

# 高強度・高耐食 Ni 基合金油井管の開発

Development of High Strength and Corrosion Resistant Ni Base Alloy O. C. T. G.

住友金属工業株式会社

## 1. はじめに

世界の1次エネルギーの70%を石油に依存している昨今、特に第2次石油危機以降、石油の安定供給のためには、腐食性ガスを含む苛酷な条件の高温・高深度油井や海底油井の開発が必要となってきた。この油井開発には従来の低合金鋼油井管と腐食防止薬剤（インヒビター）では対応できないため、高強度・高耐食の油井管とそれを継ぐねじ継手が必要不可欠であった。

住友金属工業（株）では、従来からのインヒビター使用を前提とした油井管開発の発想を転換し、メンテナンスフリーの地球にやさしい高強度・高耐食合金油井管の研究開発を世界に先駆けて進めてきた。まず、実験室的に硫化水素等の腐食性ガスを含む高温の油井環境での防食原理を発見し、使用環境温度別の Mo 含量を変化させた4種の Ni 基合金の成分設計を行った。次に、高深度の油井を開発するのに必須の高強度・高気密ねじ継手を開発した。そして、量産化技術を確立して高強度・高耐食 Ni 基合金油井管の開発に成功し、世界に供給している。

## 2. 研究開発の背景と目標

油井は通常、硫化水素、炭酸ガス、塩化物などの腐食性物質を含んでいる。これら油井には、従来は焼入れ・焼戻し型の炭素鋼や低合金鋼が主に用いられていたが、硫化水素による硫化物割れや炭酸ガスによる虫喰い状腐食を生じることから強度上限を設けたり、インヒビターを注入するなどの防食対策が施されてきた。ところが、第1次、第2次石油危機以降、エネルギーの安定供給の観点、さらに浅い油井及び腐食性の激しくない油井が枯渇してきたことから、①高温（150～200℃）の8000mを越える高深度油井の開発、②インヒビターの注入が極めて高価となる海底油井の開発などのより苛酷な油井開発が必要となってきた。このような経済および社会的背景を踏まえて、以下の条件を満足する新しい油井管の研究開発を行った。

### （1）高強度・高耐食 Ni 基合金の開発

硫化水素を含む高温の油井環境でインヒビターを使用しなくても、①インヒビター処理の限界温度である150℃以上で十分な耐食性を有する合金。②低合金鋼の限界強度である90 ksi（63.3 kgf/mm<sup>2</sup>）を越える110 ksi グレード（77.3 kgf/mm<sup>2</sup>）以上の高強度合金。

## (2) 高強度・高気密ねじ継手の開発

油井管と同等以上の継手強度および内圧に対する気密性を有するねじ継手の開発。

## (3) 無欠陥量産化技術の開発

熱間加工性および潤滑性が低合金鋼に比べて著しく劣る Ni 基合金における、①無欠陥熱間加工技術の開発。②冷間引抜き加工技術の開発。

# 3. 研究開発の経緯

当社では、1978年に Ni 基合金の腐食現象の解明より研究開発を開始した。1985年には、高強度・高耐食合金の合金開発、高強度・高気密ねじ継手開発、量産化技術の確立に成功した。本技術開発は単一の技術によるものではなく、総合的なもので、特に Ni 基合金は大手石油会社（ユーザー）にとって新しい材料であったため、耐食性評価法の提案、適用限界の解明など最適利用法の確立を研究開発と併せておこないながら、ユーザーの啓蒙、指導を行ってきたのが大きな特徴である。第2次石油ショックに続く、イラン・イラク戦争勃発により欧米を中心に自国での石油生産の気運が一層高まった。そして、開発した高強度・高耐食 Ni 基合金油井管は、1985年頃より本格的に使用されるようになり、最近では全世界に年間約3000トン（世界の使用量の約7割のシェア）を出荷している。

# 4. 研究開発の内容と特徴

## (1) 高強度・高耐食 Ni 基合金の開発

高温の硫化水素、炭酸ガスを含む苛酷な湿潤油井環境における既存鋼の腐食挙動を検討し、Ni 基合金が、最も経済的で高耐食・高強度が得やすいことを明らかにした。さらに、Ni 基合金のこの環境での腐食促進因子は、酸化水素、温度および塩素イオンであること、主な腐食現象は高温で生じる減肉腐食、応力腐食割れおよび常温で生じる水素脆化であることを解明した。

