

Katowice, dnia 27.06.2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **Pana mgr. inż. Łukasza Marka Kukołowicza**

pt.: „*Degradation Mechanism of High Strength Tensile Wire Induced
by Stress Corrosion in CO₂-H₂S Environment.*”

(“*Mechanizm degradacji wysokowytrzymałych drutów indukowany korozją naprężeniową
w środowisku CO₂-H₂S*”)

wykonanej na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej
pod kierunkiem **Pana dr hab. inż. Dariusza Oleszaka, prof. PW.**

Podstawa prawna opracowania recenzji:

Recenzja została wykonana na podstawie decyzji Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej z dnia 24 marca 2023 roku, zgodnie z art. 179 ust. 1 i 3 pkt 2 lit. b. z dnia 3 lipca 2018r, - Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, na zlecenie Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej Pani prof. dr hab. inż. Małgorzaty Lewandowskiej z dnia 24 kwietnia 2023 r. oraz rozprawy doktorskiej pt. ***Degradation Mechanism of High Strength Tensile Wire Induced by Stress Corrosion in CO₂-H₂S Environment***”.

1. Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Degradacja właściwości materiałów stopów metali jest ważnym zagadnieniem w projektowaniu i eksploatacji różnego typu konstrukcji i urządzeń. Jednym z ważnych aspektów degradacji jest niszczenie korozyjne, które jest jednym z głównych źródeł strat materiałowych. Określa się, że roczne światowe straty korozyjne w rozwiniętych krajach przekraczają 3% PKB, a w Polsce wynoszą więcej niż budżet przeznaczony na naukę (Królikowska & Augustyński, 2014). Tematyka degradacji właściwości materiałów stosowanych na rurociągi przesyłowe różnych mediów (w tym ropy i gazu) jest wciąż w zakresie zainteresowań wielu ośrodków naukowych na świecie, szczególnie jeśli weźmie się pod uwagę korozję naprężeniową (SCC - *Stress Corrosion Cracking*) tych materiałów, stanowiącą ponad 1/3 wszystkich zniszczeń korozyjnych. Degradacja właściwości rurociągów zgodnych ze standardem API 17J w warunkach eksploatacji stwarza szereg

problemów związanych z trwałością i niezawodnością. Trwałość ta jest związana przede wszystkim z procesami niszczącego oddziaływania środowiska, powstawania produktów korozji oraz doboru odpowiedniego stanu materiału w zakresie jego składu chemicznego, mikrostruktury, odporności na pękanie, itd. Opisuje je złożony układ zjawisk fizykochemicznych wymagających z jednej strony, gruntownej znajomości zagadnień teoretycznych związanych przede wszystkim z charakterystyką zjawisk towarzyszących korozji, a z drugiej – doboru odpowiedniego materiału. I takie postawienie problemu stanowi wciąż wyzwanie badawcze dla współczesnej chemii i fizyki oraz inżynierii materiałowej.

Temat pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Łukasza Kukołowicza wpisuje się w główny nurt światowych badań nad niszczeniem korozyjnym rur elastycznych na rurociągi w środowisku zawierającym CO₂ ze śladowymi ilościami H₂S. W rozprawie doktorskiej główną uwagę skoncentrowano na określeniu stopnia degradacji drutu o wysokiej wytrzymałości produkowanego ze stali MTL-5100 o zawartości 0,65%- 0,70%C o strukturze perlityczno-ferrytycznej i stanowiącego element konstrukcyjny rur elastycznych tzw. *tensile wire* (*drut wysokowytrzymały*). Należy jednocześnie wziąć pod uwagę, że każda elastyczna rura jest projektowana i wykonywana na zamówienie, aby dopasować ją do wymaganego medium i środowiska korozyjnego oraz przenoszonych obciążeń mechanicznych (w warunkach korozji naprężeniowej).

