

高合金油井管および製造技術の開発

Development of High-alloy Seamless OCTG and Their Manufacturing Technologies

高 部 秀 樹*
Hideki TAKABE永 瀬 豊
Yutaka NAGASE乙 咩 陽 平
Yohei OTOME平 瀬 直 也
Naoya HIRASE相 良 雅 之
Masayuki SAGARA下 田 一 宗
Kazuhiro SHIMODA山 根 明 仁
Akihito YAMANE照 沼 正 明
Masaaki TERUNUMA

抄 録

天然ガスの生産性向上および大深度ガス田開発を可能とする高合金油井管の開発が求められており、大径（外径>178mm）長尺高合金油井管の製造技術と超高強度高合金油井管の開発を進めた。大径長尺油井管の製造には穿孔圧延製管法を用いる必要があるが、高合金材は熱間加工性が劣悪なため穿孔圧延での内面疵や延伸圧延トラブルの発生で製品となり得なかった。しかし、穿孔圧延の三次元解析モデルの構築と高合金材の材料特性を考慮した解析モデルの新たな導入により穿孔圧延と延伸圧延条件の最適化ができ、これらの発生防止に成功した。また、希土類元素添加によって耐応力腐食割れ性と熱間加工性を向上させることで超高強度高合金油井管材料の開発ができた。

Abstract

In order to meet the worldwide growth in energy demand commensurate with the recent economic growth of emerging countries, developments of manufacturing technology for large-diameter (OD>178 mm) high-alloy seamless OCTG which enable high productivity of natural gas and OCTG material which safely withstand the ultra-deep gas developments have been required. In order to manufacture large-diameter high-alloy OCTG, Mannesmann mandrel mill rolling method which consists of piercing and mandrel mill processes is necessary. However, high-alloy pipes produced by the Mannesmann mandrel mill rolling method didn't have enough high quality as commercial products due to its imperfections on internal surfaces in piercing process and some rolling troubles in mandrel mill process so far. A new 3D finite element model for rotary piercing has been developed to optimize rolling conditions for high-alloy materials. An analytical model considering material property of high-alloy materials in continuous hot rolling conditions has been newly introduced for optimization of mandrel mill rolling conditions. Thus mass-production technology for large-diameter, high-alloy OCTG was established. In addition, an ultra high strength Ni alloy OCTG meant for ultra-deep gas well development applications has been developed by adding rare earth micro alloying resulted in enhancing the SCC (Stress Corrosion Cracking) resistance, as well as improving the hot workability.

1. 緒 言

1990年以降、中国やインド等の新興国を中心に世界の経済が大きく成長したことによって、世界のエネルギー需要が年々拡大している¹⁾。一方、地球温暖化防止のための二酸化炭素(CO₂)排出削減が急務となっている。天然ガスは燃焼時に排出されるCO₂ガス量が石炭や石油に比べて少なく、エネルギー需要の拡大と地球温暖化を両立させるために、天然ガスの需要が急増している。天然ガスは、天

然ガス層まで井戸を掘削し、最終的に油井管チュービングを通して天然ガスを採掘する(図1)。天然ガスは、多くの場合、硫化水素や炭酸ガスを多量に含んだ高圧、高温の地層に存在するため、天然ガスの採掘に使用される油井管チュービングは厳しい腐食環境に曝される。

従って、天然ガスを採掘し増産するためにはCr、Ni、Mo等の高価な合金元素を多く含んだ二相ステンレス鋼(20~30%Cr-4~8%Ni-2~4%Mo鋼)やNi合金(19~30%Cr-25~60%Ni-2~14%Mo)といった高耐食性の高合金

