

Warszawa, 15.09.2015

Dr hab. inż. Tomasz Chmielewski, prof. PW
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Produkcji
Zakład Inżynierii Spajania
02-524 Warszawa, ul. Narbutta 85



RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Świerczyńskiej pod tytułem „Niszczenie wodorowe złączy spawanych ze stali ferrytyczno-austenitycznych typu superdupleks”

Recenzja została opracowana na podstawie pisma Dziekana Wydziału Mechanicznego Politechniki Gdańskiej z dnia 06.07.2015.

1. Tematyka rozprawy

Dysertacja dotyczy niszczenia wodorowego stali superdupleks URANUS 52N+ w szczególności złączy spawanych, wykonanych z różną wartością energii liniowej spawania.

Opracowanie składa się z dwóch zasadniczych części. Pierwsza część zawiera literaturową analizę stanu zagadnienia odnoszącą się do wpływu wodoru oraz warunków spawania na strukturę i właściwości złączy spawanych ze stali typu duplex. Część druga o charakterze badawczym, zawiera tezę i cele rozprawy, charakterystykę badanego materiału, opis metodyki badań oraz omówienie uzyskanych wyników.

Poddane badaniom złącza spawane wykonano dwiema metodami spawania - FCAW i SAW, stosując różne wartości energii liniowej spawania. Przeprowadzono pomiary właściwości charakterystycznych złączy spawanych, w tym: zawartości ferrytu, szerokości strefy wpływu ciepła, twardości, zawartości wodoru całkowitego oraz obserwacje mikrostruktury. Próbki stali pobrane z materiału rodzimego (MR), strefy wpływu ciepła (SWC) i spoin poddano nawodorowaniu, wodorem wydzielanym elektrolitycznie w warunkach wymuszonej katodowej polaryzacji metalu z zewnętrznego źródła prądu elektrycznego z użyciem różnych wartości gęstości prądu katodowego, następnie wykonano badania elektrochemiczne w zakresie korozji ogólnej i wżerowej. Przeprowadzono badania korozji naprężeniowej w próbach rozciągania

z powolnym odkształceniem na próbkach z materiału rodzimego oraz na złączach spawanych, w różnym stopniu nawodorowanych. Próbki ze złączy spawanych z karbem naciętym w MR, SWC lub spoinie poddano próbom korozji naprężeniowej przy stałym obciążeniu. Przeprowadzono analizę statystyczną otrzymanych wyników i opracowano modele matematyczne umożliwiające prognozowanie podstawowych właściwości badanej stali, podlegającej działaniu ochrony katodowej. Uzyskane przełomy poddano badaniom fraktograficznym.

Zaproponowana w rozprawie tematyka badawcza związana z niszczeniem wodorowym złączy spawanych ze stali ferrytyczno-austenitycznych typu duplex jest bardzo ciekawa, aktualna i pożyteczna ze względu na rosnący udział tego typu stali w zaawansowanych konstrukcjach spawanych, eksploatowanych w środowisku korozyjnym o stosunkowo wysokiej agresywności.

Podjęte zagadnienie charakteryzuje się dużym stopniem skomplikowania i jest trudne badawczo. Do tej pory mechanizm pękania wspomaganego wodorem nie został do końca rozpoznany, a oddziaływanie wodoru z innymi jonami w sieci krystalicznej oraz szeroko rozumianą strukturą metalu jest wielopłaszczyznowe i niemożliwe do precyzyjnego opisanie.

2. Charakterystyka rozprawy

Praca liczy 164 strony i składa się z 9 rozdziałów i czterech załączników. Można ją podzielić na część dotyczącą analizy stanu zagadnienia na podstawie literatury (57 stron) oraz część opisującą badania własne, głównie o charakterze eksperymentalnym, z dyskusją wyników oraz wnioskami końcowymi. Zamykający pracę rozdział „Bibliografia” liczy 189 pozycji, w tym 8 artykułów współautorskich autorki rozprawy, opublikowanych w czasopismach o międzynarodowym zasięgu.

