

技術論文

天然ガス採掘：高温高圧環境下での天然ガス採掘用ハイアロイ油井管の健全性を実証する実井戸環境での長期使用材の機械的特性と表面耐食性皮膜の構造

Mechanical and Corrosion Performance of CRA OCTG After Long Time Exposure in Corrosive Environments in Actual Field Service

富尾 悠 索*
Yusaku TOMIO

相良 雅 之
Masayuki SAGARA

天谷 尚
Hisashi AMAYA

土井 教 史
Takashi DOI

上山 正 樹
Masaki UEYAMA

鈴木 悠 平
Yuhei SUZUKI

抄 録

高温高圧で過酷な環境となる貯留層からの石油・天然ガスの試掘・生産には耐食性合金 (CRA) が使用されてきた。本研究では実際の井戸操業に用いられた Ni 基合金 (UNS N08535) の表面に形成された皮膜を実験室での腐食試験において形成されたものと比較した。実環境井戸で使用された鋼管の表面皮膜構造は硫化物と酸化物からなっており、この構造は実験室で小型試験片を模擬環境中に短時間暴露した際に形成されたものと同じであった。本知見は日本製鉄(株)が提案する腐食環境下での CRA 材料の耐食性メカニズムが実井戸環境においても有効であることを実証するものである。

Abstract

Corrosion resistant alloys (CRAs) have been used in exploration and production fields with harsh environments. In this study, a surface film on the Ni based alloy (UNS N08535) was analyzed and compared with that formed after laboratory corrosion testing. The surface film structure after exposure in the actual well was composed of sulfides and oxides and this thin layer structure is consistent with laboratory results using small-scale specimens during a short exposure time. These results demonstrate the effectiveness of the proposed corrosion resistant mechanism against corrosive environments.

1. 緒 言

1 次エネルギーの需要は人口増加と近代化に伴い大きく増加しており、今後の CO₂ の大幅な削減が求められる環境において石油消費の減少は予測されているものの、天然ガスは石炭、石油からの置き換えに伴い、その需要は引き続き増加することが予測されている。2023 年の現時点では、ロシアのウクライナ侵攻に伴うロシア産天然ガスへの購買停止措置も加わり、天然ガス開発は堅調に推移しており、高温高圧および高い濃度の硫化水素を含有する環境の井戸掘削が求められている。

耐食性合金 (Corrosion Resistant Alloys: 以下 CRA と称する) は、高温高圧かつ天然ガスの貯留層に多量の CO₂、硫

化水素が含有され、その地層水に一定量以上の塩化物イオンが含有される場合に必要とされ、その特徴的な耐食性と強度を活かしてこれまで高温高圧環境向けの油井管として使用されてきた¹⁻⁶⁾。これらの合金は Cr と Ni, Mo を高い濃度で含有しており、上記のような厳しい環境においても耐食性皮膜が形成される。

腐食性環境となる可能性がある多くの海上天然ガス井において、そのチュービング材に CRA を用いた井戸設計がこれまで行われてきた。これは CRA を用いることがライフサイクルコストの観点から最も安くなることやオペレータがチュービング材の腐食などに起因するワークオーバーなどにより生産を停止することなしに生産を継続することができることが理由である。Ni 量と Mo 量を高い濃度で含有

* 関西技術研究部 鋼材研究室 主幹研究員 博士(工学) 和歌山県和歌山市湊 1850 〒640-8555

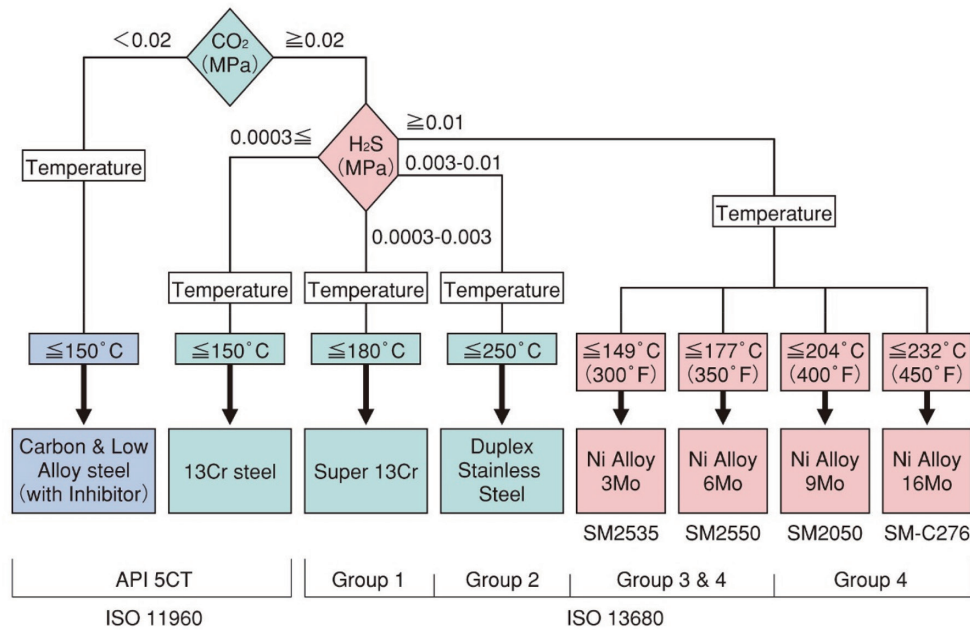


図1 日本製鉄の石油・天然ガス掘削向け鋼管の使用環境毎の材料選択チャート
Material selection chart for oil and gas development