そこで、高温の硫化水素含有環境における Ni 基合金の耐食合金設計を、①減肉腐食、②応力腐食割れ、③水素脆化を考慮して実施した。

① 減肉腐食防止：Ni-Cr-Mo-Fe4 元系を基本成分とする Ni 基合金の高温の硫化水素＋塩素

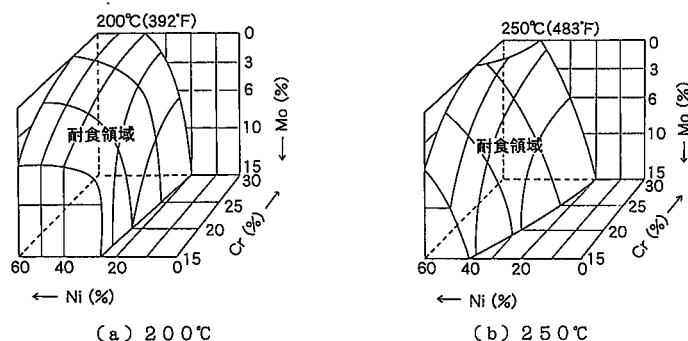


図1 油井環境における Ni 基合金の耐食性良好成分範囲

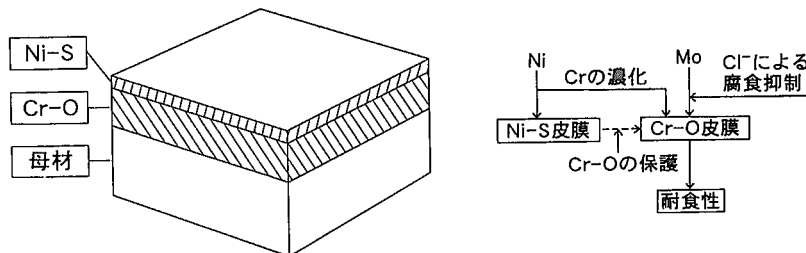


図2 油井環境での耐食皮膜構造と合金元素の役割

イオン含有環境での減肉腐食に及ぼす成分元素の影響を図1に示すが、減肉腐食を防止するには Cr、Ni、Mo の合金成分量の限定が必要である。この合金成分による防食機構を腐食によって材料表面に生じた皮膜の解析と熱力学的な腐食生成物の安定性に基づき検討した。そして、図2に示すように特に、外層が Ni-S、内層が Cr-O の組成をもつ皮膜構造の実現が硫化水素環境で高耐食性を確保できるという防食原理を発見した。すなわち、基本的には Cr-O 皮膜によって減肉腐食は抑制され、Ni が内層の Cr 濃化を促進すると共に外層の Ni-S 皮膜が内層の Cr-O 皮膜を保護する役割を担っている。Mo は塩素イオンによる Cr 皮膜の破壊を抑制している。合金成分としては、Cr $\geq$ 20%、Ni $\geq$ 30% を含有する合金が耐食合金で、さらに性能を上げるには Cr、Mo の含有量の増加が必須であることを明らかにした。

② 応力腐食割れ防止：合金開発を迅速に進めるために低歪速度法を用いた加速試験法を確立した。

すなわち、硫化水素環境での応力腐食割れ感受性が  $4 \times 10^{-6} \text{ (s}^{-1}\text{)}$  の歪速度で極大になることを見だし、この歪速度で評価すれば10カ月の長時間テストと相対的に同じ耐食性の傾向が得られる。

そして、この新加速試験法を用いて種々の Ni 基合金の耐応力腐食割れ性を検討したところ、図3に示すように Cr、Ni を必要以上 (Cr $\geq$ 20%、Ni $\geq$ 30%) 含んだ Ni 基合金においては、Mo 含量を増加させることで応力腐食割れ発生限界温度を上昇できることを見出した。

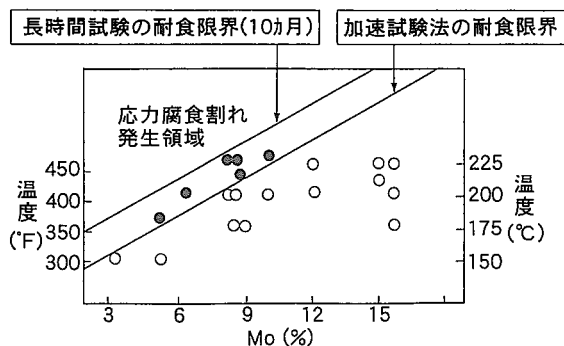


図3 応力腐食割れに及ぼす Mo 含有量の影響と耐食限界

③ 水素脆化割れ防止：Ni 基合金では長時間使用による材質の変化、特に格子の規則化によって水素脆化感受性が高くなる。規則化に伴うすべり転位構造の詳細な解析の結果、合金中の Ni 含有量が 60% を越えると積層欠陥、並びに規則化後の逆位相境界エネルギーが低下し、このため特定の界面への歪み集積が著しくなり水素脆化割れを促進することが明かとなった。水素脆化の防止には Ni 含有量を 60% 以下に抑制することが必須である。

