

*Григорій НИКИФОРЧИН, Олександр ЦИРУЛЬНИК, Ольга ЗВІРКО*

## **ОЦІНЮВАННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ ТРУБНИХ СТАЛЕЙ ЗА АНАЛІЗОМ ПОВЕРХНІ РУЙНУВАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМ МЕТОДОМ**

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України  
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: nykyfor@ipm.lviv.ua*

*Hryhoriy NYKYFORCHYN, Oleksandr TSYRULNYK, Olha ZVIRKO*

## **ESTIMATION OF IN-SERVICE DEGRADATION OF PIPELINE STEELS BY FRACTURE SURFACE ANALYSIS USING ELECTROCHEMICAL METHOD**

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine  
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: nykyfor@ipm.lviv.ua*

### **ABSTRACT**

A new scientific and methodical approach to diagnostics of technical condition of long-term operated pipeline steels by an electrochemical method has been developed. It is based on determination of electrochemical properties of fracture surfaces obtained under brittle fracture testing as informative features of operated metal condition. It is revealed that in-service degradation of ferrite-pearlite pipeline steels is accompanied by a sharp decrease of electrode potential of their fracture surface relative to electrode potential of grinding surface (over 50 mV depending on metal – environment system). It is suggested that such difference in electrode potential depending on metal surface condition is obviously caused by increasing content of carbon compounds on fracture surfaces.

**KEY WORDS:** *Pipeline steel, operation, degradation, fracture surface, electrochemical method.*

### **ВСТУП**

Під час тривалої експлуатації магістральних трубопроводів протікають процеси старіння трубних сталей, які супроводжуються деградацією механічних властивостей. Зміна стану металу “в об’ємі” залежить від дії низки експлуатаційних чинників, зокрема, інтенсифікується за тривалого сумісного впливу механічних навантажень і корозивно-наводнювальних середовищ [1]. Корозійно-воднева деградація трубних сталей тривалої експлуатації проявляється, насамперед, у їх водневій крихкості та зниженні опору крихкому та корозійно-механічному руйнуванню. Процеси експлуатаційної деградації відбуваються на мікрорівні нерівномірно, а руйнування проходить по траєкторії з найменшими енергетичними затратами, тобто по локальних ділянках із максимальною мірою експлуатаційної деградації металу. Оскільки тривала експлуатація найінтенсивніше знижує характеристики опору крихкому руйнуванню, тому саме поверхні руйнування зразків за випробувань на крихке руйнування повинні найбільшою мірою акумулювати ті зміни в металі, які призвели до його деградації. Зважаючи на те, що електрохімічні властивості металу є чутливими до зміни його стану [2–4], а поверхня руйнування найбільшою мірою віддзеркалює зміни у металі, пов’язані з його деградацією, то електрохімічні властивості експлуатованого металу, визначені на поверхні руйнування, відрізнятимуться від електрохімічних властивостей, отриманих на його шліфованій поверхні.

Метою даної роботи є встановлення особливостей електрохімічної поведінки трубних сталей у розчині натрію хлориду з огляду на вплив їх тривалої експлуатації та стану поверхні, а також апробація нового підходу щодо оцінювання експлуатаційної деградації трубних сталей на основі електрохімічного аналізу їх поверхонь руйнування.

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджували вуглецеві сталі з різним вмістом вуглецю  $K_C$  (метал у стані поставки, близькому до рівноважного стану відпалу): 20, 35, У8, У12, а також низьколеговані ферито-перлітні трубні сталі класу міцності Х52. Випробовували зразки із трубної сталі Х52, вирізані з труби у вихідному стані (труба запасу) та труб магістральних газопроводів після 30 років експлуатації (Х52-10 та Х52-12).

Визначали ударну в'язкість  $KCV$  металу як характеристику опору крихкому руйнуванню, випробовуючи стандартні балкові призматичні зразки методом Шарпі.