するオーステナイト系合金およびNi基合金は石油・天然ガスに関する国際規格 API 5CRA/ISO 13680⁷⁾においてそれぞれ Group 3, Group 4 として規定されており、このような高温かつ硫化水素を産出する環境において一般的に用いられてきた。Ni, Mo 量を高く保つことでこれら合金は安定な表面皮膜を形成し、合金内部を腐食から保護できる。しかしながら、腐食環境中での CRA の表面不働態皮膜の形成とその安定性は実験室レベルでの試験により評価されてきたのみであり、かつその期間も2週間から3か月が主であり、6か月といった長時間での評価例は非常に少ない。これまで実際の井戸環境に晒された後にこの不働態皮膜が安定かどうかを報告した例はほとんどない。加えて引張特性や硬度に代表される機械的特性が高温高圧環境下での長期間の使用により変化するかどうかを調査した例もほとんどない。本研究では上記の疑問に対し、実環境における長期間の腐食環境への暴露によって、これら機械的特性に影響が表れるのかについても検討した。

図1に日本製鉄(株)の油井管材質の種々の井戸環境に対応した選定チャートを示す⁸⁾。CO₂分圧が0.02MPa以上となりCRA材料が必要とされる環境においては、常にその限界が問題となるH₂S分圧、および最高使用温度の2つの因子により材料選定の1次判断がなされる。この選定はさらに厳密に評価されることが必要であり、井戸設計から予測される機械的荷重に必要な材料への要求強度、暴露される環境のpH、地層水中の塩化物イオン濃度などから適切な材料が最終的に選定される。ある中東の貯留層の環境条件を表1に示す。この環境に対しては図1内でNi Alloy 3Moで示される降伏強度758MPa級のUNS N08535が選択、日本製鉄において製造され、顧客井戸において生産流体に

表1 中東における実際の掘削井戸の環境条件
An actual environmental well condition in the Middle East

Bottom hole pressure	31 MPa
Bottom hole temperature	104°C (220°F)
H ₂ S	1 mol% in gas (0.31 MPa)
CO ₂	3 mol% in gas (0.69 MPa)
Water	Only condensed water
Elemental sulfur	None

晒され続ける実際のプロダクションチュービングに使用された。当該井戸からの生産は15年続けられた後、ワークオーバーが実施されたがこれは材料の健全性とは無関係に実施されたものである。通常CRAはメンテナンスフリーを達成するように意図されており、結果としてこれらの製品が長時間腐食環境に晒されたものを分析する機会が得られることはほとんどない。本研究では実環境において長時間使用されたこのUNS N08535鋼管の機械的特性を調査し、新品のそれと比較するとともに、実際の井戸環境において長時間晒された当該鋼管の内表面に形成された耐食性皮膜を調査し、実験室での腐食試験により形成されたものと比較した。

2. 実験方法

実環境において使用されたUNS N08535鋼管に対して、機械的特性、金属組織、表面の腐食状態、鋼管内表面の不働態皮膜について調査を行った。評価は実生産環境に晒された鋼管と、同タイミングで製造されたものの、使用されずに保管されていた鋼管とを比較する形で実施した。試験片は鋼管の長手方向を含むように切断され、断面観察向け試験片はSiCによる機械研磨の後、アルミナ粉による鏡面

研磨を実施した。ASTM E407 に指定された腐食液を用いて組織を現出させたのち、光学顕微鏡により 100 倍、および 400 倍での観察を実施した。

引張試験は API 5CRA 1st edition (ISO 13680 3rd edition) に規定された条件で実施した。高温試験は ASTM E21-09 に準拠して実施し、50, 100, 150, 200℃の各温度で実施した。実環境使用鋼管、未使用鋼管のそれぞれの靱性はシャルピー衝撃試験により評価した。その際、鋼管の肉厚(約 9mm)の制限からサブサイズ試験片(10mm×5mm)を用いて実施した。なお試験片の採取方向は鋼管の円周方向と平行な方向とし、ノッチは管厚面に加工した。