Analiza stanu zagadnienia obejmuje klasyfikację i rozwój gatunków stali odpornych na korozję o strukturze ferrytycznej, austenitycznej oraz dwufazowej (typu duplex). W dalszej części omówiono warunki technologiczne spawania stali duplex metodami FCAW oraz SAW. Zasadnicza część analizy stanu zagadnienia dotyczy niszczenia wodorowego metali. Autorka szeroko opisała zjawiska wnikania wodoru do struktury metalu, dyfuzji, pułapkowania oraz oddziaływanie wodoru na metal w kontekście kształtowania jego właściwości mechanicznych. W dalszej części pracy scharakteryzowano zjawisko i mechanizmy niszczenia wodorowego w szczególności w odniesieniu do stali typu duplex.

Część druga pracy dotyczy badań własnych – głównie eksperymentalnych oraz dyskusji otrzymanych wyników. Głównym celem pracy było określenie wpływu wodoru na odporność korozyjną złączy spawanych ze stali typu superdupleks, z uwzględnieniem zarówno aspektów kruchości wodorowej jak i czynników wywołujących korozję naprężeniową i wżerową. W wyniku przeprowadzonych badań wskazano obszary złącza spawanego w największym stopniu narażone na niszczenie wodorowe oraz częściowo opisano wpływ mikrostruktury złącza spawanego na podatność do niszczenia wodorowego.

Postawiono tezę następującej treści:

„Nawodorowanie złączy spawanych ze stali ferrytyczno - austenitycznej typu superdupleks w warunkach odpowiadających ochronie katodowej w środowisku wody morskiej może doprowadzić do kruchości wodorowej. Ograniczenie tego zjawiska jest możliwe poprzez odpowiednią technologię wykonywania złączy spawanych, a zwłaszcza kontrolę ilości wprowadzonego ciepła podczas spawania.”

Prace badawcze ukierunkowane na realizację założonego celu i zweryfikowanie postawionej tezy realizowano w czterech etapach:

1. Przygotowanie złączy spawanych, obejmujące ich wykonanie oraz szeroką charakterystykę właściwości, stanowiącą odniesienie dla wyników uzyskiwanych w kolejnych etapach badań. Na szczególną uwagę i wyróżnienie zasługuje wysoka jakość wytworzonych złączy spawanych oraz doskonałej jakości fotografie mikrostruktury charakterystycznych obszarów złączy spawanych.
2. Nawodorowanie złączy spawanych w warunkach polaryzacji katodowej i badania elektrochemiczne w celu oceny oddziaływania wodoru w złączach spawanych na ich odporność na korozję ogólną i wżerową.
3. Badania korozji naprężeniowej złączy w warunkach polaryzacji katodowej. W ramach tego etapu określono podatność na korozję naprężeniową złączy spawanych ze stali superdupleks UR 52N+ poddając ją dwóm wzajemnie uzupełniającym się testom, tj. próbie rozciągania z małą prędkością odkształcenia SSRT (Slow Strain Rate Test) oraz próbie rozciągania ze stałym obciążeniem CL (Constant Load).
4. Badania wpływu mikrostruktury w mechanizmie degradacji wspomaganej obecnością wodoru oraz opisanie mechanizmu niszczenia wodorowego złączy spawanych ze stali typu superdupleks.

Na szczególne docenienie zasługuje bardzo szeroki zakres zaplanowanych i wykonanych badań, który został bardzo dobrze dopasowany do obranego celu pracy. Kompleksowe podejście do zweryfikowania postawionej tezy, zwłaszcza jej drugiej części, umożliwiło uzyskanie informacji pozwalających na opisanie i wyjaśnienie zjawisk jakie składają się na mechanizm niszczenia wodorowego złączy spawanych ze stali typu superdupleks.

