



AGH

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Metali Nieżelaznych
Katedra Przeróbki Plastycznej i Metaloznawstwa Metali Nieżelaznych
dr hab. inż. Krzysztof Żaba, prof. AGH

Kraków, 20 czerwca 2023 r.

Recenzja

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Łukasza Kukołowicza pt. „Degradation Mechanism of High Strength Tensile Wire Induced by Stress Corrosion in CO₂-H₂S Environment”,
opracowana na zlecenie Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria
Materiałowa Politechniki Warszawskiej, prof. dr hab. inż. Małgorzaty Lewandowskiej,
pismo z dnia 22 kwietnia 2023 r.**

W dobie powszechnego ograniczania kosztów oraz ze względu na wynikające z wymagań klientów wyspecyfikowane wymagania, również w szeroko pojętych technologiach materiałowych, zmniejszenie, czy też wyeliminowanie czynników wpływających na wady wytwarzanych elementów stało działaniem priorytetowym wielu przedsiębiorstw. Wśród czynników powodujących straty, zniszczenia korozyjne stanowią najważniejszą grupę, gdyż oprócz aspektów eksploatacyjnych mają również bolesny aspekt związany z poniesionymi kosztami na wymianę uszkodzonych elementów. Oczywistymi są zatem działania zmierzające do wyeliminowania degradacji elementów, poprzez zastosowanie nowych materiałów, barier ochronnych czy też różnych zabiegów technologicznych.

Dwutlenek węgla jest jednym z ważniejszych czynników determinujących korozję w systemach produkcyjnych. Na podstawie badań, skupiających się na mechanizmach reakcji zachodzących na powierzchniach metali stykających się z wodą zawierającą rozpuszczony CO₂, opracowano ogólnie przyjęte założenia, według których anodowe rozpuszczanie żelaza jest mechanizmem zależnym od wartości pH, a proces katodowy jest sterowany przez bezpośrednią redukcję niezdysonowanego kwasu węglowego. Natomiast obecność siarkowodoru w płynach złożowych wymaga stosowania materiałów konstrukcyjnych jak najmniej podatnych na zjawisko kruchości wodorowej, stymulowanej silnie przez ten właśnie

składnik. Pękanie wywołane wodorem (HIC) zachodzi mimo braku jakichkolwiek naprężeń. Atomowy wodór, który powstaje w wyniku reakcji korozji, może być absorbowany przez stal i powodować pękanie wyrobów stalowych.

Recenzowana praca, będąca podsumowaniem projektu „Doktorat wdrożeniowy”, o charakterze zarówno aplikacyjnym, jak i naukowym, niewątpliwie wpisuje się w tematykę związaną z pracami, zmierzającymi do ograniczenia negatywnych skutków oddziaływań środowiska korozyjnego i rozwiązanie problemów z tym związanych, występujących w firmie Baker Hughes, będącej producentem rur elastycznych, a co za tym idzie ograniczenia strat i kosztów.

Z powyższych względów uważam, że problematyka i temat rozprawy doktorskiej mgr inż. Łukasza Kukołowicza zostały trafnie sformułowane i zasługują na uznanie. Wybór tematyki jest jak najbardziej aktualny i wpisuje się w trendy badawcze w obszarze działań zmierzających do eliminacji strat będących następstwem oddziaływań korozyjnych.

Ocena rozprawy doktorskiej

Recenzowana rozprawa, zredagowana w języku angielskim, została wykonana pod opieką naukową prof. dr hab. inż. Dariusza Oleszaka, w ramach „Doktoratu wdrożeniowego”, umowa nr 0050/DW/2018/02. Rozprawa obejmuje 134 strony, zawiera streszczenie oraz słowa kluczowe w języku angielskim i polskim, zastosowane skróty i oznaczenia, 9 rozdziałów, w tym Podsumowanie i wnioski końcowe, bibliografię złożoną z 88 pozycji literaturowych, w tym jedną w języku polskim, 32 prac z ostatnich dziesięciu lat i jednego patentu Autora dysertacji oraz Załącznik A z publikacją Doktoranta jako współautora, a także 75 rysunków w postaci schematów, wykresów i fotografii oraz 5 tabel.

Część I rozprawy, obejmuje rozdział Wprowadzenie (rozdział 1, str. 13-23), który jest zestawieniem informacji dotyczących rynku ropy i gazu w przemyśle morskim oraz o historii, rozwoju w zakresie wymagań uwzględnionych w normach branżowych oraz rynku rur elastycznych, ich budowie, wymaganiach i problemach eksploatacyjnych.

