

УДК 620.194.3

## ВПЛИВ КОРОЗІЙНО-АКТИВНИХ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ НА КОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ СТАЛЕЙ КОЛТЮБІНГОВИХ ТРУБ

Nengjun BEN<sup>1</sup>, Т. О. ГУРАЛЬ<sup>2</sup>, О. М. ВАСИЛІВ<sup>2</sup>,  
О. Ю. ВИТЯЗЬ<sup>3</sup>, Ю. М. НЕСПЛЯК<sup>3</sup>, С. І. КРАВЧУК<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Yancheng Polytechnic College, Jiangsu, China;

<sup>2</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>3</sup> Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

Вплив корозійно-активних неметалевих включень (КАНВ) на корозійну тривкість сталей колтюбінгових труб досліджено у 3%-му водному розчині NaCl і модельній пластовій воді (МПВ), яка за хімічним складом відповідає воді Яблунівського нафтогазоконденсатного родовища і насичена вуглекислим газом. Встановлено, що швидкість корозії сталі HS-90 у МПВ приблизно вдвічі вища, ніж сталі GT-90, а в 3%-му розчині NaCl – утричі. Після експозиції у ньому при 20°C упродовж 72 h на поверхні сталі GT-90 виявлено рівномірну корозію без пітингів, а на сталі HS-90 – виразкову, яка розвивається на КАНВ. Густина включень ~ 6 pcs/mm<sup>2</sup>. Від них вглиб металу поширюються розгалужені корозійні пошкодження.

**Ключові слова:** сталь, модельна пластова вода, корозія, корозійно-активні неметалеві включення, мікроструктура, пітинг.

The influence of corrosion-active non-metallic inclusions (CANI) on corrosion resistance of coiled tubing steels was studied in a 3% NaCl aqueous solution and model stratal water (MSW), chemical composition of which corresponds to water of Yabluniv oil and gas condensate field and is saturated with carbon oxide. It is shown that the corrosion rate of HS-90 steel in MSW is ~2 times higher than of GT-90 steel and in 3 times higher in NaCl solution. After exposure to this solution at 20°C for 72 h a uniform corrosion without pitting was observed on GT-90 steel surface, while on HS-90 steel – pitting corrosion was observed which developed on CANI. Inclusions density is ~ 6 pcs/mm<sup>2</sup>. Branched corrosion damages propagate deep into the metal from inclusions.

**Keywords:** steel, model stratal water, corrosion, corrosion-active non-metallic inclusions, microstructure, pitting.

**Вступ.** Одна з основних сучасних тенденцій світової газової та нафтової індустрії – підвищити ефективність видобутку вуглеводневої сировини. Тут особливе місце займають “колтюбінгові” технології.

Головним елементом всього комплексу устаткування є зварна металева гнучка труба (ГТ) завдовжки 2...7 km (і більше), намотана на барабан. Слід зауважити, що ГТ працюють у пружно-пластичній області деформування за сумісної дії агресивних робочих середовищ. Це зумовлює особливі вимоги до їх міцнісних характеристик та корозивної тривкості, а отже, до якості матеріалу та сучасних технологій виробництва, оскільки під час тривалої експлуатації можливе локальне руйнування труб, що спричинить аварійну ситуацію [1–3].

За класичною технологією ГТ виготовляють з гарячевальцьованої смуги електричним зварюванням. Смуги зварюють між собою, щоб створити безперервну стрічку, яку подають на лінію виробництва безперервної спіральної ГТ. За цією техноло-

---

Контактна особа: Т. О. ГУРАЛЬ, e-mail: guraltaras5@gmail.com

гією характеристики стрічки, в основному, визначають властивості гарячевальцьованої смуги. З часом оптимізована структура деградує, а властивості вихідної гарячевальцьованої смуги змінюються, особливо – в зоні зварних з'єднань (33).

Упродовж останнього десятиліття під час виробництва ГТ використовують нові якісні високоміцні та корозійнотривкі сталі, зварювання лазером, додаткові термічні обробки тощо. На відміну від класичної технології основні властивості ГТ отримують на останньому етапі виготовлення. Сталі ГТ мають поліпшену мікроструктуру та однорідніші характеристики по всій довжині труби ГТ, у тому числі, в зоні ЗЗ.

