

超高強度耐サワー低合金油井管

Super-high Strength Low Alloy Steel OCTG with Improved Sour Resistance

大 村 朋 彦*
Tomohiko OMURA

沼 田 光 裕
Mitsuhiro NUMATA

高 山 透
Toru TAKAYAMA

荒 井 勇 次
Yuji ARAI

相 馬 貴 志
Atsushi SOUMA

大 江 太 郎
Taro OHE

天 谷 尚
Hisashi AMAYA

植 田 昌 克
Masakatsu UEDA

抄 録

降伏強さ 125ksi (862MPa) 級の超高強度耐サワー低合金油井管の材質設計指針と適用環境について概説した。耐サワー性 (耐 SSC 性) の向上には、非金属介在物を微細分散させることによる孔食の防止、ナノサイズ炭化物を活用した高温焼戻しによる転位密度の低減、 M_3C の球状化と粗大炭化物 $M_{23}C_6$ の生成防止による粒界炭化物の形態改善、の組織制御が重要であった。これらの技術を適用した開発鋼の耐 SSC 性を環境条件を変化させて評価し、従来鋼よりも優れた性能を有することを確認した。本開発品は 2003 年に世界で初めて実用化され、北海・ノルウェー海・カスピ海の高深度サワー天然ガス井戸に適用された。

Abstract

Material design concepts and the applicability of 125ksi (862MPa) grade super-high strength low alloy steel OCTG (oil country tubular goods) for sour service are described in this paper. Following metallurgical techniques were necessary for enhancing sour (SSC) resistance - prevention of pitting by minimizing inclusion size, decrease in dislocation density by high temperature tempering using nano-sized carbides, and improvements of carbides morphologies at grain boundaries - spheroidizing M_3C and preventing $M_{23}C_6$ formation. The developed steel showed superior SSC resistance to conventional steels on the H_2S -pH domain map. The 125ksi sour grade OCTG was commercialized in 2003, the first material of that kind in the world. This new OCTG has been used in deep gas wells in the UK and Norwegian North Sea, and the Caspian Sea.

1. 緒 言

石油・天然ガス生産の分野では、腐食性の低い浅井戸の枯渇に伴い、腐食性が高く高圧の深井戸の開発が増加している。油井、ガス井はしばしば腐食性ガスの硫化水素 (H_2S) や炭酸ガス (CO_2) を含み、特に硫化水素により酸性化した井戸環境はサワー環境と呼ばれ、鉄鋼材料にとって非常に厳しい環境となる。近年、石油に比べて燃焼時の CO_2 排出量が少ないクリーンエネルギーとして天然ガスの需要が急増しており、世界のメジャーオイル会社も天然ガス開発に注力している。石油が地下 2000~3000m の地層に多く存在するのに対して、天然ガスはさらに高深度かつ腐食性の厳しい環境に埋蔵されており、より過酷な井戸からの生産が必要となる。

石油、天然ガスの生産に用いられる鋼管は油井管 (Oil

Country Tubular Goods : OCTG) と呼ばれる。深井戸化、腐食環境の過酷化に伴い、油井管には高強度かつ高耐食性が求められている。しかし、低合金鋼管が硫化水素を含むサワー環境に曝されると、硫化物応力割れ (Sulfide Stress Cracking : SSC) と呼ばれる腐食に起因した水素脆性破壊が起こる。SSC は高強度鋼ほど起こり易い。このため、サワー環境で使用できる油井管 (耐サワー低合金油井管) の最高強度を 110ksi (kilo pound per square inch, 降伏強さ 758MPa) 級に制限することにより、従来は SSC が回避されてきた。110ksi 級を超える高強度鋼管ができれば、深井戸化に伴う自重増ならびに圧潰に耐久でき、さらには鋼管の薄肉化により井戸デザインをスリム化できるコストメリットも大きい。

著者らは市場のニーズに応えるべく超高強度と耐サワー性 (耐 SSC 性) を兼ね備えた低合金鋼継目無油井管の

* 鉄鋼研究所 水素・エネルギー材料研究部 上席主幹研究員 博士 (工学) 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8 〒 660-0891

