

高耐食耐サワー13%Cr油井用鋼管の開発

Development of Sour Resistant 13%Cr Oil Country Tubular Goods with Improved CO₂-Corrosion Resistance

朝 日 均⁽¹⁾ 原 卓 也⁽²⁾ 川 上 哲⁽³⁾ 杉 山 昌 章⁽⁴⁾
Hitoshi ASAHI Takuya HARA Akira KAWAKAMI Masaaki SUGIYAMA

高 橋 明 彦⁽⁵⁾ 坂 本 俊 治⁽⁶⁾ 佐 藤 直 治⁽⁶⁾ 重 里 元 一⁽⁷⁾
Akihiko TAKAHASHI Shunji SAKAMOTO Naoharu SATO Genichi SHIGESATO

抄 録

一般に使用されているAPI規格13%Cr油井用鋼管より大幅に優れた耐CO₂腐食性、耐サワー特性を有する13%Cr油井用鋼管の材料設計指針を確立し、その特性を明確にした。Cu、Ni複合添加によりフェライト相を生成させることなく耐CO₂腐食性の向上が可能となる。Cu、Ni複合添加による耐食性向上機構は、腐食皮膜が非晶質になり、更に腐食皮膜下にCu層が形成されることと推定される。また、Mo添加、特に1.5%以上の添加により耐サワー特性は向上する。これらの基礎検討に基づき開発された低C-13%Cr-Cu-Ni-Mo鋼は、耐CO₂腐食性と耐サワー特性に優れた高強度・高靱性鋼であり、二相ステンレス鋼の適用が検討される厳しい環境の多くに使用可能である。

Abstract

A material design concept for 13%Cr oil country tubular goods (OCTG) was established and its properties were made clear, which has a sharply improved CO₂-corrosion resistance and a sour resistance compared with those of 13%Cr OCTG of API specifications being generally used. It has been made possible to improve the CO₂-corrosion resistance without generating any ferrite phase by adding Cu and Ni in combination. The mechanism of improving in the CO₂-corrosion resistance by adding Cu and Ni in combination is presumed to be because that the corrosion film is made amorphous and that a Cu layer is formed under the corrosion film. Further, the sour resistance is improved by adding Mo, especially adding more than 1.5% of Mo in weight. The low carbon-13%Cr-Cu-Ni-Mo steel developed on the basis of these basic studies is a high strength steel with good low temperature toughness being superior in the CO₂-corrosion resistance and the sour resistance, which can be applied to many cases of such severe environments as the duplex stainless steel is to be applied.

1. 緒 言

マルテンサイト系13%Crステンレス油井用鋼管は、米国石油協会(API)規格に採用されている耐食油井用鋼管であり、通常はSUS420鋼(0.2%C-13%Cr)で製造される。CO₂を含有する環境において良好な耐食性を有し、しかも価格が安いいため適用が増加している¹⁾。13%Cr油井用鋼管を使用することで、油・ガスの生産コストがトータルとして低減できることが明らかにされ²⁾、更に適用例が増すと予測されている。また、マルテンサイト系であるため高強度化が容易であることも大きな特長である。耐食性が更に優れた油井用鋼管は二相ステンレス鋼(22, 25%Cr)であるが、合金コストだけでなく

高強度化のために冷間加工が不可欠となることもあり高価である。従って、API規格13%Cr油井用鋼管より更に耐食性に優れた高Crマルテンサイト系ステンレス油井用鋼管が要望されている。このような油井用鋼管の使用が期待される代表的な環境条件を表1に示す。要求される主要な特性は、(1)より厳しい湿潤CO₂環境(高温、高

表 1 高耐食耐サワー13%Cr油井用鋼管が適用される典型的な環境

Well type	Water type	Cl ⁻ (ppm)	CO ₂ (MPa)	H ₂ S (MPa)	pH	Bottle hole temperature (°C)
Oil	Formation	70 000	2	0.002	4.5	160
Gas	Condensed	0	2	0.002	3.3	160

⁽¹⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部
主任研究員 工博

⁽²⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部 主任研究員

⁽³⁾ 光製鐵所 生産管理部 掛長 (元 八幡技術研究部)

