

Katowice, dnia 31.08.2015r.

dr hab. inż. Maria Sozańska, prof. nzw. Pol.Śl.

Instytut Nauki o Materiałach

Politechnika Śląska

ul. Krasińskiego 8

40 019 Katowice

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Aleksandry Świerczyńskiej

„Niszczenie wodorowe złączy spawanych ze stali austenityczno-ferrytycznych typu superdupleks”

wykonanej w Katedrze Inżynierii Materiałowej i Spajania na Wydziale Mechanicznym

Politechniki Gdańskiej

pod kierunkiem dr hab. inż. Jerzego Łabanowskiego, prof. nzw. PG

1. Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Wpływ wodoru na strukturę i właściwości metali stopów stanowi od wielu lat jedno z głównych zagadnień badawczych metaloznawstwa, a w szerszym tego słowa znaczeniu inżynierii materiałowej. Obecność tego pierwiastka w materiałach metalicznych prowadzi nie tylko do modyfikacji przebiegu wielu zjawisk fizykochemicznych i strukturalnych determinujących podstawowe właściwości użytkowe tych materiałów, ale także wywołuje szczególnie niepożądane efekty określane terminem „niszczenie wodorowe”. Dotyczy to szczególnie silnie stali o podwyższonej i wysokiej wytrzymałości, jako najbardziej wrażliwych na obecność tego pierwiastka w ich strukturze. Miejscem uprzywilejowanego występowania wodoru w tych stalach mogą być ich połączenia spawane.

Zjawiska oddziaływania wodoru w połączeniach spawanych są bardzo złożone i mimo wielu badań nie do końca wyjaśnione. Jeśli uwzględni się postęp wiedzy teoretycznej i metod badawczych to poszerza się skala możliwości zapobiegania niekorzystnym procesom prowokowanym obecnością wodoru w połączeniach spawanych i jednocześnie ich kontroli. Nadaje to tematowi rozprawy doktorskiej Pani Aleksandry Świerczyńskiej walor aktualności i oryginalności, szczególnie dzięki uwzględnieniu w ocenie właściwości użytkowych złączy spawanych roli ich mikrostruktury poprzez zastosowanie szerokiej gamy metod strukturalnych i fraktograficznych. Pani Aleksandra Świerczyńska prezentuje nietypowe podejście do zagadnienia poprzez analizę zjawisk oddziaływania wodoru towarzyszących procesom korozji naprężeniowej, a otrzymane w niniejszej pracy wyniki wnoszą, w moim

przekonaniu, istotny wkład w poznanie przebiegu oddziaływania wodoru w złączach spawanych stali austenityczno-feerrytycznych o podwyższonej wytrzymałości i odporności korozyjnej, jak również w poznanie wpływu czynników strukturalnych i technologicznych na to zjawisko. Tematyka pracy świetnie wpisuje się w krąg problematyki badawczej dotyczącej oddziaływania wodoru w różnych materiałach rozwijanej od wielu lat z wielkimi sukcesami w Politechnice Gdańskiej pod kierunkiem Pana Prof. Andrzeja Zielińskiego.

Biorąc pod uwagę złożone działanie wodoru w połączeniach spawanych Pani Aleksandra Świerczyńska zajęła się w swojej pracy oceną wpływu mikrostruktury złączy spawanych wykonanych dwiema metodami: automatycznie łukiem krytym pod topnikiem (SAW) oraz półautomatycznie drutem proszkowym w osłonie gazów aktywnych (FCAW). Różnicowanie mikrostruktury złączy spawanych w jednym gatunku stali austenityczno-ferrytycznej typu duplex X2CrNiMoCuN25-6-3 (1.4507, handlowa nazwa to URANUS 52N⁺) o tym samym składzie chemicznym i wyjściowej mikrostrukturze, uzyskano poprzez zróżnicowanie ilości dostarczanego ciepła spawania, co pozwoliło prześledzić dokładnie i kompleksowo wpływ zmian mikrostruktury złączy na ich podatność na niszczenie wodorowe. Było to możliwe dzięki zastosowaniu szeregu zaawansowanych metod badawczych: badań mechaniczno-korozyjnych związanych z oceną zjawisk korozji naprężeniowej i elektrochemicznej w środowisku zawierającym wodór, oceną mikrostruktury technikami mikroskopii świetlnej i elektronowej skaningowej wraz z wykorzystaniem możliwości metod metalografii i faktografii ilościowej. Dzięki temu podejściu Pani Aleksandra Świerczyńska wzbogaciła dane na temat oddziaływania wodoru w grupie połączeń spawanych w stalach austenityczno-ferrytycznych typu duplex i w pewnym stopniu także dokonała ich weryfikacji. Jej osiągnięciem w pełni oryginalnym i nowatorskim jest krytyczna ocena dotychczas istniejących metod oceny i odbioru technicznego złączy spawanych oraz wskazanie na konieczność uwzględnienia w tym procesie oceny ich mikrostruktury. Autorka ma rację, że w literaturze brak jest usystematyzowanych wyników badań mikrostruktury połączeń spawanych tych stali wynikających z technologii ich wykonania w powiązaniu z degradacją wodorową, w szczególności w warunkach polaryzacji katodowej, a to jest niezwykle istotne dla zróżnicowanej mikrostruktury w strefie wpływu ciepła złączy spawanych i praktycznego ograniczenia ich kruchości wodorowej w warunkach eksploatacji.