Przeprowadzone badania i ich wyniki wnoszą istotny wkład do aktualnego stanu wiedzy zarówno w kontekście poznawczym jak i użytkowym. Poniżej wymieniono najważniejsze z nich:

- W warunkach polaryzacji katodowej w złączach spawanych została zaabsorbowana większa ilość wodoru w spoinach niż w materiale rodzimym.
- W złączach spawanych ze stali superdupleks obszar spoiny wykazał najwyższy stopień degradacji właściwości plastycznych w warunkach nawodorowania.
- Wyniki badań elektrochemicznych potwierdzają, że nawodorowanie badanej stali sprzyja rozwojowi korozji zarówno w obszarze złącza jak i w materiale rodzimym.
- Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, iż stopień nawodorowania stali typu duplex (superduplex) i związana z tym podatność do kruchości wodorowej nie zależy wprost od zawartości ferrytu w mikrostrukturze, a istotną rolę odgrywają również inne czynniki, takie jak morfologia faz (austenitu i ferrytu), wielkość ziaren oraz stopień ich zdefektowania.
- Jednoznacznie potwierdzono, że w warunkach polaryzacji katodowej złącza spawane wykonane ze stosunkowo wysoką wartością energii liniowej spawania, charakteryzując się niską plastycznością wskutek zwiększonej skłonności do kruchości wodorowej. W ten sposób udowodniono słuszność drugiej części tezy pracy.
- Uzyskane wyniki oraz ich analiza statystyczna umożliwiają określenie krytycznych wartości naprężenia oraz innych warunków stanowiących zagrożenie w rzeczywistych warunkach pracy złączy spawanych ze stali superdupleks URANUS 52N+.
- Z przeprowadzonych badań i analizy uzyskanych wyników można sformułować jeszcze jeden wniosek, w mojej ocenie najważniejszy z punktu widzenia użytkowego (doktorantka nie wyartykułowała go dość wyraźnie w treści pracy). Stal dwufazowa austenityczno-ferrytyczna o podwyższonej zawartości pierwiastków stopowych (typu superduplex) wykazuje wysoką skłonność do występowania zmian strukturalnych na

skutek działania cyklu cieplnego spawania i stąd może być w większym stopniu (niż stal typu duplex) uwrażliwiona na niszczenie wodorowe. Wniosek ten podważa bezwarunkowość powszechnie stosowanej przez praktyków reguły, że im wyższy gatunek stali dwufazowej austenityczno-ferrytycznej, tym wyższa jej odporność na korozję.

Ostatnie dwa rozdziały pracy autorka przeznaczyła na analizę i dyskusję otrzymanych wyników oraz sformułowanie wniosków końcowych odnoszących się głównie do przeprowadzonych badań korozyjno-mechanicznych i strukturalnych.

3. Ocena merytoryczna

Cześć literaturowa pracy skupia się w pierwszym etapie na klasyfikacji gatunków stali odpornej na korozję i szczegółowej charakterystyce stali dwufazowej, pod względem struktury, właściwości fizycznych i chemicznych, spawalności oraz zastosowania. Następnie autorka w rozdziale 3. charakteryzuje metody spawania FCAW oraz SAW oraz ogólne warunki technologiczne ich zastosowania w kontekście spawania stali typu duplex, tytułując ten rozdział nieco na wyrost technologie spawania stali duplex.

Dużo ciekawsza jest druga część literaturowa obejmująca analizę stanu zagadnienia dotyczącą niszczenia wodorowego metalu. Opisano właściwości wodoru w kontekście jego oddziaływania na strukturę i właściwości stali. Poruszono zagadnienie wnikania wodoru do materiałów metalowych na bazie zjawiska dyfuzji. W kolejnym etapie scharakteryzowano zjawisko niszczenia wodorowego metalu oraz kilka teorii opisujących jego mechanizm. Część teoretyczna pracy została zakończona opisem metod stosowanych w celu zapobiegania niszczeniu wodorowemu. Stan zagadnienia został opracowany solidnie, na bazie aktualnej literatury.