材料の耐食性は低ひずみ速度試験 (Slow Strain Rate Test: 以下 SSRT と称する) を NACE TM0198-2011⁹⁾ に準拠して実施し、鋼管の応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking: SCC) 感受性を評価した。SSRT 試験では単軸引張型の試験片を採用した。試験片サイズは直径 3.81mm, 評点間距離 25.4mm とした。評価環境は重量で 25%の NaCl と 0.5%の CH₃COOH を添加した溶液をオートクレーブに移送し、149℃において 0.7MPa の H₂S を封入したものである。なおひずみ速度は $4 \times 10^{-6} s^{-1}$ とした。実環境使用鋼管、未使用鋼管のどちらも不活性環境および腐食環境の両方において評価を実施した。試験結果は断面減少率、破断時間の項目に関して腐食環境下での結果を不活性環境下でのそれと比較することにより評価した。未使用鋼管からは 3 つの試験片を評価し、実環境使用鋼管については元の鋼管の先端部 (B-1)、中央部 (B-2)、後端部 (B-3) についてそれぞれ評価を実施した。

未使用鋼管、実環境使用鋼管のそれぞれに対し、鋼管の表面に形成された表面皮膜の性質を調査するため、オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy: 以下 AES と称する) による分析を実施した。試験片は脱イオン水中で洗浄の後、アセトンにより脱脂した。AES は、ビーム電圧 10kV で直径約 10nm の領域に対して実施し、表面を Ar⁺ イオン照射によりスパッタしながら分析を実施することで、深さ方向への元素濃度プロファイルを取得した。なおスパッタ速度は SiO₂ 換算比で 0.9nm/分とした。

3. 結果と考察

3.1 表面外観

図 2 (a), (b) に未使用鋼管、実環境使用鋼管の鋼管外面側を、(c), (d) に切断後の内表面側の外観をそれぞれ示す。表面疵はほぼ見当たらず、明らかな腐食の痕跡や亀裂の存在も確認されなかった。未使用鋼管の光沢のある表面状態に比べ、実環境使用鋼管の内表面はいくらかくすんでいた。この表面状態の差は表面皮膜の構造の差に起因すると考えられた。外表面に関しては両者の間で大きな外見の差は見られなかった。それゆえ、生産流体が表面皮膜の構造に影響し、内表面の色の差の原因になったと考えられる。

3.2 金属組織と機械的性質

図 3 (a), (b) に未使用鋼管と実環境使用鋼管の鋼管外面近傍と内表面近傍の鋼管長手方向の断面金属組織をそれぞれ示す。これらの金属組織は冷間加工されたオーステナイト合金に典型的なものであり、冷間加工により導入され

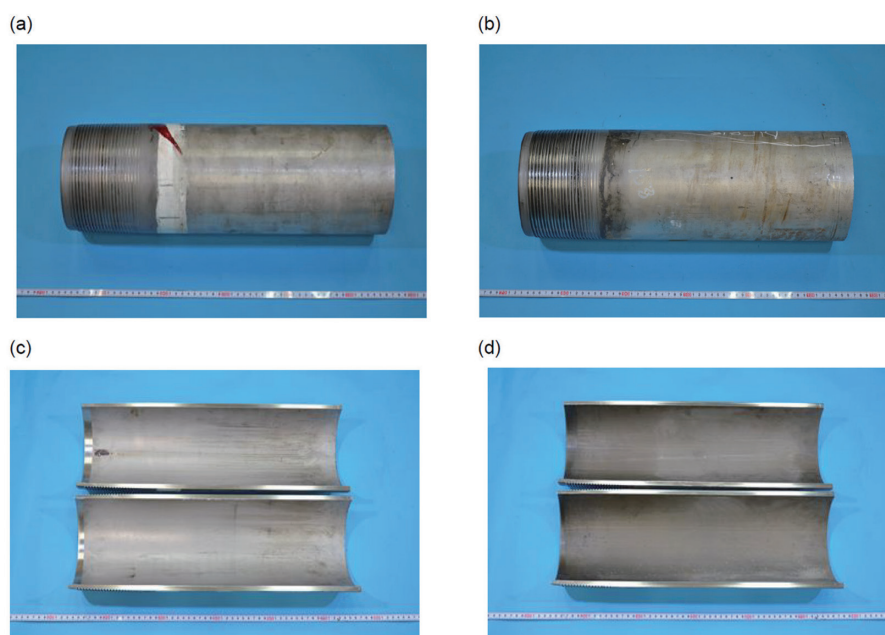


図 2 鋼管の外観写真；(a) 未使用鋼管外観、(b) 実環境使用鋼管外観、(c) 未使用鋼管内表面外観、(d) 実環境使用鋼管内表面外観

Appearances of the pipes; (a) outer surface of unused pipe, (b) outer surface of field-experienced pipe, (c) inner surface of unused pipe, and (d) inner surface of field-experienced pipe