Нижче встановлено вплив корозійно-активних неметалевих включень (КАНВ) на корозійну тривкість сталей HS-90 та GT-90 у 3%-му водному розчині NaCl і модельній пластовій воді (МПВ), яка за хімічним складом відповідає воді Яблунівського нафтогазоконденсатного родовища, насичена вуглекислим газом і містить (mass%): 48,45 Cl<sup>-</sup>; 41,33 Na<sup>+</sup>; 0,51 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 0,30 K<sup>+</sup>; 6,50 Ca<sup>2+</sup>; 1,87 Mg<sup>2+</sup>; 0,04 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

**Матеріали та методики випробувань.** Досліджували елементи колтюбінгових труб, виготовлених з низьколегованих сталей типу 4 за стандартом ASTM A606, зокрема, ферито-перлітних HS-90 [4] (виробник Tenaris S. A.) та GT-90 [5] (виробник Global Tubing, LLC) (табл. 1), механічні характеристики яких подібні:  $\sigma_Y \sim 620,5$  МПа;  $\sigma_U \sim 675,7$  МПа; максимальна твердість  $\sim 22$  HRC [4, 5]. Обидві сталі широко використовують інженерно-сервісні компанії у нафтогазовому комплексі України.

**Таблиця 1. Хімічний склад сталей**

| Сталь | Вміст елементів, mass% |      |      |        |       |      |      |      |      |      |       |
|-------|------------------------|------|------|--------|-------|------|------|------|------|------|-------|
|       | C                      | Si   | Mn   | S      | P     | Cr   | Ni   | Cu   | Mo   | Al   | Fe    |
| HS-90 | 0,14                   | 0,35 | 0,61 | 0,0020 | 0,007 | 0,56 | 0,10 | 0,25 | 0,13 | 0,03 | Решта |
| GT-90 | 0,13                   | 0,33 | 0,87 | 0,0019 | 0,015 | 0,49 | 0,12 | 0,27 | 0,10 | 0,02 | Решта |

Для мікроструктурних досліджень, а також якісного та кількісного елементного аналізів сталей і продуктів корозії використовували сканівний електронний мікроскоп EVO 40XVP зі системою мікрорентгеноспектрального аналізу з енергодисперсійним спектрометром INCA ENERGY 350.

Вивчали поверхні зламів зразків, зруйнованих у повітрі за повільного розтягу на універсальній машині FP-100 зі швидкістю 5 mm/min [6]. Виявили включення та виконали їх якісний та кількісний елементний аналізи. Електрохімічні властивості сталей визначали у потенціодинамічному режимі з допомогою вольтамперометричної системи СВА-1Б-М. Електрод порівняння – хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М1, допоміжний – платиновий. Швидкість розгортки потенціалу 1 mV/s. Випробовували у 3%-му водному розчині NaCl і МПВ.

**Результати та їх обговорення.** Виявили, що за однакових умов експлуатації і несуттєвої відмінності хімічного складу та механічних характеристик корозійна тривкість колтюбінгових труб зі сталі HS-90 на 40% нижча, ніж зі сталі GT-90. Після експлуатації в свердловині на зовнішній та внутрішній поверхнях обох труб зафіксували пластинчасті продукти корозії коричнево-червоного кольору (рис. 1), які за результатами локального спектрального аналізу містять оксиди заліза, незначну кількість марганцю та кремнію, а також хлор і кальцій. Під їх нашаруванням на поверхні сталі GT-90 виявили рівномірну корозію без виразок (рис. 1a), а на сталі HS-90 – численні виразки круглої форми розміром до 1 mm (рис. 1b).