* 和歌山製鉄所 カスタマー技術部 継目無管材料開発室長 博士(工学) 和歌山県和歌山市湊1850番地 〒640-8555

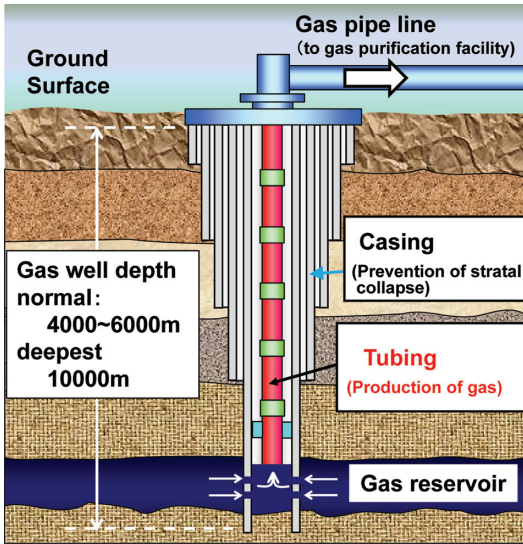


図1 天然ガス採掘の概要
Outline of mining of natural gas

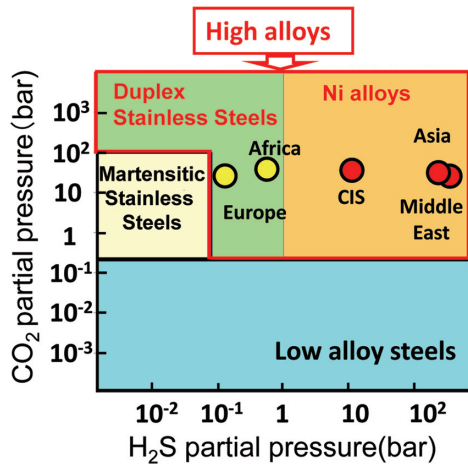


図2 代表的な天然ガス田環境と適用材料
Representative natural gas field environments and applied OCTG materials

油井管チュービングが主に使用されている(図2)。

従来から高合金油井管チュービングの製品外径は7インチ(177.8mm)以下が主流であったが、近年、天然ガス生産の効率化と天然ガス井の開発費削減のため、大径長尺油井管の開発への要望が高まっている。

また、天然ガスをさらに増産させるには従来開発されていなかった大深度のガス田を開発する必要があるが、油井管が曝される環境は年々高圧・高温化している。超高压高温過酷環境のガス田を開発するために0.2%耐力が140ksi以上の超高強度油井管の開発要求が天然ガス採掘業界から切望されている。

そこで、高合金油井管の大径長尺材製造技術と超高強度材の開発を行った。本論文では、その開発技術内容について述べる。

2. 開発技術内容

2.1 大径長尺高合金油井管の量産技術

油井管チュービングの外径を大径化し、その断面積を大きくすることで天然ガスの生産効率が向上する 경우가多く、ガス田開発費用も削減できる。例えば、油井管チュービングの外径を7インチ(177.8mm)から9.6インチ(244.5mm)と大径化することにより開発費を約30%削減できるという試算もある。そこで、従来量産品としては商品化されていなかった大径高合金油井管チュービング(外径178mm超え)の製造に取り組んだ。

従来から高合金油井管チュービングの製品外径は7インチ(177.8mm)以下が主流であり、熱間押し製管法で製造されている。図3に示すように、熱間押し製管法では、加熱されたビレットを拡孔加工し、その後、押し製管法により母管とし、この母管に複数回の冷間加工を施して油井管を製造している。しかし、押し製管法では製造設備・プロセス上の制約から、大径化と必要長さを同時に確保することは困難であったため、炭素鋼やステンレス鋼等の大径長尺油井管製造に適用されてきた穿孔圧延製管法(マンネスマン・マンドレルミル製管法)による大径長尺高合金油井管の製造技術開発を進めた。

穿孔圧延製管法とは、図4に示すように、加熱したビレットをピアサで穿孔圧延し、その後、マンドレルミルで延伸圧延して肉厚を減少させ、サイズで外径を絞って所定の寸法の油井管を製造する方法である。熱間押し製管法に比べ材料変形が過酷かつ複雑であり、高合金材料については、ピアサによる穿孔圧延時の管内面の疵発生とマンドレルミル圧延時の内面工具の引き抜き不良等の圧延トラブルが発生するため、穿孔圧延製管法の適用は困難とされていた。

