

**Recenzja**  
**pracy doktorskiej mgr inż. Łukasza Marka Kukołowicza**  
**pt. Degradation mechanism of high strength tensile wire induced by stress corrosion**  
**in CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>S environment**  
**dla Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej**

Przedmiotem recenzowanej pracy są rury elastyczne (węże) według wymagań API 17J, stosowane m.in. w podmorskich instalacjach wydobywania ropy i gazu, gdzie są eksploatowane w wodzie na głębokości sięgającej kilku tysięcy metrów, łącząc urządzenia wydobywcze na dnie morskim ze sobą lub z jednostką wydobywczą pływającą na powierzchni. W konstrukcji rur elastycznych stosuje się zimnowalcowany drut o wysokiej wytrzymałości na rozciąganie produkowany ze stali w gatunku MTL-5100 o zawartości 0,65-0,70% C o strukturze perlityczno-ferrytycznej, który stanowi pancierz umacniający, przenoszący naprężenia osiowe i obwodowe w przewodzie elastycznym.

Ze względu na zastosowanie wymagana jest wieloletnia żywotność rur elastycznych. Z czasem jednak ulegają one uszkodzeniom powodując znaczne koszty wymiany. Wśród różnych kategorii uszkodzeń blisko 40% stanowią uszkodzenia powłoki zewnętrznej, ale występują również uszkodzenia drutu osłonowego sklasyfikowane w grupie „innych uszkodzeń”, stanowiących ponad 15% awarii. Głównym problemem podjętym w pracy doktorskiej są właśnie uszkodzenia drutu, spowodowane kruchością wodorową, która może wystąpić po przebiciu płaszcza zewnętrznego, uderzeniu, wskutek starzenia, wibracji w rurze i kwaśnej korozji spowodowanej przez H<sub>2</sub>S.

Drut do zastosowań na elastyczne rury jest testowany z każdej partii wyprodukowanej z jednego wytopu stali (bath testing) w stanie wyjściowym i po spawaniu. Testy korozyjne polegają na ekspozycji próbek drutów pod naciągami w środowisku CO<sub>2</sub> ze śladowymi zawartościami H<sub>2</sub>S. Kilkanaście procent serii produkcyjnych drutu nie przechodzi testów, co powoduje znaczne straty dla ich producentów.

Uznaje się, że za niespełnienie testów korozyjnych odpowiadają dwa typy zjawiska pęknięcia:

- pęknięcie wewnętrzne w osi drutu wywołane wodorem (Hydrogen Induced Cracking HIC).
- pęknięcie powierzchniowe związane z występowaniem siarczków (Sulphide Stress Cracking -SSC).

W oparciu o analizy uszkodzeń stosuje się wiele ulepszeń, aby poprawić odporność drutu na degradację, m.in. stosowanie stali o bardzo niskiej zawartości siarki, przetapianie elektrodozwole kęsów, patentowanie walcówki do walcowania drutu, odpuszczanie drutu po walcowaniu na zimno itp. Wszystkie te procesy znacząco zwiększają koszty.

Doktorant za cel biznesowy swojej pracy uznał przewidywanie i ograniczenie uszkodzeń typu HIC i SSC bez dodatkowych kosztów wytwarzania, a jako problem naukowy do rozwiązania przyjął zrozumienie mechanizmu uszkodzeń typu SSC w materiale rodzimym i po spawaniu (str 23).

W dalszej części pracy (str.81) sformułował następującą hipotezę badawczą:

**Skład chemiczny wpływa na mikrostrukturę i determinuje wynik testu. Właściwości materiału można poprawić poprzez zmiany składu chemicznego w określonym zakresie, aby niezawodnie spełnić testy w kwaśnym środowisku pracy.**

Teza ta wydaje się dość radykalna i mimo dużego wysiłku Doktorant nie do końca ją udowodnił.