研究開発に取り組み、世界で初めて 125ksi 級（降伏強さ 862MPa 級）の超高強度耐サワー低合金油井管を実用化し、これまで不可能であった高深度高腐食性の天然ガス井戸開発を可能とした。125ksi 級耐サワー油井管の実現には、組織制御による SSC の防止と、適用環境の評価が必要であった。本稿では、開発鋼の材質設計思想と適用性について概説する。

2. 本 論

2.1 材質設計思想

サワー環境で起こる硫化物応力割れ (SSC) は、酸性環境中で腐食反応により鋼表面に発生した水素が、鋼中へ侵入することにより起こる水素脆性破壊の一種である。硫化水素は水素侵入を促進する強力な触媒として働き、サワー環境は水素脆化の観点から地球上で最も厳しい環境と言える。すなわち SSC は遅れ破壊などの他の水素脆化に比べ多量の水素が鋼中に侵入する環境で起こり、高強度化と SSC 防止の両立は極めて難しい。

SSC は鋼の組織の影響を強く受ける特徴があり、組織改善による耐 SSC 性の向上に関して多くの研究がなされてきた。焼入れ焼戻し処理によりマルテンサイト単相組織とすることが望ましく、マルテンサイト率が上がるほど耐 SSC 性は向上する。旧オーステナイト粒径の微細化も耐 SSC 性を向上させ、Ti や Nb 添加が有効である。これらの思想に基づき、これまで最も強度の高い低合金耐サワー油井管としては、例えば 1%Cr-0.7%Mo-Ti-Nb の組成を有する 110ksi 級（降伏強さ 758MPa 級）の焼入れ焼戻し鋼が一般的に用いられてきた。しかし、これらの材質改善手法によっても 125ksi 級（862MPa 級）の超高強度と耐 SSC 性を両立するには至らなかった。

そこで著者らは SSC に影響する種々の微視的組織因子を明確化し、超高強度化と SSC 防止を両立できる最適材質を検討することにより、これまでに無い超高強度耐サワー油井管の開発に取り組んだ。SSC が発生してから破壊に至るプロセスで、微視的組織の影響を模式的に図 1 に示す。まず、鋼の表面に露出した非金属介在物（以下、介在物と略す）が腐食（孔食）の起点となり、孔食底に応力が集中

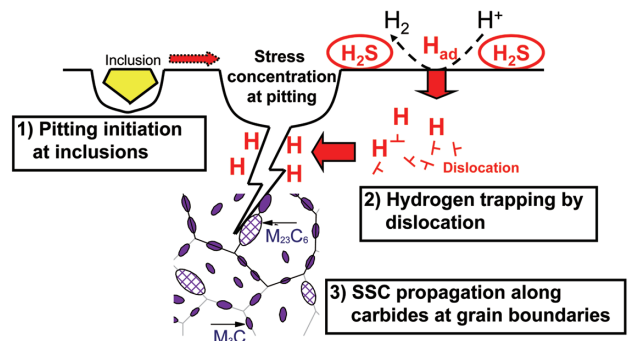


図 1 高強度鋼の硫化物応力割れ (SSC) の素過程
Process of sulfide stress cracking (SSC) of high strength steel

する。硫化水素 (H_2S) 環境から鋼中に水素が侵入し、鋼中の転位が水素のトラップサイトとして働き水素の吸収量を増加させ、応力集中部に水素を供給し SSC を発生させる。さらに粒界炭化物に沿って SSC が発生、進展し、最終的に破壊に至る。このような複雑な素過程を経て SSC は起こる。

従って、これらの諸過程すべてにおける適正組織制御が高強度鋼の耐 SSC 性の改善には必要である。125ksi 級の開発鋼では、介在物を微細分散させることによる孔食の防止、ナノサイズの MC 炭化物を活用した高温焼戻しによる転位密度の低減、粒界炭化物の球状化と微細化、の組織制御により、それぞれの素過程の作用を軽減し、耐 SSC 性を向上させた。以下にその詳細を述べる。

(1) 介在物の微細分散

鋼中の酸化物や窒化物等の非金属介在物は鋼を溶製する際に生成し、溶鋼の冷却過程で凝集粗大化し数 $10\mu m$ の寸法に成長する。従来鋼において、介在物が SSC の発生に及ぼす影響を図 2 に示す。図 2 は鋼表面に露出した介在物がサワー環境に曝された場合の、介在物を起点とした孔食と SSC の発生の様子を示している。サワー環境は非常に厳しい酸性の腐食環境であり、図 2 (a) に示すような粗大介在物が鋼表面に露出した場合、図 2 (b) のような腐食（孔食）を引き起こす起点となる。介在物の腐食への作用機構としては、溶解性介在物の場合は自身が溶解することで腐