しかし、世界で初めて穿孔圧延製管法による大径長尺高合金油井管の量産技術を確立した。

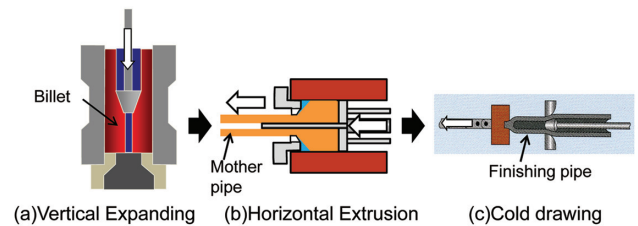


図3 熱間押し製管法
Hot extrusion method

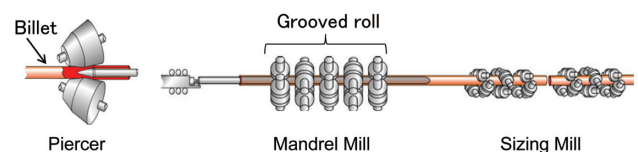


図4 穿孔圧延製管法(マンネスマン・マンドレルミル製管法)
Piercing and rolling method (Mannesmann mandrel mill rolling method)

炭素鋼やステンレス鋼に比べ、高合金材は変形抵抗が高く、熱間加工性が低いため、穿孔圧延中に、図5のような製品とはなり得ない内面疵が発生する。高合金材の内面疵を効果的に抑制するためには、穿孔圧延中の材料の変形挙動を予測し、熱間加工性が低下しない条件で穿孔することが必要となる。

ところが従来は、穿孔圧延前のビレットから圧延後の材料の寸法変化のみで穿孔圧延条件を予測しており、圧延途中の変形履歴を一切考慮していなかった。そのため圧条件の最適化が容易ではなく、内面疵を防止することができなかった。そこで、穿孔圧延途中止めによる材料変形挙動・履歴に基づき、穿孔圧延中の材料の変形挙動を精度良く予測する三次元数値解析技術を開発、実用化した^{2,3)}。

モデル圧延等によって得られた穿孔圧延途中止め実験の結果を最大限活用することにより、有限要素法による三次元解析モデルおよび計算の境界条件の最適化を図り、穿孔圧延中の材料変形を精度良く予測することに取り組んだ。開発した解析モデルによる計算結果と、モデルミル実験によって穿孔途中止めた材料の断面を比較して図6に示す。計算結果と物理実験の材料変形形状（外形寸法）の履歴は良好に一致している。また物理実験に用いたビレットの端面にあらかじめピンを埋め込んでおき、穿孔圧延途中のせん断変形の履歴も調査したが、こちらでも解析結果は物理実験と良好に一致した。以上のように開発した解析技術によって、穿孔圧延における変形履歴を正確に予測することが可能となった。開発した穿孔圧延解析モデルを活用して、工具設計を含む穿孔圧延条件を最適化した。その効果を実機圧延で確認したところ、従来、高合金材の穿孔圧延で不可避であった内面疵の発生が皆無となった。

さらに、延伸圧延のトラブルを解決するために、熱間連続圧延における高合金材料の強度特性を詳細に研究し、連

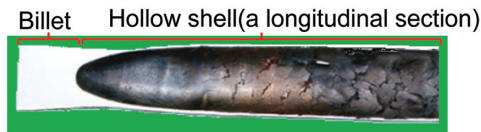


図5 高合金に発生した内面疵の例（実験穿孔途中止めの横断面）
Example of defect on internal surface

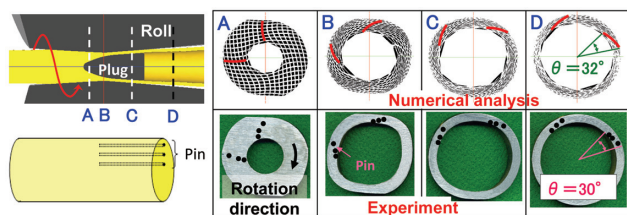


図6 穿孔圧延解析モデルによる計算解析結果とモデル実験結果の比較
Comparison between analysis and experimental results on piercing process