### Charakterystyka pracy

Rozprawa obejmuje 124 strony. Została napisana w języku angielskim, dodatkowo zawiera streszczenie w języku polskim. We wstępie i przeglądzie literatury, które obejmują 40 stron Doktorant przedstawił charakterystykę rynku rur elastycznych, schemat ich konstrukcji oraz zagrożenia związane ze stosowaniem drutu o wysokiej wytrzymałości do ich opancerzenia stabilizującego. Lista publikacji obejmuje 88 pozycji, w tym jedną pozycję Doktoranta, która została dołączona w załączeniu. Przegląd literatury dotyczy składu chemicznego, właściwości mechanicznych, mikrostruktury, procesów zgrzewania drutów ze stali MTL-5100 oraz badań ich odporności na korozję w środowisku zawierającym CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S, a także pozycje literaturowe dotyczące mechanizmów degradacji stali w środowisku kwaśnym z udziałem wodoru. Doktorant omówił wpływ mikrostruktury stali na jej odporność na kruchość wodorową wskazując, że struktura perlityczna jest pod tym kątem szczególnie korzystna. Szczególną uwagę Doktorant poświęcił metodyce testów odporności na korozję, jakie są stosowane w celu zakwalifikowania drutu do produkcji rur elastycznych.

Rozdziały 4-9 stanowią prezentację wyników badań i analiz własnych Doktoranta. Wkład własny Doktoranta obejmuje dwie części:

- ocenę mikrostruktury drutów (rozdziały 4-6) oraz
- statystyczną analizę wyników testów kwalifikacyjnych drutów wykonanych przez jednego z producentów.

Materiałem badań była stal MTL-5100 o wytrzymałości na rozciąganie w zakresie 1310-1482 MPa i minimalnym wydłużeniu 3%, w postaci drutu stosowanego przez firmę Baker Hughes na elastyczne rury przewodowe. Drut ten był walcowany na zimno w dwóch etapach na przekrój o rozmiarach: grubość 2-7 mm i szerokość 8-12 mm. Proces łączenia odcinków drutu wykonano techniką zgrzewania w temperaturze 500-620°C przez 20-50 sec. Testy kwalifikacyjne były prowadzone w środowisku korozyjnym CO<sub>2</sub> z udziałem do 1,5 mbar H<sub>2</sub>S zgodnie z wymaganiami normy NACE TM0316.

### Badania mikrostruktury.

Badania mikrostruktury zostały przeprowadzone na drutach w stanie wyjściowym oraz po zgrzewaniu i obejmowały: ocenę osnowy stali metodami metalograficznymi oraz metodami mikroskopii świetlnej i elektronowej, segregację fosforu, manganu, rozmieszczenie siarczków manganu oraz wżery korozyjne. Szczególną uwagę Doktorant zwrócił na przebieg pęknięć powierzchniowych typu SSC oraz mikropęknięć wodorowych HIC w osi drutu w materiale rodzimym i spawanym, starając się powiązać defekty mikrostruktury oraz rozkład twardości z przebiegiem tych uszkodzeń.

Stwierdził, że uszkodzenia typu SSC powstają poprzez wzrost mikropęknięć powierzchniowych, które po osiągnięciu 0,5 mm głębokości powodują pęknięcie próbki. W próbkach zgrzewanych w płaszczyźnie połączenia nie występują uszkodzenia, tylko w strefie wpływu ciepła. Wtrącenia MnS są równomiernie rozmieszczone w rdzeniu drutu, co poprawia odporność spoiny na SSC. Doktorant wykonał ponadto ocenę wpływu starzenia po odpuszczaniu w trzech różnych temperaturach, ale nie stwierdził ich wpływu na próbę zginania. Pęknięcia wodorowe HIC korelują z segregacją fosforu i manganu. Zarodkują na wtrąceniach i wydzieleniach cementytu, ulokowanych na granicach ferrytu i kolonii perlitu, a także defektach struktury powstałych podczas walcownia drutu na zimno.

W podsumowaniu tej części badań Doktorant stwierdził, że żadna z przeprowadzonych obserwacji mikrostruktury nie daje ostatecznej odpowiedzi na pytanie, czy próbka drutu pozytywnie przejdzie testy. Jego zdaniem taka ocena wymagałaby wykonania pełnej charakterystyki próbek i zbudowania modelu predykcyjnego. Jest to jednak w warunkach praktycznych niemożliwe do realizacji.

