



Imię i nazwisko autora rozprawy: Mateusz Kmieć  
Dyscyplina naukowa: Inżynieria Materiałowa

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

Tytuł rozprawy w języku polskim: Wpływ wybranych parametrów środowiska na przebieg degradacji rur okładzinowych ze stali P110.

Tytuł rozprawy w języku angielskim: The influence of selected environmental parameters on P110 casing pipe degradation.

Promotor	Drugi promotor
<i>podpis</i>	<i>podpis</i>
dr hab. inż. Marek Szkodo	
Promotor pomocniczy	Kopromotor
<i>podpis</i>	<i>podpis</i>

Gdańsk, rok 2023



The author of the doctoral dissertation: Mateusz Kmiec

Scientific discipline: Material Engineering

## **DOCTORAL DISSERTATION**

Title of doctoral dissertation: The influence of selected environmental parameters on P110 casing pipe degradation..

Title of doctoral dissertation (in Polish): Wpływ wybranych parametrów środowiska na przebieg degradacji rur okładzinowych ze stali P110.

Supervisor  <i>signature</i>	Second Supervisor  <i>signature</i>
dr hab. inż. Marek Szkodo	
Auxiliary supervisor  <i>signature</i>	Cosupervisor  <i>signature</i>

Gdańsk, 2023

## OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: Mateusz Kmieć

Ja, niżej podpisany(a), oświadczam, iż jestem świadomy(a), że zgodnie z przepisem art. 27 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (t.j. Dz.U. z 2021 poz. 1062), uczelnia może korzystać z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

Wpływ wybranych parametrów środowiska na przebieg degradacji rur okładzinowych ze stali P110. do prowadzenia badań naukowych lub w celach dydaktycznych.<sup>1</sup>

Świadomy(a) odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2021.478 t.j.), a także odpowiedzialności cywilno-prawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem Markiem Szkodo.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami, zgodnie z przepisem art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia .....

*podpis doktoranta*

Ja, niżej podpisany(a), wyrażam zgodę na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej.

Gdańsk, dnia .....

*podpis doktoranta*

<sup>1</sup> Art. 27. 1. Instytucje oświatowe oraz podmioty, o których mowa w art. 7 ust. 1 pkt 1, 2 i 4–8 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, mogą na potrzeby zilustrowania treści przekazywanych w celach dydaktycznych lub w celu prowadzenia działalności naukowej korzystać z rozpowszechnionych utworów w oryginale i w tłumaczeniu oraz wielokrotnie w tym celu rozpowszechnione drobne utwory lub fragmenty większych utworów.

2. W przypadku publicznego udostępniania utworów w taki sposób, aby każdy mógł mieć do nich dostęp w miejscu i czasie przez siebie wybranym korzystanie, o którym mowa w ust. 1, jest dozwolone wyłącznie dla ograniczonego kręgu osób uczących się, nauczających lub prowadzących badania naukowe, zidentyfikowanych przez podmioty wymienione w ust. 1.

## OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

**Autor rozprawy doktorskiej:** Mateusz Kmieć

**Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim:** Wpływ wybranych parametrów środowiska na przebieg degradacji rur okładzinowych ze stali P110.

**Tytuł rozprawy w języku angielskim:** The influence of selected environmental parameters on P110 casing pipe degradation.

**Język rozprawy doktorskiej:** Polski

**Promotor rozprawy doktorskiej:** Marek Szmodo

**Data obrony:**

**Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polskim:** przemysł ropy i gazu, korozja, erozja kawitacyjna, stal wysokiej wytrzymałości, rury okładzinowe.

**Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim:** oil and gas industry, corrosion, cavitation erosion, HSLA steel, casing pipe

**Streszczenie rozprawy w języku polskim:**

Materiały używane na orurowanie odwiertów w poszukiwaniu i wydobyciu ropy i gazu poddawane są niekorzystnym warunkom eksploatacji takich jak: podwyższona temperatura, wysokie ciśnienie, turbulentny przepływ korozyjnych cieczy z zawieszonymi cząstkami stałymi. Jednym z gatunków stali używanych do produkcji rur okładzinowych jest stal P110 (za normą API 5CT) będąca stalą średnio-węglową, niskostopową o wysokiej wytrzymałości. Celem niniejszej pracy jest ocena wpływu środowiska na przebieg degradacji tej stali w warunkach przybliżających pracę w odwiercie. W rozprawie dokonano przeglądu doniesień naukowych związanych z mechanizmami degradacji, na tej podstawie zaplanowano i wykonano testy kawitacyjnej degradacji próbek w wybranych temperaturach, w różnych cieczach (wody z kruszywem oraz NaCl). Niszczone próbki ważono w czasie eksperymentu. Następnie charakteryzowano degradowany materiał za pomocą nano-indentacji, skaningowego mikroskopu elektronowego wyposażonego w przystawkę do analizy składu chemicznego metodą EDS (spektroskopii dyspersji energii), oraz profilografometru. Na podstawie wyników wyznaczono krzywe ubytku masy oraz wyznaczono typowe parametry (okres inkubacji, średnią prędkość ubytku masy). Wyniki zestawiono w wykresach oraz tabelach łączących dane środowisko oraz zmierzone parametry poddanego mu materiału. Opisano relatywny oraz synergiczny wpływ czynników środowiskowych na szybkość ubytku masy, mechanizmy niszczenia materiału oraz gęstość i mobilność dyslokacji w warstwie przypowierzchniowej niszczonego materiału.

### **Streszczenie rozprawy w języku angielskim:**

Materials used for casing tubes of oil and gas wells are subjected to adverse operating conditions such as elevated temperature, high pressure, turbulent flow of corrosive liquids with suspended solids. One of the alloys used for casing is P110 (after API 5CT standard) which is a medium-carbon, low-alloy, high-strength steel. The purpose of this dissertation is to evaluate the effect of the environment on the degradation course of this steel in approximated well conditions. Scientific reports related to similar degradation processes were reviewed, and based on those the experiment of cavitation degradation at selected temperatures, in different liquids (aggregate water and NaCl) was planned and carried out. Degraded samples were weighed during the experiment. Then they were examined by nanoindentation, electron microscopy, EDS, various profilographometers. Based on the results, weight loss curves were determined and typical parameters (incubation period, average weight loss rate) were determined. The results were summarized in graphs and tables combining the given environment and the measured parameters of the treated material. The relative and synergistic effects of environmental factors on the rate of mass loss, mechanisms of material degradation, density and mobility of dislocations in the crystal lattice of the sample's surface were described.

## Spis treści

1	Wprowadzenie .....	8
2	Mechanizmy środowiskowej degradacji rur okładzinowych .....	10
2.1	Zużycie ścierne .....	10
2.2	Zużycie korozyjne .....	16
2.3	Erozja cząstkami stałymi .....	25
2.3.1	Makroskopowy opis erozyjnego niszczenia materiałów .....	26
2.3.2	Metody makroskopowe - modele degradacji erozyjnej .....	30
2.3.3	Wpływ prędkości odkształceń na zachowanie się materiału .....	34
2.3.4	Wielkość ziarna a odkształcenia .....	42
2.4	Zjawisko kawitacji .....	43
2.4.1	Niszczenie kawitacyjne w wiertnictwie .....	45
2.4.2	Metody badania odporności kawitacyjnej materiałów .....	46
2.4.3	Wyniki badań kawitacyjnych stali P110/HSLA .....	49
2.5	Ochrona rur okładzinowych przed różnymi formami degradacji .....	53
2.5.1	Metody inżynierii powierzchni i dobór materiałów na rury .....	53
2.5.2	Ochrona Inhibitorami korozji .....	54
2.5.3	Ochron katodowa .....	55
3	Teza pracy .....	56
4	Cele pracy i program badań .....	56
5	Metodyka badawcza .....	57
5.1	Badania degradacyjne .....	58
5.1.1	Stanowisko badawcze .....	58
5.1.2	Przygotowanie próbek .....	59
5.1.3	Kompozycja cieczy roboczych .....	61
5.1.4	Procedura badawcza .....	62
5.2	Badania stanu powierzchni i własności warstwy wierzchniej .....	64

5.2.1	Badania metalograficzne.....	64
5.2.2	Badania składu chemicznego metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energetyczną (EDS) .....	64
5.2.3	Test nanoindentacji na przekroju próbek .....	64
5.3	Badania zmian twardości oraz geometrii powierzchni w okresie inkubacji .....	64
5.3.1	Profilografia.....	65
5.3.2	Nanoindentacja powierzchni .....	65
5.3.3	Mapowanie powierzchni mikroskopem sił atomowych .....	65
6	Wyniki badań .....	66
6.1	Charakterystyka stanowiska badawczego .....	66
6.1.1	Analiza zmian stanu powierzchni przy użyciu mikroskopu optycznego .....	66
6.1.2	Profilografia.....	68
6.2	Pomiary ubytku masy stali P110 dla różnych cieczy roboczych (krzywe erozyjne) .....	72
6.2.1	Czas inkubacji w funkcji temperatury cieczy roboczej.....	74
6.2.2	Średnia szybkość erozji w funkcji temperatury i składu cieczy roboczej .....	75
6.3	Maksymalna szybkość ubytku masy w czasie .....	77
6.4	Ranking agresywności cieczy roboczych .....	78
6.5	Badania metalograficzne przy użyciu SEM.....	80
6.6	Analiza składu chemicznego metodą EDS.....	88
6.7	Testy nanoindentacji.....	90
7	Dyskusja wyników .....	96
8	Wnioski.....	115
9	Literatura.....	116
10	Spis Rysunków.....	123
11	Spis Tabel .....	129

# 1 Wprowadzenie

W przemyśle wydobywania ropy i gazu rury okładzinowe stanowią ważne ogniwo w konstrukcji odwiertu. Po odwierceniu danego etapu kolumna rur zapuszczana jest w głąb otworu. W czasie zapuszczania kolumny do jej środka tłoczona jest płuczka wiertnicza, która powraca na powierzchnię przestrzeni pierścieniową między kolumną rur a ścianą odwiertu. Po osiągnięciu wymaganej głębokości pompowany jest płyn buforujący a następnie zaczyn cementowy. Operacja ma na celu szczelne wypełnienie przestrzeni pierścieniowej cementem. To stadium procesu nazywane jest cementowaniem otworu wiertniczego. Po wykonaniu wszystkich etapów wiercenia tj. dowiercenia się do warstw bogatych w węglowodory lub w wypadku odwiertów poszukiwawczych- założonej głębokości: wykonywane są operacje mające na celu skomunikowanie odwiertu z zamierzoną formacją skalną. Realizuje się to poprzez perforacje rur okładzinowych a także pozostawienie nieorudowanej części odwiertu. Następnie po uzbrojeniu odwiertu ropa lub gaz wypływają za pośrednictwem rur okładzinowych na powierzchnię. Podczas procesu zapuszczania oraz cementowania, rury okładzinowe narażone są na obciążenia mechaniczne spowodowane turbulentnym przepływem zaprawy cementowej, płynu buforującego oraz płuczki wiertniczej a także pozostałościami zwierconej skały i płynami złożowymi. Współczesne odwierty mogą sięgać nawet kilkunastu kilometrów w głąb skorupy ziemskiej, zwykle jednak jest to kilka kilometrów. Na takich głębokościach panują specyficzne warunki środowiskowe tj. podwyższona temperatura i wysokie ciśnienie.

We wspomnianym środowisku rury okładzinowe poddawane są różnym formom niszczenia. Począwszy od korozji siarkowodorowej będącej efektem działania roztworu kwasu siarkowodorowego w wodzie na metal. Zamiast tlenków na powierzchni materiału tworzą się siarczki, które w przypadku stopów odpornych na korozję wiążą pierwiastki tworzące warstwę ochronną, natomiast w przypadku stopów z mniejszą ilością dodatków stopowych powodują przyspieszoną korozję elementu. Kolejnym rodzajem spotykanej w warunkach wiertniczych degradacji materiału jest korozja wżerowa. Występuje ona miejscowo w postaci plam lub wżerów, penetrując głęboko materiał. Rozpoczęcie procesu niszczenia może być też spowodowane erozją cierną lub erozją kawitacyjną. Korozja szczelinowa występuje na styku metalu z metalem lub metalu z niemetalem w niewielkich przestrzeniach lub rowkach. W przypadku rur okładzinowych jest to obszar gwintów łączących poszczególne rury w kolumnie. W praktyce wiertniczej można również spotkać korozję naprężeniową powodującą pęknięcia na granicach ziaren zwykle opisywaną jako synergia naprężeń oraz korozji międzykrystalicznej powodująca szybszy rozrost szczelin i dalszą penetrację materiału przez czynniki



korozyjne takie jak siarkowodór, wodór lub dwutlenek węgla. W przewierconych formacjach skalnych może występować zjawisko prądów błędzących. Stalowe rury okładzinowe stanowiące przewodnik degradują w miejscu doprowadzenia prądu (oddawania elektronów). Zjawisko to dotyczy szczególnie stali niskostopowych takich jak stal P110. Korozja wodorowa jest formą degradacji wspomaganą środowiskiem, w którym na materiał oddziałuje wodór oraz naprężenia własne lub powodowane oddziaływaniem sił zewnętrznych. Wspomniane mechanizmy działają w długim okresie, z punktu widzenia niniejszej rozprawy zawężonej do cyrkulacji płuczki i cementu najważniejszym mechanizmem jest korozja erozyjna. W przypadku gdy medium korozyjne porusza się względem powierzchni metalowej, szybkość degradacji zwiększa się ze względu na erozję cierną, korozję, a w przypadku dużych prędkości przepływu także erozję kawitacyjną. Ciecz wraz z zawieszonymi w niej cząstkami usuwa warstwy ochronne oraz produkty korozji blokujące dostęp czynników korozji do głębszych warstw materiału. Niemal każdy przepływ laminarny lub turbulentny medium korozyjnego może powodować korozję erozyjną. Struktura rury okładzinowej naruszona w ten sposób w czasie procesu cementowania, poddawana dalszym długotrwałym procesom korozyjnym może stracić wymagane własności wytrzymałościowe i przestać spełniać swoją funkcję. W przypadku takiego scenariusza może dojść do utraty szczelności, przepływu cieczy złożowych poza kolumną rur, co może prowadzić do katastrofy górniczej.

W celu zapewnienia bezpieczeństwa i minimalizacji ryzyka w branży wydobywczej stosuje się różnego rodzaju normy i certyfikacje. Współcześnie wiodącą instytucją standaryzującą w tej dziedzinie jest API (American Petroleum Institute). Normą opisującą rury okładzinowe jest norma API 5CT/ISO 11960. W ostatnich latach jednym z najpopularniejszych rodzajów stali na rury okładzinowe jest stal P110, biorąca swoją nazwę od wymaganej granicy plastyczności wynoszącej minimum 110 PSI (około 758 MPa). Należy zaznaczyć iż norma API 5CT nie reguluje dokładnie składu chemicznego stali ani parametrów obróbki cieplnej. Mimo to w literaturze i praktyce stosowany jest termin stal P110. Norma nakłada ograniczenia na zawartość fosforu i siarki, których maksymalna zawartość procentowa w stopie to 0,03%. W Polskiej Normie powyższe wymagania spełnia stal do ulepszania cieplnego 30HGSA według PN-89/H-84030/04. Stal P110 zwykle zawiera około 0,3% węgla zatem jest stalą średnio-węglową, nisko stopową o wysokiej wytrzymałości. Po hartowaniu i odpuszczaniu wysokim wymaganiem przez normę, stal charakteryzuje się strukturą sorbityczną.

Identyfikacja wpływu różnych parametrów środowiska na mechanizmy niszczenia rur okładzinowych ma zasadnicze znaczenie dla projektowania skutecznej ochrony przed ich degradacją a także ma znaczenie przy projektowaniu składu płynów używanych w procesie cementacyjnym rur okładzinowych. Celem niniejszej pracy jest ocena wpływu środowiska na przebieg degradacji stali P110

używanej do produkcji rur okładzinowych wykorzystywanych przy poszukiwaniu i eksploatacji węglowodorów.

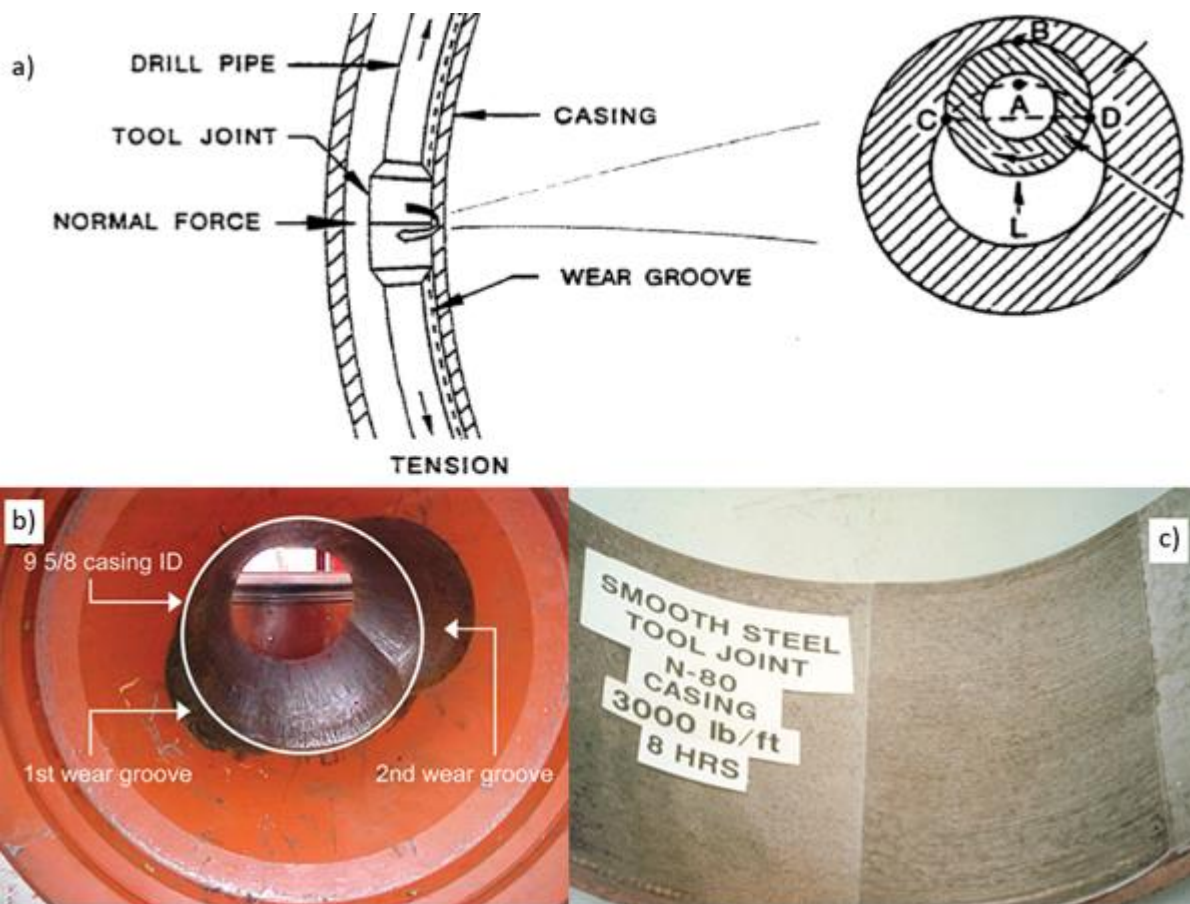
## 2 Mechanizmy środowiskowej degradacji rur okładzinowych

W praktyce wiertniczej spotykanych jest wiele rodzajów degradacji rur okładzinowych, poniższy rozdział omawia kolejno te mechanizmy uwzględniając najnowsze dokonania na tym polu oraz badania nad stalą P110 lub ogólniej stalach niskostopowych wysokiej wytrzymałości (HSLA- High Strength Low Alloy steel).

### 2.1 Zużycie ściernie

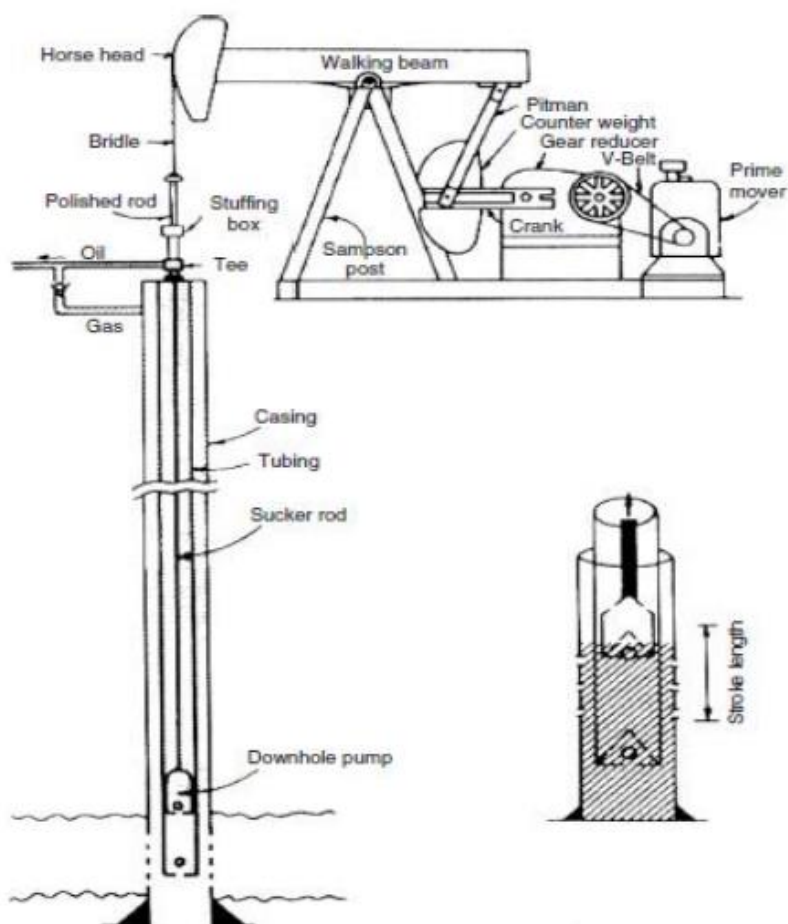
Zużycie ściernie rur okładzinowych występuje podczas zapuszczania kolumny rur do otworu wiertniczego, a także podczas wiercenia kolejnych etapów otworu. W pierwszym przypadku rury okładzinowe uderzają w ściany odwiertu co powoduje degradację zewnętrznej powierzchni rury. W praktyce stosuje się tak zwane centralizery – są to sprężynujące nakładki na rury, które mają na celu ustawienie kolumny w osi wywierconego otworu. W idealnym przypadku, po zacementowaniu naruszona powierzchnia rur jest odizolowana od czynników zewnętrznych przez płaszcz cementowy i nie powinna podlegać dalszej degradacji, jednak w praktyce występują problemy ze szczelnym wypełnieniem przestrzeni pierścieniowej cementem [1]. W otworze wiertniczym są też planowane niezacementowane odcinki rur, tak zwane „free sections” [2]. Natomiast podczas wiercenia kolumna rur płuczkowych ociera się o wewnętrzną powierzchnię rur okładzinowych. Rury płuczkowe obracają się oraz poruszają się powolnym ruchem postępowym w głąb odwiertu. Kolumna rur płuczkowych złożona jest z wielu odcinków. W przeciwieństwie do rur okładzinowych powierzchnia takiej kolumny nie jest walcowa na całej długości. W związku z taką konstrukcją, rura płuczkowa oddziałuje na rurę okładzinową tylko w obrębie kołnierzy. Kontakt rur odbywa się zatem na mniejszej powierzchni w porównaniu do sytuacji dwóch rur o stałych średnicach; co dodatkowo zwiększa zużycie cienne. Przykłady takiego zużycia pokazane są na rys. 1. W przeciwieństwie do rur okładzinowych rury płuczkowe nie pozostają w odwiercie i mogą zostać ponownie użyte. W związku z tym opłacalne jest do pewnego stopnia poświęcenie jednorazowych rur okładzinowych na rzecz używanych wielokrotnie rur płuczkowych. Jednak zbyt wytarte rury okładzinowe mogą przestać spełniać swoją rolę i doprowadzić do katastrofy górniczej [3]. Stosowane są również napoiny na kołnierze rur płuczkowych (hardbanding) dodatkowo utwardzające ich powierzchnię [4]. W ostatnich latach ze względu na rozwój technologii i możliwość wiercenia kierunkowego zwiększyła się liczba odwiertów z sekcją horyzontalną. Odwierty tego typu charakteryzują się wydłużonym zakrzywieniem między sekcją pionową a poziomą. Efektem tego jest opieranie się rury płuczkowej o okładzinową i wzajemna erozja

cierna obu kolumn. Należy nadmienić iż w warunkach odwiertu na rury okładzinowe działają skomplikowane obciążenia związane z naprężeniami w górotworze co powoduje, iż nie jest ona idealnie prosta. Kolumna rur płuczkowych również poddawana jest wyboczeniu ze względu na swoją długość i obciążenie [5]. Problem został rozpoznany w praktyce wierceń już w latach 30-tych ubiegłego wieku. W tym czasie zaczęto stosować wspomniane napoiny na łączeniach rur płuczkowych. Początkowo używany był węgiel wolframu skruszony i spiekany w jeziorku spawalniczym powstającym podczas napawania stopionej miękkiej stali na powierzchni przy łączeniu rur. Takie rozwiązanie chroniło jednak tylko rury płuczkowe ze względu na bardzo duży współczynnik tarcia powstałego kompozytu. Wraz ze zwiększeniem głębokości wierceń pojawiły się problemy z uszkodzeniami rur okładzinowych. Odpowiedzią na taki stan rzeczy była zmiana formy dodatku węgla wolframu z ostrych nieregularnych kształtów na kulki, które również napawano na powierzchni kołnierzy. Zastosowanie powyższych technologii poprawiło nieco sytuację jednak nadal spotykane były problemy wynikające z uszkodzonej kolumny okładzinowej przez kolumnę płuczkową.



Rys. 1. Zużycie cienne rur okładzinowych: opieranie się kolumny wiertniczej o okładzinową – rys. a), efekt opierania się kolumny wiertniczej o okładzinową przykład z odwiertu – rys. b) efekt opierania się rury wiertniczej o okładzinową przykład z testu laboratoryjnego – rys. c) [6], [7].

Aby zmniejszyć uszkodzenia podczas wzajemnego kontaktu rur, rury płuczkowe i warstwę kompozytu pokrywano warstwą miękkiej stali- tak by podczas ocierania się o rury płuczkowe nie miały kontaktu z twardym kompozytem, a podczas pracy w nieorurowanym odcinku odwiertu kompozyt mógł być odstonięty poprzez starcie wierzchniej miękkiej warstwy. To rozwiązanie również nie przyjęło się w przemyśle na dłuższy czas. W tym czasie zrezygnowano z modyfikowania powierzchni przy łączeniach rur okładzinowych. W połączeniu z łatwą dostępnością rur płuczkowych nie stanowiło to problemu. Jednak gdy popyt przewyższył podaż a praktyka pokazała, iż zużycie rur okładzinowych przez kolumnę płuczkową z napoinami i bez jest porównywalne, ze względu na zacieranie się powierzchni o zbliżonych twardościach, zaczęto poszukiwać nowych rozwiązań. Firma Arnco Technology Trust Ltd na początku lat 90-tych ubiegłego stulecia wprowadziła rozwiązania oparte na węglu chromu a także inne bezchromowe o niepublikowanym składzie. Rozwiązania te redukując współczynnik tarcia chronią zarówno rury płuczkowe jak i okładzinowe. Badania prowadzone przez wspomnianą firmę, aby jak najlepiej odzwierciedlać proces zachodzący w warunkach odwiertu, opiera się na obracaniu krótkiego odcinka rury płuczkowej wewnątrz krótkiego odcinka rury okładzinowej dociskanego siłownikiem hydraulicznym. Rura okładzinowa jest pozbawiona możliwości obracania się wokół własnej osi. Wykonane tak badania porównawcze wskazują na przewagę wykonywanych powłok nad standardową stalą na rury wiertnicze i płuczkowe [8]. W ostatnich latach skupiono się na właściwościach trybologicznych stali P110 na rury okładzinowe. Zbadane zostały próbki standardowej stali jak również próbki z chromowaną powierzchnią. Z punktu widzenia tego rozdziału, istotne są wyniki testów na stali bez powłoki. Testy wykonano za pomocą trybometru z tarczą i kulą dociskaną do niej z zadaniem obciążeniem, w konfiguracji zanurzonej w roztworze korozyjnym oraz na sucho. W wypadku tych badań podjęto próbę odwzorowania warunków rzeczywistych dla tarcia wywołanego przez wyciąg pompowy (ang. sucker-rod lift) oraz twarde pokłady skalne dobierając odpowiedni materiał kul. W pierwszym wypadku była to kula wykonana z wysokowęglowej, chromowej stali łożyskowej GCr-15 (odpowiednikiem według Polskiej Normy jest stal łożyskowa 100Cr6) oraz azotek krzemu  $Si_3N_4$ . W przypadku odwiertów, w których nie występuje dostateczne ciśnienie złożowe, które wypycha węglowodory na powierzchnię, często stosowane są wyciągi pompowe o konstrukcji przedstawionej na rys. 2. Pręt łączący powierzchnię z dnem odwiertu ociera się przy każdym ruchu o rury okładzinowe powodując podobny efekt jak ten obserwowany przy wierceniu. Jednak okres działania wyciągu pompowego to nawet 15 lat.

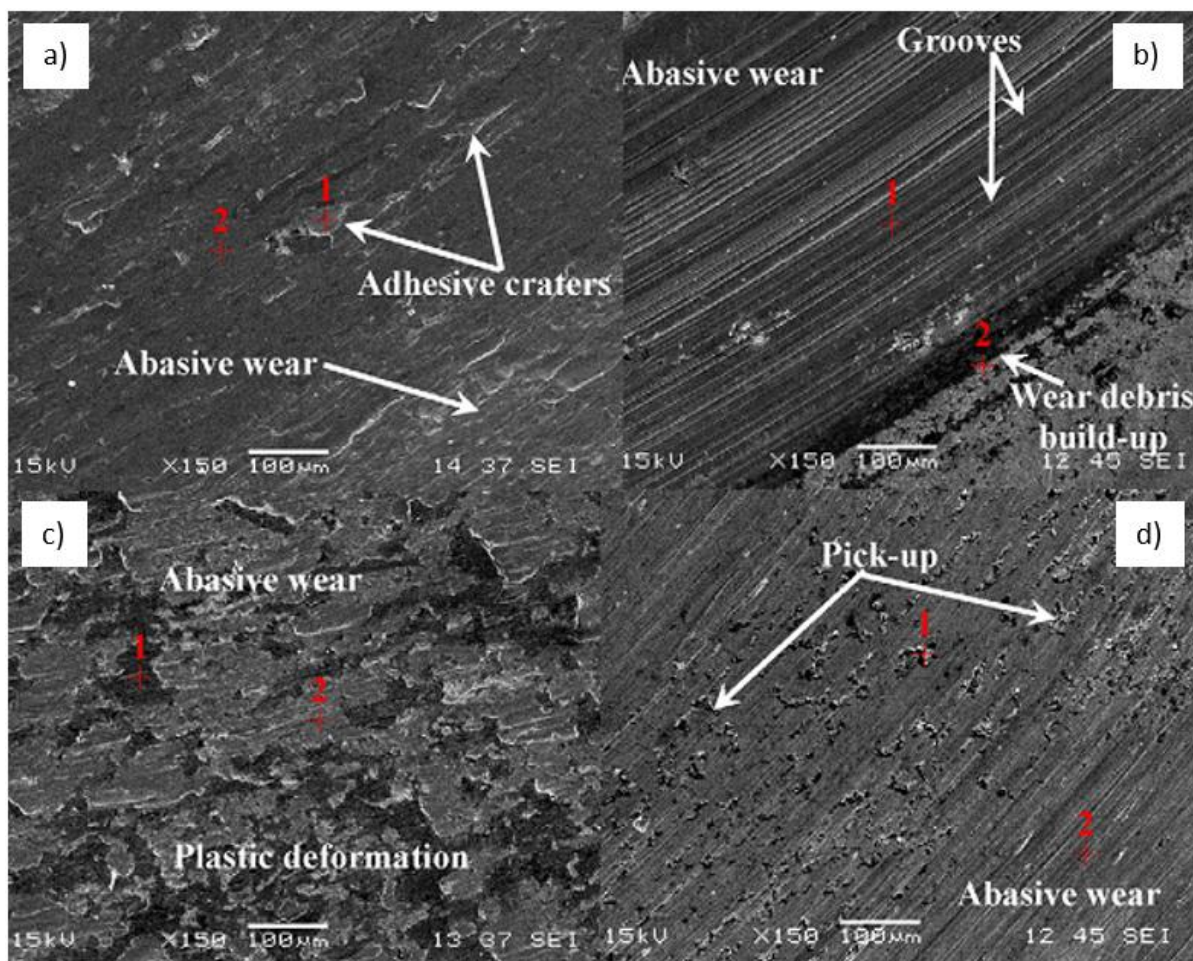


Rys. 2 Schemat wyciągu pompowego w otworze wiertniczym [9].

W przypadku suchego i mokrego tarcia z kulą GCr-15 współczynnik tarcia wyniósł odpowiednio 0,335 oraz 0,328, ubytek masy: 20,26 mg oraz 1,660 mg. Dla kuli wykonanej z  $\text{Si}_3\text{N}_4$  było to odpowiednio 0,420 oraz 0,375, ubytek masy: 4,96 mg oraz 17,45 mg. Test trwał dwie godziny, odbywał się w temperaturze 303 K, promień obrotu wynosił 6 mm a siła docisku 20 N, częstotliwość obrotów to 224 obr./min, co przekłada się na prędkość liniową ok 0,14m/s. Zdjęcia zużytych powierzchni wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego uwidocznily różne mechanizmy zużycia (rys. 13).

W przypadku kuli wykonanej ze stali GCr-15 i tarcia suchego zaobserwowano zużycie abrazyjne i kraterzy adhezyjne ze względu na duże powinowactwo materiałów pary trącej. Powoduje to nietrwałe mikropołączenie, które następnie ścinane jest przez względny ruch powierzchni trących. Dla tarcia mokrego obserwuje się rysy wskazujące na zużycie ściernie. Na brzegu zaobserwowano nagromadzenie luźnego materiału (ścierniwa) będącego produktem korozji. Dla kuli wykonanej z  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ze względu na jej dużą twardość energia tarcia zamienia się głównie w ciepło oraz deformację plastyczną degradowanego materiału. Podwyższona temperatura powoduje reakcje trybo-chemiczną tj. utlenianie cienne. Wytworzona warstwa utleniona pełniła rolę ochronną jednak nie była na tyle wytrzymała by przeciwstawić się kuli z azotku krzemu. Zdjęty utleniony materiał powodował zużycie

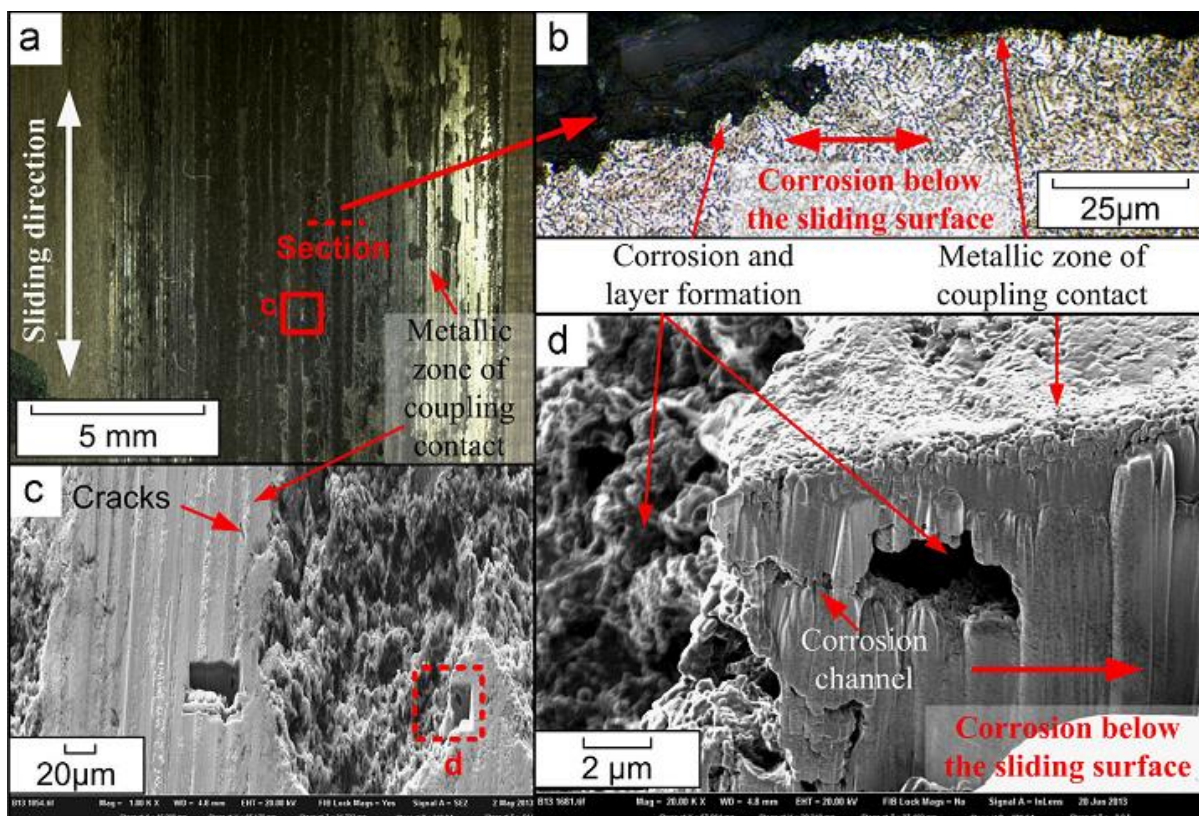
ścierne. Wiodącym mechanizmem zużycia było odkształcenie plastyczne wspomagane przez utlenianie i zużycie ścierne. Dla mokrego tarcia tej pary dominujące było zużycie ścierne z bruzdowaniem [10].



Rys. 3. Różne formy degradacji spowodowane różnymi mechanizmami erozji: adhezja i zerwanie materiału powodujące powstanie kraterów – rys. a), erozja ścierna produktami korozji, powstanie rowków – rys. b), deformacja plastyczna oraz zużycie ścierne – rys. c), zużycie ścierne z bruzdowaniem – rys. d) [10].

Sathuvalli i in. [11] prowadził teoretyczne rozważania nad współczynnikiem efektywności erozji z użyciem modelu Archarda [12], do przewidywania zużycia ściernego materiałów stosowanych na rury okładzinowe. Z wyznaczonych zależności otrzymano *Współczynnik Efektywności Erozji* na podstawie odchylenia standardowego wielkości szczytów nierówności, średniego promienia szczytu (zgodnie z teorią Hertza), modułu Younga, sztywności kontaktu, i liczby Poissona. Co istotne rozważania prowadzone były z założeniem zużycia adhezyjnego. Badania Bradleya [13] nad zużyciem ściernym rur okładzinowych oraz rur płuczkowych wykazały, iż przy obciążeniu 1,7 MPa, charakter zużycia zmienia się ze ściernego na adhezyjny. Dla trzech gatunków stali K55 ( $Re = 380$  MPa), L80 ( $Re = 550$  MPa) i Q125 ( $Re = 860$  MPa) Współczynniki Efektywności wynosiły od  $1,5e-3$  do  $5e-3$ . Dla stali Q125

otrzymano najmniejsze współczynniki, jednak przy wyższych obciążeniach stal K55 charakteryzuje się niższym współczynnikiem efektywności ścierania. Stal L80 ma największy współczynnik w większości przedziału obciążeń. Trausmuth i in. [14] zbadali zachowanie stali węglowych niskostopowych o strukturze: ferrytyczno-perlitycznych i o strukturze wysoko odpuszczonego martenzytu (sorbitycznych). Stale badano w warunkach trybo-korozyjnych, gdzie drugim elementem pary były napoiny oparte na niklu, używane na połączeniach rur płuczkowych. Jako środowisko wybrane zostały solanka z dwutlenkiem węgla oraz woda destylowana z azotem jako środowisko referencyjne. Warunki otworowe charakteryzują się brakiem tlenu natomiast dużą zawartością dwutlenku węgla i siarkowodoru. W takich warunkach na nisko-węglowych stalach tworzyła się warstwa pasywna syderytu ( $\text{FeCO}_3$ ) [15], która jednak może zostać usunięta przez różne procesy, takie jak zużycie mechaniczne, deformacja sprężysto-plastyczna, uderzenia cząstek stałych oraz przepływ cieczy. Do badań zespół wykorzystał stanowisko, w którym dzięki szczelnej komorze testowej możliwe było ustalenie ciśnienia cząstkowego  $\text{CO}_2$  co jest bardzo istotne w porównaniu do badań, w których gazy dostarczane są rurką ze stałą prędkością. W przeciwieństwie do standardowych testów trybologicznych, w tym przypadku element trący poruszał się względem badanego materiału ruchem posuwisto zwrotnym a nie obrotowym. Użyto siły nacisku 500 N, która powodowała ciśnienie 36 MPa, co sugeruje iż głównym mechanizmem, mimo innego środowiska, będzie niszczenie adhezyjne. Badanie przeprowadzono w temperaturze 60 °C i prędkości liniowej 0,6 m/s. Użyty został 3% wodny roztwór NaCl a ciśnienie cząstkowe  $\text{CO}_2$  wynosiło 3 atmosfery. Współczynnik tarcia w stanie ustalonym, dla stali o strukturze ferrytyczno-martenzytycznej wynosił 0,35 natomiast dla struktury sorbitycznej wahał się między 0,33 a 0,38. Mimo znaczącej różnicy w obciążeniu i prędkości liniowej wyniki te są zgodne z przytoczonymi wcześniej wynikami badań trybologicznych stali P110 [10]. Badając mikrostrukturę autorzy zauważyli odwęglenie wierzchnich warstw materiału związaną z procesem technologicznym wytwarzania rur. Analiza przy użyciu SEM zużytych fragmentów rury wykazała pęknięcia, deformacje plastyczne, ślady adhezji oraz delaminacji dla testów odniesienia tj. w wodzie destylowanej z azotem. W przypadku trybo-korozyji dodatkowo uwidoczniła się korozyja międzykrystaliczna mogąca prowadzić nawet do wyrywania całych ziaren. Produkty korozyji w postaci syderytu zmniejszały tarcie oraz powodowały zmniejszenie twardości warstwy wierzchniej. W przypadku stali o strukturze martenzytycznej prędkość ubytku masy dla przypadku trybo-korozyji była większa niż dla samego tarcia i wynosiła odpowiednio 60  $\mu\text{g}/\text{cykl}$  dla niszczenia trybo-korozyjnego i 50  $\mu\text{g}/\text{cykl}$  dla samego tarcia. W opisywanych badaniach liczba cykli wynosiła 560 000 a czas trwania eksperymentu wynosił 120 godzin. W przypadku rury nieobrobionej cieplnie prędkość ubytku masy była prawie dwa razy większa [14].



Rys. 4. Zdjęcia powierzchni i przekroju stali sorbitycznej po testach trybologicznych: makroskopowy widok powierzchni niszczonej - rys. a), przekrój powierzchni niszczonej - rys. b), powierzchnia niszczonej uwidoczniona na SEM - rys. c) struktura poniżej powierzchni niszczonej (SEM-FIB) - rys. d) [14].

Powyższa analiza wskazuje, że zużycie cierne rur okładzinowych stanowi poważny problem w przemyśle wydobywczym węglowodorów. Badacze podejmują się analizy mechanizmów zużycia w różnych warunkach, łącząc niesprzyjające czynniki odpowiednie dla danych zastosowań. Można również wnioskować, że zjawiska powodujące usuwanie produktów korozji przyspieszają degradację stali podobnych do stali P110 jak również na odwrót - korozja elektrochemiczna zwiększa ubytki materiału ścieranego. W kolejnym rozdziale zostaną przeanalizowane badania skupiające się na korozji elektrochemicznej węglowych stali niskostopowych.

## 2.2 Zużycie korozyjne

W naturze, stabilne formy metali to rudy metali czyli tlenki, węgliki lub siarczki. Produkcja hutnicza wymaga energii by przekształcić je do przydatnej człowiekowi formy. Korozja jest zatem naturalnym procesem dążącym do osiągnięcia niższego stanu energetycznego tj. zwiększenia entropii. Zapobieganie i kontrola korozji w przemyśle ropy i gazu jest istotna w każdym systemie biorącym udział w produkcji. W warunkach odwiertu za ropą i gazem rury okładzinowe narażone są na mnogość substancji powodujących korozję elektrochemiczną. Pierwszym z nich jest tlen, który obecny jest tylko podczas operacji wiercenia, gdyż nie występuje w złożach. Tlen dostaje się do odwiertu wraz w płuczką



wiertniczą. Natomiast dwutlenek węgla występuje w przewiercanych skałach, może też być dostarczony celowo podczas zabiegów stymulujących tj. zabiegów mających na celu zwiększenie ilości węglowodorów uwalnianych ze złoża. W praktyce wiertniczej stosuje się również kwasy mające zapobiegać niszczeniu formacji skalnych oraz usuwanie kamienia (węglanu wapnia i magnezu). Mają one destrukcyjny wpływ na stal, poprzez zwiększenie prędkości procesów korozyjnych. Kolejnym związkiem jest siarkowodór, który oprócz korozyjnych właściwości jest również niebezpieczny dla obsługi odwiertu. Obok korozji elektrochemicznej istotnym rodzajem korozji jest również korozja wodorowa. Proces korozji elektrochemicznej polega na powstaniu ogniwa galwanicznego. Składa się ono z anody, katody oraz elektrolitu. Anoda to miejsce, w którym pojawia się skorodowany metal-oddający elektrony i uwalniający kationy do środowiska, elektrolit jest medium korozyjnym przenoszącym ładunek (kationy), natomiast katoda przyjmuje elektrony nie będąc niszczone w trakcie procesu korozji. W przypadku żelaza reakcja anodowa przebiega następująco [16]:



- Po przepływie elektronów do katody biorą one udział w różnych reakcjach chemicznych w zależności od składu chemicznego elektrolitu np.:
- Redukcja tlenowa w roztworze kwaśnym



- Redukcja tlenowa w roztworze obojętnym lub zasadowym



- Wydzielanie wodoru z roztworów kwaśnych

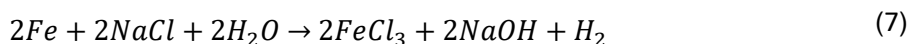


- Wydzielanie wodoru z roztworów obojętnych



Jak wspomniano wcześniej w odwiertach za ropą i gazem pospolitym składnikiem cieczy wewnątrz otworów jest dwutlenek węgla oraz siarkowodór. W wypadku ich występowania zachodzą następujące reakcje [17]:

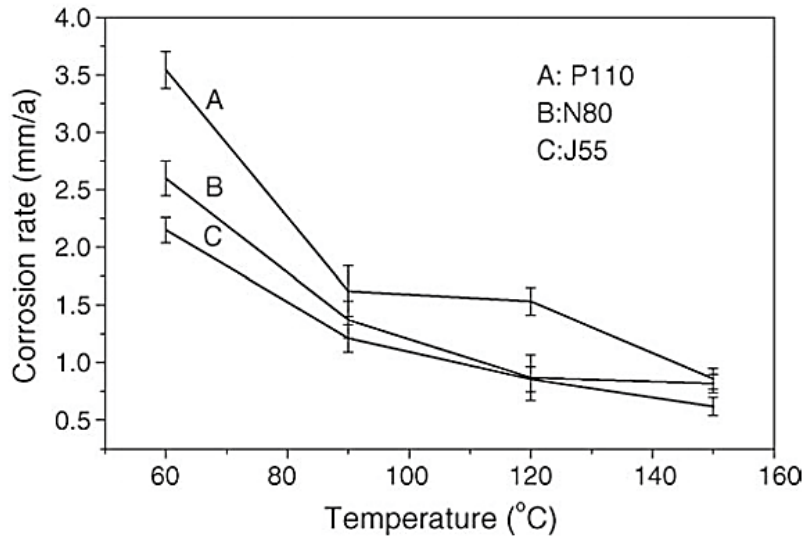
- korozja dwutlenkiem węgla (słodka korozja) oraz NaCl



- kwaśna korozja

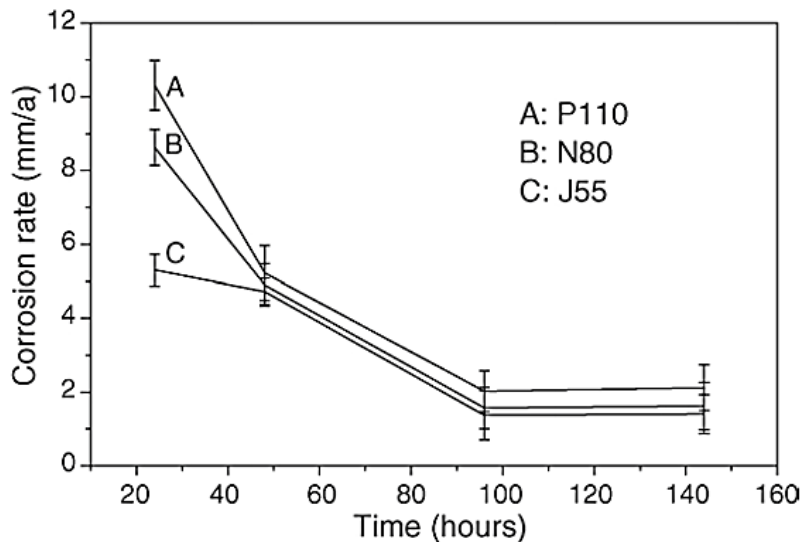


Jak widać, żelazo ze stali zmienia się w węglan żelaza (II) lub siarczek żelaza, degradując powierzchnię rury. W płynach złożowych występują również inne sole, między innymi  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  [18], które redukują rozpuszczalność dwutlenku węgla w wodzie a przez to korozje z jego udziałem. Ponieważ wraz ze zwiększaniem głębokości, rośnie temperatura oraz ciśnienie wewnątrz odwiertu, powyżej opisane reakcje chemiczne mogą zachodzić z inną prędkością niż w warunkach normalnych. To z kolei może mieć przełożenie na inny przebieg korozji rur zapuszczonych w odwiercie w porównaniu do warunków powierzchniowych. W literaturze można znaleźć wiele prac opisujących przebieg korozyjnej degradacji rur okładzinowych, płuczkowych oraz produkcyjnych w różnych elektrolitach. Na przykład Yan i in. [19] badali przebieg procesów korozyjnych dla stali niskowęglowej L-80 stosowanej na rury produkcyjne. Eksperyment przeprowadzono w nasyconym dwutlenkiem węgla i siarkowodorem 3% roztworze wodnym soli NaCl podgrzany do temperatury 90 °C. Zbadano wpływ siarkowodoru na prędkość przebiegu procesu korozyjnego. Dla stałego ciśnienia cząstkowego  $\text{CO}_2$  zmieniano ciśnienie cząstkowe  $\text{H}_2\text{S}$ . W badaniach wykorzystano stal L-80 o niskiej zawartości chromu – około 3%. Stal L-80 należy do grupy stali niskostopowych wysokiej wytrzymałości (HSLA, z ang. High Strength Low Alloy). Wykazano, że niskie ciśnienie cząstkowe siarkowodoru (2-40 mbar) powoduje zahamowanie korozji dzięki powstawaniu siarczków żelaza stanowiących warstwę ochronną. Dzieje się tak w przypadku kiedy stosunek stężenia  $\text{CO}_2$  do  $\text{H}_2\text{S}$  wynosi powyżej 100. W warunkach eksperymentu zaobserwowano zarówno korozję równomierną oraz wżerową w efekcie której, w zależności od stężenia, zanotowano prędkość korozji od 0,71 mm/rok do 2,10 mm/rok, w przypadku największego ciśnienia cząstkowego  $\text{H}_2\text{S}$ . Z kolei Cui i in. [20] przeprowadził badania porównawcze dla środowiska słodkiego (z  $\text{CO}_2$ ) i trzech rodzajów rur okładzinowych, w tym ze stali P110. Proces korozji odbywał się w podwyższonym ciśnieniu i temperaturze tj. 100 MPa i temperaturze 60-150 °C. W takich warunkach  $\text{CO}_2$  jest w stanie nadkrytycznym. Stan nadkrytyczny substancji pojawia się w momencie przekroczenia punktu krytycznego ciśnienia i temperatury dla danego związku chemicznego (ponad 31 °C oraz 7,38 MPa dla  $\text{CO}_2$ ). W tym stanie znacząco zmieniają się właściwości fizykochemiczne. Dla substancji w stanie nadkrytycznym zanika różnica gęstości między fazą ciekłą a gazową oraz nie występuje napięcie powierzchniowe. Skorodowaną powierzchnię zbadano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM, z ang. scanning electron microscope), rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów (XPS, z ang. X-ray photoelectron spectroscopy) XPS, oraz metody dyfrakcji rentgenowskiej (XRD, z ang. X-ray diffraction). Materiały umieszczono w roztworze naśladującym tzw. flowback czyli cieczy złożowej z płuczką wiertniczą. Skład chemiczny użytej cieczy był następujący:  $\text{CaCl}_2$  – 15g/l ,  $\text{NaHCO}_3$  1,1g/l. Roztwór korozyjny posiadał PH w zakresie 4-6. Ciecz odtleniono za pomocą azotu, który potem został usunięty dwutlenkiem węgla. Rys. 5 przedstawia zmianę prędkości korozji trzech gatunków stali w zależności od temperatury.



Rys. 5. Wpływ temperatury na zmiany szybkości korozji trzech gatunków stali stosowanych na rury wykorzystywane w przemyśle wydobywczym [20].

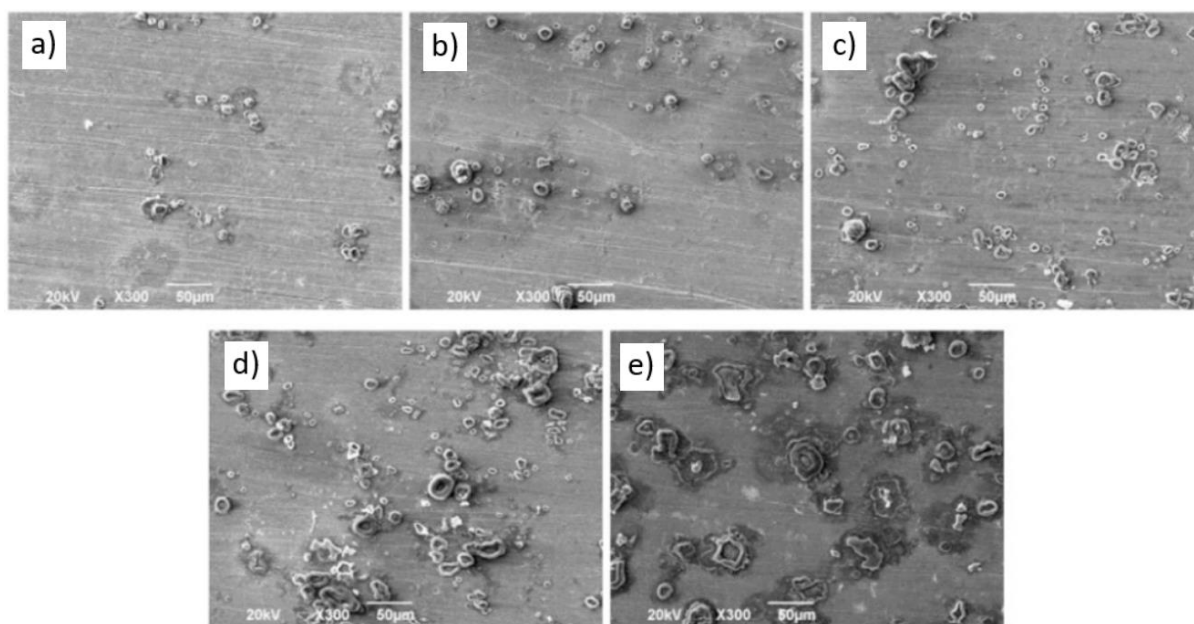
Na rys. 6 przedstawiono zmiany prędkości korozji w funkcji czasu trwania eksperymentu. Jak wynika z Rys. 6 wraz ze zwiększeniem czasu oddziaływania środowiska korozyjnego na badane materiały zmniejszała się prędkość korozji. Fakt ten można wiązać z tym, że warstwa produktów korozji stanowiła pewną ochronę przed dalszą degradacją korozyjną, co przyczyniało się do zmniejszenia szybkości korozji. Badania składu chemicznego produktów korozji wykazały, że na korodowanej powierzchni odkładał się syderyt ( $\text{FeCO}_3$ ), oraz węgiel wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ).



Rys. 6. Zmiany prędkości korozji dla trzech gatunków stali w funkcji czasu [20].