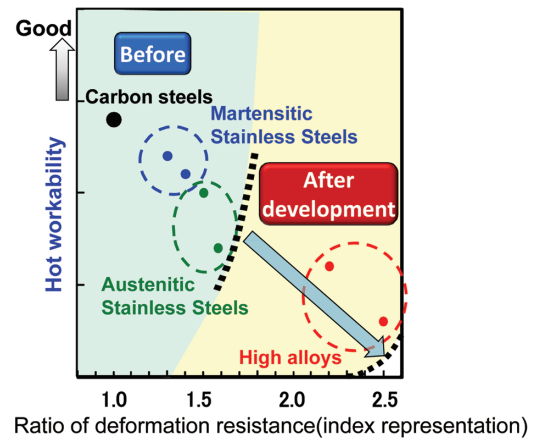


図7 開発による製造可能範囲の拡大
Expansion of manufacturable material

続圧延中の材料特性を考慮した解析モデルを新たに導入した。その結果、孔型ロール設計と延伸圧延条件の最適化に成功し、引き抜き不良と圧延疵が防止でき、高合金材の安定延伸圧延が可能となった。

以上のように、高合金高品位穿孔圧延技術と高合金高品位延伸圧延技術を開発した結果、図7に示すように穿孔圧延製管法による製管可能鋼種の範囲を従来のオーステナイト系ステンレス鋼から高合金材へと大きく拡大することに成功し、穿孔圧延製管法による大径長尺高合金油井管の量産技術を確立、実現した。

2.2 超高強度高合金油井管の開発

世界のエネルギー需要拡大に対応すべく天然ガスの生産量を増大させるため、図8に示すように、天然ガスの開発環境は高压高温（HPHT：High Pressure High Temperature）化が年々進み、近年では、超高圧高温環境（Ultra HPHT：地層圧力 20000psi（138MPa）以上かつ、地層温度 400°F（204℃）以上）の天然ガス田開発が始まっている⁴⁾。従来の高合金油井管材料の強度としては0.2%耐力（YS）が110ksi（758MPa）以上および、125ksi（862MPa）以上が

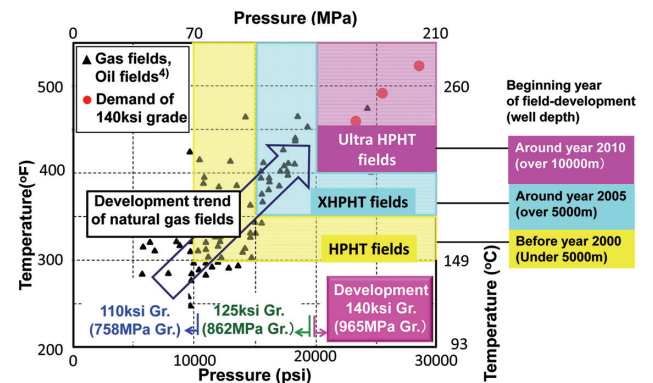


図8 主要天然ガス・油田の温度圧力条件と高合金の材料強度との関係
Relationship among temperature and pressure of main natural gas and oil fields and strength of high-alloys

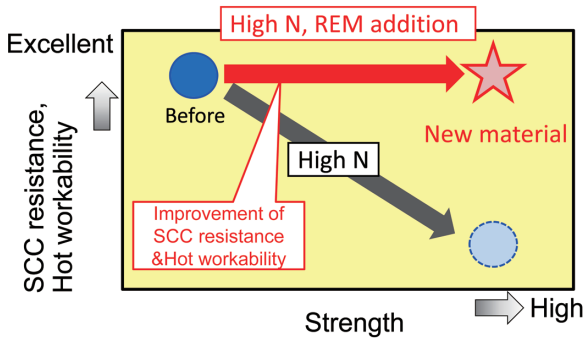


図9 Ni合金(25%Cr-32%Ni-3%Mo) 超高強度材の開発思想 Development concept of ultra high strength Ni alloy

主体であった。しかし、Ultra HPHT 環境の大深度天然ガス田を開発するには、油井管は生産する天然ガスによる高い内圧に耐える必要があるとともに耐食性も要求されるため、従来よりも強度の高い、0.2% YSが140ksi (965MPa)以上の超高強度と高耐食性を併せ持った高合金油井管が必要であった。そこで、Ni合金(成分系:25% Cr-32% Ni-3% Mo)の高強度化に取り組んだ。

