotliwościowego napięciowego lub prądowego sygnału pobudzenia oraz analizie wyników przy użyciu krótkoczasowej transformacji Fouriera (STFT). Technika DEIS znalazła zastosowanie w szeregu badań niestacjonarnych układów elektrochemicznych.

Możliwości techniki DEIS w analizie skutków występowania erozji-korozji kawitacyjnej zaprezentowano na przykładzie degradacji stali



węglowej w środowisku 3% NaCl. Zaprezentowano korelację pomiędzy parametrami impedancyjnymi a funkcją szybkości ubytku masy próbki w czasie, powszechnie stosowaną metodą szacowania odporności kawitacyjnej metali i stopów konstrukcyjnych.

Przeprowadzone badania impedancyjne na próbkach eksponowanych na działanie kawitacji dla różnych amplitud pracy ultradźwiękowego wzbudnika drgań dowiodły jednoznacznie zależność pomiędzy stopniem degradacji materiału a parametrami impedancyjnymi, wyznaczonymi w oparciu o wyselekcjonowany do tego celu obwód zastępczy. Zarejestrowane i prześledzone zostały zmiany parametrów elektrycznych w funkcji czasu ekspozycji na działanie czynników erozyjno-korozyjnych. W szczególności parametry pojemnościowe  $Q$  oraz  $n$  odzwierciedlają stopień degradacji powierzchni materiału na skutek oddziaływania czynników mechanicznych, podczas gdy rezystancja przeniesienia ładunku umożliwia oszacowanie zmian odporności korozyjnej materiałów.

Realizacja pomiarów impedancyjnych próbek eksponowanych dla różnych energii wzbudzania drgań pozwoliła na określenie stopnia współdziałania (synergizmu) erozji i korozji, wywodzącego się z wpływu czynnika mechanicznego na procesy elektrochemiczne. Badania te zrealizowano na przykładzie stali węglowej, jednego z najpopularniejszych materiałów konstrukcyjnych, wysoce podatnego na czynniki korozyjne. Jako dodatkowe narzędzie weryfikujące przydatność metody DEIS wykorzystano mikrografie uzyskane za pomocą Skaningowej Mikroskopii Elektronowej (SEM).

Wykorzystanie metody DEIS do analizy zmian parametrów impedancyjnych różnych materiałów konstrukcyjnych umożliwiło ich usystematyzowanie pod kątem odporności na działanie erozji-korozji kawitacyjnej. Uzyskane rezultaty są zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi, a także zostały potwierdzone za pomocą funkcji zmian szybkości ubytku masy i mikrografie powierzchni.

Przeprowadzone badania w trybie galwanostatycznym umożliwiły eliminację czynnika związanego z polaryzacją katodową układu

i realizację pomiarów w warunkach wymuszenia prądu zerowego. Po weryfikacji poprawności wyników uzyskanych za pomocą metody DEIS w trybie galwanostaticznym podjęto próbę określenia stopnia synergizmu erozji i korozji, wywodzącego się z wpływu czynnika elektrochemicznego na erozję kawitacyjną. Zrealizowane badania dla różnych składowych DC prądu płynącego przez układ dowiodły skuteczności ochrony katodowej w celu ograniczenia stopnia degradacji stali węglowej na skutek erozji-korozji kawitacyjnej. Wymuszanie polaryzacji anodowej prowadzi do zmiany typu kontroli procesu z aktywacyjnego na dyfuzyjny, znacznie przyczyniając się wzrostu stopnia degradacji badanych próbek.

Zrealizowane pomiary i analizy potwierdzają jednoznacznie użyteczność metody DEIS w badaniach niestacjonarnego procesu, jakim jest degradacja na skutek erozji-korozji kawitacyjnej. Nie publikowano jak dotąd zarówno w literaturze krajowej jak i międzynarodowej wyników podobnych pomiarów w dziedzinie kawitacji.