Takie podejście do tego tematu, nadaje rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Aleksandrze Świerczyńskiej walor aktualności oraz jednocześnie jest na tyle ogólne, że umożliwia różne drogi osiągnięcia postawionych celów.

2. Charakterystyka szczegółowa rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska liczy 164 strony. Autorka powołuje się na 189 pozycji literaturowych oraz 15 norm. Wskazuje to na dobre rozeznanie w literaturze przedmiotu, w szczególności tym co jest godne uwagi, także w pracach autorów polskich. Autorka cytuje też 9 pozycji swojego współautorstwa.

Cześć studialna pracy jest integralnie związana z jej tematem i została oparta na szerokim przeglądzie najnowszych pozycji literaturowych i monograficznych, dotyczących charakterystyki stali odpornych na korozję (w tym ferrytycznych, austenitycznych oraz ferrytyczno-austenitycznych typu duplex) (rozdział 2), opisu technologii spawania stali duplex (rozdział 3), niszczenia wodorowego metali stopów (rozdział 4), w tym krótkiej charakterystyki wnikania wodoru (podrozdział 4.1.1), dyfuzji (podrozdział 4.1.2), pułapkowania (podrozdział 4.1.3) i wpływu wodoru na właściwości mechaniczne (podrozdział 4.1.4), a w dalszej części rozdziału: charakterystyki niszczenia wodorowego (podrozdział 4.2), mechanizmów niszczeni wodorowego (podrozdział 4.3) oraz niszczenia wodorowego stali duplex (podrozdział 4.4). Rozdział dotyczący charakterystyki oddziaływania wodoru w stalach duplex kończy część literaturową pracy. Rozdział ten jest krótkim podsumowaniem efektów oddziaływania niszczącego wodoru w stalach duplex oraz opisu metod zapobiegania niszczącemu działaniu wodoru. Rozdział ten oceniam szczególnie wysoko. Autorce udało się w bardzo krótkiej formie przedstawić wzajemne oddziaływanie wodoru i różnych innych czynników (mikrostruktury materiału, poziomu obciążeń mechanicznych, składu chemicznego środowiska, warunków eksperymentu) na procesy niszczenia oraz wskazać praktyczne sposoby (poprzez dobór materiału, zmiany konstrukcji, zmiany składu środowiska pracy) ograniczenie tego niszczącego wpływu na właściwości materiału i konstrukcji. Wynikiem krytycznej analizy literatury i jej podsumowania jest klarowne sformułowanie przez Panią Aleksandrę Świerczyńską tezy i celu pracy (rozdział 5):

„Nawodorowanie złączy spawanych ze stali ferrytyczno-austenitycznej typu superduplex 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”.

Tezę pracy uważam za poprawną pod względem naukowym, jasno sformułowaną i jednocześnie na tyle ogólną, że można oczekiwać kilka różnych dróg jej udowodnienia. Program badań i zastosowane metody badań są całkowicie adekwatne do postawionych zadań.

Pani Aleksandra Świerczyńska kładzie nacisk na kompleksowe badania oceny poprawności wykonania złączy (wizualne, penetracyjne, radiograficzne), badania strukturalne i fraktograficzne (mikroskopia świetlna i skaningowa elektronowa), korozyjne (badania elektrochemiczne korozji ogólnej i wżerowej - krzywe polaryzacji), mechaniczne (pomiar twardości), korozji naprężeniowej (rozciąganie z małą prędkością odkształcania SSRT – *Slow Strain Rate Test* oraz rozciąganie przy stałym obciążeniu CL- *Constant Load*) na próbkach płaskich i z karbem, oraz pomiary całkowitej ilości ferrytu oraz zawartości wodoru w złączach spawanych. Poszukiwanie zależności pomiędzy wynikami badań otrzymanymi tak różnorodnymi technikami zaprezentowane przez Panią Aleksandrę Świerczyńską, jest moim zdaniem, podejściem bardzo słusznym i rokującym uzyskanie ciekawych wyników w zakresie oceny odporności stali superduplex na niszczenie wodorowe. Opisy wykonania i obróbki złączy oraz metod eksperymentalnych (rozdział 6) są przez Autorkę przedstawione zwięźle i logicznie, z odpowiednio przemyślaną liczbą niezbędnych szczegółów.