高強度化には固溶強化、加工硬化能に優れ、かつ安価に利用できる窒素(N)を活用したが、N添加による高強度化には、図9に示すように、耐応力腐食割れ(SCC: Stress Corrosion Cracking)性と熱間加工性低下が課題であった。しかし、希土類元素(REM: Rare Earth Metal)添加による独自の耐食性および熱間加工性向上技術を開発することでこれらを克服し、超高強度140ksi(965MPa)級のNi合金の開発に成功した。

2.2.1 耐SCC性向上技術の開発

ステンレス鋼や高合金の耐SCC性を向上させる手段としては、CrやNi、Mo等の高価な合金元素を添加することにより材料表面に形成される不動態皮膜の耐食性や修復能を強化させる方法が一般的であった⁵⁷⁾。しかし、材料組織内部の転位構造を制御することによって耐SCC性を向上させるという全く新しい技術思想で新材料の開発に成功した。

透過型電子顕微鏡による材料の詳細な組織観察により、転位構造の変化に及ぼす添加元素の効果を検討した結果、高N添加をすることで140ksi級に高強度化したNi合金に関して、REM添加によって、その転位構造を制御できることを初めて明らかにした。図10に透過型電子顕微鏡観察結果を示す。高N添加によって140ksi級に高強度化したNi合金に関して、REM添加により材料の加工時の転位構造をプラナー構造から非プラナー構造に変化させることができた。後述するように、非プラナー構造とすることによって耐食性が改善する。

高N+REM添加材の耐SCC性を硫化水素環境中でのSSRT(Slow Strain Rate Test)法により評価した⁸⁾。SSRT

法においては腐食環境を模擬した試験装置内で低ひずみ速度(例 $4.0 \times 10^{-6} s^{-1}$)の腐食環境中で引張試験を実施する。一般にSSRT法では腐食環境中での引張試験の絞り値が大気環境中での絞り値に対して比率で0.8以上であると、当該腐食環境下でSCCが起らないとされている⁸⁾。

図11に示すように、140ksi級の強度を有するREM添加材のH₂S環境中での耐SCC性はREM非添加材に比べて向上した。

REM添加による超高強度Ni合金の耐SCC性改善機構は、転位構造と皮膜破壊時の腐食活性面の関係から図12のように推定している^{9,10)}。すなわち、腐食環境において形成される不動態皮膜の初期破壊と修復の過程において、REM非添加材は転位がプラナー化する、つまり、すべり変形が一部のすべり面に集中して発生するため、皮膜の初期破壊時に大きな腐食活性面が生成しやすい。このため不

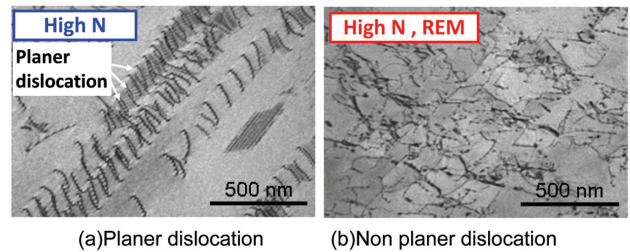


図10 転位構造に及ぼすREM添加の影響 Effect of REM addition on dislocation structure

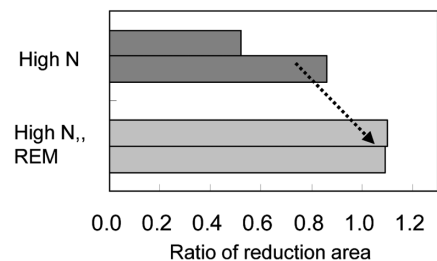


図11 耐SCC性に及ぼすREM添加の効果 Effect of REM addition on SCC resistance (SSRT, 0.7MPa H₂S, 25%NaCl+0.5%CH₃COOH, 175°C)