Електрохімічні дослідження виконували шляхом визначення електродних потенціалів металу відносно насиченого хлоридсрібляного електрода порівняння з використанням потенціостата. Визначали електродні потенціали полірованої поверхні (шліфа)  $E_{sh}$  та поверхні руйнування (зламу)  $E_{fr}$ . Для досліджень торцеві поверхні балкових призматичних зразків Шарпі шліфували та вимірювали електродний потенціал шліфованої поверхні  $E_{sh}$ . Далі зразки випробовували для визначення рівня ударної в'язкості  $KCV$ , після чого вимірювали електродний потенціал отриманої в результаті таких випробувань поверхні руйнування  $E_{fr}$ , ізолювавши інші поверхні зразків водостійким лакофарбовим покритвом. Випробовували у 0,3%-му водному розчині NaCl.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Запропоновували новий підхід до оцінювання експлуатаційної деградації конструкційних сталей тривалої експлуатації, який базується на визначенні електрохімічних властивостей поверхонь зламів, отриманих за випробувань для оцінювання опору крихкому руйнуванню, який апробували на ферито-перлітних трубних сталях одного класу міцності.

Опиралися на концепцію Ю. С. Нечаєва [5] стосовно утворення упродовж тривалої експлуатації ферито-перлітних трубних сталей на межах зерен мережі карбідів нанотовщини, які спричиняють зерномежове крихке руйнування сталей. Для їх утворення за тривалої (10–20 років) експлуатації трубопроводів за кліматичних умов достатньо дифузії вуглецю з тіла зерен до їх меж на віддаль всього  $\sim 1$   $\mu\text{m}$ . Розвинули цю концепцію, припустивши, що впродовж тривалої експлуатації додатково відбувається дифузія вуглецю, яку може інтенсифікувати водень, всередині зерен до дефектів типу меж субзерен чи інших дефектів із утворенням там нанопрошарків карбідів, які окрихчують метал та, відповідно, спричиняють експлуатаційне зниження енергоємності руйнування і його кризьзеренний характер, властивий випробуванням на ударну в'язкість. За такого механізму експлуатаційної деградації металу на поверхні зламу мали би виявлятися сполуки вуглецю (типу карбідів) у більшій кількості, ніж загалом у металі, а електрохімічні характеристики мали би бути чутливими до цього. Звідси запропонували поширити електрохімічні підходи стосовно оцінювання деградації металу за поверхнями зламів. Враховуючи залежність таких електрохімічних показників як густина струму корозії чи поляризаційний опір від реальної площі поверхні, яку складно оцінювати у випадку зламів, зосередилися на визначенні електродного потенціалу поверхонь руйнування, який є чутливим до електрохімічної мікрогетерогенності сталей, у т.ч. до вмісту у них вуглецю  $C$ .

З метою виявити чутливість електрохімічних властивостей, зокрема, електродного потенціалу  $E_{sh}$ , до вмісту вуглецю у сталях, провели серію електрохімічних експериментів у 0,3%-му розчині NaCl з визначенням електродного потенціалу  $E_{sh}$  полірованих поверхонь (шліфів) вуглецевих сталей (рис. 1) з різним вмістом вуглецю  $K_C$  від 0,2 до 1,2% (метал у стані постачання, близькому до стану нормалізації). Щоб виділити роль саме вмісту вуглецю у формуванні значення потенціалу  $E_{sh}$ , дослідили вуглецеві нелеговані сталі.

За результатами досліджень виявили наявність залежності між електродним потенціалом  $E_{sh}$  полірованих поверхонь (шліфів) вуглецевих сталей і вмістом у них вуглецю (рис. 2, значення  $E_{sh}$  відповідає 500 С експозиції металу в електроліті). Отримана залежність підтвердила загалом відому закономірність зсуву потенціалу в негативний бік зі зростанням вмісту вуглецю  $K_C$ , при цьому залежність  $E_{sh}-K_C$  можна вважати лінійною. Регресійним аналізом отриманої залежності, використовуючи метод найменших квадратів, одержано апроксимаційне рівняння наступного вигляду:

$$E_{sh} = -0,476 - 0,044 \cdot K_C.$$

Лінійну залежність  $E_{sh} - K_C$  апроксимували у бік більших значень вмісту вуглецю  $K_C$ .