④ 量産性を考慮した脆化相析出防止：以上の成分設計に加えて大量生産時の生産性を考慮すると、製造工程で  $\sigma\cdot\mu$  相等の脆化相が析出しない熱間加工性の良好な成分範囲を決定する必要がある。Ni-Cr-Fe4 元系合金においてオーステナイト単相となる成分量領域を実験的に決定した。耐食性を向上させる元素 Cr、Mo は脆化相析出を促進するため、耐食性を確保しかつ製造の容易な成分系として、Cr、Mo の添加限界を 25%Cr 系では 8%Mo、20%Cr 系では 16%Mo であると決定した。

⑤ 高強度・高延性化技術：Ni 基合金において従来の低合金鋼の限度強度 90 ksi を越える 110ksi グレード以上の高強度を得るためには冷間加工による強度上昇が必要である。この場合材料の信頼性向上の観点から同一強度でも延性に富む成分系の選定あるいは加工法の採用が望ましい。そこで図 4 に示す均一超微細粒化プロセス（MISC プロセス）を開発し、従来プロセスでは困難であった平均結晶粒径  $20\mu\text{m}$  以下を実現して、同一成分合金をより高強度・高延性化可能であることを明らかにした（図 5）。

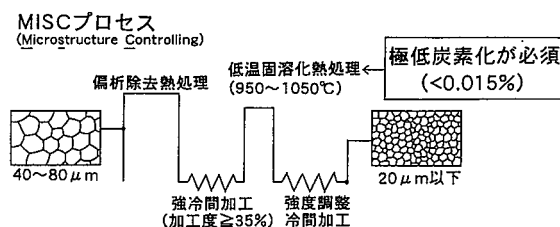


図 4 超微細粒化プロセスの概略

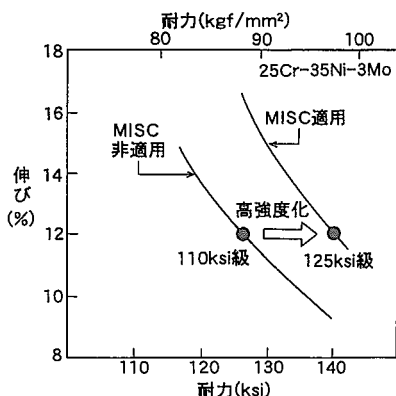


図 5 MISC プロセス適用による高強度・高延性化

以上のように Ni 基合金にとって新しい腐食環境である硫化水素環境での腐食現象を解析した結果、①減肉腐食、②応力腐食割れ、③水素脆化割れの防止に必要な成分設計と、量産時の生産性の観点から、④脆化相析出防止、⑤均一超微細粒化プロセスの適用を考慮した最終的な合金開発を実施した。これらの結果を図 6 にまとめて示す。開発合金は Mo 含有量を変化させた 4 種のシリーズ合金で、実油井の最高温度である  $450^{\circ}\text{F}$  まであらゆる油井環境に対応できる（表 1）。

