論 文

硫化物応力割れ特性からみた 13Cr 鋼油井管の使用限界

坂本 俊治*・川上 哲*・朝日 均*・中村 新**

(Received, September 18, 2000; accepted, March 12, 2001)

Application limit of 13Cr steel tubular in terms
of sulfide stress cracking property

Shunji Sakamoto, Akira Kawakami, Hitoshi Asahi and Arata Nakamura

Abstract: Safety use limit of API-13Cr steel tubular in terms of Sulfide Stress Cracking (SSC) property is studied. Since SSC is a phenomenon of hydrogen embrittlement, the hydrogen content in steel is a key factor to determine SSC susceptibility. The hydrogen content entering into steel and the critical hydrogen content of steel below which no SSC occurs were experimentally determined as a function of environmental factors and yield strength. Comparison of both values of hydrogen contents enables to estimate critical environmental conditions and yield strength. Estimation results by this method coincides well with data in several literatures.

Key words: 13% Cr steel, Sulfide Stress Cracking, Hydrogen Sulfide, Hydrogen Embrittlement, pH, Yield Strength

1. 緒 言

API-13Cr 鋼は、耐 CO₂ 腐食性に優れることから CO₂ 含有油ガス井において1970年代半ばより油井管として実用化されてきた¹⁾が、硫化物割れ (Sulfide Stress Cracking: 以下 SSC と略す) に対して感受性が高いとされて、その適用範囲は永く非サワー環境に限られてきた。その後、実井戸実績が増えるに伴い、当初は適用すべきでないと考えられていたサワー環境への適用例も増加しつつあり^{2), 3)}、現在では pH: 3.5 以上の環境では H₂S 分圧 0.01 MPa まで許容できるとされている⁴⁾。

しかしながら、当初提示された限界 H₂S 分圧: 0.0003 MPa⁵⁾ に比べると30倍程度も拡張されているが、その根拠については必ずしも合理的な説明がなされていない。また、従来の文献で報告されている限界 H₂S 分圧は0.0003 MPa から0.1 MPa の範囲でさまざまであり⁵⁻¹³⁾、真の使用限界を合理的に解明する必要があると

考えられる。

低合金鋼の分野で、Asahi らは¹⁴⁾ SSC を水素脆性の一種であるとみなすことにより SSC 発生を予測する手法を提示しており、鋼中水素量が材料の SSC 感受性を決定する最重要パラメータであるとしている。13Cr 鋼の SSC も水素脆性であるとされていることから¹⁵⁾ 低合金鋼と同様の考え方が成り立つものと期待され、13Cr 鋼の SSC 感受性も鋼中に侵入した水素量を指標として合理的に整理できると考えられる。

本報告では、さまざまな SSC 支配因子を代表できると想定される鋼中水素含有量を指標として API-13Cr 鋼の SSC 特性に及ぼす環境因子や材料強度の影響を定量化し、SSC 特性からみた API-13Cr 鋼の使用限界を提示することを目的とする。

2. 実 験

2.1 供試材

C: 0.20%, Cr: 12.9%を含有する API-13Cr 鋼鋼片に熱間圧延を施して継目無鋼管とした後、焼準—焼戻処理あるいは焼準—2 相域焼戻処理—焼戻処理を施して、降伏強度を339 MPa から711 MPa の範囲で調整した。

* 新日本製鐵㈱ Nippon Steel Corp.

** 石油公団 Japan National Oil Corp.

2.2 電気化学的水素透過試験

腐食環境に曝された鋼への水素侵入量を求める手法として、アノード側にニッケルめっきを施した電気化学的水素透過法¹⁶⁾を用いた。試験装置を図1に示す。

試験中、腐食のカソード反応により生成した水素原子は試験片のカソード側表面から鋼中に侵入し、アノード側に拡散してアノード側表面で水素イオンに酸化される。ニッケルめっきを施したアノード側表面の電位は飽和カロメル電極基準+0.1Vに維持した。試験片厚みは1.0mm、試験面積は3.14cm²とした。水素侵入量は(1)式によって求めた。

$$[H] = J \cdot L \cdot AW / (D \cdot F \cdot \rho) \quad (1)$$

ここで、[H] はカソード側表面直下での水素含有量 (ppm)、J は水素透過電流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)、D は水素の拡散定数 ($\times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$)、F はファラデー定数、 ρ は試験片の密度 (g/cm^3)、AW は水素の原子量、L は試験片厚み (cm) である。