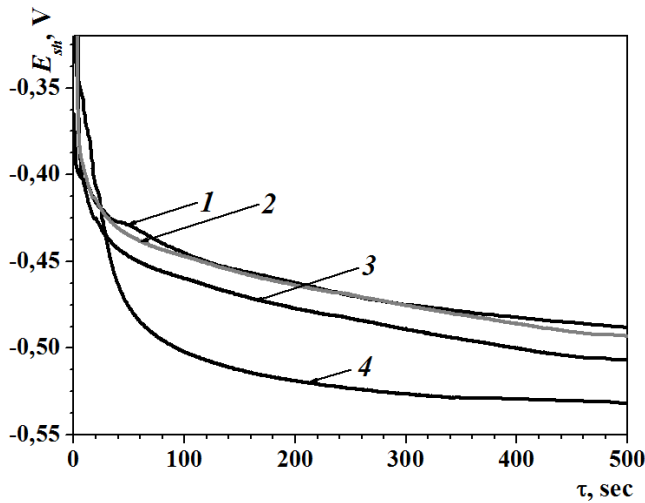


Рис. 1. Часові залежності електродного потенціалу  $E_{sh}$  шліфованих поверхонь вуглецевих сталей у 0,3%-му розчині NaCl за різного вмісту у них вуглецю C: 1 – сталь 20 (0,2% C); 2 – сталь 35 (0,35% C); 3 – сталь У8 (0,8% C); 4 – сталь У12 (1,2% C).

Fig. 1. Time dependencies of electrode potential  $E_{sh}$  of grinding surfaces of carbon steels in 0.3% NaCl solution depending on different content of carbon C: 1 – steel 20 (0.2% C); 2 – steel 35 (0.35% C); 3 – steel У8 (0.8% C); 4 – steel У12 (1.2% C).

Визначили у 0,3%-му розчині NaCl електродний потенціал  $E_{fr}$  поверхонь руйнування (зламів) після випробувань на ударну в'язкість KCV ферито-перлітної трубної сталі X52 у вихідному стані та після 30 років експлуатації (два варіанти X52-12 та X52-10, цифри 12 і 10 відповідали товщині стінки труби). Значення ударної в'язкості випробуваних зразків наведені у табл. 1. Залежності потенціалу  $E_{fr}$  зламів зразків після випробувань на KCV досліджених трубних сталей категорії міцності X52 у вихідному та експлуатованому станах від тривалості експозиції в електроліті представлені на рис. 3. Також визначили електродні потенціали  $E_{sh}$  шліфованих поверхонь досліджуваних зразків (табл. 1).