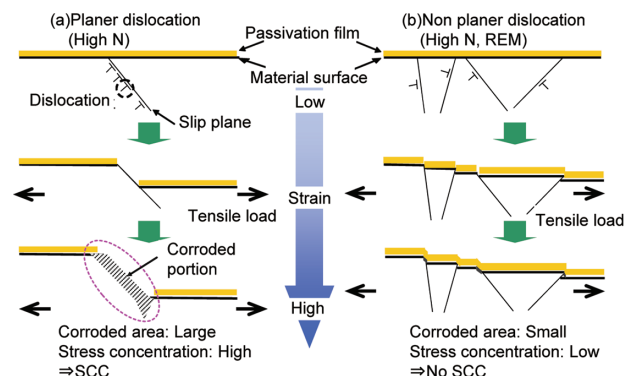


図12 転位構造制御技術による耐SCC性向上機構 Mechanism of SCC resistance improvement by dislocation control technique

表1 開発材の応力腐食割れ試験結果（4点曲げ試験）
SCC test results of newly developed Ni alloy (4 point bent beam test)

No.	YS (ksi)	Macro observation (monthly)						Micro observation
		1	2	3	4	5	6	
1-1	151	○	○	○	○	○	○	No cracking
1-2	166	○	○	○	○	○	○	No cracking

○: No cracking by macro observation

働態皮膜の修復，再不働態化が容易でなく SCC が発生しやすくなる。一方，REM 添加材では多くのすべり面に分散して変形が生じるため，腐食が活性な新生面は相対的に小さく，再不働態化が容易であるために SCC が発生しにくくなる。

さらに，開発材の耐 SCC 性を確認するために長時間応力腐食割れ試験を実施した。4点曲げ試験法¹⁾にて 100% の実 YS (0.2%耐力) 相当の応力を材料に付与し，代表的な天然ガス井戸環境を模擬した，溶液：25% NaCl + 0.5% CH₃COOH，ガス雰囲気：0.7MPa H₂S，温度：150℃の応力腐食割れ試験によって SCC 感受性の有無を評価した。1 か月毎にマクロ観察で割れ判定を行い，最終の6か月目完了後に断面ミクロ観察にて割れの有無を最終判定した。表 1 に結果を示すように，開発材は YS が 140ksi を超える超高強度を有するが，H₂S ガス環境で十分な耐 SCC 性を有することが確かめられた。

2.2.2 熱間加工性向上技術

Ni 合金への N 添加による高強度化に伴い，わずかな粒界への S 濃化でも熱間加工性が劣化することが判明した。そこで，S との親和力の高い REM の活用により熱間加工性の確保を図った。図 13 に熱間加工性と Ni 合金中の N 量の関係を示す。REM 非添加では N の増加により高温での絞りが劣化するが，REM の添加により絞りが回復して良

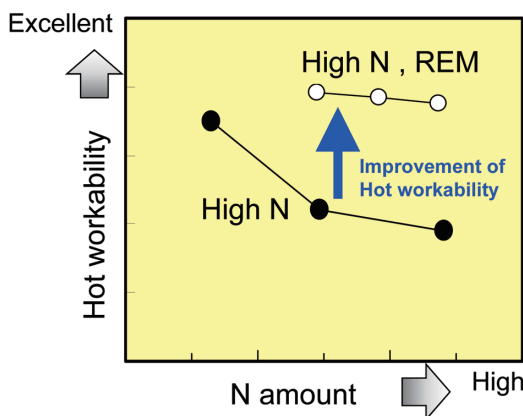


図 13 Ni 合金の熱間加工性と N 量の関係
Relationship between hot workability of Ni alloys and N amount

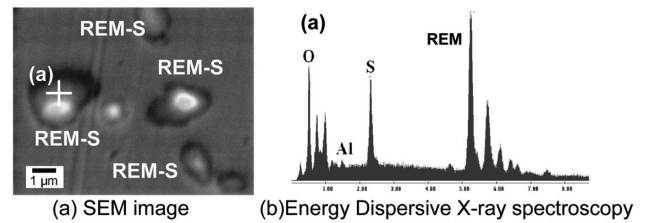


図 14 高 N，REM 添加 Ni 合金の非金属介在物
Non-metallic inclusion in High N and REM added Ni alloy