Drobne uwagi jakie nasunęły mi się do tej części pracy dotyczą następujących wątpliwości:

- W części literaturowej pracy (ale również i w części badawczej) autorka nadużywa stosowania liczby mnogiej wobec rzeczowników jej nie posiadających (np. temperatura, twardość, gęstość, siła, stal, energia, ilość, czas, różnica).
- W pracy błędnie zapisywano wartość temperatury nie stosując odstępów pomiędzy wartością, a jednostką, usterkę tę uznaję za małoistotną. W tej sprawie funkcjonuje

konflikt stanowisk pomiędzy Radą Języka Polskiego z roku 2003, a obowiązującym rozporządzeniem Rady Ministrów z 2006.

- W części literaturowej pracy (ale również i w części badawczej) autorka posługuje się określeniem „ilość wprowadzonego ciepła”, które choć zgodne z zapisami w normach spawalniczych (błąd wprowadzony do normy przez wadliwe tłumaczenie z języka angielskiego), z punktu widzenia zasad fizyki jest błędne, gdyż jednostką miary energii cieplnej w układzie SI jest dżul (symbol J). Miarą opisywanej w pracy wielkości fizycznej jest (J/mm), czyli ilość ciepła przypadająca na jednostkę długość spoiny. Należy stosować określenie „energia liniowa spawania”.
- Inne drobne uwagi językowe i edytorskie zaznaczyłem bezpośrednio w tekście pracy.

Druga część pracy dotyczy badań własnych, w których autorka na wstępie sformułowała dwuczęściową tezę pracy oraz nakreśliła główne cele pracy. Pierwsza część postawionej tezy wydaje się być oczywista i nie wymaga dowodu. Druga część tezy wymaga przeprowadzenia skomplikowanych i szeroko zakrojonych badań naukowych, które doktorantka właściwie zaplanowała i zrealizowała. Pierwszym głównym celem pracy stanowiącym o naukowym charakterze rozprawy są badania ukierunkowane na opisanie wpływu wodoru na odporność korozyjną złączy spawanych ze stali typu superduplex, z uwzględnieniem zarówno aspektów kruchości wodorowej jak i czynników stymulujących korozję naprężeniową i wżerową.

Całość sformułowanego w ten sposób zagadnienia naukowego zawiera elementy nowości i jest właściwe dla realizacji pracy doktorskiej.

Zakres przeprowadzonych badań jest bardzo szeroki, przez co umożliwia kompleksowe potraktowanie postawionego problemu naukowego. W pierwszym etapie pracy własnej przygotowano próbki spoin, wysoki poziom ich jakości świadczy o dużych kompetencjach inżynierskich wykonawcy. Kolejny człon badań obejmuje szeroko zakrojone badania metalograficzne powstałych złączy (mikro i makrostrukturalne oraz rozkłady twardości) oraz inne charakteryzujące materiał próbek, takie jak: ilość ferrytu w obszarach charakterystycznych złączy spawanych, zawartość wodoru.

W kolejnym etapie zrealizowano zadanie nawodorowania próbek w warunkach wymuszonej polaryzacji katodowej. Następnie przeprowadzono badania elektrochemiczne, których wyniki potwierdzają, że próbki nienawodorowane, charakteryzują się znacznie wyższą odpornością na korozję ogólną oraz korozję wżerową niż próbki nawodorowane.

Kolejny etap badań dotyczył korozji naprężeniowej w warunkach polaryzacji katodowej. Zastosowano dwie wzajemnie się uzupełniające próby tj. SSRT (rozciąganie z małą prędkością odkształcenia) oraz CL (rozciąganie w warunkach stałego obciążenia). Przebadano wiele wariantów próbek, zarówno materiału rodzimego jak i złączy wykonanych dwiema metodami spawania w różnych warunkach. Wyniki uzyskane w próbie SSRT dla złączy spawanych potwierdziły tezę o zwiększonej wrażliwości spoiny w stosunku do materiału rodzimego stali superdupleks na niszczenie wodorowe w warunkach polaryzacji katodowej. Próbkę rozciągane bez polaryzacji ulegały zerwaniu w materiale rodzimym.