Taki wybór materiału do badań oraz warunków eksperymentu tworzył możliwości uzyskania interesujących wyników, a jednocześnie wpisania się w główny nurt badań niszczenia korozyjnego elastycznych rur o wysokiej wytrzymałości.

Rozprawę doktorską Pana mgr. inż. Łukasza Kukołowicza charakteryzuje walor aktualności i oryginalności nie tylko w zakresie wybranej tematyki badań, zastosowanych materiałów, ale także w aspekcie zastosowania metod badawczych na wysokim poziomie – korozji, mikrostruktury, właściwości mechanicznych oraz przede wszystkim metod statystycznych.

2. Charakterystyka szczegółowa rozprawy doktorskiej

Praca napisana jest jasno i przedstawiona w 9 rozdziałach: Wprowadzenie (*Introduction*) (rozdział I, strony od 9 do 18), Przedstawienie problemu (*Problem Statement*) (rozdział II, strona 19), Przegląd literatury (*Literature Review*) (rozdział III z podrozdziałami od 3.1 do 3.5, strony od 20 do 47), Metodologia oceny mikrostruktury drutów (*Methodology of Microstructure Evaluation of Wires*) (rozdział IV, strony od 48 do 52), Wyniki i obserwacje oceny mikrostruktury (*Microstructure Evaluation Results and Observations*) (rozdział V z podrozdziałami od 5.1 - *Parent Material SSC*, 5.2 - *Weld SSC*, 5.3 - *Hydrogen Induced Cracking*, strony od 53 do 74), Omówienie oceny mikrostruktury. Hipoteza badawcza (*Discussion of Microstructure Evaluation. Research Hypothes*) (rozdział VI, strony od 75 do 7), Analiza danych statystycznych (*Statistical Data Analysis*) (rozdział VII z podrozdziałami od 7.1 - *Assumptions*, 7.2 - *Methodology*, 7.3 - *Verification of Assumptions*, 7.4

- *Single Factor Linear Model*, 7.5 - *Orthogonal Matrix*. strony od 79 do 111), Omówienie wyników analizy statystycznej (*Discussion of the Statistical Analysis Results*) (rozdział VIII, strony od 112 do 119), Podsumowanie i uwagi końcowe (*Summary and Final Remarks*) (rozdział IX, strony od 120 do 130). Ponadto, praca zawiera bibliografię i załącznik (*Appendix A*), w którym przedstawiono publikację w postaci artykułu z czasopisma *Ochrona przed Korozją* (vol.66, nr2/2023: DOI: 10.15199/40.2023.2.1). Autor powołuje się na 88 pozycji literaturowych, w tym 1 pozycji (związanej z rozprawą doktorską), których jest współautorem. Wskazuje to na dobre rozeznanie w literaturze przedmiotu, w tym co jest godne również uwagi, w pracach autorów polskich. Integralną część pracy stanowią także streszczenia w języku polskim i angielskim (strony 5 i 7). Układ pracy pozwala jednoznacznie wyodrębnić osiągnięcia własne Pana mgr. inż. Łukasza Kukołowicza.

Cześć studialna pracy jest integralnie związana z jej tematem i została oparta na przeglądzie najnowszych pozycji literaturowych i monograficznych, dotyczących we wprowadzeniu do tematyki badawczej charakterystyki elastycznych rur na rurociągi, w szczególności wysokowytrzymałych drutów ze stali wysokowęglowych, opisu mechanizmów degradacji w środowiskach zawierających CO₂ oraz H₂S, w tym zawierających wodór - kruchości wodorowej (*Hydrogen Embrittlement*), pękania indukowanego wodorem (*Hydrogen Induced Cracking*) i siarczkowego pękania naprężeniowego (*Sulphide Stress Cracking*). W pracy także scharakteryzowano metody pozwalające ilościowo opisać każdy z tych mechanizmów oraz metody badań mikrostruktury.