Na podstawie przedstawionych wykresów oraz szeregu innych badań autorzy konkludują, iż wydłużona ekspozycja oraz temperatura ogranicza ubytki masy związanej z korozją. Należy zaznaczyć, że to badanie nie uwzględnia ruchów cieczy względem odwiertu zatem powstałe warstwy syderytu

oraz węglanu wapnia, nie są usuwane z powierzchni, stanowiąc barierę dla dalszego przebiegu degradacji, stąd ograniczenie korozji po początkowych większych prędkościach ubytku masy. Przeprowadzone badania pokazują również, że spośród zbadanych trzech rodzajów stali używanych na rury okładzinowe oraz produkcyjne, stal P110 najszybciej degraduje korozyjnie. W środowisku odwiertów za ropą i gazem istotnym czynnikiem powodującym degradację rur są również obciążenia mechaniczne. Dlatego w literaturze dotyczącej tematu degradacji rur wykorzystywanych w przemyśle wydobywczym węglowodorów można znaleźć badania opisujące przebieg korozji naprężeniowej w środowisku zbliżonym do otworowego. Na przykład Bao i in. [21] prowadzili badania przebiegu korozji naprężeniowej dla stali P110. W tym celu próbki stalowe zanurzali w 3,5% wodnym roztworze NaCl o temperaturze 60 °C i w ciągu 45 min obciążali próbki mechanicznie. Wielkość naprężeń wynosiła od 30% do 103% wartości granicy plastyczności stali. Próbka referencyjna nie była obciążana mechanicznie. Rys. 7 przedstawia produkty korozji na powierzchni badanego materiału. Jak wynika z tego rysunku największa ilość produktów korozji wystąpiła dla próbki obciążonej największymi naprężeniami.

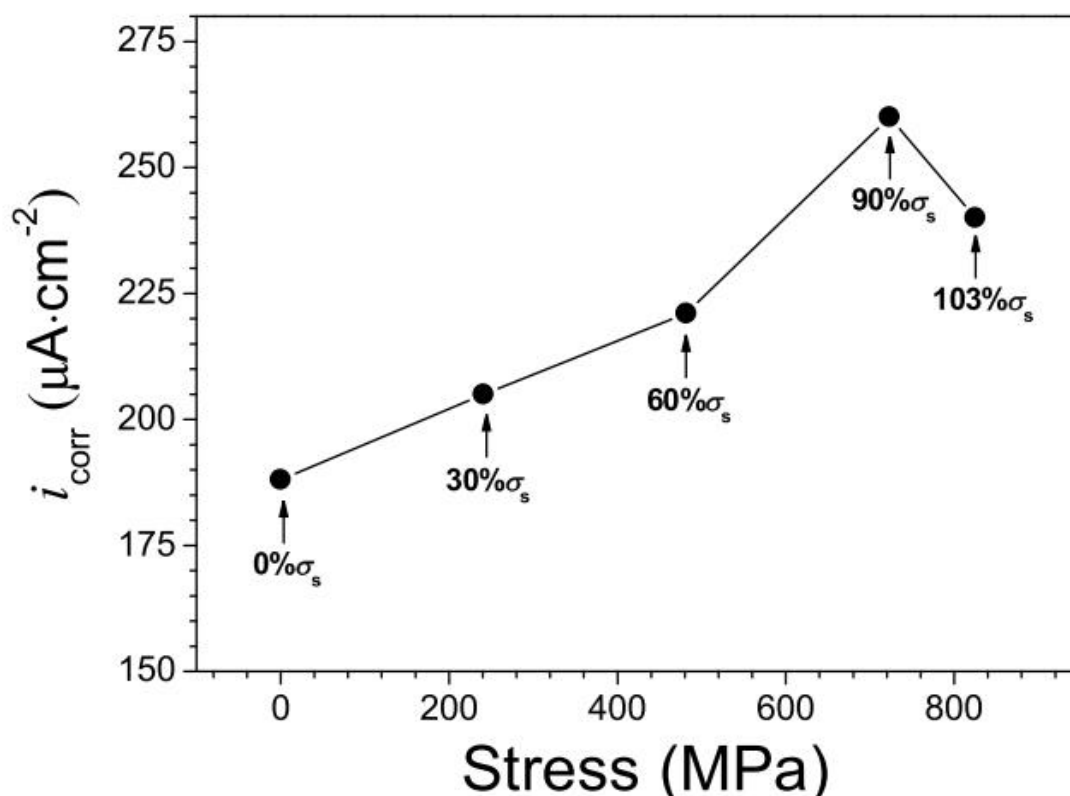


Rys. 7. Produkty korozji na powierzchni stali P110 po zanurzeniu jej przez 45 min w 3,5% roztworze wodnym NaCl zawierającym CO<sub>2</sub>, i poddaniu naprężeń o wartości 0% Re – rys. a), 30% Re – rys. b), 60% Re – rys. c), 90% Re – rys. d) i 103% Re – rys. e) [21].

W pomiarach elektrycznych wykazano, że naprężenia powodują zmniejszenie potencjału anody oraz zwiększają aktywność termodynamiczną powierzchni, co z kolei prowadzi do przyspieszenia procesu korozji. Rys. 8 przedstawia zmiany szybkości korozji wyrażone wartościami prądu korozyjnego  $i_{corr}$  oraz wartością wielkości przyłożonego naprężenia. Jak wynika z rys. 8 wzrost wartości przyłożonego naprężenia powoduje wzrost szybkości przebiegu korozji. Wyprowadzając ekwiwalentny model elektryczny reakcji oraz prowadząc analizę częstotliwościowo-fazową autorzy wyznaczyli osobne



charakterystyki dla reakcji katodowych i anodowych, z których bardziej intensywne były te katodowe. (Reakcje chemiczne wprowadzają ekwiwalent pojemności elektrycznej a od rodzaju czy szybkości reakcji zależy pojemność takiego ekwiwalentnego kondensatora- członu całkowitego). Na zdjęciach z mikroskopu skaningowego, dla próbek rozciąganych do granicy plastyczności zaobserwowano niewielkie ogniska korozyjne w dużych odległościach od siebie co jest charakterystyczne dla naprężeń sprężystych. Dla naprężeń powyżej granicy plastyczności ogniska korozji są widocznie większe ze względu na powstawanie dodatkowych płaszczyzn poślizgu dyslokacji co zwiększało liczbę miejsc inicjacji korozji.



Rys. 8. Gęstość prądu korozyjnego  $i_{corr}$  dla próbek ze stali P110 poddanych działaniu naprężeń rozciągających o różnej wartości, obliczona z krzywych polaryzacyjnych otrzymanych w teście korozyjnym przeprowadzonym w 3,5% wodnym roztworze NaCl zawierającym CO<sub>2</sub> i temperaturze 60 °C [21].

Poza laboratoryjnymi testami w literaturze można znaleźć również analizę przebiegu degradacji rur wydobytych z odwiertów, w których były one poddane rzeczywistym czynnikom środowiskowym. Znakomite i związane z tematem rozprawy studium przypadku prowadził Zhu i in. [22]. Rury ze stali P110 wydobyto z odwiertu na polu naftowym TARIM. Maksymalna głębokość, na którą dowieziono się w tym przypadku to 5270 m gdzie panuje ciśnienie 53 MPa oraz temperatura ok 130 °C. Najbardziej zniszczone okazały się być rury z głębokości od 4150 m do 4600 m (100 °C do 133 °C, 47 MPa do 49

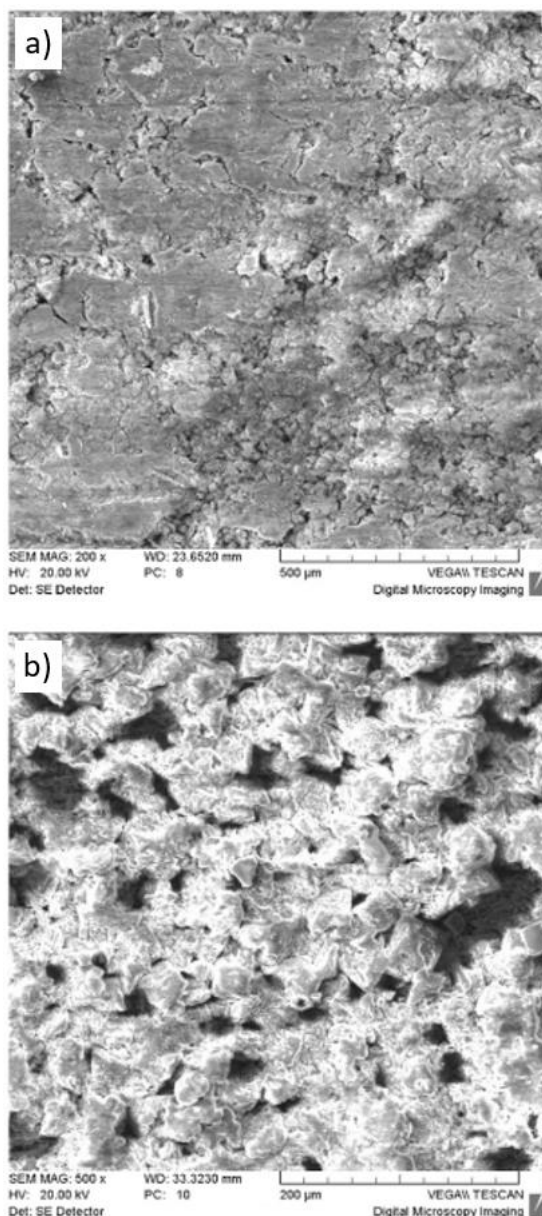
MPa. Na wydobytych rurach zaobserwowano wżery na obwodzie gwintów, tak jak to pokazano na rys. 9a i rys. 9b.



Rys. 9. Widok rur okładzinowych wydobytych z odwiertu na polu naftowym TARIM [22]. Widok zewnętrznej powierzchni rury – rys. a) i b), oraz wewnątrz rury – rys. c).

Brak szczelności oraz pojawienie się kamienia na powierzchni rur spowodował konieczność wymiany orurowania już po 10 miesiącach od uzbrojenia odwiertu. Produktami korozji w tym wypadku były  $\text{FeCO}_3$  oraz  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Tlen pojawił się ze względu na długie składowanie orurowania w warunkach atmosferycznych. Nalot na zewnątrz rury złożony z syderytu wskazuje na korozję z udziałem dwutlenku węgla. Jego porowatość powoduje, że nie stanowi on bariery dla dalszego przebiegu korozji. Wewnątrz rur (patrz rys. 9c) powstała warstwa złożona z wosku i  $\text{CaCO}_3$  (węglanu wapnia) oraz w niewielkim stopniu z tlenków żelaza będącymi produktami korozji rury. W procesach korozyjnych we wżerach, brały udział również jony  $\text{Cl}^-$ . Rys. 10 przedstawia obrazy uzyskane z mikroskopu

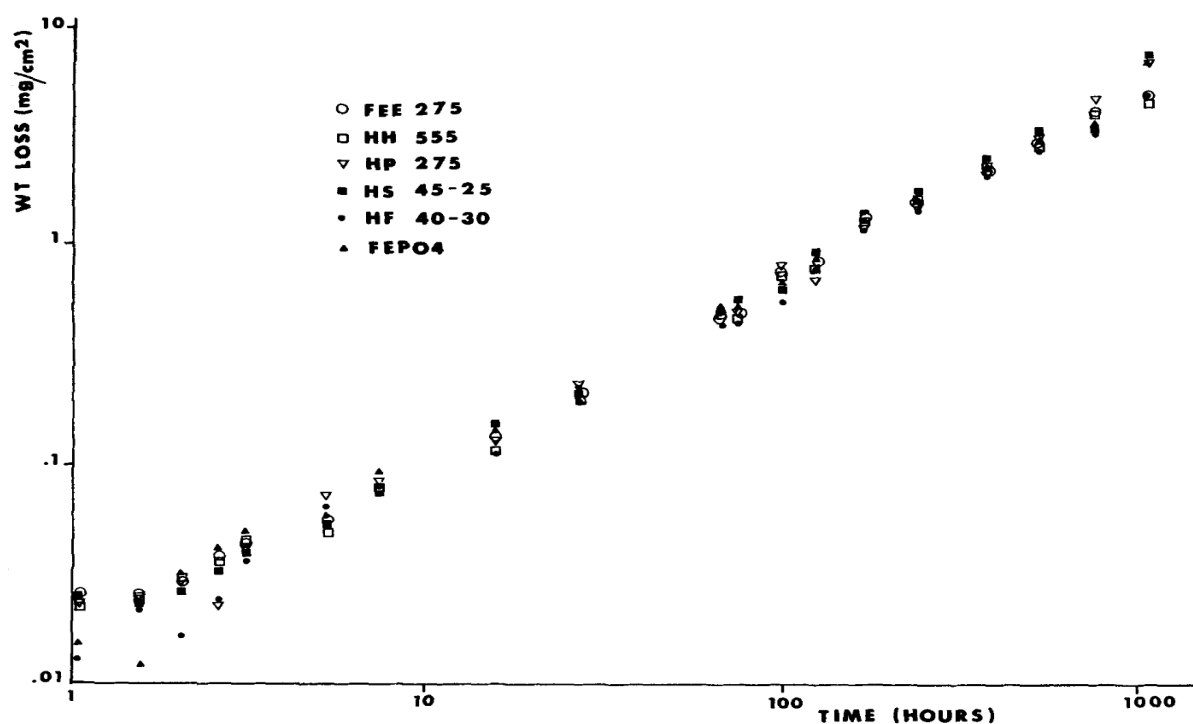
skaningowego ujawniające powstałe produkty korozji oraz morfologię warstwy utlenionej. Autorzy pracy w podsumowaniu zwracają uwagę na duży wpływ uszkodzeń mechanicznych rur okładzinowych na późniejszą prędkość korozji mierzoną w mm/rok.



Rys. 10. Produkty korozji na stali P110 ujawnione na obrazach z mikroskopu skaningowego – rys. a), oraz morfologia utlenionej warstwy – rys. b) [22].

W przypadku rur nieuszkodzonych mechanicznie prędkość korozji równomiernej wynosiła 1,5 mm/rok natomiast w przypadku korozji wżerowej wynosiła 4,3 mm/rok. Dodatkowo zaobserwowano korozję galwaniczną między kołnierzami a rurami. Autorzy postulują stosowanie odpowiednich inhibitorów korozji i inhibitorów kamienia oraz rozpuszczalników parafin. Powyższe badania pozwalają sądzić iż uszkodzenia rur podczas operacji wiertniczych i uzbrajania odwiertu przyspieszają proces korozji. Uszkodzenia takie, poza przyczynami stricte mechanicznymi, mogą pojawić się w związku z

niszczeniem kawitacyjnym lub ciernym. Już w latach 80-tych ubiegłego wieku interesowano się odpornością na korozję stali HSLA. Badano różne gatunki stali HSLA w 1% roztworze NaCl [23]. Rys. 11 przedstawia zmiany ubytków masy spowodowane korozją w 1% wodnym roztworze NaCl odniesione do jednostki powierzchni jako funkcję czasu dla różnych gatunków stali HSLA. Konkluzją z tych badań jest to iż różnice w wielkości ubytków masy między stalami tego typu o różnych składach są znikome. Autorzy wyznaczyli regresję dla przytoczonego wykresu. Jako, że przyjętym jest wyrażanie podatności na korozję w mm/rok przeliczono wartości dla wybranej stali (HP-275 – włoskie oznaczenie UNI). Wartość wynosi 6,8 mm/rok, co jest wartością ponad dwukrotnie wyższą niż w przypadku obserwowanych ubytków przy korozji słodkiej czyli takiej z udziałem CO<sub>2</sub>.



Rys. 11. Zmiana ubytków masy spowodowana korozją w 1% wodnym roztworze NaCl odniesiona do jednostki powierzchni jako funkcja czasu dla różnych gatunków stali HSLA, oraz skład chemiczny badanych stali [23].

Steel	C	Ni	Cr	Mn	Mo	V	Ti	Cu	Al	P	S	Co	Sn	Nb	Cc	La	Si
HH-555	0,1	0,087	0,11	1,41	0,012	0,074	0,02	0,11	0,042	0,014	0,0093	0,023	0,008				0,57
HP-275	0,106	0,02	0,001	0,31	0,01	0,003	0,02	0,0048	0,083	0,013	0,0095	0,007	0,001	0,022			0,001
HF-40-30	0,14	0,075	0,105	0,92	0,0076	0,0072	0,01	0,18	0,081	0,022	0,009	0,017	0,01	0,08			0,84
FEE-275	0,07	9,01	0,0028	0,387	0,01	0,004	0,02	0,019	0,093	0,0397	0,0137	0,01	0,001				0,02
HS-45-25	0,05	0,123	0,083	0,635	0,013	0,005	0,02	0,134	0,041	0,0055	0,01	0,015	0,0066	0,072	0,016	0,0052	0,19
FePO <sub>4</sub>	0,08	0,02	0,001	0,27	0,01	0,003	0,02	0,004	0,076	0,0005	0,014	0,008	0,001				0,02

Tabela 1. Składy i oznaczenia stali badanych w artykule [23] i przedstawionych na rys. 11.



Według ostatnich badań, na szelfie norweskim spośród przebadanych 406 odwiertów około 18% wykazywało problemy z integralnością, z czego połową były problemy ze szczelnością rur okładzinowych lub produkcyjnych [24]. Wspomniane problemy dotyczą również odwiertów nastawionych na pozyskanie energii geotermalnej. W tym przypadku, często woda o wysokiej temperaturze bogata jest w jony chloru oraz siarczany, co powoduje szybką degradację korozyjną rur. Badacze donoszą o tego typu problemach w Polsce [25] oraz na świecie [26].

Przytoczone prace oraz wyniki pozwalają sądzić iż korozja jest istotnym czynnikiem wpływającym na żywotność rur okładzinowych i produkcyjnych. Uszkodzenia mechaniczne powstałe podczas uzbrajania odwiertu powodują szybszą degradację orurowania, szczególnie z powodu występowania jonów chloru. Istotnym elementem są również powstałe naloty z kamienia kotłowego oraz syderytu, ich integralność i działanie jako osłona antykorozyjna. zatem ważnymi dla dalszej analizy będą czynniki powodujące usuwanie wspomnianych warstw.

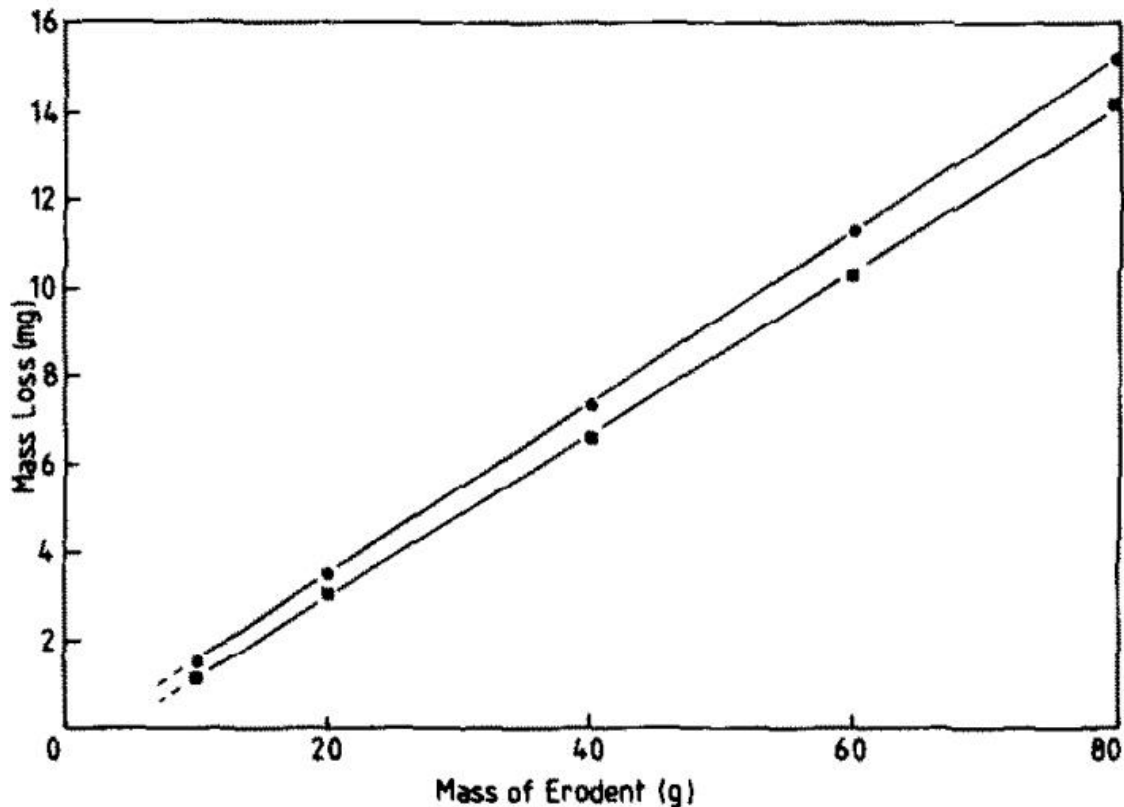
### 2.3 Erozja cząstkami stałymi

Zużycie erozyjne jest to degradacja materiału związana z oddziaływaniem drobnych ziaren mineralnych na powierzchnię materiału. W przemyśle ropy i gazu płyny wydobywające się z odwiertu niosą ze sobą stałe cząstki mineralne np. piasek (kwarc) powodując ubytki materiału tworzącego uzbrojenie odwiertu. Na takie ubytki narażone są w szczególności miejsca, w których przepływ zmienia swój charakter np. kolanka, zawory a także zwężenia i rozszerzenia średnic orurowania. Efekty oddziaływania erozyjnego na materiał zależne są od wielu czynników. Zalicza się do nich wielkość, kształt i właściwości mechaniczne ziaren mineralnych – głównie wielkość, twardość, prędkość oraz kąt uderzenia cząstek w powierzchnię. Istotne są również właściwości materiału niszczonego oraz mechanizmy zniszczenia. To z pozoru nieskomplikowane zjawisko do dzisiaj jest przedmiotem wielu badań [27], [28]. W historii badań nad zjawiskiem badacze zwracali uwagę na coraz większą liczbę czynników możliwych do pomiaru, w miarę rozwoju możliwości instrumentów badawczych. Arbitralnie stopnie dokładności opisu zjawiska można podzielić na makroskopowe (zgrubne), mikroskopowe (pośrednie) i na poziomie struktury atomowej (dokładne). Wczesne prace o znaczeniu inżynierskim bazowały na badaniach wiążących np. twardość materiału z szybkością ubytku masy niszczonego materiału, pozostawiając wszelkie procesy zachodzące na powierzchni niszczonej w „czarnej skrzynce”. Zatem badania tego typu będą opierały się na korelacji parametrów wejścia i wyjścia w ujęciu statystycznym. Drugim, pośrednim typem prowadzonych badań są np. badania uderzenia jednej cząstki w materiał, ujmując zjawisko w sposób statyczny lub dynamiczny. Badacze dzięki bardziej zaawansowanym urządzeniom są w stanie rozróżnić efekty erozji kruchej oraz ciągliwej,

dostrzec bruzdy na niszczonej materiale etc. Jest to opis bazujący na mikro lub nano-własnościach materiałów oraz cząstek niszczących, ujmuje on również całkowicie zależności energetyczne (np. energia odkształcenia plastycznego, sprężystego). Najdokładniejszym choć nieco niepraktycznym inżyniersko opisem abrazyj czy też zmian zachodzących w materiale jest opis chemiczny i krystalograficzny. Opiera się on na energii wiązań, ruchu atomów, ruchu dyslokacji, bliźniakowaniu, czyli mechanizmach rozładowania nadmiaru energii. Dodatkowo, w każdym przypadku można opisywać zjawisko w stanie ustalonym, statycznym lub dynamicznym, z określoną dokładnością w dziedzinie czasu. W dalszej części pracy opisane zostały poszczególne „stopnie” dokładności wraz z przykładowymi badaniami oraz parametrami brany pod uwagę.

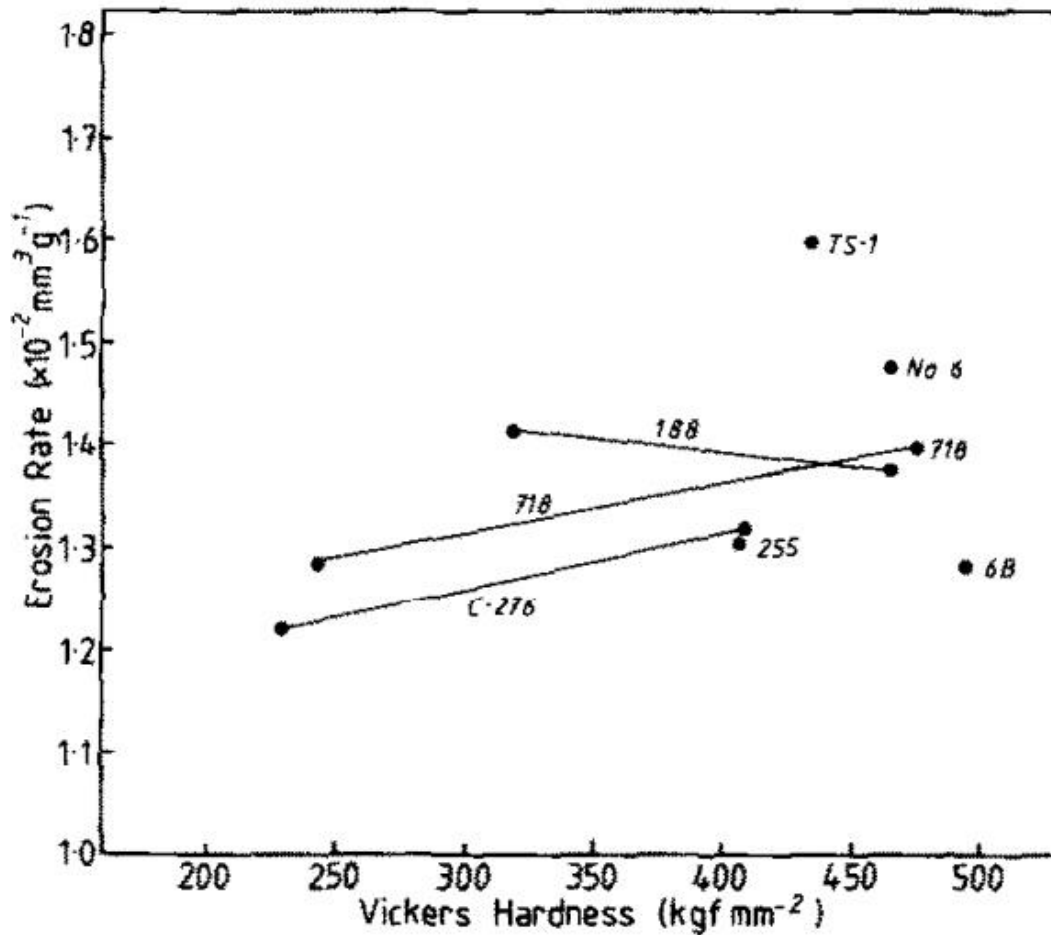
### 2.3.1 Makroskopowy opis erozyjnego niszczenia materiałów

Tak jak w przypadku innych rodzajów degradacji zwykle mierzony jest ubytek masy spowodowany przez oddziaływanie cząstek stałych zawieszonych w wodzie lub unoszących się wraz ze strumieniem powietrza. Badacze skupieni na niszczeniu erozyjnym wykonywali różnego rodzaju eksperymenty. W wypadku budowy turbin do silników lotniczych konieczne było testowanie ich w warunkach zapylenia w celu dopuszczenia do eksploatacji. Podczas wyboru materiału do wspomnianych konstrukcji nie kierowano się jednak względami odporności na erozję. Dopiero testy laboratoryjne rzuciły światło na odporność materiałów na uderzające niewielkie cząstki stałe. Podstawowym eksperymentem stosowanym w tym celu jest test polegający na oddziaływaniu silnego strumienia cieczy lub gazu wymieszanych z cząstkami stałymi. Inną odmianą jest uderzanie strumienia cząstek stałych z pojemnika zawieszzonego na określonej wysokości [29]. Regulując kąt umieszczenia próbki można regulować kąt pod jakim cząstki uderzają w powierzchnię [30]. Przykładowy wykres ubytku masy dla tego typu badań przedstawia rys. 12. Eksperyment przeprowadzono dla następujących warunków: materiał cząstek uderzających SiC, wielkość cząstek SiC o granulacji 60 (60 oczek w sicie na  $\text{cm}^2$ ), prędkość uderzających cząstek SiC 60 m/s, kąt uderzenia cząstek o powierzchnię badanego materiału  $30^\circ$ . Badaniom zużycia erozyjnego poddano stop o handlowej nazwie Hayness 188 w stanie umocnionym na zimno i w stanie wyżarzonym. Przedstawione na rys. 12 zależności pozwalają na wyznaczenie prędkości erozyjnego niszczenia materiału w funkcji jednostkowej masy SiC.

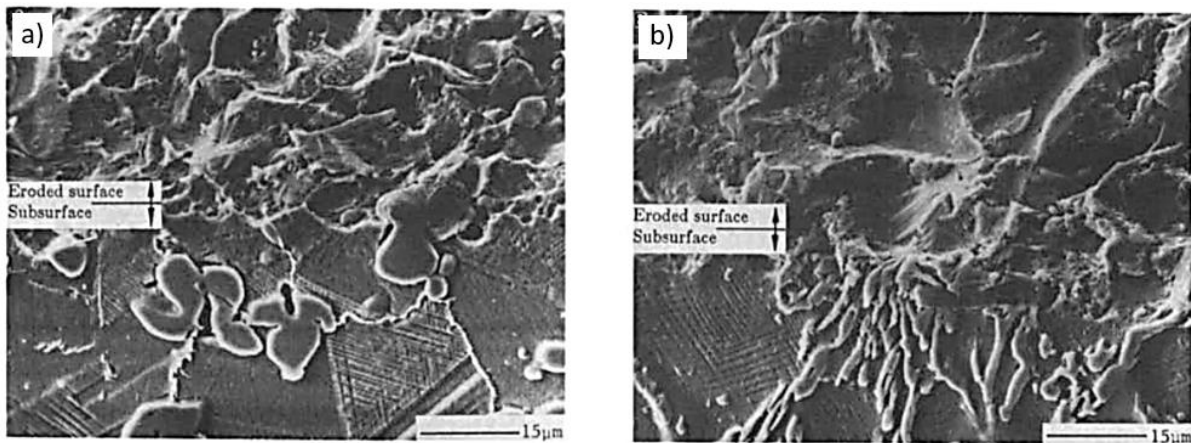


Rys. 12. Typowe krzywe skumulowanego ubytku masy w funkcji masy uderzających cząstek stałych dla stopu Haynes 188 w stanie utwardzonym (znacznik kwadratowy) i wyżarzonym (znacznik kołowy) [31].

Gro badaczy starało się powiązać makroskopowe własności materiałowe (np. twardość, wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga) z odpornością na zniszczenia erozyjne. Ninham [31] w swojej pracy porównywał przebieg erozji dla stopów odpornych na ścieranie. Badano stopy na bazie niklu i kobaltu, w stanie ulepszonym cieplnie oraz wyżarzonym sferoidyzująco, walcowanym, oraz starzonym. Eksperymenty przeprowadzono z użyciem cząstek kwarcu o wielkości 75-200[ $\mu\text{m}$ ], które uderzały o powierzchnie badanych materiałów z prędkością 60 m/s. Według niego makroskopowe własności materiałów mają niewielki wpływ na odporność erozyjną. Jednak zbyt wysoka twardość może wpływać negatywnie na odporność erozyjną. Rys. 13 przedstawia prędkości erozji badanych materiałów w zależności od ich twardości. Punkty połączone linią oznaczają ten sam materiał w stanie dostawy oraz ulepszonym cieplnie. Jak wynika z tego rysunku występuje dodatnia korelacja pomiędzy twardością a prędkością erozji. Jedynie stop Haynes 188 (Co-22Ni-22Cr-14W) wykazuje większą odporność na erozję w stanie ulepszonym, w którym jest twardszy od stanu dostawy. Stopy Niklu-Cabot 718 (Ni-19Cr-19Fe-3Mo-5(Nb+ Ta)) i Hastelloy C-276 (Ni-16Cr-16Mo-5Fe-4W) mają mniejszą odporność na erozję w stanie po ulepszeniu cieplnym. Zdjęcia zniszczonej powierzchni wykonanej mikroskopem skaningowym według autora wskazują na bardzo duże prędkości odkształcenia oraz wysoką temperaturę powodującą lokalne płynięcie materiału (patrz rys. 14).

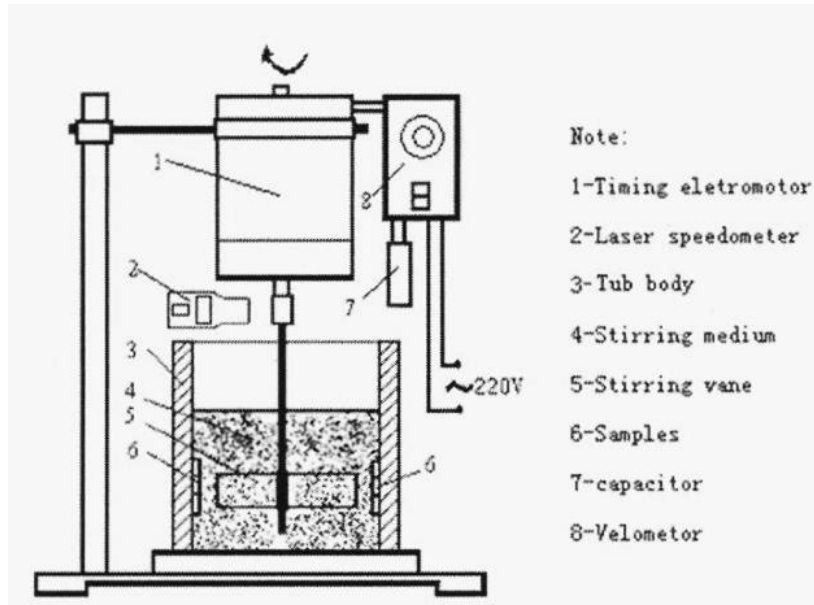


Rys. 13. Zmiany prędkości erozji w funkcji twardości stellitu (oznaczenie „No 6”) oraz stali Haynes 6B (oznaczenie „6B”) w stanie ulepszonym cieplnie i po wyżarzaniu sferoidyzującym [31].



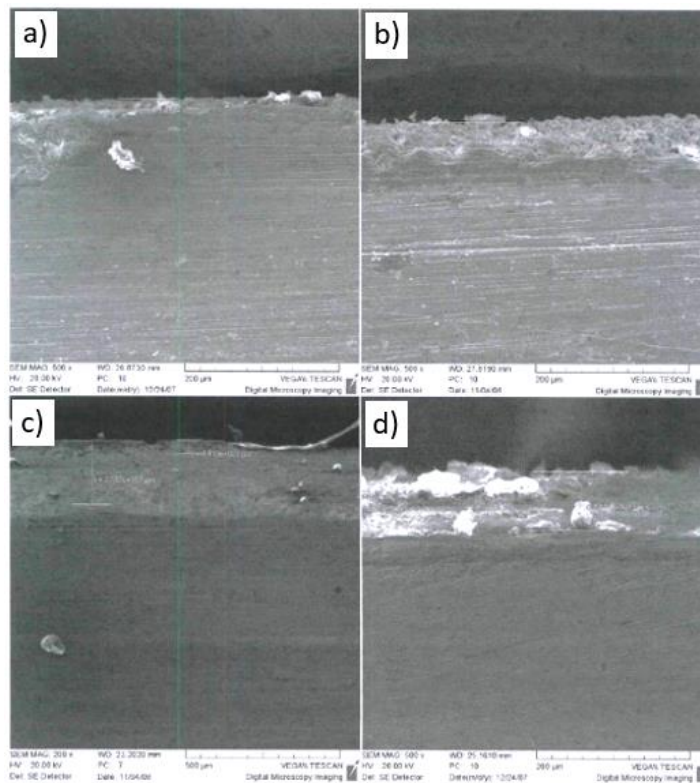
Rys. 14. Obrazy powierzchni erodowanej stali Haynes 6B – rys. a) oraz stellitu typu 6 – rys. b) [31].

Li i in. prowadził badania erozyjne stali P110 z użyciem stanowiska z obracającą się próbką (rys. 15). Celem tych badań było określenie jakie naloty (produkty korozji) pojawiają się na powierzchni próbki w obecności CO<sub>2</sub> w różnych temperaturach oraz zbadanie ich odporności erozyjnej [32].

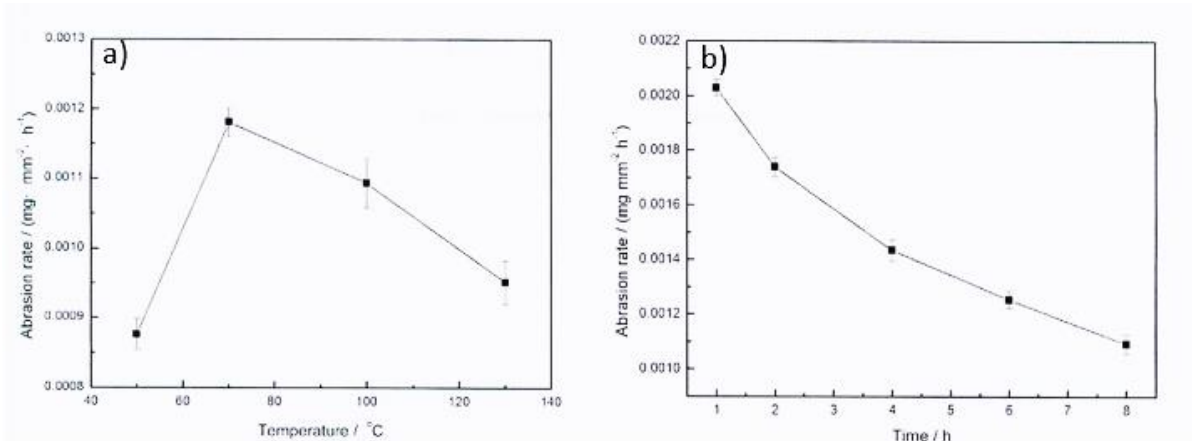


Rys. 15. Schemat stanowiska do badania zużycia erozyjnego [32].

Niszczone próbki zważono oraz wykonano zdjęcia ich powierzchni przy użyciu mikroskopu skaningowego (rys. 16), a także przeprowadzono analizę składu fazowego (XRD). W konkluzji z badań stwierdzono, że najmniej odporny nalot wytworzył się w temperaturze 70 °C stopni podczas gdy proces korozji najszybciej postępował w 100 °C (rys. 17.).



Rys. 16. Wybrane morfologie warstw korozyjnych uformowanych w różnych temperaturach. 50 °C – rys. a), 70 °C – rys. b), 100 °C – rys. c) oraz 130 °C – rys. d) [32].

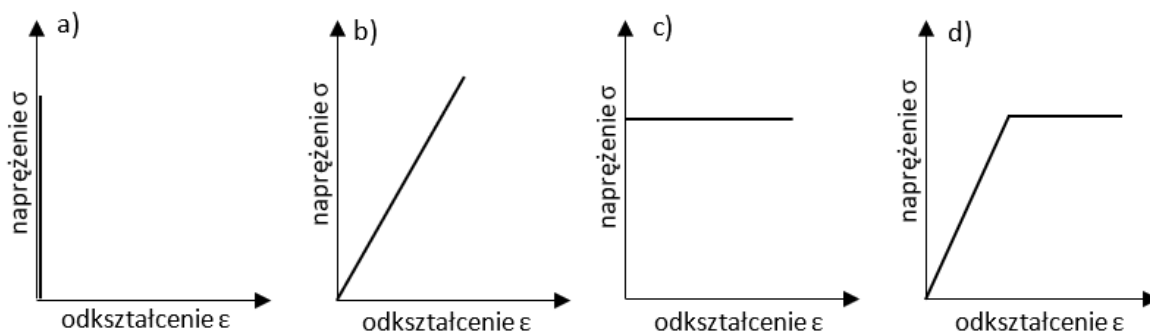


Rys. 17. Zmiany prędkości erozji warstwy korozyjnej uformowanej w obecności CO<sub>2</sub> w funkcji temperatury – rys. a) oraz czasu niszczenia – rys. b) [32].

Powodem tego miały być cząstki stałe, które wkomponowując się w porowate produkty korozji na powierzchni próbki tworzyły swego rodzaju kompozyt bardziej odporny na działanie kolejnych cząstek (rys. 16). Z obserwacji poczynionych przez autorów wynika również, że nalot wytworzony w temperaturze 50 °C był spójny tworząc warstwę ochronną. Zaznaczono też, że w temperaturze niższej niż 100 °C zaobserwowano lokalne ogniska korozji podczas gdy w temperaturach wyższych występowała korozja równomierna.

### 2.3.2 Metody makroskopowe - modele degradacji erozyjnej

Nieco bardziej zaawansowane podejście prezentują badania biorące pod uwagę uderzenie pojedynczej cząstki lub młota spadowego w to samo miejsce [33]. Podstawowymi modelami są te z udziałem bryły sztywnej. Istnieje wiele uproszczeń pozwalających opisać zderzenie dwóch ciał np. liniowa sprężystość, idealna plastyczność lub sztywność oraz sprężysto-plastyczność rozpatrywana przedziałami (rys. 18).



Rys. 18. Zależności pomiędzy naprężeniami i odkształceniami przy założeniu całkowitej sztywności – rys. a), tylko odkształcenia sprężystego – rys. b), tylko odkształcenia plastycznego – rys. c) oraz przy założeniu odkształcenia sprężysto plastycznego – rys. d) [34].

Najbliższe realnemu zachowaniu zderzających się ciał są te uwzględniające zarówno odkształcenia plastyczne i sprężyste (rys. 18d). Założenie liniowej sprężystości materiału jest używane w analizach energetycznych. Zakładając współczynnik straty energii podczas zderzenia oraz znając współczynniki tarcia powierzchni o cząstkę można przewidzieć kąt i wysokość odbicia się cząstki od powierzchni. Dla dwu wymiarowego odbicia można wyznaczyć następujące równania.

$$\bar{N} = \int_0^{ti} \bar{P}(t) dt \quad (9)$$

$$-mV \sin \phi_i + N_z = mV' \sin \phi_r \quad (10)$$

$$mV \cos \phi_i + N_x = mV' \cos \phi_r \quad (11)$$

$$e = \frac{V' \sin \phi_r}{V \sin \phi_i} \quad (12)$$

$$\mu = N_x / N_z \quad (13)$$

$$\phi_r = \cot^{-1} \left[ \frac{\cot \phi_i - \mu(1 + e)}{e} \right] \quad (14)$$

$$V' = \frac{\sin \phi_r}{eV \sin \phi_i} \quad (15)$$

gdzie:

$\bar{N}$  - impuls energii w czasie kontaktu (wektor),

$ti$  - czas kontaktu cząstki z materiałem,

$\bar{P}(t)$  - wektor pędu cząstki,

$\phi_i, \phi_r$  – odpowiednio kąt padania, kąt odbicia,

$V, V'$  – odpowiednio prędkość przed odbiciem i po odbiciu,

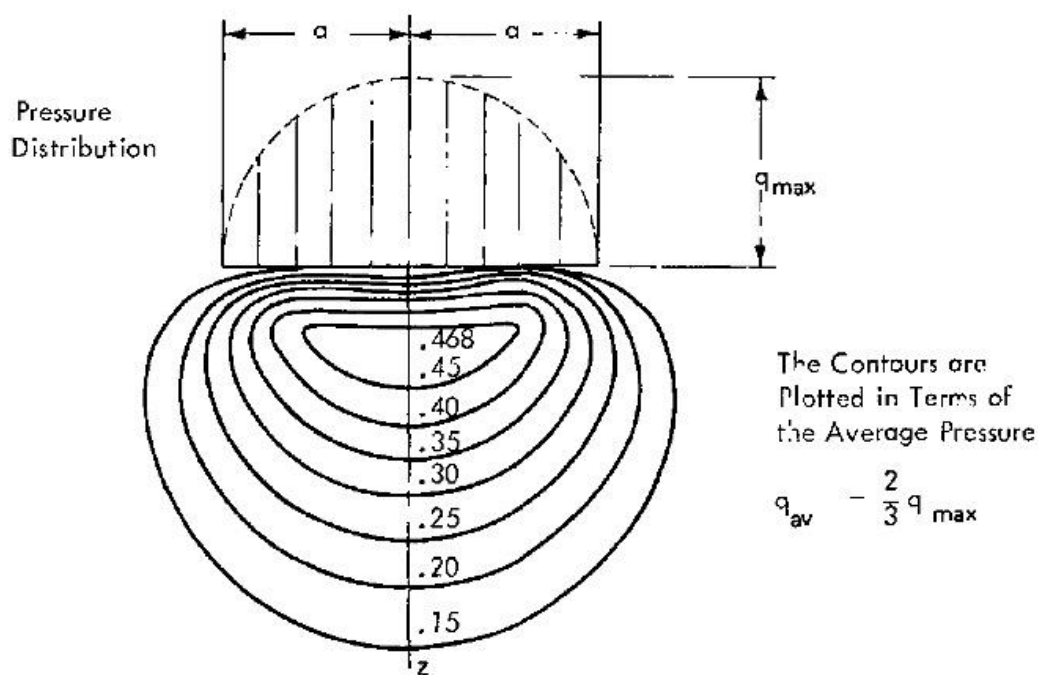
$x, z$  – odpowiednio oś x i oś z, płaszczyzna odbicia to oś x,

$e$  - utrata energii w czasie kontaktu,

$\mu$  – współczynnik tarcia.

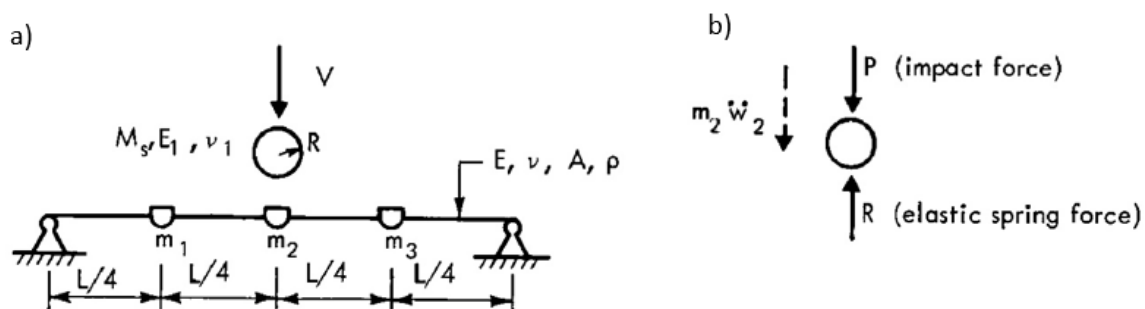
Tego typu stereomechaniczne (mechanika bryły sztywnej) ujęcie problemu nie odpowiada na pytanie co dzieje się w czasie kontaktu, które jest istotne z punktu widzenia inżynierii materiałów. Użyteczne natomiast jest oszacowanie strat energii, która w większości zostaje rozproszona w materiale. Model ten nie zakłada również żadnych efektów związanych z wibracjami. Poza powyższym ujęciem problemu istnieją dwa inne opisy, jeden opierający się na teorii wibracji (Saint Venant) i drugi quasi statyczny model Hertza.

Przy analizach Hertza należy podjąć założenie, iż czas odkształcenia znacząco różni się od okresu częstotliwości rezonansowych odkształcanego ciała. Rozwiązanie zaproponowane przez Hertza pozwala określić odkształcenie sprężyste oraz rozkład naprężeń wewnątrz materiału. Hertz przedstawił również opis quasi statyczny uzależniając siły dynamiczne powstające podczas uderzenia do statycznych przemieszczeń (punktów w zderzanych ciałach), które wspomniane siły by wywołały w przypadku powolnego zamiast skokowego odkształcenia (rys. 19).



Rys. 19. Rozkład naprężeń ścinających w materiale podczas kontaktu sferycznego (ciśnienie  $q$  jest przybliżeniem naprężenia  $\sigma$ ) [34].

Ujęcie Saint Venant opiera się na uderzeniu ciała w belkę z podporami. Takie uderzenie porównać można do działania struny w gitarze lub dowolnego falowodu (rys. 20).



Rys. 20. Rozkład masy skupionej w prostej belce uderzonej przez sprężystą sferyczną bryłę. Rozkład masy skupionej – rys. a) oraz schemat rozkładu sił i przyśpieszeń swobodnego ciała  $m_2$  – rys. b) [34].

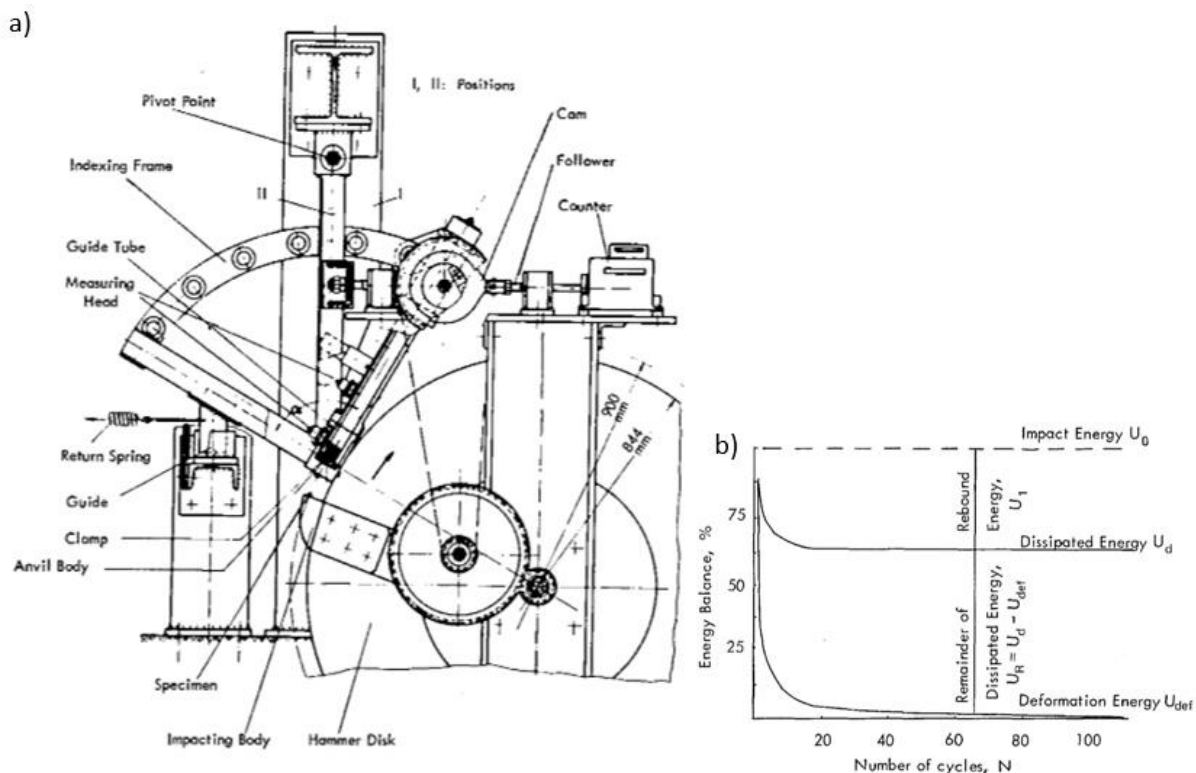


Rozwiązanie dokładne problemu, w którym ujęte są oba zjawiska, jest niepraktyczne dlatego stosuje się metody numeryczne MES (metody elementów skończonych). Przesłanki do zastosowania tych metod są następujące [34]:

1. zależność odkształcenia od obciążenia zmienia się w czasie kontaktu np. kiedy część ciała odkształcana jest w zakresie sprężystym a inna w plastycznym np. w wyniku umocnienia materiału przez odkształcenie,
2. kontur uderzającego ciała zmienia się w czasie
3. dla bardziej skomplikowanych niż jednoosiowych zderzeń.

Wymienione punkty pasują do ogólnego przypadku uderzenia cząstki o powierzchnię czyli wiele stopni swobody cząstki uderzającej. Mała powierzchnia kontaktu powodująca duże ciśnienie, a więc prace materiału w zakresie plastycznym i sprężystym, zjawisku utwardzenia przez odkształcenie oraz zwiększenia twardości przy dużej prędkości odkształcenia.

W przypadku erozji istotnym czynnikiem jest również liczba cząstek uderzających o powierzchnię niszczonego materiału oraz stan obciążenia wywołany równoczesnym działaniem tych cząstek np. kiedy dwie cząstki uderzają w niewielkiej odległości od siebie. Należy też zwrócić uwagę na problem kruchego oraz ciągliwego pęknięcia erodowanego materiału a także mikroskrawania powierzchni przez cząstki o ostrym kształcie. W ostatnich latach Yadav i in. [35] podjęli się opisu współcześnie używanych modeli erozyjnego niszczenia materiałów. W swojej pracy przytaczają dwie zależności oparte na różnych przypadkach skrawania cząstką o ostrym kształcie oraz jedną opartą na założeniu dużej prędkości odkształcenia i adiabatycznych przemian w materiale oraz dynamicznych efektów. Wyznaczany ubytek masy jest funkcją prędkości uderzających cząstek, gęstości materiału, ciepła właściwego materiału, temperatury topnienia oraz statycznej twardości materiału. Powyższe zmienne ważone są wykładniczo oraz przemnożone przez dopasowany współczynnik ujmujący zależności, których model nie zawiera [36]. Wyjaśnienia mechanizmów niszczenia erozyjnego można szukać również używając urządzeń badających zniszczenia wielocyklowe. W przypadku dużej liczby czynnika abrazyjnego oraz długiej ekspozycji wybrane miejsce na powierzchni narażone jest na wielokrotne uderzenia cząstek. Stanowisko badawcze używane do tego typu analiz składa się z młota uderzającego próbkę z zadaną energią oraz liczbą cykli (rys. 21).



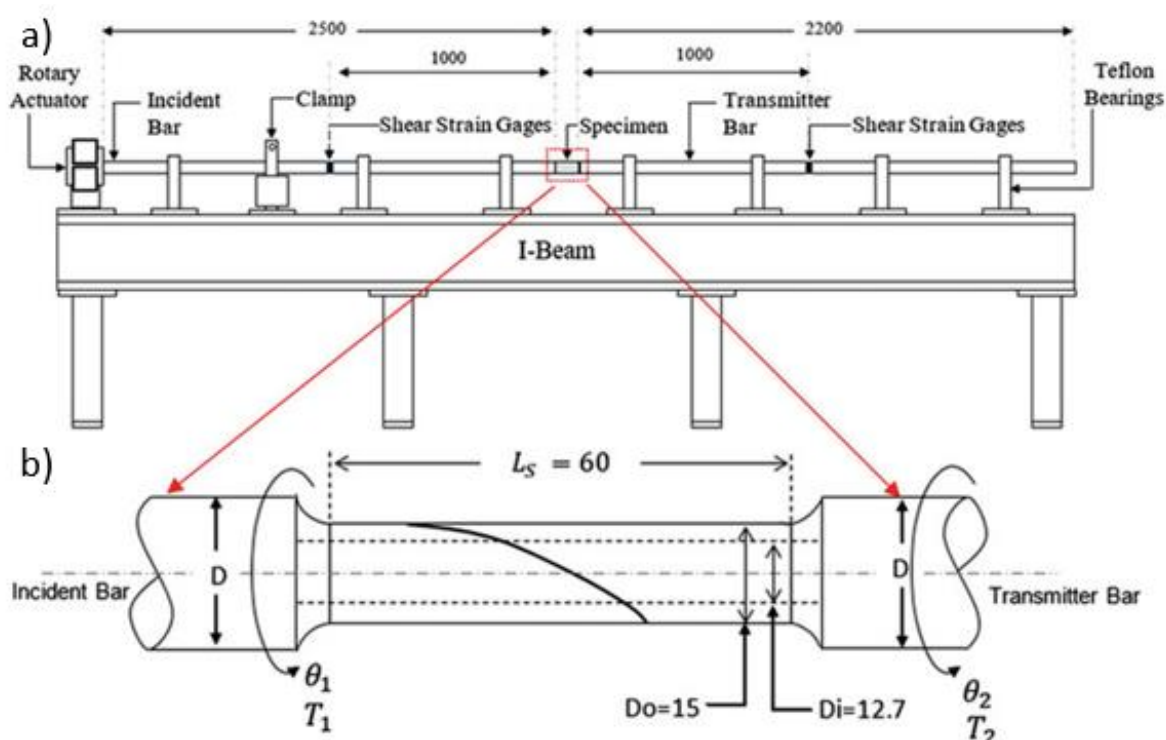
Rys. 21. Obrótowa maszyna uderowa wykorzystywana do badań erozji na Uniwersytecie w Stuttgarcie – rys. a) oraz wykres zmian różnej formy energii (energii rozproszenia, energii odkształcenia) w funkcji liczby cykli uderzeń – rys. b) [37].

