高温・高 CO₂ ガス環境で優れた耐食性を有する シームレス17%Cr ステンレス油井用鋼管 UHP®-17CR

石黒 康英¹⁾ 鈴木 健史¹⁾ 中橋 哲²⁾
石川 和俊³⁾ 佐藤 秀雄²⁾

1. はじめに

世界的にエネルギー需要が増え、石油・天然ガスの開発は、これまで以上に、深井戸化かつ過酷化した腐食環境へ挑戦する方向へ向かっている。シームレス油井管材料には、こうした使用環境に十分に対応できるよう期待されている。

具体的には、耐 CO₂ 腐食に強い材料、および、H₂S が含まれた環境での耐 SSC 性を有し、高強度を有する材料が求められている。もはや汎用的になってきた 13%Cr マルテンサイト系ステンレス (API-13Cr) では対応できない井戸も増加し⁽¹⁾、改良型 13%Cr マルテンサイト系ステンレス (Mod-13Cr)⁽²⁾⁽³⁾ でも使用に耐えない環境が目立つようになった。その上位鋼種の、15%Cr マルテンサイト系ステンレス鋼管 (UHP®-15CR) も開発され、適用され始めている⁽⁴⁾。

しかしながら、年々、腐食環境が厳しくなり、つまり、高温、高 CO₂ 分圧、高塩化物イオン濃度の条件が厳しくなる条件下では、これらの材料でも十分に対応できない環境が増えてきている。そのため、22%Cr 以上の 2 相ステンレス、Ni 基合金を提案せざるをえない状況も多くなっている。これらの材料は、汎用的なシームレス圧延技術であるマンネンマン穿孔法では製造が困難であることが多い。また、マルテンサイトを含まないため、110 ksi 級 (YS : 758 MPa)、125 ksi 級 (YS : 862 MPa) 強度を実現するには、焼入焼戻プロセス (QT) では実現できず、冷率 (冷間に外径縮径加工および減肉・肉厚を均質化) して強度を増加させる必要がある。そのため、これらの材料の需要は限定されたものになっている。

この解決策として、UHP®-15CR よりも厳しい腐食環境

で使用可能なシームレス油井用鋼管の開発を目標に、耐食性の向上を図り、冷率なしでの 110 ksi 級、125 ksi 級の高強度化を検討した。17%Cr 成分を主とした材料開発により、この両立を図ることに成功したので紹介する。

2. 開発のコンセプト

UHP®-15CR よりも苛酷な腐食環境で利用可能な鋼材が必要となっており、この特性を凌駕すると共に、冷率無しで高強度化を実現するため、マルテンサイト主体の組織の作り込みが目標になる。具体的な開発ターゲットは以下の通りである。

- (1) YS : ≥ 110 ksi 級 (≥ 758 MPa)
- (2) 製造方法 : 冷率なしで YS を実現する
(マンネンマン穿孔法、および QT プロセスで製造可能とする)
- (3) 組織 : マルテンサイト主体の組織とする
- (4) 高 CO₂ 腐食での使用限界温度 : $> 200^{\circ}\text{C}$ (CO₂ 分圧 : 10 MPa)
- (5) 耐 SSC 性 : pH 4~4.5 (H₂S 分圧 0.01 MPa) にて SSC 無し

本開発の課題は、UHP®-15CR をもとに成分の最適化を図るとしても、従来の延長線上の成分設計を実質的に使えない点である。これまで実施してきた耐食性向上の手段は、製造性を確保しつつ、不動態皮膜の改良を図るに際し、Cr 当量、Ni 当量も、共に増量してきた歴史に立っている。図 1 に示すように、このまま、Cr 当量、Ni 当量を増量すると、SUS329J3L, J4L (順に 22Cr, 25Cr) のような 2 相ステンレス鋼と同様に、焼入れ・焼戻しプロセス (以下では QT と略す) では作り込みができず、冷率無しという目標が達成しえない。

よって、図 1 の UHP®-15CR に対して、新開発材 UHP®-17CR では、右下向きの方角性を成分設計の主体とした。つまり、フェライト安定元素の Cr, Mo の増量を図って不動態皮膜を安定させると共に、オーステナイト安定元素の Ni を減量してオーステナイトが主体な組織にならないように工夫した。一方で、耐 CO₂ 腐食性および耐 SSC 性の低下は、W

* JFE スチール株式会社 1) スチール研究所 : 主任研究員
2) 知多製造所 商品技術部 : 主任部員
3) 知多製造所 製造部 : 主任部員
17%Cr Stainless Seamless OCTG “UHP®-17CR” with High Corrosion Resistance at High Temperature and at High CO₂ Pressure; Yasuhide Ishiguro, Takeshi Suzuki, Tetsu Nakahashi, Kazutoshi Ishikawa and Hideo Sato (JFE Steel Corporation).
2012年10月31日受理

図1 本開発材 UHP®-17CR の組成と成分設計思想.

や Cu で補強する考え方に立った. つまり, 従来のマルテンサイト単相の組織から, 発想を変えて, マルテンサイト主体ではあるが, 発想を変え, マルテンサイト主体ではあるが, 第2相としてフェライトおよびオーステナイトも含む組織をベースに合金元素量を最適化して, 0.03C-17Cr-4Ni-2Mo-1Cu-1W とした.