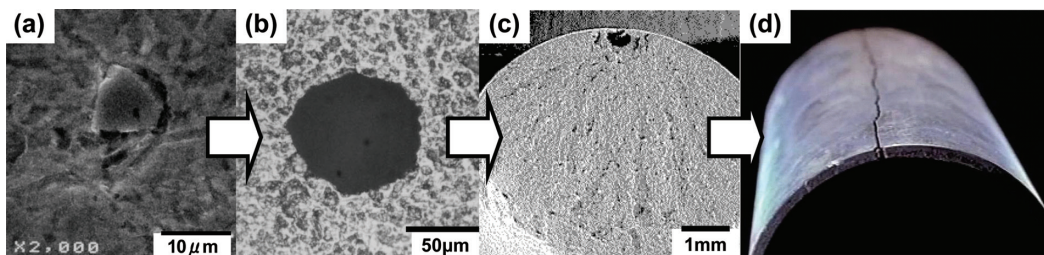


図 2 従来鋼の介在物を起点とした SSC の過程
(a) 粗大介在物, (b) 介在物起点の孔食, (c) 孔食起点の SSC, (d) 鋼管の破壊
Process of SSC at inclusions on conventional steels
(a) Large inclusion, (b) Pitting initiation at the inclusion, (c) SSC at the pitting, (d) Failure of the pipe

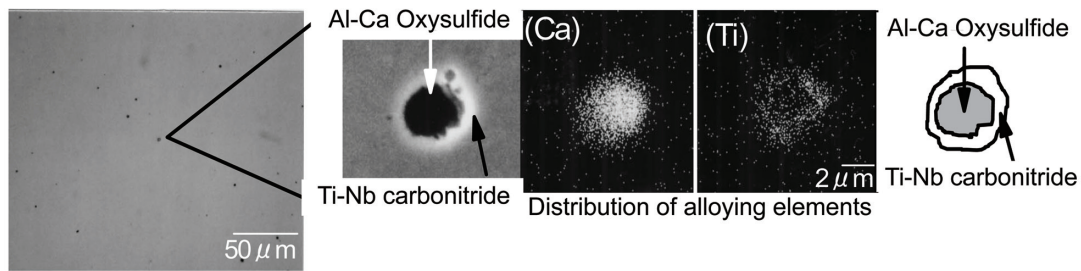


図3 微細複合介在物
Fine multi-component inclusions

食の起点となり、また不溶性介在物の場合は周囲の鋼をガルバニック効果により溶解させる働きをされると考えられる。

鋼表面に生じた孔食の底には応力が集中し、図2(c)のように孔食底でSSCが発生する。図2(c)は丸棒引張試験片を用いたSSC試験後の破断面である。最終的には図2(d)のように鋼管の破壊に至る。ラインパイプ鋼において、鋼中の介在物、特に伸延されたMnS周辺に水素が集積し、水素誘起割れ(Hydrogen Induced Cracking: HIC)と呼ばれる内部割れを起こす現象は古くから知られている²⁾。図2の現象はHICのような内部割れではなく、鋼の表面に露出した介在物が孔食の起点となり、高強度油井管においてSSCを起こす現象である。

介在物を形成する不純物元素であるS、O(酸素)、N(窒素)を低減することが介在物低減に有効であることは言うまでもなく、超強度耐サワー油井管についても世界最高レベルの不純物低減が要求される。さらに、介在物径が大きいほど図2(b)に示す孔食径が大きくなることに着目し、介在物の成長を抑制し微細化することで、孔食の発生を防止する検討も行った。図3の電子顕微鏡写真に示す介在物は、微量元素を適切に添加することにより異種介在物の複合体となっている³⁾。Al、Caは酸素、硫黄と結びついて内核のAl-Ca系酸硫化物を形成し、溶鋼の凝固時に鋼中に微細分散し、粗大な酸硫化物系介在物の生成を抑制する。