⁽⁴⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 解析科学研究部
主任研究員 工博

⁽⁵⁾ 技術開発本部 八幡技術研究部 主任研究員

⁽⁶⁾ 八幡製鐵所 シームレス鋼管工場

⁽⁷⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 解析科学研究部 研究員

CO₂分圧、高Cl⁻)での耐食性、(2)硫化水素含有環境での割れ抵抗性、(3)高強度、(4)良好な低温靱性である。

本報告では、従来報告されている高機能13%Cr油井鋼管用鋼³⁻⁶⁾より更に耐食性に優れ、前記の特性を満足する材料の設計指針を述べる。次に、この開発鋼の特性をAPI-13%Cr鋼と比較しながら紹介する。

2. 耐CO₂腐食特性の向上

2.1 耐CO₂腐食特性に及ぼす合金元素の影響

図1、2は各々120℃、180℃での腐食速度(溶液は人工海水(SOW)、CO₂分圧は4 MPa)に及ぼす合金元素の影響を示す。SUS420鋼からC量を低減すると、図1に示すように腐食速度は小さくなる。C量が低下すると炭化物が減少し化合物として存在するCr量が減少する結果、耐食性に寄与する固溶Cr量が増える。更に炭化物はカソードサイトとして働き腐食を加速するので、炭化物減少は腐食を抑制する。主要元素の影響については、図2に示すように、Cr、Mo、Cuが耐食性を向上させる。このような腐食試験の結果を解析すると、図3に示すようにCu含有鋼の耐食性が極めて優れていることが明らかである。Cr量を増すと耐食性は向上するが、結果として金属組織にフェライトが生成するようになり、マルテンサイト組織を前提とする材料においては添加量に限度がある。図3においてCr+1.6Moが14%のCu添加材はマルテンサイト組織にすることが可能であるが、同等の腐食速度であるCr+1.6Moが20%のCu無添加材ではフェライトが生成する。Cu添加による耐食性の向上は図4に示すように適当な量のCuとNiの複合添加により飛躍的に大きくなる。

Cu、Ni複合添加による耐食性の向上は、腐食皮膜が以下に述べるような特徴を有するためと推定できる。まず、Cuを含有しない場合の腐食皮膜は多結晶体であるが、Cu、Ni複合添加材では非晶質である⁷⁾。写真1はフィールドエミッション型透過電子顕微鏡(FE-TEM)による腐食皮膜断面の明視野像と電子線回折像であり、ハローな回折パターンは非晶質であることを示す。非晶質は結晶粒界などがない均質な構造であるために耐食性が優れていることが知られており⁸⁾、腐食皮膜が非晶質になることで耐食性が高まると理解

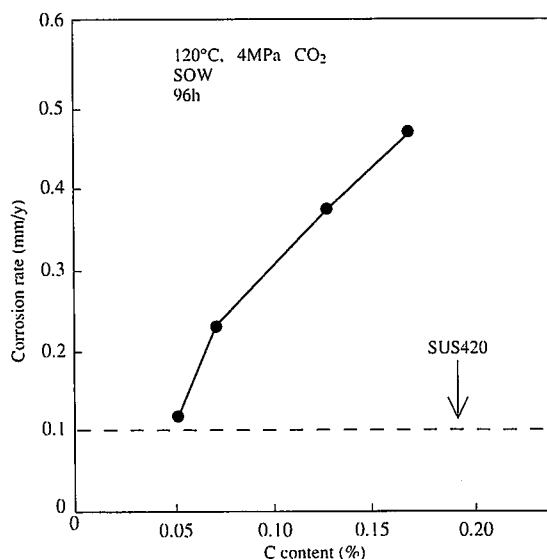


図1 腐食速度に及ぼすC量の影響
(13%Cr-0.12%N, SOW, 4 MPa CO₂, 120℃, 96h)