供試材の水素の拡散定数は、電解チャージ法によって求めた。定電流電解法で水素をカソード側表面にチャージした。水素透過電流の立ち上がり曲線および減衰曲線を得るためチャージ電流を2~3段で変化させて拡散定数を求めた。

2.3 SSC試験

SSC感受性は主にノッチ付き4点曲げ試験によって評価した。試験片寸法および応力計算式を図2に示す。付加応力は、ノッチによる応力集中を考慮せず降伏強度の100%を付加した。応力付加後、試験片を72時間にわたって試験溶液に浸漬した。この72時間は水素が試験片中に飽和するのに十分な時間である。

また、ノッチ付き4点曲げ試験結果と比較する目的で NACE-TM 0177-A に準じて定荷重 SSC 試験を行った。

2.4 試験環境

水素透過試験およびノッチ付き4点曲げ試験では、3% NaCl 含有の 1mol/l 酢酸系緩衝溶液をベース溶液として、これに硫化水素あるいは硫化水素を0.1%から

10%含有する窒素との混合ガスを常圧で飽和させた。H₂S 分圧は0.0001~0.1MPaである。試験液の pH は2から6の間で変化させた。試験温度は、NACE-TM 0177 に準じて25℃とした。また、塩素イオン濃度の影響を調べる際には NaCl 濃度を0~20%の間で変化させた。

NACE 定荷重試験では、5% NaCl を含む0.5%酢酸溶液をベース液とし硫化水素と窒素の含有率を変化させた混合ガスを飽和させて試験溶液とした。

3. 実験結果

3.1 水素侵入量

鋼中水素侵入に及ぼす環境因子、強度の影響を調べた結果を以下に述べる。

3.1.1 pHの影響

水素侵入量に及ぼす pH の影響を図3に示す。pH 5.0以下では、水素侵入量の対数は pH に比例する。pH

図2 Vノッチ4点曲げSSC試験片および応力付加方法

図3 水素侵入量に及ぼす pH の影響

図1 水素透過試験装置

5.0以上の領域では水素透過電流は検出されなかったが、これは試験片が不動態となり、図4に示すように自然電位が水素の酸化還元平衡電位を上回ったためである。

3.1.2 H₂S 分圧の影響

図5は水素侵入量に及ぼす H₂S 分圧の影響を示す。水素侵入量の対数はH₂S 分圧の対数と比例関係にある。

3.1.3 NaCl 濃度の影響

図6は水素侵入量に及ぼす NaCl 濃度の影響を示す。これより、NaCl 濃度は水素侵入量に影響を及ぼさないことが分かる。

3.1.4 強度の影響

水素侵入量と降伏強度の関係を図7に示す。これより、水素侵入量の対数は降伏強度に比例することが分か

る。

以上の結果を回帰分析した結果、次の実験式が得られた。

$$\log [H] = 0.83 \times 10^{-3} YS - 0.041 \text{ pH} + 0.28 \log P(\text{H}_2\text{S}) + 1.21 \quad (2)$$

ここで、[H] は鋼中水素侵入量 (ppm)，YS は降伏強度 (MPa)，P (H₂S) は H₂S 分圧 (MPa) である。ただし、(2) 式は pH 5.0以下の条件においてのみ適用でき、pH 5.0を超えると水素は侵入しなくなる。

図8は水素侵入量の実測値と(2)式による計算値の対応関係を示す。相関係数 r は 0.949 であり、13Cr 鋼の水素進入量を十分精度良く推定できるものとみなせる。

3.2 ノッチ付き4点曲げ試験

ノッチ付き4点曲げ試験の代表的データを図9～11に示す。これらより、pH が低下し H₂S 分圧、降伏強度が

図4 腐食電位に及ぼす pH の影響

図5 水素侵入量に及ぼす H₂S 分圧の影響

図6 水素侵入量に及ぼす NaCl 濃度の影響

図7 水素侵入量に及ぼす降伏強度の影響

図8 鋼中水素侵入量の回帰式による計算値と実験値の関係

図11 YS=492MPa 材の V ノッチ 4 点曲げ試験結果

図9 YS=645MPa 材の V ノッチ 4 点曲げ試験結果

図10 YS=577MPa 材の V ノッチ 4 点曲げ試験結果

図12 SSC 感受性に及ぼす NaCl 濃度の影響

増大するに伴って SSC 感受性が高くなることが分かる。また、塩素イオン濃度による SSC 感受性への影響を図12に示す。これより、SSC 感受性は塩素イオンにほとんど依存しないと言える。この結果は、図6における水素侵入量に塩素イオンが影響しないことを反映すると解釈される。

