講 演
 Lecture

南長岡ガス田におけるチュービング材料の変遷*

砂場 敏行^{**†}・巴 保義^{**}・平野 奨^{**}・奈良 正篤^{***}・串間 善安^{****}

(Received September 6, 2016, 2016 ; accepted October 31, 2016)

Transition of tubing and casing materials in Minami-Nagaoka gas field

Toshiyuki Sunaba, Yasuyoshi Tomoe, Susumu Hirano, Masaatsu Nara and Yoshiyasu Kushima

Abstract : Transition of tubing and casing materials in Minami-Nagaoka gas field is summarized based on more than 30 years' experience. The field commenced the production in 1984. The tubing material was replaced from carbon steel to some corrosion resistant alloys including 22Cr duplex stainless steel after faced with several corrosion problems such as CO₂ corrosion of carbon steel tubing, localized corrosion of 13Cr stainless steel and sulfide stress corrosion cracking of P-110 grade casing material. Newly developed 17Cr is tested in high pressure and high temperature CO₂ corrosion conditions and shows excellent general corrosion performance, equivalent to 22Cr duplex stainless steel, in the field condition. That is why 17Cr martensitic stainless steel is considered as the next candidate for the tubing material. This report describes the cause of corrosion and those measures.

Keywords : tubing, casing, corrosion resistant alloy, CO₂ corrosion

1. はじめに

南長岡ガス田は 1984 年に天然ガスの生産を開始し、すでに 30 年が経過している。その間に石油開発を取り巻く技術は進歩しており、南長岡ガス田開発時と比較して坑井の掘削・仕上げ・生産技術も大幅に進化している。その中でもチュービングやケーシングに用いられる油井管材料 (Oil Country Tubular Goods : OCTG 材料) は大きく進歩した分野である。今回、南長岡ガス田において採用されたチュービング材料の変遷と今後の展望について報告する。

2. 南長岡ガス田のチュービングの変遷

南長岡ガス田のチュービングおよびケーシングに関する変遷を表 1 に示す。1980 年代初頭は、チュービング材料に炭素鋼や低合金鋼 (以下炭素鋼とする) が一般的に採用

されており、腐食性が高い坑井に関しては、インヒビターのバッチ処理により防食を行っていた。南長岡に採用されたチュービング材料は、これまでの長期にわたる操業において、炭素鋼系の L80-Type 1、熱処理仕上げの 13Cr 鋼、冷間加工仕上げの 22Cr 二相ステンレス鋼へと変遷し、現在の 22Cr 二相ステンレス鋼を採用してからは、腐食の発生はなくなった。しかしながら、近年日本の鉄鋼会社より、高温高压ガス井 (High-Pressure, High-Temperature : HPHT ガス井) 向けの新しい OCTG 材料が開発されており、近い将来これらの新しい材料が適用される可能性がある。

ネジ継手に関しては、南長岡ガス田開発当初は API ネジが主流であり、ケーシングには一般的な API バットレスネジを採用した。一方、チュービングに関しては、あるワークオーバーの時点からプレミアムネジのうちカップリングのないインテグラルネジを採用した。しかしながら、ISO 13679 (API 5C5) 規格の裏づけのあるカップリング・タイプ・ネジの実績から、現在は VAM 系のネジ継手を採用している。なおネジ継手に関しては、多岐にわたる変遷と議論があるものの、本報告内容とは若干趣旨が異なることから、別の機会に譲ることとしたい。

3. 南長岡ガス田の腐食環境

南長岡ガス田は、天然ガス中に 6 % の CO₂ と微量の H₂S (2 ~ 3 ppm) が随伴するスイート環境であり、また深度が 5,000 m 級であり坑底で 180℃ の高温に達するため材料に

* 平成 28 年 6 月 9 日、平成 28 年度春季講演会開発・生産部門シンポジウム「変わりゆく開発環境下での油ガス田操業最適化シンポジウム」にて講演 2016 JAPT Development and Production Technology Symposium entitled "Optimized Field Operations to Overcome the Harsh E&P Environment" held in Akita Japan on June 9, 2016.