Badania z użyciem tego stanowiska wykazują zmniejszenie energii zużytej na odkształcenie plastyczne wraz ze zwiększeniem liczby cykli. Wykres przedstawiony na rys. 21b pochodzi z badań, w których maksymalna prędkość młota nie przekraczała 2 m/s. O ile średnia prędkości przepływu płuczki wiertniczej nie jest tak duża, to lokalnie ze względu na zmienną geometrię może być ona nawet większa. Na przykład Li w swoich badaniach przyjął 5 m/s dla testu erozyjnego [38].

### 2.3.3 Wpływ prędkości odkształceń na zachowanie się materiału

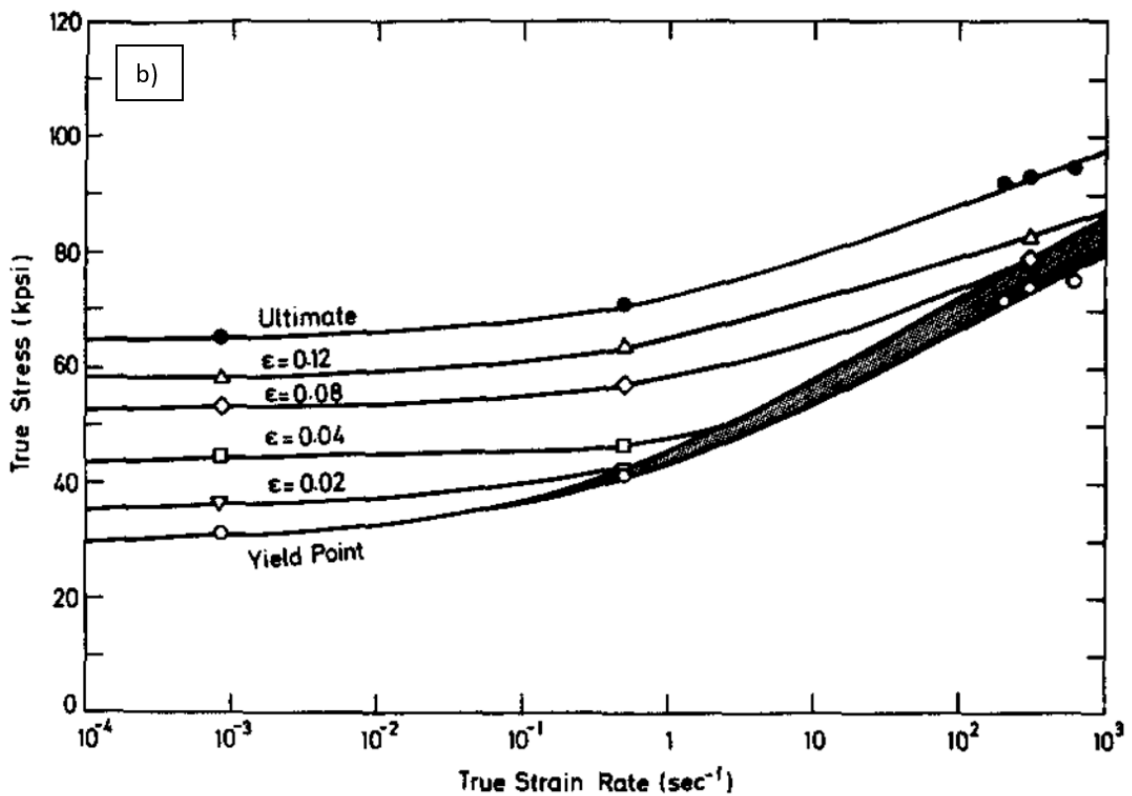
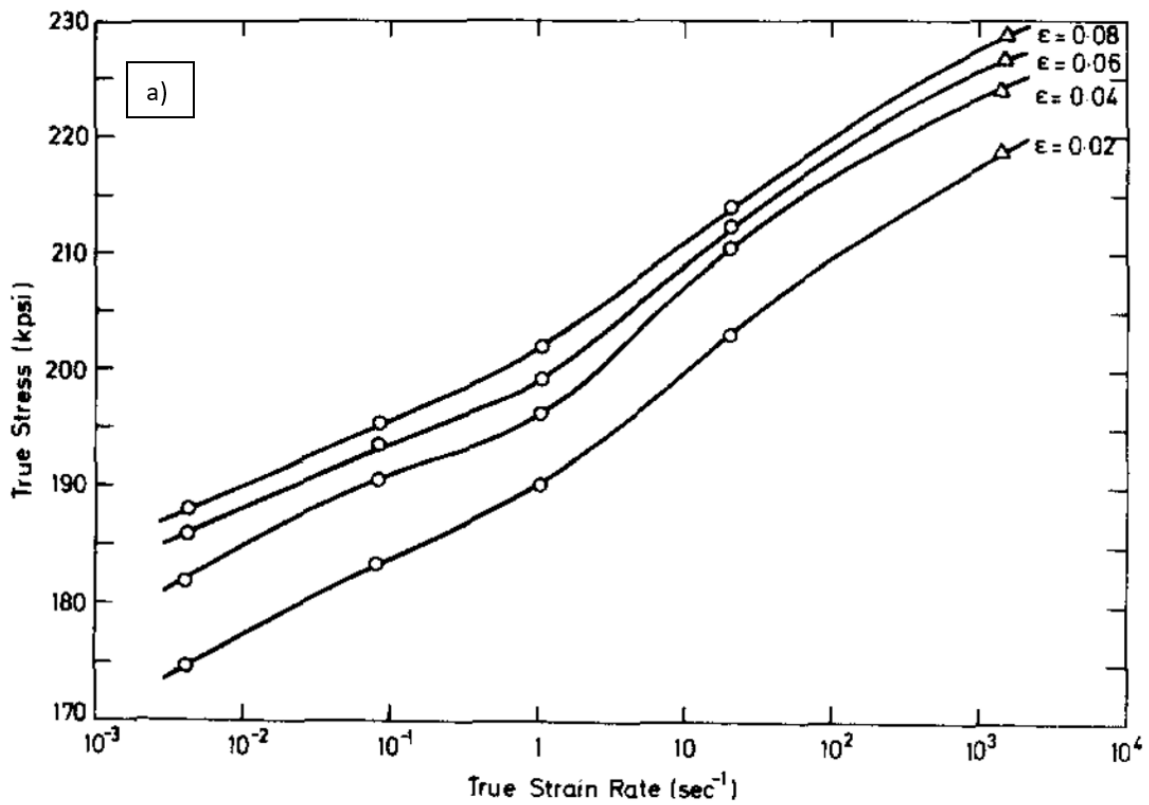
W związku z brakiem lub niewielką korelacją mechanicznych własności makroskopowych z odpornością na zużycie erozyjne cząstkami stałymi, badacze zwrócili się ku badaniu własności materiałów poddanych szybkozmiennym obciążeniom (high strain rate). Campbell w swoim artykule przeglądowym [39] na temat dynamicznej plastyczności analizuje podejście mikro i makroskopowe plastyczności. Autor przytacza badania, które udowadniają, iż nawet przy małych szybkościach odkształcenia właściwości materiału są zależne od tej szybkości [40]. Dzieląc szybkość odkształcenia na małą, średnią i wysoką wyróżnia się czasy odpowiadające jednemu cyklowi odpowiednio: 10000 s do 10 s, 10 s do 1/10 s oraz 1/10 s do 1/10000 s.

W wielu przypadkach opis materiału jako kontinuum, o parametrach niezależnych od szybkości odkształcenia, jest w przybliżeniu poprawny dla metali nawet w średnim przedziale prędkości odkształcenia. W tym wypadku używane są kryteria płynięcia materiału np Trescy i Von Misesa. W przypadku podejścia mikroskopowego pod uwagę brane są ruchy dyslokacji w strukturze krystalicznej. W warunkach dużych prędkości odkształceń powstają fale plastyczne i sprężyste o dużych amplitudach tj. większych niż statyczna granica plastyczności, jednak nie prowadzą one do zniszczenia materiału. Autor zwraca uwagę na problematykę osiągnięcia stanu naprężeń z zadaną prędkością w stanowiskach badawczych oraz o wpływie podatności „ramy” oraz przetworników stanowiska na wyniki. Zasadniczo tych wad pozbawione są stanowiska przykładowe siły skręcające „Torsional Hopkinson bar” używane do tego typu badań [41] (rys. 22).



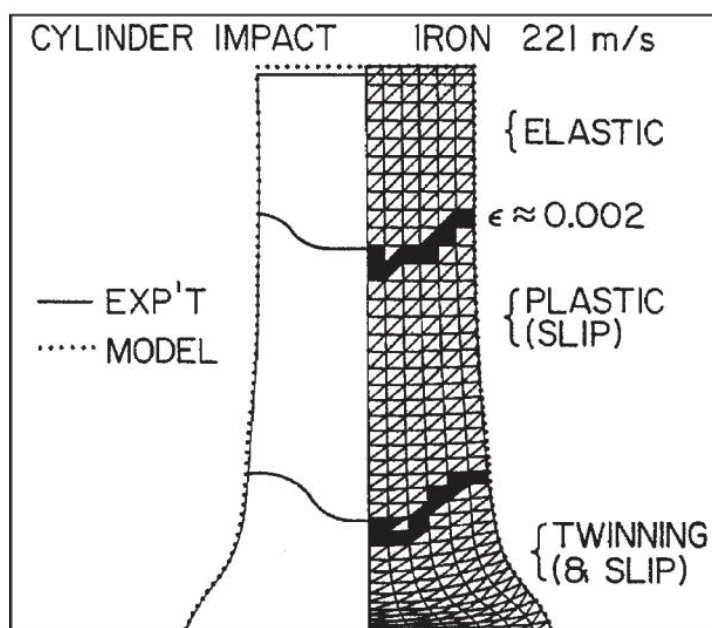
Rys. 22. Schemat stanowiska „Torsional Hopkinson bar” – rys. a) oraz próbki – rys. b) [41].

Pomiary prowadzone dla różnych materiałów wykazują dodatnią korelację pomiędzy prędkością odkształcenia a naprężeniem powodującym dany procent odkształcenia. Na rys. 22 przedstawiono zależności pomiędzy naprężeniami i prędkością odkształcania dla stopu tytanu Ti-6Al-4V (Rys. 23a) oraz dla stali średnio-węglowej (rys. 23b).



Rys. 23. Zależność odkształcenia i prędkości odkształcenia na naprężenia płynięcia dla stopu tytanu Ti-6Al-4V - rys. a) oraz stali średniowęglowej – rys. b) [39].

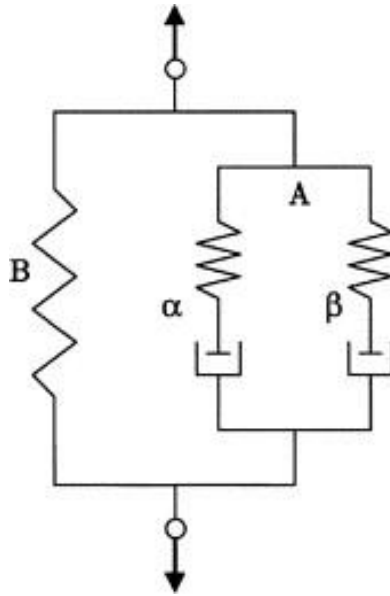
Badano również wpływ temperatury oraz wielkości ziarna na plastyczność stopów metali [42]. Współcześnie podobny przegląd napisali Armstrong i Walley [43]. Autorzy podsumowują prace w zakresie małych do dużych prędkości odkształceń. Opracowanie skupia się na opisie zjawisk ze strony mechaniki dyslokacji. Do wyżej opisanych metod dodano testy z użyciem cylindra Taylora, wahadła Charpiego oraz eksperymentów z izotropową kompresją. Pierwszy z nich to strzelanie cylindrem w przeszkodę. Nadaje się świetnie do odwzorowywania w symulacjach MES oraz weryfikacji przyjętych modeli. Rys. 23 przedstawia zmierzone i obliczone metodą MES odkształcenie na przekroju podłużnym próbki z żelaza w kształcie cylindra Taylora, odkształcanej z prędkością 221 m/s.



Rys. 24. Zmierzone i obliczone metodą MES odkształcenia próbki z żelaza odkształcanej z prędkością 221 m/s [44].

Jak wynika z rys. 24 na przekroju wzdłużnym próbki odkształcanej z dużą prędkością zauważyć można początkowe odkształcanie żelaza  $Fe_{\alpha}$  poprzez mechanizm bliźniakowania a następnie poprzez poślizg. Z kolei wahadło Charpiego to szeroko akceptowana wariacja obrotowej maszyny udarowej. Inną metodą pozwalającą określać zachowanie się materiałów podczas ich obciążeń dynamicznych jest metoda ICE (z ang. Isentropic Compression Experiments), która opiera się na kompresji próbek poprzez bardzo duże pole magnetyczne. Możliwe jest zadanie takiego pobudzenia, które nie wygeneruje fali uderzeniowej w próbkach. Badania prowadzone w Sandia National Laboratory z użyciem „maszyny Z” (generator impulsu pola magnetycznego i promieniowania X o mocy 350 terawatów) pozwalają określić równania stanu (z ang. EOS- equations of state) rządzące zachowaniem się materiałów w ujęciu cząsteczkowym w szerokim zakresie warunków [45].

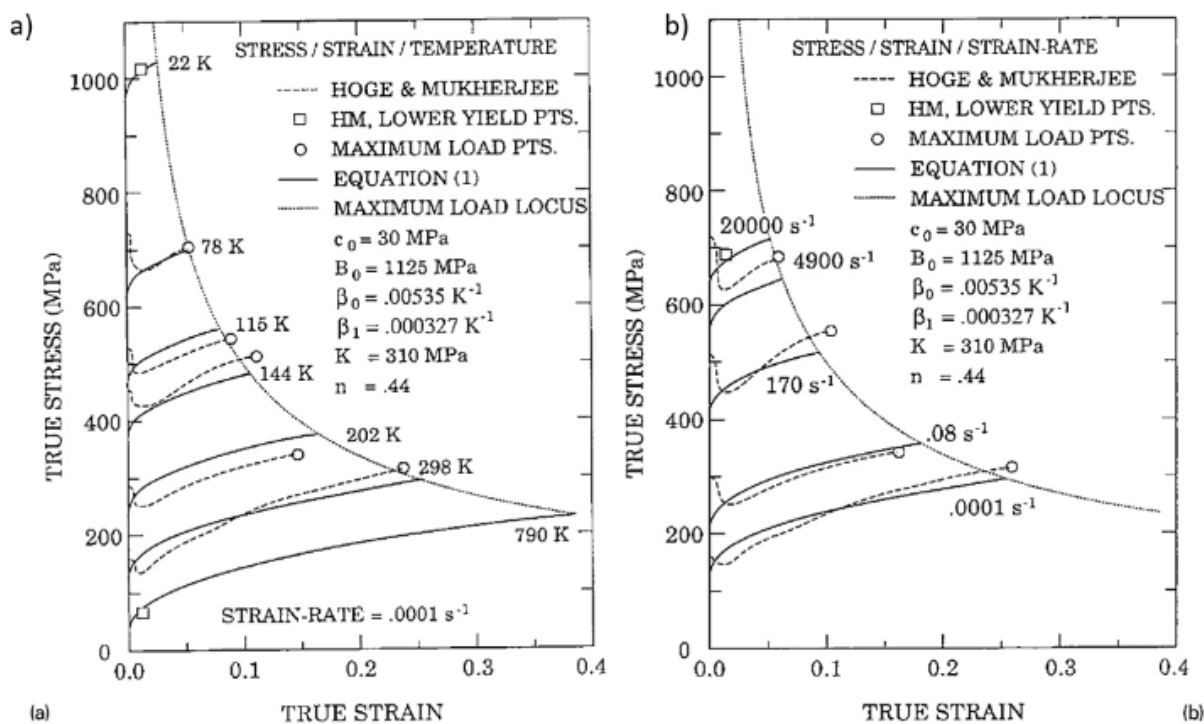
Rys. 25 przedstawia model zależności odkształcenia od obciążenia między dwoma cząstkami, gdzie wymienione współczynniki sprężyn i tłumików zależą od temperatury i prędkości odkształcenia [46].



Rys. 25. Mechaniczny model przedstawiający zachowanie się materiału pod wpływem obciążenia dynamicznego [46].

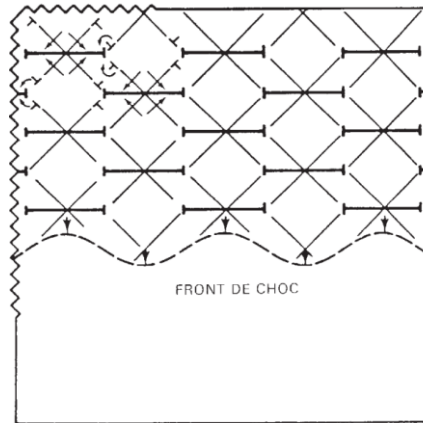
Jak wynika z przeprowadzonych badań [43], dla materiałów o strukturze sieci krystalicznej regularnie przestrzennie centrowanej (RPC) wraz ze zwiększaniem szybkości odkształcenia rośnie granica plastyczności, natomiast w przypadku materiałów o sieci krystalicznej regularnie ściennie centrowanej (RSC) umocnienie widoczne jest tylko w przedziale płynięcia materiału (np. dla miedzi). Dla sieci heksagonalnej zwartej (HZ) możliwe są oba powyższe scenariusze w zależności od rodzaju materiału. Współcześnie używa się założenia powiązania termicznego aktywowania ruchu dyslokacji z szybkością odkształcenia, co jest zgodne z intuicją – w wyższych temperaturach materiał staje się bardziej plastyczny, natomiast zwiększenie prędkości obciążenia powoduje kruche zachowanie materiału tj. tak jakby znajdował się w niższej temperaturze. W literaturze często spotykany jest skrót TASRA – thermal activation strain rate analysis [47], który jest stosowany do opisu zależności pomiędzy temperaturą i szybkością odkształcenia materiału.

Rys. 25 przedstawia porównanie wyliczonych oraz zmierzonych zależności pomiędzy naprężeniami, odkształceniami i temperaturą (rys. 26a) w zakresie od 22 K do 790 K oraz pomiędzy naprężeniami, odkształceniami i szybkością odkształcenia (rys. 26b) w zakresie od  $10 \text{ s}^{-1}$  do  $2610 \text{ s}^{-1}$ , dla polikrystalicznego tantalu. Jak wynika z rys. 26a, zwiększanie temperatury powoduje, przy tych samych naprężeniach tantalu, znacznie mniejsze jego odkształcenia. Analogicznie z rys. 26b wynika, że zmniejszanie szybkości obciążenia powoduje, że aby osiągnąć te same odkształcenie materiału wymagane są znacznie niższe naprężenia.



Rys. 26. Porównanie wyliczonych oraz zmierzonych zależności pomiędzy naprężeniami, odkształceniami i temperaturą – rys. a) oraz naprężeniami, odkształceniami i szybkością odkształcenia – rys. b) dla polikrystalicznego tantalu [43].

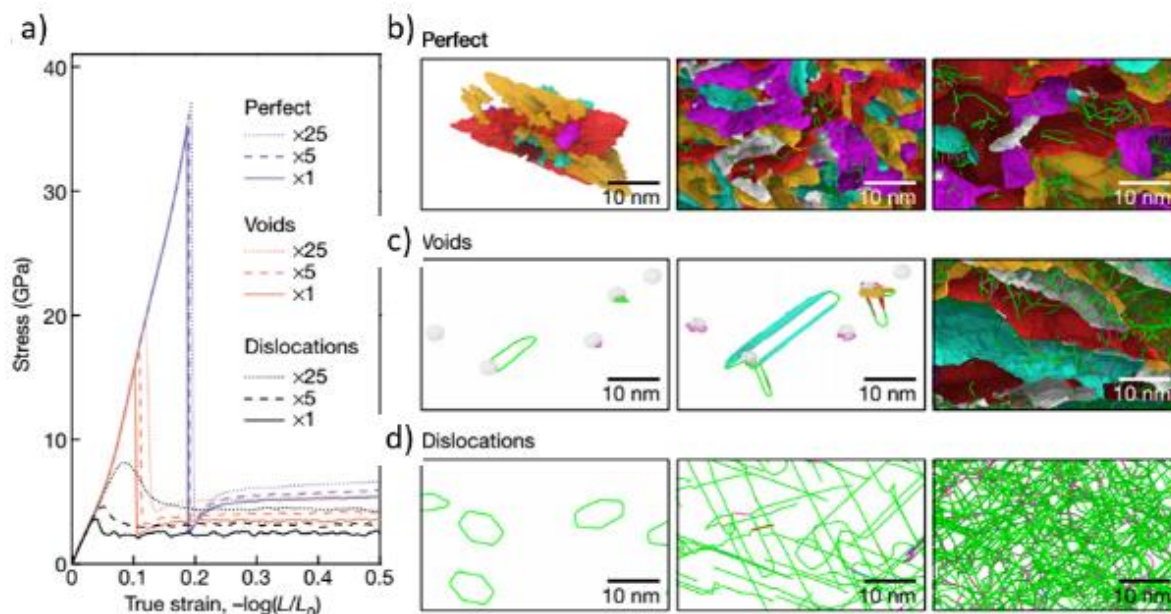
W przypadku testów z walcem uderzającym w przeszkodę (Taylor solid cylinder test) możliwe jest wyznaczenie obszarów, w których mechanizm odkształcenia to powstawanie oraz poślizg dyslokacji oraz obszarów gdzie zaszło odkształcenie materiału poprzez mechanizm bliźniakowania. Takie rozróżnienie obszarów odkształconych poprzez różne mechanizmy możliwe jest na przykład poprzez analizę profilu twardości. Testy balistyczne pokazują również zjawisko adyabatycznego ścinania (adiabatic shear banding) czyli pojawiania się skoncentrowanych sił ścinających przy równomiernym obciążeniu. Dla takich warunków odkształcania Armstrong i Walley zaproponowali tworzenie się w odkształcanym materiale dipolowej struktury dyslokacyjnej wzdłuż kierunku uderzenia, jak to przedstawiono na rys. 27.



Rys. 27. Schemat struktury dipolów dyslokacyjnych powstających wzdłuż kierunku uderzenia [44].

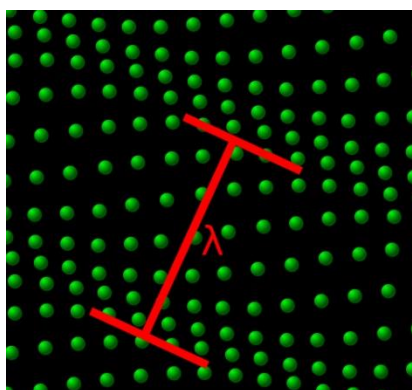
Współcześnie analizowane są mechanizmy pojawiania się powtarzalnych wzorców dyslokacji w czole fali uderzeniowej przechodzącej przez materiał, przy prędkościach odkształcenia większych niż  $10 \text{ e-4 s}^{-1}$ . Badacze dowodzą, że ruchy dyslokacji charakteryzują się również pewnym oporem, który jest mierzalny i wpływa na proces deformacji materiału. Stale zwiększające się możliwości współczesnych komputerów spowodowały jakościowy skok w możliwościach symulacji procesów fizycznych. Do niedawna niemożliwe było symulowanie zależności w strukturach krystalicznych dla każdej cząsteczki dla użytecznych skal, tj. albo symulacja odwzorowywała ultrakrótki czas albo dziesiątki-steki atomów co było zbyt małą liczbą by przełożyć wyniki na skalę makroskopową. W swojej pracy na temat szukania limitów plastyczności struktur krystalicznych Zapeda-Ruitz [48] przedstawił wyniki symulacji cząsteczkowych dla monokryształu tantalu. Badania przeprowadzone dla różnych prędkości odkształceń i różnych warunków początkowych wskazują na duży wpływ istniejących pierwotnie błędów ułożenia struktury atomowej na dynamikę zmian w kryształach. W przypadku dużej liczby pierwotnych dyslokacji naprężenia w strukturze rozładowywane są równomiernie poprzez mechanizmy rozbudowy istniejących dyslokacji, natomiast w przypadku idealnego monokryształu najpierw pojawia się zjawisko bliźniakowania, które jest związane z gwałtownym przeorientowaniem kierunku sieci krystalicznej. Autorzy wspominają również o zjawisku wzajemnego blokowania się przemieszczających się dyslokacji, co zmniejsza ich ruchliwość a w konsekwencji powoduje wzrost umocnienia odkształcanego metalu. Tę informację można powiązać ze wspomnianym wcześniej współczynnikiem tłumienia wzrostu dyslokacji. Autorzy konkludują również, że plastyczne odkształcenie w wyniku przemieszczania się dyslokacji postępuje z umiarkowaną prędkością 1-60 m/s. Tworząca się podczas uderzenia struktura dyslokacyjna ma wpływ również na generowanie się w odkształcanym materiale różnego rodzaju wad tak jak to przedstawiono na rys. 28. Jeżeli uderzenia odbywają się cyklicznie to takie powstałe wcześniej wady mogą mieć wpływ na inicjowanie pęknięć w kolejnych cyklach obciążenia.





Rys. 28. Wpływ struktury dyslokacyjnej na krzywe naprężenie-odkształcenie – rys. a) oraz symulacje generowanej pod wpływem obciążeń struktury dyslokacyjnej – rys. b), c) i d) [48].

Wspomniana wcześniej grupa modeli TASRA wynika bezpośrednio z zastosowania pojęcia Fononu czyli kolektywnego pobudzenia w uporządkowanej strukturze atomów (np. sieci krystalicznej). Pojęcie to ujmuje zjawiska kwantowe jak i ciągłe (falowe). Fonony o dużej częstotliwości odpowiadają za przewodnictwo termiczne, natomiast te o małej odpowiadają za fale mechaniczną (np. akustyczną) [49]. Należy zwrócić uwagę, że fala rozchodzi się w przedstawiony sposób w monokryształach natomiast granica między kryształami zmienia parametry propagacji (załamuje falę). Wielkość ziaren krystalicznych w metalu w porównaniu do długości fononu ma istotne znaczenie dla jego propagacji. Na rys. 29 przedstawiono schematycznie fonon o długości  $\lambda$  na tle struktury atomowej.



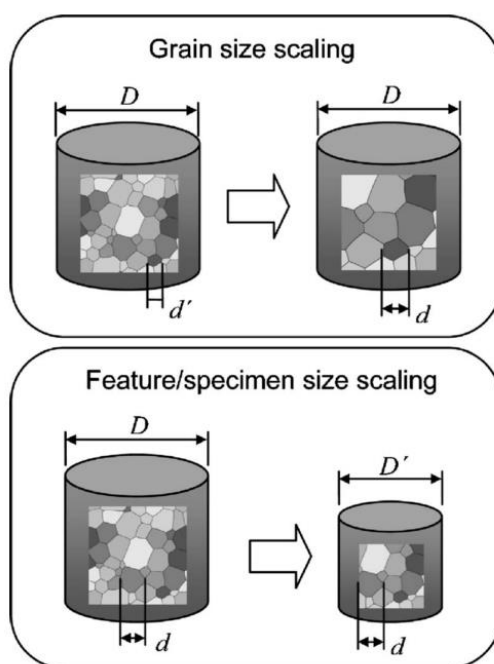
Rys. 29. Fonon o długości  $\lambda$  na tle struktury atomowej [50].

Podsumowując: współcześnie do przewidywania własności materiałów i ich reakcji na warunki pracy stosuje się technikę symulacji dynamiki cząsteczek (Molecular Dynamics Simulation) będącej cyfrową

implementacją zależności wypracowanych przez badaczy fizyki ciała stałego/skondensowanego (solid state physics/ condensed matter physics). W zastosowaniach inżynierskich używane są obliczenia MES np. w oprogramowaniu Autodyne.

### 2.3.4 Wielkość ziarna a odkształcenia

W poprzednim akapicie wspomniano o wpływie wielkości ziarna na rozchodzenie się zaburzenia w ośrodku. Do niedawna badania nad monokryształami sprowadzały się do rozważań fizyków lub specyficznych własności monokryształów krzemowych z domieszkami (półprzewodników). Dla zastosowań w budowie maszyn, wielkość ziarna co prawda wpływa na własności makroskopowe materiałów, natomiast rzadko występuje sytuacja, w której wielkość elementu jest porównywalna z wielkością ziarna w stopie. Rys. 30 przedstawia wielkość próbki i wielkość ziarna materiału, z którego wykonano próbkę. W przypadku gdy istnieje potrzeba porównywania wyników badań wpływu wielkości ziarna na zachowanie się materiału, należy albo stosować próbki o takiej samej geometrii i wielkości ziarna albo w przypadku różnej wielkości próbek i takiej samej wielkości ziarna uwzględnić efekt skali.



Rys. 30. Możliwe przypadki opisujące wielkość próbki oraz wielkość ziarna materiału [51].

Miniaturyzacja mechanizmów wprowadziła potrzebę rozgraniczenia mechanizmów odkształceń dla przypadków: monokryształu, jednego do kilku ziaren na obciążony przekrój oraz wielu ziaren. Badania w tym kierunku są o tyle istotne dla tematyki poruszanej w rozprawie, iż uderzające cząstki stałe powodują bardzo lokalne odkształcenia, które mogą oddziaływać na jedno, kilka lub wiele ziaren na raz. W przypadku cząstek stałych istnieje łatwy sposób oszacowania powierzchni oddziaływania – tj.

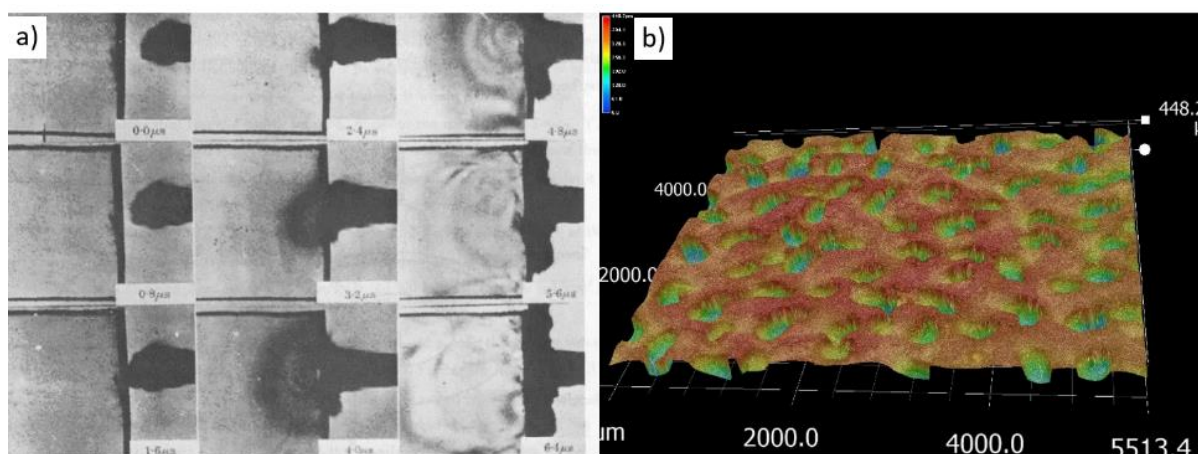
można przyjąć, że jest ona w przybliżeniu częścią powierzchni cząstki lub porównywalna z jej wielkością. W przypadku oddziaływań związanych z obciążeniami kawitacyjnymi powierzchnia oddziaływania jest o wiele trudniejsza do oszacowania. Z powodu mnogości implozji oraz zmiennej wielkości pęcherzyków kawitacyjnych, zakres powierzchni oddziaływania może być mniejszy lub większy niż ziarno w stali. Efektami stosunku wielkości elementów do wielkości ziarna oraz powierzchni obciążonej do wielkości ziarna zajmowali się Kim i in. [51]. Wprowadzili oni współczynniki pozwalające przewidzieć wpływ stosunku wielkości ziarna metalu w stosunku do wielkości przekroju próbki na zależność odkształcenia od obciążenia elementu.

Podsumowując przedstawione wyniki badań można stwierdzić, że problem opisu niszczenia erozyjnego materiałów metalowych i ich stopów nie jest sprawą zamkniętą. Dokonany przegląd literatury wskazuje na fakt występowania wielu czynników mających wpływ na przebieg degradacji materiałów spowodowany tą formą ich niszczenia. Do tych czynników zaliczają się temperatura, szybkość odkształcania, wielkość ziarna czy też struktura atomowa niszczonego materiału. Dodatkowo niszczenie spowodowane erozją może występować równolegle z innymi mechanizmami degradacji np. korozją, co może znacznie intensyfikować przebieg niszczenia materiału. W kolejnym rozdziale omówiona zostanie inna forma niszczenia materiałów konstrukcyjnych, na którą narażone są kolumny rur zapuszczane do otworów wiertniczych a mianowicie erozja kawitacyjna.

## 2.4 Zjawisko kawitacji

Kawitacja jest zjawiskiem zachodzącym w cieczach. Gwałtowna zmiana ciśnienia lub dostarczenie energii w formie wiązki laserowej lub iskry elektrycznej powoduje przemianę fazową z cieczy w gaz w ograniczonej objętości. Lokalnie odparowana ciecz tworzy pęcherzyk wypełniony parą cieczy lub gazami rozpuszczonymi w cieczy, który najpierw rośnie, a kiedy wyczerpie się jego energia – gwałtownie imploduje. Implozja może doprowadzić do wtórego powstania pęcherzyka. Jeżeli zjawisko zachodzi w pobliżu stałej przeszkody np. powierzchni, rozkład ciśnień powoduje specyficzną implozję dzielącą pęcherzyk na pół (lub tworzy się torus) i generującą bardzo szybki strumień cieczy skierowany wprost na powierzchnię ograniczającą przepływ cieczy. Ze względu na małą ściśliwość cieczy i jej dużą prędkość oddziaływanie takie można porównać do oddziaływania ciała stałego [52]. Drugim istotnym efektem spowodowanym przez zapadający się pęcherzyk kawitacyjny jest fala uderzeniowa związana z jego implozją [53]. Prędkość strumienia (jet) szacowana jest na 100-200 m/s w zależności od odległości zapadającego się pęcherzyka od płaskiej przeszkody. Generując maksymalne ciśnienie rzędu 200 MPa, taka implozja może powodować odkształcenia plastyczne materiału. Istnieją doniesienia wskazujące na zmniejszenie prędkości zapadania się pęcherzyków wraz ze zwiększeniem temperatury cieczy jednak były one prowadzone dla pojedynczego indukowanego laserowo pęcherza [54]. Natomiast fala uderzeniowa w sprzyjających warunkach tj. nakładania się fal z kilku etapów życia

pęcherzyka może generować ciśnienie powyżej 1 GPa, a więc znacznie przekraczać wytrzymałość materiału. Wśród tych liczb należy umieścić przybliżony czas oddziaływania, liczony w mikro sekundach. Należy dodać, iż wspomniane pęcherzyki występują często w dużej liczbie tworząc tzw. chmurę kawitacyjną. Rys. 31a przedstawia rozwój chmury kawitujących pęcherzyków, które generują się w strudze wody wypływającej z dyszy o średnicy 2 mm z prędkością 680 m/s i ich wpływ na rozkład naprężeń w materiale (Plexiglas), o który uderza kawitująca struga. Z kolei rys. 31b przedstawia wgłębienia (kratery kawitacyjne) powstałe na powierzchni ograniczającej kawitujący przepływ cieczy.

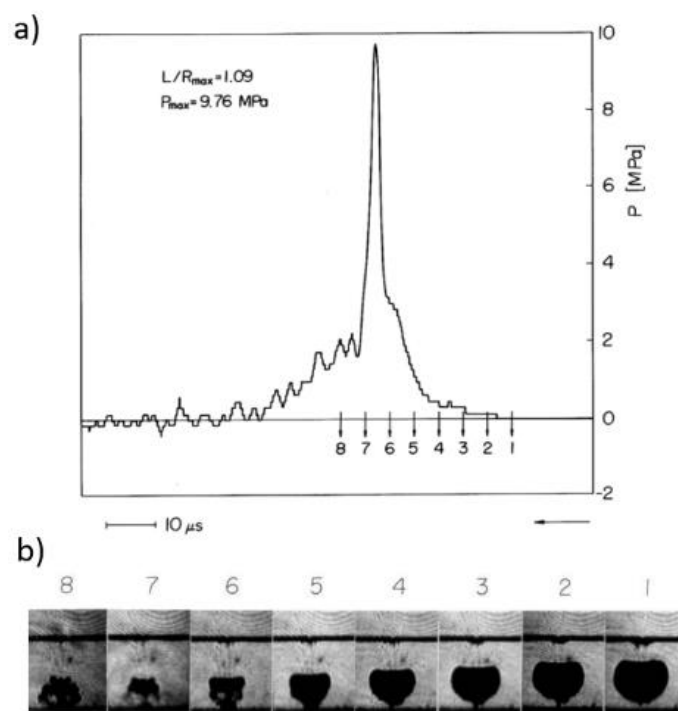


Rys. 31. Rozwój chmury kawitujących pęcherzyków zarejestrowany za pomocą szybkiej kamery – rys. a) oraz kratery kawitacyjne na powierzchni ograniczającej chmurę kawitujących pęcherzyków – rys. b) [55], opracowanie własne.

Zatem tak jak w przypadku erozji cząstkami stałymi, obciążenia kawitacyjne są wielocyklowe oraz mogą stanowić superpozycję oddziaływań wynikających z istnienia innych pęcherzyków w sąsiedztwie. Od dawna istnieje spór o przyczynę destrukcyjnej siły pęcherzyków kawitacyjnych. Wielkość obszaru obejmująca obciążenia od implodującego pęcherzyka kawitacyjnego jest porównywalna z wielkością ziarna w materiale i obejmuje obszar kilku  $\mu\text{m}^2$ . Możliwa jest również pulsacja całej chmury pęcherzyków i wtedy obszar obciążeń może wynosić do kilku  $\text{mm}^2$ . Taki duży przedział zmienności wielkości obszaru poddawanego działaniu cyklicznych obciążeń kawitacyjnych powoduje, że naprężenia generowane w niszczonej materiale mogą również zmieniać się w dużym przedziale tj. od naprężeń niższych od granicy sprężystości materiału do naprężeń znacznie przewyższających granicę plastyczności czy nawet wytrzymałości materiału. Dodatkowo implozji pęcherzyków kawitacyjnych towarzyszy lokalny wzrost temperatury, który może np. prowadzić do odpuszczania martenzytu w zahartowanych stalach bądź do starzenia stopów aluminium. Symulacje komputerowe wskazują, że w centrum implozji temperatura może dochodzić nawet do 25000 K. Ponadto kawitacji towarzyszą również jeszcze inne zjawiska fizyczne takie jak luminescencja, zjawiska elektrochemiczne czy dyfuzja

na granicy ciecz/ciało stałe. Wszystko to sprawia, że niezwykle trudno jest opisywać niszczenie materiałów spowodowane ich ekspozycją na działanie obciążeń kawitacyjnych.

Rys. 32a przedstawia zmianę ciśnienia w czasie, spowodowaną implozją pojedynczego pęcherzyka kawitacyjnego, a na rys. 32b zobrazowano zmianę jego kształtu w czasie generowania impulsu ciśnienia spowodowaną implozją pęcherzyka.



Rys. 32. Zmiana ciśnienia podczas implozji pojedynczego pęcherzyka kawitacyjnego – rys. a) oraz widok zmieniającego się w tym czasie pęcherzyka – rys. b) [56].

#### 2.4.1 Niszczenie kawitacyjne w wiertnictwie

Zjawisko kawitacji jest zjawiskiem powszechnie występującym zarówno w przyrodzie jak i technice [57]. Można je spotkać wszędzie tam gdzie ciecz poddawana jest lokalnym zmianom energii, to jest zaburzony jest któryś z trzech: objętość, ciśnienie, temperatura. Najpospolitszymi przykładami mogą być rurociągi ze zwężkami lub gwałtownie zmieniające kierunek, śruby napędowe jednostek pływających, wirniki pomp, zastawki serca. W tych miejscach powstają chmury kawitacyjne złożone z tysięcy pęcherzyków oddziałujących na powierzchnię np. wirnika [58]. W niektórych zastosowaniach kawitację wywołuje się celowo np. w kawitacyjnych homogenizatorach spożywczych [59], myjkach ultradźwiękowych czy urządzeniach do rozbijania kamieni nerkowych [60]. Warunki sprzyjające powstaniu kawitacji panują również w otworach wiertniczych. W dużym uproszczeniu jest to kilku kilometrowy rurociąg biegnący w głąb ziemi. Przez ów rurociąg przedostają się płyny złożowe oraz płuczka wiertnicza. Kolumna rur okładzinowych złożona jest z setek segmentów łączonych połączeniem gwintowym. Średnice segmentów zawierają się między pół metra a ok 10 centymetrami

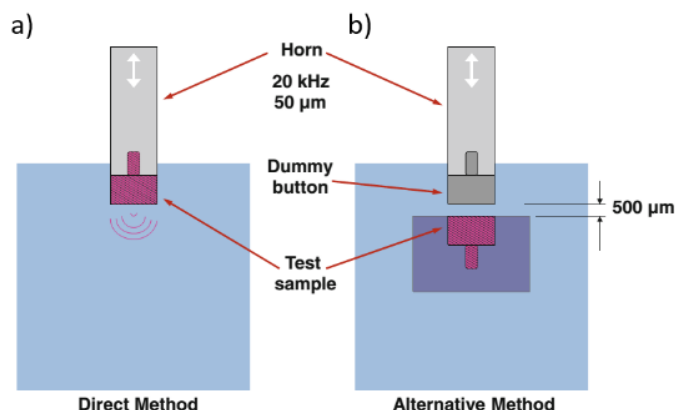
natomiast ich długość to ok 12 m [61]. W procesie hutniczym produkcji tak dużych elementów nie jest możliwe wykonanie rur, które łączą się w idealnie gładką powierzchnię. Powoduje to powstanie niewielkich progów wewnątrz i na zewnątrz rur okładzinowych [62]. Przy dużej prędkości przepływu próg taki może powodować powstanie chmury kawitacyjnej. Dodatkową okolicznością sprzyjającą powstawaniu zjawiska kawitacji w rurach okładzinowych jest intencjonalne utrzymywanie charakteru burzliwego przepływu płuczki wiertniczej. Przepływ burzliwy sprzyja powstawaniu kawitacji ze względu na nierównomierny rozkład ciśnień natomiast liczba Reynoldsa, będąca miernikiem burzliwości i laminarności, jest wykorzystywana w symulacjach numerycznych do oszacowania ryzyka jej wystąpienia [63]. Wywoływanie i utrzymywanie burzliwego przepływu cieczy wiertniczych zapewnia skuteczne unoszenie zwiercin oraz innych niepożądanych elementów z otworu w związku z czym jest nieuniknione. Ponadto płyny złożowe poza wodą i cząstkami stałymi mogą zawierać węglowodory oraz inne związki chemiczne. Na przestrzeni kolumny rur występują zmieniające się warunki fizyczne tj.: w miarę zwiększania głębokości rośnie temperatura oraz ciśnienie. Wspomniane węglowodory mogą przechodzić ze stanu ciekłego do gazowego na różnych głębokościach. W cieczy, która znajduje się w warunkach zbliżonych do punktu potrójnego potrzeba stosunkowo niewiele energii aby to przejście nastąpiło. Stąd w danym otworze mogą występować interwały głębokości, na których ryzyko wystąpienia kawitacji jest zwiększone. W szczególności nieco poniżej punktu, w którym odparowałyby w warunkach statycznych. Istotnym czynnikiem wpływającym na powstawanie pęcherzyków kawitacyjnych są tak zwane zarodki kawitacji czyli zanieczyszczenia cieczy. Ze względów hydrodynamicznych granica między cząstką stałą a cieczą stanowi słaby punkt, który podczas „rozciągania” cieczy podda się jako pierwszy i w tym miejscu utworzy się pęcherzyk kawitacyjny. W niektórych przypadkach podczas ponownego narastania pęcherzyka, po jego wcześniejszej implozji, cząstka stała jest wyrzucana przez pęcherzyk ze znaczną prędkością [63], [64].

#### 2.4.2 Metody badania odporności kawitacyjnej materiałów

W niniejszym rozdziale zostaną w skrócie przedstawione metody, które wykorzystywane są do wytworzenia kawitacji w kontrolowany i powtarzalny sposób [65]. Najpierw omówione zostaną metody wytwarzania chmury kawitacyjnej.

Pierwszą metodą jest metoda ultradźwiękowa (magnetostrykcyjna). W tej metodzie walec umieszczony w cieczy drga z częstotliwością 20 kHz lub większą powodując powstanie naprzemiennych obszarów wysokiego i niskiego ciśnienia w cieczy bezpośrednio pod walcem. Podczas ruchu walca w górę następuje gwałtowny spadek ciśnienia i rozerwanie cieczy, czyli wytworzenie pęcherzyków kawitacyjnych. Z kolei podczas ruchu walca w dół ciśnienie w cieczy pod walcem gwałtownie wzrasta powodując zapadanie się wcześniej utworzonych pęcherzyków, a w konsekwencji kawitację. W podstawowej formie próbkami są wymienne końcówki walca. W przypadku kiedy

materiał nie nadaje się na wykonanie końcówki, stosowana jest metoda przeciw-próbki, w której badany element znajduje się w odległości ok 500 μm od drgającego walca. Walec nazywany jest sonotrodą gdyż posiada specjalny kształt zwiększający amplitudę drgań na jego końcu. Wytyczne co do metody zebrane są w normie ASTM G32 [66]. W przypadku tej metody jak i innych własnością mierzoną jest ubytek masy próbki spowodowany działaniem obciążeń kawitacyjnych w funkcji czasu ekspozycji. Rys. 33 przedstawia schemat stanowiska magnetostrykcyjnego z drgającą próbką oraz przeciwpróbką.



Rys. 33. Schemat stanowiska magnetostrykcyjnego z drgającą próbką – rys. a) oraz przeciwpróbką – rys. b) [65].

Drugą stosowaną metodą jest metoda kawitującej strugi. W metodzie tej skoncentrowany strumień cieczy porusza się z dużą prędkością. Za pomocą kompresora oraz zaworu i dyszy wytwarzana jest struga cieczy, która powoduje powstanie chmury kawitacyjnej za swoim czołem. Należy nadmienić iż wspomniana skoncentrowana struga cieczy jest o wiele większa niż pojedyncze mikrostrugi związane z zapadaniem się pęcherzyków kawitacyjnych. Badana próbka umieszczona jest naprzeciw dyszy. Konfiguracja opisana w normie ASTM G-134 przewiduje średnicę dyszy 0,4 mm. Metoda ta pozwala na dobrą kontrolę liczby kawitacyjnej zdefiniowanej jako :

$$\sigma = \frac{p_r - p_v}{0,5\rho v^2} \quad (16)$$

gdzie

$\sigma$  = liczba kawitacyjna,

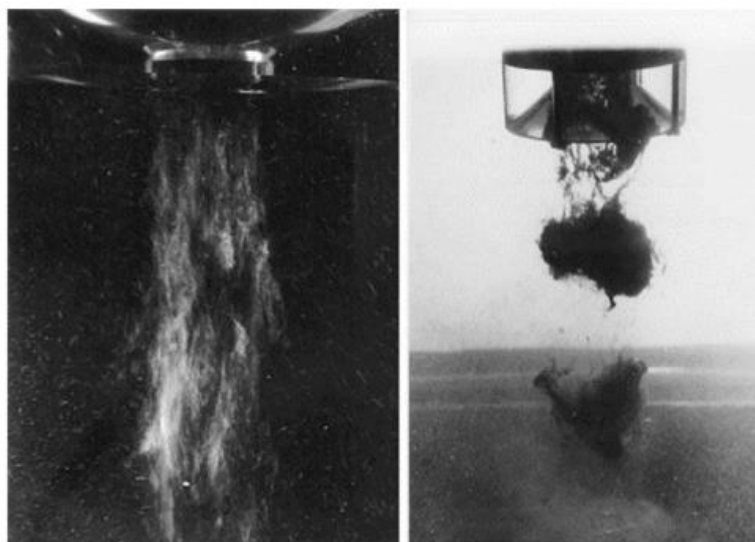
$p_r$  = ciśnienie referencyjne np. 1 atm na powierzchni ziemi,

$p_v$  = prężność par danej cieczy,

$\rho$  = gęstość cieczy,

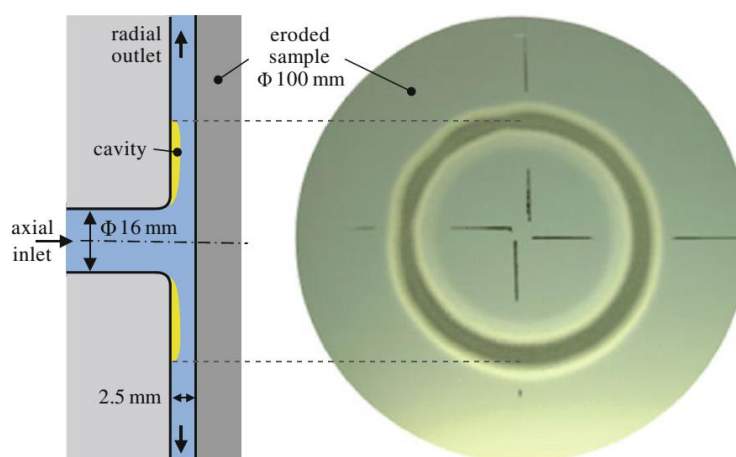
$v$  = prędkość cieczy.

Liczba kawitacyjna jest wielkością szacującą ryzyko wystąpienia kawitacji w danych warunkach. Czym mniejsza liczba kawitacyjna tym łatwiej będą powstawać pęcherzyki kawitacyjne. W systemie z dyszą można kontrolować ciśnienie w celi, w której znajduje się próbka oraz prędkość cieczy pośrednio poprzez regulację ciśnienia sprężania cieczy oraz wielkości dyszy. Co łatwo zauważyć reszta parametrów zależy od zastosowanej cieczy. Rys. 34 przedstawia kawitującą strugę cieczy wygenerowaną na opisywanym stanowisku.



Rys. 34. Widok strugi kawitacyjnej [65].

Trzecią metodą jest metoda tunelu kawitacyjnego. W stanowiskach badawczych tego typu strumień dopływający kierowany jest do radialnego odpływu. Chmura kawitacyjna pojawia się w obszarze spadku ciśnienia zaraz za krawędzią dopływu. W tym wypadku również można z łatwością kontrolować liczbę kawitacyjną. Jest to rozwinięcie przepływowej metody zwężki (rys. 35).

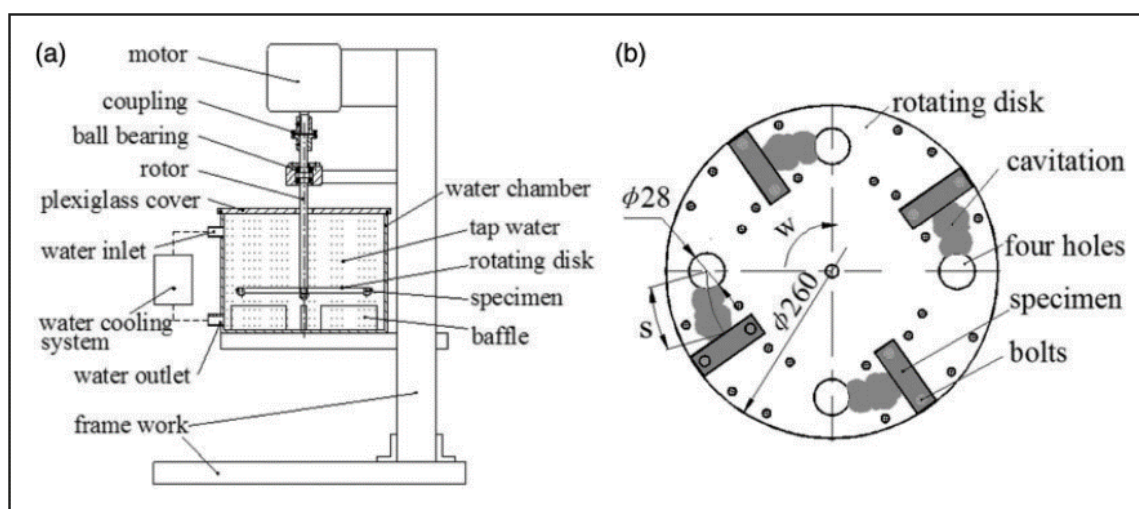


Rys. 35. Przekrój tunelu kawitacyjnego oraz przykładowa próbka poddana badaniu [65].



Czwartą metodą jest metoda wirującej tarczy. Polega ona na zamontowaniu próbek na tarczy obracającej się w zbiorniku, przez który przepływa ciecz (rys. 35). Metoda ta daje dobre przybliżenie warunków panujących podczas pracy wirników pomp oraz śrub okrętowych. Pozwala również kontrolować liczbę kawitacyjną, choć nie tak dokładnie jak w poprzednich przypadkach ze względu na to, że prędkość przepływu cieczy wokół przeszkody jest złożeniem ruchu prędkości liniowej próbki oraz prędkości przepływu cieczy przez stanowisko. Ciecz ta, ze względu na lepkość wiruje nieznacznie wraz z tarczą. Określenie ciśnienia w sąsiedztwie próbki też nie jest określone prostą zależnością.

Obok metod wytwarzania chmury kawitacyjnej badacze zgłębiali dynamikę pojedynczego pęcherzyka kawitacyjnego. W tym wypadku dominowały metody wytwarzania pojedynczego pęcherzyka wiązką lasera zogniskowanej w punkcie wewnątrz cieczy, bądź też za pomocą iskry elektrycznej. Badacze podejmowali również próby opisu matematycznego tej dynamiki [53], [63], [67], [68]. Zjawisko kawitacji jest problematyczne w kontekście symulacji numerycznych ze względu na wieloskalowość. Aby dokładnie odwzorować zjawisko w modelu należałoby wziąć pod uwagę zarówno skalę obciążeń kawitacyjnych i procesy zachodzące na granicy cieczy i gazu np. napięcie powierzchniowe, pęcherzyki od wielkości nanometrów do mm, a także zachowanie całej chmury kawitacyjnej, której rozmiary mogą wahać się od kilku mm do nawet kilku metrów. Problematyczna jest również skala czasu gdzie czas ekspozycji materiałów na działanie kawitacji może być liczony w latach podczas gdy obciążenie kawitacyjne od pojedynczego implodującego pęcherzyka trwa kilka mikrosekund [69]–[72].

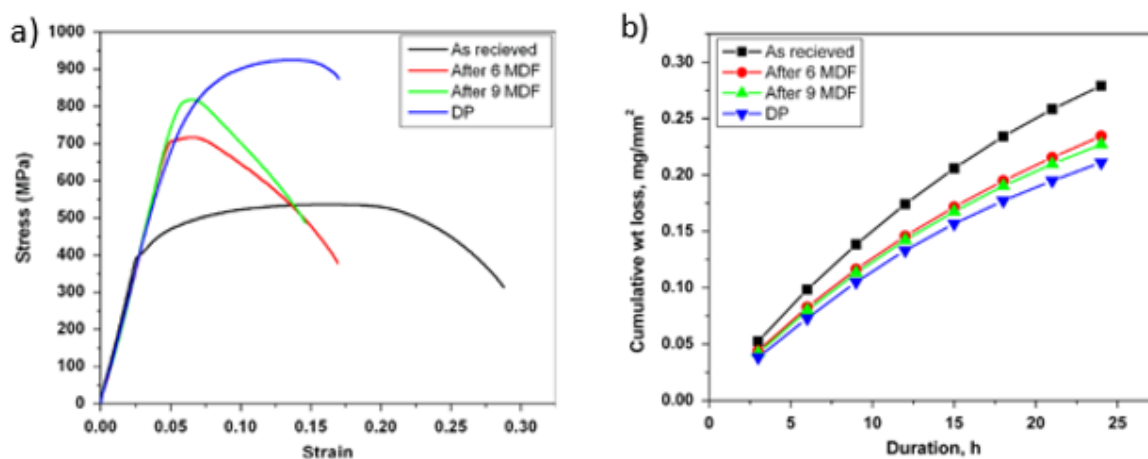


Rys. 36. Schemat komory z wirującą tarczą: przekrój stanowiska - rys. a), rzut z góry wirującej tarczy - rys. b) [73].