この成分設計は, シームレス熱間加工性にとっても, 従来以上に有利になる. 従来の成分設計では, Cr 当量, Ni 当量を共に増量してきたため, シームレス圧延時の熱間加工性が, 悪化する方向にあった. 更に, フェライトが微量混入することがあるために, フェライトに加工歪が集中してキズの発生源になることを抑制する必要があった. しかし, UHP®-17CR の開発に当たっては, 設計思想を変えて, フェライトを15~60%含有させる組織にしたために, 熱間加工性が改善されると共に, フェライトの微量混入に起因したキズの発生もなくなった.

3. 開発鋼管の諸特性

(1) 成分と機械的性質

ラボでの成分設計に基づき, 表1に示す成分を実機出鋼し, マンネスマンプロセスによりシームレス鋼管を実機製造した. 圧延加重は増加せず, 表面のキズも抑制された. 造管後に, QT プロセスによって材質を作り込み, 表2に示すように, 冷率なしで, YS: 110 ksi 級, 125 ksi 級の材料が実現できた. 図2に組織を示すが, 白い色調のフェライトと, 黒め色調のマルテンサイトが確認できる. この写真では確認できないがオーステナイトも含まれた組織から構成されている.

本材料は 200℃以上での高温環境での使用を想定しているため, 25%Cr 系 2 相ステンレス鋼(冷率あり, 125 ksi 級)の結果を合わせて, 図3に高温強度をプロットした. 2 相ステンレスは, 室温→200℃で200 MPa 弱の強度低下があるが, UHP®-17CR は強度の低下が約 100 MPa 程度に留まっており, 200℃以上の使用環境においては, UHP®-17Cr の方が有利である. 2 相ステンレスが, 高い常温強度を持つのは冷率に起因していて, 高温ほど歪が解放されるが, UHP®-17CR はマルテンサイト主体の組織ゆえに強度低下が少ないことから説明できる.

表1 本開発材17%Cr ステンレス鋼管の化学成分/mass%.

C	Cr	Ni	Mo	Cu	W
0.03	16.5	3.9	2.4	1.0	1.0

表2 本開発材17%Cr ステンレス鋼管の材験値.

	YS/MPa (ksi)	TS/MPa (ksi)	El/%
125 ksi 級	925 (134)	1052 (153)	25
110 ksi 級	857 (124)	1014 (147)	25

図2 光学顕微鏡組織(ピレラ腐食).

図3 高温強度(UHP®-17CR と 25Cr(冷率有; SUS329J4L)との比較).

シャルピー衝撃試験値を図4に示す. -60℃で70 J を超える値を示し, 本開発材 UHP®-17CR は高温強度にも関わらず, 優れた低温靱性を示している.

(2) 耐食性, および, 耐 SSC 性

図5に, 20%NaCl 水溶液にて, CO₂ 分圧と温度で整理した炭酸ガス腐食マップを, 従来の API-13Cr, Mod-13Cr, UHP®-15Cr と共に, 本開発鋼 UHP®-17CR について示した. なお, 油井管分野で, 通常使われる「≤0.127 mm/年」を耐食性良好の判断基準とした. この順で耐 CO₂ 腐食性は向上し, CO₂ 分圧 3 MPa で比較すると, 適用限界温度は 130℃, 165℃, 200℃, 230℃となり, 本開発鋼 UHP®-17CR は優れた高温耐 CO₂ 腐食性を示す.

図4 シャルピー衝撃試験値.

図5 炭酸ガス腐食マップ(温度-CO₂分圧).

図6 耐孔食指数と孔食電位の関係.

図6には、20%NaCl水溶液、CO₂分圧0.1 MPa、25°Cの時の孔食電位と耐孔食指数を、Mod-13Cr、UHP®-15CR、本開発鋼UHP®-17CRを比較したものである。この順で、耐孔食指数が増加し、かつ、それに伴い、孔食電位が貴になっている。

図7 18~20%NaCl環境下でのSSC試験.

耐SSC性については、深海の石油・ガス田開発には期待される特性であり、18~20%NaClという高Cl環境下において、UHP®-15CRの125 ksi級と比較する形で、UHP®-17CRの125 ksiの結果を図7に示した。H₂S分圧0.01 MPaにおいて、pH 4.0まで利用可能範囲が拡大している。

耐CO₂腐食性、耐SSC性を含め、目標とした高耐食性基準を満足でき、マルテンサイトを主体とするステンレス油井管材料としては、最も優れた特性を示すものになっている。

4. 今後の展開

本開発鋼UHP®-17CRは、従来以上の高強度化と高耐食性の両立を図るため、これまでの成分設計とは異なる視点から、マルテンサイト主体の組織コントロールを図り、合金元素の適正化を図ることによって、深井戸化かつ過酷化した腐食環境のシームレス油井管として必要特性をクリアできた。本材料は、深海の石油・ガス田開発への適用が具体的に検討され始めており、今後の利用拡大が期待されている。

5. 特許

国内特許として、特開2005-336595号(※特許査定)、特許4470617号、特開4893196号他、米国や中国他の海外分を含め、多数の特許を既に取得している。

文献

- (1) M. B. Kermani, D. Harrop, M. L. R. Truchon and J. L. Crolet: Proc. Corrosion 91, NACE International, (1991), Paper No. 21.
- (2) K. Tamaki: Proc. Corrosion 89, NACE International, (1989), Paper No. 469.
- (3) S. Hashizume, T. Takaoka, Y. Minami and Y. Ishizawa: Proc. Corrosion 92, NACE International, (1992), Paper No. 54.
- (4) M. Kimura, Y. Yamazaki, T. Tamari, K. Sakata and R. Mochizuki: Proc. Corrosion 2005, NACE International, (2005), Paper No. 05108.