Część literaturowa pracy jest bardzo dobrym opisem w zakresie wskazania możliwości realizacji celu pracy oraz jego umiejscowienia na tle danych literaturowych. W tej części pracy, na uwagę zasługuje dobra, chociaż bardzo skrótowa, charakterystyka mechanizmu umocnienia w stalach wysokowęglowych. Interesujące i wartościowe jest zestawienie danych na temat właściwości i technologii dla tej grupy materiałów, szczególnie ze względu na szeroki i właściwy dobór źródeł literaturowych.

Pan mgr inż. Łukasz Kukołowicz słusznie stwierdza, że interesujące jest określenie zależności związanych z parametrami wytwarzania drutów (obróbka cieplna, spawanie) oraz ich charakterystyką struktury, a degradacją właściwości mechanicznych w środowisku korozyjnym zawierającym CO₂ oraz H₂S, wskazując jednocześnie na możliwości powiązania tego niszczenia z wystąpieniem jednego z trzech mechanizmów zachodzących w obecności wodoru.

Analiza literatury wskazuje, że szereg wyników badań charakteryzujących właściwości degradacji drutów wysokowytrzymałych stanowiących ważny element składowy elastycznych rur na rurociągi, nie zawiera szczegółowych charakterystyk mikrostruktury i właściwości mechanicznych oraz wyników badań dotyczących procesów ich niszczenia w warunkach korozji, w szczególności korozji naprężeniowej (SSC).

Warto zwrócić uwagę na bardzo interesujące pierwsze podejście Pana mgr. inż. Łukasza Kukołowicza do praktycznego wykorzystania zdobytej wiedzy teoretycznej w badaniach wstępnych (rozdział V - *Wyniki*

i obserwacje oceny mikrostruktury). Można to w pełni potraktować jako praktyczne podsumowanie zdobytej wcześniej wiedzy teoretycznej dotyczącej niszczenia mikrostruktury materiału drutu w warunkach korozji wspomaganą wodorem - pęknięcia indukowanego wodorem HIC oraz korozji naprężeniowej SSC. Ta część pracy jest znakomitym podsumowaniem wcześniejszych obserwacji degradacji mikrostruktury materiału rodzimego drutów i złączy spawanych. Niezwykle wysoko oceniam to podejście i otrzymane wstępne wyniki badań.

Wynikiem krytycznej analizy literatury oraz otrzymanych wyników w badaniach wstępnych oceny mikrostruktury drutów w warunkach niszczenia w obecności wodoru: pęknięcia HIC oraz SSC było sformułowanie przez Pana mgr. inż. Łukasza Kukołowicza tezy pracy przedstawionej w rozdziale VI na stronie 81:

H₀: „Skład chemiczny nie ma wpływu na wyniki testu serwisowego. Różnice w składzie chemicznym w ramach specyfikacji są zbyt małe, aby znacząco wpłynąć na właściwości i mikrostrukturę drutu. Wydajność materiału jest z natury nieodpowiednia dla środowiska testowego w trudnym środowisku”.

(H₀: There is no influence of the chemical composition on the sour service test outcome. The variation of the chemical composition within the specification is too small to significantly affect the wire properties and microstructure. The material performance is inherently inadequate for the sour service test environment.)

H₁: *Skład chemiczny wpływa na mikrostrukturę i determinuje wynik testu.*

Odporność materiału można poprawić poprzez zmianę składu chemicznego w określonym zakresie, aby niezawodnie przejść testy w trudnych warunkach.

(H₁: The chemical composition affects the microstructure and determines the test outcome.

The material performance can be improved by chemical composition changes, within the specified range, to reliably pass sour service tests.)

Tezę pracy uważam za jasno sformułowaną i bardzo, bardzo ogólną, wręcz sięgającą podstaw inżynierii materiałowej! Treść tezy dotyczy bowiem pierwszego elementu w ciągu przyczynowo-skutkowym: skład chemiczny → technologia/struktura → właściwości fizykochemiczne. Można więc oczekiwać wielu interesujących dróg udowodnienia tak postawionej tezy.