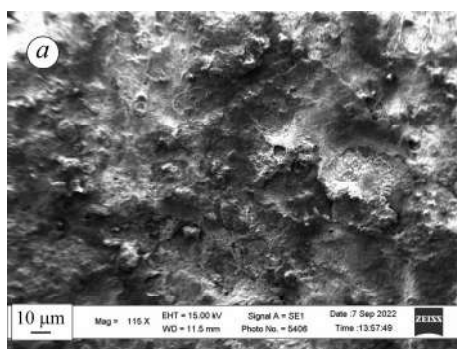
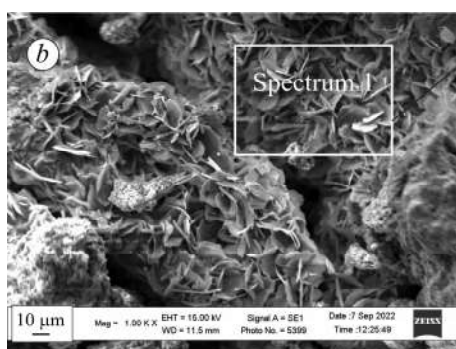
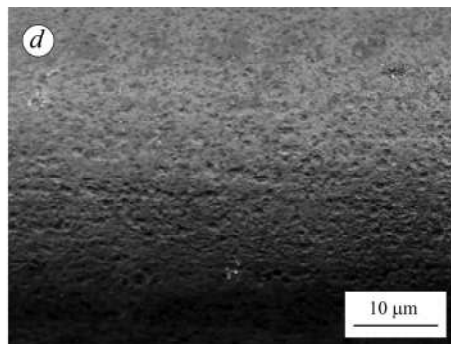
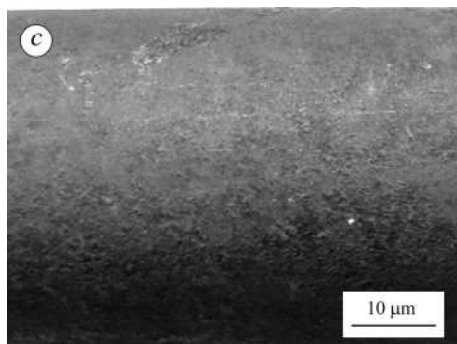


Рис. 1. Структура та елементний склад продуктів корозії на поверхнях сталей GT-90 (a) та HS-90 (b), а також їх топографія (c, d) відповідно, після експлуатації у свердловині.

Fig. 1. Structure and chemical composition of corrosion products on the GT-90 (a) and HS-90 (b) steels and their surface topography (c, d), respectively, after their operation in the well.



| Element | mass%  |
|---------|--------|
| C       | 2,38   |
| O       | 35,15  |
| Si      | 0,74   |
| Cl      | 0,62   |
| Ca      | 0,43   |
| Fe      | 60,28  |
| Mn      | 0,40   |
| Total   | 100,00 |



У мікроструктурі поперечного перерізу сталі HS-90 спостерігали розгалужені корозійні пошкодження, які поширювалися від поверхневих виразок вглиб металу (рис. 2a). Крім того, сталь містила численні включення чорного кольору розміром  $\sim 3\text{...}5\text{ }\mu\text{m}$ , кількість яких подекуди перевищувала  $6\text{ pcs/mm}^2$  (рис. 2b). Ці КАНВ ініціювали пітингові пошкодження сталі GT-90, кількість яких на одиницю площі поверхні на 1–2 порядки менша, ніж у сталі HS-90 (рис. 2c).

КАНВ часто є основною причиною високих швидкостей корозії сталей [7, 8]. Вони формуються за неоптимальних технологічних параметрів їх ковшової обробки і містять оксиди або сульфід кальцію, зокрема КАНВ типу 1 – оксидні включення на основі алюмінатів кальцію ( $m\text{CaO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [9, 10], а КАНВ типу 2 – оксиди, оточені оболонкою зі  $\text{CaS}$  та  $\text{MnS}$  [11, 12]. За стандартом у сталях допускають не більше двох КАНВ на квадратний міліметр площі (ГОСТ 1778-70) [11].

На поверхнях зламів зразків зі сталі HS-90, отриманих за повільного розтягу [6], зафіксували хаотично розташовані заокруглені включення діаметром  $2\text{...}3\text{ }\mu\text{m}$  (рис. 3), кількість яких на площі  $1\text{ mm}^2$  подекуди перевищує 6 шт. Вони містять  $\sim 30\text{...}34\%$  O;  $\sim 27\text{...}30\%$  Al;  $\sim 5\text{...}25\%$  Ca;  $\sim 8\text{...}13\%$  Mg та  $\sim 5\text{...}6\%$  S. Це КАНВ типу 2, що зумовлюють локальну корозію та зародження пітингів на поверхні металу [7].