たひずみがはっきりと観察される。すべての鋼管で粒径は均一であり、析出物や金属間化合物の存在は粒内、粒界上のいずれにも観察されなかった。未使用鋼管、実環境使用鋼管に対して常温および高温での引張試験を実施した結果を図4(a), (b)にそれぞれ示す。なお未使用鋼管についてはN数3で、実環境使用鋼管については井戸のTop部、

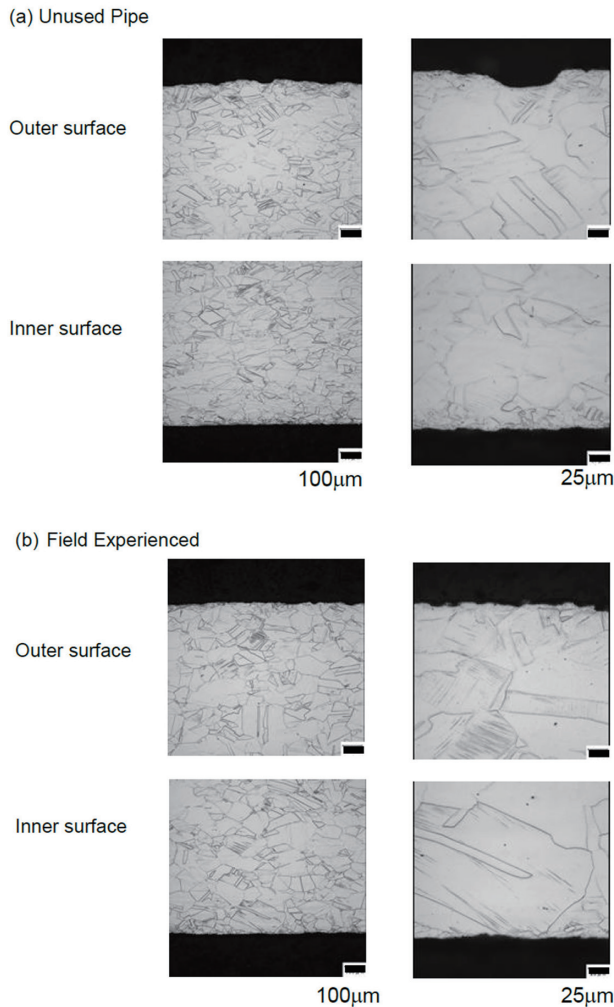


図3 (a) 未使用鋼管, (b) 実環境使用鋼管の内表面, 外表面マイクロ組織

Microstructure of pipes; (a) the unused pipe and (b) the field-experienced pipe

Middle部, Bottom部の各位置に対して試験を実施し, 図4中にその平均値, および最大, 最小を併せて示す。図4(b)に示す実環境使用鋼管の結果では25°Cにおいて758MPaの最低降伏応力を達成しており, 未使用鋼管と同じであった。未使用鋼管と実環境使用鋼管についてシャルピー衝撃試験を実施した結果を図5に示す。衝撃値には実環境使用鋼管と未使用鋼管で大きな違いは見られず, 環境下での時効効果は確認されなかった。

未使用鋼管と比較して, 15年の井戸環境への暴露が機械的特性へ与える影響は見られず, 時効効果は確認されなかった。これはCRA材としてのUNS N08535の長期間使用時の性能の安定性を示すものである。

3.3 耐応力腐食割れ性

実環境使用鋼管と未使用鋼管の両方についてSCC感受性に関するSSRTによる調査を実施した。表2に未使用鋼管について井戸環境を模擬した腐食環境下での破断時間と断面減少率を不活性環境下でのそれと比較した結果を示

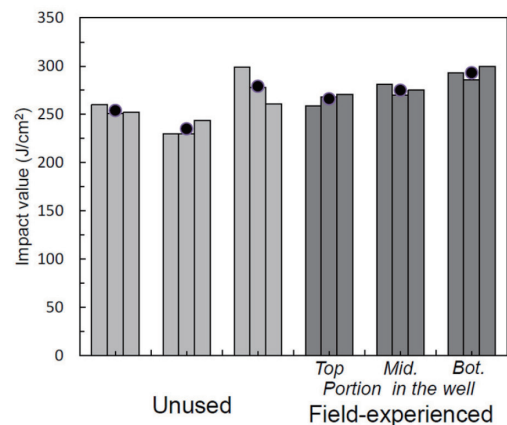


図5 未使用鋼管, 実環境使用鋼管の-10°Cにおけるシャルピー衝撃吸収値 (棒グラフは個々値を, ●は平均値を示す)

Impact values of the pipes evaluated by Charpy impact test at -10°C (individual values and the averaged value are indicated by bars and dots, respectively)