これらの SSC 感受性データを、(2) 式より算出される水素侵入量との関係で整理し直すと図13が得られる。SSC を起こす限界水素量 $[H]_{crit}$ は降伏強度の上昇に伴って減少する。すなわち、SSC 限界水素量と降伏強度の関係は (3) 式のように回帰できる。

$$\log [H]_{crit} = -2.69 \times 10^{-3} YS + 2.46 \quad (3)$$

3.3 ノッチ付き 4 点曲げ試験による SSC 発生限界条件

13Cr 鋼の SSC 機構は水素脆性であるので、鋼がサワー環境に曝された時の水素侵入量 $[H]$ と鋼自体の SSC 発生限界水素量 $[H]_{crit}$ を比較することによって SSC 感受性が決まり、 $[H]$ が $[H]_{crit}$ を超える場合に SSC が発生し、その反対の場合には SSC は発生しない

図13 SSC感受性と侵入水素量の関係

と考えられる。すなわち、SSC 発生の限界条件は(4)式のように表せる。

$$[H] = [H]_{\text{crit}} \quad (4)$$

ここで、 $[H]$ と $[H]_{\text{crit}}$ は既に(2)、(3)式のように求まっているので、(2)~(4)式を整理すると、SSC 発生限界条件として(5)式が得られる。

$$3.52 \times 10^{-3} YS - 0.041 \text{ pH} + 0.28 \log P(\text{H}_2\text{S}) = 1.25 \quad (5)$$

これより、環境条件 (pH, H_2S 分圧) が分かれば、SSC を起こさない限界の降伏強度を推定することができる。あるいは、降伏強度が与えられれば限界環境条件を推定することが可能である。

3.4 NACE 定荷重試験

図14に NACE 定荷重 SSC 試験結果を示す。縦軸の R_s は、SSC を起こさない上限付加応力 (Threshold Stress: 以下 σ_{th} と略す) の YS に対する比を示しており、 $R_s=1.0$ は 100% YS の付加応力で SSC を起こさないことを意味する。図中 A_1 , A_2 は $R_s=1.0$ を確保できる限界降伏強度を示す。 A_1 (H_2S : 0.1 MPa) は約 450 MPa であり、 A_2 (H_2S : 0.01 MPa) は約 520 MPa である。一方、上述の推定方法によって A_1 , A_2 の条件に対する限界降伏強度を(5)式で計算すると、図15における B_1 , B_2 で示される。 B_1 (H_2S : 0.1 MPa) は 460 MPa であり、 B_2 (H_2S : 0.01 MPa) は 540 MPa である。2つの結果を比較すると、推定限界降伏強度 B_1 , B_2 は NACE 定荷重試験の A_1 , A_2 と良く一致する。このことは、100% YS の応力付加条件でのノッチ付き 4 点曲げ試験結果が、100% YS の付加応力で NACE 定荷重試験と同等であることを意味しており、低合金鋼における Asahi らの報告¹⁰⁾ と良く一致する。

油井管の種類を規定する API 規格において NACE 定荷重試験で σ_{th} が降伏強度の 80% 以上 (すなわち $R_s \geq$

図14 NACE 定荷重 SSC 試験結果

図15 鋼中水素侵入量、SSC 発生限界水素量と YS の関係 (pH=3.5)

0.8) であれば耐 SSC 性は十分であるとみなされていることから、 $R_s=1.0$ に相当する(5)式で提示の評価方法はかなり安全側の結果を与えることになる。NACE 定荷重試験による $R_s=0.8$ を評価基準とするならば、上述の(5)式は修正する必要がある。

図14において、 a_1 , a_2 は $R_s=0.8$ となる限界降伏強度を意味する。 a_1 (H_2S : 0.1 MPa) は約 570 MPa であり、 a_2 (H_2S : 0.01 MPa) は約 620 MPa である。試験時間 (720 時間) 経過後の pH が約 3.5 であることから、(2)