W rozdziale 2 Postawienie problemu (str. 23) wskazano, że całkowity koszt firmy Baker Hughes, związanej z awariami rur elastycznych szacuje się na kilka milionów dolarów rocznie. Awarie są przypisywane dwóm zjawiskom pękania, które mają miejsce zarówno w przypadku drutu macierzystego, jak i spawanego, czyli pęknięciom wewnętrznym w pobliżu linii środkowej drutu, sklasyfikowanym jako pękanie wywołane wodorem (HIC) oraz pękaniu powierzchniowemu, które sklasyfikowane jest jako pękanie wywołane siarczkową korozją naprężeniową (SSC).

Przedstawiona problematyka skłoniła Autora dysertacji do stwierdzenia, że problemem naukowym do rozwiązania jest zrozumienie mechanizmu zniszczenia SSC zarówno w warunkach macierzystych, jak i spawanych. Z perspektywy biznesowej celem jest przewidywanie i łagodzenie awarii zarówno HIC, jak i SSC bez zmiany ceny wyrobów.

W rozdziale 3 Przegląd literatury (str. 24-51) Doktorant przedstawił informacje dotyczące zimnowalcowanych drutów stalowych o wysokiej wytrzymałości, w obszarze ich wytwarzania, mechanizmu umacniania, spawania, mechanizmu korozji w środowisku CO₂ i H₂S, degradacji, przyspieszonych testów korozyjnych oraz wpływu mikrostruktury na odporność SSC.

Uważam, że analiza literaturowa oparta w znakomitej większości o publikacje anglojęzyczne, została wykonana na wysokim poziomie, obejmując najważniejsze zagadnienia dotyczące tematyki podjętej w pracy.

Część II dysertacji, obejmująca badania własne, została podzielona na pięć rozdziałów (4-8), zawartych na stronach 52-123. W rozdziale 4 (str. 52-56) przedstawiono metodykę badań mikrostruktury drutów, podzieloną na badania dotyczące preparatyki próbek, ujawnienie ogólnej mikrostruktury, ziarna austenitu, segregacji manganu, fosforu, rozmieszczenia wtrąceń siarczku manganu. Wykonanie obserwacji mikrostrukturalnych wymagało od Doktoranta indywidualnego podejścia do przygotowania próbek, często innego niż standardowe, co pozwoliło na zdecydowaną poprawę jakości poddanych obserwacjom obszarów powierzchni a tym samym wzrost możliwości oceny wpływu oddziaływania warunków korozyjnych na badane cechy drutów. W kolejnym rozdziale 5 (str. 57-78) zaprezentowano wyniki badań mikrostruktury, podzielone na trzy obszary dotyczące obserwacji korozji naprężeniowej materiału podstawowego, obserwacji korozji naprężeniowej spoin, w tym morfologii, segregacji fosforu, wtrącenia siarczku manganu, twardości spoiny oraz wpływu temperatury PWHT na mikrostrukturę HAZ CG i starzenia odkształceniowego, a także obserwacji pęknięć metalu na skutek dyfuzji wodoru wewnątrz materiału, w tym morfologii, segregacji manganu i fosforu, cech mikrostrukturalnych HIC ujawnionych przez SEM. Wyniki badań zostały następnie poddane, w rozdziale 6 (str. 79-81), wnikliwej analizie, na podstawie której sformułowano hipotezy badawcze. Pierwsza z nich H0, że nie ma wpływu składu chemicznego i druga H1, że skład chemiczny wpływa na mikrostrukturę i determinuje wynik testu oraz, że właściwości materiału można poprawić poprzez zmiany składu chemicznego w określonym zakresie, aby zasadniczo zwiększyć odporność korozyjną.

Analiza statystyczna, przedstawiona w rozdziale 7 (str. 82-115), oparta została na 500 seriach drutów, na których wykonano łącznie 1164 testów korozyjnych, co oczywiście zasługuje na uznanie. W analizach wykorzystano informacje dotyczące charakterystyki drutu, w tym rozmiar, producent, stan pierwotny lub spawany, parametry odpuszczania spoiny, następnie własności wytrzymałościowe, wydłużenie, twardość materiału rodzimego, skład chemiczny składający się z 17 pierwiastków, ponieważ w certyfikatach podano więcej niż wymaga tego specyfikacja, parametry testu korozyjnego: pH, ciśnienie cząstkowe H₂S i wynik testu w postaci liczba próbek zniszczonych, liczba badanych próbek, mechanizm zniszczenia, a także szczegóły takie jak dostawca prętów stalowych, laboratorium, uwagi dotyczące zniszczenia w testach. Przed rozpoczęciem analiz statystycznych wykonano założenia (podrozdział 7.1), zaprezentowane w pięciu punktach A1-A5, następnie określono metodologie badań (podrozdział 7.2) oraz weryfikację założeń (podrozdział 7.3). W kolejnym podrozdziale 7.4 przedstawiono informacje dotyczące założeń dla jednoczynnikowego modelu liniowego.