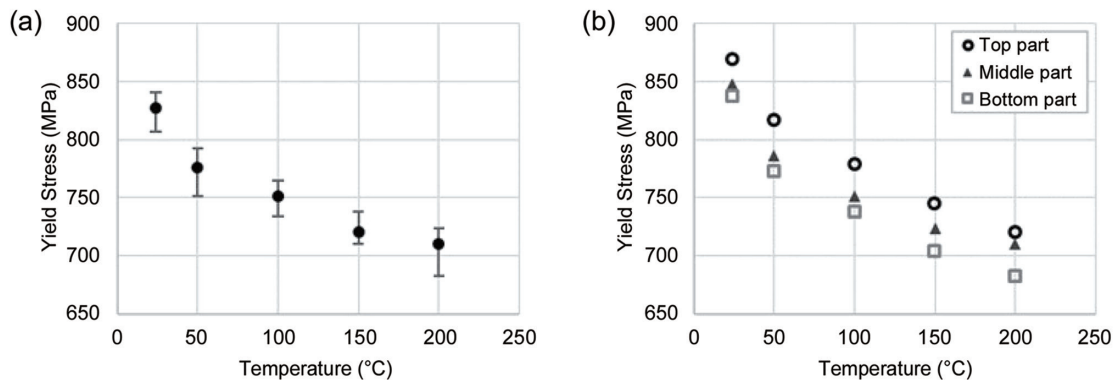


図4 (a) 未使用鋼管, (b) 実環境使用鋼管の降伏応力の温度依存性

Yield stress of the pipes at room and elevated temperatures; (a) the unused pipe and (b) the field-experienced pipe

す。すべての試験片で所定のしきい値を上回っており、十分な耐 SCC 性を示すことが確認された。表 3 に実環境使用鋼管の SSRT 結果を示す。井戸の Top 部, Middle 部, Bottom 部から採取された試験片に対する SSRT 結果では、破断時間比, 断面減少比はすべて 0.90 を超えており、十分な耐 SCC 性を示すことが確認された。以上の結果から実環境使用鋼管の耐食性は未使用鋼管のそれと差がないと言える。

表 2 未使用鋼管の腐食環境下での SSRT 結果
SSRT results of the unused pipe under sour condition

Item	Environment	TTF (hours)	RA (%)	TTF ratio	RA ratio	Remark
A-1	Inert	7.96	77.55	-	-	-
	Hostile	8.09	72.86	1.02	0.94	No SCC
A-2	Inert	7.53	71.91	-	-	-
	Hostile	7.64	71.63	1.01	1.00	No SCC
A-3	Inert	7.88	77.55	-	-	-
	Hostile	8.02	70.51	1.02	0.91	No SCC
Criteria	-	Min. 6	Min. 25	Min. 0.80	Min. 0.80	No SCC

表 3 実環境使用鋼管の腐食環境下での SSRT 結果
SSRT results of the field-experienced pipe under sour condition

Item	Environment	TTF (hours)	RA (%)	TTF ratio	RA ratio	Remark
B-1	Inert	8.46	77.80	-	-	-
	Hostile	8.62	72.73	1.02	0.93	No SCC
B-2	Inert	9.56	81.21	-	-	-
	Hostile	9.55	75.91	1.00	0.93	No SCC
B-3	Inert	9.76	79.36	-	-	-
	Hostile	9.60	71.35	0.98	0.90	No SCC
Criteria	-	Min. 6	Min. 25	Min. 0.80	Min. 0.80	No SCC

3.4 長時間暴露後の表面分析結果

CRA の耐食性は環境中で表面皮膜を形成し、アノード溶解を抑制する合金元素によって実現される。図 6 に未使用鋼管, 実環境使用鋼管の内表面の外観, および AES 分析対象箇所 SEM 像を示す。図 7 に未使用鋼管の内表面に対して AES により得られたプロファイルを示す。(a) には全元素の濃度プロファイル, (b) には酸素 (O) と炭素 (C) および硫黄 (S) の濃度を取り除き, 金属元素のみで規格化した濃度プロファイルを示す。全元素の濃度プロファイルからは, O の皮膜の最表面部への濃化が示唆される。O が濃化した層の厚さは大まかに 2-3nm で, 酸化層と考えられる。また C の濃化が見られるがこれは試料の汚染によるものと考えられる。金属元素のみを抽出した濃度プロファイルでは, 表面付近の Cr と Mo の濃化は O のピーク位置と対応しており, Cr, Mo 酸化物が形成されていると考えられる。未使用鋼管においても Cr は酸化物皮膜に濃化しているが, 硫化水素環境に晒されることで形成されると考えられる硫化物皮膜は存在しなかった。図 8 に実環境使用鋼管の内表面の AES プロファイルを示す。(a) に示す全元素の濃度プロファイルでは, S の濃度が表面において顕著に濃化し, その下に O の濃化が観察されている。S の濃化層の厚さは約 10nm であり, O が濃化した層は大まかに数 10nm の厚さであった。なお表面付近の C の濃化は未使用鋼管と同様に試料の汚染によるものと考えられる。(b) に C, O, S を除き, 金属元素のみを規格化した濃度プロファイルを示す。Ni, Mo, Cu のプロファイルは S が濃化した部分と一致し, Cr のそれは O と一致し, 硫化物皮膜の下に存在した。