Część rozprawy doktorskiej poświęconą badaniom własnym, Autor rozpoczyna charakterystyką parametrów do statystycznej oceny odporności na niszczenie w warunkach siarczkowej korozji naprężeniowej (SSC) badanych drutów (rozdział 7 - *Statistical Data Analysis*) i założeń modelu (podrozdział 7.1 - *Assumptions*), następnie przedstawia zastosowane metody badań (podrozdział 7.2 - *Methodology*), a w dalszej kolejności przedstawia otrzymane wyniki badań własnych, przedstawiając kolejno: *sortowanie według kształtu drutu, stanu i mechanizmu uszkodzenia* (podrozdział 7.2.1 - *Binning by Wire Shape, Condition and Failure Mechanism*), mapy agresywności środowiska testowego (podrozdział 7.2.2 - *Test Environment*

Aggressiveness Map), weryfikację założeń (podrozdział 7.2.3 - *Verification of Assumptions*) oraz jednoczynnikowy model liniowy (podrozdział 7.2.4 - *Single Factor Linear Model*). Na szczególną uwagę zasługują wyniki dotyczące analizy niszczenia materiału oraz mapy agresywności środowiska testowego. Jest to bardzo wartościowa część tej pracy i zasługuje na uznanie.

Warto zwrócić uwagę, że Autor skoncentrował swoją uwagę na ponad 30 parametrów niezbędnych, do statystycznej oceny odporności na niszczenie w warunkach siarczkowej korozji naprężeniowej (SSC) badanych drutów jako jednego z elementów elastycznych rur na rurociągi.

Zebrane dane dotyczyły następujących obszarów:

- ✓ charakterystyka drutu: rozmiar, producent, stan: rodzimy lub spawany, odpuszczanie spoiny - parametry,
- ✓ właściwości mechaniczne: YS, UTS, wydłużenie, twardość materiału rodzimego,
- ✓ skład chemiczny składający się aż z 17 pierwiastków, jak podają certyfikaty więcej niż wymaga tego specyfikacja,
- ✓ parametry testu kwaśnego: pH, ciśnienie cząstkowe H₂S,
- ✓ kwaśny wynik testu: liczba próbek niesprawnych, liczba przetestowanych próbek, mechanizm pęknięcia,
- ✓ szczegóły, takie jak dostawca prętów stalowych, laboratorium, uwagi dotyczące nieprawidłowości w testach, np. wżery, duże wtrącenia.

Kandydat założył, że analiza statystyczna pozwoli określić mechanizm niszczenia w warunkach korozji i obciążeń mechanicznych. Jak zawsze w tego typu analizach, kluczowy jest odpowiedni dobór parametrów wejściowych do modelu i metody badawczej. Autor pracy postawił na zmniejszenie wymiarowości poprzez wybór tylko trzech krytycznych danych: 1. założył rozkład Weibulla wad i normalizację prawdopodobieństwa awarii drutów o różnych średnicach i pochodzących od różnych dostawców, 2. określił mapy agresywności środowiska korozyjnego, 3. przyjął do analiz statystycznych tylko trzy zakresy zawartości siarki dla macierzy ortogonalnej. Takie założenia można określić mianem „odważnych i niestandardowych”.

W części praktycznej rozprawy doktorskiej Pan mgr inż. Łukasz Kukołowicz przedstawia wyniki swoich analiz przy użyciu jednoczynnikowego modelu liniowego w zakresie składu chemicznego: siarki (podrozdział 7.4.1 - *Sulphur*), fosforu (podrozdział 7.4.2 - *Phosphorus*), manganu (podrozdział 7.4.3 - *Manganese*), krzemu (podrozdział 7.4.4 - *Silicone*), węgla (podrozdział 7.4.5 - *Carbon*), miedzi (podrozdział 7.4.6 - *Copper*). Przedmiotem analizy statystycznej Kandydata również przy zastosowaniu jednoczynnikowego modelu liniowego stały się także właściwości mechaniczne, w szczególności wytrzymałość na rozciąganie (podrozdział 7.4.7 - *Ultimate Tensile Strength*) i wydłużenie (podrozdział 7.4.8 - *Elongation*). Część praktyczną tej rozprawy doktorskiej Autor kończy krótkim podsumowaniem (podrozdział 7.4.9 - *Summary*).