#### 2.4.3 Wyniki badań kawitacyjnych stali P110/HSLA

Stal P110 nie doczekała się wielu badań kawitacyjnych. Jednak już szersza grupa stali HSLA była poddawana podobnym badaniom. Agarwal i in. [74] poddali stal HSLA erozji kawitacyjnej oraz erozji cząstkami stałymi. Badano próbki tego samego stopu, który poddany był kuciu na gorąco (540 °C) w

każdej osi, oraz po każdej fazie kucia chłodzony wodą. Badano próbki po 6 i 9 fazach kucia (6MDF, 9MDF – 6x multi dimensional forging 9x multi dimensional forging). W ramach jednego wariantu obróbki termicznej próbka była poddana hartowaniu z temperatury między temperaturą  $A_1$  i  $A_3$  (inter critical annealing) tak, że powstała struktura składała się z martenzytu i ferrytu (DP-dual phase). Jakkolwiek stal, o której mowa w stanie dostawy była stalą perlityczno-ferrytyczną (podczas gdy stal P110 stosowana na rury stosowane w przemyśle wiertniczym ma strukturę sorbityczną). Autorzy przedstawili interesujące porównanie krzywych rozciągania dla próbek oraz wyników testów erozyjnych. Zgodnie z oczekiwaniami struktura martenzytyczno-ferrytyczna wykazywała lepszą odporność erozyjną spowodowaną przez cząstki stałe i niszczenie kawitacyjne niż struktura ferrytyczno-perlityczna. Zaobserwowano również utwardzenie powierzchni związane z erozją. Badania kawitacyjne prowadzono metodą ultradźwiękową, w wodzie destylowanej o temperaturze  $25 \pm 2$  °C.

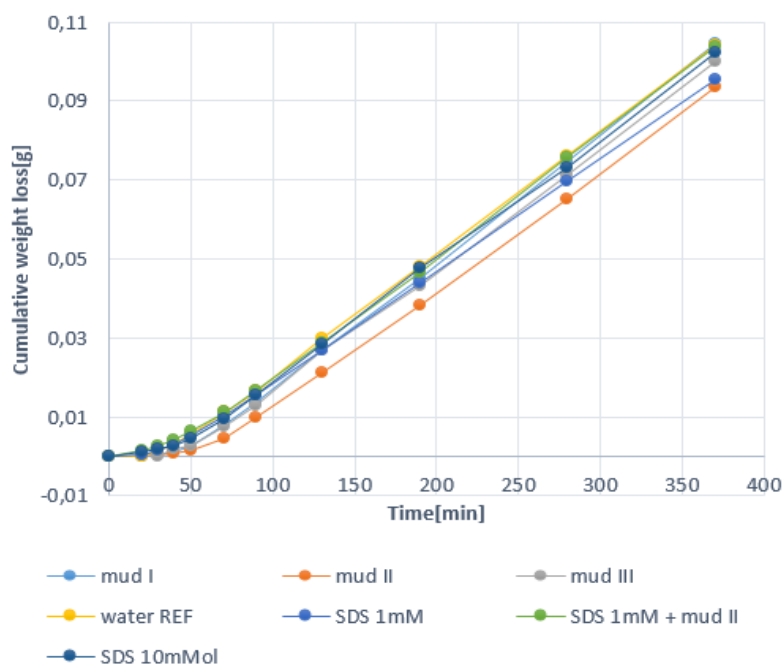


Rys. 37. Krzywe rozciągania oraz – rys. a) oraz skumulowany ubytek masy w czasie testu kawitacyjnego – rys. b) dla stali P110 [74].

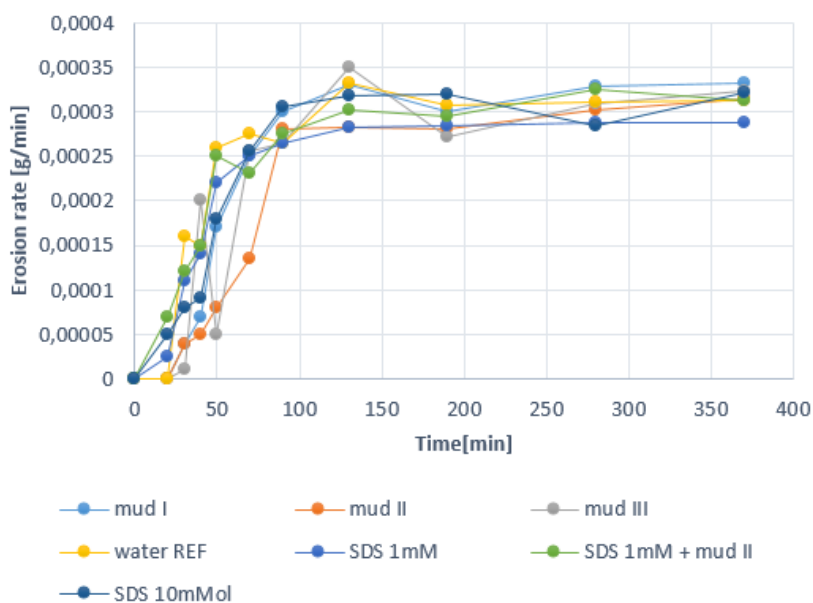
Z kolei w pracy [75] badano kawitacyjne niszczenie stali P110 w różnych płuczkach wiertniczych zawierających środki chemiczne spowalniające korozję. Analizowane były krzywe ubytku masy próbek niszczonych metodą ultradźwiękową z drgającą z częstotliwością 24 kHz końcówką. Należy nadmienić iż jest to jedno z niewielu badań mających na celu ocenę odporności kawitacyjnej, w którym wykorzystano inną ciecz niż destylowana woda. Do badań przebiegu kawitacyjnego niszczenia autorzy wykorzystywali płuczki o składach chemicznych przedstawionych w tabeli 1. SDS – (Siarczan dodecylu sodu) jest inhibitorem korozji a Bentonit OCMA stabilizuje otwór wiertniczy i wraz z polimerem Antisol 30000 (karboksymetyloceluloza) zapewnia tiksotropowe właściwości płuczki przy jej ścinaniu, co gwarantuje unoszenie zwiercin na powierzchnię odwiertu. Bentonit i Antisol FL 3000 zwiększają lepkość płuczki. rys. 38 i rys. 39 przedstawiają skumulowany ubytek masy oraz prędkość ubytku masy w funkcji czasu trwania eksperymentu.

Tabela 2. Składy chemiczne płuczek użytych w badaniach kawitacyjnych [75]

	MUD I	MUD II	MUD III	SDS 1mM	SDS 10 mM	SDS 1mM +MUD II
Woda destylowana [ml]	700	700	700	700	700	700
Bentonite OCMA [g]	7	7	14	0	0	7
Antisoc FL 3000 [g]	0,7	1,4	0,7	0	0	1,4
SDS [g]	0	0	0	0,3	3	0,3



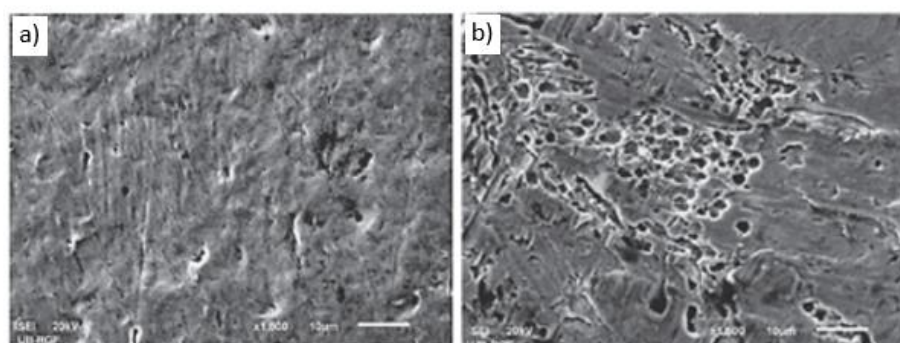
Rys. 38. Zmiany skumulowanego ubytku masy stali P110 w czasie testu kawitacyjnego prowadzonego dla różnych płuczek używanych przy wykonywaniu otworów wydobywczych ropy i gazu [75].



Rys. 39. Zmiany prędkości erozji kawitacyjnej stali P110 w czasie testu kawitacyjnego prowadzonego dla różnych płuczek [75].

Autorzy pracy konkludują, że stosowanie dodatków powierzchniowo czynnych poniżej stężenia CMC (krytycznego stężenia micelnego), oraz dodatków silnie zwiększających lepkość, takich jak Antisol 30000, jest korzystne w przypadku erozji kawitacyjnej. Natomiast przeciwnie, dodatek bentonitu i wysokie stężenie środka powierzchniowo czynnego zwiększa szybkość erozji kawitacyjnej. Ponadto w środowisku korozyjnym dłuższy okres inkubacji osiągnięty z polimerem o wysokiej lepkości może opóźnić procesy korozji, zwłaszcza w przypadku rur osłonowych powlekanych. Z drugiej strony niskie stężenie SDS może być bardziej korzystne w zastosowaniach, w których największe niebezpieczeństwo wynika z erozji kawitacyjnej ze względu na niską średnią ustabilizowaną szybkość erozji. Jak wskazują wyżej opisane badania dynamika chmury kawitacyjnej oraz poszczególnych pęcherzyków kawitacyjnych zależy w dużym stopniu od parametrów cieczy tj. jej lepkości.

Z kolei w pracy [76] autorzy skupili się na morfologii powstałych wżerów powstałych w wyniku obciążeń kawitacyjnych na powierzchni stali o strukturze sorbitycznej. Autorzy pracy analizowali zdjęcia uzyskane za pomocą mikroskopu skaningowego erodowanej powierzchni stali w różnych stadiach jej niszczenia. Rys. 40 przedstawia obrazy erodowanej przez obciążenia kawitacyjne powierzchni po 90 min i 240 min testu kawitacyjnego. Jak wynika z przeprowadzonych badań, w początkowym stadium niszczenia tworzą się na powierzchni stali najpierw pojedyncze kraterki, które następnie w miarę postępującego czasu oddziaływania obciążeń łączą się w większe skupiska doprowadzając do powstania dużo większych wżerów kawitacyjnych. Jak wynika z przeprowadzonych badań prędkość niszczenia materiału nie jest stała i zmienia się w poszczególnych okresach erozji kawitacyjnej.



Rys. 40. Widok kraterów kawitacyjnych na powierzchni stali o strukturze sorbitycznej powstałych w ciągu 90 min działania obciążeń kawitacyjnych – rys. a) oraz wżerów kawitacyjnych ujawnionych po 240 min testu kawitacyjnego – rys. b) [76].

Podsumowując przedstawione wyniki badań można stwierdzić, że odporność kawitacyjna materiałów konstrukcyjnych daje się tylko w ograniczonym stopniu powiązać z takimi parametrami jak twardość,

wytrzymałość na rozciąganie czy granica plastyczności. Odporność tę można ocenić na podstawie testów erozyjnych przeprowadzonych w rzeczywistych warunkach działania konstrukcji lub w warunkach laboratoryjnych. Podstawą oceny są przeważnie testy laboratoryjne, polegające na obserwacji i porównaniu zniszczeń próbek materiałów podczas występowania kawitacji o stałym natężeniu. Odporność kawitacyjną tworzyw konstrukcyjnych wyznacza się na specjalnie do tego celu przystosowanych stanowiskach laboratoryjnych, różniących się często nie tylko parametrami konstrukcyjnymi i eksploatacyjnymi, ale również sposobem wywoływania zjawiska, jego cechami strukturalnymi (rodzaje kawitacji) i dynamicznymi (intensywność oddziaływania na erodowaną powierzchnię).

Istnieje też pewna analogia pomiędzy niszczeniem kawitacyjnym i niszczeniem erozyjnym cząstkami stałymi a mianowicie wielkocyklowość, a także impulsowy oraz rozproszony charakter oddziaływania. Wykazano także, że warunki fizyczne panujące w otworach wiertniczych mogą wpływać na zwiększenie ryzyka wystąpienia erozji kawitacyjnej.

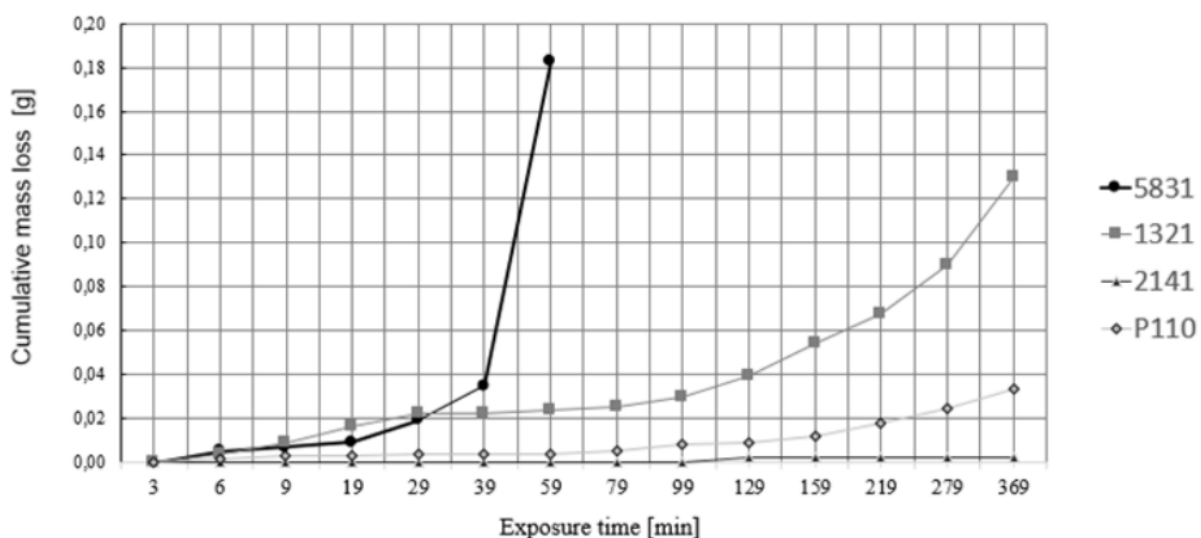
## 2.5 Ochrona rur okładzinowych przed różnymi formami degradacji

W świetle niesprzyjających warunków eksploatacyjnych rur okładzinowych wypracowano metody ich ochrony. Niestety posiadają one szereg wad. W niniejszej części rozprawy przedstawiono po krótko wybrane metody ochrony rur wiertniczych przed środowiskiem występującym w odwiertach, dzielące się na trzy grupy: ochrona metodami inżynierii powierzchni, ochrona inhibitorami korozji dodawanymi do płuczek oraz ochrona katodowa.

### 2.5.1 Metody inżynierii powierzchni i dobór materiałów na rury

Jedną z metod inżynierii powierzchni stosowaną w celu ochrony rur przed ich szybkim zużyciem jest metoda nakładania powłok ochronnych. Jako materiał na powłoki ochronne wykorzystywane są różne materiały: polimerowe, metalowe i ceramiczne. Ochrona rur okładzinowych i płuczkowych za pomocą powłok epoksydowych stosowana była od lat 50-tych XX wieku. Przez ten czas powłoki ochronne przeszły ewolucję od powłok epoksydowo fenolowych nakładanych metodą natryskową, przez powłoki ceramiczne wytwarzane metodami spiekania proszków wracając w końcu do powłok płynnych epoksydowych, które charakteryzują się zwiększoną odpornością na ścieranie oraz wyższą temperaturą pracy. Niezależnie od składu żywicy oraz dodatków są one podatne na podwyższoną temperaturę i ulegają zeszkleniu w przedziale temperatur 200-280 °C [77]. Ponadto mimo zwiększonej odporności na zużycie ściernie, w wypadku gdy powłoka zostanie lokalnie zniszczona, korozja w tym miejscu postępuje w bardzo szybkim tempie. Problematyczna jest również ochrona połączeń gwintowych segmentów kolumny.

W odosobnionych przypadkach w tak zwanych odwiertach HP/HT (high temperature/high pressure) stosowane jest orurowanie ze stali duplex lub innych stopów o wysokiej wytrzymałości oraz odporności na korozję. Niestety takie rozwiązanie podnosi kilkukrotnie koszt uzbrojenia odwiertu. Wobec powyższego obok powłok polimerowych stosowane są rury platerowane (ciad pipes) złożone ze stali niskostopowych wysokiej wytrzymałości oraz platerowanej powłoki wykonanej ze stali austenitycznych odpornych na korozję [78], [79]. Samą stal P110 poddaje się również chromowaniu dyfuzyjnemu w celu podniesienia odporności na korozję oraz zwiększeniu odporności na ścieranie. Przeprowadzone badania porównawcze, potwierdziły laboratoryjnie poprawę tych parametrów [10], [80], [81]. Na przykład w pracy [82] badano odporność kawitacyjną trzech rodzajów powłok, komercyjnie sprzedawanych przez firmę Belzona, nałożonych na stal P110 i porównywano przebieg niszczenia takich próbek z próbką referencyjną bez żadnej powłoki. Badania wykonano na stanowisku magnetostrycyjnym a ciecz robocza miała skład zbliżony do składu płuczki stosowanej podczas wykonywania odwiertu. Rys. 41 przedstawia skumulowane ubytki masy uzyskane w trakcie przeprowadzonego eksperymentu. Jak wynika z rys. 41 powłoka o handlowym oznaczeniu 2141 (producent nie podaje składu powłoki) wykazała się znacznie lepszą odpornością na działanie obciążeń kawitacyjnych niż stal P110.



Rys. 41. Przebiegi kawitacyjnego niszczenia stali P110 oraz tej samej stali z nałożonymi powłokami firmy Belzona [82].

## 2.5.2 Ochrona Inhibitorami korozji

W odwiertach, w których występują duże ilości dwutlenku węgla lub kwasu siarkawego stosuje się chemiczne metody ochrony orurowania. Inhibitory korozji można podzielić ze względu na ich sposób działania:

Inhibitory tworzące warstwę ochronną: Ta grupa związków organicznych o właściwościach adsorpcyjnych tworzy warstwę na granicy metalu i cieczy nie dopuszczając do reakcji metalu ze środowiskiem. Związki takie posiadają grupy hydrofobowe oraz hydrofilowe dzięki czemu samoczynnie dążą do granicy cieczy i ochranianego stopu. Przykładem może być karboksymetyloceluloza (CMC). W przypadku dostatecznego stężenia, takie inhibitory mogą zablokować całkowicie postęp korozji, w innych wypadkach spowalniają go znacząco. Używane są też związki, które powodują pasywację metalu: są to związki chromu i fosforu.

Inhibitory neutralizujące środowisko: aminy i amony, które redukują stężenie kationów wodoru. Ze względu na ilość wymaganą do neutralizowania całego środowiska odwiertu są niepraktyczne i rzadko stosowane. O ile ochrona tego typu jest możliwa podczas wiercenia, to w czasie eksploatacji płyny złożowe nieustannie wpływają do odwiertu wynosząc dodatki chemiczne na powierzchnię [83], [84].

### 2.5.3 Ochrona katodowa

Metoda ta polega na umieszczeniu stratnej katody połączonej elektrycznie z chronionym elementem. Katoda powinna mieć większą elektroujemność niż chroniony metal. W przypadku długich rurociągów używane są aktywne systemy ochrony katodowej, to znaczy takie, które korzystają ze źródła prądowego aby wytworzyć korzystną różnicę potencjałów między orurowaniem a środowiskiem (np. glebą). W przypadku odwiertów problematyczne jest oszacowanie przewodności gleby na dużym przedziale głębokości. Wiadomo, że prąd płynie wprost proporcjonalnie do przewodności danej ścieżki, jeśli na jakiejś głębokości znajdzie się słabo przewodząca bariera, dopływ jonów może być zbyt mały by nie dochodziło do korozji. Stąd stosuje się skomplikowane metody modelowania aby dobrać natężenie prądu tak, by wspomniana sytuacja nie miała miejsca. W przybliżeniu przyjmuje się, że potrzeba ok 1 A na każde 300 m głębokości. Praktycy zwracają uwagę na korzyści płynące z używania powlekanego orurowania oraz pozostawiania jak najkrótszych odcinków niecementowanych (open hole) gdyż wtedy wymagania prądowe znacząco spadają [85].

Ochrona korozyjna mimo swoich niewątpliwych zalet nie zawsze jest skuteczna, lub skuteczna w krótkim okresie. Ze względów ekonomicznych często używa się orurowania bez powłok, wystawionych na niszczące działanie środowiska odwiertu. W związku z powyższym, istotnym pozostaje oszacowanie wpływu poszczególnych czynników na popularną w zastosowaniach w przemyśle wiertniczym wysokowytrzymałą stal P110.

### 3 Teza pracy

Dokonany przegląd literatury nie pozwolił jednoznacznie stwierdzić jak będzie się zachowywała stal P110 w warunkach samych obciążeń kawitacyjnych (w środowisku wody destylowanej) oraz nie pozwolił określić jak parametry środowiskowe (temperatura) będą wpływały na jednoczesne oddziaływanie obciążeń mechanicznych (kawitacja) i korozyjnych (sól plus zwierciny) dlatego podjęto się tego tematu. Analiza doniesień literaturowych związanych ze środowiskową degradacją rur okładzinowych pozwoliła na sformułowanie następującej tezy pracy:

**Oddziaływanie obciążeń mechanicznych, wynikających ze zjawiska kawitacji, oraz ze zwiercin obecnych w cieczy roboczej, ma wpływ na gęstość dyslokacji generowanych w warstwie wierzchniej stali P110 i na ich mobilność, co skutkuje różnymi mechanizmami degradacji stali. Dodatkowo mechanizmy degradacji zależą również od agresywności korozyjnej i temperatury cieczy roboczej, w której te zjawiska zachodzą.**

### 4 Cele pracy i program badań

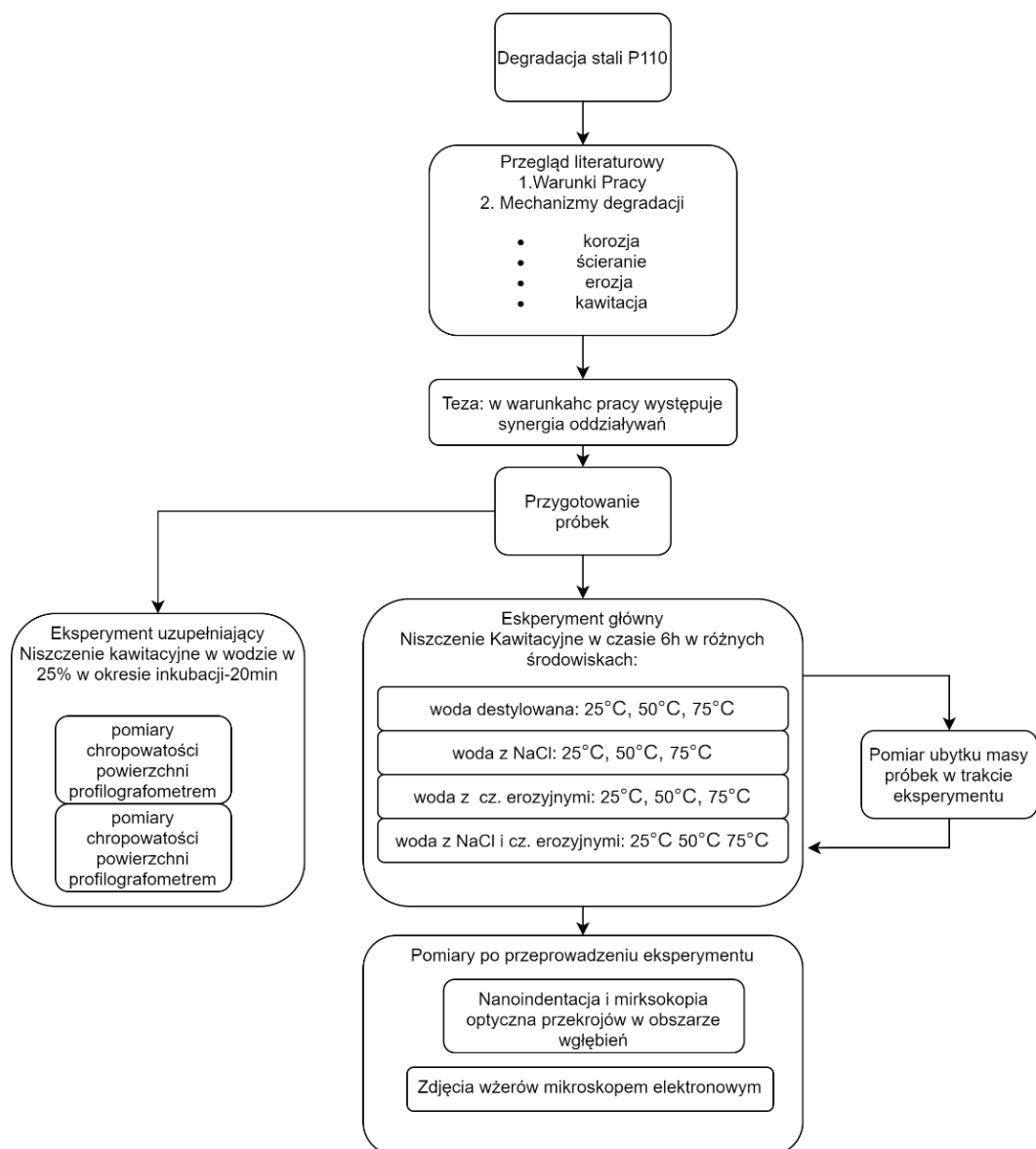
Głównym celem pracy jest udowodnienie przyjętej tezy pracy. Aby to osiągnąć wyznaczono dodatkowe cele. Na podstawie przeprowadzonego rozpoznania literaturowego założono osiągnięcie celów naukowych pracy. Za cele naukowe przyjęto:

- Wyjaśnienie wpływu zwiercin w cieczy na intensyfikację procesu niszczenia stali P110 w warunkach obciążeń kawitacyjnych
- Ilościowe określenie wpływu kawitacyjnych obciążeń i korozyjnego oddziaływania środowiska płynów w odwiercie na środowiskową degradację stali P110

Wyznaczenie celów pracy pozwoliło na sformułowanie programu badań tak aby można było te cele osiągnąć. Program badań przedstawiono na rys. 42.

Szczegółowy opis eksperymentów przedstawiono w kolejnym rozdziale.





Rys. 42. Schemat przedstawiający program badań.

## 5 Metodyka badawcza

W niniejszym rozdziale przedstawiono metody prowadzenia eksperymentu oraz pomiarów w trakcie oraz po wykonaniu eksperymentu. Na wstępie zidentyfikowano przyczyny degradacji rur okładzinowych w środowisku jako synergii oddziaływań korozyjnych, kawitacyjnych i erozyjnych. Aby odwzorować w jak największym stopniu warunki panujące w odwiercie w trakcie jego wykonywania a później jego eksploatacji zdecydowano się na badania kawitacyjne w cieczach z dodatkami kruszywa oraz soli NaCl, w różnych temperaturach. Eksperymenty oraz pomiary miały na celu określić ilościowo efekty działania poszczególnych czynników niszczących oraz ich synergię, a także przedstawić zmiany, które zaszły w materiale pod ich wpływem.

## 5.1 Badania degradacyjne

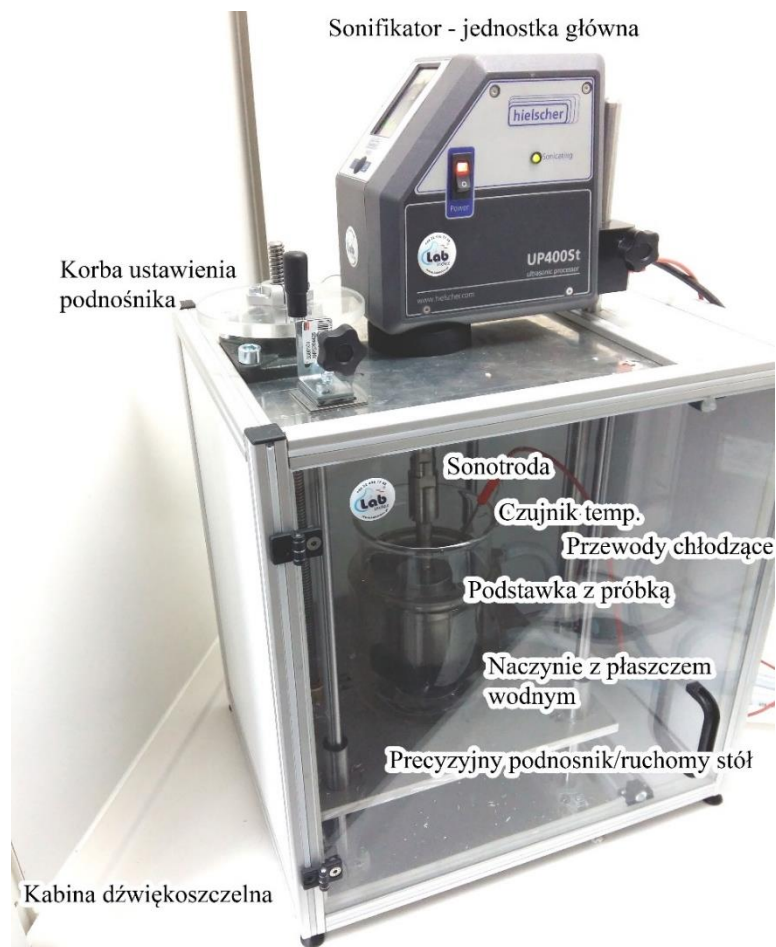
Badania degradacyjne przeprowadzono na stanowisku magnetostrykcyjnym. Pozwala ono uzyskać stałe natężenie kawitacji. Próbki pobrano z rury okładzinowej ze stali P110 otrzymanej dzięki uprzejmości oddziału PGNiG w Pile.

### 5.1.1 Stanowisko badawcze

Do przeprowadzenia badań użyto magnetostrykcyjnego stanowiska Hielscher UP400st. Badania wykonane zostały w konfiguracji przeciw-próbki, jako że poprzednie badania w konfiguracji próbki drgającej okazały się problematyczne. Gwint końcówki drgającej pod wpływem wysokocyklowych obciążeń i wielokrotnego odkręcania i przykręcania często urywał się przed skończeniem eksperymentu [75]. Badania opierały się na zaleceniach normy ASTM G-32, jednak nie implementują wszystkich jej wymagań. Urządzenie UP400St składa się z ferromagnetyka, który pod wpływem zmiennego pola magnetycznego zmienia swoje wymiary, jednostki sterującej wraz z transformatorem oraz wzmacniacza/koncentratora drgań zwanego też sonotrodą. Jest to układ drgający, który poprzez redukcję średnicy powoduje zwiększenie amplitudy drgań na końcu sonotrody. Jest to wibrator typu  $\lambda/2$ . Energia elektryczna jest przetwarzana w drgania mechaniczne ze znaną sprawnością 90%. Jednostka sterująca może pracować w dwóch trybach tj. utrzymywania stałej mocy lub stałej amplitudy. Norma ASTM G-32 wymaga amplitudy (liczonej jako skrajne położenia końca sonotrody)  $50\ \mu\text{m}$ , w związku z tym urządzenie zostało nastawione na utrzymywanie połowy swojej nominalnej amplitudy  $100\ \mu\text{m}$  dla użytej sonotrody o średnicy  $15,9\ \text{mm}$ . Urządzenie pracowało z częstotliwością  $24\ \text{kHz} \pm 500\ \text{Hz}$ . Tolerancja częstotliwości spowodowana jest zmiennym wymiarem długości sonotrody. W miarę jej zużycia tj. skracania, urządzenie zwiększa częstotliwość tak by pracować w rezonansie z sonotrodą. Jest to odstępstwo od normy ASTM, która rekomenduje pobudzenie o częstotliwości  $20\ \text{kHz}$ . Urządzenie jest zabezpieczone przed pracą bez cieczy oraz posiada czujnik temperatury cieczy pt100. Badana próbka umieszczona jest w naczyniu z cieczą na podstawce. Próbka musi być umieszczona w odległości  $0,5\ \text{mm}$  od końcówki sonotrody stąd zaprojektowano i wykonano ruchomy stół regulowany, pozwalający na precyzyjne ustawienie tej odległości. Naczynie, w którym umieszczano próbkę, posiada płaszcz wodny, który połączono z ultra-termoostatem. Zapewnia to odbiór nadmiaru energii z naczynia oraz ustawienie temperatury cieczy roboczej. Ze względu na możliwość uszkodzenia słuchu naczynie oraz sonotroda zamknięte są w dźwiękoszczelnej komorze. Na rys. 43 przedstawiono widok stanowiska badawczego, którego podstawowe parametry pracy wynoszą:

- Amplituda drgań końcówki –  $50\ \mu\text{m}$
- Średnica sonotrody  $15,9\ \text{mm}$
- odległość próbki od sonotrody  $0,5\ \text{mm}$

- moc zależna od obciążenia sonotrody
- Częstotliwość 24 kHz ± 500Hz



Rys. 43. Widok stanowiska badawczego.

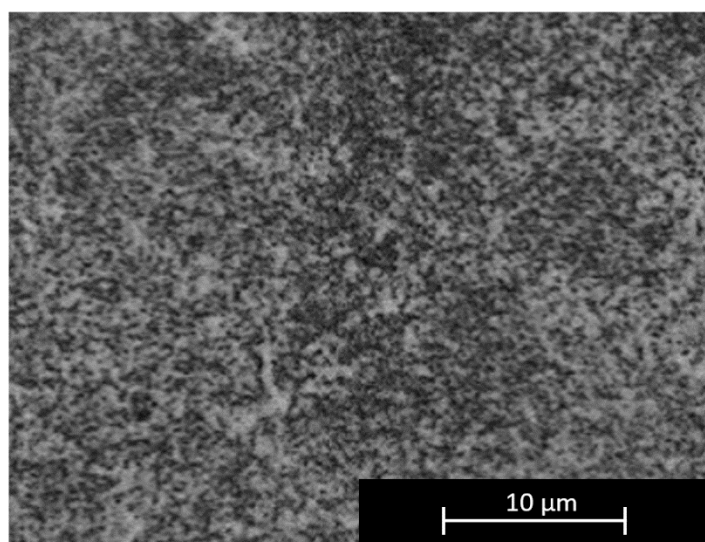
### 5.1.2 Przygotowanie próbek

Próbki do badań wycięto z rury okładzinowej ze stali P110, której skład chemiczny przedstawia tabela 3. Analizę składu chemicznego stali (średnia z trzech pomiarów) wykonano za pomocą spektrometru iskrowego OE750. Badania metalograficzne za pomocą mikroskopu optycznego Leica, oraz skaningowego mikroskopu JOEL7800 pozwoliły określić strukturę badanej stali. Jak wynika z rys. 44 struktura stali P110 składała się z wysokoodpuszczonego martenzytu (sorbitu) tj. z mieszaniny sferycznych wydzielań głównie węglików żelaza  $Fe_3C$  i węglików  $(Fe,Cr)_3C$  w nieznacznie przesyconym węglem ferrycie. Właściwości mechaniczne stali P110 są następujące:  $R_e = 758$  MPa,  $R_m = 862$  MPa,  $A = 0,6\%$ . Próbki wycięto z odcinka rury o długości 1000 mm, średnicy zewnętrznej 7 i 5/8" (193,68 mm) i grubości ścianki 14,27 mm, tak by możliwe było ich nagwintowanie oraz użycie jako końcówki wibrującej. Jednak z opisanych już wcześniej względów zostały one użyte jako przeciw próbka. W dalszej kolejności powierzchnię czołową próbki zeszlifowano papierem ściernym o gradacji

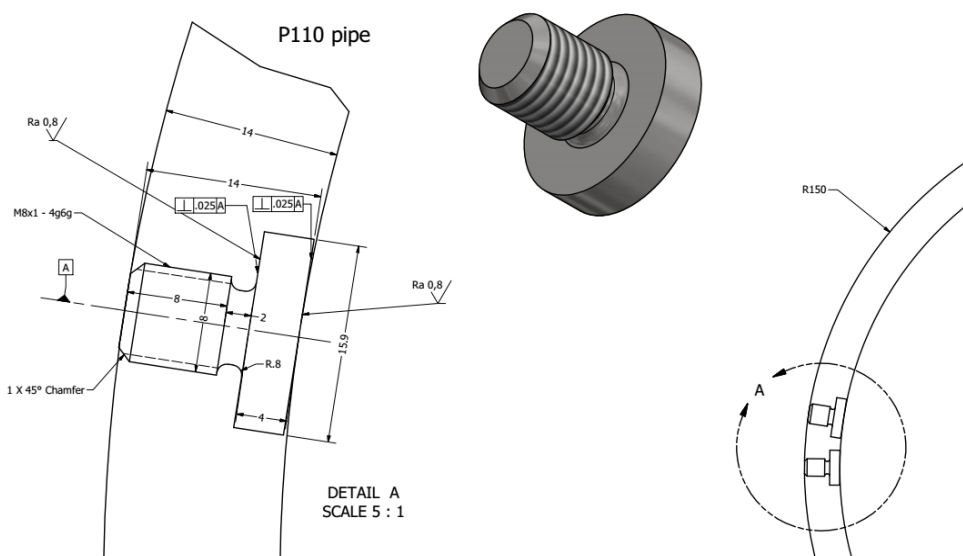
800 wypłukano w wodzie oraz osuszono. Wymiary oraz sposób pobrania próbek przedstawione są na rys. 45, a rys. 46 przedstawia widoki próbki po testach oraz rurę, z której próbki zostały wykonane.

Tabela 3. Skład chemiczny stali P110 w procentach masy

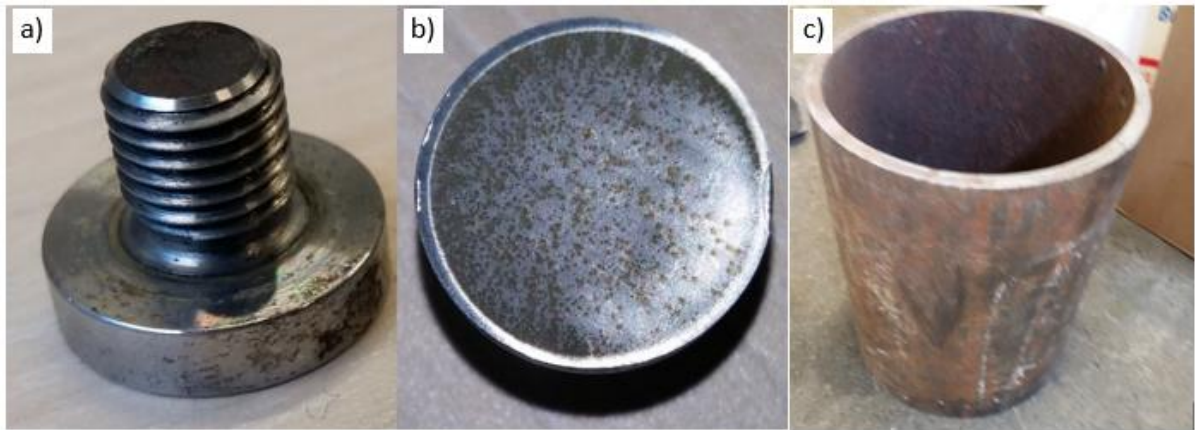
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Nb	Ti	V	Fe
0,236	0,259	0,957	0,013	0,0025	0,969	0,271	0,018	0,049	0,0026	0,0059	0,0063	0,0056	97,19



Rys. 44. Sorbityczna mikrostruktura stali P110. Widoczne sferyczne węgliki na tle ferrytu. Mikroskop optyczny, x 1000.



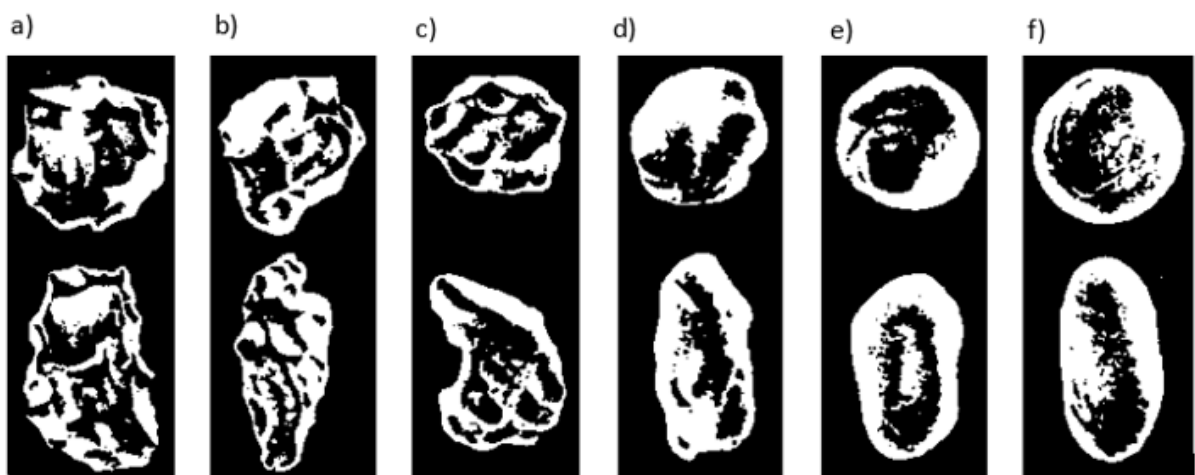
Rys. 45. Rysunek wykonawczy oraz widok próbki pobieranej z rury ze stali P110.



Rys. 46. Widok próbki w przerwie pomiędzy testami kawitacyjnymi – rys. a) i b) oraz widok rury, z której wykonano próbki – rys. c).

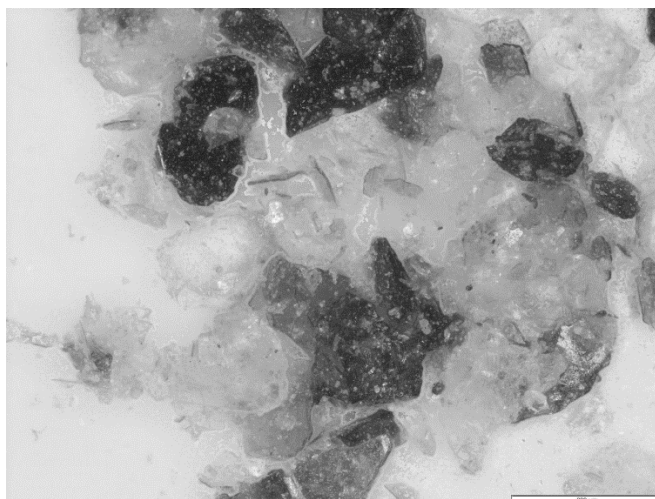
### 5.1.3 Kompozycja cieczy roboczych

Ciecze użyte podczas eksperymentu wykonano na bazie wody destylowanej. Jako elektrolit wybrany został 3% wodny roztwór NaCl. Na cząstki stałe zawieszane w cieczy wybrano kruszywo łamane drobne o wielkości w przedziale od 0,05 mm do 2 mm pochodzące ze złoża Halsvik. Tego rodzaju kruszywo używane jest na warstwy ścieralne asfaltu a także używa się go do piaskowania. Kruszywo te charakteryzuje się ostrym kształtem (rys. 45a) i dużym potencjałem erozyjnym. Kruszywo otrzymano dzięki uprzejmości firmy Yeoman Polska. Zdjęcie kruszywa zastosowanego do przygotowanej cieczy roboczej przedstawia rys. 47.



Rys. 47. Możliwy kształt kruszywa używanego do badań odporności erozyjnej materiałów. Kształt kruszywa użytego do badań - rys. a) [86].

Kruszywo o tak dużej gradacji opadało na dno w zbiorniku, w którym jedyną cyrkulacją była ta wywołana przez sonotrodę. Przed przygotowaniem cieczy roboczej z udziałem kruszywa, kruszywo osuszono oraz przesiano przez różne sита i sprawdzono unoszenie się cząstek pod wpływem wibracji. Określono, doświadczalnie, że cząstki stałe o wielkości 1/8 mm i mniejszej są unoszone przez fale akustyczne wywołane pracą sonotrody. Przyjęto arbitralnie ilość 150 g kruszywa, dla każdej cieczy roboczej, w której używano kruszywa. Rys. 48 przedstawia obraz kruszywa używanego do przygotowania cieczy roboczej.



Rys. 48. Widok kruszywa użytego do przygotowania cieczy roboczej. Mikroskop świetlny.

Po każdym teście degradacji pojedynczej próbki, przygotowywano od nowa ciecz roboczą. Warianty cieczy użytych do eksperymentów przedstawia tabela 4. W badaniach wykorzystano cztery różne cieczy robocze o temperaturach 25 °C, 50 °C i 75 °C. Cieczą roboczą referencyjną była destylowana woda. Zastosowano mniejszą ilość wody niż 1 l gdyż pewną objętość w naczyniu zajmowała podstawa pod próbkę, a sonotroda winna być zanurzona w cieczy na stałą głębokość do ok 15 mm.

Tabela 4. Składy chemiczne oraz temperatura cieczy użytych w badaniach degradacyjnych stali P110

Woda destylowana 750 ml	Woda destylowana 750 ml + 22,5 g NaCl	Woda destylowana 750 ml + 150 g kruszywa <1/8mm	Woda destylowana 750 ml + 150 g kruszywa <1/8mm + 22,5 g NaCl
25 °C	25 °C	25 °C	25 °C
50 °C	50 °C	50 °C	50 °C
75 °C	75 °C	75 °C	75 °C

#### 5.1.4 Procedura badawcza

Wyszlifowane i wysuszone próbki były ważone przed rozpoczęciem eksperymentu, oraz w jego trakcie po 20, 30, 40, 50, 70, 90, 130, 190, 280 i 370 minutach ekspozycji na mieszanke degradującą oraz



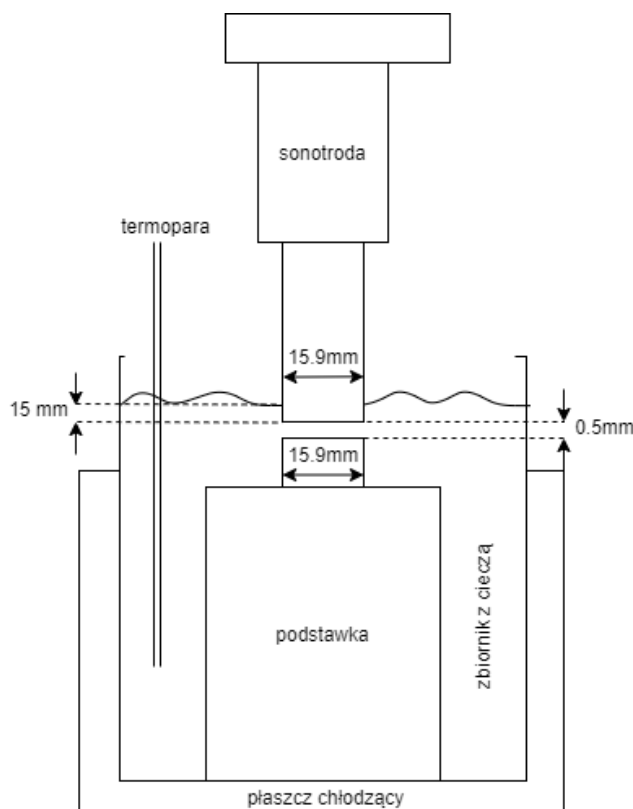
działanie kawitacji ultradźwiękowej. Próbkę odkręcano od podstawki, płukano, suszono a następnie ważono na precyzyjnej wadze Ohaus PA Pioneer o podziałce do 0,0001 g oraz legalizacji do 0,001g.

Pierwszy interwał pomiarowy wyznaczono na podstawie okresu inkubacji wyznaczonego w [75]. Minimalny okres inkubacji wynosił 36 minut. Badania profilu powierzchni próbek wykazały, że znaczące zwiększenie chropowatości pojawia się między 15 a 30 minutą ekspozycji zatem wybrano bezpieczny interwał 20 min.

Procedura badawcza przebiegała wedle następujących kroków:

1. Wyzlifowanie próbki.
2. Przygotowanie cieczy odpowiedniej dla eksperymentu.
3. Ogrzanie cieczy do wymaganej temperatury.
4. Pomiar masy próbki oraz zanotowanie wyniku pomiar.
5. Umieszczenie podstawki wraz z próbką w zbiorniku z cieczą.
6. Ustawienie wymaganej odległości próbki od sonotrody za pomocą precyzyjnego stołu.
7. Ustawienie czasu ekspozycji i rozpoczęcie testu.
8. Zatrzymanie stanowiska.
9. Zdjęcie, wypłukanie oraz osuszenie próbki.
10. Jeśli łączny czas ekspozycji wyniósł 370 min zakończenie badania.
11. W innym wypadku powrót do punktu 4.

Na rys. 49 przedstawiono schemat stanowiska badawczego.



Rys. 49. Schemat stanowiska badawczego.

## 5.2 Badania stanu powierzchni i własności warstwy wierzchniej

### 5.2.1 Badania metalograficzne

Po przeprowadzonych badaniach środowiskowych próbki poddano badaniom metalograficznym przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego JOEL7800. Zdjęcia wykonywano na degradowanej powierzchni stali P110 w 3 miejscach – w dwóch w obszarze największych zniszczeń oraz jednym na obrzeżu próbki gdzie środowisko miało znikomy wpływ na proces degradacji materiału. Wykonano zdjęcia w powiększeniu 60x, 250x, 1000x, 2500x, 5000x, 15000x oraz 50000x. Poszukiwano wyróżniających się nalotów oraz wżerów kawitacyjnych. Dodatkowo po skończonych testach kawitacyjnych wykonywano zgłady poprzeczne, na których oceniano rozwój wżerów kawitacyjnych z zastosowaniem mikroskopu świetlnego Leica.

### 5.2.2 Badania składu chemicznego metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energetyczną (EDS)

W miejscach odpowiadających wykonanym zdjęciom o powiększeniu 250x oraz 60x wykonano badanie EDS obrazujące skład pierwiastków występujących na powierzchni próbki. Badanie EDS miało dać odpowiedź na pytanie jakie produkty korozji pojawiły się na powierzchni degradowanych próbek.

### 5.2.3 Test nanoindentacji na przekroju próbek

W celu odpowiedzi na pytanie jak zmieniają się właściwości materiału pod wpływem obciążeń w różnych warunkach, przeprowadzono badania nanotwardości. Do badań wykorzystano nanoindenter nano-test Vantage. Przeprowadzono wstępnie 30 pomiarów dla najbardziej zniszczonej próbki tak by oszacować grubość strefy utwardzonej w wyniku oddziaływania obciążeń kawitacyjnych. Test nanoindentacji polegał na wciskaniu indentera Berkovicha w materiał przez 15 sekund. W tym czasie obciążenie przyłożone do indentera wzrastało od 0 mN do wartości maksymalnej równej 100 mN. Następnie przez kolejnych 5 sekund obciążenie pozostawało na poziomie 100 mN. W tym czasie materiał płynął plastycznie. Po tym okresie obciążenie indentera przez następnych 10 sekund obniżało się do 0 mN.

## 5.3 Badania zmian twardości oraz geometrii powierzchni w okresie inkubacji

Okres inkubacji jest to okres od rozpoczęcia ekspozycji na niszczące działanie czynników zewnętrznych do odnotowania pierwszych mierzalnych ubytków masy. Jednak w tym czasie powierzchnia próbki może zmieniać swoje właściwości takie jak chropowatość, twardość czy sprężystość. W związku z nierównomiernością działania obłoku kawitacyjnego na powierzchnię niszczoną, pomiary twardości



oraz geometrii powierzchni, wykonano na brzegu pierścienia kawitacyjnego, w środku próbki oraz na brzegu gdzie działanie obciążeń było znikome.

Przygotowanie próbek do badania zmian geometrii oraz własności powierzchni w okresie inkubacji odbyło się w ten sam sposób jak przygotowania próbek do badań erozji kawitacyjnej, z tą różnicą że ich powierzchnie po szlifowaniu dodatkowo wypolerowano pastą diamentową o wielkości ziarna 0,1  $\mu\text{m}$ . W celu wyznaczenia zmian geometrii powierzchni oraz zmiany jej twardości w okresie inkubacji próbki poddano działaniu obciążeń kawitacyjnych w czasie 2,5, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 i 60 min. Ciecz zastosowana do tego eksperymentu to woda destylowana.

### 5.3.1 Profilografia

Badanie przeprowadzono dla trzech punktów w ramach pierścienia kawitacyjnego na próbce, oraz w centrum oddziaływania. Pomiarów wykonano za pomocą profilometru. Zmierzono  $R_a$ ,  $R_q$  i  $R_z$ . Gdzie  $R_a$  jest średnią arytmetyczną odchylenia profilu od linii średniej.  $R_q$  średnią kwadratową odchyleni profilu od linii średniej.  $R_z$  sumą średniej pięciu największych odchyleni w górę i pięciu w dół materiału w od linii średniej. Linia średnia jest linią dla której  $R_q$  przyjmuje najmniejszą wartość. Profilometr stykowy ze względu na swoją konstrukcję mierzy przebieg zmian wysokości powierzchni wzdłuż linii prostej. W wykonanych badaniach długość linii pomiaru wynosiła 4,5 mm. Aby uzyskać lepsze uśrednienie chropowatości w dwóch wymiarach przeprowadzono również pomiary profilometrem optycznym (interferometrem). Zmapowane zostały obszary o wielkości 1,5 mm x 1,5 mm oraz 150  $\mu\text{m}$  x 150  $\mu\text{m}$ . W tym wypadku ograniczono się do jednego mapowania w rejonie pierścienia i jednego w środku próbki oraz pojedynczego pomiaru powierzchni nie poddanej oddziaływaniu obciążeń kawitacyjnych.

### 5.3.2 Nanoindentacja powierzchni

Nanoindentację przeprowadzono w punkcie największej widocznej erozji kawitacyjnej, na powierzchni przeciętnie zniszczonej w ramach pierścienia kawitacyjnego oraz w środku próbki. W każdym z tych miejsc wykonano 49 pomiarów. Obciążenie wynosiło od 3000  $\mu\text{N}$  do 7800  $\mu\text{N}$ . Pomiary twardości wykonano wgłębniakiem Berkovich'a. Czas obciążania i odciążania wynosił 10 s. Czas utrzymywania obciążenia (dwell) wynosił również 10 s. Na podstawie pomiarów wyznaczono również odchylenie standardowe nanotwardości oraz modułu Younga.

### 5.3.3 Mapowanie powierzchni mikroskopem sił atomowych

Ze względu na czasochłonność badania wykonano mapowanie powierzchni tylko na najbardziej zniszczonej próbce. Wykonano pomiary w dwóch miejscach na pierścieniu kawitacyjnym oraz jednym w środku próbki. Pomiary przeprowadzono na powierzchni o wielkości 8  $\mu\text{m}$  x 8  $\mu\text{m}$ , 4  $\mu\text{m}$  x 4  $\mu\text{m}$  oraz 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ . W każdym z pomiarów rozdzielczość wynosiła 256 x 256 punktów pomiarowych, zatem odpowiednio ok 30 nm, 15 nm oraz 7 nm.

## 6 Wyniki badań

### 6.1 Charakterystyka stanowiska badawczego

Jak opisano w pierwszej części rozprawy do badań przebiegu erozji kawitacyjnej stosowane są stanowiska badawcze o różnej konstrukcji i generujące zjawisko kawitacji w różny sposób i o różnym natężeniu. W istniejących normach nie zdefiniowano czym jest natężenie kawitacji, tym niemniej termin natężenie kawitacji jest powszechnie używany do opisu niszczenia materiałów. Ponieważ z powodu trudności związanych z pomiarem ciśnienia wytwarzanego podczas kawitacji, nie jest możliwe określenie natężenia kawitacji na czysto hydrodynamicznej podstawie, wobec tego do pomiarów natężenia kawitacji wykorzystuje się metody bezpośrednie lub metody pośrednie. Metody bezpośrednie obejmują np. pomiary hałasów emitowanych przez implodujące pęcherzyki czy też pomiary impulsów ciśnienia lub sił na powierzchni narażonej na działanie obciążeń kawitacyjnych. Natomiast metody pośrednie polegają na pomiarach odkształceń albo ubytków masowych miękkich materiałów pod wpływem obciążeń kawitacyjnych.

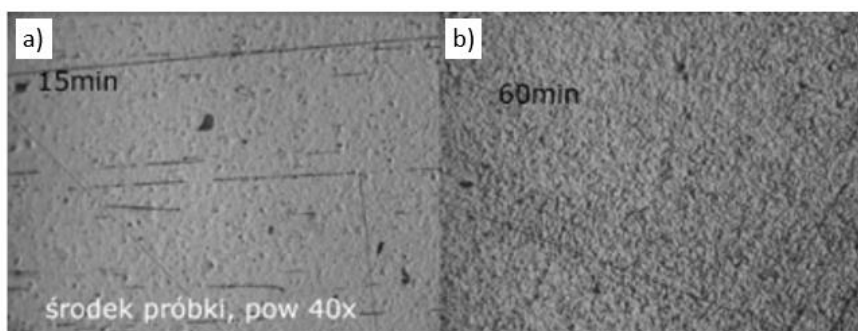
#### 6.1.1 Analiza zmian stanu powierzchni przy użyciu mikroskopu optycznego

W celu wyznaczenia rozkładu natężenia kawitacji, które jest wzbudzane na stanowisku magnetostrycyjnym wykorzystanym do przeprowadzenia badań erozyjnych stali P110, wykorzystano pośrednią metodę wyznaczenia tego natężenia. Metoda polegała na określeniu zmian geometrii powierzchni spowodowanych przez implodujące pęcherzyki kawitacyjne. Do określenia zmian geometrii powierzchni wykorzystano profilometr igłowy i optyczny, a także mikroskop świetlny. W tym celu przygotowano 9 próbek ze stali P110. Ich powierzchnie wyszlifowano i wypolerowano a następnie poddano je działaniu obciążeń kawitacyjnych w wodzie destylowanej, w czasie od 2,5 min do 60 min. Rys. 50 przedstawia widok powierzchni próbek po różnym czasie ekspozycji na obciążenia kawitacyjne.