AES に加え, 透過型電子顕微鏡と装置に備えつけられたエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: 以下 EDS と称する) による表面皮膜の断面観

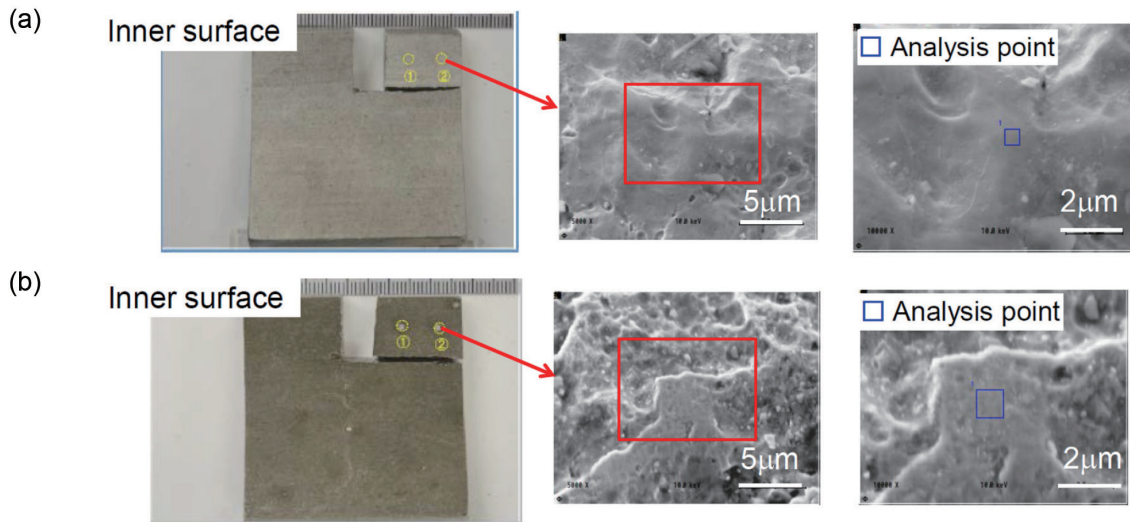


図 6 内表面の外観とオージェ電子分光による分析箇所の SEM 像; (a) 未使用鋼管, (b) 実環境使用鋼管
Appearance of inner surface, SEM images of the corresponding site, and analysis point of AES; (a) unused pipe and (b) field-experienced pipe

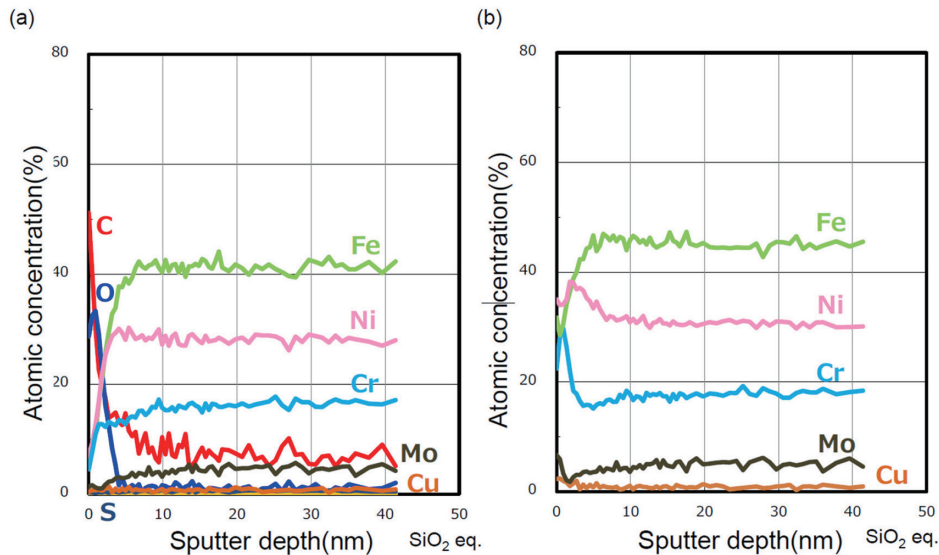


図7 オージェ電子分光による未使用鋼管内表面の断面組成プロファイル；(a) 全元素, (b) 金属元素のみを規格化
AES depth profile of inner surface of unused pipe; (a) profiles of all elements and (b) normalized profile for metallic elements after removing C, O, S