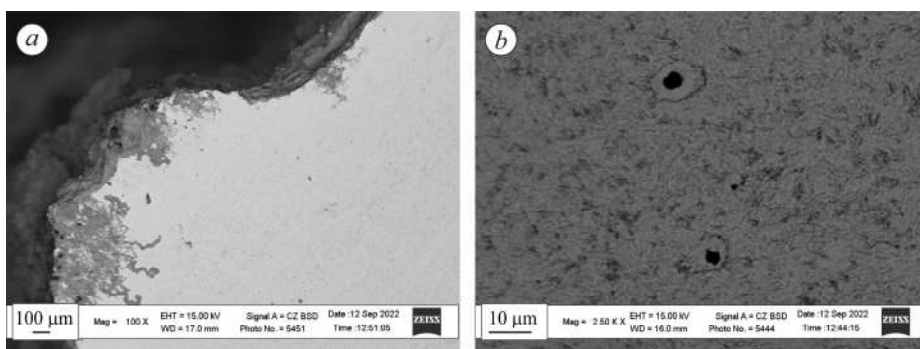
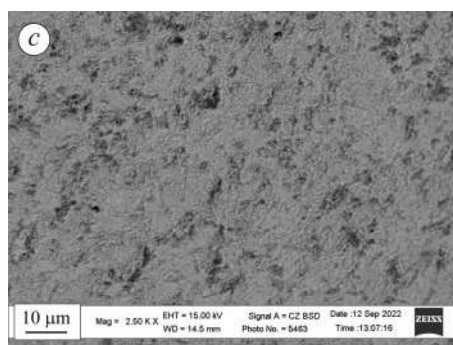


Рис. 2. Мікроструктура сталей HS-90 (a, b) та GT-90 (c).

Fig. 2. Microstructure of HS-90 (a, b) and GT-90 (c) steels.



Неметалеві включення розміром 1...3 μm виявили також у сталі GT-90. Їх концентрація на 1–2 порядки менша, ніж у сталі HS-90. Вони містять ~20...25% O; ~30...53% Al; ~1...3% Ca; ~7...8% Mg та 13...14% Fe. Тут відсутня сірка, тому їх корозійна активність менша, ніж у сталі HS-90.

| Element | mass%  |
|---------|--------|
| O       | 30,89  |
| Mg      | 13,50  |
| Al      | 30,90  |
| S       | 6,07   |
| Ca      | 5,91   |
| Fe      | 12,73  |
| Total   | 100,00 |

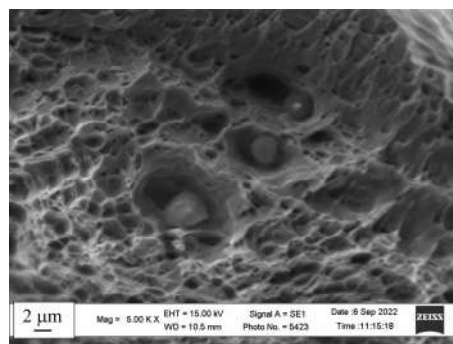


Рис. 3. КАНВ на зламах сталі HS-90 та їх елементний склад.

Fig. 3. Corrosion-active non-metallic inclusions on HS-90 steel fractures and their chemical composition.

Аналіз поляризаційних кривих засвідчив, що потенціали корозії сталей у МПВ негативніші, ніж у 3%-му NaCl, а її швидкість вища, відповідно, у ~2,5 і ~1,5 раза (рис. 4; табл. 2). Це зумовлено високою концентрацією поверхнево-активних аніонів ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) – активних стимуляторів корозії. Водночас в обох середовищах значення потенціалів корозії сталі GT-90 позитивніші, ніж сталі HS-90, що свідчить про її поліпшені антикорозійні властивості. Швидкість корозії сталі HS-90 у 3%-му розчині NaCl утричі вища, ніж сталі GT-90, а в МПВ – удвічі, що спричинене більшою кількістю неметалевих включень та сульфідними фазами в них. Під час розчинення термодинамічно нестійкої сульфідної оболон-

ки водний розчин збагачується йонами  $S^{2-}$  та  $HS^-$ . Внаслідок цього на локальних ділянках поверхні металу розвивається сірководнева корозія [8]. На ділянках, де КАНВ виходять на поверхню труби, утворюються виразки, від яких корозія поширюється вглиб металу (див. рис. 2а) [12–14].