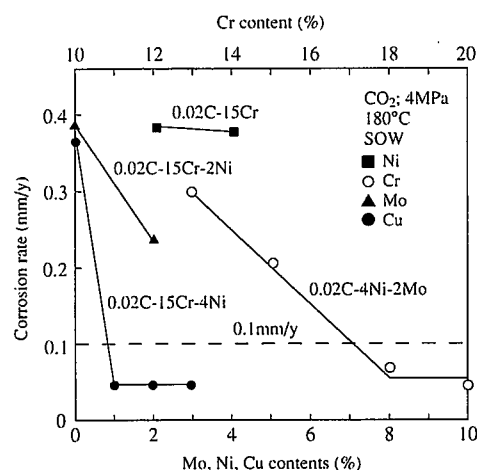


図2 腐食速度に及ぼすCr、Mo、Ni、Cu量の影響
(SOW, 4 MPa CO₂, 180℃, 96h)

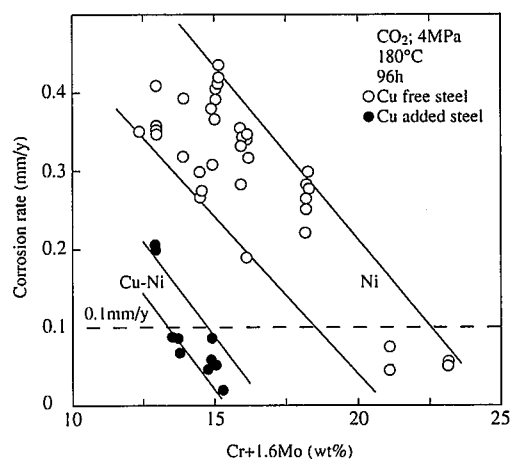


図3 腐食速度に及ぼすCu、Ni複合添加の効果
(SOW, 4 MPa CO₂, 180℃, 96h)

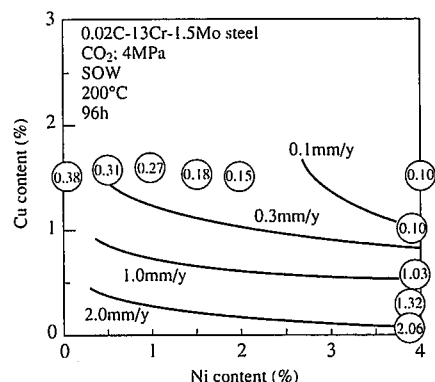


図4 腐食速度に及ぼすCu、Ni、量の影響
(SOW, 4 MPa CO₂, 180℃, 96h)

できる。図5はFE-TEMの電子線を1 nm径に絞って行ったEDX分析による腐食皮膜の断面方向の元素分布である。図から明らかなように、腐食皮膜直下にCu濃化層が存在する⁷⁾。Cuは腐食生成物の非晶質化を促進するか、あるいは、酸素が存在しない酸性環境では金属Cuは安定であるので、Cuそのものが耐食性を向上させるか、いずれかの機構で耐食性向上に寄与すると考えられる。

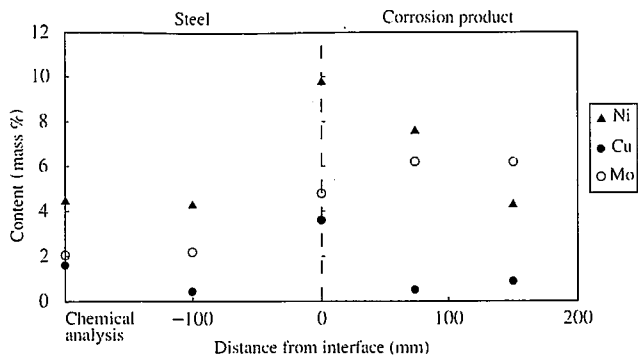
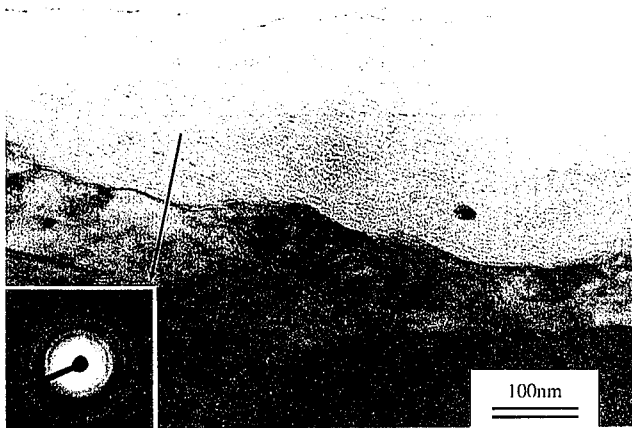