表 1 限界 H₂S 分圧に関する文献データと本研究による推定値

Ref. No.	YS [MPa]	Test Method	Applied Stress	Environment	P(H ₂ S) [MPa]		Critical P(H ₂ S) [MPa]	Eq. No.
					Failure	No Failure		
5)	602	Notched Bent Beam	100% YS	5 % NaCl, 3MPa CO ₂ (pH=3.0)	0.001	0.0003	0.002	(5)
9)	620	Notched Bent Beam	100% YS	5 % NaCl, 3MPa CO ₂ (pH=3.0)	0.003	0.001	0.001	(5)
7)	L-80 Grade	NACE Tensile	80% SMYS	5 % NaCl, 0.5% Acetic Acid, (pH=2.7)	—	0.01	0.006	(7)
6)	612	NACE Tensile	80% YS	5 % NaCl, 0.5% Acetic Acid, (pH=2.7)	0.02	0.005	0.02	(7)
8)	595	NACE Tensile	90% YS	5 % NaCl, Acetate Buffer, pH=3.5	—	0.01	0.003~0.03	(5), (7)

式より a_1 , a_2 に相当する水素侵入量は, それぞれ 18.9 ppm, 10.9 ppm と算出される。これらの限界水素量は図15にプロットで示す。これより, 付加応力 80% YS での NACE 定荷重試験による限界水素量は (6) 式のようなになる。 $R_s=1.0$ に相当する (3) 式と比較すると定数項の値が 0.3 だけ増加している。この増加分は評価基準緩和 (付加応力低減) によるものである。

$$\log [H]_{\text{crit}} = -2.69 \times 10^{-3} \text{YS} + 2.76 \quad (6)$$

これによって, SSC 発生条件は (7) 式のようなになる。

$$3.52 \times 10^{-3} \text{YS} - 0.041 \text{pH} + 0.28 \log P(\text{H}_2\text{S}) = 1.55 \quad (7)$$

4. 考 察

4.1 文献データとの対比

限界 H₂S 分圧に関するいくつかの文献データを (5), (7) 式による計算値とともに表 1 に示す。限界 H₂S 分圧の文献値と計算値の関係を図16に示す。

試験方法による評価基準の違いを層別しなければ, 限界 H₂S 分圧は文献によって 1 桁程度も異なるが, この点を考慮すれば文献データは分類され, さらに計算値ともおおむね一致する。すなわち, SSC 発生限界条件を設定するには試験方法, 評価基準の統一が最重要であると言える。

4.2 NACE ガイドラインとの対比

API 規格で規定される $R_s=0.8$ の定荷重試験を実用的

図16 限界 H₂S 分圧の文献データと推定結果の比較

な評価方法として, 13 Cr 鋼の SSC 限界に関する NACE ガイドライン (NACE-MR 01-75⁴⁾) と (7) 式による計算結果を対比して図17に示す。

pH : 3.5 以上では NACE ガイドラインと本推定結果はおおむね一致しているが, pH : 3.5 未満の低 pH 条件においては, 本研究結果では適用可能条件が存在すると予測されるのに対し, NACE ガイドラインではサワー環境 (H₂S 分圧 : ≥ 0.00035 MPa) で適用不可と判断される。NACE ガイドラインにおいて pH 3.5 で限界 H₂S 分圧を不連続的に評価する思想は明らかではないが, 低

図17 限界 H_2S 分圧に関する NACE ガイドラインと本研究による推定結果

図18 pH:3.5条件における SSC 発生限界 H_2S 分圧の推定結果

pH 下での腐食減肉による付加応力上昇のリスクに配慮したものかも知れない。

4.3 SSC 特性からみた 13Cr 鋼の使用限界の推定

以上の検証結果から、少なくとも pH:3.5 以上の場合には (7) 式を用いることによって SSC 発生限界条件を推定することができるとみなせる。一例として、限界 H_2S 分圧を pH3.5 の条件のもとで降伏強度の関数として推定した結果を図18に示す。なお、pH は Miyasaka らの方法¹⁷⁾ によって CO_2 分圧や重炭酸イオン濃度などに換算して表示することが可能であり、一例を図19に示す。このように、pH 計算方法と組み合わせることに