Pierwsza część wyników badań (rozdział 7.1) w prezentowanej rozprawie doktorskiej dotyczy oceny złączy spawanych, w tym na początku przygotowania tych złączy, a dopiero potem oceny szczegółowej materiałów rodzimych, stref wpływu ciepła (SWC) oraz spoiny w zakresie ich makrostruktury i mikrostruktury, pomiarów szerokości SWC, zawartości ferrytu i twardości w odniesieniu do całkowitego stężenia wodoru w poszczególnych strefach złącza spawanego.

W drugiej części wyników badań (rozdział 7.2) Pani Aleksandra Świerczyńska skupiła się na ocenie wpływu nawodorowania na odporność korozyjną złączy spawanych (wszystkich trzech stref złącza) w warunkach polaryzacji katodowej. Badaniom poddano złącza po nawodorowaniu z różnymi gęstościami prądu od 1 do 20 mA/cm² w czasie 7 dni i złącza bez wodoru. Ta część badań została wykonana poprawnie i przeanalizowane szczegółowo.

W trzeciej części wyników badań (rozdział 7.4) przedstawione zostały wyniki korozji naprężeniowej złączy w warunkach polaryzacji katodowej. Tę część pracy oceniam bardzo wysoko. Na uwagę zasługuje dobrze pomyślany eksperyment: rozciąganie z małą prędkością odkształcania SSRT oraz rozciąganie przy stałym obciążeniu CL na próbkach płaskich i z karbem, z właściwie dobranymi warunkami korozyjno-mechanicznymi. Efektem zrealizowanych badań było określenie parametrów mechanicznych złączy oraz indeksu kruchości wodorowej HE charakteryzującego skłonność materiału na niszczenie wodorowe w zależności od środowiska nawodorowującego (gęstość prądu nawodorowującego, czas nawodorowania, stężenie roztworu wody morskiej). Wyznaczone wartości względne wydłużenia, przewężenia, energii zniszczenia, czasu do zniszczenia oraz wytrzymałości na

rozciąganie, umożliwiły porównanie wyników i określenie najbardziej wrażliwej mikrostruktury złącza spawanego (materiału rodzimego, SWC czy spoiny) na niszczące oddziaływanie wodoru. Za ciekawą, choć krótka, analizę otrzymanych wyników w tej części badań można uznać próbę opracowania modeli matematycznych opisujących zjawisko niszczenia wodorowego z zastosowaniem analiz regresji prostej i wielowymiarowej.

Kontynuacją badań niszczenia wodorowego w ramach korozji naprężeniowej, jest następna część rozprawy doktorskiej – rozdział 7.5 poświęcony badaniom fraktograficznym przełomów z powierzchni i z profili. Ta część pracy jest wykonana wzorcowo. Na szczególną uwagę zasługuje świetna jakość zdjęć mikroskopowych powierzchni przełomów z mikroskopu skaningowego. Z punktu widzenia praktycznego, szczególnie interesujące jest wyznaczenie przez Panią Aleksandrę Świerczyńską udziałów procentowych poszczególnych typów przełomu: ciągłego, łupliwego i mieszanego, wyznaczonych metodami fraktografii ilościowej. Otrzymane w tej części wyniki świetnie korespondują z pozostałymi wynikami badań i pozwalają wyjaśnić zachowanie się różnych stref złącza spawanego w obecności wodoru, co Pani Aleksandra Świerczyńska czyni w analizie otrzymanych wyników (rozdział 8). Pragnę zwrócić uwagę, że badania ilościowej oceny przełomów po nawodorowaniu rzadko są spotykane w literaturze, w szczególności tej dotyczącej niszczenia wodorowego, a wiele wnoszą do oceny zjawiska z punktu widzenia mikrostruktury, stąd cenne jest ich wykorzystanie przez Autorkę. W zakresie ilościowej oceny złączy spawanych dla stali superdupleks po nawodorowaniu są to badania nowatorskie.

W „Analizie wyników” (rozdział 8) przedstawionej rozprawy doktorskiej Pani Aleksandra Świerczyńska dokonuje dyskusji wszystkich otrzymanych wyników (rozdział 7) poprzez analizę wartości właściwości mechanicznych i mechaniczno-korozyjnych określających podatność na niszczenie wodorowe, badań makroskopowych, strukturalnych i fraktograficznych w celu oceny podatności badanej stali duplex i jej złączy spawanych na niszczenie wodorowe, dowodząc w całej pełni słuszności postawionej tezy.