Sformułował natomiast następującą hipotezę badawczą:

**Skład chemiczny wpływa na mikrostrukturę i determinuje wynik testu. Właściwości materiału można poprawić poprzez zmiany składu chemicznego w określonym zakresie, aby niezawodnie przejść testy w kwaśnym środowisku pracy.**



### Analiza danych statystycznych.

Autor przeprowadził analizę statystyczną zbioru danych, stworzonego z kombinacji norm i raportów z 1164 testów wykonanych na 4559 próbkach z 500 wytopów stali. Matryca danych obejmowała charakterystykę drutów, z uwzględnieniem podziału na próbki rodzime i połączenia spawane, właściwości mechaniczne, skład chemiczny (do 17 pierwiastków) oraz parametry i wyniki testów. Rejestrowano trzy rodzaje uszkodzeń drutów: HIC (pękanie wodorowe), SSC (pękanie powierzchniowe) i Pitting (korozja wżerowa). Matryca danych obejmowała 30 parametrów.

Do analizy powyższej bazy danych Doktorant zdefiniował dwa parametry Nc i NFP:

- Parametr Nc charakteryzuje występujące w drucie defekty mikrostruktury, poprzez przypisanie im tzw. krytycznej ilości wodoru dla inicjacji pęknięcia -Nc. Parametr ten ma rozkład Weibulla.
- Parametr NFP stanowi znormalizowane prawdopodobieństwo uszkodzenia i jest to stała materiałowa określana dla danych parametrów chemicznych i testowych, z uwzględnieniem rozmiaru drutu lub objętości próbki. Doktorant określił wartości NFP na podstawie rzeczywistych wyników testu poprzez oszacowanie maksymalnego podobieństwa metodą Monte Carlo. Założył, że dokładność oceny NFP jest wystarczająca do porównania parametrów drutu, gdy opiera się na co najmniej 35 próbkach. Dla arbitralnie przyjętego prawdopodobieństwa uszkodzenia NFP równego 0 i 1 można szacować indeksy agresywności środowiska dla uszkodzenia próbki (wskaźnik agresywności środowiska i progową agresywność środowiska)

Doktorant określił matryce wartości NFP dla trzech wyodrębnionych rodzajów uszkodzeń drutów (HIC, SSC i Pitting) dla drutów rodzimych i zgrzewanych, a także mapy uszkodzeń HIC i SSC w funkcji kwasowości środowiska pH i H<sub>2</sub>S, jak również w podziale na wymiary przekroju drutów oraz dostawców. Na podstawie weryfikacji przyjętych założeń dokonał unormowania prawdopodobieństwa uszkodzeń drutu o różnych rozmiarach i od różnych dostawców.

Tak wzbogacony model zastosował do wyznaczenia znormalizowanego prawdopodobieństwa NFP dla poszczególnych rodzajów uszkodzeń w funkcji zawartości w stali: siarki, fosforu, manganu, krzemu, węgla i miedzi, jak również w funkcji wytrzymałości oraz wydłużenia.

Analizując uzyskane przez siebie wyniki Doktorant stwierdził, że zawartość poszczególnych pierwiastków koreluje z wartością NFP pojedynczych mechanizmów uszkodzenia. Natomiast jeżeli ocenia się sumaryczne prawdopodobieństwo uszkodzenia brak jest wystarczających dowodów potwierdzających przyjętą hipotezę badawczą H1. Ponadto stwierdził, że dla wielu indywidualnych zależności brak jest literaturowego potwierdzenia ich zasadności.

W kolejnym podejściu do zastosowania analiz statycznych doktorant wykorzystał macierz ortogonalną do określenia zawartości C, Mn i Si dla trzech przedziałów zawartości siarki, warunkujących uzyskanie zerowego prawdopodobieństwa uszkodzenia.

W rozdziale 8 w podsumowaniu analiz statystycznych Doktorant wskazał środowiskowe uwarunkowania wyników testów. Oszacował znormalizowane prawdopodobieństwo uszkodzenia drutu dla zmiennych warunków środowiskowych w szczególności rosnącego stężenia H<sub>2</sub>S. Oczywiście maksymalne prawdopodobieństwo stwierdzono dla maksymalnego stężenia H<sub>2</sub>S zastosowanego w testach.

W zakończeniu rozdziału 8 Doktorant przedstawił opisy mechanizmów uszkodzeń: wodorowego HIC oraz siarczkowego SSC w drucie zgrzewanym i rodzimym, poszerzone o pozyskane w pracy wyniki, jak również trzy optymalizacje składu chemicznego badanych stali.