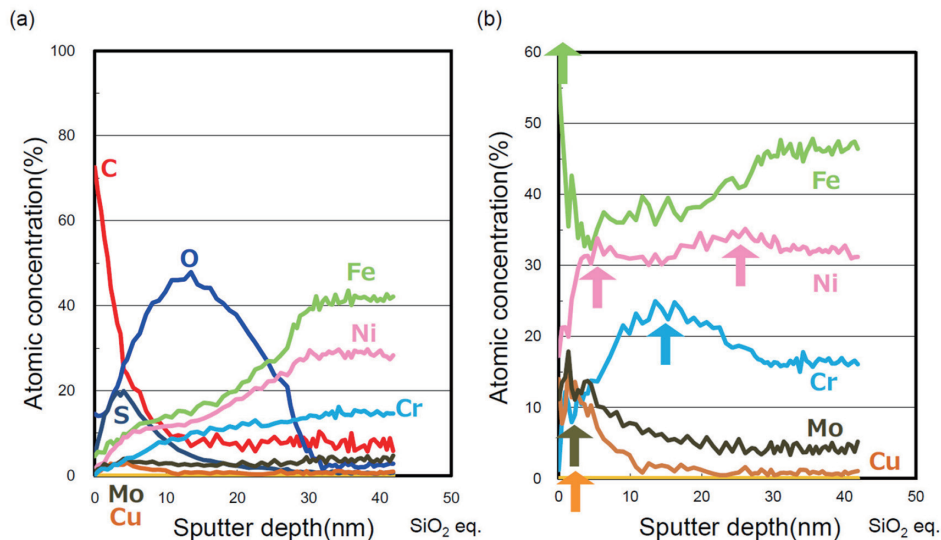


図8 オージェ電子分光による実環境使用鋼管内表面の断面組成プロファイル；(a) 全元素, (b) 金属元素のみを規格化
AES depth profile of inner surface of field-experienced pipe; (a) profiles of all elements and (b) normalized profile for metallic elements after removing C, O, S

察を実環境使用鋼管に対して実施した。図9に極表面の断面透過電子顕微鏡写真を示す。母材と埋め込みに使用した樹脂の間に表面皮膜が存在していることがわかる。表面層の厚さは数10nm程度と測定され、この値はAESで観察された厚さと一致した。この表面皮膜層に対して図9中に示す2点でEDSによる元素濃度測定を実施した。図10(a)に示す外表面側の層内の01点ではNi, MoとともにSの濃化が観察され、図10(b)に示す内側の層内の02点ではCr, O, Sが検出された。この結果はNiとS, CrとOが同じ位置で観察されたAESでの観察結果と良い一致を示した。以上の観察から、実環境使用鋼管の表面皮膜がNi硫化物とその下に形成されたCr酸化物からなることが、表

面皮膜の直接観察により明らかにされた。以下の考察では実環境にて形成される表面皮膜と実験室での再現試験環境で形成される皮膜とを比較した。以前の実験室レベルの研究では25%Cr-32%Ni-3%Moの149℃の硫化水素含有環境の表面皮膜は外層のNi硫化物とその内側のCr酸化物で構成されていた¹⁰⁾。一方、実井戸において腐食環境に長時間晒された後の皮膜構造もNi硫化物とCr酸化物からなることが本研究で示された。この表面皮膜の構造は実験室において小規模な試験片を用いた比較的短時間の腐食試験においてその試験片表面に生成したものと一致していた。これらの結果より、基礎研究から提唱されたNi基合金の硫化水素含有環境中での耐食性発揮機構が実際の硫化水素

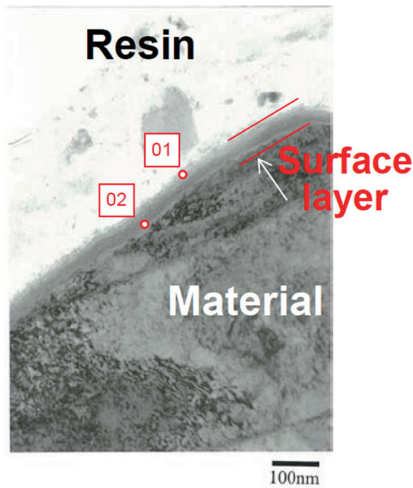


図9 実環境使用鋼管の内表面の断面透過型電子顕微鏡像
Transmission electron microscope image at the inner surface of field-experienced pipe