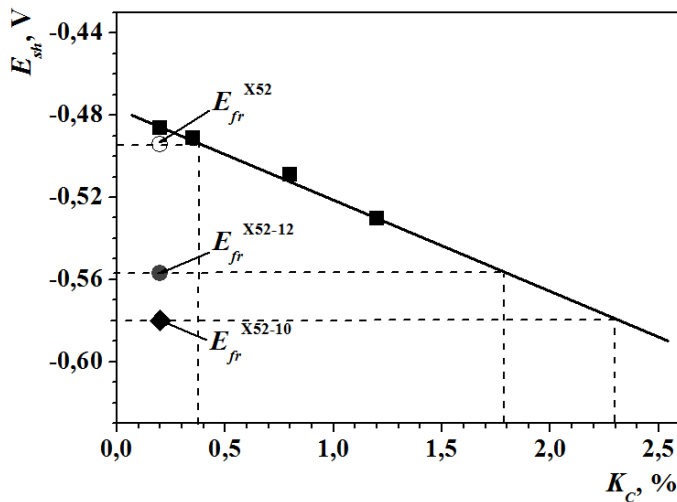


Рис. 2. Залежність між електродним потенціалом  $E_{sh}$  шліфованих поверхонь вуглецевих сталей у 0,3%-му розчині NaCl та вмістом вуглецю  $K_C$ , а також електродні потенціали  $E_{fr}$  поверхонь руйнування зразків після випробувань на ударну в'язкість трубної сталі X52 у вихідному стані (X52) та після 30 років експлуатації (X52-12 та X52-10).

Fig. 2. Dependence between electrode potential  $E_{sh}$  of grinding surfaces of carbon steels in 0.3% NaCl solution and carbon content  $K_C$ , as well as electrode potential  $E_{fr}$  of fracture surfaces of specimens from pipeline steel X52 in the as-received condition (X52) and after 30 years of operation (X52-12 and X52-10) fractured after impact strength testing.

Встановлено істотні відмінності між кінетикою становлення електродного потенціалу для сталі у вихідному стані та після тривалої експлуатації. Зокрема, відмінність між кривою 1 (сталь X52 у вихідному стані) та з іншого боку, кривими 2 і 3 (сталі X52-12 та X52-10 в експлуатованому стані) зростає зі збільшенням експозиції зламів в електроліті (рис. 3). Для тривалості експозиції 500 С електродні потенціали сталей у неексплуатованому та експлуатованому станах сягають майже 100 mV. Для електрохімічних вимірювань це значні відмінності. Пояснюється це тим, що поверхня руйнування є результатом росту тріщини у локальних місцях із мінімальним опором матеріалу руйнуванню. Тому зміни у стані металу, які виникли впродовж його тривалої експлуатації та спричиняють деградацію його механічних властивостей, максимально зосереджені на поверхнях руйнування зразків. Звідси чутливість електрохімічних властивостей поверхонь руйнування металу до його експлуатаційної деградації є вищою, зокрема, чутливість електродного потенціалу  $E_{fr}$  поверхні руйнування

металу до експлуатаційної деградації є вищою, ніж електродного потенціалу металу  $E_{sh}$ , визначеного на шліфованій поверхні. Зокрема, порівняльним аналізом електродних потенціалів шліфованих поверхонь та поверхонь руйнування для неексплуатованої сталі встановили (рис. 4), що відмінність між ними незначна. Однак виявили тенденцію до зсуву (всього на  $\sim 10$  mV) потенціалу  $E_{fr}$  відносно  $E_{sh}$  в негативний бік. Це можна пояснити впливом деформації металу на його потенціал (поверхня зламу на відміну від шліфованої поверхні продеформована). Це важливий результат, оскільки він дає можливість не враховувати при аналізі відмінностей між потенціалами  $E_{sh}$  та  $E_{fr}$  можливу роль деформування поверхні у формуванні електродного потенціалу, якщо відмінності між ними будуть перевищувати величину 10 mV. Однак для експлуатованих сталей відмінність між потенціалами  $E_{sh}$  та  $E_{fr}$  вже істотна: 67 mV для сталі X52-12 та 88 mV для сталі X52-10 (рис. 4, табл. 1). Ці сталі експлуатовалися 30 років, ступінь їх деградації характеризували величиною ударної в'язкості  $KCV$  (табл. 1). Тривала експлуатація призвела до різкого зниження (у кілька разів) рівня  $KCV$ , дещо інтенсивніше для сталі X52-10. Слід зазначити, що цій сталі властиве також сильніший зсув потенціалу в негативний бік, якщо порівнювати з вихідним станом.