図5 腐食皮膜断面方向の元素分布(TEM-EDX法)

写真1 Cu, Ni複合添加材の腐食皮膜の断面透過電子顕微鏡写真
明視野像と電子線回折像

2.2 サワー環境での割れ発生の抑制

図6は硫化水素分圧と温度が変化した環境での13%Cr鋼の割れ発生の有無を検討した例であり、常温付近での割れ感受性が最も高いことが明らかである。この常温付近での割れは水素脆化型で起こる、いわゆる硫化物応力割れ(SSC)である。図7は耐SSC特性に及ぼすMo量の影響を地層水(Cl⁻含有)と凝縮水(Cl⁻無し)の両方の条件で検討した結果である。Mo量が増すと共にSSCが発生しない環境条件が広がることを示しており、特に1.5%以上のMo添加は耐SSC特性向上に有効である。しかし、強力なフェライト形成元素であるMoを添加しすぎてフェライトが生成すると耐SSC特性は急激に劣化する⁹⁾ので、フェライトを生成しないように他の合金元素を調整して必要量のMoを添加する必要がある。

2.3 高耐食耐サワー13%Cr鋼の材料設計

12%程度のCr量を基本としてCu, Ni複合添加を行うことで高い耐CO₂腐食性が得られる。また、使用される環境のH₂S分圧に応じた量のMoを添加する。このとき、前項で述べたようにフェライト生成を抑制しなければならない。更に、油井鋼管の製造に一般に使用される継ぎ目無し鋼管圧延は、高い熱間加工性を必要とするが、これを実現するためには圧延素材の加熱温度でフェライト生成を抑制しなければならない。図8はフェライト生成量と合金元素の関係を示しており、相安定化係数I_{PS}を-9.4以上に制御すればフェライトは生成しないことが分かる。このような知見に基づき設計された代表的な材料の化学成分を表2に示す。

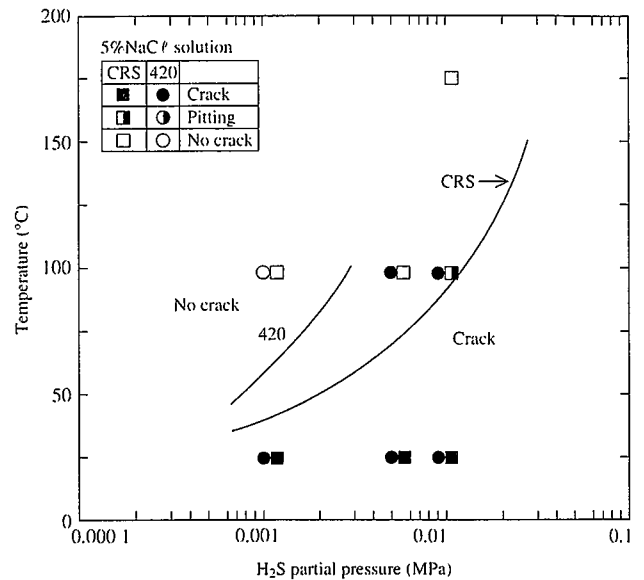
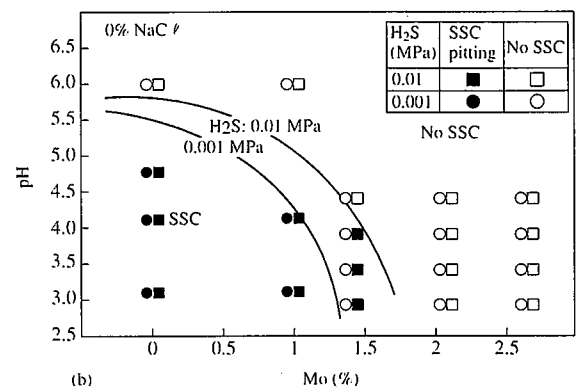
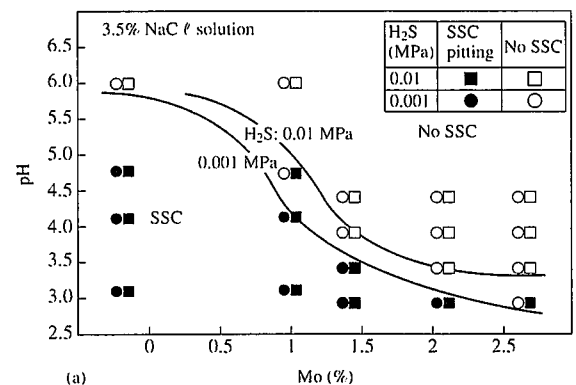
図6 サワー環境での割れ発生に及ぼすH₂S分圧と温度の影響
(Vノッチ付き4点曲げ, 100%YSの応力, 5%NaCl溶液, 4 MPa CO₂, 336h)(a)地層水相当(3.5%NaCl) (b)凝縮水相当(0%NaCl) (Vノッチ付き4点曲げ, 100%YSの応力, 5%NaCl溶液, 4 MPa CO₂, 336h)