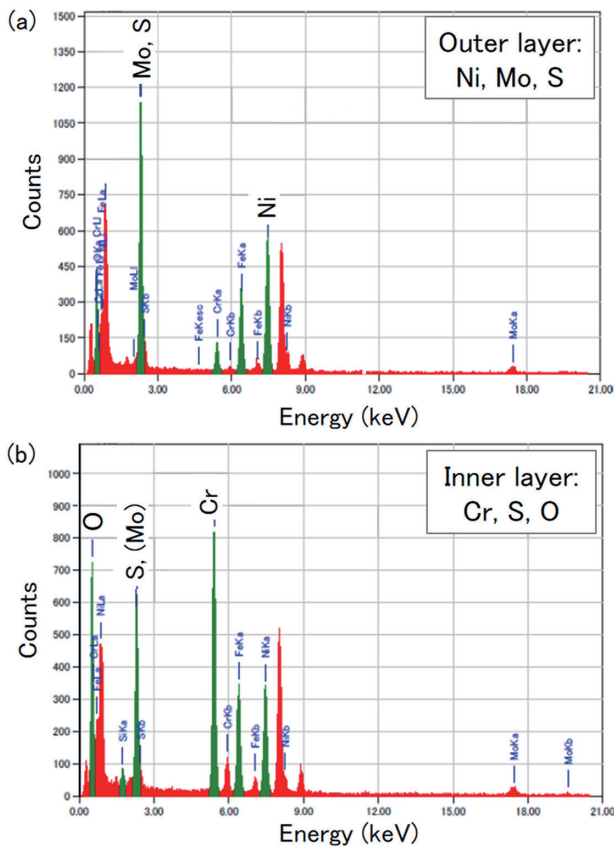


図10 エネルギー分散型X線分光法による組成分析結果；
(a) point 01, (b) point 02
Energy dispersive X-ray spectrum and identified elements;
(a) point 01 and (b) point 02

含有井戸環境でも有効であることが確認され、その機構に基づく環境毎の材料選定の有効性も併せて実証された。今後の研究課題として、今回とは異なる環境条件、特に温度、硫化水素分圧が表面皮膜の形成に与える影響を明らかにす

ることが必要である。

4. 結 論

- 実井戸環境への長時間の暴露によっても、耐食性合金 UNS N08535 の機械的特性と耐食性は変化しなかった。
- 実井戸環境への暴露後の表面皮膜の構造は Ni 硫化物と Cr 酸化物の2層構造からなっており、実験室レベルの試験片上に短時間の浸漬で形成された表面皮膜の構造と一致した。
- これらの結果より、実験室レベルの硫化水素含有腐食環境中での耐食性発揮機構の研究の有効性が示されるとともに、材料選定の妥当性が示された。

参照文献

- 1) Kolts, J.: Laboratory evaluation of corrosion resistant alloys for the oil and gas industries, Corrosion/86, Paper No.323, NACE, Houston, Texas, 1986
- 2) Chaung, H.E., Watkins, M., Vaughn, G.A.: Stress-corrosion cracking resistance of stainless alloys in sour environments, Corrosion/85, Paper No. 227, NACE, Houston, Texas, 1985
- 3) Rhodes, P.R.: Stress cracking risk in corrosive oil and gas wells, Corrosion/86, Paper No. 322, NACE, Houston, Texas, 1986
- 4) Ikeda, A., Igarashi, M., Ueda, M., Okada, Y., Tsuge, H.: Corrosion. 45, 838 (1989)
- 5) Ueda, M., Kudo, T.: Evaluation of SCC Resistance of CRAs in Sour Service, Corrosion/91, Paper No. 2, NACE, Houston, Texas, 1991
- 6) Ueda, M., Amaya, H., Okamoto, H.: Economical Nickel Base Alloy for Sour Environment at Elevated Temperature, Corrosion/97, Paper No. 25, NACE, Houston, Texas, 1997
- 7) ISO 13680:2010, Petroleum and natural gas industries–Corrosion-resistant alloy seamless tubes for use as casing, tubing and coupling stock–Technical delivery conditions
- 8) Ueda, M., Takabe, H.: Localized Corrosion Resistance of Ni Base Alloy in Sour Environments, 10th Middle East Corrosion Conf., held March 7-10 (Bahrain: NACE West Asian and African Region, Saudi Arabian Section, 2004)
- 9) NACE Standard TM0198-2011, Standard Test Method–Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys (CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service, NACE International, 2011
- 10) Sagara, M., Otome, Y., Amaya, H., Kimura, S., Igarashi, M., Ueda, M.: Development of High-strength Ni Alloy OCTG Material for Sour Environment, Corrosion/2011, Paper No. 11109, NACE, Houston, TX, 2011



富尾悠索 Yusaku TOMIO
関西技術研究部 鋼材研究室 主幹研究員
博士(工学)
和歌山県和歌山市湊1850 〒640-8555



相良雅之 Masayuki SAGARA
元 関西技術研究部 主幹研究員
現 日鉄ステンレス(株) 本社 商品開発部
博士(工学)



天谷 尚 Hisashi AMAYA
鋼管事業部 鋼管技術部 部長代理
関西技術研究部 主席研究員 兼務
博士(工学)



土井教史 Takashi DOI
先端技術研究所 解析科学研究部
材料構造解析研究室 主幹研究員
博士(工学)



上山正樹 Masaki UEYAMA
鋼管事業部 鋼管技術部 鋼管商品技術室
主幹



鈴木悠平 Yuhei SUZUKI
ニッポンスチール ヨーロッパ
ゼネラルマネージャー