** 国際石油開発帝石株式会社 技術本部 技術研究所 金属材料 G INPEX CORPORATION, Technical Division, Technical Research Center, Materials & Corrosion Group

*** 国際石油開発帝石株式会社 国内事業本部 削井 U INPEX CORPORATION, Domestic Project Division, Drilling Unit

**** 国際石油開発帝石株式会社 国内事業本部 施設 U INPEX CORPORATION, Domestic Project Division, Construction & Maintenance Unit

† Corresponding author : E-Mail : toshiya@sunaba@inpec.co.jp

表 1 南長岡の油井管材料とコネクションの変遷

年	チュービングとネジ継手		ケーシングとネジ	その他
1984 ～	L80	API ネジ, プレミアムネジ	P-110, N-80 バットレス	生産開始
1987 ～	13Cr-80	インテグラルネジ		
1988	13Cr 鋼チュービングに局部腐食発生 ⇒ 以降新規坑井：22Cr 二相鋼，既存 13Cr 坑井：腐食抑制剤処理		バットレスカップリングネジの割れ ⇒ L80 + プレミアムネジ	
1989	22Cr-110	プレミアムネジ	VAM ネジ	
	トラブルのない安定操業			
2014				パッカーの損傷
2017 ～	17Cr			低圧採取

表 2 南長岡ガス田に含まれる有機酸濃度 (ppm)

有機酸	蟻酸	酢酸	プロピオン酸	酪酸	吉草酸
坑井 A	0.2	180	66	47	26
坑井 B	0.2	190	73	29	17.8

としては大変厳しい腐食環境にある。また、生産流体には、表 2 に示すように種々の有機酸が含まれている。有機酸は弱酸であり、酢酸などの有機酸の存在は、環境の pH を低下させることにより、CO₂ 腐食を加速させる因子となることが知られている。有機酸に関しては、ヨーロッパ連合の腐食学会が規定した腐食評価試験の規格 (EFC, 2002) においては、生産流体に含有される種々の有機酸について酢酸にモル濃度換算し腐食試験を実施することと規定されており、CO₂ 腐食を加速させる因子として評価が必要となる。

4. チュービング材料の変遷

(1) 炭素鋼から 13Cr 鋼へ

1979 年に開発された南長岡ガス田は、1983 年まで炭素鋼製のチュービングとインヒビター処理を採用していた。1980 年代以降高合金鋼 (Corrosion Resistant Alloy : CRA) で対応する考え方が主流となり、南長岡と比較し、坑底温度と H₂S 分圧の点からより厳しい腐食環境条件である Chevron 社のタスカルーサで使用実績のある 13Cr 鋼を採用することとした。13Cr 鋼は、マルテンサイト系ステンレス鋼であり、良好な機械的強度と CO₂ 腐食に対する高い耐食性を有した新しい油井管材料であったことから、炭素鋼チュービングと比較して長期に使用できると考えられた。

(2) 13Cr 鋼から 22Cr 二相ステンレス鋼へ

1989 年のワークオーバー実施時に坑井の浅いか所において図 1 に示すような 13Cr 鋼に局部腐食が生じていることが確認された (巴保義, 清水誠, 2005)。局部腐食が発生した坑内温度は 100 ～ 110℃ 前後に最大深さが確認された。これは、鉄鋼各社が推奨している最大使用温度の 150℃ より十分に低い環境である。局部腐食の原因として、CO₂ と生産流体に含まれる有機酸が影響したと考えられ