Analizom poddano wpływ siarki, fosforu, manganu, krzemu, węgla, miedzi, wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia. Dla każdego czynnika wykonane zostały trzy osobne wykresy, każdy dla jednego mechanizmu degradacji, co przedstawiono w podrozdziałach 7.4.1-7.4.8. Wyniki analiz podsumowano w punkcie 7.4.9 i stwierdzono, że takie podejście analityczne jest niezadowolające, ponieważ na podstawie obserwacji wyników uzyskanych trendów nie można zbudować spójnego modelu degradacji. Doktorant zdecydował się na inne podejście, mianowicie na wykorzystanie narzędzia, jakim jest macierz ortogonalna, stosowanego do projektowania eksperymentów, w których wymagana jest analiza i optymalizacja wielu oddziałujących czynników. Dzięki wielokrotnym udoskonaleniom stwierdzono, że minimalny projekt, w którym znaleziono optymalne rozwiązania, składał się z 5 czynników (węgiel, krzem, mangan, siarka, i fosfor), a wyniki zaprezentowano w podrozdziale 7.5 (str. 112-115).

W rozdziale 8 (str. 116-123) zamieszczono wnikliwą analizę wyników badań statystycznych. Założenia, które pozwoliły na redukcję wymiarowości modelu, okazały się prawidłowe tylko dla drutów produkowanych ze stali otrzymanej z ciągłego odlewania. Odporność na degradację szacowano jako znormalizowane prawdopodobieństwo pęknięcia. Wykazano, że na każdy mechanizm degradacji wpływa skomplikowana interakcja co najmniej pięciu pierwiastków (C, Mn, Si, S i P). Zaproponowano modele trzech mechanizmów degradacji. Pęknięcie wodorowe inicjuje na wtrąceniach niemetalicznych na granicach ferrytu. Czynniki kontrolujące ten mechanizm to między innymi rozmiar wtrąceń, umocnienie roztworowe ferrytu, akumulacja defektów mikrostruktury podczas odkształcenia i segregacja manganu. Korozja naprężeniowa inicjuje w miejscach lokalizacji korozji pod produktami korozji. Czynniki kontrolującymi inicjację i propagację są podpowierzchniowa akumulacja defektów mikrostruktury podczas odkształcenia - głównie w ziarnach ferrytu, morfologia ferrytu i segregacja P do granic ziaren. Korozja naprężeniowa spoin inicjuje od wżerów związanych z wtrąceniami siarczków wyniesionymi na powierzchnię drutu w procesie zgrzewania doczołowego. Dystrybucja wtrąceń kontroluje występowanie tego mechanizmu zniszczenia. Wtrącenia niemetaliczne stanowią pułapkę dla wodoru. Wykazano, że duża gęstość wtrąceń zmniejsza występowanie korozji naprężeniowej drutu rodzimego i spoin.

Rozdział 9 to podsumowanie, wraz z uwagami końcowymi (str. 124-125), tej, napisanej na wysokim poziomie, dysertacji, stanowiące przedstawienie osiągniętych rezultatów oraz informacji o dalszych przewidzianych przez Doktoranta badaniach, w szczególności analizie wpływu etapów ciągnięcia i geometrii matrycy na akumulację defektów, a także poprzez realizację testów SSC z karbowanymi próbkami w CG HAZ, które mogą pokazać wpływ sieci węglkowych na granicach ziaren na propagację SSC. Do analizy proponowanych mechanizmów można, wg Autora, zastosować metody testowania wskazujące na awarie in situ, takie jak emisja akustyczna, a także inne modele statystyczne lub modele uczenia maszynowego, które mogą wpłynąć na uzyskanie jeszcze bardziej wiarygodnych wyników.

Za osiągnięcia Doktoranta uważam:

- zaawansowaną i wielowymiarową analizę statystyczną, pozwalającą na zrozumienie mechanizmów decydujących o występujących w drutach zjawiskach pęknięcia,
- model mechanizmu zjawiska pęknięcia wywołanego wodorem (HIC),
- model mechanizmu zjawiska pęknięcia powierzchniowego, wywołanego siarczkową korozją naprężeniową (SSC) dla drutu macierzystego,
- model mechanizmu zjawiska pęknięcia powierzchniowego, wywołanego siarczkową korozją naprężeniową (SSC) drutów spawanych,
- określenie trzech optymalnych rozwiązań dotyczących składu chemicznego drutu stalowego, uwzględniających wszystkie mechanizmy awarii, tj. bardzo niska zawartość siarki, wysoka zawartość manganu oraz wysoka zawartość krzemu,
- otrzymanie światowego patentu, jako jednego z rezultatów badań, którego założeniem jest wprowadzenie submikronowych wtrąceń typu globular oxide w celu zwiększenia zdolności wychwytywania wodoru, poprzez zastosowanie mikrostopów cyrkonu i tytanu.