図7 耐SSC特性に及ぼすMoの影響

3. 高耐食耐サワー13%Cr鋼の特性

高耐食耐サワー13%Cr油井鋼管は、継ぎ目無し圧延後、目標とする強度に調質するために、焼戻し処理等を行う。開発鋼は高い熱間加工性を有し、良好な表面肌の鋼管が得られる。API-13%Cr油井

用鋼管はL80グレードであるが、開発鋼はC95、C110グレード(数字はksi単位で示した規格最小降伏強度, 1ksi=6.89MPa)で使用される。規格強度と代表的な強度を表3に示す。また、図9に示すVノッチシャルピー衝撃試験結果から分かるように低温靱性は極めて優れている。図10は温度による強度の変化を示すが、常温強度からの油井環境での強度の低下幅はせいぜい10%程度と小さい。

図11は温度とNaCl濃度が変化したときのNT-CRSの腐食量の変化である。CO₂分圧が4 MPaと高い場合、NaCl濃度が20%と極めて厳しい環境でも150℃までは、耐食性が良好といわれる0.1mm/y以下の腐食量である。NaClを含有しない凝縮水では200℃まで耐食性が良好である。NT-CRSSの耐食性もほぼ同じである。API規格13%Cr鋼で、腐食速度が0.1mm/y以下であるのは100℃位までであるので、開発鋼の耐CO₂腐食特性は大幅に向上しているといえる。図12はNT-CRSS-110のpHとH₂S分圧が変化した環境での定荷重型SSC試験結果である。pHが3.5より低いCl⁻含有水環境では13%Cr鋼は皮膜が安定でなくなるため腐食が激しくなり、水素侵入量が多くなって水素脆化割れが発生する。また、H₂S分圧が高くなると孔食が発生し、孔食底のpHが低下する結果水素脆化割れが発生する。また、高温のサワー環境での孔食発生は、少なくとも0.01MPa以下のH₂S分圧では観察されない。凝縮水の場合は、pHが3.0、H₂S分圧が0.01MPaでもSSCは発生しない。凝縮水は緩衝作用を持つ成分を含有しないのでCO₂の溶解によりpHは3.0程度まで低下するが、地層水の場合は緩衝作用を持つ重炭酸塩などの鉱物を含むことが多く、一般にはpHは4～5である。従って、一般的には二相ステンレス鋼の使用が適当と考えられてきた環境条件¹⁰⁾の油井・ガス井でNT-CRSS-110は使用できる。

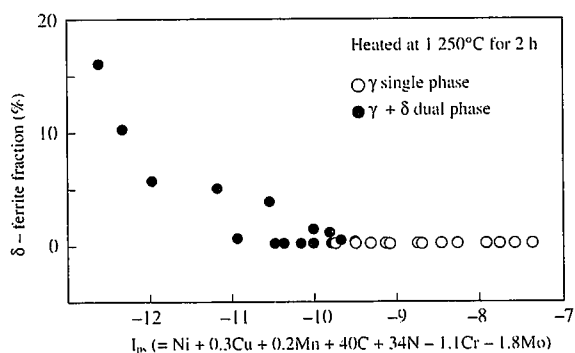


図8 相安定化係数 I_p とフェライト生成量の関係
(加熱温度 1 250℃)