## Ocena pracy

Podjęta przez Doktoranta problematyka badawcza w pełni kwalifikuje się do rozwiązania w doktoracie wdrożeniowym. Uzyskane wyniki posiadają duży potencjał komercjalizacyjny, a ich przemysłowe wykorzystanie może przynieść znaczne efekty ekonomiczne. Jako praktyczny sukces swojej pracy Doktorant przywołał światowy (międzynarodowy) patent, opracowany z wykorzystaniem wyników zawartych w pracy doktorskiej. Jego założeniem jest poprawa odporności na korozję wodorową stali rodzimej i spoiny poprzez wprowadzenie mikrododatków stopowych Zr i Ti tworzących wydzielenia, posiadające zdolność do wychwytywania wodoru.

Doktorant w podsumowaniu pracy określił swoje dwa najważniejsze osiągnięcia.

*Osiągnięcie pierwsze* stanowi opracowanie statystycznego narzędzia do oceny odporności na uszkodzenia w seryjnych testach kontrolnych, spowodowane przez jeden z trzech charakterystycznych mechanizmów. Statystyczna analiza była podstawą dla zrozumienia i opisanie tych mechanizmów. Autorski wkład do opracowania tej metody obejmował trzy krytyczne czynniki: Po pierwsze założył rozkład defektów Weibull'a i unormowanie prawdopodobieństwa uszkodzeń drutu różnych rozmiarów i od różnych dostawców, co stanowi oryginalne rozwiązanie Autora. Po drugie uwzględnił mapowanie agresywności warunków środowiskowych i po trzecie zastosował 3-poziomowy zakres zawartości siarki w projekcie ortogonalnej macierzy. Ostatecznie udowodnił, że możliwa jest precyzyjna optymalizacja składu chemicznego drutu o wysokiej wytrzymałości na rozciąganie w celu poprawy jego parametrów, praktycznie eliminując uszkodzenia w seryjnych testach kontrolnych, bez dodatkowych kosztów.

*Osiągnięcie drugie* stanowi wskazanie, że przyczyną nieprzewidywalnych wyników testu kwalifikacyjnego drutu jest skomplikowana natura korozji w kwaśnym środowisku CO<sub>2</sub> z dodatkiem H<sub>2</sub>S. Uszkodzenia drutu następują trzema mechanizmami, których opis Doktorant doprecyzował w oparciu o wyniki swoich badań.

Zdaniem recenzenta nie do końca jest zasadne stwierdzenie, że udowodniono możliwość praktycznego wyeliminowania uszkodzeń drutu w seryjnych testach kontrolnych poprzez precyzyjną optymalizację jego składu chemicznego. Pozostaje to nadal **hipotezą**, ponieważ nie wytworzono drutu ze stali o zoptymalizowanym składzie, który by sprostował testom korozyjnym i zakwalifikował się do zastosowania bez reklamacji. Nie zastosowano również opracowanej metody statystycznej do wyselekcjonowania spośród oferowanych do zastosowania na rury elastyczne drutów, które pozytywnie zaliczą wspomniane testy.

Ponadto dyskusyjne są następujące elementy pracy:

- Przeprowadzone próby opracowania korelacji liniowych pomiędzy zawartością poszczególnych pierwiastków a prawdopodobieństwem uszkodzenia korozyjnego są nie bardzo uprawnione, ze względu na interakcje między pierwiastkowe, jak również zbyt wąski przedział ich zawartości dopuszczony normą stali.
- Przeprowadzone badania defektów mikrostruktury oraz uszkodzeń wywołanych korozją i pękaniem podczas eksploatacji w środowisku kwasowym są przyczynkowe i nie zawierają nowości nie znanych z literatury. Zastosowane powiększenia nie umożliwiają śledzenia procesów korozyjnych w skali nanometrycznej. Nie przedstawiono dla odniesienia mikrostruktury stanu wyjściowego bez zapoczątkowanych procesów korozyjnych.
- Sformułowanie tematu jest szersze od zrealizowanego zakresu pracy, który obejmuje badania etapu końcowego, tj. próbek po uszkodzeniu. Badanie mechanizmu degradacji powinno obejmować stan wyjściowy materiału oraz zaawansowanie tego procesu w funkcji czasu ekspozycji, a także identyfikację wpływów wybranych parametrów w szerszym zakresie ich zmian. W tym wypadku





byłyby to np. zmiany zawartości poszczególnych pierwiastków S, P, H przy zapewnieniu niezmięnionej zawartości pozostałych.