Wyniki prób CL jednoznacznie wskazały spoinę jako obszar złącza o najniższej odporności na niszczenie wodorowe.

Kolejny etap badań zawierał badania mikrostrukturalne (SEM) powierzchni przełomów oraz ich profili, których wyniki korespondują z wynikami prób mechaniczno-korozyjnych w kontekście wpływu wodoru na właściwości fizyczne złączy spawanych.

Część rozprawy obejmująca badania mechaniczno-korozyjne, strukturalne i fraktograficzne zasługuje na dużą uwagę i wysoką ocenę. Zawiera ona szereg cennych wyników zwłaszcza w obszarze oddziaływania wodoru na właściwości fizyczne stali typu superdupleks.

Do najważniejszych osiągnięć w pracy zaliczyć należy:

- Wskazanie spoiny jako najslabszego ogniwa złącza ze stali superdupleks pod względem skłonności do nawodorowania w warunkach polaryzacji katodowej.
- Wskazanie spoiny jako najslabszego ogniwa złącza ze stali superdupleks pod względem degradacji właściwości plastycznych w warunkach nawodorowania.
- Potwierdzenie, że w warunkach polaryzacji katodowej złącza spawane wykonane ze stosunkowo dużą energią liniową spawania wykazują niższą plastyczność w skutek zwiększonej skłonności do kruchości wodorowej.

Należy podkreślić dużą liczbę wykonanych złączy, próbek oraz przeprowadzonych pomiarów. Autorka przeprowadziła dyskusję otrzymanych wyników, z których wyciągnęła wnioski korespondujące z założonymi celami pracy jak i potwierdzenie 2. części postawionej w pracy tezy.

Pomimo bardzo dobrego odbioru prezentowanego materiału, lektura tej części pracy nasunęła mi także kilka pytań i uwag związanych z pracą:

- Przeprowadzone w pomiary fizyczne mogą być dokonywane tylko ze skończoną dokładnością. Powodem tego jest np. niedoskonałość przyrządów pomiarowych, ale również wyniki mogą się różnić ze względu na zmienność właściwości badanych materiałów wynikającą z ich natury. Podawanie tylko samego wyniku pomiaru (często średniej arytmetycznej z dwóch pomiarów) jest niewystarczające, opracowanie pomiarów winno zawierać także miarę ich wiarygodności, czyli niepewność pomiaru. Z jakiego powodu odchylenie standardowe i wariancję wskazano tylko dla pomiarów szerokości SWC oraz zawartości ferrytu?
- Str. 64, rys. 6.2. na schemacie cięcia złączy spawanych brak jest usytuowania spoiny.
- Str. 75, rys. 6.13a na szkicu próbki przygotowanej do badań SSRT nie wskazano długości badanej próbki.
- W treści pracy nie przywołano przypisu literaturowego nr 51.
- Str. 87÷89 w tabelach wyników pomiarów i na wykresach twardości nie wskazano jednostki odległości pomiędzy wykonywanymi pomiarami twardości oraz metody pomiaru (choć tę informację można doczytać na stronie 68).

Pozostałe drobne błędy napotkane w pracy zaznaczyłem bezpośrednio w tekście:

Zamieszczone powyżej uwagi nie wpływają jednak negatywnie na odbiór całej pracy, którą oceniam jako bardzo dobrą.

4. Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa spełnia ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim. Jej tematyka mieści się w obszarze dyscypliny naukowej inżynieria materiałowa. Stanowi rozwiązanie nowego zagadnienia o charakterze naukowym. Postawione w pracy cele zostały osiągnięte, a sformułowana teza udowodniona. Autorka pracy wykazała się umiejętnością prowadzenia pracy badawczej.

Wniosuję o dopuszczenie pracy do publicznej obrony.



dr hab. inż. Tomasz Chmielewski, prof. PW