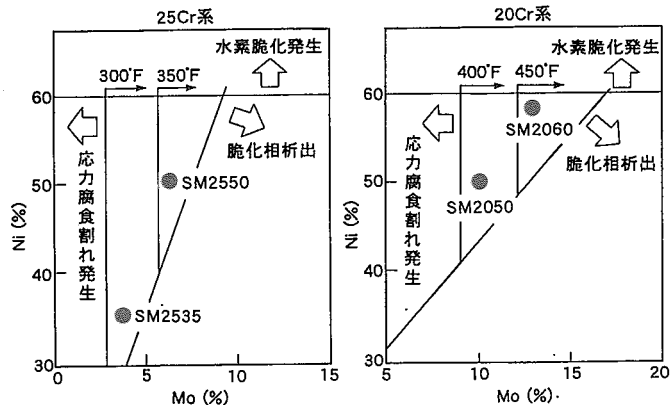


図6 合金設計による最適成分系の選択と開発合金

表1 開発合金と適用限度温度

| 開発材料名   | ASTM UNS No. | Cr | Ni | Mo   | 強度グレード (ksi) | 適用限界温度 |
|---------|--------------|----|----|------|--------------|--------|
| SM 2535 | NO 8535      | 25 | 35 | 3.5  | 110,125      | 300°F  |
| SM 2550 | NO 6975      | 25 | 50 | 6    | 110,125,140  | 350°F  |
| SM 2050 | NO 6250      | 20 | 50 | 10   | 110,125,140  | 400°F  |
| SM 2060 | NO 6060      | 20 | 58 | 12.5 | 110,125,140  | 450°F  |

## (2) 高強度・高気密ねじ継手の開発

Ni 基合金を高深度油井に適用する場合、①石油・天然ガスの圧力に耐える高気密性と、②8000m にも及ぶチュービングの自重に耐える高引張強度、を兼ね備えたねじ継手の開発が不可欠であった。

① 高気密性の確保：油井管は油井への挿入・引き上げが繰り返されるため、ねじ継手は繰り返し使用に対して気密性を保持する必要がある。しかし、Ni 基合金は金属接触部で焼付きが生じ易く、新たな表面処理法の適用が必須となった。種々の表面処理法について検討した結果、Cu めっき法の適用により最も良好な耐焼付き性能が得られることが判明し、高気密性の確保が可能となった。現在では、Ni 基合金油井管のねじ継手の全てに Cu めっきが適用されている。

② 高引張強度の実現：高深度油井においては図7に示すようにチュービングに過大な引張荷重が作用すると、縮径が生じ、ねじからすっぽ抜けるジャン

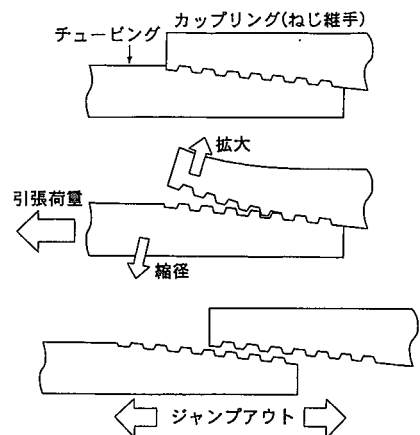


図7 ねじ継手におけるジャンプアウト発生機構

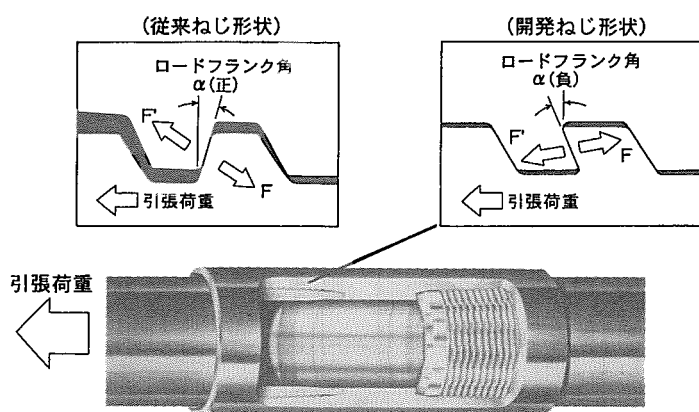


図8 負のロードフランク角を特徴とする新しいねじ継手

ブアウトが発生する場合がある。このジャンプアウト機構を明らかにするため大変形の接触問題を解析できる新しい弾塑性有限要素法を開発し、ロードフランク角が負のねじ形状（図8）とすることによってジャンプアウトを防止できることを見いだした。

上記の① Cu めっき法の適用、②負ロードフランク角のねじ形状により、高深度油井管に必要な高気密性と高引張強度を兼ね備えたねじ継手を実現した。

### （3） 無欠陥量産化技術の開発

開発した Ni 基合金油井管は、まず電気炉・VOD 炉にて溶解・精練される。その後分塊圧延によりビレットとし、誘導加熱炉にて加熱後、熱間押し出しにより素管を作製する。得られた素管はショットブラスト、酸洗工程を経て冷間引き抜きにより所定の強度を有する製品管となる。チュービングおよびカップリングには負のロードフランク角を有するねじが切られて、最終的に油井管となる。

製造プロセスにおける最大の課題は、①変形抵抗の高い Ni 基合金に対する無欠陥熱間加工技術の開発と、②難潤滑性である Ni 基合金の高加工度冷間引き抜き加工技術の開発であった。