好な熱間加工性が得られる。これは，図 14 に示すように REM 添加によって S が粒内非金属介在物として硫化物の形態で析出し，熱間加工性の劣化をもたらす粒界への S 濃化を抑制するためである。

2.2.3 超高強度高合金油井管開発の成果

REM 添加で耐 SCC 性と熱間加工性を向上させることに成功した。この結果，硫化水素や炭酸ガスを含む天然ガス開発環境で使用可能な超高強度，140ksi (965MPa) 級の高合金油井管材料を開発できた。

本技術開発により，これまで採掘不可能であった Ultra HPHT の大深度ガス井が採掘可能となり，また，Ultra HPHT ほど激しくない環境の天然ガス田においても鋼管を薄肉にできるため，軽量化によって井戸をコンパクトな設計とし，天然ガス田の開発費用削減が期待される等，本材料は今後の天然ガス増産，安定供給に大きく貢献するものである。

また，実用化に関してはメキシコ湾での Ultra HPHT の大深度ガス井開発用途に製品を出荷済みである。なお，本材料は天然ガス井だけでなく油井にも適用できるため，今後さらに大深度の天然ガス田および油田開発に活用されていく見通しである。

3. 結 言

本開発技術である，“大径長尺高合金油井管（新製品）の製造技術”，および“140ksi 級超高強度高合金油井管（新製品）の開発”によって製造された高合金油井管は，過酷な腐食環境や大深度の天然ガス田の開発にますます重要な役割を及ぼし，世界のエネルギー需要の拡大と地球温暖化防止に貢献すると考えられる。

参考文献

- 1) BP Energy Outlook 2030. 2012
- 2) 山根康嗣，下田一宗，井上祐二：穿孔圧延の三次元変形解析。日本鉄鋼協会，2012
- 3) 井上祐二，下田一宗，山根康嗣：ピアサにおける穿孔圧延中の材料と工具の速度解析。日本鉄鋼協会，2012
- 4) 石油技術協会誌. 76 (5), 415-424 (2011)
- 5) Ueda, M., Amaya, H., Okamoto, H.: Proceedings of Corrosion97.

- Paper No.25, Houston, 1997, TX: NACE International
- 6) Murayama, J., Miyuki, H., Kudo, T., Fujino, N., Terasaki, F.:
Proceedings of TMS of AIME Meeting. Paper No.A84-45, 1984
- 7) Ueda, M., Kudo, T.: Proceedings of Corrosion94. Paper No.69,
Houston, 1994, TX: NACE International
- 8) NACE Standard TM0198-2004 Item No. 21232. NACE
International, 2004
- 9) Otome, Y., Okada, H., Amaya, H., Igarashi, M.: Proceedings of
the 2nd International Symposium on Steel Science (ISSS 2009).
Kyoto, Japan, Oct. 21-24, 2009, ISIJ
- 10) 相良雅之, 乙咩陽平, 澤渡直樹, 天谷尚, 五十嵐正晃: まて
りあ. 51 (3), 117 (2012)
- 11) European Federation of Corrosion. Publications No.17 Second
Edition. The Institute of Materials, 2002



高部秀樹 Hideki TAKABE
和歌山製鉄所 カスタマー技術部
継目無管材料開発室長 博士(工学)
和歌山県和歌山市湊1850番地 〒640-8555



永瀬 豊 Yutaka NAGASE
和歌山製鉄所 カスタマー技術部長 Ph.D.



乙咩陽平 Yohei OTOME
和歌山製鉄所 カスタマー技術部
継目無管材料開発室 主査



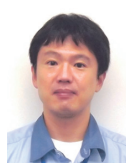
平瀬直也 Naoya HIRASE
和歌山製鉄所 鋼管部
小径製管工場 工具・工程課長



相良雅之 Masayuki SAGARA
鉄鋼研究所 鋼管研究部
主幹研究員 博士(工学)



下田一宗 Kazuhiro SHIMODA
プロセス研究所 圧延研究開発部
主幹研究員



山根明仁 Akihito YAMANE
プロセス研究所 圧延研究開発部
主幹研究員



照沼正明 Masaaki TERUNUMA
尼崎製造所 カスタマー技術部
製品技術室長