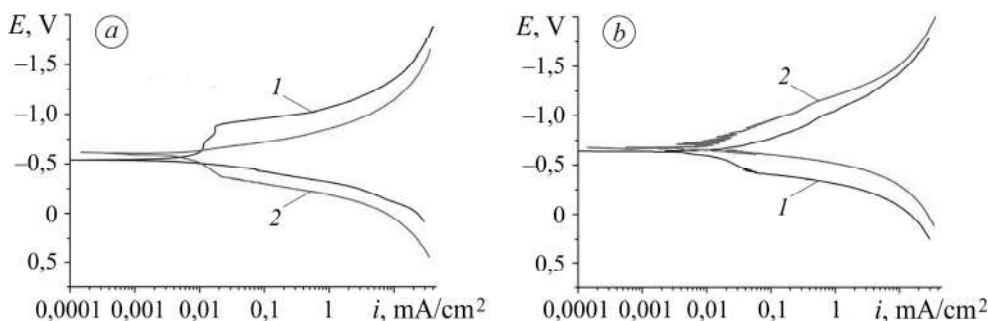


Рис. 4. Поляризаційні криві сталей GT-90 (крива 1) та HS-90 (крива 2) у 3%-му NaCl (а) і МПВ (б).

Fig. 4. Polarization curves of GT-90 (curve 1) and HS-90 (curve 2) steel in a 3% NaCl solution (a) and model stratal water (b).

Досліджувані сталі витримували у 3%-му розчині NaCl при 20°C впродовж 72 h. Після експозиції у ньому на поверхні сталі GT-90 зафіксували рівномірну корозію без пітингів (рис. 5а), а на поверхні сталі HS-90 (рис. 5б) на фоні рівномірної корозії виявили численні локальні корозійні пошкодження круглої форми розміром до 10  $\mu$ m, які розвивалися на КАНВ.

**Таблиця 2. Потенціали та струми корозії зразків зі сталей GT-90 та HS-90 у 3%-му розчині NaCl та МПВ**

| Середовище | GT-90                      |                                  | HS-90                      |                                  |
|------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
|            | $E_{\text{кор}}, \text{V}$ | $i_{\text{кор}}, \text{mA/cm}^2$ | $E_{\text{кор}}, \text{V}$ | $i_{\text{кор}}, \text{mA/cm}^2$ |
| 3% NaCl    | -0,54                      | 0,0013                           | -0,61                      | 0,0040                           |
| МПВ        | -0,64                      | 0,0032                           | -0,66                      | 0,0063                           |

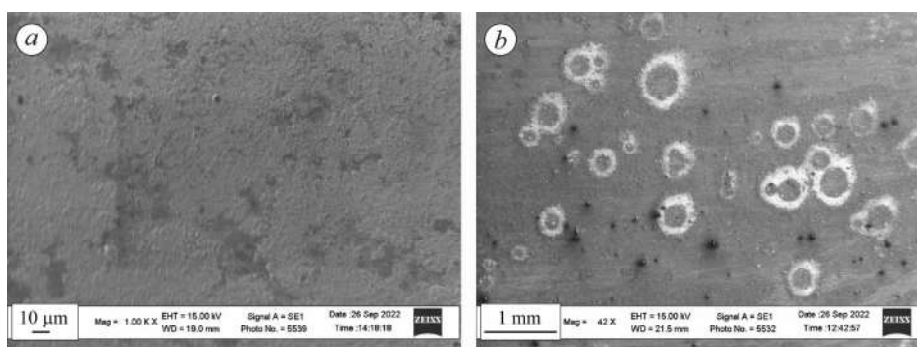


Рис. 5. Поверхня сталей HS-90 (а) та GT-90 (б) після експозиції у 3%-му розчині NaCl впродовж 72 h.

Fig. 5. Surface of HS-90 (a) and GT-90 (b) steels after exposure to a 3% NaCl solution for 72 h.

## ВИСНОВКИ

Встановлено, що швидкість корозії сталі HS-90 у МПВ приблизно вдвічі вища, ніж сталі GT-90, а в 3%-му розчині NaCl – утричі. Після експозиції у 3%-му розчині NaCl при 20°C впродовж 72 h на її поверхні виявили рівномірну корозію без пітингів, а на сталі HS-90 – виразкову, яка розвивалась на КАНВ типу 2. Густина включень  $\sim 6 \text{ pcs/mm}^2$ . Від них вглиб металу поширювалися розгалужені корозійні пошкодження. Через незначну густину (кількість на одиницю площі) КАНВ та відсутність активних сульфідних фаз у них корозійна тривкість сталі GT-90 вища, ніж сталі HS-90.