この技術は前述のラインパイプ鋼における粗大MnS防止技術と類似しており、その知見が活用されている⁴⁾。さらに内核のAl-Ca系酸硫化物の周囲に吸着する形で外殻にTi-Nb系炭窒化物が生成し、粗大な単体炭窒化物の生成が抑制される。この技術により介在物を微細分散させ、孔食起点のSSCを防止している。このように耐SSC性の向上には高レベルの介在物制御が求められ、近年の製鋼技術の進歩が本開発を可能とした。

(2) ナノサイズ炭化物を活用した転位密度の低減

低合金油井管は製管後の焼入れ焼戻し熱処理により強度が調整される。焼入れ処理時には転位が導入され強度向上の役割を果たすが、転位は水素のトラップサイトとして働き硫化物応力割れ(SSC)の助長要因となる。つまり、強化機構が転位強化である限り、高強度化とSSCの防止は

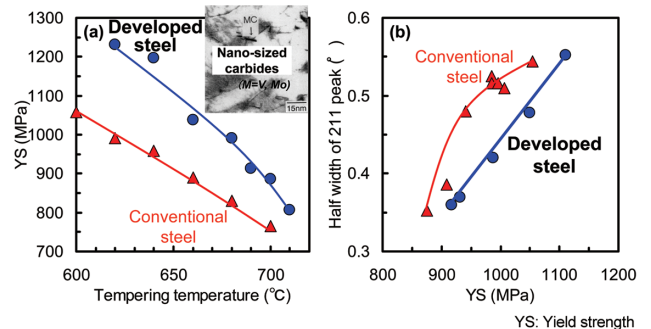


図4 ナノサイズ炭化物を活用した
(a) 高温焼戻し、(b) 転位密度の低減
(a) High temperature tempering and (b) Decrease in dislocation density using nano-sized carbides

両立できず、高強度鋼ほどSSCが起こりやすいのは本来避けられない。高強度化と転位密度低減を両立する方法として、以下のように合金元素のV(バナジウム)を添加してナノサイズ炭化物を生成させることが有効である。

図4(a)に従来鋼(0.7%Mo-V無添加鋼)と開発鋼(0.7%Mo-0.1%V添加鋼)の焼戻し軟化抵抗の違いを示す。開発鋼では、炭化物生成能の強いV(バナジウム)とMo(モリブデン)がCと結びつくことによりナノサイズの正方晶MC炭化物(M=V, Mo)^{5,6)}を形成する。このMC炭化物が析出強化を起こすことにより、最終熱処理の焼戻し温度を従来鋼よりも高くできる。

図4(b)に従来鋼(0.7%Mo-V無添加鋼)と開発鋼(0.7%Mo-0.1%V添加鋼)の、X線回折による(211)面の半価幅を示す。この値は転位密度を反映する値と解釈される。高強度となるほど半価幅は増加し転位密度が高まる傾向にあるが、開発鋼ではV添加による高温焼戻しにより半価幅の低減が可能となる。すなわち、高温の焼戻しにより焼入れ処理時に導入された転位を解消することができ、高強度化と転位密度の低減が両立される^{7,9)}。すなわち、従来鋼の転位強化機構を析出強化機構に転換することにより、高強度を維持しつつSSCに有害な転位を低減することができる。

MC炭化物は転位よりも強い水素トラップサイトとして働き^{5,6)}、遅れ破壊のように微量の水素による脆化防止には有効であると言われている。しかし、油井環境のように多量の水素が連続的に侵入する場合には水素トラップサイト

としての効能は低く⁶⁾、上述の高温焼戻しが耐 SSC 性の向上には効果が大きいと考えられる。

(3) 粒界炭化物の形態改善

鋼管の最終熱処理の焼戻し処理時には、各種の合金炭化物が析出する。従来鋼では高強度化に伴って粒界破断型の SSC が起こり易くなるため、耐 SSC 性が低下することが知られている。この作用は旧オーステナイト粒界に析出する炭化物によると考えられている。粒界炭化物の形態改善も耐 SSC 性の向上に有効であり、その一例を紹介する⁷⁻⁹⁾。

図 5 (a)~(c) に抽出レプリカ法による電子顕微鏡観察により、降伏強さ約 130ksi (896MPa) の従来鋼 (1%Cr-0.7%Mo-V 無添加鋼) および開発鋼 (0.5%Cr-0.7%Mo-0.1V%鋼) の炭化物の析出形態を比較した結果を示す。