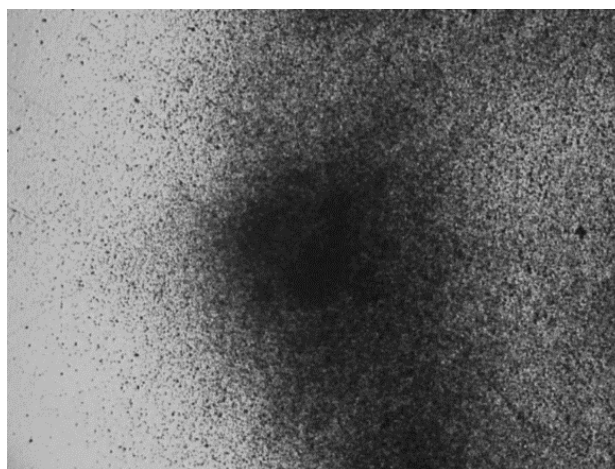
Rys. 50. Widok próbek służących do określenia rozkładu natężenia kawitacji.

Na wyszlifowanych i wypolerowanych powierzchniach próbek obserwowano zwiększające się wraz z czasem ekspozycji zmatowienie, które było nierównomiernie rozmieszczone na powierzchni. Większe nierówności a w późniejszym okresie niszczenia również wżery, świadczące o większym natężeniu kawitacji w tych miejscach, tworzyły obszar w kształcie pierścienia. Środek pierścienia pokrywał się ze środkiem erodowanej powierzchni. Jego średnica zewnętrzna odpowiadała średnicy sonotrody a grubość pierścienia wynosiła około 10 mm. Wyraźnie mniejsze zniszczenia zaobserwowano wewnątrz pierścienia jak i na zewnątrz pierścienia. Rys. 50 przedstawia widok powierzchni próbki kontrolnej w środku pierścienia po 15 min i po 60 min testu kawitacyjnego.



Rys. 51. Widok powierzchni w środku pierścienia kawitacyjnego po 15 min – rys. a) i 60 min – rys. b) oddziaływania obciążeń kawitacyjnych. Mikroskop świetlny 40x.

Jak wynika z rys. 51 degradacja powierzchni spowodowana obciążeniami kawitacyjnymi w centralnych obszarach pierścienia jest niewielka a nierówności powierzchni równomiernie rozmieszczone. Z kolei rys. 52 przedstawia intensywność i rozkład zniszczeń kawitacyjnych zaobserwowany w pierścieniu po 25 min działania obciążeń kawitacyjnych. Jak wynika z rys. 52 rozkład nierówności powierzchni w pierścieniu jest nierównomierny a ich intensywność znacznie przekracza tę obserwowaną wewnątrz pierścienia.

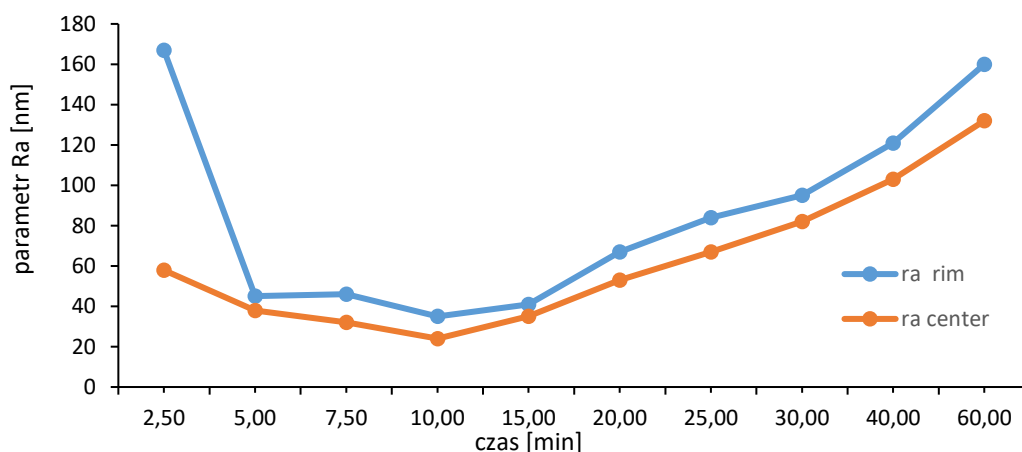


Rys. 52. Rozkład wżerów kawitacyjnych w pierścieniu po 25 min ekspozycji na działanie obciążeń kawitacyjnych. Powiększenie 5x. Mikroskop świetlny.

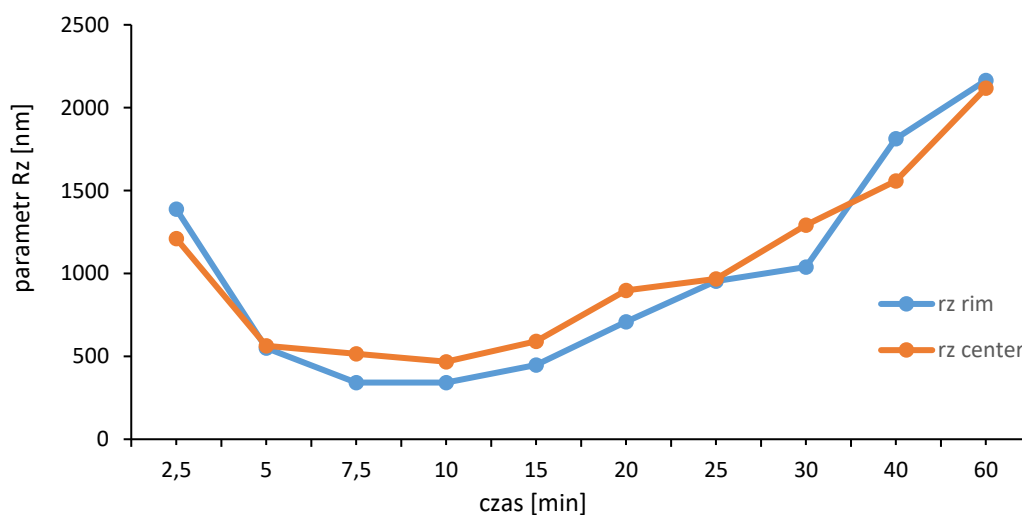
### 6.1.2 Profilografia

Pomiary wykonano w centrum próbki (pierścienia kawitacyjnego) oraz na pierścieniu kawitacyjnym. Mierzono Ra, tj. średnie arytmetyczne odchylenie profilu nierówności od linii średniej, Rz, tj. największą wysokość profilu nierówności oraz Rq, tj. średnie kwadratowe odchylenie profilu od linii średniej wzdłuż odcinka pomiarowego. Długość odcinka pomiarowego wynosiła 4,5 mm. Linia średnia jest teoretyczną linią, przy której suma kwadratów odległości wzniesień i zagłębień jest najmniejsza.

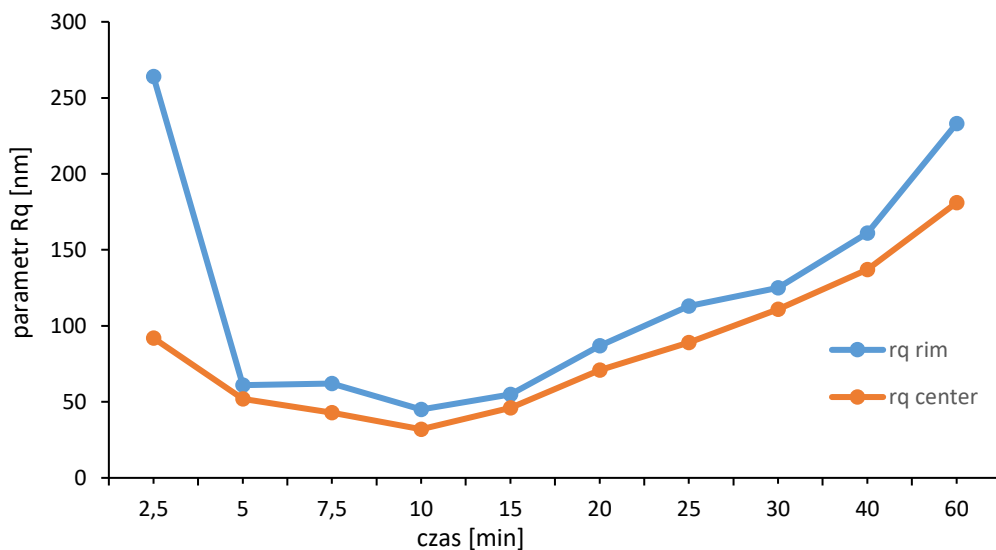
Rys. 53 - rys. 55 przedstawiają zmiany mierzonych parametrów w czasie testu kawitacyjnego.



Rys. 53. Zmiany parametru Ra w czasie testu kawitacyjnego zmierzone w centrum pierścienia kawitacyjnego (pomarańczowa linia) oraz na pierścieniu (niebieska linia), na odcinku 4,5 mm.



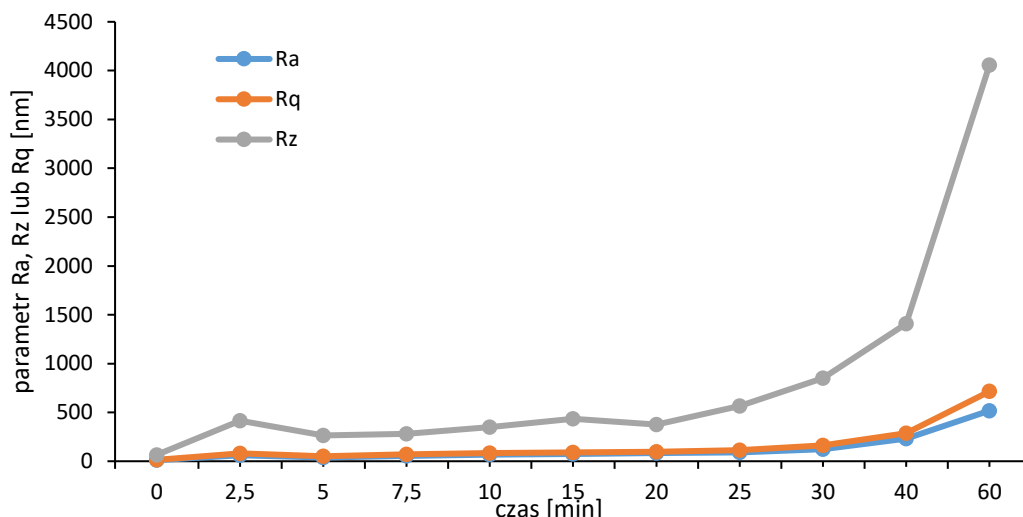
Rys. 54. Zmiany parametru Rz w czasie testu kawitacyjnego zmierzone w centrum pierścienia kawitacyjnego (pomarańczowa linia) oraz na pierścieniu (niebieska linia), na odcinku 4,5 mm.



Rys. 55. Zmiany parametru Rq w czasie testu kawitacyjnego zmierzone w centrum pierścienia kawitacyjnego (pomarańczowa linia) oraz na pierścieniu (niebieska linia), na odcinku 4,5 mm.

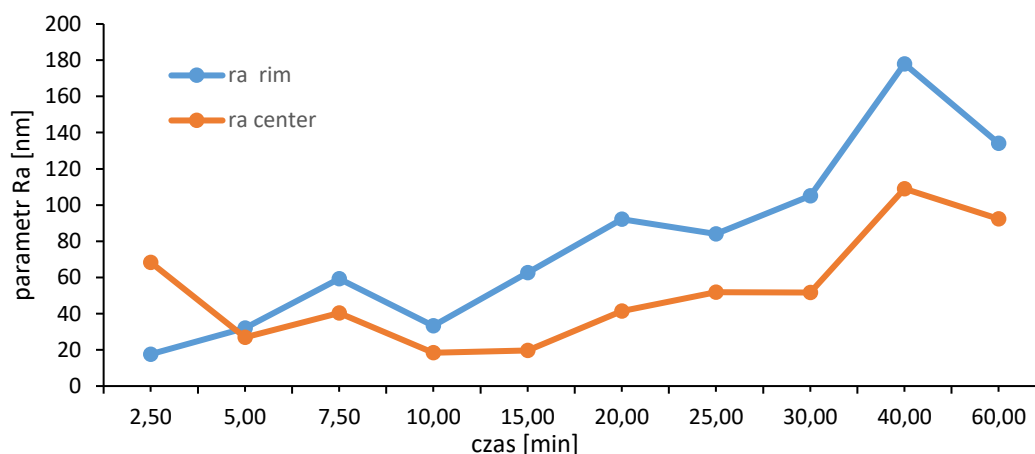
Jak wynika z rys. 53 - rys. 55 parametry Ra i Rq dają bardzo podobne wyniki charakteryzujące nierówności powierzchni w centrum pierścienia i na pierścieniu. Parametry te wyraźnie wskazują na większe nierówności powierzchni i tym samym większe natężenie kawitacji w obszarach odpowiadających pierścieniowi, względem obszarów położonych wewnątrz pierścienia. Z kolei parametr Rz nie jest jednoznaczny i nie powinien być stosowany do określania natężenia kawitacji. Jak można zauważyć wartości Rz, odpowiadające za największą zarejestrowaną amplitudę zmian profilu, są około 10 krotnie większe niż wartości uśrednione tj. parametry Ra i Rq. Ponieważ obciążenia kawitacyjne obejmują zarówno większe obszary jak i obszary obejmujące pojedyncze ziarna struktury krystalicznej, wykonano również pomiary profili na obszarach o mniejszych wymiarach tj. 1,5 mm x 1,5 mm oraz 150 μm x 150 μm. W tym celu wykonano mapowanie powierzchni przy użyciu interferometru optycznego. Na rys. 56 przedstawiono przebieg zmian mierzonych parametrów dla pierścienia kawitacyjnego, charakteryzujących nierówności powierzchni, wzdłuż wybranej arbitralnie linii z mapy o wymiarach 1,5 mm x 1,5 mm. Jak wynika z rys. 56 parametr Rz w stosunku do parametrów Ra i Rq jest bardziej czuły na detekcję wżerów kawitacyjnych i daje mocniejsze sygnały przy ich wykrywaniu.

Podobne pomiary wykonano również dla mikroobszarów o wymiarach 150 μm x 150 μm. Rys. 57 - Rys. 59 przedstawiają wyniki tych badań. Jak wynika z rys. 57 - rys. 59 w pierwszych minutach działania obciążeń kawitacyjnych, w mikroobszarach o różnym natężeniu kawitacji, następuje najpierw wyrównanie powierzchni poprzez prawdopodobnie usunięcie tlenków i

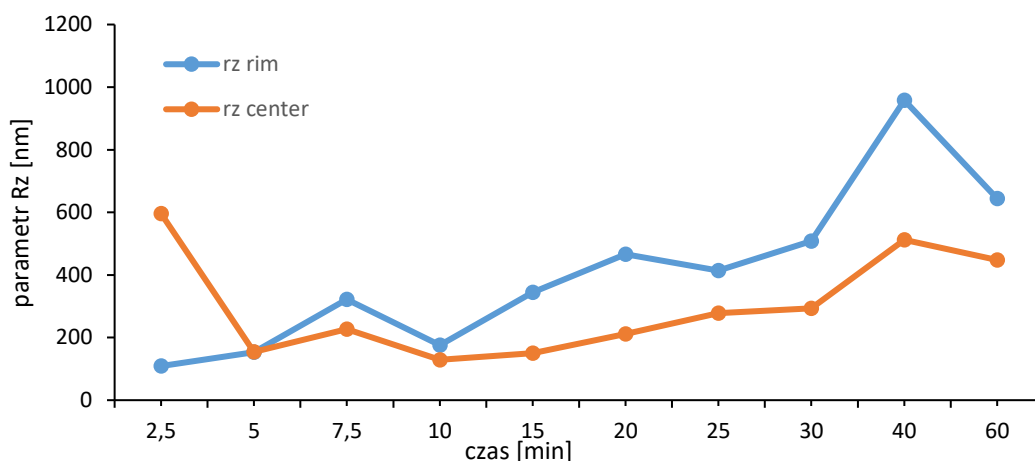


Rys. 56. Zmiany parametrów chropowatości w czasie testu kawitacyjnego zmierzone na pierścieniu kawitacyjnym na linii 1,5 mm.

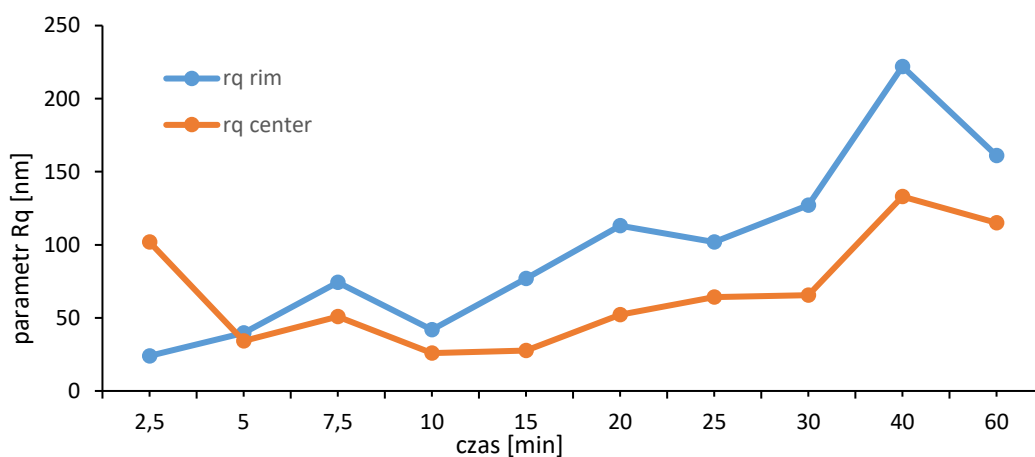
zanieczyszczeń znajdujących się na ich powierzchni. Po tym wstępnym oczyszczeniu powierzchni przez obciążenia kawitacyjne i wyrównaniu geometrii powierzchni zaczyna się okres właściwego jej niszczenia, co przejawia się wzrostem chropowatości powierzchni. Podobnie jak w przypadku zmian chropowatości dla makroobszarów, również w mikroobszarach widoczna jest podobna zależność tj. większe nierówności powierzchni występują dla obszarów na pierścieniu niż w jego centrum. Podobne są także różnice w wartościach parametrów chropowatości dla makro i mikroobszarów.



Rys. 57. Zmiany parametru Rq w czasie testu kawitacyjnego zmierzone w centrum pierścienia kawitacyjnego (pomarańczowa linia) oraz na pierścieniu (niebieska linia) na odcinku 150 μm.

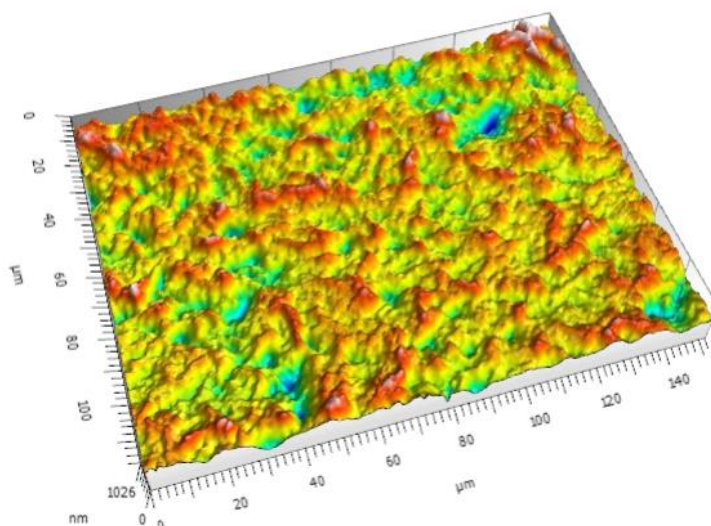


Rys. 58. Zmiany parametru Rz w czasie testu kawitacyjnego zmierzone w centrum pierścienia kawitacyjnego (pomarańczowa linia) oraz na pierścieniu (niebieska linia) na odcinku 150  $\mu\text{m}$ .

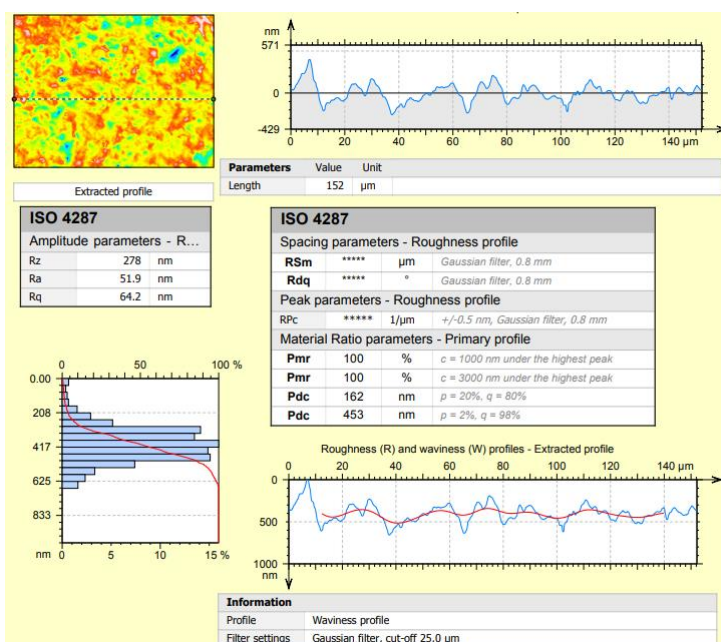


Rys. 59. Zmiany parametru Rq w czasie testu kawitacyjnego zmierzone w centrum pierścienia kawitacyjnego (pomarańczowa linia) oraz na pierścieniu (niebieska linia) na odcinku 150  $\mu\text{m}$ .

Konkludując można stwierdzić, że wszystkie obserwacje poczynione w przypadku badania profilometrem zostały potwierdzone przez badania interferometrem. Dokładne wartości różnią się ze względu na fakt, iż nie da się powtórzyć badania dokładnie na tym samym odcinku pomiarowym. W przypadku interferometru możliwe jest też wybranie profilu z powierzchni. Z jednej strony pozwala to na wybranie arbitralnego „przeciętnego” profilu, z drugiej powoduje pewną arbitralność pomiaru. Rys. 60 przedstawia całą zeskanowaną interferometrem optycznym powierzchnię w mikroobszarze, z której wybrano arbitralnie odcinek do przedstawienia zmian chropowatości przedstawionych na rys. 57 - rys. 59, a na rys. 61 przedstawiono wyniki pomiarów z wybranej arbitralnie linii.



Rys. 60. Mapa powierzchni mikroobszaru w centralnej części pierścienia kawitacyjnego po 25 min działania obciążeń kawitacyjnych w destylowanej wodzie.

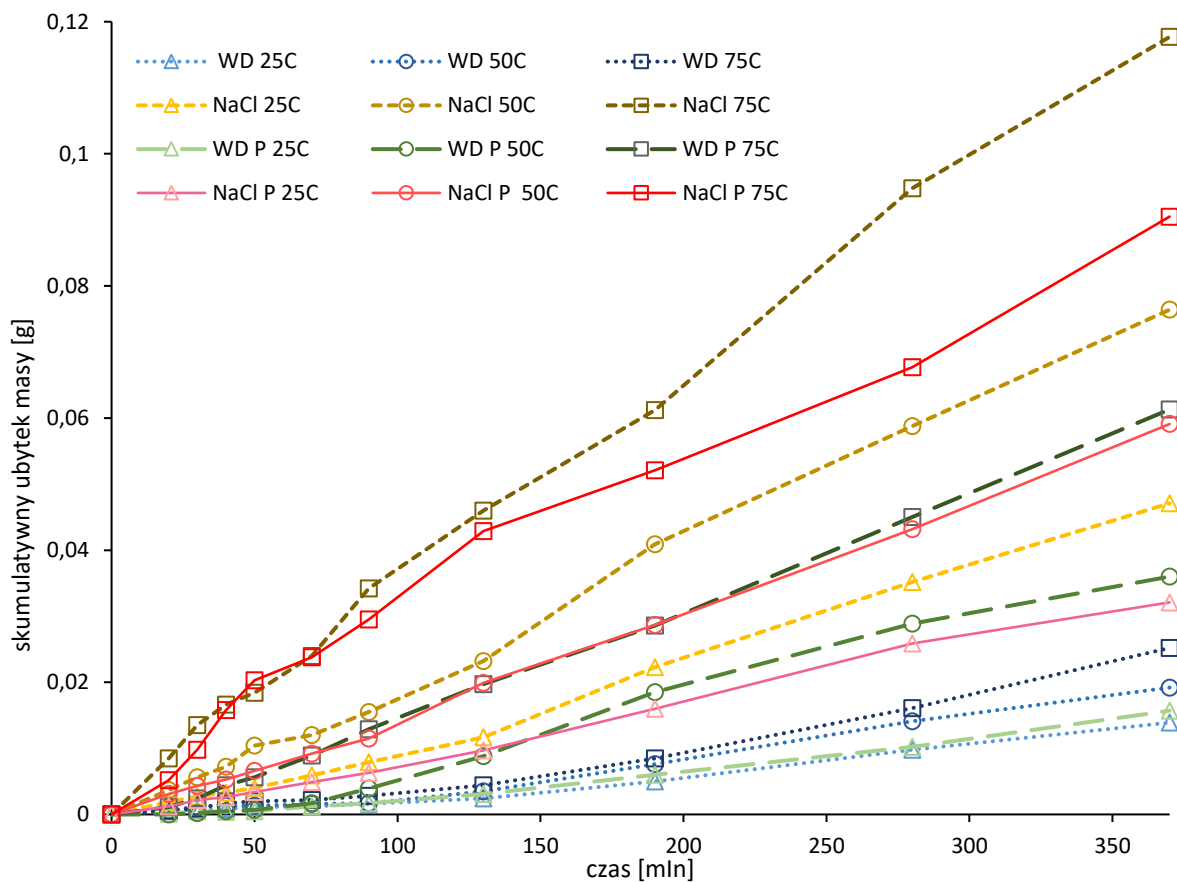


Rys. 61. Wyniki pomiaru chropowatości na wybranej arbitralnie linii z mikroobszaru wewnątrz pierścienia kawitacyjnego, po 25 minutach działania obciążeń kawitacyjnych w destylowanej wodzie.

## 6.2 Pomiary ubytku masy stali P110 dla różnych cieczy roboczych (krzywe erozyjne)

Rys. 62 przedstawia skumulowane ubytki masy stali P110 poddawanej obciążeniom kawitacyjnym w różnych cieczach roboczych w funkcji czasu (krzywe erozyjne). Na krzywych erozyjnych można wyróżnić kilka okresów niszczenia stali P110. W pierwszym okresie niszczenia ubytki masy są



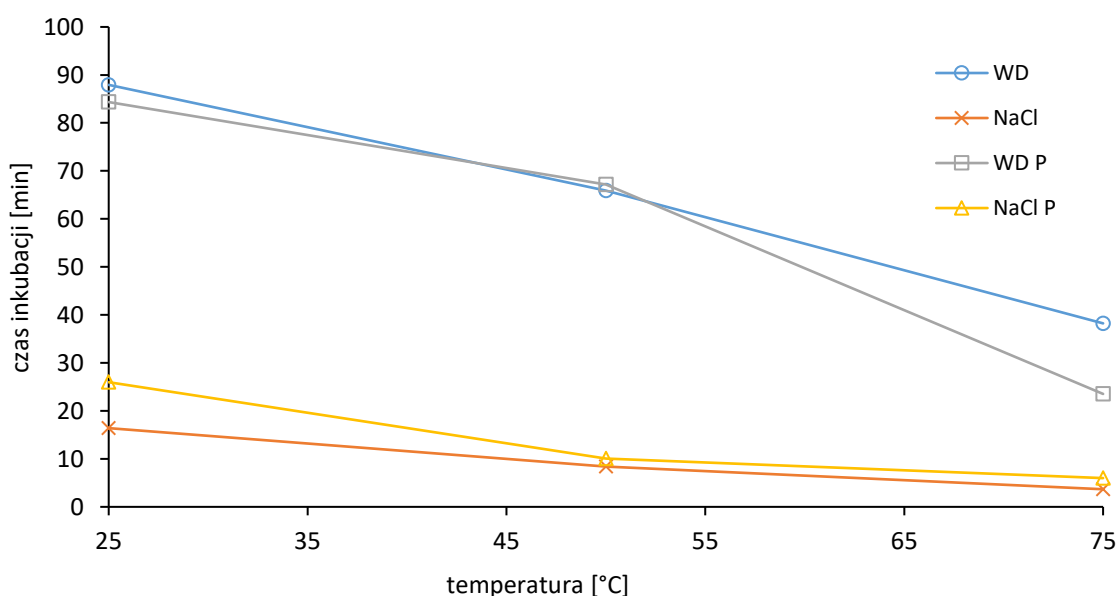


Rys. 62. Skumulowany ubytek masy stali P110 w funkcji czasu dla różnych cieczy roboczych.

niemierzalnie małe. Okres ten nazywany jest okresem inkubacji. W tym okresie materiał akumuluje energię, następuje zapoczątkowanie odkształceń plastycznych i zmian własności fizycznych w warstwie wierzchniej. We wstępnym okresie niszczenia występują mechaniczne oddziaływania cykliczne co zapoczątkowuje procesy zmęczeniowe. W wyniku oddziaływania obciążeń kawitacyjnych może nastąpić umacnianie warstwy wierzchniej degradowanego materiału lub w wyniku oddziaływań termicznych jego osłabianie. W przypadku kruchych materiałów mogą pojawiać się również w tym okresie pierwsze mikropęknięcia. Po zakończeniu tego okresu następuje drugi okres charakteryzujący się wzmożonym niszczeniem materiału. W tym okresie gwałtownie wzrastają ubytki materiału (wzrasta szybkości niszczenia). Zmienia się makroskopowo geometria powierzchni, wzrasta jej chropowatość oraz, pojawiają się wżery a także następuje wykruszanie cząstek materiału. W tym okresie szybkość ubywania materiału osiąga wartość maksymalną. Po zakończeniu tego okresu obserwuje się stopniowe zmniejszanie się szybkości ubywania materiału w miarę wzrostu wżerów kawitacyjnych. Taki przebieg erozji w tym okresie tłumaczy się osłabioną skutecznością uderzeń kawitacyjnych wskutek wypełnienia wżerów cieczą oraz zmianą wrażliwości materiału na działanie kawitacji.

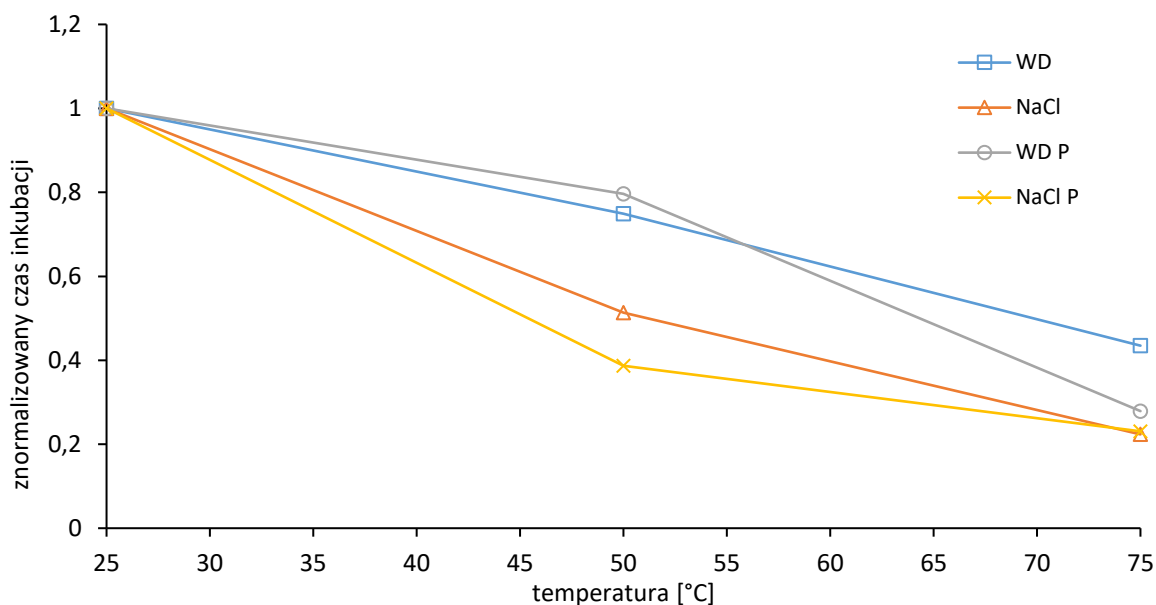
### 6.2.1 Czas inkubacji w funkcji temperatury cieczy roboczej

W celu analizy wpływu temperatury cieczy roboczej na długość okresu inkubacji sporządzono rys. 63. Jak wynika z rys. 63 wzrost temperatury cieczy roboczej powoduje skrócenie okresu inkubacji. Długość okresu inkubacji jest istotna z punktu widzenia trwałości eksploatacyjnej nie tylko ze względu na pojawienie się wżerów w materiale ale również dlatego, że po tym okresie wykruszone cząstki erodowanej stali przedostając się do cieczy roboczej same stają się erodentem, który dodatkowo intensyfikuje degradację materiału rury okładzinowej. Rys. 63 uwidacznia różnice agresywności pomiędzy cieczami na bazie roztworu wodnego NaCl i cieczami na bazie wody destylowanej. Największa różnica w długości okresu inkubacji jaka następuje w cieczach na bazie roztworu wodnego NaCl i na bazie wody destylowanej występuje dla najniższych temperatur cieczy (25 °C). W miarę wzrostu temperatury cieczy roboczej różnice w długości okresu inkubacji są coraz mniejsze.



Rys. 63. Bezwzględny czas inkubacji w funkcji temperatury dla różnych cieczy roboczych.

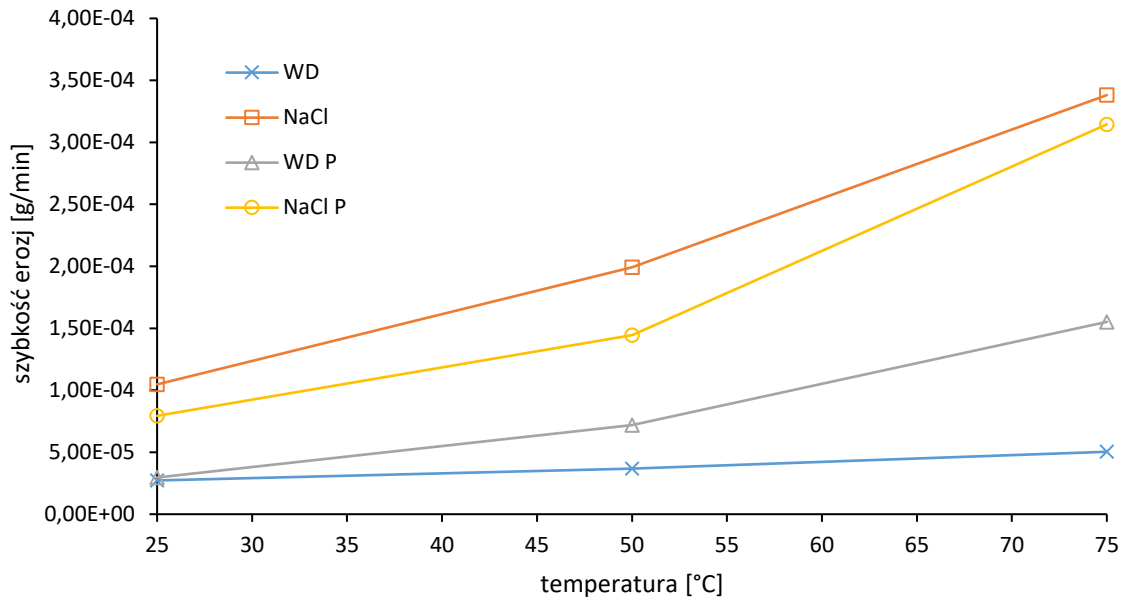
W celu łatwiejszego określenia wpływu temperatury cieczy roboczej na zmiany długości okresu inkubacji krzywe przedstawione na rys. 63 znormalizowano względem ich czasów inkubacji dla temperatury 25 °C (rys. 64). Jak wynika z rys. 64, dodatek NaCl w ilości 3,5% masy w cieczy roboczej powoduje większe skrócenie czasu inkubacji niż dla cieczy roboczych opartych na wodzie destylowanej. W temperaturze 50 °C występuje największa różnica po czym dla 75 °C ta zależność słabnie. Odwrotnie dzieje się w przypadku cieczy opartych na wodzie destylowanej i wodzie destylowanej z dodatkiem kruszywa. różnica między 25 °C a 50 °C jest mniejsza niż między 50 °C a 75 °C.



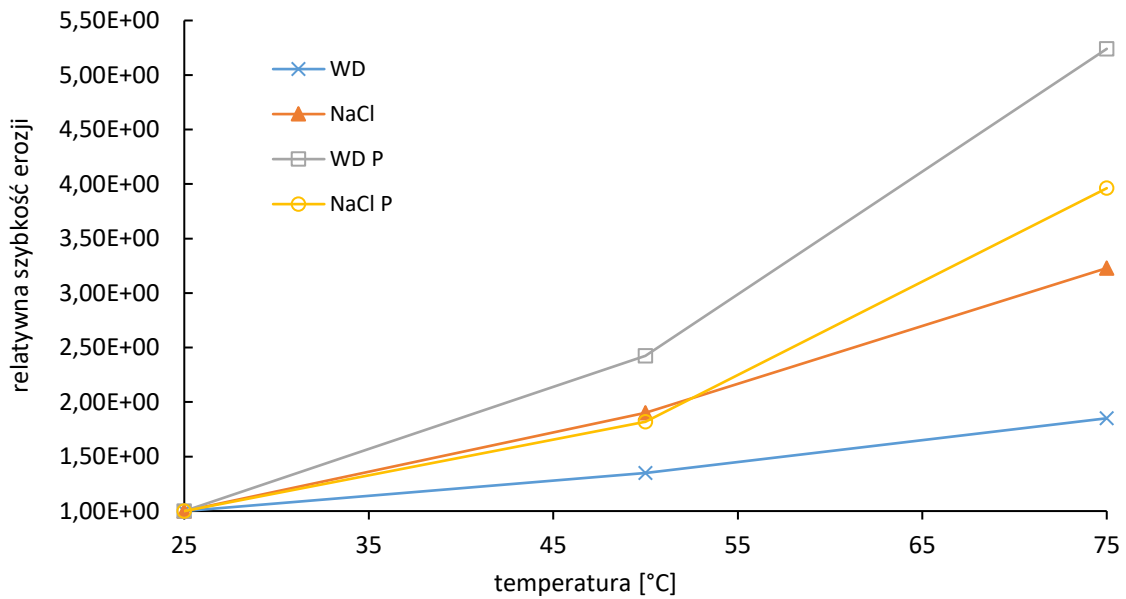
Rys. 64. Znormalizowany czas inkubacji względem czasu inkubacji dla temperatury 25 °C.

### 6.2.2 Średnia szybkość erozji w funkcji temperatury i składu cieczy roboczej

Zmiany średniej szybkości erozji liczonej jako iloraz skumulowanego ubytku masy po 370 min testu erozyjnego i czasu trwania testu przedstawiono na rys. 65. Wartości pogrupowano tak aby uwidocznili wpływ poszczególnych składników cieczy roboczej na średnią szybkość erozji. Jak wynika z rys. 65. średnia szybkość erozji jest dodatnio skorelowana z temperaturą, przy czym zauważyć można, że różne składniki cieczy roboczej w różny sposób intensyfikują degradację stali P110. Największy wpływ na degradację stali ma dodatek NaCl, a znacznie mniejszy wpływ na tę degradację ma dodatek kruszywa. Dodatkowo można zauważyć, że kruszywo zmniejsza szybkość erozji kiedy występuje w roztworze wodnym NaCl i zwiększa tę szybkość kiedy występuje w wodzie destylowanej. Aby lepiej uwidocznili dynamikę wpływu NaCl, kruszywa i łącznie kruszywa z dodatkiem NaCl, szczególnie dla niższych wartości średniej szybkości erozji, na rys. 66 przedstawiono znormalizowane średnie szybkości erozji (względem średnich szybkości erozji dla temperatury 25 °C). Jak można zauważyć na rys. 66, dodatek kruszywa (erozyjny) wzmacnia zależność prędkości erozji od temperatury znacznie bardziej niż dodatek NaCl (korozyjny). Z rys. 66 wynika również, że jednoczesna obecność kruszywa i NaCl wzmacnia dynamikę degradacji stali P110 dopiero powyżej temperatury 50 °C. Widać również, że wpływ temperatury nie jest liniowy a najprawdopodobniej wykładniczy.



Rys. 65. Bezwzględna średnia szybkość erozji w funkcji temperatury.



Rys. 66. Relatywna średnia prędkość erozji w funkcji temperatury.

Tabela 5 przedstawia zestawienie dane procentowych wartości względnych średnich szybkości erozji (względem średniej prędkości erozji zachodzącej w wodzie destylowanej w danej temperaturze). Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 5 w temperaturze 25 stopni dodatek kruszywa powoduje niewielki wzrost prędkości erozji, dodatek NaCl wiąże się z prawie czterokrotnym wzrostem średniej

szybkości ubytku masy, natomiast dodatek cząstek stałych powoduje osłabienie działania roztworu soli. W temperaturze 50 stopni C dodatek cząstek stałych zwiększa dwukrotnie szybkość erozji

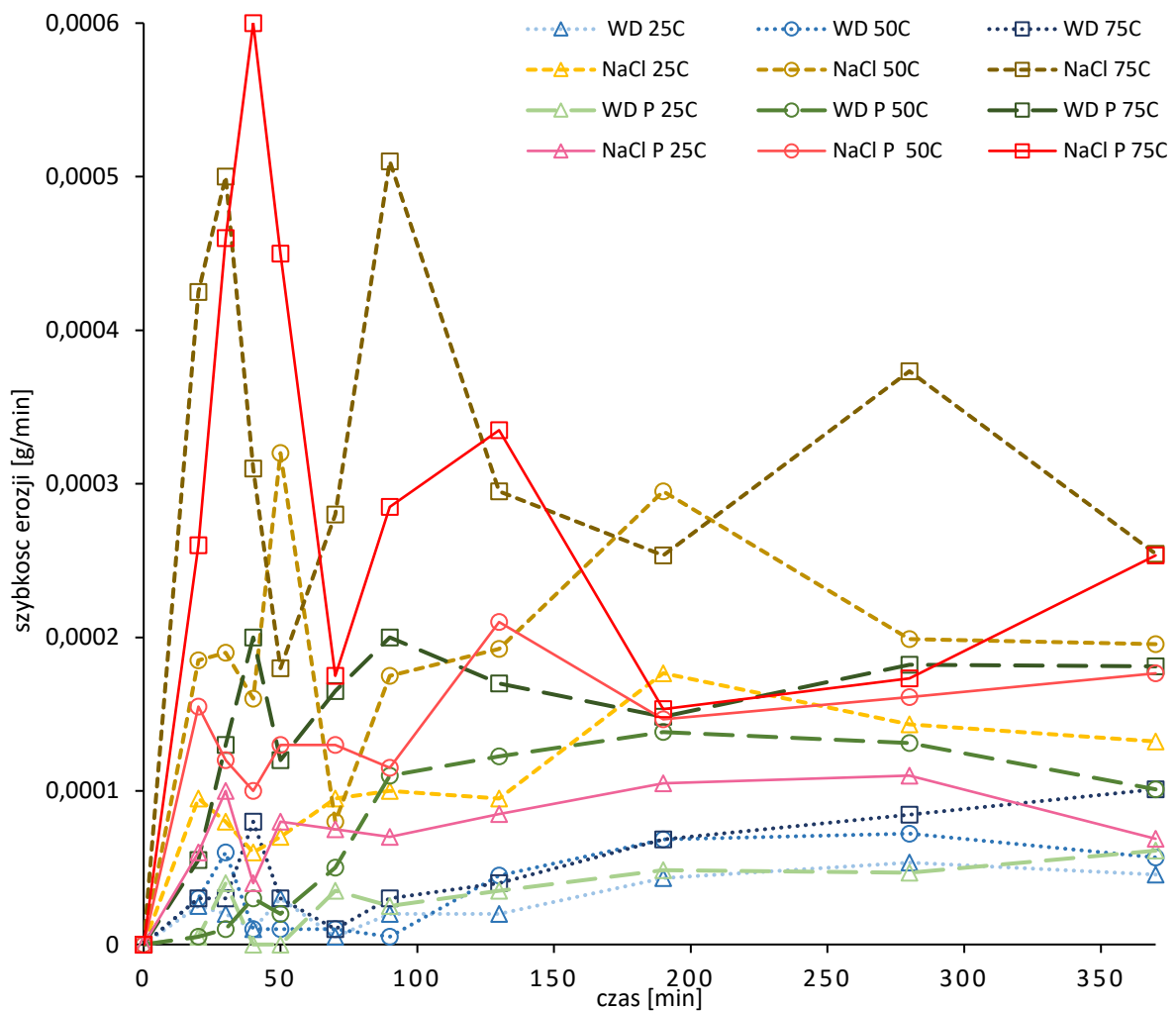
Tabela 5. Względne średnie szybkości erozji w zależności od temperatury i składu cieczy roboczej

25 °C			50 °C			75 °C		
WD 25C	2.72E-05	100%	WD 50C	3.67E-05	100%	WD 75C	5.04E-05	100%
WD+P25C	2.96E-05	109%	WD+P 50C	7.18E-05	196%	WD+P 75C	0.000155	308%
NaCl+P 25C	7.94E-05	292%	NaCl+P 50C	0.000144	393%	NaCl+P 75C	0.000315	624%
NaCl 25C	0.000105	385%	NaCl 50C	0.000199	542%	NaCl 75C	0.000338	671%

natomiast w 75 stopniach obserwowany jest trzykrotny wzrost szybkości erozji. W przypadku NaCl podwyższenie temperatury powoduje wyraźniejszy wzrost szybkości erozji: 542% oraz 671%. Zauważyć można, że wraz z temperaturą, redukcja szybkości erozji z dodatkiem soli NaCl spowodowana przez kruszywo maleje. Obserwacje te wpisują się w postawioną tezę oraz pokazują ilościowo jakich efektów należy spodziewać się poddając próbki kawitacji we wspomnianych środowiskach i temperaturach.

### 6.3 Maksymalna szybkość ubytku masy w czasie

W celu wyznaczenia zmian szybkości erozji stali P110 w czasie wykonano różniczkowanie po czasie wykresów przebiegu zmiany skumulowanych ubytków masy przedstawionych na rys. 62. Wykresy  $(\Delta m/\Delta t) = f(t)$  przedstawione zostały na rys. 67. Na rys. 67 zauważyć można, że chwilowe szybkości erozji stali P110 są zmienne w czasie a ich wartość zależy od składu cieczy roboczej i jej temperatury. Dla wszystkich cieczy roboczych można zauważyć pewną regułę zmian szybkości erozji, a mianowicie w początkowym okresie erozji szybkość degradacji stali P110 wzrasta i osiąga maksymalną wartość na koniec tego okresu niszczenia. Po zakończeniu tego początkowego okresu szybkość erozji spada i zazwyczaj osiąga wartość minimalną, po czym znowu zaczyna wzrastać ale zazwyczaj już nie osiąga maksymalnej wartości z pierwszego okresu niszczenia. Na przedstawionych zależnościach z rys. 67 można, dla każdej cieczy roboczej, odczytać dwie charakterystyczne wielkości tj. maksymalną szybkość erozji oraz czas po jakim pojawia się maksymalne szybkość erozji. Jak można zauważyć, największe szybkości degradacji stali P110 występują w wodnych roztworach NaCl o najwyższych temperaturach. Dla tych cieczy roboczych występują też najkrótsze czasy, po których szybkość degradacji osiąga największe wartości. Na drugim biegunie znajdują się cieczy robocze oparte na wodzie destylowanej, dla których maksymalne szybkości erozji są najmniejsze a czasy, po których one występują najdłuższe.



Rys. 67. Zmiany szybkości erozji stali P110 w różnych cieczach roboczych.

#### 6.4 Ranking agresywności cieczy roboczych

Miarami używanymi do klasyfikacji odporności kawitacyjnej materiałów a także pośrednio agresywności środowiska jest długość okresu inkubacji, skumulowany ubytek masy po założonym czasie trwania eksperymentu, średnia szybkość erozji materiału liczona jako iloraz skumulowanego ubytku masy i czasu trwania eksperymentu czy też maksymalna szybkość erozji. Długość okresu inkubacji można obliczyć określając czas potrzebny do osiągnięcia średniej głębokości wżerów kawitacyjnych wynoszącej 1  $\mu\text{m}$ . Otrzymane wartości mierników agresywności cieczy roboczych przedstawiono w tabeli 6. Okres inkubacji wyliczono z założeniem, liniowego ubytku masy między momentami pomiaru, to jest, jeżeli ubytek masy w ciągu 20 min wynosiłby 10 mg to założono, że po 10 minutach będzie to 5 mg. Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 6 mierniki agresywności cieczy roboczych dają takie same wyniki w przypadku najbardziej agresywnych cieczy (podwyższona temperatura + NaCl) oraz w przypadku najmniej agresywnych cieczy (woda o temperaturze 25 °C

Tabela 6. Długość okresu inkubacji, skumulowany ubytek masy po 370 min testu oraz średnia i maksymalna szybkość erozji dla różnych cieczy roboczych. W nawiasach podano pozycję cieczy w rankingu agresywności

	ciecz robocza	okres inkubacji [min]	średnia szybkość erozji [g/min]	skumulowany ubytek masy [g]	Maksymalna szybkość erozji [g/min]
1	NaCl 75C	3,667456 (1)	0,000318 (1)	0,1177 (1)	0,00051 (2)
2	NaCl P 75C	5,994879 (2)	0,000245 (2)	0,0905 (2)	0,0006 (1)
3	NaCl 50C	8,425236 (3)	0,000206 (3)	0,0764 (3)	0,00032 (3)
4	NaCl P 50C	10,05593 (4)	0,000160 (5)	0,0591 (5)	0,00021 (4)
5	NaCl 25C	16,40704 (5)	0,000127 (6)	0,0471 (6)	0,00018 (6)
6	WD P 75C	23,52822 (6)	0,000166 (4)	0,0613 (4)	0,0002 (5)
7	NaCl P 25C	25,97781 (7)	6,81E-05 (8)	0,029374 (8)	0,00011 (8)
8	WD 75C	38,23336 (8)	5,04E-05 (9)	0,0252 (9)	0,00008 (9)
9	WD 50C	65,86686 (9)	5,19E-05 (10)	0,0192 (10)	0,00006 (10)
10	WD P 50C	67,17337 (10)	9,73E-05 (7)	0,036 (7)	0,00014 (7)
11	WD P 25C	84,34674 (11)	4,24E-05 (11)	0,0157 (11)	0,00004 (12)
12	WD 25C	87,93343 (12)	3,76E-05 (12)	0,0139 (12)	0,000046 (11)

i woda z kruszywem o temperaturze 25 °C). W przypadku cieczy o pośredniej agresywności ranking cieczy zależy od przyjętego miernika.

Jak można zauważyć z danych zamieszczonych w tabeli 6, różnica między najmniej i najbardziej agresywnym środowiskiem wynosi nawet rząd wielkości, niezależnie od przyjętego miernika agresywności cieczy roboczej. Widoczna jest również korelacja pomiędzy temperaturą cieczy i wielkością degradacji stali P110. Środowisko oparte na roztworze wodnym NaCl również wzmacnia intensywność degradacji stali. Najmniej znaczącym czynnikiem spośród wymienionych okazał się dodatek kruszywa.

## 6.5 Badania metalograficzne przy użyciu SEM

Próbki po przeprowadzonych badaniach erozyjnych poddano badaniom metalograficznym przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Zdjęcia wykonywano w trzech miejscach na erodowanej powierzchni próbki – w dwóch w obszarze zniszczeń kawitacyjnych oraz jednym w pobliżu krawędzi próbki tj. w miejscu gdzie natężenie kawitacji było najmniejsze. Wykonano zdjęcia w powiększeniu 250x, 1000x, 2500x, 5000x, 15000x oraz 50000x. Przeprowadzone badania metalograficzne miały na celu ustalenie mechanizmów degradacji związanych zarówno z obciążeniami mechanicznymi jak i korozyjnym oddziaływaniem cieczy roboczych na materiał. Poszukiwano wyróżniających się nalotów oraz wżerów kawitacyjnych.

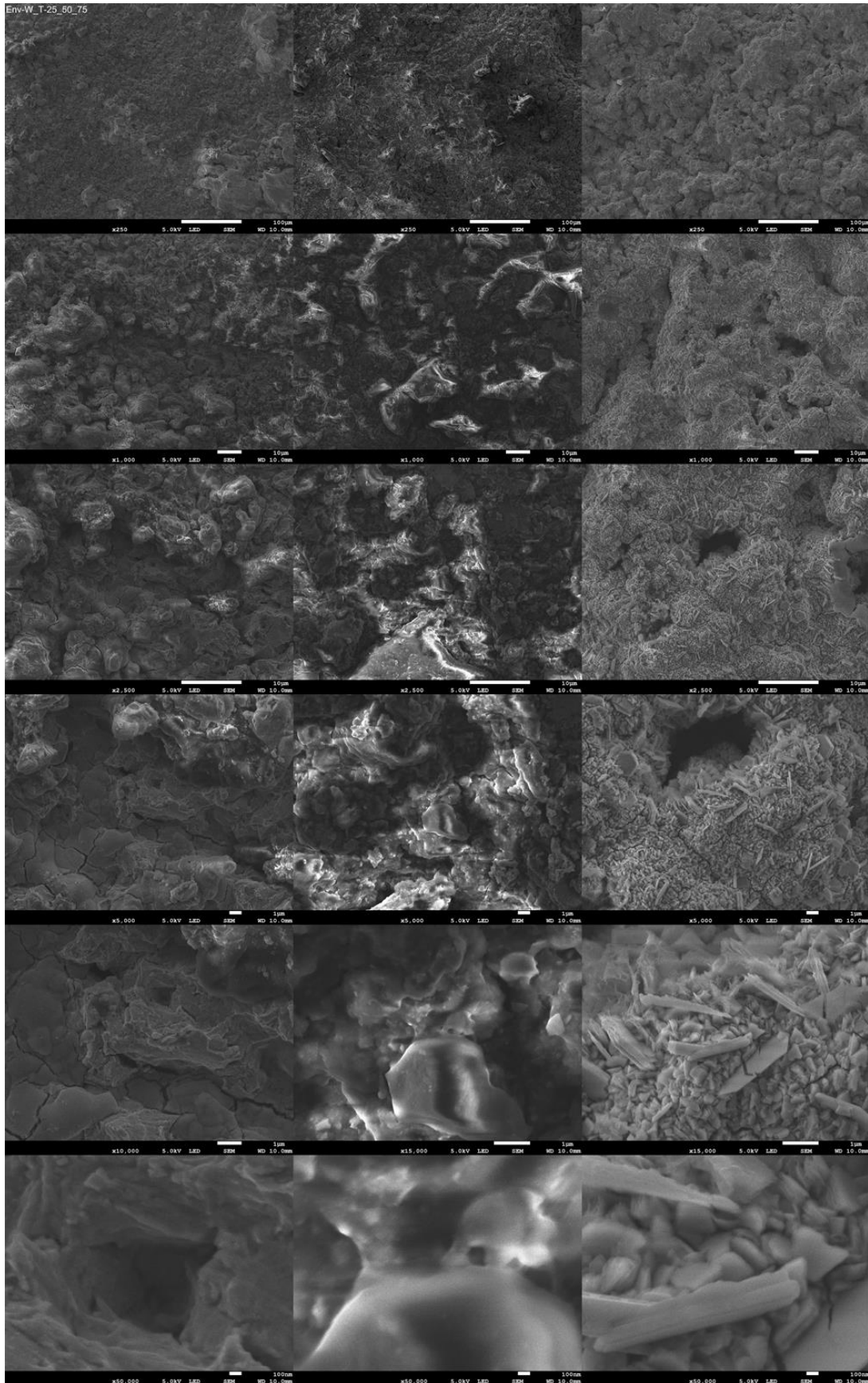
Na rys. 68 -73 przedstawiono zestawienie zdjęć erodowanych powierzchni stali P110 po testach kawitacyjnych przeprowadzonych w cieczach roboczych o tym samym składzie i różnej temperaturze, oraz dla cieczy o tej samej temperaturze i różnych składach. Obserwacje metalograficzne wykazały, że intensywność niszczenia powierzchni nie była stała. Największe wżery występowały na pierścieniu będącym w przybliżeniu obwodem cienia sonotrody zbliżonej do niszczonej powierzchni. W pozostałych miejscach na powierzchni wżery miały wyraźnie mniejsze rozmiary a ich rozkład był przypadkowy. Badania metalograficzne wykazały także, że głębokość wżerów zarówno w pierścieniu o największej intensywności niszczenia oraz na pozostałej powierzchni była wyraźnie większa, jeśli próbki były poddawane działaniu obciążeń kawitacyjnych w cieczach roboczych o wyższych temperaturach. Dodatkowo obecność w cieczy roboczej kruszywa oraz NaCl intensyfikowała zniszczenia powierzchni.