Таблиця 1. Вплив тривалої експлуатації ферито-перлітної трубної сталі X52 на електрохімічні властивості у 0,3%-му розчині NaCl та на її ударну в'язкість

Table 1. Influence of long-term operation of ferrite-pearlite pipeline steel X52 on electrochemical properties in 0.3% NaCl solution and on its impact strength

Сталь	Стан	Потенціал шліфа $E_{sh}$ , V	Потенціал зламу $E_{fr}$ , V	$KCV$ , J/cm <sup>2</sup>
X52	Вихідний	-0,486	-0,494	196,0
X52-12	Експлуатований 30 років	-0,490	-0,557	90,5
X52-10	Експлуатований 30 років	-0,492	-0,580	83,0

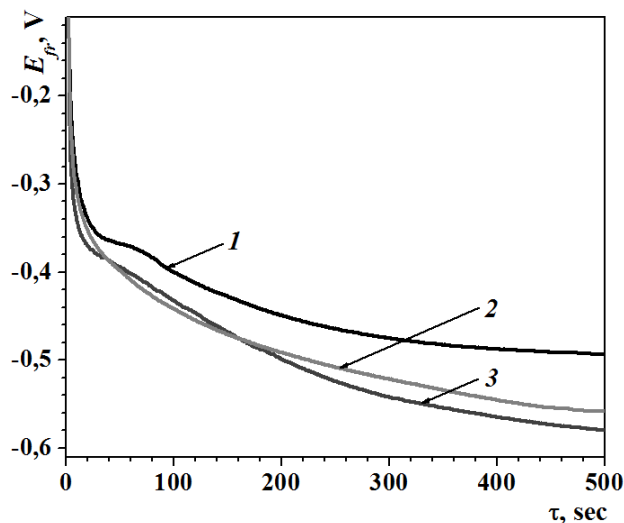


Рис. 3. Часові залежності електродного потенціалу  $E_{fr}$  поверхонь руйнування зразків після випробувань на ударну в'язкість ферито-перлітної трубної сталі X52 у вихідному стані (1) та після 30 років експлуатації (X52-12 (2) та X52-10 (3)) у 0,3%-му розчині NaCl.  
Fig. 3. Time dependencies in 0.3% NaCl solution of electrode potential  $E_{fr}$  of fracture surfaces of specimens from pipeline steel X52 in the as-received condition (1) and after 30 years of operation (X52-12 (2) and X52-10 (3)) fractured after impact strength testing.

Отже, деградація ферито-перлітних трубних сталей супроводжується різким зміщенням електродного потенціалу поверхні зламу відносно потенціалу шліфованої поверхні. З урахуванням встановленої залежності  $E_{sh} = f(KC)$  (рис. 2) цю відмінність пояснили зростанням вмісту вуглецю (через виділення карбідів) безпосередньо на поверхнях зламів і, таким чином, обґрунтували висунуте припущення, що тривала експлуатація окрихчує метал завдяки утворенню не тільки зерномежевих, але і кризьзеренних прошарків із карбідів нанорозмірної товщини. Звідси слід очікувати експлуатаційного зниження опору крихкому руйнуванню і за зерномежевим, і за кризьзеренним механізмом.

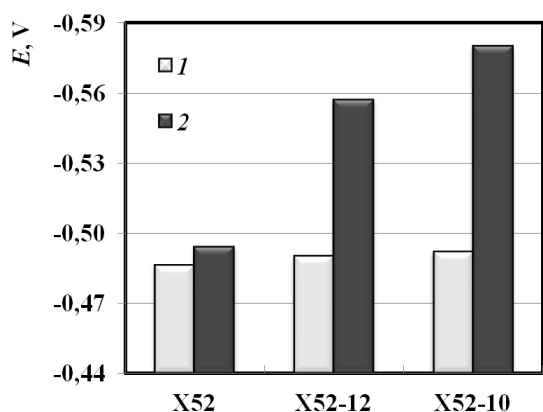


Рис. 4. Електродні потенціали  $E$  шліфованих поверхонь  $E_{sh}$  (1) та поверхонь руйнування  $E_{fr}$  зразків після випробувань на ударну в'язкість (2) ферито-перлітної трубної сталі X52 у вихідному стані (X52) та після 30 років експлуатації (X52-12 та X52-10) у 0,3%-му розчині NaCl.