表2 13%Cr鋼の主要化学成分 (mass%)

	C	Cr	Mo	Ni	Cu	N
NT-CRS	0.03	12.7	1.43	4.54	1.51	0.041
NT-CRSS	0.02	12.3	2.03	5.80	1.48	0.015
API (420)	0.20	12.7	—	0.13	—	0.030

表3 13%Cr鋼の強度の例 (MPa (ksi))

	Specification			Measured	
	Grade	YS	TS	YS	TS
NT-CRS-95	C95	655-758 (95-110)	> 723 (105)	709 (103)	875 (127)
NT-CRSS-110	C110	758-861 (110-125)	> 827 (120)	821 (119)	929 (135)
API	L80	551-655 (80-95)	> 655 (95)	590 (86)	774 (112)

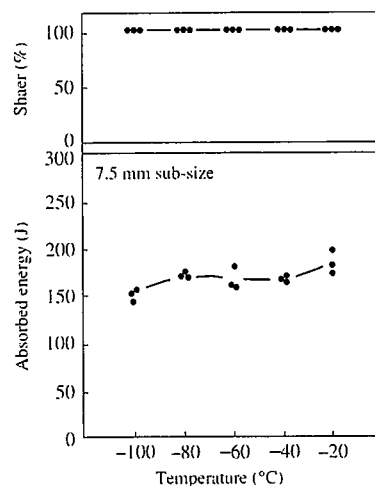


図9 Vノッチシャルピー衝撃試験結果
(NT-CRS, L方向, 7.5mmサブサイズ)

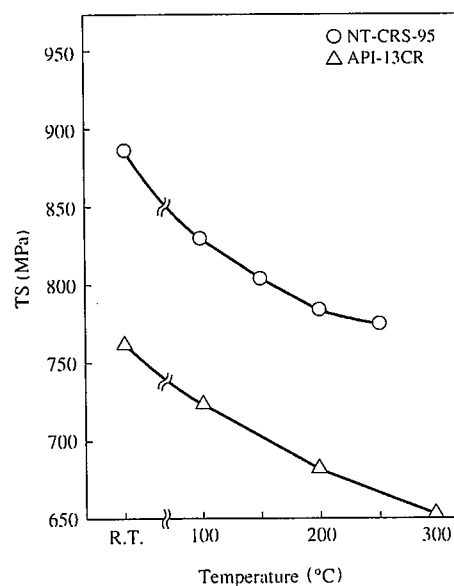
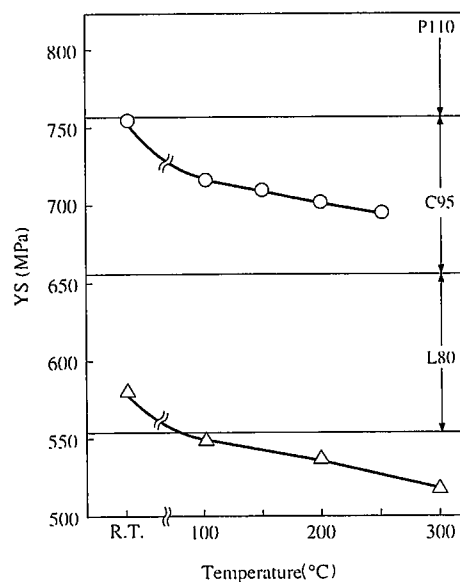


図10 温度による強度の変化 (NT-CRS-95)

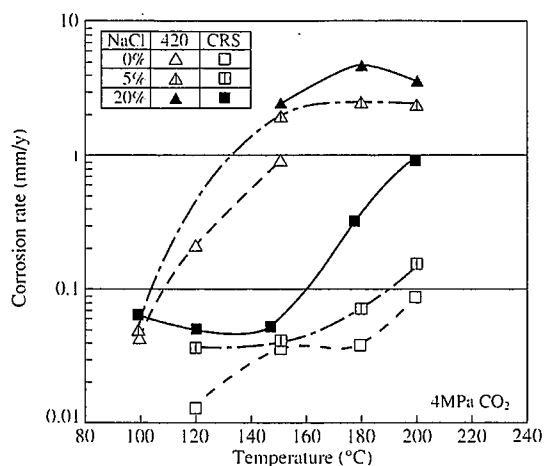


図 11 腐食速度に及ぼす温度とNaCl濃度の影響
(4 MPa CO₂, 96h)