W przypadku niszczenia w destylowanej wodzie zaobserwować można, że na powierzchni powstają wżery oraz twarde i kruche produkty korozji – prawdopodobnie FeO. Pod wpływem obciążeń kawitacyjnych produkty korozji ulegały pękaniu i kruszyły się. Zwiększanie temperatury wody destylowanej powodowało zwiększenie intensywności obciążeń kawitacyjnych oraz intensywności przebiegu procesów korozyjnych. To z kolei powodowało większe ilości produktów korozji i większy stopień ich rozdrobnienia. W przypadku wody o temperaturze 25 °C produkty korozji miały strukturę nieciągłej popękanej warstwy dobrze przylegającej do dna wżerów. Podwyższenie temperatury wody destylowanej do 50 °C spowodowało większy stopień rozdrobnienia produktów korozji i ich luźniejsze związanie z podłożem, a w przypadku wody destylowanej o temperaturze 75 °C produkty korozji miały już budowę płytek w kształcie wydłużonych igieł, które nie były związane z podłożem. W podłożu natomiast widoczne były owalne węgliki, które były pozbawione ferrytycznej osnowy co sugeruje, że korozji ulegała ferrytyczna osnowa.

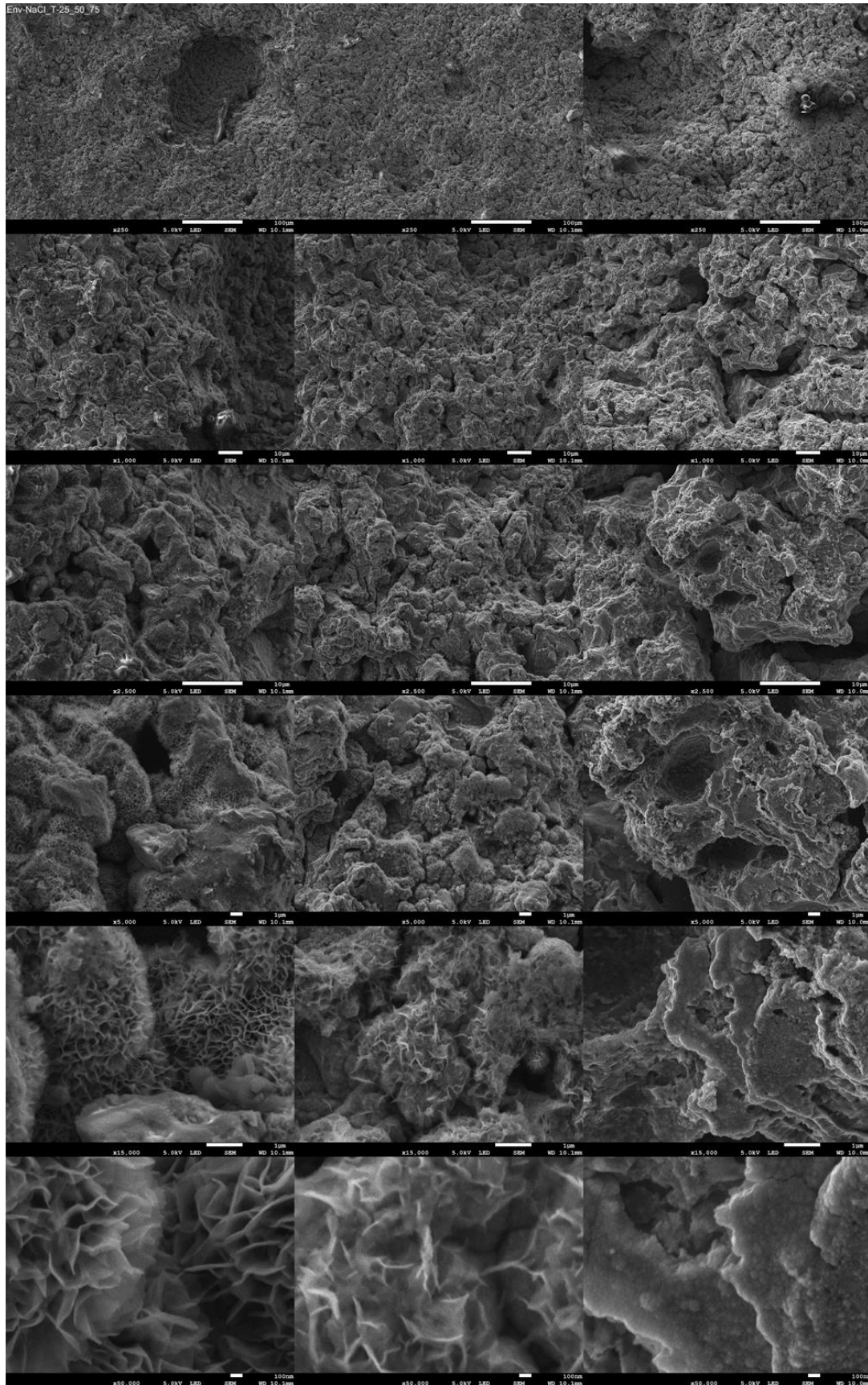


W przypadku cieczy roboczej opartej na roztworze wodnym NaCl głębokość wżerów była wyraźnie większa i obejmowały one większą powierzchnię niż w przypadku erozji stali P110 w cieczy roboczej opartej na samej wodzie destylowanej. We wżerach i na powierzchni stali P110 widoczne są produkty korozji o gąbczastej płytkowej budowie, prawdopodobnie chlorki żelaza na drugim lub trzecim stopniu utlenienia. W produktach korozji widoczne są rozwijające się pęknięcia mechaniczne. Ponieważ dla wyższych temperatur cieczy roboczej intensywność obciążeń kawitacyjnych się zwiększa, dlatego łatwiej usuwały one powstające produkty korozji. Dla cieczy roboczej o temperaturze 75 °C widoczna jest najmniejsza ilość produktów korozji. Badania metalograficzne wskazują również na to, że ubytki materiału odbywały się nie tylko poprzez tworzenie się wżerów i powstawanie produktów korozji wraz z mechanizmem ich usuwania ale również poprzez wypadanie różnego rodzaju wtrąceń niemetalicznych znajdujących się w osnowie na skutek korozyjnego roztwarzania metalicznej osnowy.

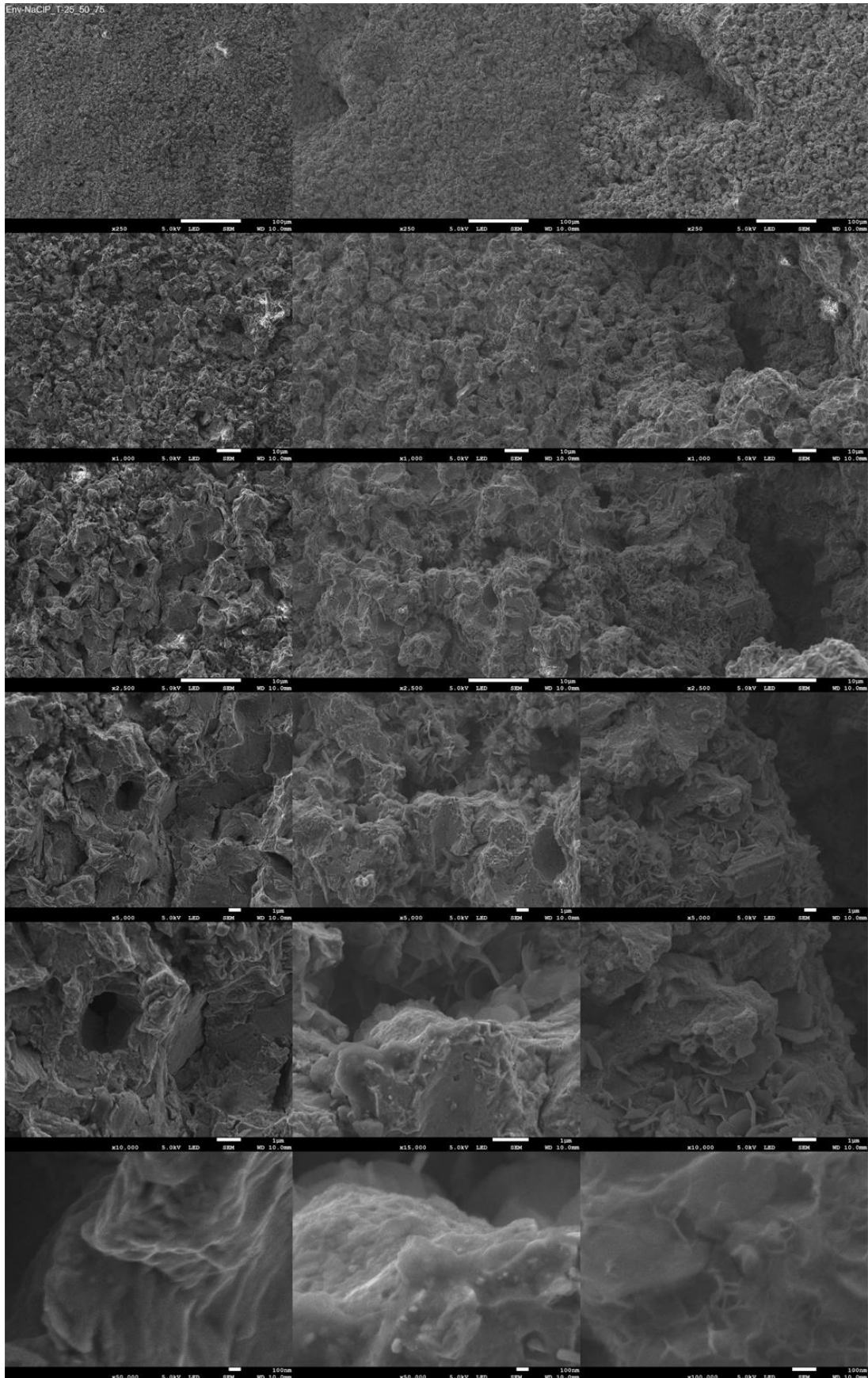
Z kolei dla cieczy roboczej z dodatkiem NaCl i drobin kruszywa zauważyć można znaczącą różnicę w przebiegu degradacji stali P110 w porównaniu z jej degradacją w roztworze wodnym NaCl. W przypadku degradacji w cieczach roboczych z dodatkiem kruszywa widoczny jest inny mechanizm powstawania wżerów, a mianowicie widoczne są nie tylko plastyczne odkształcenia i rozrywanie plastyczne materiału, tak jak to miało miejsce w destylowanej wodzie, w destylowanej wodzie z dodatkiem kruszywa czy w roztworze wodnym NaCl, ale także kruche pękanie materiału. Inną znaczącą różnicą jest to, że po 370 min niszczenia kawitacyjnego na powierzchni stali i w jej wżerach, poza cieczą o najwyższej temperaturze 75 °C, praktycznie nie widać produktów korozji. Ten fakt może sugerować, że albo produkty korozji usuwane są systematycznie przez mechaniczne obciążenia od zapadających się pęcherzyków kawitacyjnych albo, że dodatek drobin kruszywa neutralizuje jony chloru znacząco spowalniając procesy korozyjne zachodzące na powierzchni stali P110.



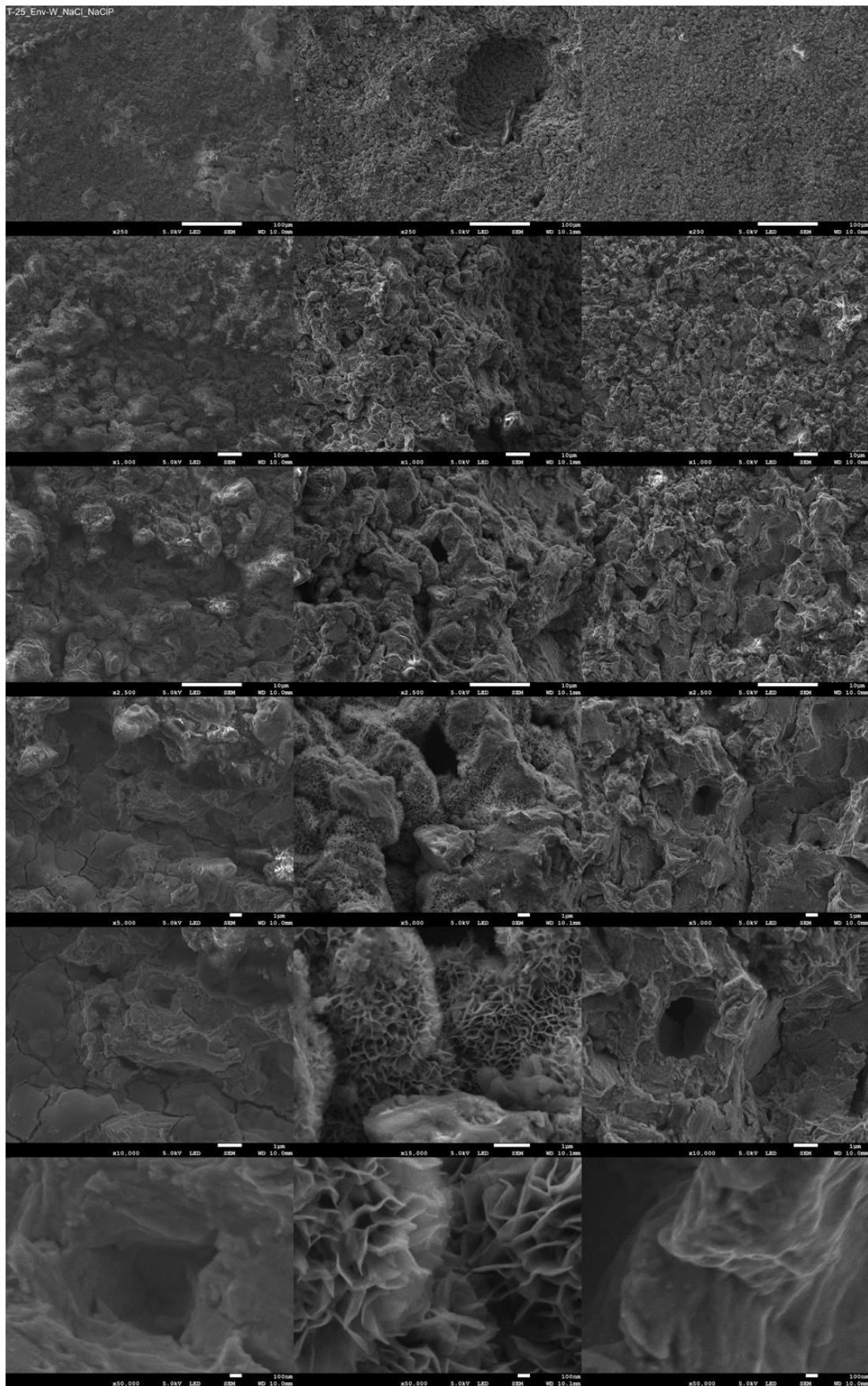
Rys. 68. Ciecz robocza - woda destylowana. 25 °C (lewa kolumna), 50 °C (środkowa kolumna) i 75 °C (prawa kolumna). SEM.



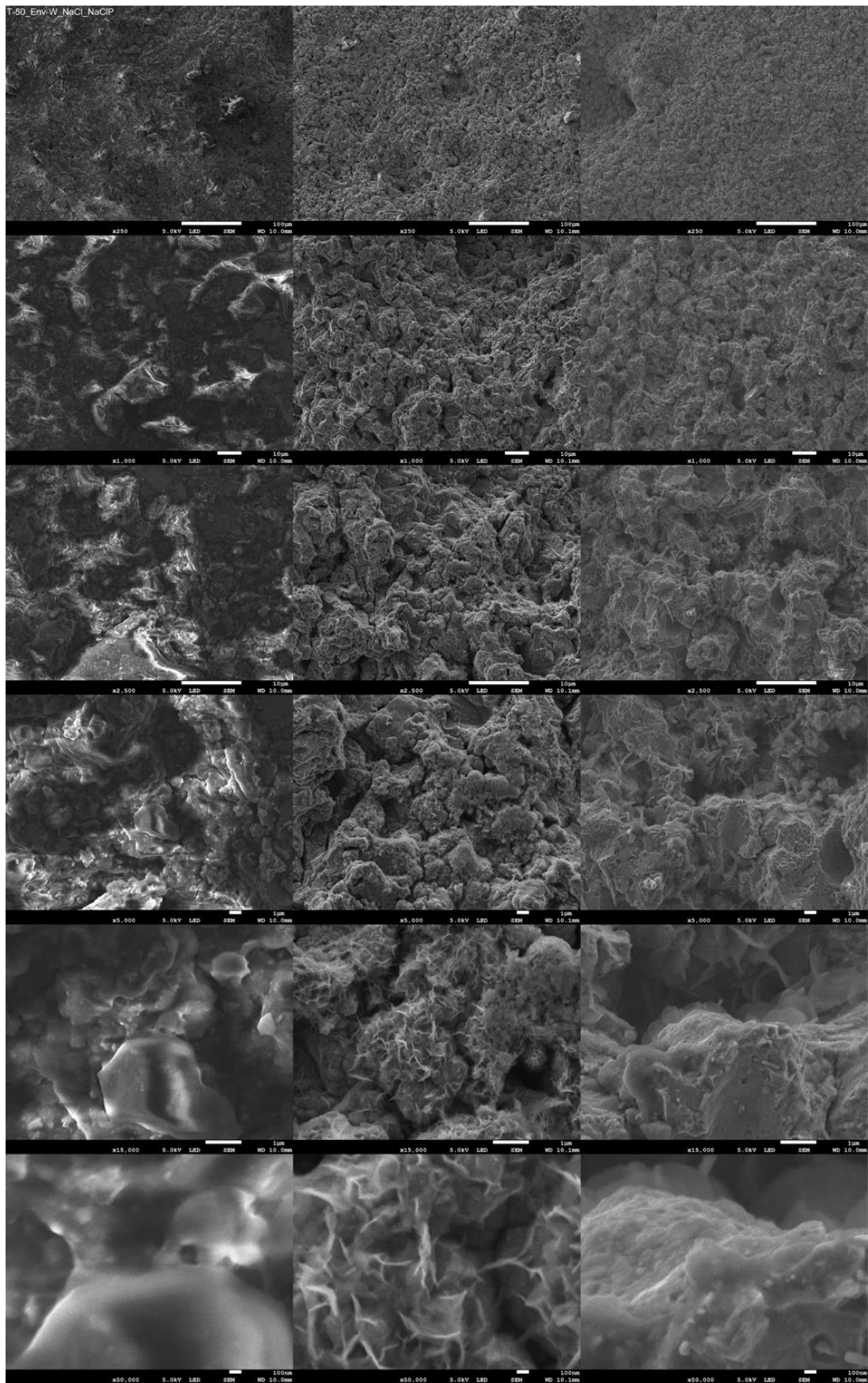
Rys. 69. Ciecz robocza roztwór wodny NaCl. 25 °C (lewa kolumna), 50 °C (środkowa kolumna) i 75 °C (prawa kolumna). SEM.



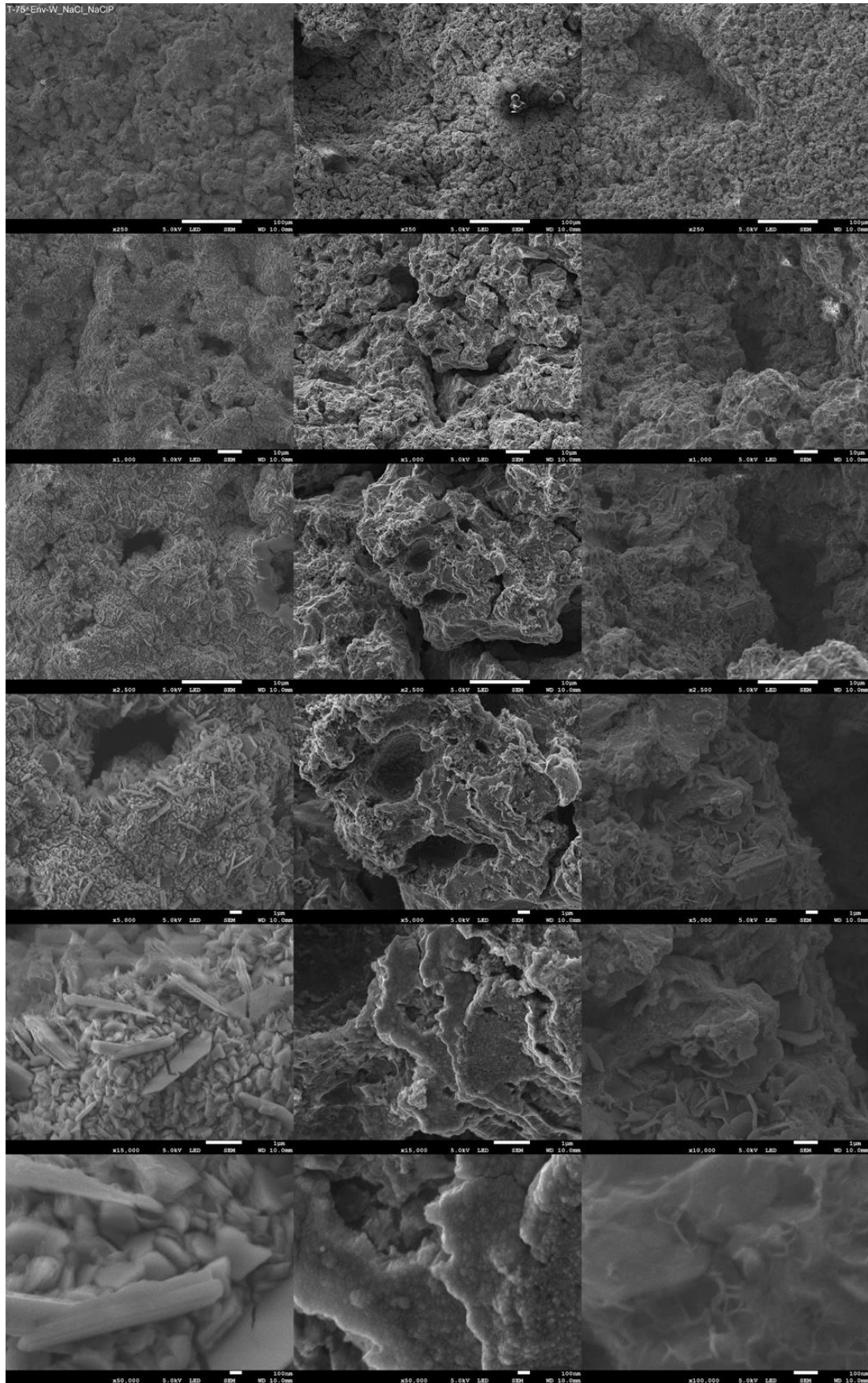
Rys. 70. Ciecz robocza – roztwór wodny NaCl + kruszywo. Temperatura cieczy roboczej 25 °C (lewa kolumna), 50 °C (środkowa kolumna) i 75 °C (prawa kolumna). SEM.



Rys. 71. Temperatura cieczy roboczej 25 °C. Woda destylowana (lewa kolumna), roztwór wodny NaCl (środkowa kolumna) i roztwór wodny NaCl + kruszywo (prawa kolumna). SEM.



Rys. 72. Temperatura cieczy roboczej 50 °C. Woda destylowana (lewa kolumna), roztwór wodny NaCl (środkowa kolumna) i roztwór wodny NaCl + kruszywo (prawa kolumna. SEM).

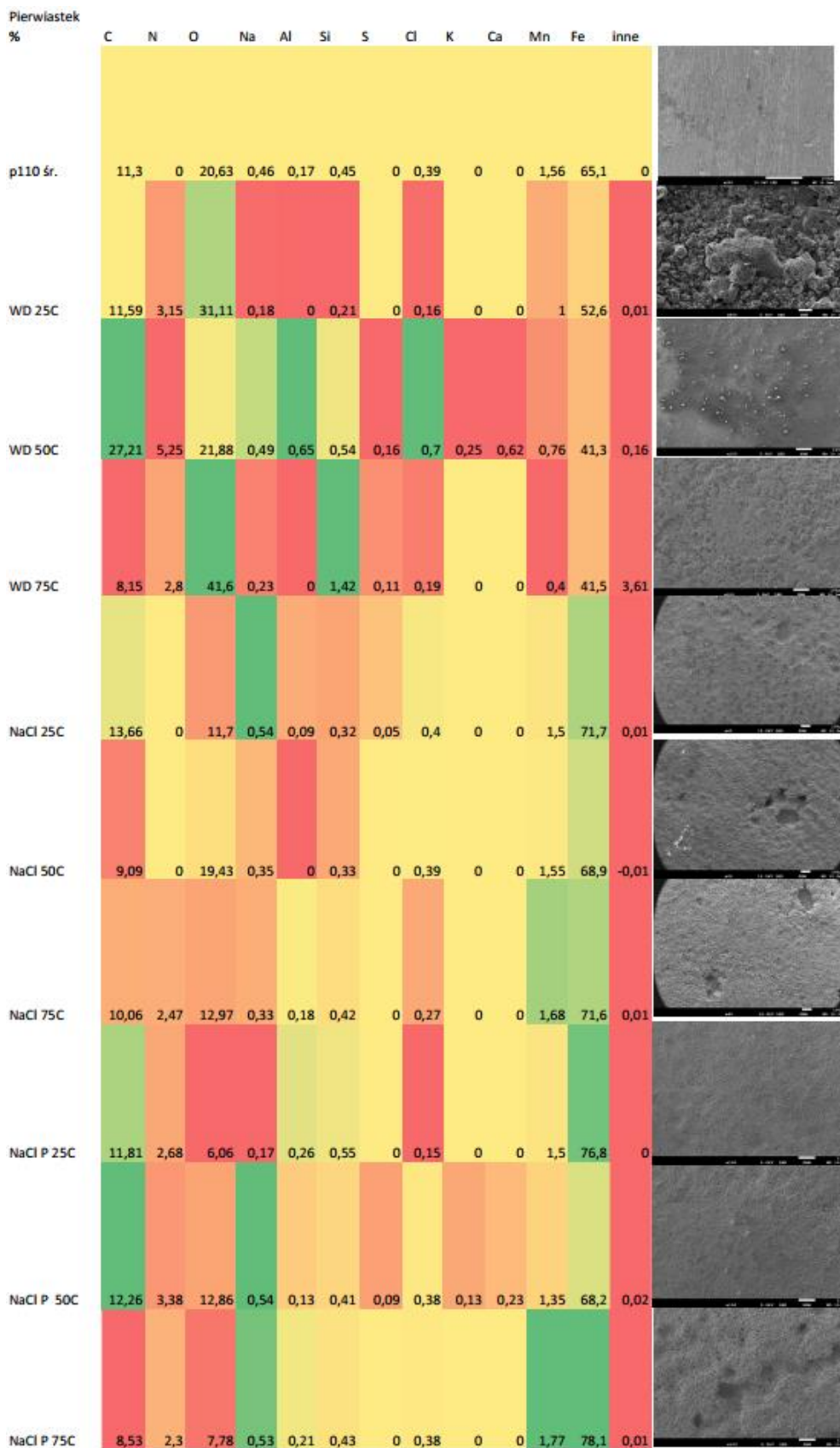


Rys. 73. Temperatura 75 °C. Woda destylowana (lewa kolumna), roztwór wodny NaCl (środkowa kolumna) i roztwór wodny NaCl + kruszywo (prawa kolumna).

## 6.6 Analiza składu chemicznego metodą EDS

W miejscach odpowiadających zdjęciom, przedstawiającym zdegradowane powierzchnie stali P110, o powiększeniu 250x oraz 60x, wykonano jakościowe badania składu chemicznego metodą spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). W wyniku przeprowadzonej analizy uzyskano jakościowe informacje o zawartości pierwiastków występujących na powierzchni stali P110 po 370 min oddziaływań kawitacyjnych w cieczach roboczych o różnym składzie i temperaturach. Uzyskane informacje pozwoliły w sposób przybliżony stwierdzić jakiego rodzaju produkty korozji powstawały podczas testów kawitacyjnych. Na rys. 74 przedstawiono wyniki pomiarów na powierzchni nie poddanej oddziaływaniom obciążeń kawitacyjnych oraz tych, które takim oddziaływaniom zostały poddane. Wartości, które są większe od wyników pomiarów na referencyjnej powierzchni (nie poddanej oddziaływaniom kawitacyjnym) oznaczone zostały na zielono, natomiast te o mniejszych wartościach na czerwono. Wyniki, które są zaznaczone kolorem żółtym są bliskie wynikom uzyskanym z powierzchni referencyjnej. Analizując metodą EDS ilościowo jednocześnie lekkie pierwiastki takie jak węgiel czy tlen oraz pierwiastki znacznie cięższe od nich np. żelazo, chrom czy mangan popełnia się duże błędy [87]. Dlatego badania te potraktowano jako badania jakościowe, które dostarczają tylko informacji o występowaniu danego pierwiastka w składzie chemicznym warstwy wierzchniej stali P110 oraz poprzez porównanie z powierzchnią próbki referencyjnej uzyskano informację czy zawartość tego pierwiastka wzrasta, maleje czy pozostaje na podobnym poziomie w wyniku oddziaływania korozyjnego środowiska cieczy roboczej. Z informacji przedstawionych na rys. 72. wynika, że na powierzchni stali P110, poddanej działaniu obciążeń kawitacyjnych w wodzie destylowanej, zaobserwować można zwiększoną zawartość tlenu co sugeruje, że produktami korozji są tlenki żelaza. Dodatkowo można zauważyć, że najbardziej wzrosła zawartość tlenu w warstwie wierzchniej stali poddanej działaniu obciążeń kawitacyjnych w wodzie destylowanej o temperaturze 75 °C a najmniej w wodzie o temperaturze 50 °C. To z kolei sugeruje, że prędkości powstawania produktów korozji i ich usuwania przez oddziaływania kawitacyjne nie są takie same dla różnych temperatur cieczy roboczej. Podobna zawartość tlenu dla próbki kawitowanej w wodzie destylowanej o temperaturze 50 °C i próbce referencyjnej może świadczyć o podobnej prędkości powstawania tlenków i ich usuwania a największa zawartość tlenu dla próbki kawitowanej w wodzie destylowanej o temperaturze 75 °C (w porównaniu z próbką referencyjną) może z kolei świadczyć o większej prędkości procesów korozyjnych w porównaniu z procesami mechanicznej degradacji i usuwania tych produktów.



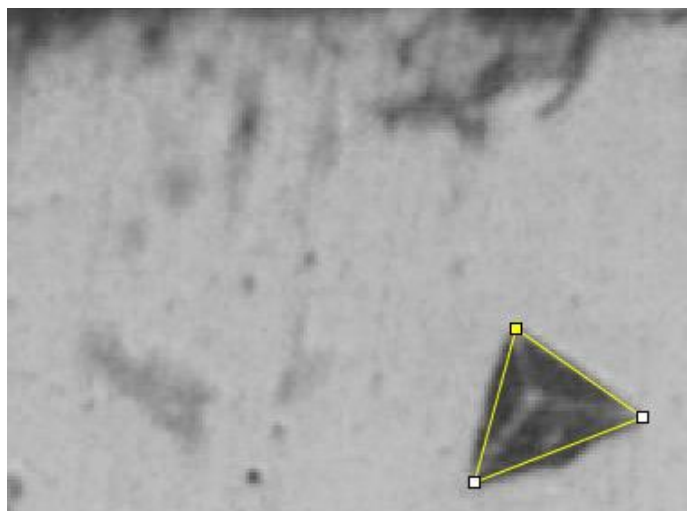


Rys. 74. Wyniki analizy EDS wykonanych na powierzchniach stali P110 po testach kawitacyjnych. Kolory odpowiadają różnicy między wartością średnią pomiaru dla P110 a szczególnym pomiarem. Kolor jest tym bardziej czerwony im mniejszy jest dany pomiar w porównaniu do średniego, zielony – większy. Żółty oznacza w przybliżeniu równy pomiar.

Z rys. 74 wynika również to, że zawartość chloru w warstwie wierzchniej stali P110, po poddaniu jej obciążeniom kawitacyjnym w cieczach opartych na roztworze wodnym NaCl, zależy zarówno od temperatury cieczy roboczej oraz od obecności w niej kruszywa. W przypadku braku kruszywa, większa zawartość chloru występowała w warstwie wierzchniej stali P110 po jej niszczeniu w cieczy roboczej o niższej temperaturze. Odwrotna sytuacja miała miejsce gdy ciecz robocza zawierała dodatkowo kruszywo, wtedy wzrost temperatury cieczy powodował większą zawartość chloru w warstwie wierzchniej stali. Wyniki tej analizy potwierdzają wcześniejsze spostrzeżenia oparte na badaniach metalograficznych przy użyciu mikroskopu skaningowego.

## 6.7 Testy nanoindentacji

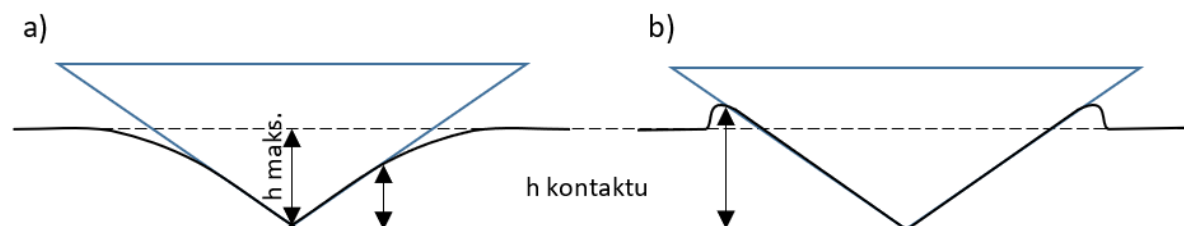
W celu znalezienia odpowiedzi jak zmieniają się właściwości materiału pod wpływem obciążeń kawitacyjnych w cieczach o różnym składzie fazowym przeprowadzono testy nanoindentacji. Do badań wykorzystano nanoindenter nano-test vantage. Do określenia nanotwardości wykorzystano metodę Olivera-Pharra pozwalającą określić nanotwardość materiału na podstawie pomiaru głębokości i obciążenia. Aby potwierdzić poprawność wyników uzyskanych przez system pomiarowy urządzenia, wykonano zdjęcie odcisku za pomocą mikroskopu optycznego i na podstawie jego wymiarów obliczono powierzchnię odcisku w materiale, oraz jego twardość (rys. 75).



Rys. 75. Wymiary odcisku kontrolnego, służącego do walidacji systemu pomiarowego.

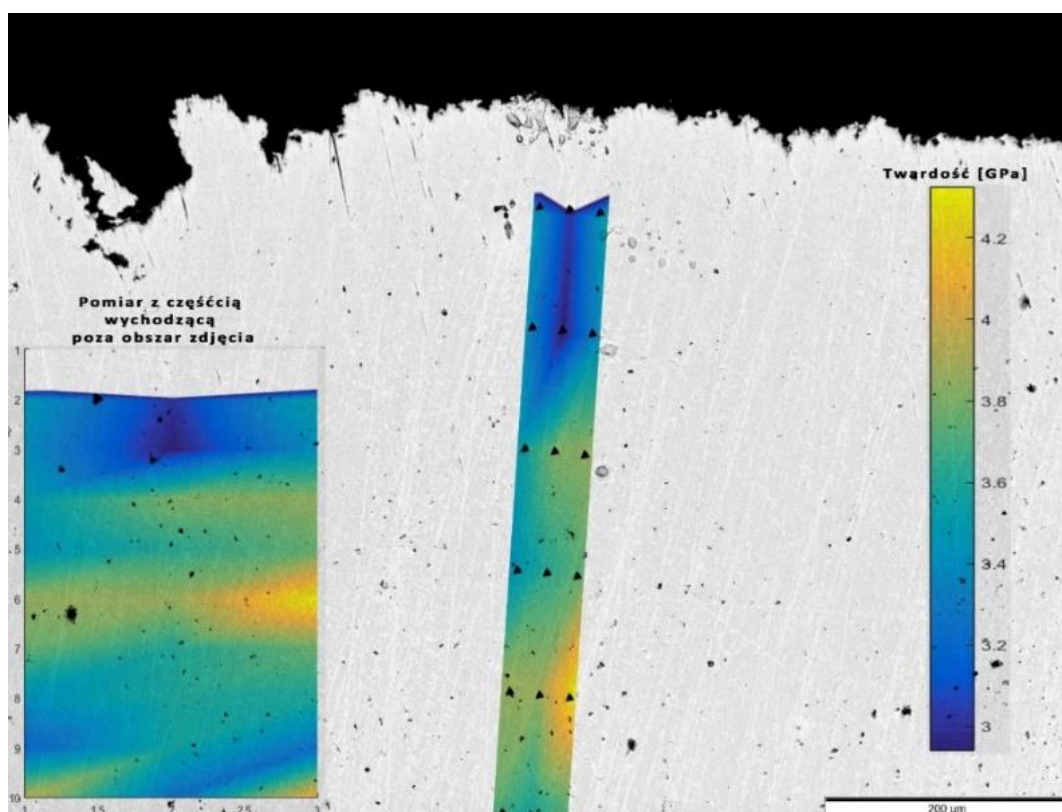
Dla reprezentatywnego wgłębienia różnica pomiędzy wynikiem otrzymanym z systemu pomiarowego stanowiska tj. 4,17 GPa oraz obliczonym z wielkości odcisku tj. 3,92 GPa wynosiła 6%. Taki błąd jest akceptowalnym odchyleniem pomiaru. Ponadto różnica mogła wynikać również z możliwego efektu „sink in” tj. głębokość kontaktu indentera i materiału znajdowała się na mniejszej głębokości niż maksymalna głębokość przemieszczenia indentera, lub efektu „pile up” tj. gdy sytuacja jest odwrotna

tzn. głębokość kontaktu znajdowała się na większej głębokości niż maksymalna głębokość przemieszczenia indentera, tak jak to pokazano na rys. 76.



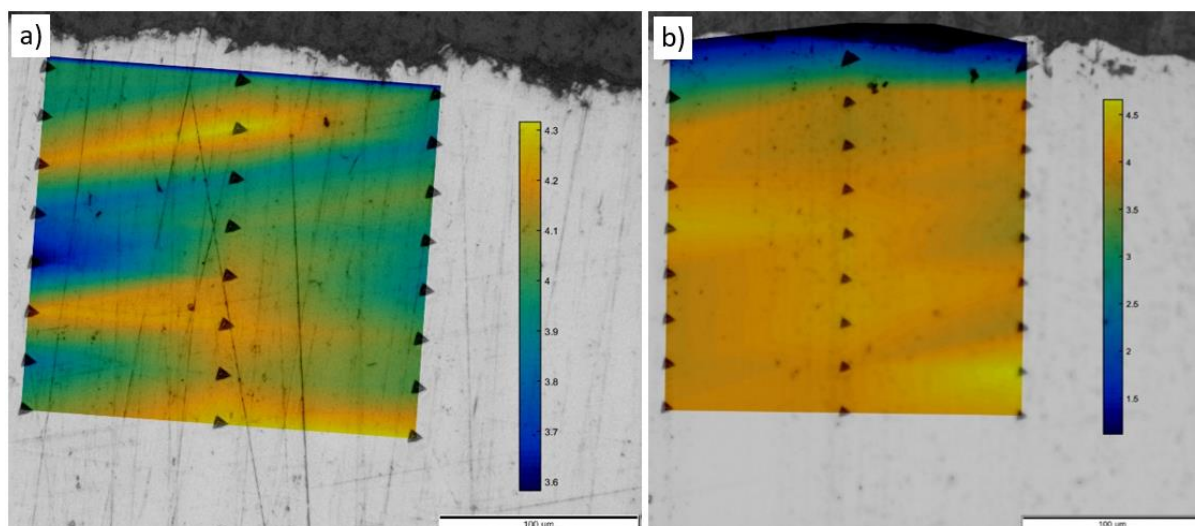
Rys. 76. Schemat efektu „sink in” – rys. a) oraz „pile up” – rys. b).

W celu przeprowadzenia pomiarów na przekrojach poprzecznych, próbki po teście kawitacyjnym przecięto wzdłuż ich średnicy, zainkludowano a następnie wykonano zgłady. Na przekrojach poprzecznych wykonano dwie serie badań. Jedną serię badań wykonano przy obciążeniu maksymalnym wynoszącym 100 mN. Dla tej serii, pomiary wykonywano wzdłuż trzech linii prostopadłych do powierzchni, począwszy od odległości 100  $\mu\text{m}$  od krawędzi próbki. Dla każdej linii wykonano po 10 pomiarów, tak że dziesiąty pomiar znajdował się w odległości 1 mm od krawędzi próbki. Przykładowy wynik tych pomiarów przedstawiono w postaci kolorowej mapy obrazującej rozkład twardości (rys. 77).



Rys. 77. Przykładowa mapa rozkładu twardości w warstwie wierzchniej stali P110 po poddaniu jej przez 370 min obciążeniom kawitacyjnym w wodzie destylowanej o temperaturze 75 °C.

Drugą serię testów nanoindentacji przeprowadzono na mniejszych głębokościach erodowanych warstw wierzchnich i z większą rozdzielczością. Te pomiary były wykonane z rastrem 25  $\mu\text{m}$  w kierunku prostopadłym do powierzchni oraz 50  $\mu\text{m}$  w kierunku równoległym do powierzchni. Pomiary rozpoczynały się na głębokości około 10  $\mu\text{m}$  i kończyły na głębokości około 250  $\mu\text{m}$ . Przykładowe wyniki badań rozkładu twardości przedstawiono na rys. 78.



Rys. 78. Przykładowe mapy rozkładu twardości w warstwie wierzchniej stali P110 po poddaniu jej przez 370 min obciążeniom kawitacyjnym w destylowanej wodzie o temp. 75 °C – rys. a) oraz w roztworze wodnym NaCl o temp. 25 °C – rys. b).

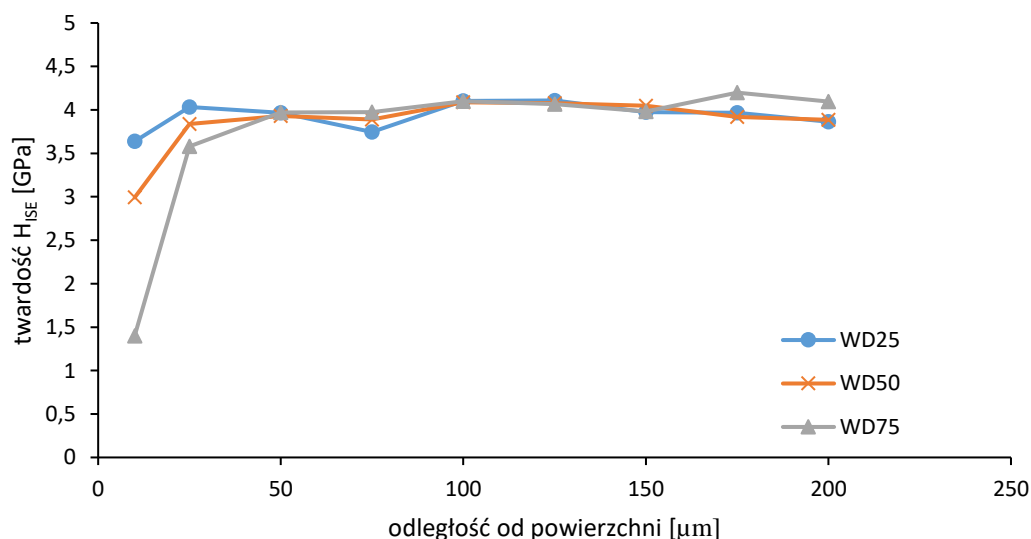
W tabeli 7 przedstawiono zestawienie wyników średniej twardości warstwy wierzchniej stali P110 dla wszystkich próbek, erodowanych w różnych cieczach roboczych oraz odchylenie standardowe pomiarów. Jak można zauważyć z wyników przedstawionych w tabeli 7 z reguły średnia twardość warstwy wierzchniej nieznacznie spada wraz ze wzrostem temperatury cieczy roboczej. Różnice średniej twardości warstwy wierzchniej zawierają się wtedy w granicach około 5%. Jednak wielkość odchylenia standardowego mieści się w granicach różnic średnich twardości co nie pozwala na jednoznaczne potwierdzenie tej reguły. Od tej zależności odbiegają wyniki uzyskane dla próbek erodowanych w cieczy roboczej na bazie roztworu wodnego NaCl z dodatkiem kruszywa. W tym przypadku największą średnią twardość warstwy wierzchniej otrzymano po erodowaniu próbki w cieczy o temperaturze 50 °C.

Jednak średnie twardości warstwy wierzchniej nie pozwalają ocenić mechanizmu jej niszczenia. Dlatego wykonano profile rozkładu twardości i porównano je między sobą, tak aby ocenić wpływ temperatury oraz składu cieczy roboczych na przebieg erozji warstwy wierzchniej stali P110. Rys. 77-83 przedstawiają uzyskane profile twardości, gdzie twardości stanowią średnią arytmetyczną z trzech pomiarów w tej samej odległości od powierzchni próbki. Na rysunkach tych twardość oznaczono z

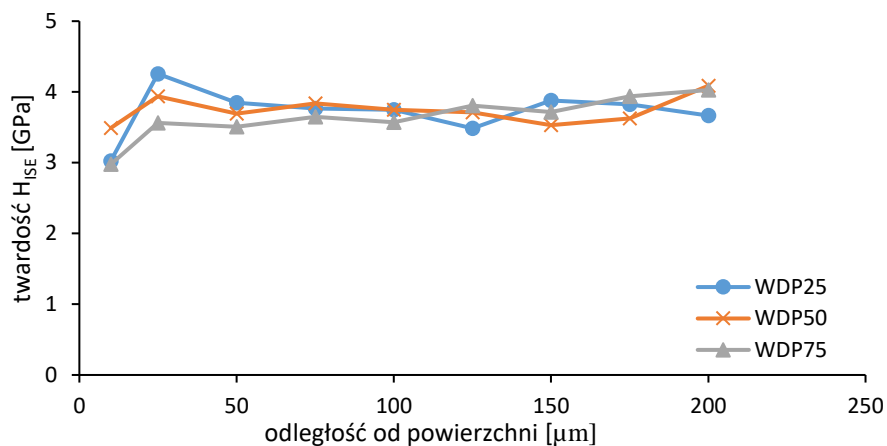
indeksem dolnym ISE (Indentation Size Effect), co oznacza że na wynik twardości wpływał efekt skali. Wpływ efektu skali zostanie omówiony w rozdziale „Dyskusja wyników”.

Tabela 7. Średnia twardość warstwy wierzchniej stali P110 (na głębokości do 1 mm) po 370 min oddziaływania obciążeń kawitacyjnych w różnych cieczach roboczych

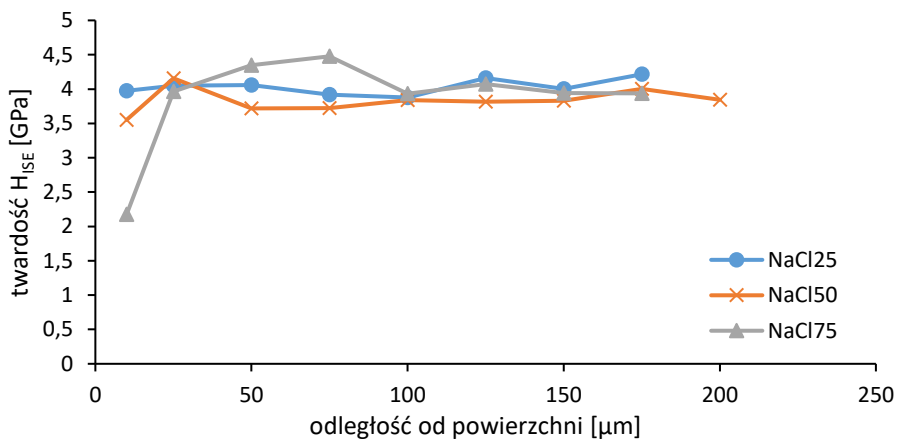
	Nanotwardość [GPa]	Odchylenie standardowe [GPa]	Średnia nanotwardość [GPa]	Średnie odchylenie stand. [GPa]
woda destylowana				
WD 25C	3,933	0,318	3,831	0,536
WD 50C	3,852	0,398		
WD 75C	3,708	0,892		
woda z NaCl				
NaCl 25C	4,032	0,178	3,906	0,381
NaCl 50C	3,831	0,232		
NaCl 75C	3,856	0,732		
woda+Piasek				
WD P 25C	3,722	0,580	3,647	0,553
WD P 50C	3,595	0,643		
WD P 75C	3,624	0,436		
woda z NaCl + Piasek				
NaCl P 25C	3,980	0,480	4,027	0,351
NaCl P 50C	4,204	0,357		
NaCl P 75C	3,897	0,217		



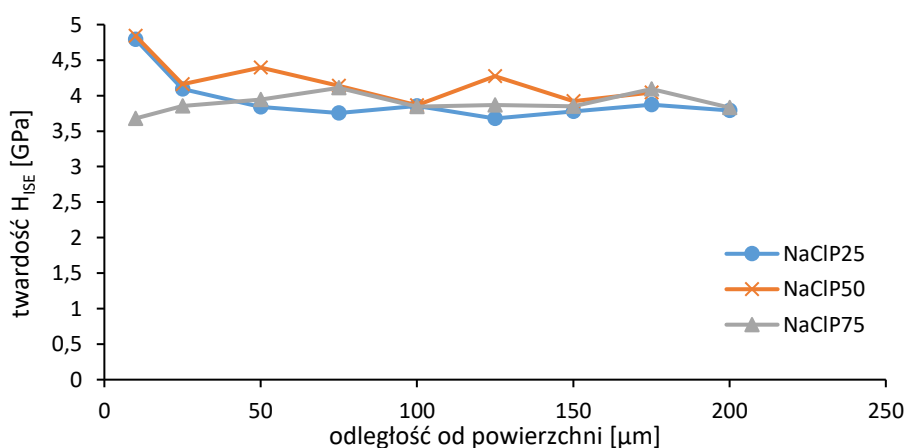
Rys. 79. Profile rozkładu twardości w warstwie wierzchniej stali P110 po 370 min działania obciążeń kawitacyjnych w wodzie destylacyjnej o różnej temperaturze.



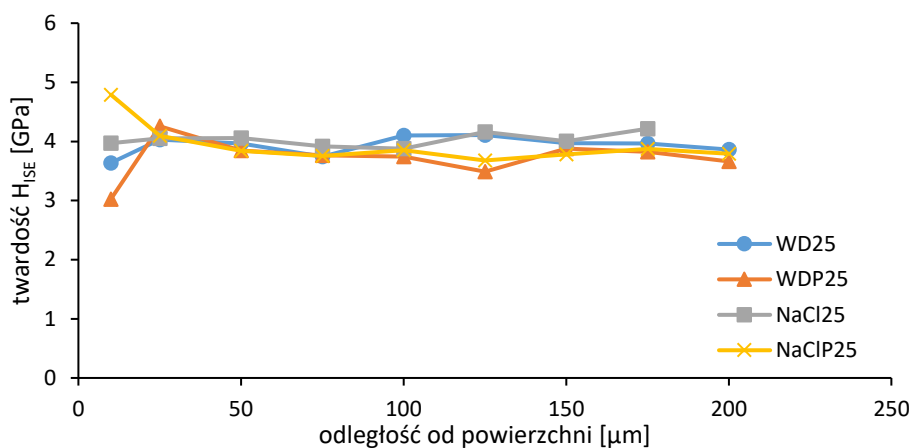
Rys. 80. Profile rozkładu twardości w warstwie wierzchniej stali P110 po 370 min działania obciążeń kawitacyjnych w wodzie destylacyjnej o różnej temperaturze z dodatkiem kruszywa.



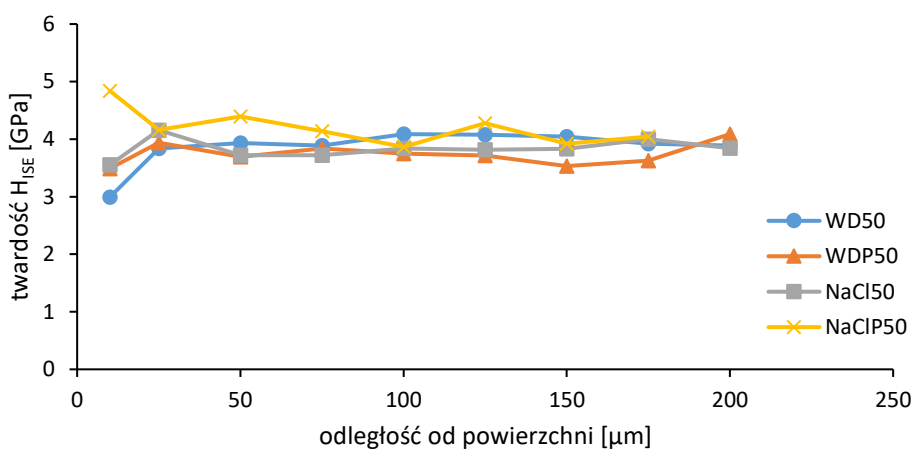
Rys. 81. Profile rozkładu twardości w warstwie wierzchniej stali P110 po 370 min działania obciążeń kawitacyjnych w roztworze wodnym NaCl o różnej temperaturze.



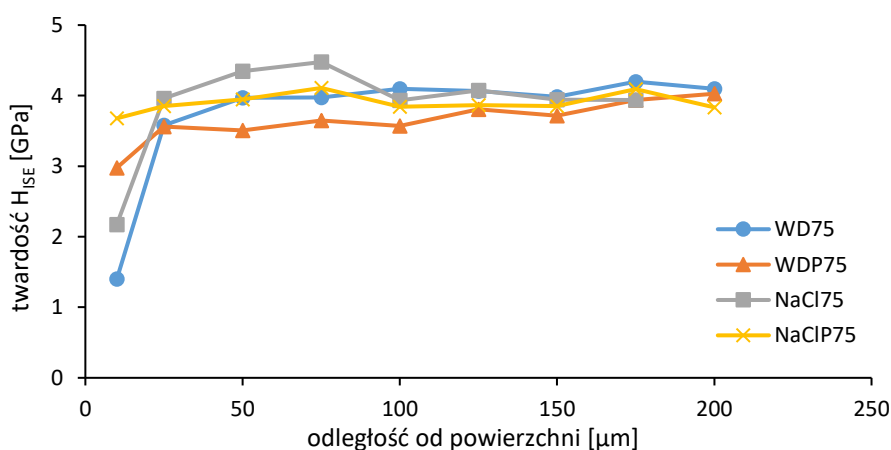
Rys. 82. Profile rozkładu twardości w warstwie wierzchniej stali P110 po 370 min działania obciążeń kawitacyjnych w wodnym roztworze NaCl o różnej temperaturze z dodatkiem kruszywa.



Rys. 83. Profile rozkładu twardości w warstwie wierzchniej stali P110 po 370 min działania obciążeń kawitacyjnych w różnych cieczach roboczych o temperaturze 25 °C.



Rys. 84. Profile rozkładu twardości w warstwie wierzchniej stali P110 po 370 min działania obciążeń kawitacyjnych w różnych cieczach roboczych o temperaturze 50 °C.



Rys. 85. Profile rozkładu twardości w warstwie wierzchniej stali P110 po 370 min działania obciążeń kawitacyjnych w różnych cieczach roboczych o temperaturze 75 °C.

Jak wynika z rys. 79 i rys. 85 wyraźnie widać różnice twardości w warstwach przypowierzchniowych stali P110 po poddaniu jej obciążeniom kawitacyjnym w cieczach roboczych o różnej temperaturze i różnym składzie fazowym.