従来鋼では 2 種類の粒界炭化物が観察される。ひとつは、図 5 (a) のような旧オーステナイト粒界に選択的に生成した扁平状の炭化物 M_3C (セメントイト: $M = Fe, Cr, Mo$) である。一方、V を添加した開発鋼では、図 4 (a) のようにナノサイズ炭化物の MC ($M = V, Mo$) が生成し、焼戻し温度を高める効果を有している。図 5 (b) に開発鋼の粒界近傍の炭化物形態を示す。高温焼戻しは M_3C を成長、球状化させ、粒界、粒内を問わず均一分散させる作用を有していることが確認される。

従来鋼中のもうひとつの有害な粒界炭化物は、図 5 (c) に示す $M_{23}C_6$ ($M = Fe, Cr, Mo$) である。従来鋼である 1% の Cr (クロム) を含有する鋼では、径 $1\mu m$ 程度の粗大炭化物の $M_{23}C_6$ が旧オーステナイト粒界に選択的に析出する。

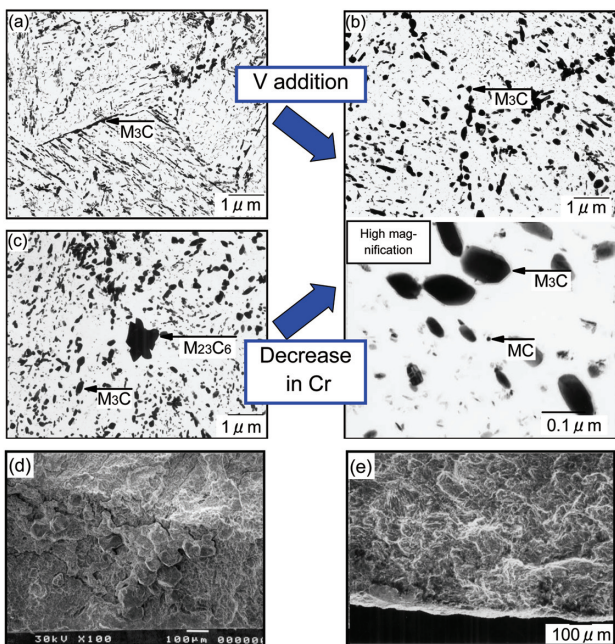


図 5 粒界炭化物が SSC に及ぼす影響
(a)(c)(d) 従来鋼, (b)(e) 開発鋼
Effect of carbides at grain boundaries on SSC
(a)(c)(d) Conventional steels, (b)(e) Developed steel

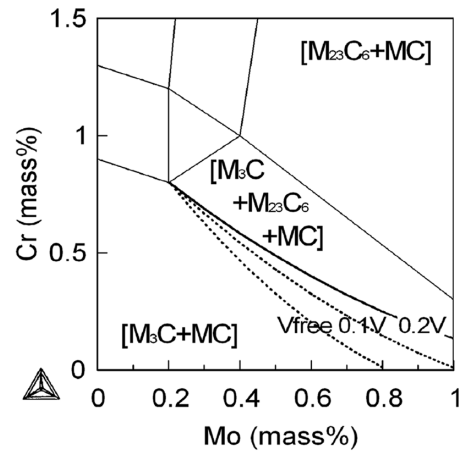


図 6 炭化物構造に及ぼす Cr, Mo の影響 (計算状態図)
Effect of Cr and Mo concentration on carbides structures
(Calculated phase diagram)

$M_{23}C_6$ は多くの Cr や Mo を含んでおり、Cr や Mo を吸収して生成することが示唆される。 $M_{23}C_6$ の生成には鋼中の Cr や Mo 含有量が影響すると考え、炭化物の結晶構造に及ぼす合金元素の影響を図 6 のように Thermo-calc を用いて熱力学的に推定した。 $M_{23}C_6$ の抑制には Cr, Mo 含有量の低減、さらに V 添加が有効であることが示されており、実験的にも図 5 (b) のように Cr 含有量の低減により $M_{23}C_6$ の生成を抑制できることが確認されている。図 6 からは Mo 含有量の低減も $M_{23}C_6$ 低減に有効であることが示唆されるが、Mo は図 4 (a) や図 5 (b) に示す MC 炭化物を形成し焼戻し温度を高める効果を有するため、低減は望ましくない。Cr に関しては焼戻し軟化抵抗に影響しないことが確認されており⁷⁻⁹⁾、Cr の低減が $M_{23}C_6$ 生成防止には最も望ましい。