Lektura pracy była dużą przyjemnością z uwagi na sposób przedstawienia, zarówno informacji w części analizy literaturowej, jak i wyników badań, choć ze względu na dużą ilość zróżnicowanych próbek oraz wykonanych prac badawczych była wyzwaniem dla recenzenta. Znaczna ilość zrealizowanych badań eksperymentalnych i materiałowych, niewątpliwie świadczy o dużej wiedzy Doktoranta w wielu obszarach badawczych, zaprezentowanych w dysertacji, jak i o umiejętności planowania eksperymentów oraz właściwej analizy i wnioskowania.

Przedstawiona do oceny dysertacja stanowi oryginalne osiągnięcie Doktoranta. Badania zostały zrealizowane na wysokim poziomie z dbałością o szczegóły, z zachowaniem zasad prawidłowej realizacji eksperymentu naukowego, udokumentowane dużą ilością zdjęć, wykresów i tablic. Dysertację można określić jako kompendium wiedzy, które może być wykorzystane przy dalszych pracach naukowo-badawczych oraz aplikacyjnych, dotyczących analizy mechanizmów zapobiegających degradacji wysokowytrzymałych stalowych drutów środowisku w CO₂-H₂S.

Uwagi krytyczne

Lektura rozprawy nasuwa pewne uwagi i wątpliwości, które mają charakter dyskusyjny.

1. Zamieszczenie w pracy rozdziału dotyczącego przedstawionej problematyki przed rozdziałem dotyczącym analizy literaturowej uważam za niewłaściwy. Jako pierwszy powinien znaleźć się przegląd literatury, następnie krytyczna analiza i na tej podstawie powinien być sformułowany cel i teza rozprawy doktorskiej.
2. Wśród tak dużej liczby przedstawionych obrazów mikrostruktury, zaledwie na kilku zamieszczono dodatkowe elementy w postaci strzałek, wskazujące charakterystyczne, interesujące, pod względem analizy rozpatrywanego problemu, obszary. Należy żałować, że nie zamieszczono na pozostałych fotografiach podobnych elementów, wskazujących kluczowe obszary dla danej struktury lub analizowanego zjawiska.

Pomimo starannego zredagowania rozprawy wystąpiły w niej drobne błędy edycyjne i niedopatrzenia:

- brak spisu rysunków i tablic,
- strona edycyjna w rozdziałach 1 oraz 3 pozostawia dużo do życzenia pod kątem zamieszczonych schematów i wykresów, zaczerpniętych z literatury, charakteryzujących się zróżnicowaną wielkością, czcionką, opisami, itd.,
- zróżnicowana wielkość i rodzaj czcionki na wielu rysunkach, m. in. 1.1-1.7, 3.6-3.7, 5.16,
- wykres na rys. 3.9, po skanowaniu, stracił swój pierwotny wygląd,
- brak pozycji literaturowych w podpisach pod rysunkami (rys. 1.1-1.3, 3.1, 3.5-3.6, 3.11) oraz nad tabelami (3.1-3.2),
- pusta strona 93.

Powyższe uwagi merytoryczne i edycyjne nie umniejszają dużej wartości dysertacji. Uważam rozprawę doktorską za bardzo wartościową i oryginalną.

Ocena końcowa

Ocena przedstawionej do zaopiniowania rozprawy doktorskiej mgr inż. Łukasza Kukołowicza upoważnia mnie do stwierdzenia, że Autor dokonał wnikliwej analizy stanu zagadnienia i na tej podstawie trafnie sformułował cele rozprawy. Poprzez bardzo szerokie badania materiałowe oraz kompleksową analizę cele zostały przez Doktoranta osiągnięte.

Podsumowując moją recenzję stwierdzam, że mgr inż. Łukasza Kukołowicza wykazał się bardzo dobrą znajomością przedmiotu badań, przygotowaniem merytorycznym na bardzo wysokim poziomie, umiejętnością wykorzystania metod, technik i narzędzi badawczych, zdolnością do samodzielnego planowania i realizacji badań naukowych oraz ich analizy. Zakres wykonanych prac badawczych i analiz jest imponujący.

Recenzowana rozprawa doktorska może być przypisana do dyscypliny naukowej Inżynieria Materiałowa.

Wniosek

Przedłożona do zaopiniowania rozprawa doktorska mgr inż. Łukasza Kukołowicza pt. „Degradation Mechanism of High Strength Tensile Wire Induced by Stress Corrosion in CO₂-H₂S Environment” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim przez Ustawę o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule z Zakresu Sztuki z dnia 14.03.2003r. (Dz. U. Nr 65, poz. 595) z późniejszymi zmianami.

W związku z powyższym wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr inż. Łukasza Kukołowicza do publicznej obrony przedłożonej rozprawy doktorskiej.

dr hab. inż. Krzysztof Żaba, prof. AGH