## 7 Dyskusja wyników

Analiza wyników badań próbek stali P110 po ich kawitacyjnej degradacji w cieczach roboczych o różnym składzie fazowym i różnej temperaturze wykazała, że występują istotne różnice pomiędzy mechanizmami niszczenia stopu. Jak wykazano w przeglądzie literatury obciążenia kawitacyjne mają charakter dynamiczny, cykliczny oraz obejmują obszary porównywalne z wielkością składników strukturalnych stali a także obszary o znacznie większych rozmiarach. Dodatkowo oprócz obciążeń mechanicznych powodowanych uderzeniem mikrostrugi cieczy oraz falą uderzeniową od zapadających się pęcherzyków przebiegają procesy elektrochemiczne powodujące dodatkowe zniszczenia chemiczne (korozja). Obie formy niszczenia materiału prawdopodobnie dają efekt synergii potęgujący efekty degradacji materiału. Kolejną ważną cechą spowodowaną przez implozję pęcherzyków kawitacyjnych jest fakt, że w centrum implozji wzrasta temperatura co dodatkowo komplikuje analizę mechanizmu zniszczeń kawitacyjnych materiału. Jak wykazały badania kawitacyjne największy ubytek masy po 370 minutach oddziaływania obciążeń kawitacyjnych zaobserwowano dla stali P110 poddanej kawitacji w cieczy roboczej na bazie roztworu wodnego NaCl o temperaturze 75 °C oraz takiej samej cieczy (o takiej samej temperaturze) z dodatkiem kruszywa. Z kolei najmniejszy ubytek masy wystąpił dla cieczy na bazie wody destylowanej o temperaturze 25 °C oraz takiej samej cieczy z dodatkiem kruszywa. Już ta pierwsza zgrubna analiza wskazuje na zależności pomiędzy temperaturą i składem fazowym cieczy roboczej a przebiegiem niszczenia stopu. Stal P110 po ulepszeniu cieplnym posiada strukturę sorbityczną tj. w osnowie składającej się z nieznacznie przesyconego węgłem żelaza alfa, w której znajdują się kuliste wydzielania cementytu tj. węglika  $Fe_3C$  (rys. 44). Taka budowa fazowa stali P110 będzie determinowała mechanizm kawitacyjnego niszczenia stopu. Na skutek mechanicznych obciążeń warstwy wierzchniej stali P110 od zapadających się pęcherzyków kawitacyjnych [88] będą w niej przebiegały dwa przeciwstawne procesy tj. zgniot od obciążeń mechanicznych oraz rekrytalizacja od wzrostu temperatury cieczy w miejscu implozji pęcherzyka kawitacyjnego. Nieznacznie przesycone węgłem żelazo alfa posiada strukturę atomową regularną przestrzennie centrowaną (RPC). W przypadku działania obciążeń mechanicznych o dużej prędkości (szacuje się, że prędkość mikrostrugi cieczy powstałej po zapadnięciu się pęcherzyka kawitacyjnego może osiągać prędkość do 120 m/s), sieć RPC może się odkształcać zarówno poprzez poślizg jak i poprzez bliźniakowanie. Jeszcze innym mechanizmem przemieszczania się dyslokacji w sieci krystalicznej, i tym samym odkształcenia



plastycznego metalu, jest wspinanie dyslokacji. Ponieważ wspinanie wymaga dyfuzji atomów żelaza, występuje ono tylko gdy temperatura stopu jest większa niż  $0,3T_m$ , gdzie  $T_m$  jest temperaturą topnienia metalu wyrażoną w Kelwinach, lub gdy naprężenia są wysokie (bliskie granicy plastyczności stali). Zazwyczaj jednak przy odkształcaniu plastycznym dominuje mechanizm poślizgu dyslokacji. Aktywacja mechanizmu poślizgu dyslokacji występuje w tym systemie (płaszczyźnie i kierunku), w którym naprężenia ścinające  $\tau$  przekroczą minimalną wartość krytycznych naprężeń stycznych potrzebnych do uruchomienia poślizgu. Wzrost gęstości dyslokacji spowodowany ich namnażaniem na skutek działania obciążeń mechanicznych powoduje, że poślizg zostaje zahamowany. Dalszy poślizg (odkształcenie plastyczne materiału) jest możliwy w płaszczyźnie o mniejszej gęstości atomów. Jednak aby była możliwość dalszego poślizgu w nowej płaszczyźnie, i tym samym dalsze odkształcenie plastyczne, musi nastąpić wzrost naprężenia. Kryształy o sieci FCC posiadają 48 systemów poślizgu: 12 systemów  $\{110\} \langle 111 \rangle$ ; 12 systemów  $\{211\} \langle 111 \rangle$ ; i 24 systemów  $\{321\} \langle 111 \rangle$ . W danym momencie odkształcania plastycznego stopu, aktywacja poślizgu dyslokacji krawędziowych występuje w tym systemie, dla którego naprężenia ścinające osiągają minimalną wartość naprężeń stycznych potrzebnych do zainicjowania poślizgu. Przemieszczanie się dyslokacji w sieci krystalicznej wymaga pokonania dwóch rodzajów barier. Pierwszy rodzaj bariery związany jest z tym, że dyslokacja aby mogła się przemieścić musi pokonać inne dyslokacje, które znajdują się na jej drodze. Takie oddziaływania bliskiego zasięgu z innymi dyslokacjami, mogą być przewyżczone poprzez aktywację termiczną. Drugim rodzajem bariery, którą musi pokonać dyslokacja aby mogła się przemieszczać są oddziaływania dalekiego zasięgu. Tego rodzaju bariera nie może być pokonana poprzez aktywację termiczną. Zatem naprężenie ścinające wymagane do odkształcenia plastycznego materiału składa się z dwóch składowych: składowej termicznej  $\tau^*$  i składowej atermicznej  $\tau_i$  to jest:  $\tau = \tau^* + \tau_i$ . Składowa termiczna jest opisana równaniem Orowana. W równaniu tym prędkość odkształceń (zmiana odkształceń w czasie) jest proporcjonalna do wektora Burgersa, gęstości dyslokacji i ich średniej prędkości przemieszania.

$$\dot{\epsilon}(\tau^*) = b \cdot \rho_{SSD} \cdot v \quad (17)$$

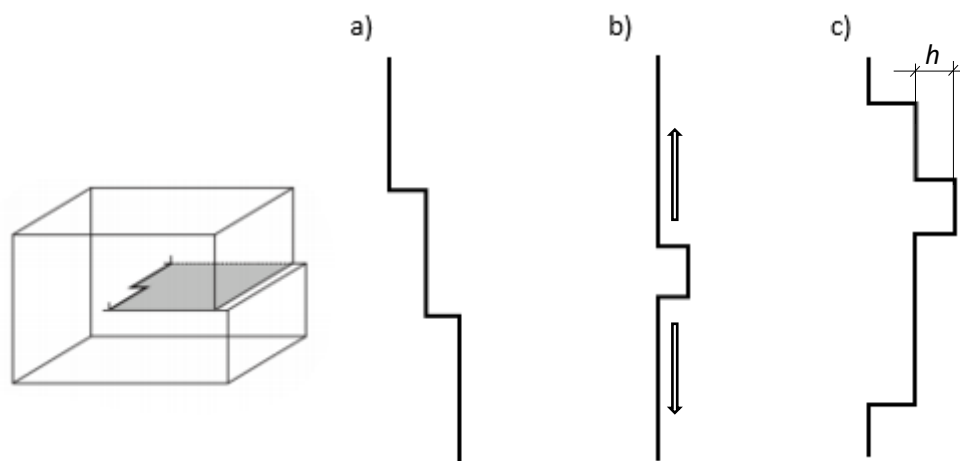
gdzie  $b$  jest wektorem Burgersa,  $\rho_{SSD}$  jest gęstością dyslokacji (statistically stored dislocations), a  $v$  jest średnią prędkością przemieszczania się dyslokacji. Z kolei składnik atermiczny  $\tau_i$  jest opisany przez teorię Taylora. Według tej teorii wkład oddziaływań pomiędzy dyslokacjami równoległymi do naprężenia płynięcia materiału można zapisać jako:

$$\tau_i = \alpha \cdot G \cdot b \sqrt{\rho_{SSD}} \quad (18)$$

gdzie  $\alpha$  jest czynnikiem zależnym od struktury dyslokacyjnej a  $G$  jest modułem sprężystości poprzecznej kryształu.

Z równań (17) i (18) wynikają pozornie dwie sprzeczne informacje, a mianowicie z równania (17) wynika, że wzrost gęstości dyslokacji powoduje osłabienie materiału, czyli powoduje wzrost szybkości odkształcania plastycznego materiału. Z kolei równanie (18) wskazuje na to, że wzrost gęstości dyslokacji umacnia materiał, czyli powoduje wzrost naprężeń potrzebnych do zapoczątkowania odkształceń plastycznych. Jednak jest to sprzeczność tylko pozorna bowiem to czy na skutek wzrostu gęstości dyslokacji materiał ulegnie osłabieniu czy też umocnieniu będzie zależało od ruchliwości dyslokacji (ich średniej prędkości przemieszczeń). W przypadku dużej prędkości przemieszczeń dyslokacji materiał będzie ulegał osłabieniu i odwrotnie przy małej ruchliwości dyslokacji materiał będzie się umacniał.

Jak wspomniano wyżej, drugim ważnym czynnikiem warunkującym erozję kawitacyjną stali P110 jest temperatura. Ciecze robocze posiadały temperaturę w zakresie od 25 °C do 75 °C (od 298 K do 348 K). Dodatkowo w centrum implozji pęcherzyków kawitacyjnych temperatura może osiągać bardzo wysokie wartości. Jak wynika z teorii dyslokacji w temperaturze wyższej niż 0 K dyslokacja nie może być całkowicie prosta i nie może ona pokonać bariery Peierlsa jednocześnie na całej swojej długości. W takiej sytuacji dyslokacja tworzy przegięcia, które wynikają z termicznych fluktuacji w kryształach. Dwa przegięcia o przeciwnym kierunku tworzą parę przegięć (krótki segment dyslokacji) o wysokości  $h$  tak jak to przedstawia rys. 86.



Rys. 86. Schemat przegięcia dyslokacji – Fig. a), termicznie aktywowana para przegięć o przeciwnych znakach (para przegięć) – Fig. b) utworzenie nowej pary przegięć o wysokości  $h$  – Fig. c).

Przy niewielkich przyłożonych naprężeniach, przegięcia ulegają dyfuzyjnemu dryfowi, powodując w ten sposób ruch poślizgowy całej dyslokacji. Prędkość przemieszczania się przegięć w dyslokacjach śrubowych może być opisana następującą zależnością:

$$v_k = D_k \left( \frac{\tau b h}{kT} \right) \quad (19)$$

gdzie  $D_k$  jest współczynnikiem dyfuzji przegięć,  $k$  jest stałą Boltzmana a  $T$  jest temperaturą bezwzględną.

Koncentracja przegięć w dyslokacji  $c_k$  jest zapisywana zależnością:

$$c_k = \frac{2}{d} \exp\left(-\Delta F_k / kT\right) \quad (20)$$

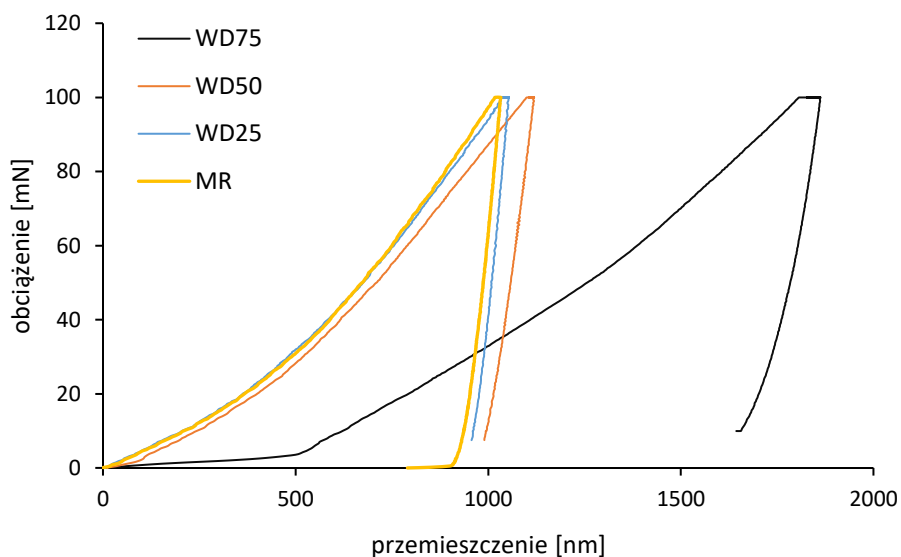
gdzie  $d$  jest najkrótszą odległością powtórzeń wzdłuż linii dyslokacji, a zatem  $d$  ma rząd wielkości wektora Burgersa  $b$ , a  $\Delta F_k$  jest energią tworzenia przegięcia dyslokacji. Wypadkowa prędkość przemieszczeń dyslokacji jest określona przez prędkość dryfu wszystkich przegięć dyslokacji, przy czym przegięcia dodatnie i ujemne dryfują w przeciwnych kierunkach, tj.  $u = h \cdot c_k \cdot u_k$ . Biorąc pod uwagę równania (19) i (20) można zapisać wyrażenie na średnią prędkość przemieszczania się dyslokacji:

$$c_k = \frac{2}{d} \exp\left(-\Delta F_k / kT\right) \quad (21)$$

W kryształach o sieci RPC (tak jak w stali P110) odkształcenie plastyczne bardzo mocno zależy od temperatury i jest kontrolowane przez małą mobilność dyslokacji śrubowych, których prędkość jest o wiele mniejsza niż prędkość przemieszczania się dyslokacji krawędziowych [89]–[91]. W metalach o sieci RPC zaobserwowano również, że mobilność dyslokacji śrubowych wzrasta w pobliżu powierzchni swobodnej kryształu [91]. Matsui and Kimura [92] zaproponowali model opisujący zwiększoną ruchliwość dyslokacji śrubowych w pobliżu powierzchni swobodnej kryształu, na skutek powstających w dyslokacjach przegięć, spowodowanych ich zginaniem. W modelu tym przegięcia w dyslokacjach śrubowych powstają blisko powierzchni swobodnej kryształu, następnie przemieszczają się w głąb metalu i oddziałują między sobą tworząc nowe źródła dyslokacji. Symulacje zachowania się sieci krystalicznej pod wpływem obciążeń wykazały, że w metalach o sieci krystalicznej RPC całkowite dyslokacje śrubowe mogą dysocjować na wiele dyslokacji częściowych [93]. Taki rozpad dyslokacji całkowitej na wiele dyslokacji częściowych zwiększa naprężenie Peierlsa, co w konsekwencji mocno ogranicza ruch dyslokacji i tym samym zmniejsza ich średnią szybkość przemieszczania się w kryształach, i w konsekwencji jak wykazano wyżej umacnia materiał. Dlatego w niskich temperaturach, poniżej temperatury krytycznej wynoszącej dla żelaza alfa 350 K (temperatura  $T_k$  jest równa  $0,2T_m$ ) ruch dyslokacji śrubowych przebiega poprzez tworzenie się pary przegięć i propagację tych przegięć w przeciwnych kierunkach, co praktycznie unieruchamia przemieszczanie się segmentu dyslokacyjnego w kierunku przegięcia (patrz rys. 86b) [91]. Tak więc poniżej temperatury 350 K dyslokacje śrubowe posiadają małą mobilność a powyżej tej temperatury ich mobilność się zwiększa i jest porównywalna z mobilnością dyslokacji krawędziowych [94]. Wtedy naprężenie płynięcia materiału staje się

niezależne od temperatury, bowiem w temperaturach wyższych od  $T_k$  ruch przęgień w dyslokacjach śrubowych zachodzi o wiele szybciej niż zarodkowania nowych par przęgień, które jest zależne od temperatury [95].

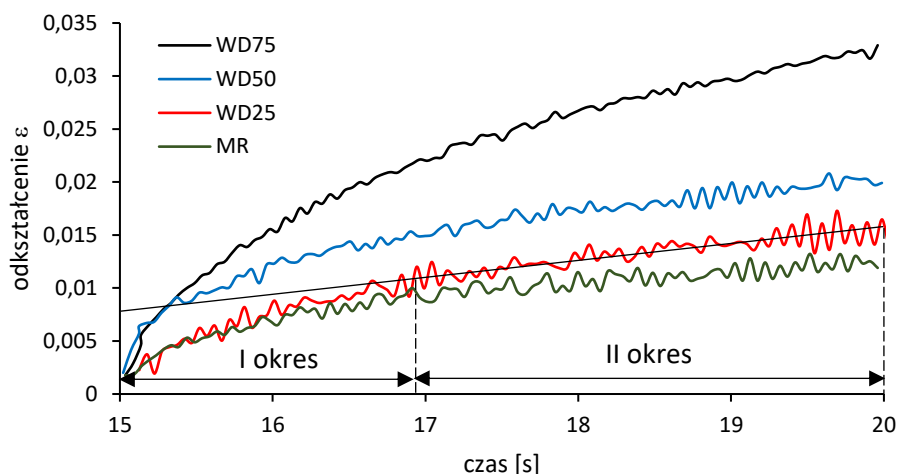
Analizując rys. 77-83 można zauważyć, poza jednym przypadkiem dotyczącym cieczy roboczej opartej o roztwór wodny NaCl z dodatkiem kruszywa, osłabienie materiału (spadek jego twardości) w warstwie przypowierzchniowej na skutek oddziaływań obciążeń kawitacyjnych i środowiska. Dodatkowo spadek twardości w warstwie przypowierzchniowej jest tym większy im wyższą temperaturę posiadała ciecz robocza. Ponieważ ciecze robocze posiadały temperatury w zakresie od 298 K do 348 K, a więc poniżej temperatury  $T_k$ , można przypuszczać, że temperatura związana z implozją pęcherzyków kawitacyjnych miała wpływ na zwiększenie mobilności dyslokacji śrubowych i zgodnie z równaniem Orowana na osłabienie materiału. Średnią prędkość przemieszczania się dyslokacji można wyznaczyć z testu nanoindentacji. Test nanoindentacji polegał na wciskaniu indentera Berkovicha w materiał przez 15 sekund. W tym czasie obciążenie przyłożone do indentera wzrastało od 0 mN do wartości maksymalnej równej 100 mN. Następnie przez kolejnych 5 sekund obciążenie pozostawało na poziomie 100 mN. W tym czasie materiał płynął plastycznie. Po tym okresie obciążenie indentera przez następnych 10 sekund obniżało się do 0 mN. Na rys. 87 przedstawiono krzywe obciążenie indentera jako funkcję jego przemieszczenia w stali P110 po 370 minutach działania



Rys. 87. Krzywe nanoindentacji dla stali P110 po 370 minutach działania obciążeń kawitacyjnych w wodzie destylowanej uzyskane w odległości 10  $\mu\text{m}$  od powierzchni.

obciążeń kawitacyjnych w wodzie destylowanej o temperaturze 25  $^{\circ}\text{C}$ , 50  $^{\circ}\text{C}$  i 75  $^{\circ}\text{C}$ . W okresie, w którym obciążenie indentera pozostawało na stałym maksymalnym poziomie równym 100 mN, materiał płynął plastycznie. Względne odkształcenia plastyczne (względem odkształcenia z początku

tego okresu) w funkcji czasu przedstawiono na rys. 88. Jak wynika z rys. 88 odkształcenia te można podzielić na dwa okresy. W pierwszym okresie szybkość płynięcia materiału maleje. W drugim okresie odkształcenia są proporcjonalne do czasu, a szybkość odkształcania przyjmuje stałą wartość.



Rys. 88. Zmiany odkształcenia stali P110 w funkcji czasu przy obciążeniu 100 mN po poddaniu jej obciążeniom kawitacyjnym w wodzie destylowanej o różnej temperaturze.

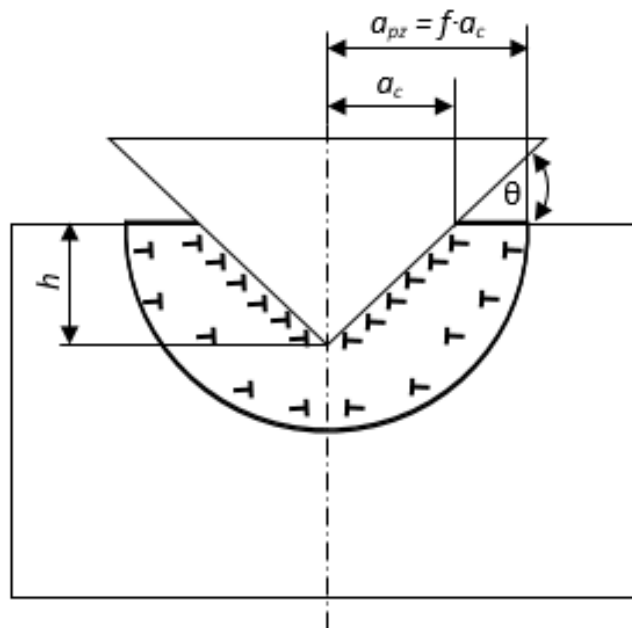
Tą wartość przyjmuje się jako szybkość płynięcia materiału  $\dot{\epsilon}$ . Mając szybkość płynięcia materiału można, posługując się zależnością (17), obliczyć średnią prędkość przemieszczania się dyslokacji, jeśli znana jest ich gęstość.

Jak wynika z równań (17) i (18) na osłabienie bądź umocnienie materiału wpływa również gęstość dyslokacji. Gęstość dyslokacji można obliczyć wykorzystując do tego celu wyniki badań nanoindentacji. W trakcie testu nanoindentacji, wgłębnik Berkovicha przemieszcza się w głąb badanego materiału i pozostawia w nim odcisk. Aby materiał mógł przybrać kształt wgłębnika musi się przemieścić i obrócić, dlatego w materiale generują się dyslokacje niezbędne do odwzorowania kształtu wgłębnika tzw. geometrically necessary dislocations (GND). Dyslokacje te znajdują się w strefie odkształconej plastycznie powstałej wokół odcisku po zagłębieniu się indentera w materiale. Dyslokacje GND oddziałują i sumują się z dyslokacjami powstałymi podczas testu kawitacyjnego tzw. statistically stored dislocations (SSD). Gęstość dyslokacji GND  $\rho_{\text{GND}}$  można obliczyć znając całkowitą długość pętli dyslokacyjnych  $\lambda$  i objętość uplastycznionego materiału  $V$  wokół odcisku po indentacji, to jest  $\rho_{\text{GND}} = \lambda/V$ . Dla indentera w kształcie stożka strefa uplastyczniona ma kształt półkuli. Jej objętość można wyznaczyć znając promień strefy uplastycznionej  $a_{\text{pz}}$  (patrz rys. 89).

$$V = (2\pi \cdot a_{\text{pz}}^3)/3 \quad (22)$$

Z kolei całkowitą długość pętli dyslokacyjnych można wyznaczyć znając promień kontaktu indentera i badanego materiału  $a_c$  (patrz rys. 89):

$$\lambda = (\pi h \cdot a_c) / b \quad (23)$$



Rys. 89. Półkolista strefa odkształconego plastycznie materiału po zagłębieniu w nim indentera o kształcie stożka, z zaznaczonymi dyslokacjami GND (Geometrically Necessary Dislocations).

gdzie  $h$  oznacza głębokość przemieszczenia indentera a  $b$  jest wektorem Burgersa. Biorąc pod uwagę równanie (22) i (23) można zapisać zależność opisującą gęstość dyslokacji GND jako:

$$\rho_{GND} = \frac{3}{2} \cdot \frac{h \cdot a_c}{b \cdot a_{pz}^3} \quad (24)$$

Jeśli przyjąć współczynnik  $f = a_{pz} / a_c$  to zależność (24) przyjmie formę:

$$\rho_{GND} = \frac{3}{2} \cdot \frac{h \cdot a_c}{b \cdot f^3 a_c^3} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{f^3} \cdot \frac{h}{b \cdot a_c^2} \quad (25)$$

Po pomnożeniu licznika i mianownika przez głębokość przemieszczenia wgłębniaka  $h$  otrzyma się następujące równanie:

$$\rho_{GND} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{f^3} \cdot \frac{h^2}{b \cdot h \cdot a_c^2} \quad (26)$$

Ponieważ  $h/a_c = \tan\theta$  więc gęstość dyslokacji ostatecznie można zapisać jako:

$$\rho_{GND} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{f^3} \cdot \frac{\tan^2\theta}{bh} \quad (27)$$

gdzie  $\theta$  jest kątem pomiędzy powierzchnią materiału i indenterem (patrz rys. 89).

Wielkość i kształt strefy uplastycznionej wokół indentera jest różna dla różnych materiałów. Dla większości materiałów metalowych promień strefy uplastycznionej jest większy niż promień kontaktu, to jest  $f > 1$ . Dla miękkich faz takich jak żelazo alfa będące osnową w stali P110, objętość strefy uplastycznionej jest znacznie większa niż objętość wynikająca z promienia kontaktu [96]. Na potrzeby niniejszej analizy przyjęto dla wgłębnika Berkovicha współczynnik  $f = 2,2$ . Chociaż gęstość dyslokacji GND opisana wyżej odnosi się do wgłębnika o kształcie stożka, takie same relacje pomiędzy głębokością przemieszczenia wgłębnika a gęstością dyslokacji GND występują również dla wgłębników o innych kształtach. Jak wynika z zależności (27) gęstość dyslokacji GND jest odwrotnie proporcjonalna do głębokości przemieszczenia wgłębnika w materiale co oznacza, że im mniejsze obciążenia przyłożą się do wgłębnika, tym na mniejszą głębokość się on przemieści i tym większa gęstość dyslokacji GND wygenerowana zostanie w strefie uplastycznionej. Opisane zjawisko powoduje, że podczas pomiarów twardości materiału z małymi obciążeniami wgłębnika obserwuje się tzw. efekt skali: Indentation Size Effect (ISE). Efekt ten powoduje to, że im mniejsze zastosuje się obciążenie tym większe wartości twardości się uzyska. Chociaż dyslokacje GND generowane są w sposób ciągły podczas przemieszczania się wgłębnika w materiał to jeśli wzrasta głębokość przemieszczenia wgłębnika odnotowuje się coraz mniejszy wpływ na wynik pomiaru twardości. Anizotropia kryształu wpływa na wygenerowane w materiale dyslokacje GND, zwiększając ich gęstość [97]. Poza gęstością dyslokacji GND i SSD na wynik pomiaru twardości wpływają jeszcze takie czynniki jak naprężenia tarcia sieci krystalicznej  $H_{fr}$  czy też umocnienie roztworu stałego rozpuszczonymi dodatkami stopowymi  $H_{ss}$  [98]. W przypadku rozważań na potrzeby niniejszej dysertacji odnosi się to do umocnienia roztworowego żelaza alfa przez takie pierwiastki jak węgiel, krzem, fosfor, aluminium, nikiel i kobalt. Równanie opisujące wpływ wszystkich opisanych wyżej czynników na wynik pomiaru twardości może być zapisane następująco:

$$H_{ISE} = H_{fr} + H_{ss} + MC\alpha Gb\sqrt{\rho_{GDN} + \rho_{SSD}} \quad (28)$$

gdzie:  $M$  to współczynnik Taylora, odnoszący naprężenie ścinające do naprężenia normalnego w odkształceniu jednoosiowym,  $C$  jest czynnikiem przenoszącym złożony stan naprężenia pod wgłębnikiem w jednoosiowy stan naprężenia [96],  $\alpha$  jest współczynnikiem zależnym od podstruktury dyslokacyjnej,  $G$  jest modułem sprężystości poprzecznej, a  $b$  jest wielkością wektora Burgersa. W dobrym przybliżeniu pierwszego rzędu można przyjąć współczynnik  $C = 3$  i współczynnik Taylora  $M = 3$  [99]. Ze względu na złożone pole naprężeń pod wgłębnikiem, dla dyslokacji GND i SSD wybrano stałą wartość  $\alpha = 0,5$ . Dla żelaza alfa (ferrytu) wektor Burgersa wynosi  $b = 0,284$  nm, a moduł sprężystości

poprzecznej  $G = 80$  GPa. W niniejszej analizie zostanie uwzględnione tylko utwardzanie dyslokacyjne. Wówczas można zapisać zależność opisującą twardość z uwzględnieniem efektu skali następująco:

$$H_{ISE} = MC\alpha Gb\sqrt{\rho_{GDN} + \rho_{SSD}} \quad (29)$$

Natomiast zależność między twardością makroskopową  $H_0$  (bez efektu skali ISE) a gęstością dyslokacji (SSD) można opisać zależnością Taylora [100]:

$$H_0 = MC\alpha Gb\sqrt{\rho_{SSD}} \quad (30)$$

W celu wyznaczenia gęstości dyslokacji wygenerowanych w trakcie testów naniondentacji ( $\rho_{GND}$ ) skorzystano z zależności (27). Dla węgelnika Berkovicha kąt  $\theta = 24,7^\circ$  a maksymalne głębokości przemieszczenia węgelnika  $h$  (dla odkształcenia plastycznego) zarejestrowano w trakcie testów nanoindentacji. W czasie testów nanoindentacji wyznaczono również twardość  $H_{ISE}$ . Następnie aby wyznaczyć gęstości dyslokacji ( $\rho_{SSD}$ ) wygenerowanych w trakcie procesu wytwarzania stali P110 i po poddaniu jej testom kawitacyjnym z użyciem cieczy roboczych o różnym składzie fazowym i o różnych temperaturach, przekształcono zależności (29) w następujący sposób:

$$\rho_{SSD} = \frac{H_{ISE}^2}{(MC\alpha Gb)^2} - \rho_{GDN} \quad (31)$$

Po obliczeniu gęstości dyslokacji SSD obliczono makroskopową twardość  $H_0$  korzystając z zależności (30). W tabeli 8 przedstawiono otrzymane wartości  $\rho_{GND}$ ,  $\rho_{SSD}$  oraz  $H_0$  dla warstwy przypowierzchniowej w odległości 10  $\mu\text{m}$  od powierzchni, a w tabeli 9 te same wielkości dla materiału na głębokości 200  $\mu\text{m}$ .

Tabela 8. Wartości  $\rho_{GND}$ ,  $\rho_{SSD}$  oraz  $H_0$  dla warstwy przypowierzchniowej w odległości 10  $\mu\text{m}$  od powierzchni.

Ciecz robocza	Głębokość odksz. plasty. $h$ [nm]	Twardość $H_{ISE}$ [GPa]	Gęstość $\rho_{GND} \times 10^{14}$ [ $\text{m}^{-2}$ ]	Gęstość $\rho_{SSD} \times 10^{15}$ [ $\text{m}^{-2}$ ]	Twardość $H_0$ [GPa]
WD25	1007,6	4,04	2,08	1,38	3,79
WD50	1122,3	2,99	1,87	0,68	2,67
WD75	1667,2	1,40	1,26	0,06	0,82
WDP25	1115,0	3,64	1,88	1,10	3,38
WDP50	1026,1	3,49	2,04	0,98	3,20
WDP75	1144,0	2,98	1,83	0,68	2,66
NaCl25	956,2	3,97	2,19	1,31	3,70
NaCl50	1015,3	3,55	2,07	1,02	3,26
NaCl75	957,9	3,96	2,19	1,31	3,69

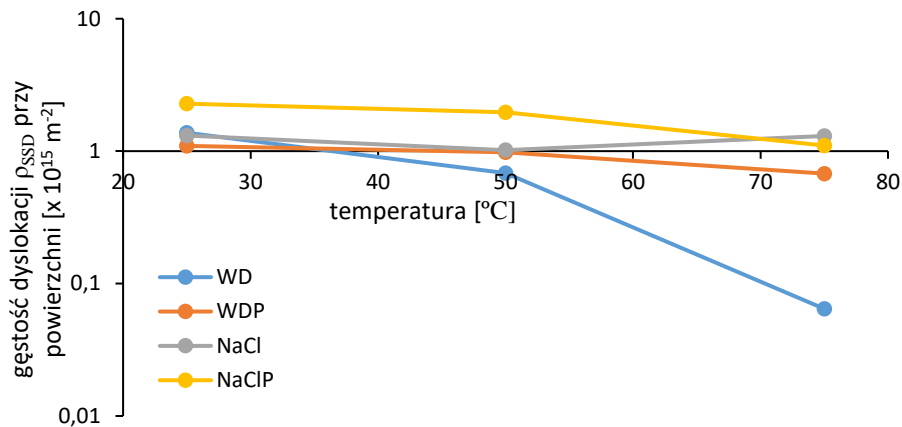


NaClP25	841,5	5,11	2,49	2,28	4,89
NaClP50	690,9	4,84	3,03	1,97	4,54
NaClP75	996,5	3,68	2,10	1,10	3,39

Aby wyniki zawarte w tabeli 8 i tabeli 9 były bardziej czytelne przedstawiono je również w formie graficznej. Rys. 90 i rys. 91 przedstawiają zmiany gęstości dyslokacji SSD w funkcji temperatury dla cieczy roboczych o różnym składzie fazowym dla stali P110 w odległości 10  $\mu\text{m}$  i 200  $\mu\text{m}$ . Jak wynika z rys. 90 i rys. 91, obciążenia kawitacyjne we wszystkich cieczach roboczych zmieniają gęstość dyslokacji w materiale na głębokości 10  $\mu\text{m}$ . W materiale na głębokości 200  $\mu\text{m}$  obciążenia kawitacyjne praktycznie nie wpływają na gęstości dyslokacji. Wzrost temperatury cieczy roboczych powoduje zmniejszenie gęstości dyslokacji w warstwie przypowierzchniowej stali P110. Wyjątkiem

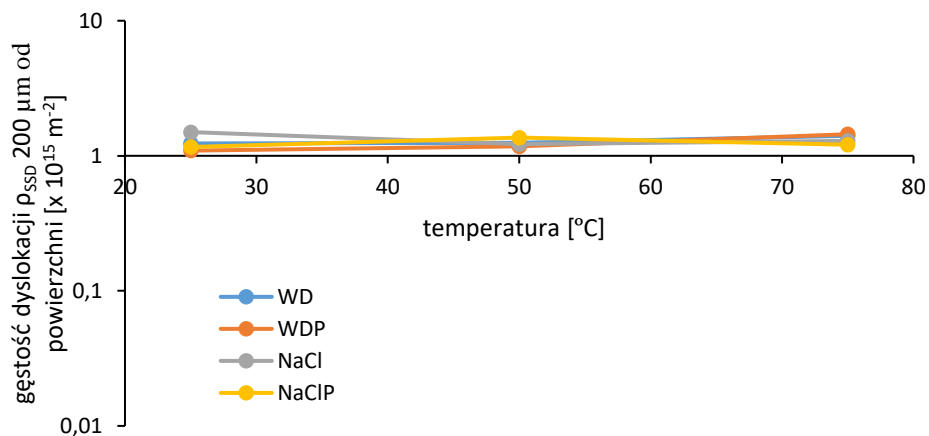
Tabela 9. Wartości  $\rho_{\text{GND}}$ ,  $\rho_{\text{SSD}}$  oraz  $H_0$  dla warstwy wierzchniej w odległości 200  $\mu\text{m}$  od powierzchni

Ciecz robocza	Głębokość odksz. plast. h [nm]	Twardość $H_{\text{ISE}}$ [GPa]	Gęstość $\rho_{\text{GND}} \times 10^{14}$ [ $\text{m}^{-2}$ ]	Gęstość $\rho_{\text{SSD}} \times 10^{15}$ [ $\text{m}^{-2}$ ]	Twardość $H_0$ [GPa]
WD25	971,0	3,87	2,16	1,23	3,59
WD50	967,4	3,89	2,17	1,25	3,61
WD75	941,6	4,10	2,23	1,41	3,83
DWP25	996,2	3,66	2,10	1,09	3,38
WDP50	980,0	3,78	2,14	1,17	3,50
WDP75	936,6	4,15	2,24	1,44	3,89
NaCl25	927,3	4,22	2,26	1,50	3,96
NaCl50	972,6	3,84	2,16	1,22	3,57
NaCl75	962,2	3,94	2,18	1,29	3,67
NaClP25	983,5	3,76	2,13	1,16	3,48
NaClP50	949,2	4,04	2,21	1,36	3,78
NaClP75	975,8	3,83	2,15	1,21	3,56

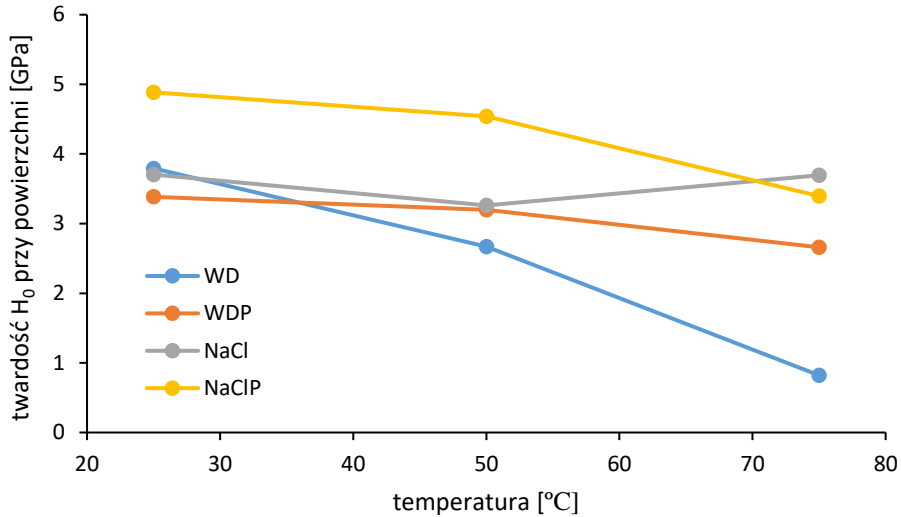


Rys. 90. Wpływ temperatury różnych cieczy roboczych na wygenerowaną gęstość dyslokacji pod wpływem obciążeń kawitacyjnych w stali P110 na głębokości 10 μm.

jest ciecz robocza na bazie roztworu wodnego NaCl. Dla tej cieczy roboczej zarówno temperatura 25 °C jak i 75 °C generuje taką samą gęstość dyslokacji. Zgodnie z teorią Taylora spadek gęstości dyslokacji będzie powodował osłabienie się materiału (przy założeniu, że posiadają one taką samą ruchliwość - szybkość przemieszczania się w sieci krystalicznej). Największy spadek gęstości dyslokacji przy zwiększaniu temperatury cieczy i jednocześnie największe osłabienie materiału (największe obniżenie twardości) odnotowano dla wody destylowanej. Podobne zależności można zaobserwować dla cieczy roboczej „woda destylowana + kruszywo) oraz „roztwór wodny NaCl + kruszywo”, tak jak to przedstawiają rys. 91 i rys. 92.

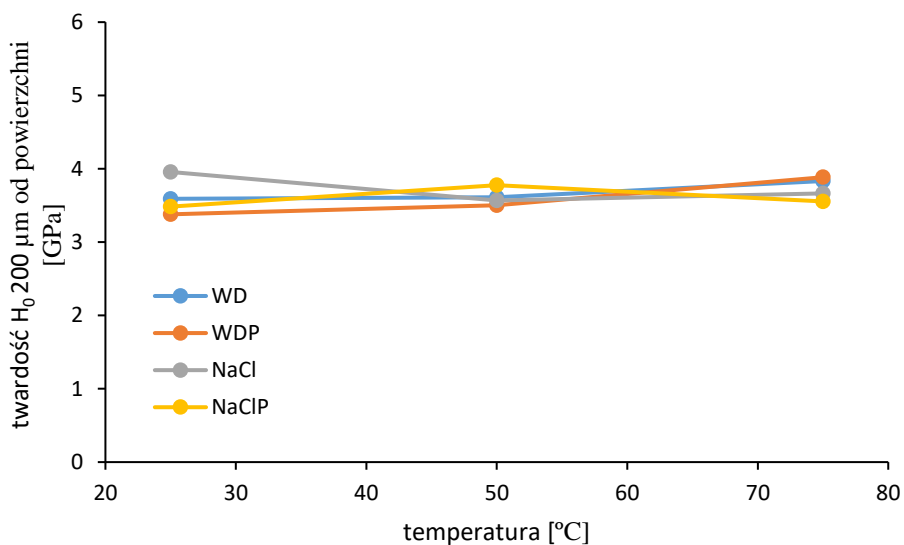


Rys. 91. Wpływ temperatury różnych cieczy roboczych na wygenerowaną gęstość dyslokacji pod wpływem obciążeń kawitacyjnych w stali P110 na głębokości 200 μm.

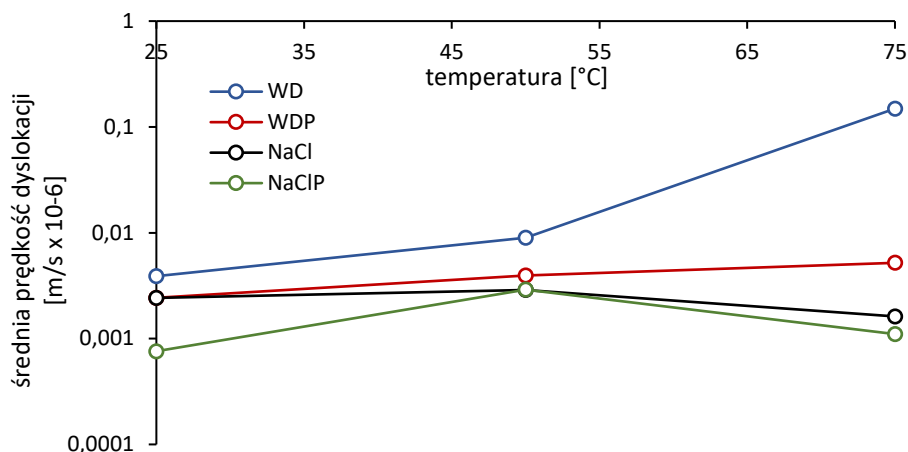


Rys. 92. Zmiany twardości w warstwie przypowierzchniowej stali P110 na głębokości 10  $\mu\text{m}$  w zależności od temperatury różnych cieczy roboczych.

Oprócz zmniejszenia gęstości dyslokacji wraz ze wzrostem temperatury cieczy roboczych jest również prawdopodobne zwiększenie ich mobilności, bowiem napotykają one na swej drodze mniejszą liczbę dyslokacji stanowiących przeszkodę w ich poruszaniu się. To z kolei, zgodnie z teorią Orowana, implikuje dalsze osłabienie się materiału. Na rys. 94 przedstawiono zmiany średniej szybkości przemieszczania się dyslokacji w funkcji temperatury dla różnych cieczy roboczych. Jak wynika z rys. 94 po 370 min działania obciążeń kawitacyjnych w wodzie destylowanej dyslokacje w pobliżu powierzchni stali P110 są bardziej mobilne niż po poddaniu stali działaniu obciążeń kawitacyjnych w innych cieczach roboczych.



Rys. 93. Zmiany twardości w warstwie wierzchniej stali P110 na głębokości 200  $\mu\text{m}$  w zależności od temperatury różnych cieczy roboczych.



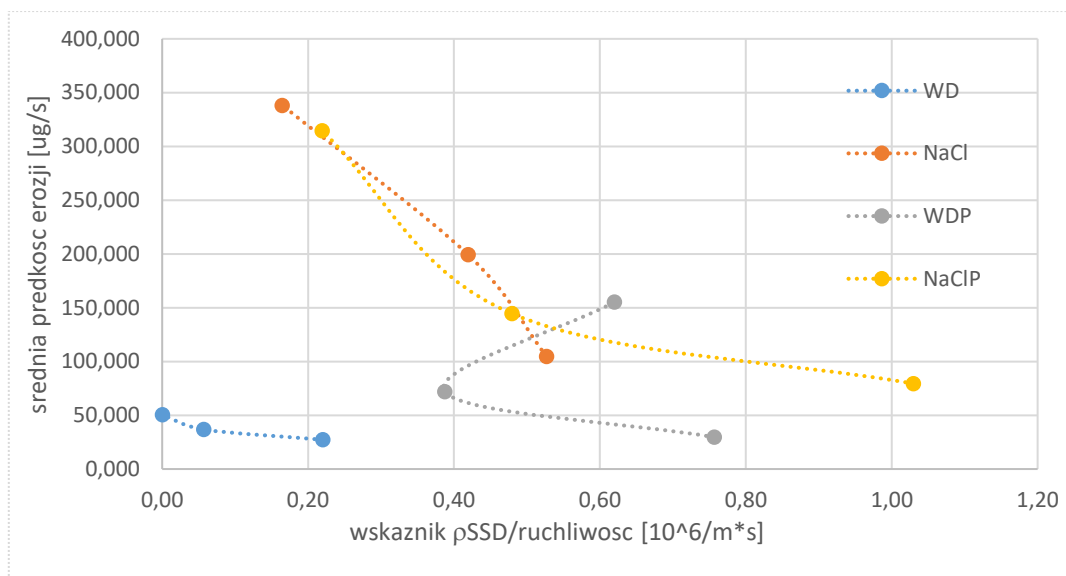
Rys. 94. Zmiany średniej prędkości dyslokacji w funkcji temperatury w stali P110 po poddaniu jej obciążeniom kawitacyjnym w różnych cieczach roboczych.

Dla lepszego zobrazowania zjawisk zachodzących w wierzchniej warstwie materiału poddanego erozji kawitacyjnej użyto wskaźnika stosunku mobilności dyslokacji do ich gęstości: .

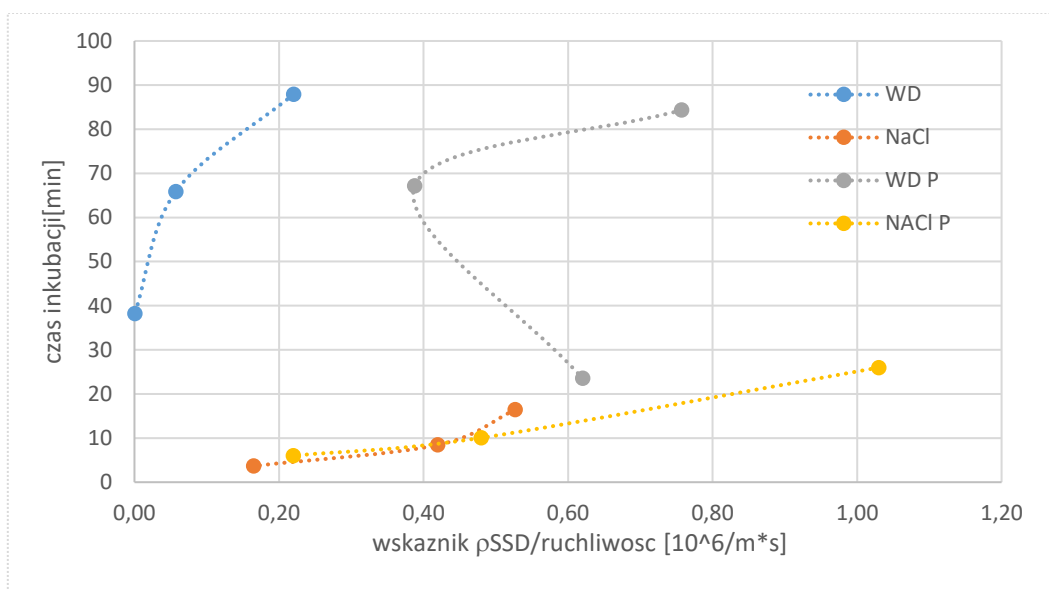
$$W = \rho_{SSD}/v \quad (32)$$

Wskaźnik ten pokazuje poziom umocnienia warstwy wierzchniej stali. Wykreślono wykresy zależności średniej prędkości erozji od wspomnianego współczynnika (rys. 95), oraz zależności okresu inkubacji od tego współczynnika (rys. 96). Po pierwsze dla każdego środowiska poza WDP wzrost temperatury powoduje mniejsze umocnienie warstwy wierzchniej co przekłada się na skrócenie okresu inkubacji i zwiększenie średniej prędkości erozji. To pokazuje też, że wzrost temperatury wzmacnia degradację stali pod wpływem czynników chemicznych (korozyjnych). Materiał nie ma czasu na umocnienie bowiem cały czas tworzą się produkty korozji, które są usuwane przez obciążenia kawitacyjne. Po drugie dodatek kruszywa do WD i solanki zwiększa umocnienie warstwy wierzchniej a więc wzmacnia oddziaływanie mechaniczne na niszczenie stali. Po trzecie rysunki te potwierdzają wcześniejsze spostrzeżenia, że solanka i solanka z dodatkiem kruszywa są bardziej destrukcyjne niż WD i WDP.

W przypadku WDP sytuacja jest nieco inna pomimo wzrostu umocnienia (w przedziale temperatur 50-75 °C) średnia prędkość erozji wzrasta a długość okresu inkubacji maleje. To może świadczyć o innym mechanizmie degradacji warstwy wierzchniej w przedziale 25-50 °C i w przedziale 50-75 °C. Umocnienie powoduje równocześnie kruchość warstwy wierzchniej co przekłada się na łatwiejsze pękanie i odrywanie większych fragmentów materiału, czyli większą rolę odgrywają czynniki mechaniczne spowodowane obciążeniami kawitacyjnymi niż korozyjne (w przedziale 50-75 °C). Natomiast w przedziale 25-50 °C mechanizm niszczenia jest podobny jak dla pozostałych środowisk tj. przeważają mechanizmy korozyjnego niszczenia a obciążenia kawitacyjne powodują usuwanie tych produktów i tylko w niewielkim stopniu umacniają odkryty materiał podłoża.



Rys. 95. Wykres zależności średniej prędkości erozji materiału w danym środowisku od wskaźnika  $\rho_{SSD}/v$ .



Rys. 96 Wykres zależności czasu inkubacji erozji materiału w danym środowisku od wskaźnika  $\rho_{SSD}/v$ .

Analizując ubytki masy dla stali P110 podczas testu kawitacyjnego w destylowanej wodzie i w różnych temperaturach można stwierdzić, że były one najmniejsze spośród wszystkich cieczy roboczych. Można więc stwierdzić, że spadek gęstości dyslokacji i osłabienie materiału spowodowane obciążeniami kawitacyjnymi przyczyniły się do wzrostu odporności kawitacyjnej stali P110. Można to wytłumaczyć tym, że energia od implodujących pęcherzyków w większej części została zużyta na odkształcenia plastyczne, które łatwiej zachodzą przy mniejszej twardości materiału, niż na inicjowanie i propagację pęknięć powodujących wykruszanie materiału i tym samym jego większą prędkość erozji.

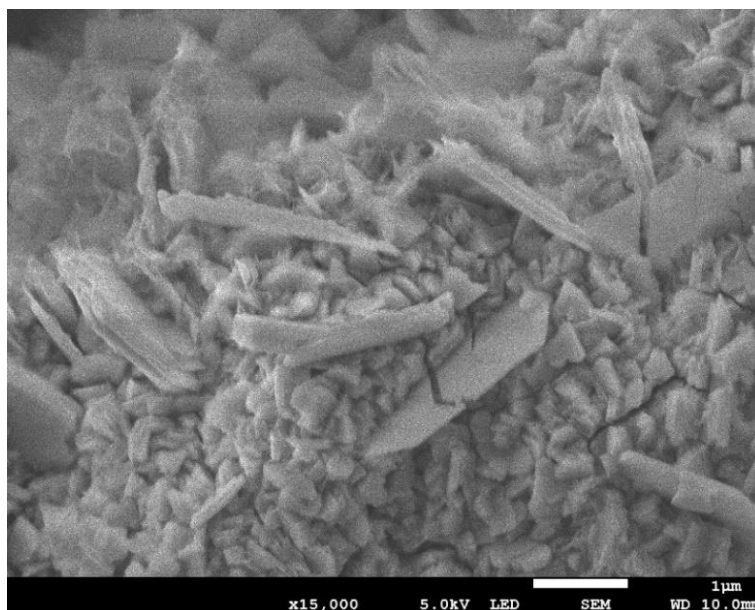
Te stwierdzenie potwierdza fakt, że średnia prędkość przemieszczania się dyslokacji w warstwie przypowierzchniowej stali P110 po poddaniu jej obciążeniom kawitacyjnym w wodzie destylowanej jest największa w porównaniu z innymi cieczami roboczymi. Duża mobilność dyslokacji powoduje, że łatwiej one wydostają się na powierzchnię swobodną kryształu, przyczyniając się do odkształceń plastycznych stali, i zmniejszenia ich gęstości w warstwie przypowierzchniowej. Te stwierdzenie ma również potwierdzenie w wynikach badania profilu powierzchni tak jak to przedstawia rys. 60. Mała gęstość dyslokacji w warstwie przypowierzchniowej stali oraz duża ich mobilność powodują, że okres inkubacji podczas erozji kawitacyjnej w wodzie destylowanej o temperaturze 25 °C jest najdłuższy a maksymalna prędkość erozji oraz skumulowany ubytek masy po 370 minutach testu kawitacyjnego najmniejszy. Mechanizm erozji w tym przypadku polega na tym, że w wyniku procesów elektrochemicznych na odkształconej plastycznie powierzchni tworzą się tlenki żelaza, które pod wpływem obciążeń kawitacyjnych, a także związanych z nimi dalszych odkształceń plastycznych powierzchni, ulegają pękaniu i wykruszaniu tak jak to przedstawia rys. 97. Jednocześnie, na skutek korozji osnowy stali wypadają z niej węgliki oraz wtrącenia niemetaliczne.



Rys. 97. Spękana warstwa tlenków żelaza na odkształconej plastycznie powierzchni stali P110 uwidoczniła po 370 min testu kawitacyjnego w wodzie destylowanej o temperaturze 25 °C.

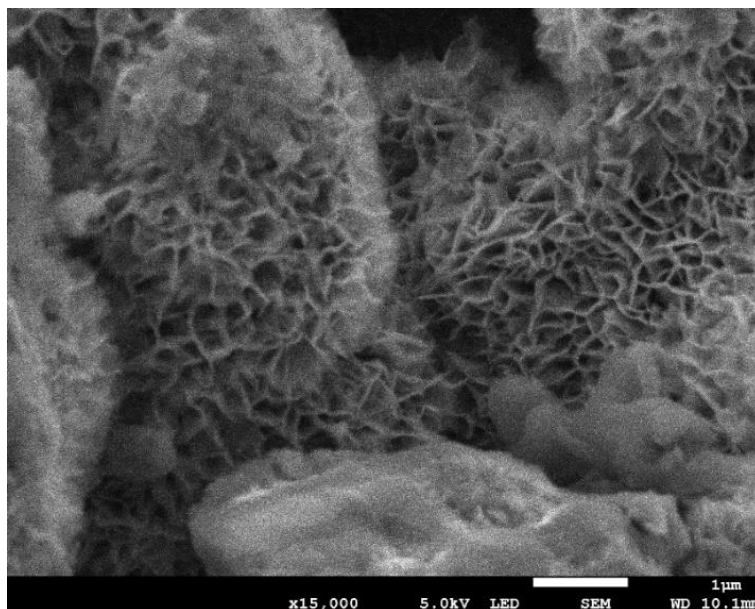
Zwiększenie temperatury wody destylowanej powoduje dalszy spadek gęstości dyslokacji i wzrost ich mobilności. Jednak nie przekłada się to na zwiększenie odporności kawitacyjnej stali P110. Jest to spowodowane tym, że w wyższych temperaturach reakcje elektrochemiczne i związane z nimi procesy korozyjne zachodzą znacznie szybciej (zgodnie z równaniem Arrheniusa - wykładniczo). To powoduje szybkie roztwarzanie osnowy stali P110, łatwiejsze wypadanie węglików oraz większą ilość produktów korozji, tak jak to przedstawia rys. 98. Jednocześnie wzrost temperatury wody destylowanej sprawia,

że łatwiej powstają pęcherzyki kawitacyjne w cieczy i zwiększa się intensywność obciążeń mechanicznych na powierzchni stali. To wszystko sprawia, że produkty korozji są łatwiej usuwane z powierzchni co przekłada się na większe ubytki masy stali i większą prędkość erozji.



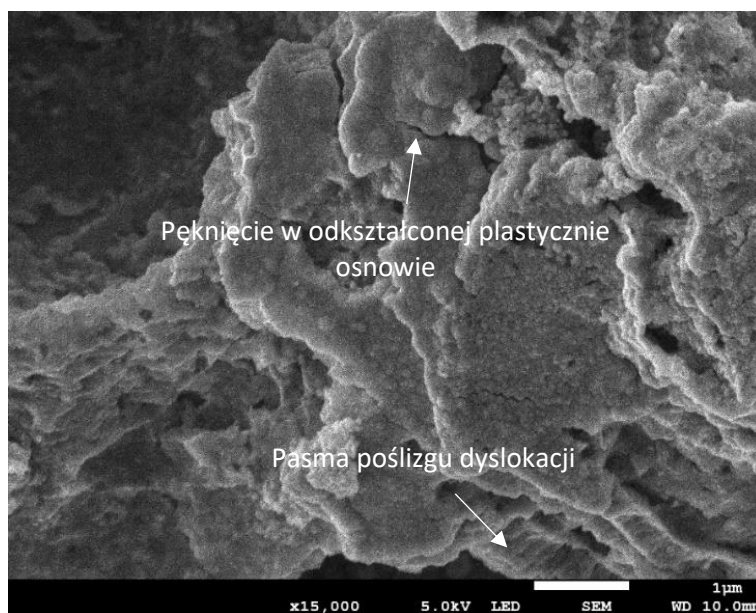
Rys. 98. Iglaste produkty korozji na odkształconej plastycznie powierzchni stali P110 uwidoczniona po 370 min testu kawitacyjnego w wodzie destylowanej o temperaturze 75 °C.