図 1 13Cr 鋼チュービングの局部腐食

る。南長岡では地上のセパレータの水相に 300 ～ 400 ppm の有機酸が含有されており、当該有機酸の存在により pH の低下と鉄イオンの溶解度を上昇させる。そのため、ワイヤーライン作業およびキャリパーにより 13Cr 鋼表面の不動態皮膜が機械的に損傷を受けた場合、低 pH 環境で不動態皮膜の再生が阻害され、局部腐食が進行したものと結論づけられた。13Cr 鋼に局部腐食が生じたことから、1989 年以降の新規坑井には 22Cr 二相ステンレス鋼チュービングを採用している。また、既存の 13Cr 鋼チュービングが用いられている坑井に対してはインヒビターのバッチ処理により防食が行われており、現在も順調に生産を続けている (巴保義, 佐藤憲明, 2005)。

(3) 炭素鋼ケーシングの割れ

順調に生産を続けていた南長岡ガス田の坑井において、チュービングとケーシングのアニュラスの圧力が同圧となり、同一の変化を示すようになり、その後さらにケーシングと外側のケーシングのアニュラスの圧力も一致するようになった。これらの挙動は各ケーシング内外のアニュラスが導通したことを意味していた。原因としては、

A) ケーシングの損傷

B) ネジ継手からのリーク

が考えられた。そこでワークオーバーを実施し腐食調査を

行ったところ、坑井上部の P-110 グレードの 7 inch および 9 inch ケーシングのカップリングに縦割れが生じていた(玉川孝之, 2005)。回収された 9-5/8 inch ケーシングとカップリングを図 2 に示す。

割れの形状(脆性破壊破面)および S(硫黄)分が検出されたことから硫化水素割れ(Sulfide Stress Corrosion Cracking: SSCC)であることが判明した。しかしながら、生産流体に H_2S がほとんど含まれていない南長岡でなぜ SSCC が発生したのかが大きな問題となった。図 3 に SSCC 発生の様式図を示す。SSCC は H_2S が存在する環境で発生する割れ現象で、腐食反応により金属表面で発生した水素原子が、水素分子になる前に原子のまま金属中へ侵

図 2 SSCC によるケーシングの割れ

図 3 SSCC 様式図

入し、高強度鋼に割れを引き起こす現象である。

SSCC に関して、鉄鋼会社と共同で破断面の分析や再現試験などいろいろと調査した結果、掘削泥水の調泥剤に含まれていた成分であるスルホン酸基が、高温下で劣化し H_2S が発生したことが SSCC の直接の原因で、同様に CO_2 が生成したことにより環境の pH が低下し SSCC が発生する状況となったと結論づけられた。

また、ケーシングとカップリングに使用された材質が P-110 で比較的硬い材質であり、パットレスのカップリングには高い応力がかかっていたため、SSCC 全ての要素が揃い、割れに至ったという解釈が成立した。

5. 新たなチュービング材について

2000 年代に入り従来の 13Cr 鋼に Ni と Mo を添加し、C を削減することにより耐食性を高めた Modified 13Cr 鋼 (M13Cr 鋼) (Amaya ほか, 1998), (Ueda ほか, 1992) や、さらに Cr を増やした 15Cr 鋼 (Kimura ほか, 2005) などの新しいチュービング材料が開発されてきた。そして 2011 年に新日鉄住金および JFE スチールより HPHT ガス井向けの新 OCTG 材料として 17Cr 鋼 (Kimura ほか, 2011) (Takabe ほか, 2012), (Ishiguro ほか, 2013) が製品化された。図 4 にチュービング用 CRA の耐食性の適

図 4 17Cr 鋼の開発コンセプト

図 5 鉄鋼会社の推奨使用環境と HPHT 坑井環境

用範囲と開発コンセプトを示す。17Cr 鋼は、22Cr 二相鋼と M13Cr 鋼の中間に位置する性能を有していると考えられる。

図 5 は各 CRA の鉄鋼会社が推奨する使用範囲と南長岡などの HPHT ガス井の環境条件を示した図である。南長岡ガス田では現在 22Cr 二相ステンレス鋼をチュービング材料として使用しているが、22Cr などの二相ステンレス鋼は HPHT ガス井に対して、耐食性が十分過ぎる性能を有していることが図 5 から分かる。もちろん、22Cr 二相ステンレス鋼を採用した当時では、13Cr 鋼の上位鋼種がその鋼種になることから妥当な選択だったと考えられる。一方、鉄鋼会社より近年開発された新鋼種は、22Cr 二相ステンレス鋼と比較すると、合金元素量が少なく、冷間加工の工程が不要なことから、コストの抑制と納期の短縮が可能となるとともに、HPHT ガス井に対して十分な耐食性を有した鋼材である可能性を有していると考えられることから、耐食性の評価を実施した。