Drugim ważnym elementem rozprawy Kandydata stała się analiza statystyczna przy użyciu macierzy ortogonalnych (podrozdział 7.5 - *Orthogonal Matrix*). Analizy te dotyczyły bardzo małych zawartości siarki (podrozdział 7.5.1 - *Extra Low Sulphur Level* $< 0.0035\%$; 7.5.2 - *Low Sulphur Level* $0.0035 < S\% < 0.009$; 7.5.3 - *Sulphur Level* $0.009 < S\% < 0.013$).

Realizacja szerokiego zakresu badań statystycznych, na dużej liczbie różnego typu danych, była możliwa dzięki odpowiedniemu zastosowaniu zaawansowanego spektrum metod statystycznych. Wyniki tych badań zostały podsumowane przez Kandydata w rozdziale 8 (rozdział 8 - *Discussion of the Statistical Analysis Results*), a w szczególności w zakresie oddziaływania środowiskowego (podrozdział 8.1 - *Environment Effects*), konsekwencje dla kwalifikacji (podrozdział 8.2 - *Consequences for Qualification*), mechanizmów niszczenia wodorowego: kruchości wodorowej (podrozdział 8.3 - *Mechanism of HIC*), korozji naprężeniowej złączy spawanych (podrozdział 8.4 - *Mechanisms of Weld SSC*) i materiału rodzimego (podrozdział 8.5 - *Mechanisms of Parent SSC*). Całość analiz w tym rozdziale kończy się próbą optymalizacji zakresów składu chemicznego drutu i środowiska testowego (podrozdział 8.4 - *Optimization of the Wire Chemistry and Batch Test Environment Limits*).

Z punktu widzenia realizacji celu i tezy pracy wyniki analiz statystycznych dotyczących zakresów składu chemicznego drutów oraz środowiska korozyjnego wraz z określeniem mechanizmów niszczenia drutów, stanowią najważniejszą część rozprawy doktorskiej. Chcę tu podkreślić, że są to dobrze zrealizowane badania. Autor z możliwie dużą starannością dobrał parametry oceny i metody statystyczne do charakterystyki zniszczenia w bardzo skomplikowanym układzie materiał – środowisko korozyjne – obciążenia mechaniczne. Analiza tych wyników badań dokonana przez Autora jest dobrze zilustrowana doбором właściwych obrazów i sporządzonych wykresów zależności dotyczących charakteryzowanych właściwości materiału.

Podsumowanie otrzymanych wyników w przedstawionej rozprawie doktorskiej Pan mgr inż. Łukasz Kukołowicz zawarł w rozdziale 9 - *Summary and Final Remarks*, dowodząc w całej pełni udowodnienia zaproponowanej tezy i realizacji postawionego celu badań. Autor w pełni wykazał umiejętność syntetycznego i zarazem pogłębionego w stosunku do wcześniejszych opracowań, ujęcia teoretycznych i praktycznych aspektów badań własnych. Należy docenić szczególnie starania Autora o uogólnienia i usystematyzowanie współzależności oddziaływania i interakcji różnorodnych czynników w procesie niszczenia drutów, uwzględniając ich skład chemiczny (np. S, Mn, Si, C), mikrostrukturę, oddziaływanie środowiska korozyjnego (w szczególności wodoru) oraz obciążeń mechanicznych (testy korozyjne bez obciążeń i z obciążeniami).