W przypadku cieczy roboczej opartej na roztworze wodnym NaCl produktami korozji nie są tlenki, ale chlorki żelaza. Mają one strukturę gąbczastą, tak jak to przedstawia rys. 99. W porównaniu z wodą



Rys. 99. Gąbczasta struktura chlorków żelaza ujawniona na powierzchni stali P110 po 370 min testu kawitacyjnego w roztworze NaCl o temperaturze 25 °C.

destylowaną, reakcje korozji zachodzą znacznie szybciej co powoduje powstawanie większej ilości produktów korozji. Dla cieczy roboczej o temperaturze 25 °C intensywność obciążeń kawitacyjnych nie jest na tyle duża aby natychmiast usuwać powstające na powierzchni stali chlorki żelaza. Jednak jak wspomniano wcześniej wzrost temperatury cieczy roboczej zwiększa natężenie kawitacji co powoduje, że szybkość korozji i szybkość usuwania produktów korozji przez obciążenia mechaniczne spowodowane przez implodujące pęcherzyki jest podobna. Taka sytuacja sprawia, że produkty korozji usuwane są z powierzchni stali w sposób ciągły (patrz rys. 100). Jak wynika z rys. 90, rys. 92 i rys. 94,

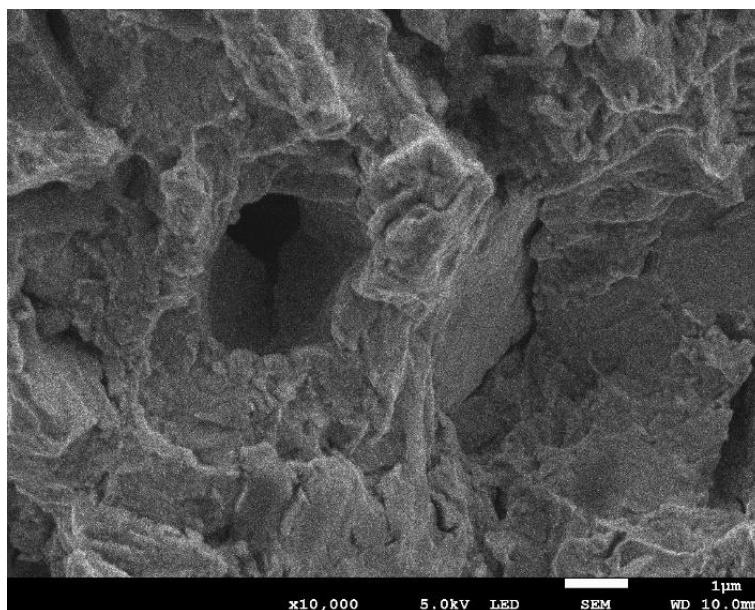


Rys. 100. Powierzchni stali P110 po 370 min testu kawitacyjnego w roztworze NaCl o temperaturze 75 °C. Widoczne pęknięcia w odkształconej plastycznie osnowie bez gąbczastych chlorków żelaza.

gęstość dyslokacji w warstwie przypowierzchniowej, ich mobilność oraz twardość materiału są, po teście w solance o temperaturze 75 °C, bardzo podobne jak po teście w temperaturze 25 °C. Z tego wynika, że szybkość erozji kawitacyjnej jest kontrolowana nie przez zmianę podatności stali na odkształcenia plastyczne, ale zależy wyłącznie od szybkości procesów korozyjnych. Z tego wynika również, że niezależnie od temperatury roztworu wodnego NaCl, stal P110 ulega odkształceniom plastycznym w taki sam sposób. Dodatek kruszywa do roztworu wodnego NaCl powoduje nieznaczny wzrost odporności kawitacyjnej (wydłużenie okresu inkubacji i zmniejszenie skumulowanego ubytku masy po 370 min testu kawitacyjnego). Jest to związane ze zwiększeniem gęstości dyslokacji w warstwie przypowierzchniowej i umocnieniem materiału. Twardość tej warstwy jest tym większa im niższa jest temperatura cieczy roboczej i wynosi 4,89 GPa, 4,54 GPa i 3,39 GPa w temperaturach odpowiednio 25 °C, 50 °C i 75 °C. Z tego wynika, że dla niższych temperatur cieczy roboczej, efektywność generowania dyslokacji przez cząstki stałe (kruszywo) jest znacznie większa niż przez mikrostrugi cieczy i fale uderzeniowe spowodowane implozją pęcherzyków kawitacyjnych (około

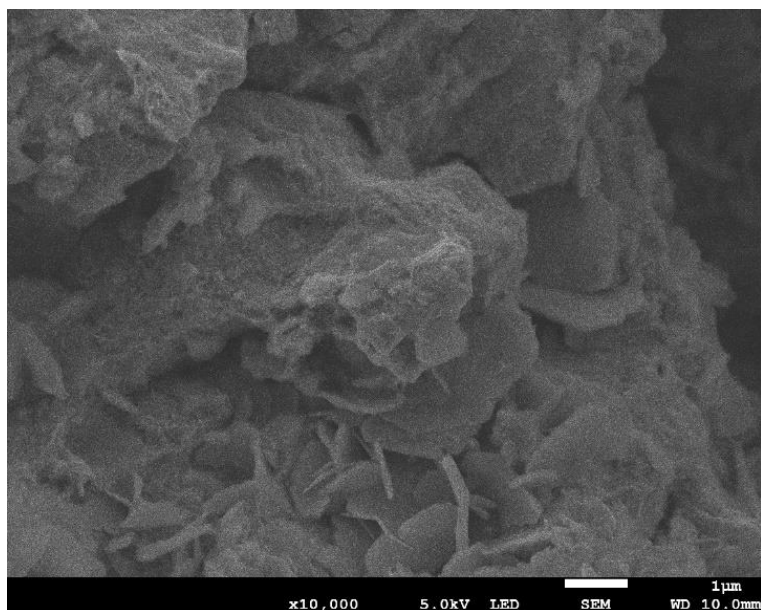


dwukrotnie). Umocniona warstwa przypowierzchniowa relaksuje obciążenia mechaniczne w większym stopniu poprzez inicjowanie i propagację kruchych pęknięć niż podczas testu kawitacyjnego w samym roztworze wodnym NaCl (patrz rys. 101).



Rys. 101. Plastyczno-kruchy przełom na powierzchni stali P110 po 370 min testu kawitacyjnego w roztworze NaCl o temperaturze 25 °C z dodatkiem kruszywa. Brak widocznych produktów korozji.

Jeśli przyjąć, że szybkość korozji stali P110 w cieczy roboczej opartej o roztwór wodny NaCl oraz w cieczy roboczej na bazie roztworu wodnego NaCl z dodatkiem kruszywa jest taka sama (w tych samych temperaturach) to można dojść do wniosku, że dodatek kruszywa nie tylko zwiększa gęstość dyslokacji ale także efektywnie usuwa produkty korozji już w temperaturach 25 °C. To z kolei ułatwia generowanie dyslokacji w warstwie przypowierzchniowej przez uderzające cząstki kruszywa oraz mikrostrugi cieczy. Zwiększanie temperatury cieczy roboczej powoduje wzrost szybkości korozji a także wzrost intensywności obciążeń mechanicznych od uderzających cząstek kruszywa i implodujących pęcherzyków kawitacyjnych. Dla cieczy o temperaturze 75 °C wzrost szybkości korozji jest większy niż wzrost obciążeń mechanicznych co przejawia się tym, że na powierzchni stali obserwuje się już pewną ilość produktów korozji, jak to jest widoczne na rys. 102.



Rys. 102. Odształcona powierzchnia stali P110 po 370 min testu kawitacyjnego w roztworze NaCl o temperaturze 75 °C z dodatkiem kruszywa. Widoczne płytkowe produkty korozji.

Z kolei dodatek kruszywa do wody destylowanej powoduje odwrotny efekt, jak dodanie kruszywa do roztworu wodnego NaCl tzn. zmniejsza odporność kawitacyjną stali P110 (zwiększa skumulowany ubytek masy oraz maksymalną prędkość erozji). Efekt ten jest szczególnie widoczny dla cieczy roboczych o temperaturach 50 °C i 75 °C. W tych temperaturach w warstwie przypowierzchniowej stali P110 wygenerowała się znacznie większa gęstość dyslokacji o mniejszej mobilności co w konsekwencji zwiększyło twardość tej strefy co ułatwiało jej pękanie i wykruszanie pod wpływem mechanicznych obciążeń kawitacyjnych i uderzających cząstek kruszywa.

## 8 Wnioski

Na podstawie analizy przedstawionych wyników można wysnuć następujące wnioski:

1. Mechanizm degradacji stali P110 pod wpływem obciążeń kawitacyjnych zależy od składu fazowego cieczy roboczej oraz od jej temperatury.
2. Podczas degradacji stali P110 spowodowanej kawitacyjnymi obciążeniami w różnych cieczach roboczych, przebiega równoczesne niszczenie elektrochemiczne i mechaniczne warstwy wierzchniej.
3. Mechanizmy degradacji warstwy wierzchniej stali P110 uzależnione są od szybkości procesów elektrochemicznych i od intensywności obciążeń mechanicznych .
4. Zwiększenie temperatury wszystkich cieczy roboczych powoduje zmniejszenie odporności kawitacyjnej stali P110 tj. skrócenie okresu inkubacji i wzrost średniej prędkości ubytku masy.
5. Dodatek kruszywa do wody destylowanej zwiększa w każdej temperaturze skumulowany ubytek masy stali P110.
6. Dodatek kruszywa do roztworu wodnego NaCl zmniejsza skumulowany ubytek masy stali P110 dla każdej temperatury cieczy roboczej.
7. W wyniku kawitacyjnego niszczenia stali P110 w cieczach roboczych o różnym składzie fazowym i różnej temperaturze można zaobserwować w warstwie przypowierzchniowej różną gęstość dyslokacji i różną ich mobilność, co wpływa na mechanizmy niszczenia tej warstwy.
8. Największą odporność kawitacyjną wykazuje stal P110 w wodzie destylowanej o temperaturze 25 °C a najmniejszą w roztworze wodnym NaCl o temperaturze 75 °C.
9. Stanowisko magnetostrycyjne wykorzystane w niniejszej pracy nie zapewnia stałego natężenia kawitacji na całej powierzchni badanej próbki.
10. Test nanoindentacji degradowanych warstw wierzchnich pozwala określać gęstość i mobilność dyslokacji. Nanoindenter jest więc efektywnym narzędziem do badania procesów degradacyjnych materiałów krystalicznych.

Przedstawione w pracy wyniki oraz ich dyskusja przeprowadzona w rozdziale 7 pozwalają stwierdzić, że postawiona teza pracy została udowodniona a cele pracy zostały osiągnięte.

## 9 Literatura

- [1] A. Lavrov, "Effect of Eccentric Annulus, Washouts and Breakouts on Well Cementing Quality: Laminar Regime," *Energy Procedia*, vol. 86, pp. 391–400, 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2016.01.040>.
- [2] W. Renpu, "Chapter 5 - Production Casing and Cementing," in *Advanced Well Completion Engineering (Third Edition)*, Gulf Professional Publishing, 2011, pp. 221–294.
- [3] H. Yu, Z. Lian, T. Lin, and K. Zhu, "Experimental and numerical study on casing wear in a directional well under in situ stress for oil and gas drilling," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 35, Part A, pp. 986–996, 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2016.09.047>.
- [4] J. Mobley, "Hardbanding and its role in directional/horizontal drilling," *SPE mid-continent Oper. Symp.*, 1999, Accessed: Feb. 22, 2017. [Online]. Available: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=6227001>.
- [5] Q. Zhang, Z. Lian, T. Lin, Z. Deng, D. Xu, and Q. Gan, "Casing wear analysis helps verify the feasibility of gas drilling in directional wells," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 35, Part A, pp. 291–298, 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2016.08.066>.
- [6] Martin Nagy, "Casing Wear evaluation through simulation," 2013, no. November, p. 6.
- [7] J. Wu and M. G. Zhang, "Casing burst strength after casing wear," *SPE Prod. Oper. Symp. Proc.*, pp. 517–526, 2005, doi: 10.2523/94304-ms.
- [8] G. V. S. Murthy, G. Das, S. K. Das, N. Parveen, and S. R. Singh, "Hardbanding failure in a heavy weight drill pipe," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 18, no. 5, pp. 1395–1402, 2011, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2011.03.014>.
- [9] M. Golan and C. H. Whitson, *Well test performance*. Old Tappan, NJ (United States); Prentice Hall Inc., 1991.
- [10] N. Lin, F. Xie, H. Yang, W. Tian, H. Wang, and B. Tang, "Assessments on friction and wear behaviors of P110 steel and chromizing coating sliding against two counterparts under dry and wet conditions," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 11, pp. 4960–4970, 2012, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.01.128>.
- [11] U. B. Sathuvalli, S. Rahman, J. Wooten, and P. V Suryanarayana, "Wear efficiency of oil-well casings exposed to rotating tooljoints," *Procedia Struct. Integr.*, vol. 2, pp. 1771–1780, 2016, doi: 10.1016/j.prostr.2016.06.223.
- [12] J. F. Archard, "Contact and Rubbing of Flat Surfaces," *J. Appl. Phys.*, vol. 24, no. 8, pp. 981–988, 1953, doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1721448>.
- [13] W. B. Bradley, "II," *J. Eng. Ind.*, vol. 97, no. 2, pp. 464–471, 1975, doi: 10.1115/1.3438606.

- [14] A. Trausmuth, M. Rodríguez Ripoll, G. Zehethofer, T. Vogl, and E. Badisch, "Impact of corrosion on sliding wear properties of low-alloyed carbon steel," *Wear*, vol. 328–329, pp. 338–347, 2015, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2015.02.061>.
- [15] J. B. Sun, G. A. Zhang, W. Liu, and M. X. Lu, "The formation mechanism of corrosion scale and electrochemical characteristic of low alloy steel in carbon dioxide-saturated solution," *Corros. Sci.*, vol. 57, pp. 131–138, 2012, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.025>.
- [16] B. Nimmo and G. Hinds, "Beginners Guide to Corrosion," *NPL, Febr.*, no. February, pp. 1–10, 2003, [Online]. Available: [http://jadelltd.com/wa\\_files/Beginners\\_20Guide\\_20To\\_20Corrosion.pdf](http://jadelltd.com/wa_files/Beginners_20Guide_20To_20Corrosion.pdf).
- [17] L. Popoola, A. Grema, G. Latinwo, B. Gutti, and A. Balogun, "Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation," *Int. J. Ind. Chem.*, vol. 4, no. 1, p. 35, 2013, doi: 10.1186/2228-5547-4-35.
- [18] G.-X. Zhao, J.-P. Li, S.-M. Hao, X.-H. Lü, and H.-L. Li, "Effect of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> on CO<sub>2</sub> corrosion behavior of tube steel," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 12, no. 1, 2005.
- [19] W. Yan, J. Deng, P. Zhu, and X. Xing, "Investigation of pH 2 S influence on 3% Cr tubing steel corrosion behaviours in CO<sub>2</sub> –H<sub>2</sub> S–Cl – environment," *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 7, pp. 525–532, 2015, doi: 10.1179/1743278215Y.0000000001.
- [20] Z. D. Cui, S. L. Wu, S. L. Zhu, and X. J. Yang, "Study on corrosion properties of pipelines in simulated produced water saturated with supercritical CO<sub>2</sub>," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 6, pp. 2368–2374, 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.04.008.
- [21] M. Bao, C. Ren, M. Lei, X. Wang, A. Singh, and X. Guo, "Electrochemical behavior of tensile stressed P110 steel in CO<sub>2</sub> environment," *Corros. Sci.*, vol. 112, pp. 585–595, 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2016.08.021.
- [22] S. D. Zhu, J. F. Wei, Z. Q. Bai, G. S. Zhou, J. Miao, and R. Cai, "Failure analysis of P110 tubing string in the ultra-deep oil well," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 18, no. 3, pp. 950–962, 2011, doi: 10.1016/j.engfailanal.2010.11.013.
- [23] S. Tosto, O. Di Tollo, and M. Guerzoni, "CORROSION KINETICS OF HSLA AND LOW C STEELS IN THE PRESENCE OF Cl<sup>-</sup> IONS," *Corrosion*, vol. 41, no. 8, pp. 458–465, 1985.
- [24] B. Vignes, P. Safety, and B. S. Aadnoy, "SPE / IADC 112535 Well-Integrity Issues Offshore Norway," 2008.
- [25] H. Biernat, S. Kulik, B. Noga, and Z. Kosma, "PROBLEMY KOROZJI PRZY ZATŁACZANIU WYKORZYSTANYCH WÓD TERMALNYCH," *Model. inżynierskie*, vol. 39, pp. 13–18, 2010, [Online]. Available: [http://www.kms.polsl.pl/mi/pelne\\_8/2.pdf](http://www.kms.polsl.pl/mi/pelne_8/2.pdf).
- [26] B. Valdez *et al.*, "Corrosion and scaling at Cerro Prieto geothermal field," *Anti-Corrosion*

*Methods Mater.*, vol. 56, no. 1, pp. 28–34, 2009, doi: 10.1108/00035590910923437.

- [27] I. Finnie, "Some reflections on the past and future of erosion," *Wear*, vol. 186, pp. 1–10, 1995, doi: 10.1016/0043-1648(95)07188-1.
- [28] A. P. Modi, "Effects of microstructure and experimental parameters on high stress abrasive wear behaviour of a 0.19 wt% C dual phase steel," *Tribol. Int.*, vol. 40, no. 3, pp. 490–497, Mar. 2007, doi: 10.1016/J.TRIBOINT.2006.04.013.
- [29] ASTM international, "ASTM D968 - 17 Standard Test Methods for Abrasion Resistance of Organic Coatings by Falling Abrasive," doi: 10.1520/D0968-17.
- [30] ASTM International, "ASTM G76 - 13 Standard Test Method for Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets," 2013, doi: 10.1520/G0076.
- [31] A. Ninham, "The effect of mechanical properties on erosion," *Wear*, vol. 121, no. 3, pp. 307–324, 1988, doi: 10.1016/0043-1648(88)90208-6.
- [32] J. L. Li, S. D. Zhu, and C. T. Qun, "Abrasion resistances of CO<sub>2</sub> corrosion scales formed at different temperatures and their relationship to corrosion behaviour," *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 1, pp. 73–79, 2014, doi: 10.1179/1743278213Y.0000000117.
- [33] I. M. Hutchings and R. E. Winter, "Particle erosion of ductile metals: A mechanism of material removal," *Wear*, vol. 27, no. 1, pp. 121–128, Jan. 1974, doi: 10.1016/0043-1648(74)90091-X.
- [34] P. a Engel, "Methods of percussive impact analysis," in *Tribology Series - Impact wear of materials*, vol. 2, no. C, 1978, pp. 29–59.
- [35] G. Yadav, S. Tiwari, A. Rajput, R. Jatola, M. L. Jain, and A. Professor, "A Review: Erosion Wear Models," *Int. Conf. Emerg. Trends Mech. Eng. "ICETME – 27-28 may 2016,"* no. September, 2016, [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.icetme.2016.09.001>  
[https://www.researchgate.net/publication/307862868\\_A\\_Review\\_Erosion\\_Wear\\_Models](https://www.researchgate.net/publication/307862868_A_Review_Erosion_Wear_Models)  
[https://www.researchgate.net/profile/Ashutosh\\_Rajput2/publication/307862868\\_A\\_Review\\_Erosion\\_Wear\\_Models/links/57cfb05808aed67897011fb5/A-Review-Erosion](https://www.researchgate.net/profile/Ashutosh_Rajput2/publication/307862868_A_Review_Erosion_Wear_Models/links/57cfb05808aed67897011fb5/A-Review-Erosion).
- [36] P. Shewmon and G. Sundararajan, "The Erosion of Metals," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 301–318, Aug. 1983, doi: 10.1146/annurev.ms.13.080183.001505.
- [37] K. Wellinger and H. Breckel, "Kenngrößen und Verschleiss beim Stoss metallischer Werkstoffe," *Wear*, vol. 13, no. 4–5, pp. 257–281, Apr. 1969, doi: 10.1016/0043-1648(69)90249-X.
- [38] J. L. Li, H. X. Ma, S. D. Zhu, C. T. Qu, and Z. F. Yin, "Erosion resistance of CO<sub>2</sub> corrosion scales formed on API P110 carbon steel," *Corros. Sci.*, vol. 86, pp. 101–107, 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2014.04.051.
- [39] J. D. Campbell, "Dynamic plasticity: Macroscopic and microscopic aspects," *Mater. Sci. Eng.*,

vol. 12, no. 1, pp. 3–21, 1973, doi: 10.1016/0025-5416(73)90066-9.

- [40] U. S. Lindholm, Ed., *Mechanical Behavior of Materials under Dynamic Loads*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1968.
- [41] A. F. Fahem and A. Kidane, “Hybrid Computational and Experimental Approach to Identify the Dynamic Initiation Fracture Toughness at High Loading Rate,” in *Dynamic Behavior of Materials, Volume 1*, no. January, 2018.
- [42] M. Komarasamy, N. Kumar, R. S. Mishra, and P. K. Liaw, “Anomalies in the deformation mechanism and kinetics of coarse-grained high entropy alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 654, pp. 256–263, 2016, doi: 10.1016/j.msea.2015.12.063.
- [43] R. W. Armstrong and S. M. Walley, “High strain rate properties of metals and alloys,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 53, no. 3, pp. 105–128, 2008, doi: 10.1179/174328008X277795.
- [44] R. W. ARMSTRONG and F. J. ZERILLI, “Dislocation Mechanics Based Analysis of Material Dynamics Behavior,” *Le J. Phys. Colloq.*, vol. 49, no. C3, pp. C3-529-C3-534, 1988, doi: 10.1051/jphyscol:1988374.
- [45] D. B. Reisman *et al.*, “Magnetically driven isentropic compression experiments on the Z accelerator,” *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 3, pp. 1625–1633, 2001, doi: 10.1063/1.1337082.
- [46] A. D. Mulliken and M. C. Boyce, “Mechanics of the rate-dependent elastic–plastic deformation of glassy polymers from low to high strain rates,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 43, no. 5, pp. 1331–1356, Mar. 2006, doi: 10.1016/J.IJSOLSTR.2005.04.016.
- [47] T. Mirzaie, H. Mirzadeh, and J.-M. Cabrera, “A simple Zerilli–Armstrong constitutive equation for modeling and prediction of hot deformation flow stress of steels,” *Mech. Mater.*, vol. 94, pp. 38–45, Mar. 2016, doi: 10.1016/J.MECHMAT.2015.11.013.
- [48] L. A. Zepeda-Ruiz, A. Stukowski, T. Opperstrup, and V. V. Bulatov, “Probing the limits of metal plasticity with molecular dynamics simulations,” *Nature*, vol. 550, no. 7677, pp. 492–495, 2017, doi: 10.1038/nature23472.
- [49] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, “Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory,” Accessed: Jul. 17, 2018. [Online]. Available: <https://journals.aps.org/rmp/pdf/10.1103/RevModPhys.73.515>.
- [50] “Lattice wave - Fonon – Wikipedia, wolna encyklopedia.” [https://pl.wikipedia.org/wiki/Fonon#/media/Plik:Lattice\\_wave.svg](https://pl.wikipedia.org/wiki/Fonon#/media/Plik:Lattice_wave.svg) (accessed Jan. 28, 2022).
- [51] G.-Y. Kim, J. Ni, and M. Koç, “Modeling of the Size Effects on the Behavior of Metals in Microscale Deformation Processes,” *J. Manuf. Sci. Eng.*, vol. 129, no. 3, p. 470, 2007, doi: 10.1115/1.2714582.
- [52] Y. Tomita, T. Kodama, and A. Shima, “Secondary cavitation due to interaction of a collapsing

- bubble with a rising free surface,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 3, pp. 274–276, 1991, doi: 10.1063/1.105619.
- [53] A. Philipp and W. Lauterborn, “Cavitation erosion by single laser- produced bubbles,” *J. Fluid Mech.*, vol. 361, pp. 75–116, 1998.
- [54] T. H. Phan, E. Kadivar, V. T. Nguyen, O. El Moctar, and W. G. Park, “Thermodynamic effects on single cavitation bubble dynamics under various ambient temperature conditions,” *Phys. Fluids*, vol. 34, no. 2, p. 023318, Feb. 2022, doi: 10.1063/5.0076913.
- [55] F. P. Brunton and J. . Bowden, “The deformation of solids by liquid impact at supersonic speeds,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 263, no. 1315, pp. 433–450, 1961, doi: 10.1098/rspa.1961.0172.
- [56] A. Shima, K. Takayama, Y. Tomita, and N. Ohsawa, “Mechanism of impact pressure generation from spark-generated bubble collapse near a wall,” *AIAA J.*, vol. 21, no. 1, pp. 55–59, 1983, doi: 10.2514/3.8027.
- [57] M. Szkodo, “Estimation of cavitation erosion resistance of materials,” *Adv. Mater. Sci.*, vol. Vol. 6, no. nr 1, pp. 43–45, 2006, [Online]. Available: <http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-BPG5-0016-0115>.
- [58] A. Berg, U. Iben, and A. Meister, “Second Order Methods for the Simulation of Pressure Waves and Cavitation of Water,” *Proc. Int. Conf. Math. Numer. Asp. Wave*, pp. 535–540, 2003.
- [59] D. Knorr, M. Zenker, V. Heinz, and D. U. Lee, “Applications and potential of ultrasonics in food processing,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 15, no. 5, pp. 261–266, 2004, doi: 10.1016/j.tifs.2003.12.001.
- [60] C. E. Brennen, “Cavitation in medicine,” *Interface Focus*, vol. 5, no. 5, 2015.
- [61] 3, “API Specification for Casing and Tubing ISO 11960,” 2006.
- [62] M. T. Albdiry and M. F. Almensory, “Failure analysis of drillstring in petroleum industry: A review,” *Eng. Fail. Anal.*, vol. 65, pp. 74–85, 2016, doi: 10.1016/j.engfailanal.2016.03.014.
- [63] C. E. Brennen and E. Christopher, Brennen, *Cavitation and bubble dynamics*, vol. 9, no. 1. Oxford University Press, 1995.
- [64] M. Arora, O. Claus-Diter, and M. Kund Agae, “Cavitation Inception on Microparticles: A Self-Propelled Particle Accelerator,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 17, pp. 174501–1, 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.92.174501.
- [65] G. L. Chahine, J.-P. Franc, and A. Karimi, *Advanced Experimental and Numerical Techniques for Cavitation Erosion Prediction*. 2014.
- [66] ASTM International, “ASTM G-32 Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus,” vol. i, no. C. pp. 1–19, 2012, doi: 10.1520/G0032-10.2.



- [67] M. S. Plesset and a Prosperetti, "Bubble Dynamics and Cavitation," *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 9, no. 1, pp. 145–185, 1977, doi: 10.1146/annurev.fl.09.010177.001045.
- [68] E. Brujan, "Cavitation bubble dynamics in non-Newtonian fluids," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 3, pp. 419–431, 2016, doi: 10.1002/pen.21292.
- [69] S. Hickel, "DNS and LES of two-phase flows with cavitation," *ERCFTAC Ser.*, vol. 20, pp. 595–604, 2015, doi: 10.1007/978-3-319-14448-1\_75.
- [70] M. Ishii and T. Hibiki, *Thermo-Fluid Dynamics of Two-Phase Flow*. Springer, 2011.
- [71] S. Bernad, S. Muntean, R. F. Susan-Resiga, and I. Anton, "Numerical Simulation of Two-Phase Cavitating Flow in Turbomachines," *Int. Conf. Hydraul. Mach. Hydrodyn.*, vol. 4, no. 22, pp. 439–446, 2004.
- [72] D. F. de Lange and G. J. de Bruin, "Sheet Cavitation and Cloud Cavitation, Re-Entrant Jet and Three-Dimensionality," *Appl. Sci. Res.*, vol. 58, no. 1–4, pp. 91–114, 1997, doi: 10.1023/A:1000763130780.
- [73] F. Cheng and W. Ji, "Cavitation erosion of a single bubble in water as a kind of dynamic damage," doi: 10.1177/1350650117694251.
- [74] N. Agarwal, G. P. Chaudhari, and S. K. Nath, "Slurry and cavitation erosion of HSLA steel processed by warm multidirectional forging and inter-critical annealing," *Tribol. Int.*, vol. 70, pp. 18–25, 2014, doi: 10.1016/j.triboint.2013.09.017.
- [75] M. Kmiec, B. Karpiński, and M. Szkodo, "Cavitation Erosion of P110 Steel in Different Drilling Muds," *Adv. Mater. Sci.*, vol. 16, no. 2, 2016, doi: 10.1515/adms-2016-0009.
- [76] V. Aleksić, M. Dojčinović, L. J. Milović, and I. Samardžić, "Cavitation damages morphology of high-strength low-alloy steel," *Metallurgija*, vol. 55, no. 3, pp. 423–425, 2016.
- [77] R. S. Lauer and N. O. V Tuboscope, "Historical Advances in Drill Pipe Internal Coating Systems and the Performance of Liquid Versus Powder Applied Coating Systems," 2015.
- [78] K. Y. Chiu, F. T. Cheng, and H. C. Man, "A preliminary study of cladding steel with NiTi by microwave-assisted brazing," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 407, no. 1–2, pp. 273–281, 2005, doi: 10.1016/j.msea.2005.07.013.
- [79] Y. Yoshino, T. Fukuda, M. Shimazaki, and K. Ohnishi, "Clad Steel Pipes for Transporting Corrosive Oil, Gas, and Seawater," Apr. 1982, doi: 10.4043/4328-MS.
- [80] N. Lin, F. Xie, J. Zou, and B. Tang, "Slurry erosion behaviors of P110 steel and chromizing coating in liquid-solid two-phase flow," *Sci. China Technol. Sci.*, vol. 56, no. 6, pp. 1415–1423, 2013, doi: 10.1007/s11431-013-5147-z.
- [81] N. Lin, F. Xie, T. Zhong, X. Wu, and W. Tian, "Influence of adding various rare earths on microstructures and corrosion resistance of chromizing coatings prepared via pack cementation

- on P110 steel,” *J. Rare Earths*, vol. 28, no. 2, pp. 301–304, 2010, doi: 10.1016/S1002-0721(09)60101-0.
- [82] Ł. Bolewski, M. Szkodo, and M. Kmieć, “Cavitation erosion degradation of Belzona® coatings,” *Adv. Mater. Sci.*, vol. 17, no. 1, pp. 22–33, Mar. 2017, doi: 10.1515/ADMS-2017-0002.
- [83] J. Brzeszcz and A. Turkiewicz, “Corrosion inhibitors-application in oil industry,” *NAFTA-GAZ*, vol. 71, no. 2, pp. 65–75, 2017, [Online]. Available: <http://archiwum.inig.pl/INST/nafta-gaz/nafta-gaz/Nafta-Gaz-2015-02-01.pdf>.
- [84] W. Wassilowsky, “Oil and Gas Well Corrosion and Its Prevention with Corrosion Inhibitors.,” *Erdoel Erdgas Z*, vol. 95, no. 4, pp. 114–120, 1979, doi: 10.1016/B978-0-12-385868-9.00018-X.
- [85] S. Alavi, “Cathodic Protection of Oil and Gas Well Casings,” 2008, [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/257818452\\_Cathodic\\_Protection\\_of\\_Oil\\_and\\_Gas\\_Well\\_Casings](https://www.researchgate.net/publication/257818452_Cathodic_Protection_of_Oil_and_Gas_Well_Casings).
- [86] M. A. Maroof, A. Mahboubi, A. Noorzad, and Y. Safi, “A new approach to particle shape classification of granular materials,” *Transp. Geotech.*, vol. 22, p. 100296, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.TRGEO.2019.100296.
- [87] H. Salih, Q. Abbas, K. H.-I. J. of A. Physics, and undefined 2023, “Comparative Analytical Study of Some Stainless Steels Using LIBS, XRD, XRF and EDS Techniques,” *iasj.net*, vol. 19, no. 1, pp. 2309–1673, Accessed: Feb. 19, 2023. [Online]. Available: <https://www.iasj.net/iasj/download/683c7907f0151e2a>.
- [88] S. H. Park, T. H. Phan, and W. G. Park, “Numerical investigation of laser-induced cavitation bubble dynamics near a rigid surface based on three-dimensional fully compressible model,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 191, p. 122853, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2022.122853.
- [89] G. Po *et al.*, “A phenomenological dislocation mobility law for bcc metals,” *Acta Mater.*, vol. 119, pp. 123–135, Oct. 2016, doi: 10.1016/J.ACTAMAT.2016.08.016.
- [90] H. Lim, L. M. Hale, J. A. Zimmerman, C. C. Battaile, and C. R. Weinberger, “A multi-scale model of dislocation plasticity in  $\alpha$ -Fe: Incorporating temperature, strain rate and non-Schmid effects,” *Int. J. Plast.*, vol. C, no. 73, pp. 100–118, Aug. 2015, doi: 10.1016/J.IJPLAS.2014.12.005.
- [91] D. Kaufmann, A. S. Schneider, R. Mönig, C. A. Volkert, and O. Kraft, “Effect of surface orientation on the plasticity of small bcc metals,” *Int. J. Plast.*, vol. 49, pp. 145–151, 2013, doi: 10.1016/j.ijplas.2013.03.004.
- [92] H. Matsui and H. Kimura, “A mechanism of the ‘unexpected {110} slip’ observed in BCC metals deformed at low temperatures,” *Scr. Metall.*, vol. 7, no. 9, pp. 905–913, 1973, doi: 10.1016/0036-9748(73)90139-7.

- [93] V. Vitek, "Core structure of screw dislocations in body-centred cubic metals: Relation to symmetry and interatomic bonding," *Philos. Mag.*, vol. 84, no. 3–5, pp. 415–428, 2004, doi: 10.1080/14786430310001611644.
- [94] A. Seeger and U. Holzwarth, "Slip planes and kink properties of screw dislocations in high-purity niobium," *Philos. Mag.*, vol. 86, no. 25–26, pp. 3861–3892, 2006, doi: 10.1080/14786430500531769.
- [95] J. R. Greer, C. R. Weinberger, and W. Cai, "Comparing the strength of f.c.c. and b.c.c. sub-micrometer pillars: Compression experiments and dislocation dynamics simulations," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 493, no. 1–2, pp. 21–25, 2008, doi: 10.1016/j.msea.2007.08.093.
- [96] K. L. Johnson, *Contact Mechanics*. Cambridge University Press, 1985.
- [97] A. Arsenlis and D. M. Parks, "Crystallographic aspects of geometrically-necessary and statistically-stored dislocation density," *Acta Mater.*, vol. 47, no. 5, pp. 1597–1611, 1999, doi: 10.1016/S1359-6454(99)00020-8.
- [98] X. Qiu, Y. Huang, W. D. Nix, K. C. Hwang, and H. Gao, "Effect of intrinsic lattice resistance in strain gradient plasticity," *Acta Mater.*, vol. 49, no. 19, pp. 3949–3958, 2001, doi: 10.1016/S1359-6454(01)00299-3.
- [99] K. Durst, B. Backes, O. Franke, and M. Göken, "Indentation size effect in metallic materials: Modeling strength from pop-in to macroscopic hardness using geometrically necessary dislocations," *Acta Mater.*, vol. 54, no. 9, pp. 2547–2555, 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2006.01.036.
- [100] G. I. Taylor, "Plastic Strain in Metals," *J. Inst. Met.*, vol. 62, no. 1, pp. 307–324, 1938.

## 10 Spis Rysunków

Rys. 1. Zużycie cierne rur okładzinowych: opieranie się kolumny wiertniczej o okładzinową – rys. a), efekt opierania się kolumny wiertniczej o okładzinową przykład z odwiertu – rys. b) efekt opierania się rury wiertniczej o okładzinową przykład z testu laboratoryjnego – rys. c) [6], [7].....	11
Rys. 2 Schemat wyciągu pompowego w otworze wiertniczym [9].....	13
Rys. 3. Różne formy degradacji spowodowane różnymi mechanizmami erozji: adhezja i zerwanie materiału powodujące powstanie kraterów – rys. a), erozja ścierna produktami korozji, powstanie rowków – rys. b), deformacja plastyczna oraz zużycie ściernie – rys. c), zużycie ściernie z bruzdowaniem – rys. d) [10]. .....	14
Rys. 4. Zdjęcia powierzchni i przekroju stali sorbitycznej po testach trybologicznych: makroskopowy widok powierzchni niszczonej - rys. a), przekrój powierzchni niszczonej - rys. b), powierzchnia niszczonej uwidoczniona na SEM - rys. c) struktura poniżej powierzchni niszczonej (SEM-FIB) - rys. d) [14]. .....	16

Rys. 5. Wpływ temperatury na zmiany szybkości korozji trzech gatunków stali stosowanych na rury wykorzystywane w przemyśle wydobywczym [20]. .....	19
Rys. 6. Zmiany prędkości korozji dla trzech gatunków stali w funkcji czasu [20]. .....	19
Rys. 7. Produkty korozji na powierzchni stali P110 po zanurzeniu jej przez 45 min w 3,5% roztworze wodnym NaCl zawierającym CO <sub>2</sub> , i poddaniu naprężen o wartości 0% Re – rys. a), 30% Re – rys. b), 60% Re – rys. c), 90% Re – rys. d) i 103% Re – rys. e) [21]. .....	20
Rys. 8. Gęstość prądu korozyjnego icorr dla próbek ze stali P110 poddanych działaniu naprężeń rozciągających o różnej wartości, obliczona z krzywych polaryzacyjnych otrzymanych w teście korozyjnym przeprowadzonym w 3,5% wodnym roztworze NaCl zawierającym CO <sub>2</sub> i temperaturze 60 °C [21]. .....	21
Rys. 9. Widok rur okładzinowych wydobytych z odwiertu na polu naftowym TARIM [22]. Widok zewnętrznej powierzchni rury – rys. a) i b), oraz wewnątrz rury – rys. c). .....	22
Rys. 10. Produkty korozji na stali P110 ujawnione na obrazach z mikroskopu skaningowego – rys. a), oraz morfologia utlenionej warstwy – rys. b) [22]. .....	23
Rys. 11. Zmiana ubytków masy spowodowana korozją w 1% wodnym roztworze NaCl odniesiona do jednostki powierzchni jako funkcja czasu dla różnych gatunków stali HSLA, oraz skład chemiczny badanych stali [23]. .....	24
Rys. 12. Typowe krzywe skumulowanego ubytku masy w funkcji masy uderzających cząstek stałych dla stopu Haynes 188 w stanie utwardzonym (znacznik kwadratowy) i wyżarzonym (znacznik kołowy) [31]. .....	27
Rys. 13. Zmiany prędkości erozji w funkcji twardości stellitu (oznaczenie „No 6”) oraz stali Haynes 6B (oznaczenie „6B”) w stanie ulepszonym cieplnie i po wyżarzaniu sferoidyzującym [31]. .....	28
Rys. 14. Obrazy powierzchni erodowanej stali Haynes 6B – rys. a) oraz stellitu typu 6 – rys. b) [31]. ..	28
Rys. 15. Schemat stanowiska do badania zużycia erozyjnego [32]. .....	29
Rys. 16. Wybrane morfologie warstw korozyjnych uformowanych w różnych temperaturach. 50 °C – rys. a), 70 °C – rys. b), 100 °C – rys. c) oraz 130 °C – rys. d) [32]. .....	29
Rys. 17. Zmiany prędkości erozji warstwy korozyjnej uformowanej w obecności CO <sub>2</sub> w funkcji temperatury – rys. a) oraz czasu niszczenia – rys. b) [32]. .....	30
Rys. 18. Zależności pomiędzy naprężeniami i odkształceniami przy założeniu całkowitej sztywności – rys. a), tylko odkształcenia sprężystego – rys. b), tylko odkształcenia plastycznego – rys. c) oraz przy założeniu odkształcenia sprężysto plastycznego – rys. d) [34]. .....	30
Rys. 19. Rozkład naprężeń ścinających w materiale podczas kontaktu sferycznego (ciśnienie q jest przybliżeniem naprężenia $\sigma$ ) [34]. .....	32

Rys. 20. Rozkład masy skupionej w prostej belce uderzonej przez sprężystą sferyczną bryłę. Rozkład masy skupionej – rys. a) oraz schemat rozkładu sił i przyspieszeń swobodnego ciała $m_2$ – rys. b) [34]. .....	32
Rys. 21. Obrotowa maszyna udarowa wykorzystywana do badań erozji na Uniwersytecie w Stuttgarcie – rys. a) oraz wykres zmian różnej formy energii (energii rozproszenia, energii odkształcenia) w funkcji liczby cykli uderzeń – rys. b) [37].	34
Rys. 22. Schemat stanowiska “Torsional Hopkinson bar” – rys. a) oraz próbki – rys. b) [41].	35
Rys. 23. Zależność odkształcenia i prędkości odkształcenia na naprężenia płynu dla stopu tytanu Ti-6Al-4V - rys. a) oraz stali średniowęglowej – rys. b) [39].	36
Rys. 24. Zmierzone i obliczone metodą MES odkształcenia próbki z żelaza odkształcanej z prędkością 221 m/s [44].	37
Rys. 25. Mechaniczny model przedstawiający zachowanie się materiału pod wpływem obciążenia dynamicznego [46].	38
Rys. 26. Porównanie wyliczonych oraz zmierzonych zależności pomiędzy naprężeniami, odkształceniami i temperaturą – rys. a) oraz naprężeniami, odkształceniami i szybkością odkształcenia – rys. b) dla polikrystalicznego tantalu [43].	39
Rys. 27. Schemat struktury dipolów dyslokacyjnych powstających wzdłuż kierunku uderzenia [44].	40
Rys. 28. Wpływ struktury dyslokacyjnej na krzywe naprężenie-odkształcenie – rys. a) oraz symulacje generowanej pod wpływem obciążeń struktury dyslokacyjnej – rys. b), c) i d) [48].	41
Rys. 29. Fonon o długości $\lambda$ na tle struktury atomowej [50].	41
Rys. 30. Możliwe przypadki opisujące wielkość próbki oraz wielkość ziarna materiału [51].	42
Rys. 31. Rozwój chmury kawitujących pęcherzyków zarejestrowany za pomocą szybkiej kamery – rys. a) oraz kratery kawitacyjne na powierzchni ograniczającej chmurę kawitujących pęcherzyków – rys. b) [55], opracowanie własne.	44
Rys. 32. Zmiana ciśnienia podczas implozji pojedynczego pęcherzyka kawitacyjnego – rys. a) oraz widok zmieniającego się w tym czasie pęcherzyka – rys. b) [56].	45
Rys. 33. Schemat stanowiska magnetostrykcyjnego z drgającą próbką – rys. a) oraz przeciwpróbką – rys. b) [65].	47
Rys. 34. Widok strugi kawitacyjnej [65].	48
Rys. 35. Przekrój tunelu kawitacyjnego oraz przykładowa próbka poddana badaniu [65].	48
Rys. 36. Schemat komory z wirującą tarczą: przekrój stanowiska - rys. a), rzut z góry wirującej tarczy - rys. b) [73].	49
Rys. 37. Krzywe rozciągania oraz – rys. a) oraz skumulowany ubytek masy w czasie testu kawitacyjnego – rys. b) dla stali P110 [74].	50

Rys. 38. Zmiany skumulowanego ubytku masy stali P110 w czasie testu kawitacyjnego prowadzonego dla różnych płuczek używanych przy wykonywaniu otworów wydobywczych ropy i gazu [75].	51
Rys. 39. Zmiany prędkości erozji kawitacyjnej stali P110 w czasie testu kawitacyjnego prowadzonego dla różnych płuczek [75].	51
Rys. 40. Widok kraterów kawitacyjnych na powierzchni stali o strukturze sorbitycznej powstałych w ciągu 90 min działania obciążeń kawitacyjnych – rys. a) oraz wżerów kawitacyjnych ujawnionych po 240 min testu kawitacyjnego – rys. b) [76].	52
Rys. 41. Przebiegi kawitacyjnego niszczenia stali P110 oraz tej samej stali z nałożonymi powłokami firmy Belzona [82].	54
Rys. 42. Schemat przedstawiający program badań.	57
Rys. 43. Widok stanowiska badawczego.	59
Rys. 44. Sorbityczna mikrostruktura stali P110. Widoczne sferyczne węgliki na tle ferrytu. Mikroskop optyczny, x 1000.	60
Rys. 45. Rysunek wykonawczy oraz widok próbki pobieranej z rury ze stali P110.	60
Rys. 46. Widok próbki w przerwie pomiędzy testami kawitacyjnymi – rys. a) i b) oraz widok rury, z której wykonano próbki – rys. c).	61
Rys. 47. Możliwy kształt kruszywa używanego do badań odporności erozyjnej materiałów. Kształt kruszywa użytego do badań - rys. a) [86].	61
Rys. 48. Widok kruszywa użytego do przygotowania cieczy roboczej. Mikroskop świetlny.	62
Rys. 49. Schemat stanowiska badawczego.	63
Rys. 50. Widok próbek służących do określenia rozkładu natężenia kawitacji.	66
Rys. 51. Widok powierzchni w środku pierścienia kawitacyjnego po 15 min – rys. a) i 60 min – rys. b) oddziaływania obciążeń kawitacyjnych. Mikroskop świetlny 40x.	67
Rys. 52. Rozkład wżerów kawitacyjnych w pierścieniu po 25 min ekspozycji na działanie obciążeń kawitacyjnych. Powiększenie 5x. Mikroskop świetlny.	67
Rys. 53. Zmiany parametru Ra w czasie testu kawitacyjnego zmierzone w centrum pierścienia kawitacyjnego (pomarańczowa linia) oraz na pierścieniu (niebieska linia), na odcinku 4,5 mm.	68
Rys. 54. Zmiany parametru Rz w czasie testu kawitacyjnego zmierzone w centrum pierścienia kawitacyjnego (pomarańczowa linia) oraz na pierścieniu (niebieska linia), na odcinku 4,5 mm.	68
Rys. 55. Zmiany parametru Rq w czasie testu kawitacyjnego zmierzone w centrum pierścienia kawitacyjnego (pomarańczowa linia) oraz na pierścieniu (niebieska linia), na odcinku 4,5 mm.	69
Rys. 56. Zmiany parametrów chropowatości w czasie testu kawitacyjnego zmierzone na pierścieniu kawitacyjnym na linii 1,5 mm.	70

Rys. 57. Zmiany parametru $R_q$ w czasie testu kawitacyjnego zmierzone w centrum pierścienia kawitacyjnego (pomarańczowa linia) oraz na pierścieniu (niebieska linia) na odcinku 150 $\mu\text{m}$ . .....	70
Rys. 58. Zmiany parametru $R_z$ w czasie testu kawitacyjnego zmierzone w centrum pierścienia kawitacyjnego (pomarańczowa linia) oraz na pierścieniu (niebieska linia) na odcinku 150 $\mu\text{m}$ . .....	71
Rys. 59. Zmiany parametru $R_q$ w czasie testu kawitacyjnego zmierzone w centrum pierścienia kawitacyjnego (pomarańczowa linia) oraz na pierścieniu (niebieska linia) na odcinku 150 $\mu\text{m}$ . .....	71
Rys. 60. Mapa powierzchni mikroobszaru w centralnej części pierścienia kawitacyjnego po 25 min działania obciążeń kawitacyjnych w destylowanej wodzie. ....	72
Rys. 61. Wyniki pomiaru chropowatości na wybranej arbitralnie linii z mikroobszaru wewnątrz pierścienia kawitacyjnego, po 25 minutach działania obciążeń kawitacyjnych w destylowanej wodzie. ....	72
Rys. 62. Skumulowany ubytek masy stali P110 w funkcji czasu dla różnych cieczy roboczych.....	73
Rys. 63. Bezwzględny czas inkubacji w funkcji temperatury dla różnych cieczy roboczych.....	74
Rys. 64. Znormalizowany czas inkubacji względem czasu inkubacji dla temperatury 25 °C. ....	75
Rys. 65. Bezwzględna średnia szybkość erozji w funkcji temperatury. ....	76
Rys. 66. Relatywna średnia prędkość erozji w funkcji temperatury. ....	76
Rys. 67. Zmiany szybkości erozji stali P110 w różnych cieczach roboczych.....	78
Rys. 68. Ciecz robocza - woda destylowana. 25 °C (lewa kolumna), 50 °C (środkowa kolumna) i 75 °C (prawa kolumna). SEM.....	82
Rys. 69. Ciecz robocza roztwór wodny NaCl. 25 °C (lewa kolumna), 50 °C (środkowa kolumna) i 75 °C (prawa kolumna). SEM.....	83
Rys. 70. Ciecz robocza – roztwór wodny NaCl + kruszywo. Temperatura cieczy roboczej 25 °C (lewa kolumna), 50 °C (środkowa kolumna) i 75 °C (prawa kolumna). SEM. ....	84
Rys. 71. Temperatura cieczy roboczej 25 °C. Woda destylowana (lewa kolumna), roztwór wodny NaCl (środkowa kolumna) i roztwór wodny NaCl + kruszywo (prawa kolumna). SEM.....	85
Rys. 72. Temperatura cieczy roboczej 50 °C. Woda destylowana (lewa kolumna), roztwór wodny NaCl (środkowa kolumna) i roztwór wodny NaCl + kruszywo (prawa kolumna. SEM).....	86
Rys. 73. Temperatura 75 °C. Woda destylowana (lewa kolumna), roztwór wodny NaCl (środkowa kolumna) i roztwór wodny NaCl + kruszywo (prawa kolumna). ....	87
Rys. 74. Wyniki analizy EDS wykonanych na powierzchniach stali P110 po testach kawitacyjnych. Kolory odpowiadają różnicy między wartością średnią pomiaru dla P110 a szczególnym pomiarem. Kolor jest tym bardziej czerwony im mniejszy jest dany pomiar w porównaniu do średniego, zielony – większy. Żółty oznacza w przybliżeniu równy pomiar.....	89
Rys. 75. Wymiary odcisku kontrolnego, służącego do walidacji systemu pomiarowego. ....	90

Rys. 76. Schemat efektu „sink in” – rys. a) oraz „pile up” – rys. b).....	91
Rys. 77. Przykładowa mapa rozkładu twardości w warstwie wierzchniej stali P110 po poddaniu jej przez 370 min obciążeniom kawitacyjnym w wodzie destylowanej o temperaturze 75 °C.....	91
Rys. 78. Przykładowe mapy rozkładu twardości w warstwie wierzchniej stali P110 po poddaniu jej przez 370 min obciążeniom kawitacyjnym w destylowanej wodzie o temp. 75 °C – rys. a) oraz w roztworze wodnym NaCl o temp. 25 °C – rys. b). .....	92
Rys. 79. Profile rozkładu twardości w warstwie wierzchniej stali P110 po 370 min działania obciążeń kawitacyjnych w wodzie destylacyjnej o różnej temperaturze. ....	93
Rys. 80. Profile rozkładu twardości w warstwie wierzchniej stali P110 po 370 min działania obciążeń kawitacyjnych w wodzie destylacyjnej o różnej temperaturze z dodatkiem kruszywa.....	94
Rys. 81. Profile rozkładu twardości w warstwie wierzchniej stali P110 po 370 min działania obciążeń kawitacyjnych w roztworze wodnym NaCl o różnej temperaturze. ....	94
Rys. 82. Profile rozkładu twardości w warstwie wierzchniej stali P110 po 370 min działania obciążeń kawitacyjnych w wodnym roztworze NaCl o różnej temperaturze z dodatkiem kruszywa. ....	94
Rys. 83. Profile rozkładu twardości w warstwie wierzchniej stali P110 po 370 min działania obciążeń kawitacyjnych w różnych cieczach roboczych o temperaturze 25 °C. ....	95
Rys. 84. Profile rozkładu twardości w warstwie wierzchniej stali P110 po 370 min działania obciążeń kawitacyjnych w różnych cieczach roboczych o temperaturze 50 °C. ....	95
Rys. 85. Profile rozkładu twardości w warstwie wierzchniej stali P110 po 370 min działania obciążeń kawitacyjnych w różnych cieczach roboczych o temperaturze 75 °C. ....	95
Rys. 86. Schemat przegięcia dyslokacji – Fig. a), termicznie aktywowana para przegięć o przeciwnych znakach (para przegięć) – Fig. b) utworzenie nowej pary przegięć o wysokości h – Fig. c).....	98
Rys. 87. Krzywe nanoindentacji dla stali P110 po 370 minutach działania obciążeń kawitacyjnych w wodzie destylowanej uzyskane w odległości 10 µm od powierzchni.....	100
Rys. 88. Zmiany odkształcenia stali P110 w funkcji czasu przy obciążeniu 100 mN po poddaniu jej obciążeniom kawitacyjnym w wodzie destylowanej o różnej temperaturze.....	101
Rys. 89. Półkolista strefa odkształconego plastycznie materiału po zagłębieniu w nim indentera o kształcie stożka, z zaznaczonymi dyslokacjami GND (Geometrically Necessary Dislocations). ...	102
Rys. 90. Wpływ temperatury różnych cieczy roboczych na wygenerowaną gęstość dyslokacji pod wpływem obciążeń kawitacyjnych w stali P110 na głębokości 10 µm. ....	106
Rys. 91. Wpływ temperatury różnych cieczy roboczych na wygenerowaną gęstość dyslokacji pod wpływem obciążeń kawitacyjnych w stali P110 na głębokości 200 µm. ....	106
Rys. 92. Zmiany twardości w warstwie przypowierzchniowej stali P110 na głębokości 10 µm w zależności od temperatury różnych cieczy roboczych. ....	107





Rys. 93. Zmiany twardości w warstwie wierzchniej stali P110 na głębokości 200 $\mu\text{m}$ w zależności od temperatury różnych cieczy roboczych. ....	107
Rys. 94. Zmiany średniej prędkości dyslokacji w funkcji temperatury w stali P110 po poddaniu jej obciążeniom kawitacyjnym w różnych cieczach roboczych. ....	108
Rys. 95. Wykres zależności średniej prędkości erozji materiału w danym środowisku od wskaźnika $\rho_{SSD}/v$ . ....	109
Rys. 96 Wykres zależności czasu inkubacji erozji materiału w danym środowisku od wskaźnika $\rho_{SSD}/v$ . ....	109
Rys. 97. Spękana warstwa tlenków żelaza na odkształconej plastycznie powierzchni stali P110 uwidoczniiona po 370 min testu kawitacyjnego w wodzie destylowanej o temperaturze 25 °C. ....	110
Rys. 98. Iglaste produkty korozji na odkształconej plastycznie powierzchni stali P110 uwidoczniiona po 370 min testu kawitacyjnego w wodzie destylowanej o temperaturze 75 °C. ....	111
Rys. 99. Gąbczasta struktura chlorków żelaza ujawniona na powierzchni stali P110 po 370 min testu kawitacyjnego w roztworze NaCl o temperaturze 25 °C. ....	111
Rys. 100. Powierzchni stali P110 po 370 min testu kawitacyjnego w roztworze NaCl o temperaturze 75 °C. Widoczne pęknięcia w odkształconej plastycznie osnowie bez gąbczastych chlorków żelaza. ....	112
Rys. 101. Plastyczno-kruchy przełom na powierzchni stali P110 po 370 min testu kawitacyjnego w roztworze NaCl o temperaturze 25 °C z dodatkiem kruszywa. Brak widocznych produktów korozji. ....	113
Rys. 102. Odkształcona powierzchnia stali P110 po 370 min testu kawitacyjnego w roztworze NaCl o temperaturze 75 °C z dodatkiem kruszywa. Widoczne płytkowe produkty korozji. ....	114

## 11 Spis Tabel

Tabela 1. Składy i oznaczenia stali badanych w artykule [23], i przedstawionych na Rys. 11. ....	24
Tabela 2. Składy chemiczne płuczek użytych w badaniach kawitacyjnych [75] ....	51
Tabela 3. Skład chemiczny stali P110 w procentach masy ....	60
Tabela 4. Składy chemiczne oraz temperatura cieczy użytych w badaniach degradacyjnych stali P110 ....	62
Tabela 5. Względne średnie szybkości erozji w zależności od temperatury i składu cieczy roboczej ..	77
Tabela 6. Długość okresu inkubacji, skumulowany ubytek masy po 370 min testu oraz średnia i maksymalna szybkość erozji dla różnych cieczy roboczych. W nawiasach podano pozycję cieczy w rankingu agresywności. ....	79
Tabela 7. Średnia twardość warstwy wierzchniej stali P110 (na głębokości do 1 mm) po 370 min oddziaływania obciążeń kawitacyjnych w różnych cieczach roboczych ....	93

Tabela 8. Wartości  $\rho_{\text{GND}}$ ,  $\rho_{\text{SSD}}$  oraz  $H_0$  dla warstwy przypowierzchniowej w odległości 10  $\mu\text{m}$  od powierzchni..... 104

Tabela 9. Wartości  $\rho_{\text{GND}}$ ,  $\rho_{\text{SSD}}$  oraz  $H_0$  dla warstwy wierzchniej w odległości 200  $\mu\text{m}$  od powierzchni 105