① 無欠陥熱間加工技術：Ni 基合金の変形能が極めて限られた温度範囲・変形条件にて良好であることから、誘導加熱炉の温度制御技術、並びに熱間押し出しプレス of 2 段速度制御技術を開発して製管疵を防止し、大幅な製管歩留向上を達成した。

② 冷間引き抜き加工技術：所定の高強度 110 ksi 以上と高延性を兼ね備えた信頼性の高い油井管とするためには高冷間加工を実現して、超微細粒化を図る必要があった。Ni 基合金は化成潤滑処理が困難なため工具と焼付き易く、従来ステンレス鋼に用いられていた潤滑油では高冷間加工度の実現は不可能であった。そこで図 9 に示す（a）固体潤滑剤としてポリエチレン微粉末を添加した新複合潤滑剤を開発し、（b）鋼鉄粒ショットブラストにより表面に残存した鉄の犠牲溶解作用を利用した硫酸塩薄膜を付着させて潤滑剤の親和性を増加させ、さらに（c）工具表面にコーティングした VC の剝離防止のためにコーティング層と母材との硬度差を緩和できるような硬度を傾斜化させた浸炭層を形成する冷間引き抜きトライボロジー技術の

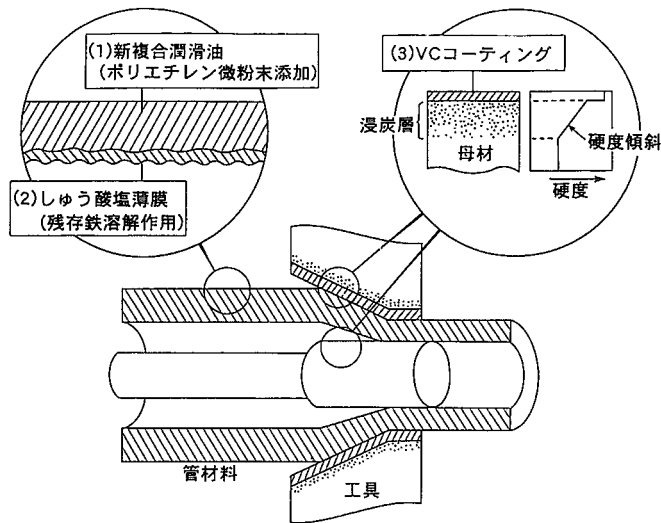


図9 冷間引き抜きトライボロジー技術の概略

開発により、高冷間引き抜き加工による超微細粒化プロセスを確立し、所定の高強度 110ksi 以上を安定して達成できるようになった。

## 5. 研究開発の成果

開発された 4 種の Ni 基合金油井管は、第 2 次石油危機及びイラン・イラク戦争に端を発した苛酷油井の開発気運の高まりと共に 1985 年以降着実に使用量が増加しており、昨年度の販売実績は約 3000 トン（約 70 億円）で全世界の約 70% のシェアに達した。さらにパッケージ販売その他によって一般油井管・ラインパイプの拡販（約 600 億円）にも寄与している。

苛酷環境下での石油・天然ガスの生産を可能とし、エネルギーの安定供給に寄与すると共にインヒビターによる防食処理不要のため環境汚染ゼロで地球にやさしい油井開発を可能にした。さらに本開発合金を用いて海底油井の開発費用を試算すると、防食処理等の維持費が不要となり、1 油井あたり 8 億 4 千万円、これまでに総計 1680 億円のコスト低減が図られたことになる。さらにメンテナンスフリーの利点を生かし、技術者不足の開発途上国においても油井開発に大きく貢献している。

## 6. 対外発表・特許等

関連特許は国内 112 件出願して、現在までで 38 件登録済みである。海外においても 5 カ国で 47 件出願し、33 件を既に登録している。

発表論文は国内外で 61 件を数え、講演数も 69 件に達している。さらに金属学会技術開発賞 (1992)、ASME Best Paper Award (1987)、科学技術庁注目発明賞など計 8 件の表彰を受けている。

## 7. あとがき

本技術開発は利用技術まで含めた総合的なもので、世界で初めて Ni 基合金油井管の大量生産に成功すると共に高耐食・高強度 Ni 基合金油井管を世界に定着させ、油井開発に新しい分野を築いた。本技術は世界をリードするもので、その果たした学術的、工学的、経済的貢献は多大なものであると確信している。