W tej części pracy Autorka w pełni wykazała umiejętność syntetycznego i zarazem pogłębionego w stosunku do wcześniejszych opracowań, ujęcia teoretycznych i praktycznych aspektów badań własnych. Złożony problem oddziaływania wodoru w złączach spawanych został tu ujęty modelowo. Widać tu wyraźne starania Autorki o uogólnienia i usystematyzowanie współzależności oddziaływania i interakcji różnorodnych czynników w procesie niszczenia wodorowego. Jest to bardzo pogładowa i komunikatywna forma przekazu analizy otrzymanych wyników.

Wnioski sformułowane na podstawie otrzymanych wyników badań i ich dyskusja są przedstawione w sposób jasny i wykazujący, że postawiona przez Panią Aleksandrę Świerczyńską teza została udowodniona.

3. Ocena rozprawy doktorskiej

Za największe zalety pracy uważam:

1. Zastosowanie różnorodnych metod określających podatność stali ferrytyczno-austenitycznej typu duplex URANUS 52N+ na działanie wodoru, w tym w warunkach rozciągania, przy polaryzacji katodowej,
2. Konsekwentne porównywanie wyników badań mechanicznych, korozyjnych oraz mechaniczno-korozyjnych z obserwacjami mikrostruktury (zawartość ferrytu, morfologia faz, wielkość ziaren i stopień ich zdefektowania) i powierzchni przełomów (udziały różnych typów przełomu: ciągliwego, kruchego i mieszanego),
3. Wykazanie istotnej, w żadnym przypadku nie do pominięcia, roli mikrostruktury złącza spawanego (materiał rodzimy, strefa wpływu ciepła, spoina) w procesie podatności stali na niszczenie wodorowe, ze wskazaniem spoiny jako części złącza najbardziej wrażliwej na niszczenie wodorowe,
4. Wskazanie praktycznych możliwości kontrolowania niszczenia wodorowego złączy poprzez np. ograniczenie ilości ciepła spawania,
5. Wskazanie możliwości określenia krytycznych wartości naprężeń oraz warunków stanowiących zagrożenie w rzeczywistych warunkach pracy złączy spawanych poprzez analizę statystyczną otrzymanych wyników. .
6. Szczegółowy opis metodyki badań własnych Autorki.

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

1. W pracy dokonano oceny ilościowej przełomów złączy po badaniach korozji naprężeniowej, stanowią one nowatorski element oceny niszczenia wodorowego złączy. Jak zostały te badania zrealizowane?
2. Proszę o wyjaśnienia dotyczące w wniosku 6 w pracy: Autorka na str. 148 stwierdza, że *„Nie potwierdzono jednoznacznie prezentowanego w literaturze założenia, iż stopień nawodorowania stali typu duplex (suerdupleks) i związana z tym podatność do kruchci*

wodorowej zależy wprost od zawartości ferrytu w mikrostrukturze. ... Jak należy to rozumieć w odniesieniu do złącza spawanego?

3. Jakie były błędy pomiarów:

- parametrów elektrochemicznych, tabele od 7.8 do 7.13,
- właściwości mechanicznych, tabele od 7.14 do 7.16 i od 7.18 do 7.27,
- udziałów różnych typów przełomu w tabelach: od 7.28, str.124 do 7.32, str.135?

4. Interesujące jest stwierdzenie (str.90) „Nawodorowanie w wyniku polaryzacji katodowej spowodowało ciągły wzrost zawartości wodoru, zarówno w materiale rodzimym, jak i spoinach...”. Jak należy to rozumieć?

Stwierdzam, że pod względem edytorskim praca jest wykonana poprawnie, napisana jest prostym i jasnym językiem. Zauważone drobne nieścisłości stylistyczne nie są warte umieszczenia w recenzji.

W ogólnej ocenie stwierdzam, że Pani mgr inż. Aleksandra Świerczyńska zrealizowała zadanie badawcze będące przedmiotem rozprawy. Zawarte w rozprawie wnioski są udokumentowane. Biorąc pod uwagę aktualność tematyki pracy w świetle prowadzonych na świecie badań, potrzeb praktycznych rozwiązań inżynierskich, klarowne sformułowanie tezy i celu pracy oraz ich osiągnięcie na drodze dobrze zaplanowanych i przeprowadzonych badań, a w końcu szeroką dyskusję otrzymanych wyników badań, oceniam przedstawioną rozprawę doktorską bardzo wysoko, stwierdzam że spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przewidziane odpowiednimi ustawami i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr. inż. Aleksandry Świerczyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie proponuję wyróżnienie pracy Pani mgr inż. Aleksandry Świerczyńskiej p.t.: „Niszczenie wodorowe złączy spawanych ze stali austenityczno-ferrytycznych typu superduplex”.

Mania Łozajko