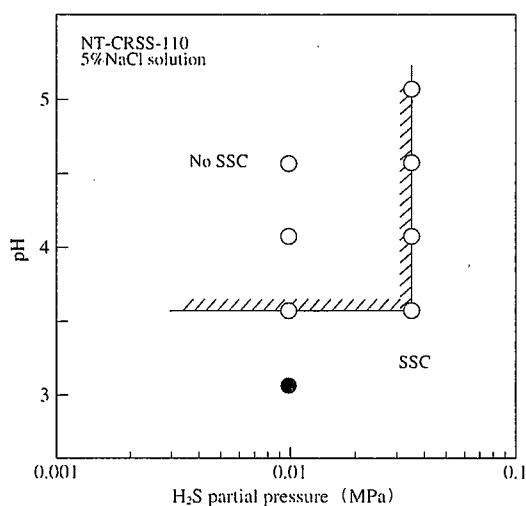


図 12 pHとH₂S分圧が変化した環境でのNT-CRSS-110の定荷重型SSC試験結果

4. 高耐食耐サワー13%Cr油井用鋼管適用の効用

高耐食耐サワー13%Cr油井用鋼管は優れた低温靱性や耐サワー特性を維持しつつ高強度が得られている。以下、NT-CRSS-110適用の有用性について簡単に考察する。チュービングにおいては圧潰値程の外圧はかからないと想定されるので、強度上昇に応じた薄肉化が

可能である。API-13%Cr油井用鋼管と比較すると強度比(80/110=0.727)の約30%分だけ薄肉化が可能になる。この重量減は材料コスト上昇のある程度を補償する。更に、腐食量が低下して使用期間が伸びる効果を考慮すると高価ではないといえる。しかし、API-13%Cr油井用鋼管が使用できず、非常に高価な冷牽二相ステンレス油井用鋼管が使用されるような腐食性が厳しい環境、高圧井へ適用できることが、いうまでもないがこの製品を適用する最大の効用である。

5. 結 言

高耐食耐サワー13%Cr油井用鋼管を開発し、その特性を明確にした。

- (1) Cu, Ni複合添加は耐CO₂腐食性を大幅に高める。これによりマルテンサイト組織を維持したまま耐CO₂腐食性の向上が可能となる。
- (2) Cu, Ni複合添加による耐CO₂腐食性向上機構は、腐食皮膜が非品質であり、腐食皮膜下にCu層が形成されることと推定される。
- (3) Mo添加、特に1.5%以上の添加により耐SSC特性は向上する。
- (4) 低C-13%Crを基本にCu, Ni, Moを添加した開発鋼は、耐CO₂腐食性と耐サワー特性に優れた高強度・高靱性鋼である。また、開発鋼は二相ステンレス鋼の適用が検討される環境の多くの部分に使用可能である。

参考文献

- 1) NACE International Publication 1F196: "Survey of CRA Tubular Usage". NACE International. 1996.
- 2) Kermani, M. B., Weighill, G., Pensington, T., Elliot, G.: Corrosion 95. Paper No. 96. NACE International. 1995.
- 3) Tamaki, A.: Corrosion 89. Paper No. 469. NACE. 1989
- 4) Miyasaka, A., Ogawa, H.: Corrosion 90. Paper No. 67. NACE. 1990.
- 5) Hashizume, S., Takaoka, T., Minami, Y., Ishizawa, Y.: Corrosion 92. Paper No. 54. NACE. 1992.
- 6) Ueda, M., Kushida, T., Kondo, K., Kudo, T.: Corrosion 92. Paper No. 55. NACE. 1992.
- 7) Sugiyama, M., Hara, T., Asahi, H.: to be published in Transactions of the Japan Institute of Metals
- 8) Hashimoto, K., Masumoto, T.: Materials Science and Engineering. 23. p285. 1976.
- 9) 原 卓也, 朝川 均: 材料とプロセス. Vol.9. p1392 (1996)
- 10) Denpo, K., Miyasaka, A., Ogawa, H.: The Second NACE International Symposium. 1989