- Sam Doktorant stwierdził, że do zbadania pozostaje wpływ etapów ciągnięcia i geometrii matrycy na akumulację (narastanie) uszkodzeń przy powierzchni i w osi drutu, podobnie jak wpływ właściwości mechanicznych. Wskazane jest również zbadanie wpływu siatki węglików na granicach ziaren na pękanie typu SSC.

Mimo wskazanych powyżej zastrzeżeń o charakterze dyskusyjnym należy uznać, że Doktorant zrealizował zaplanowany program badań i osiągnął założony cel pracy. Uzyskał potwierdzenie tezy badawczej oraz osiągnął zaplanowane wyniki. Na uznanie zasługuje opracowanie metody szacowania prawdopodobieństwa uszkodzenia drutu na podstawie danych statystycznych oraz zbadanie przy jej pomocy wpływu parametrów różnych kategorii, materiałowych i korozyjnych z podziałem na różne mechanizmy uszkodzeń drutu. Należy również podkreślić, że Doktorant opanował i zastosował nowoczesne metody badawcze, a uzyskane wyniki przedstawił w sposób obiektywny, uzupełniając je własnym komentarzem, nawet gdy nie zawsze były one zgodne z aktualnym stanem wiedzy.

#### Szczegółowe uwagi krytyczne:

- Metoda szacowania NFP dla poszczególnych stanów i efektów nie jest przystępnie opisana, podobnie jak sposób uśrednienia rozmiarów drutów i wytwórców.

- Doktorant nie opisał jednoznacznie metody testowania drutów. Jakie środowisko korozyjne zastosowano, wodne czy gazowe? Skład środowiska podany na str.42 tego nie precyzuje.

- Co jest wynikiem niespełnienia testu: złamanie, czy częściowe pęknięcie próbek?

- Które próbki drutu były materiałem badań mikrostruktury: wszystkie testowane czy tylko uszkodzone podczas testu?

- Jaki zbiór danych stanowił wsad do analizy statystycznej? Czy tylko dane dotyczące próbek, które nie przeszły testu, czy dane dotyczące całego materiału testowanego? Ile próbek zostało zakwalifikowanych, a ile nie przeszło testów?

- Według opisu na str. 92 licznosc próbek posiadających różne poziomy prawdopodobieństwa NFP są podane w słupkach. Jak należy rozumieć bardzo wysokie liczebności wyników w podrozdziale 7.4, przewyższające liczebność wszystkich próbek pozyskanych do analizy?

- Przedstawione obrazy mikrostruktury nie są wysokiej jakości, dla niektórych nie podano w jakiej płaszczyźnie przekroju zostały wykonane. Wnioski z badań mikrostruktury nie wnoszą nowej jakości do opisu mechanizmów pękania. Sam Doktorant stwierdził, że analiza mikrostruktury drutów była do pewnego stopnia problematyczna, ponieważ materiał łatwo ulega korozji (str.52). Stwierdził również (str.57), że do tej pory żadna pojedyncza partia drutu nie została w pełni scharakteryzowana. Ponadto występowały komplikacje: niektórych próbek nie można było prawidłowo wytrawić pomimo wielu prób, występowały próbki o nietypowych właściwościach mechanicznych. Podsumował te uwagi stwierdzeniem, że wnioski z tego rozdziału są niepotwierdzonymi danymi i wskazują jedynie na trendy.

#### Wniosek końcowy

Przedstawione powyżej uwagi nie umniejszają dorobku pracy i jej pozytywnej oceny. Stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska **mgr inż. Łukasza Marka Kukołowicza** stanowi wykonane na wymaganym poziomie naukowym opracowanie zagadnienia, określonego tezą i celem pracy. Posiada bezpośrednie odniesienie do światowego dorobku w zakresie badań korozyjnych w środowisku kwaśnym i wzbogaca go o nowe wyniki. Spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim. Stawiam więc wniosek o dopuszczenie pracy doktorskiej **mgr inż. Łukasza Marka Kukołowicza** do publicznej obrony.

5  
Adela Z...