Podsumowanie oraz uwagi końcowe na podstawie otrzymanych wyników badań są przedstawione w sposób jasny i wskazują jednoznacznie, że postawiona w rozprawie doktorskiej teza i cel badań zostały przez Pana mgr. inż. Łukasza Kukołowicza w pełni zrealizowane.

3. Ocena rozprawy doktorskiej

Za największe zalety pracy uważam:

1. Odważne i zupełnie niestandardowe podejście do analizy degradacji drutów ze stali MTL-5100 jako elementu elastycznych rur do przysyłu mediów w warunkach złożonych obciążeń korozyjnych (zanieczyszczenie CO₂ i H₂S) oraz obciążeń mechanicznych.
2. Właściwy dobór metod statystycznych i parametrów wejściowych do analizy degradacji badanych drutów i określenie mechanizmów ich niszczenia z uwzględnieniem roli wodoru w warunkach korozji (HIC) oraz korozji i obciążeń mechanicznych (SSC).

Oceniając pozytywnie rozprawę doktorską, pozwolę sobie na kilka uwag do dyskusji, a w szczególności:

1. Uważam za mało wyczerpujący opis wyboru metod i parametrów wejściowych do zaproponowanych analiz statystycznych. Proszę o wyjaśnienie, czym kierowano się w ich doborze.
2. Co kryje się za niestandardowym oznaczeniem stali MTL – 5100? Jest to oznaczenie według normy?
3. W pracy odczuwa się wyraźny brak pogłębionych wyników badań właściwości drutów w warunkach HIC i SSC. Co może Pan zaproponować w tym zakresie?
4. Czy określano stężenie wodoru badanych drutów, np. w stanie wyjściowym i po testach HIC i SSC?
5. Przedstawiony zestaw badań mikrostruktury został w pracy doktorskiej właściwie dobrany i dobrze wykorzystany do oceny właściwości. Czy można by go rozszerzyć o jeszcze inne badania - jakie i dlaczego?

W podsumowaniu recenzji stwierdzam, że praca pod względem edytorskim wykonana jest poprawnie, napisana jest jasno i wyraźnie. Widać staranność i dokładność w edycyjnej stronie rysunków i tabel. Zauważone nieścisłości (np. brak jednostek przy opisie niektórych wielkości fizykochemicznych, drobne błędy stylistyczne) nie są warte szczegółowego opisu w recenzji.

4. Ocena końcowa rozprawy doktorskiej

W ogólnej ocenie stwierdzam, że Pan mgr inż. Łukasz Kukołowicz zrealizował zadanie badawcze będące przedmiotem rozprawy doktorskiej. Zawarte w rozprawie podsumowanie wyników badań znajduje udokumentowane uzasadnienie. Sformułowana teza została w pełni udowodniona w oparciu o przeprowadzone studium literaturowe oraz wykonane i prawidłowo zinterpretowane wyniki badań własnych. Sposób przedstawienia i opracowania wyników badań wskazuje, że Autor rozprawy opanował w stopniu bardzo dobrym warsztat badawczy niezbędny do realizacji pracy i wykazał niezbędną wiedzę

z zakresu inżynierii materiałowej, planowania badań i metod opracowywania wyników. Sformułował wnioski o znaczeniu poznawczym i umiejętnie je uogólnił.

Biorąc pod uwagę poznawcze i aplikacyjne znaczenie pracy, sposób realizacji programu badawczego, formę opracowania i przedstawienia wyników wykonanych badań, jak również zaprezentowane wnioski, z przekonaniem stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Łukasza Kukołowicza pt.: „*Degradation Mechanism of High Strength Tensile Wire Induced by Stress Corrosion in CO₂-H₂S Environment*” (“*Mechanizm degradacji wysokowytrzymałych drutów indukowany korozją naprężeniową w środowisku CO₂-H₂S*”) spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przewidziane odpowiednimi ustawami i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr. inż. Łukasza Kukołowicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Katowice, 27 czerwca 2023 r.

Maria Sozańska

.....
prof. dr hab. inż.
Maria Sozańska