6. 腐食スタディ

材料を選定するにあたり、腐食スタディを行っている。天然ガス井に用いられる CRA の選定に際しては、坑井開発初期の凝縮水および生産後期の地層水が産出される環境の 2 種類の坑井腐食環境の考慮が必要となる。また、生産流体中に H_2S をある程度以上含む坑井に関しては、SSCC に対する耐食性評価を行う。

1) 坑井開発初期の凝縮水

天然ガス井の場合、開発初期には地層水はほぼ産出されない。しかしながら、生産流体に含まれる水分より温度と圧力の低下により凝縮水が生ずる。凝縮水には種々のイオン成分は含まれないため、金属の腐食反応に影響の大きい塩化物イオン濃度なども低濃度の環境となる。一方で、pH に対して緩衝性を有する重炭酸イオン (HCO_3^-) が含

有されないため、天然ガス中に含まれる CO_2 や揮発性の有機酸が凝縮水に溶け込むことにより、それらの溶解度が高くなる低温環境において、pH の低下による腐食が生じる。

2) 生産後期の地層水

生産後期には、地層水の産出により塩化物イオン濃度が上昇する。地層水に含まれる塩化物イオン濃度は、一般に海水と同程度の場合が多いが、高濃度の塩化物イオンを含む地層水が産出される環境も少なくない。また、地層水には種々のイオンが溶け込んでおり、 HCO_3^- など pH を上昇させることにより、腐食を抑制させる方向に働く因子なども存在する。しかしながら、高塩化物イオン環境下での局部腐食、応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking : SCC) の発生が問題となる。

3) H_2S 含有環境

H_2S が生産流体中に含まれると、室温から $100^\circ C$ くらいの比較的低温の低い環境において SSCC を生じさせることが一般によく知られており、必要に応じて SSCC の評価を行う必要がある。南長岡ガス田においては、生産流体に含まれる H_2S 濃度は 2 ~ 3 ppm 程度であることから National Association of Corrosion Engineers (NACE) MR0175/ISO15156 規格ではサワー環境の範囲外となり SSCC 試験は必須ではないが、新しい鋼種を採用するに当たっては、SSCC の評価も慎重を期して実施した。

腐食スタディに供したステンレス鋼系油井管材料の標準的な化学組成を表 3 に示す。ステンレス鋼の耐食性の目安として広く使われている耐孔食指数 (Pitting Resistance Equivalent Number : PREN) で比較すると、13Cr 鋼は 13、M13Cr 鋼が 19 ~ 20、17Cr 鋼が 25 ~ 27、22Cr 二相ステンレス鋼が 36 程度である。17Cr 鋼の PREN 値は、M13Cr 鋼と比較して十分高い値となっているが、22Cr 鋼より低い。

耐食性の試験評価は、図 6 に示すような坑底環境を模擬できる実験用の圧力容器を用いている。試験結果の一例として温度 $180^\circ C$ 、 CO_2 分圧 3MPa の環境で、塩化物イオン濃度を 20,000 ppm、50,000 ppm、150,000 ppm と変化した時の各鋼材の腐食速度を図 7 に示す。この図から、M13Cr 系の材料は、塩化物イオン濃度の上昇により腐食

図 6 腐食実験装置図

図 7 塩化物が CRA の高温 CO_2 腐食に与える影響
($180^\circ C$, CO_2 3 MPa, 500 rpm)

表 3 油井管用 CRA の標準化学組成 (w%)