従来鋼および開発鋼の SSC 試験後の破面形態を図 5 (d), (e) に比較した。従来鋼では図 5 (d) のように旧オーステナイト粒界割れ、開発鋼では図 5 (e) のように粒内割れとなっており、粒界炭化物の形態の差異が破面形態に影響していることが確認される。

上記の材質設計思想に基づき、介在物を微細化し、Cr を低減、V を添加した新成分系 (0.5%Cr-0.7%Mo-0.1%V 鋼) を 125ksi 級 (862MPa 級) 耐サワー油井管用成分として提案した。この開発鋼は従来鋼よりも優れた耐 SSC 性を有することが確認されている⁷⁻¹⁰⁾。

2.2 適用性の評価

超高強度耐サワー油井管の実現には、その適用性の評価も重要な課題となる。以下に、環境ドメインマップ、および客先適用実績の観点からその適用性について述べる。

(1) H_2S -pH ドメインマップ

近年、油井管材料の耐食性評価では、実環境の過酷度を硫化水素分圧、pH、温度などの環境因子に基づき正確に把握し、これに合致する適正な材料を選定、開発する考え

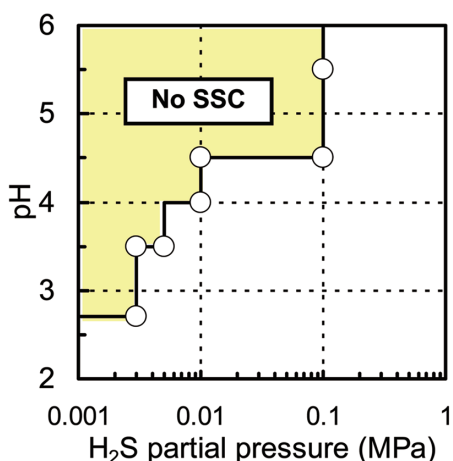


図7 125ksi 級耐サワー油井管の SSC 耐久条件
No SSC conditions of the 125 ksi grade sour OCTG

方が浸透している。125ksi 級の耐サワー油井管の耐久環境 (SSC を起こさない試験条件) を、 H_2S 分圧と pH のマップで図7に示す。SSC の評価は NACE (National Association of Corrosion Engineers) に規定される単軸引張試験¹¹⁾により行い、負荷応力は実降伏強さの 90% で、分圧を変化させた H_2S ガス (CO_2 バランス) を飽和させ、pH を変化させた酢酸 - 酢酸ナトリウム水溶液に 720 時間浸漬し SSC 発生の有無を確認した。125ksi 級の耐サワー低合金油井管の開発例は他にも数件報告されている¹²⁻¹⁷⁾が、図7の耐 SSC 性は他の報告例よりも厳しい環境で耐久していることを示している。

耐 SSC 性の適正な評価には、実環境を正確に再現できる適正評価法の確立も重要である。実井戸は無酸素環境であるため試験浴中の溶存酸素を極力低減すること、試験前後の pH 変動を抑えるため高濃度の酢酸 - 酢酸ナトリウム水溶液を試験浴に用いること等の工夫を行って適正試験法を提案、確立し¹⁸⁾、図7を作成している。

(2) 開発品の適用状況

本技術を適用した超高強度耐サワー油井管は British Petroleum 社 (英) および Statoil 社 (ノルウェー) の認定を取得し、2003 年に世界で初めて 125ksi 級 (降伏強さ 862MPa 級) の耐サワー油井管として実用化された。北海、カスピ海、ノルウェー海等の深さ 4~6 千メートル級のサワー天然ガス井戸に、これまで問題無く使用されている¹⁹⁾。世界的な天然ガスの需要増加に伴い、その受注量は年々増加している。

3. 結 言

石油・天然ガス生産分野で使用される超高強度と耐サワー性を兼ね備えた低合金油井管の開発例を紹介した。介在物の微細分散、ナノサイズ炭化物の活用による転位密度低減、粒界炭化物の形態制御等の組織最適化が所望性