1. *Chemical solution to ESP packer penetrator corrosion problem* / W. Zhao, J. Xiao, H. A. Saood, A. B. Otaibi, J. Huang, and F. F. Chang // Int. Petroleum Technol. Conf. (IPTC 2020) (Dhahran, Kingdom of Saudi Arabia, January 2020). – IPTC, Kingdom of Saudi Arabia, 2020. – Paper No. IPTC-19993-MS. <https://doi.org/10.2523/IPTC-19993-MS>
2. *Padron T. and Craig S. H.* Past and present coiled tubing string failures – history and recent new failures mechanisms // Coiled Tubing and Well Intervention Conf. and Exhibition (The Woodlands, Texas, USA, March 2018). – SPE/ICoTA, USA, 2018. – Paper No. SPE-189914-MS. <https://doi.org/10.2118/189914-MS>
3. *Syrotyuk A., Vytyaz O., and Ziaja J.* Damage to flexible pipes of coiled tubing equipment due to corrosion and fatigue: methods and approaches for evaluation // Min. Miner. Depos. – 2017. – **11**, № 4. – P. 96–103. <https://doi.org/10.15407/mining11.04.096>
4. [https://www.tenaris.com/media/kvzju2ht/coiled-tubing-downhole-applications.pdfhttps://f-e-t.com/wp-content/uploads/2021/03/GT\\_20210322\\_CAPABILITIES\\_BROCHURE.pdf](https://www.tenaris.com/media/kvzju2ht/coiled-tubing-downhole-applications.pdfhttps://f-e-t.com/wp-content/uploads/2021/03/GT_20210322_CAPABILITIES_BROCHURE.pdf)
5. *Патент* 135837, Україна № u201900243. Спосіб фрактографічного діагностування забруднення сталей сучасного металопрокату корозійно-активними неметалевими включеннями / Г. В. Кречковська, В. А. Винар, О. З. Студент, М. С. Хома, Г. М. Никифорчин. – Опубл. 25.07.2019; Бюл. № 14.
6. *New type of corrosion-active nonmetallic inclusions and their influence on the corrosion of 38XH3MΦA steel* / M. S. Khoma, V. A. Vynar, O. V. Chorny, Yu. Maksishko, V. R. Ivashkiv, and N. B. Rats'ka // Materials Science. – 2020. – **55**, № 5. – P. 617–624.
7. *Experimental study on corrosion resistance of coiled tubing welds in high temperature and pressure environment* / S. Liu, L. Yuanliang, Z. Hong, Z. Jiayan, and Y. Dong // PLoS ONE. – 2021. – **16**, № 1. – Article number: e024423. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0244237>
8. <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1659187/FULLTEXT01.pdf>
9. *Shaokai Tong, Deli Gao, and Yanfang Yue.* Dynamic Response of CT Perforation Under Unstable Fluid Injection [J] // Arabian J. for Sci. and Eng. – 2019. – **44**, № 12. – P. 10467–10480.
10. *Tribo corrosion of 17Mn1Si steel in chloride acetate environments at the different concentrations of hydrogen sulfide* / M. Khoma, V. Vynar, Ch. Vasylyv, M. Chuchman, B. Datsko, V. Ivashkiv, and O. Dykha // J. of Bio- and Tribo-Corrosion. – 2022. – **8**, № 2. – Article number: № 53. <https://doi.org/10.1007/s40735-022-00655-3>
11. *Strategy of compatible use of jet and plunger pump with chrome ParHS in oil well* / O. Bazaluk, O. Dubei, L. Ropyak, M. Shovkopliash, T. Pryhorovska, and V. Lozynskyi // Energies. – 2022. – **15**. – 83. <https://doi.org/10.3390/en15010083>.
12. *Stanley R. K.* An analysis of failure in CT [C]. Paper 39352 presented at the IADC/SPE Drilling Conference, Dallas, TX, 3–6 March 1998. – Dallas, Texas, USA. New York: IADC/SPE, 1998.
13. *Corrosion-mechanical failure of pipe steels in hydrogen sulfide environments* / M. Khoma, V. Vynar, M. Chuchman, and Ch. Vasylyv // Degradation Assessment and Failure Prevention of Pipeline Systems. Lecture Notes in Civil Eng. – Springer. – 2020. – **102**. – P. 231239.

Одержано 25.11.2023