Alloy	Grade	Cr	Ni	Mo	Others	PREN
13Cr	80	13	—	—	—	13.0
M13Cr A	95/110	13	5	2.2	—	20.2
M13Cr B	95/110	12.5	5.8	2.3	0.1 Ti	18.6
17Cr A	110/125	17	4	2.6	1 Cu + 1 W	26.6
17Cr B	110/125	17	5	2.5	3 Cu	25.2
22Cr	110/125	22	5.5	3	N	35.9

PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) = $\text{Cr} + 3.3(\text{Mo} + 0.5\text{W}) + 16\text{N}$

速度が上昇することが判明した。しかしながら 17Cr および 22Cr 二相ステンレス鋼は塩化物の影響を受けず良好な耐食性を示した。このことから、南長岡ガス田の坑底環境においては、M13Cr 鋼では、耐食性が不十分な可能性を有しているが、17Cr 鋼は、22Cr と同様に高い耐食性を有していることが分かる。その他、有機酸の影響や、微量 H_2S の影響など各種試験を実施し耐食性の評価を行っている。

7. ま と め

- ・ 南長岡ガス田に用いられたチュービング材は、炭素鋼から始まり 13Cr 鋼、22Cr 二相ステンレス鋼と多くの材質が試された。
- ・ 22Cr 二相ステンレス鋼チュービングの採用により、腐食に関するトラブルのない操業が長期にわたり行われている。
- ・ 新鋼種の開発により、南長岡ガス田に対する性能とコストを考慮した油井管材料として、17Cr 鋼の材料の導入も検討している。

SI 単位系換算係数

$$\frac{\text{inch}}{\text{inch}} \times 2.54^* \text{ E} - 02 = \text{m}$$

* は正確な値

参 考 文 献

- EFC, 2002 : No.17 : Corrosion Resistant Alloys for Oil and Gas Production : *Guidance on General Requirements and Test Methods for H_2S Service*, Maney Publishing.
- 巴保義, 清水誠, 2005 : 南長岡ガス田における 13% Cr 鋼チュービングの二酸化炭素腐食に対する酢酸の影響, 石技誌, **70**(4), 328-332.
- 巴保義, 佐藤憲明, 2005 : インヒビター処理による 13% Cr 鋼チュービングの腐食の軽減, 石技誌, **70**(5), 69-476
- 玉川孝之 2005 : 南長岡ガス田における仕上げの変遷, 石技誌, **70**(5), 410-416.
- H. Amaya, K. Kondo and H. Hirata, 1998 : Effect of Chromium and Molybdenum on Corrosion Resistance of Super 13% Cr Martensitic Stainless Steel in CO_2 Environment, CORROSION/98, Paper No. 113.
- M. Ueda, T. Kushida, K. Kondo and T. Kudo, 1992 : Corrosion Resistance of 13Cr-5Ni-2Mo Martensitic Stainless Steel, CORROSION/92, Paper No. 55.
- M. Kimura, T. Tamari, Y. Yamazaki and K. Sakata, 2005 : Development of new 15Cr stainless steel OCTG with superior corrosion resistance, CORROSION/2005, Paper No. 05108.
- M. Kimura and K. Shimamoto 2011 : Development of new 17Cr stainless steel OCTG with superior corrosion resistance, EuroCorr/2011, Paper No. 4538.
- H. Takabe, K. Kondo, H. Amaya, T. Ohe, Y. Otome, S. Nakatsuka and M. Ueda, 2012 : The Effect of Alloying Elements On Environmental Cracking Resistance of Stainless Steels In CO_2 Environments With And Without Small Amount of H_2S , CORROSION/2012, Paper No. 1277.
- Y. Ishiguro, Y. Miyata T. Nakahashi, T. Suzuki, M. Kimura, H. Sata and K. Shimamoto, 2013 : Enhanced Corrosion-Resistant Stainless Steel OCTG of 17Cr for Sweet and Sour Environments, CORROSION/2013, paper No. 2436.