能の達成に有効であった。これらの材質設計思想に基づき 125ksi 級 (降伏強さ 862MPa 級) の超高強度を有する耐サワー低合金油井管を開発、実用化した。この開発品により、これまで生産のできなかった 4~6 千メートル級の高深度サワー天然ガス井戸の開発が可能となり、クリーンエネルギーである天然ガスの世界供給に貢献している。現在も高深度高腐食性の天然ガス井戸の開発は世界規模で加速しており、益々の需要が期待される。

参考文献

- 1) Kaneko, T., Okada, Y., Ikeda, A.: Proceedings of Corrosion 87. Paper No.291, 1987, NACE
- 2) 池田昭夫: 鉄と鋼. 70, 792 (1984)
- 3) The Invention. 8, 8 (2008)
- 4) 沼田光裕, 樋口善彦, 深川信: 鉄と鋼. 84, 159 (1998)
- 5) Miyata, K., Omura, T., Kushida, T., Komizo, Y.: Met. Trans. A. 34A, 1565 (2003)
- 6) 大村朋彦, 榑田隆弘, 宮田佳織, 小溝裕一: 鉄と鋼. 90, 106 (2004)
- 7) Omura, T., Abe, T., Nakamura, S., Nakamura, K., Ueda, M., Martin, J. W., Nice, P. I.: Proceedings of EuroCorr 2004. Paper No.13-O-378, 2004
- 8) 大村朋彦, 榑田隆弘, 中村茂, 阿部俊治, 植田昌克: まてりあ. 44, 56 (2005)
- 9) Ueda, M., Omura, T., Abe, T., Nakamura, S., Nakamura, K., Nice, P. I., Martin, J. W.: Proceedings of Corrosion 2005. Paper No.05089, 2005. NACE
- 10) 大村朋彦, 沼田光裕, 植田昌克: ふえらむ. 14, 575 (2009)
- 11) NACE (National Association of Corrosion Engineers) TM 0177-2005
- 12) Asahi, H., Nose, K.: Proceedings of Corrosion '99. Paper No.601, 1999, NACE
- 13) Leyer, J., Sutter, P., Marchebois, H., Bosch, C., Kulgemeyer, A., O-Joliet, B. J.: Proceedings of Corrosion 2005. Paper No.05088, 2005, NACE
- 14) Garrison, B. V., Urband, B. E., Morey, S.: Proceedings of Corrosion 2005. Paper No.05090, 2005, NACE
- 15) Schino, A. D., Porcu, G., Longobardo, M., Turconi, G. L., Scoppio, L.: Proceedings of Corrosion 2006. Paper No.06125, 2006, NACE
- 16) Langrill, C., Legay, F., Marchebois, H., Bernald, F., Leyer, L.: Proceedings of EuroCorr 2007. 2007
- 17) Marchebois, H., Piette, M., Ladeuille, L., S-Rouviere, D., Bosch, C., Pleschiutchnig, J., Leyer, J., O-Joliet, B., Lepine, E., Legay, F., Linne C., Figueiredo, A.: Proceedings of Corrosion 2008. Paper No.08115, 2008, NACE
- 18) Omura, T., Ohe, T., Abe, T., Ueda, M., Nice, P. I., Martin, J. W.: Proceedings of Corrosion 2010. Paper No.11671, 2010, NACE
- 19) Nice, P. I., Øksenvåg, S., Eiane, D. J., Ueda, M., Loulergue, D.: Proceedings of SPE2006. Paper No.97583, 2006



大村朋彦 Tomohiko OMURA
鉄鋼研究所 水素・エネルギー材料研究部
上席主幹研究員 博士(工学)
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891



相馬貴志 Atsushi SOUMA
和歌山製鉄所 カスタマー技術部
継目無管材料開発室 スタッフ



沼田光裕 Mitsuhiro NUMATA
技術開発企画部 上席主幹 博士(工学)



大江太郎 Taro OHE
和歌山製鉄所 カスタマー技術部
ラインパイプ技術室 主査



高山 透 Toru TAKAYAMA
先端技術研究所 解析科学研究部
主幹研究員 博士(工学)



天谷 尚 Hisashi AMAYA
和歌山製鉄所 カスタマー技術部
上席主幹 博士(工学)



荒井勇次 Yuji ARAI
鉄鋼研究所 鋼管研究部 主幹研究員



植田昌克 Masakatsu UEDA
和歌山製鉄所 カスタマー技術部
上席主幹 工学博士