Fig. 4. Electrode potential  $E$  in 0.3% solution NaCl of grinding surfaces  $E_{sh}$  (1) and that of fracture surfaces  $E_{fr}$  (2) of specimens from pipeline steel X52 in the as-received condition (X52) and after 30 years of operation (X52-12 and X52-10) fractured after impact strength testing.

Крім того, використовуючи залежність електродного потенціалу поверхні вуглецевої сталі від вмісту вуглецю  $E_{sh} = f(K_C)$  (рис. 2), можна прогнозувати вміст вуглецю на поверхні зламу експлуатованої сталі. Зокрема, за такими оцінками вміст вуглецю  $K_C$  для сталі X52 у вихідному та експлуатованому (X52-10 і X52-12) станах становив відповідно близько 0,4%, 1,8% та 2,3% (рис. 2). Виходячи з такого аналізу, можна вважати, що навіть для вихідного стану металу поверхня руйнування вдвічі збагачена вуглецем, якщо порівняти з його вмістом на шліфованій поверхні сталі (0,2% C). Однак таким аналізом прогноуються істотні відмінності у вмісті вуглецю на поверхнях зламів експлуатованих сталей – близько на порядок порівняно зі вмістом сталі на шліфованій поверхні. Це узгоджується з різким зниженням (у кілька разів) значення ударної в'язкості  $KCV$  (табл. 1).

## ВИСНОВКИ

1. Розроблено новий науково-методичний підхід до оцінювання експлуатаційної деградації трубних сталей тривалої експлуатації електрохімічним методом, який базується на визначенні електрохімічних характеристик не на шліфах, а на поверхнях зламів, отриманих за випробувань для оцінювання опору крихкому руйнуванню, як інформативних параметрів поточного стану експлуатованого металу.

2. Встановлено, що деградація ферито-перлітних сталей супроводжується різким зменшенням електродного потенціалу поверхні зламу відносно електродного потенціалу шліфованої поверхні (на понад 50 mV залежно від системи метал–середовище), що, очевидно, спричинено підвищеним вмістом сполук вуглецю на поверхнях зламів.

*The research has been supported by the NATO in the Science for Peace and Security Programme under the Project G5055.*

## ЛІТЕРАТУРА

1. Крижанівський С. І., Никифорчин Г. М. Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання: наук.-техн. пос. у 3-х т. Івано-Франківськ: Івано-Франківський нац. техн. ун-т нафти і газу: Т. 3: Деградація газопроводів та її запобігання. – 2012. – 432 с.
2. Nykyforchyn H., Tsyulnyk O., Hredil M., Zvirko O. Correlation between degradation of corrosion and mechanical properties of long-term exploited oil and gas pipeline steels // *Mechanics*. – 2011. – Vol. 99. – P. 41–43.
3. Nykyforchyn H., Zvirko O., Tsyulnyk O. Non-destructive diagnostics of hydrogen-induced degradation of pipelines steels by electrochemical method // *Book of Abstracts of 14<sup>th</sup> International Conference on Fracture (ICF 14)* (Rhodes, Greece, June 18–23, 2017). – 2 p.
4. Звірко О., Цирульник О. Діагностування деградації механічних властивостей сталей газопроводів за зміною електрохімічних характеристик // *Праці конф. “Пошкодження матеріалів під час експлуатації, методи його діагностування і прогнозування”* (Тернопіль, 19–22 вересня, 2017). – Тернопіль, 2017. – С. 79–81.
5. Нечаев Ю. С. Физические комплексные проблемы старения, охрупчивания и разрушения металлических материалов водородной энергетики и магистральных газопроводов // *Успехи физических наук*. – 2008. – № 7. – С. 709–726.