図19 H_2S - CO_2 - HCO_3^- 系における L-80-13Cr の SSC 発生限界条件の推定結果

よって SSC 発生限界条件がさまざまな環境因子に関連させて定量的に提示できるようになった。

5. 結 論

API-13Cr 鋼の SSC 発生限界条件を環境因子、材料強度に関連付けて定量化した。

- (1) 水素侵入量 $[H]$ と割れ限界水素量 $[H]_{crit}$ を H_2S 分圧, pH, 降伏強度の関数として定量化し, SSC 発生限界条件を $[H] = [H]_{crit}$ として以下の式を得た。

$$3.52 \times 10^{-3} YS - 0.041 pH + 0.28 \log P(H_2S) = k$$

ここで、 k は評価基準依存の定数。

- (2) 上式による限界 H_2S 分圧の推定結果は本研究と同一の評価方法をとった文献値および NACE スタンドアードの規定値とおおむね一致した。

参 考 文 献

- 1) J. D. Combes, Kerr, J.G. and Klein, L. J., 1983: 13 Cr Tubulars Solve Corrosion Problems in the Tuscaloosa Trend, *Petroleum Engineer International*, No. 3, P. 50.
- 2) National Association of Corrosion Engineers, 1996: Survey of CRA Tubular Usage, *NACE Publication 1F196*, No. 24189, NACE, Houston, Texas.
- 3) M., Bonis and Crolet, J. L., 1994: Experience of 13% Cr Tubing II: 10 Years and 1 Million Feet Later, *CORROSION/94*, Paper No. 7, NACE, Houston, Texas.
- 4) National Association of Corrosion Engineers, 1997: Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Materials for Oilfield Equipment, *NACE Standard MR01-75-97*, NACE, Houston, Texas.
- 5) A., Ikeda, Mukai, S. and Ueda, M., 1985: Corro-

- sion Behavior of 9 to 25% Cr Steels in Wet CO₂ Environments, *Corrosion*, **41** (4), p. 185.
- 6) Klein, L. J., 1984 : H₂S Cracking Resistance of 420 Stainless Steel Tubulars, *Material Performance*, **23** (10), p. 29.
- 7) L. J. Klein, Thompson, R. M. and Moore, D. E., 1990 : 9CR-1MO and 13CR Tubulars for Sour Service, *CORROSION/90*, Paper No. 52, NACE, Houston, Texas.
- 8) M. B. Kermani, Harrop, D., Truchon, M. L. R. and Crolet, J. L., 1991 : Experimental Limits of Sour Service for Tubular Steels, *CORROSION/91*, Paper No. 21 NACE, Houston, Texas.
- 9) M. Ueda, Kushida, T., Mori T. and Okasawa, T., 1994 : Corrosion Resistance of 13Cr Martensitic Stainless Steel in H₂S Containing CO₂ Environment, *Proceedings of Asian Symposium on Corrosion and Protection in Oil and Gas Operation, Oil Refineries, and Petrochemical Industries*.
- 10) Chen, W. C., 1990 : Corrosion Performance of 13 Cr Stainless Tubulars in Sour Environments, *CORROSION/90*, Paper No. 61, NACE, Houston, Texas.
- 11) Galis, M. F. and Damman, J. J., 1991, 13 Percent Chromium Steels for Slightly Sour Service, *CORROSION/91*, Paper No. 20, NACE, Houston, Texas.
- 12) H. Kurahashi, Kurisu, T., Sone, Y., Wada, K. and Nakai, Y., 1985 : Stress Corrosion Cracking of 13Cr Steels in CO₂-H₂S-Cl⁻ Environments, *Corrosion*, **41** (4), p.211.
- 13) Y. Ishizawa, Shimada, T. and Tanimura, M., 1982 : *CORROSION/82*, Paper No. 124, Effect of Microstructure on The Sulfide Stress Corrosion Cracking Resistance of AISI 410 and 420 Steels, NACE, Houston, Texas.
- 14) H. Asahi, Ueno, M. and Yonezawa, T., 1994 : Prediction of Sulfide Stress Cracking in High-Strength Tubulars, *Corrosion*, **50** (7), p. 537.
- 15) T. Kushida, Ueda, M., Kudo, T., Kobayashi, T. and Nakayama, A., 1993, SSC Susceptibility and Its Evaluation Method of 13Cr Martensitic Steel, *CORROSION/93*, Paper No. 124, NACE, Houston, Texas.
- 16) 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 山川宏二, 1975 : 鉄鋼材料の水素含有量の電気化学測定法におけるニッケル被覆法の開発. 防食技術, **24**, p. 511.
- 17) Miyasaka, A., 1993 : Thermodynamic Estimation of pH of Sour Environments as Influenced by the Effect of Anions and Cations, *CORROSION/92*, Paper No. 5, NACE, Houston, Texas.