降伏強度 758 MPa 級の高強度耐サワー 油井用鋼管の開発

朝 日 均^{*1)} 上 野 正 勝^{*2)}
寺 沢 富 雄^{*3)} 東 山 博 吉^{*4)}

1. はじめに

湿潤硫化水素環境(サワー環境)で使用されている油井用鋼管,特に高強度の油井用鋼管が降伏強度以下の応力で破壊することがあり,この現象は硫化物応力割れ(Sulfide Stress Cracking: SSC)と呼ばれている⁽¹⁾。一般にサワー井は深井戸が多く,高強度の油井用鋼管が必要とされるため,SSC 抵抗性に優れた高強度油井用鋼管が必要とされる。この課題を解決すべく広範な研究が行われた。その結果,SSC は鋼の腐食反応で発生した水素が H_2S の助けで鋼中に大量に侵入した結果起こる水素ぜい化割れであることが明らかとなった⁽²⁾。さらに SSC 抵抗性を向上させる材質因子が検討され,SSC 抵抗性が高い油井用鋼管(耐サワー油井用鋼管)が開発された。この成果に基づき米国石油協会(API)の規格では高強度耐サワー油井用鋼管として C90, T95(数字は規格最小降伏強度を ksi 単位で示す。1 ksi は約 6.9 MPa)が制定されている⁽³⁾。

しかし近年さらに高深度のサワー井が開発されるようになり,一層高強度の油井用鋼管が要求されるようになってきた。また,掘削径が大きくなり大径鋼管が使われる傾向であるため,内圧による破裂,地層圧による圧潰に耐えるために厚肉の高強度鋼管が必要になってきた。すなわち,高強度厚肉の耐サワー油井用鋼管が要望されている。

筆者らは SSC 抵抗性を支配する材質因子を詳細に研究し,SSC 抵抗性を記述する新たな指標を導入することにより材料設計法を体系化し,その結果規格最小降伏強度(SMYS)が 758 MPa(110 ksi)の高強度耐サワー油井鋼管 NT-110SS の開発に成功した。

2. 開発の経緯

(1) SSC 発生の特徴

SSC 抵抗性は通常,米国腐食技術者協会(NACE)の試験法規格 TM0177-90A に基づく定荷重 SSC 試験によって評価される。これは,1 気圧の H_2S を飽和した約 pH 3 の常温の水溶液中に引張り応力を付与した試験片を浸漬し,SSC が発生しない最大応力(限界応力, σ_{th})を測定する試

図1 SSC 抵抗性におよぼす降伏強度の影響。

図2 粒界破壊を含む SSC 破面($R_s=0.6$)。

* 新日本製鉄株式会社

1) 中央研究本部八幡技術研究部研究員 2) 中央研究本部八幡技術研究部主任研究員

3) 八幡製鉄所品質管理部掛長 4) 中央研究本部鋼管研究センター主幹研究員

Development of High Strength Sour Resistant Oil Country Tubular Goods with the Minimum Yield Strength of 785 MPa; H. Asahi, M. Ueno, T. Terasawa, H. Higashiyama (Nippon Steel Corporation)

1991年1月31日受理

験である。 σ_{th} /降伏強度の比(R_s)が高いほど SSC 抵抗性が高いことを示す。また、この試験環境は最も厳しいサワー環境に相当していることが確かめられており⁽⁴⁾、数 ppm から 10 ppm 程度の拡散性水素が鋼中に侵入する。

図 1 は種々の鋼の降伏強度と R_s を示している。高強度域で急激に R_s が低下しており、強度が高まると急激に SSC 感受性が高まることが分かる。さらに図 2 に示すように R_s が低い鋼の SSC 破面は旧オーステナイト粒界破壊を含み、 R_s が 1.0 に近い鋼の SSC は粒内破壊のみである。このことは鋼の化学成分や組織に関わりなく成り立つ。すなわち、高い SSC 抵抗性を維持するためには粒界破壊の発生を抑止することが必要条件である。

(2) SSC 抵抗性向上の方法

600 MPa を越える高強度油井用鋼管は通常、焼入れ・焼戻しにより製造され、焼戻しマルテンサイト組織である。図 3 は同じ化学成分でマルテンサイト率の異なる鋼を焼戻しにより降伏強度を変化させ、各々の SSC 抵抗性を測定した結果を示している。マルテンサイト率が高い程、 R_s が低下し始める降伏強度が高く、より高い強度の耐 SSC 鋼が製造可能である。

従来、鋼の SSC 抵抗性は σ_{th} で評価されていたが、材料因子の影響の検討を行った成分系、材料強度水準により σ_{th} に対する材料因子の影響の現れ方が異なるため、統一的な解釈が難しかった⁽⁵⁾。今回、 R_s の低下が粒界破壊の発生より生じることに着目し、 R_s が低下し始める(R_s が 0.85 を下回る)降伏強度を SSC 抵抗性の指標(SSC 臨界強度、 σ_c^{85})として新たに考案した。図 3 の結果は σ_c^{85} により記述すると、マルテンサイト率の上昇は σ_c^{85} を高める、となる。 σ_c^{85} は焼入れ状態の鋼に与えられる指標であり、その鋼に焼戻しを施して耐 SSC 鋼として使用できる最大の降伏強度を示している。さらに、前節で述べたように σ_c^{85} を越える強度では SSC は粒界型の破壊になることから、 σ_c^{85} は粒界強度と密接に関連した指標と考えられる。

図 3 SSC 抵抗性におよぼすマルテンサイト率の影響。

図 4 SSC 臨界強度、 σ_c^{85} におよぼす結晶粒径、Mo、Mn の影響。

次に、完全マルテンサイトの鋼において、オーステナイト粒径と Mn、Mo 影響について検討した結果を図 4 に示す。同一化学成分の鋼では粒径は小さくなる程 σ_c^{85} が高まる。一方、同一粒径では Mo 添加、Mn 含有量の低減は σ_c^{85} を高める。典型的な粒界偏析元素である P は σ_c^{85} を低下させ、この作用は Mn と相互作用を持つ。この効果は Mn と P 量の相互作用項を含む A 値 [$Mn + 4.3P + 17.0Mn \times P$ 、各記号は質量%で表示した含有量] と $\Delta\sigma_c^{85} = -39 \times A$ 値 [MPa] の関係で定量的に表わされる⁽⁵⁾。

他の元素の効果としては Cr、Si は σ_c^{85} を低下させ、N が窒化物として固定された状態での B、水焼入れで焼割れを起こさない 0.3% 以下の C は σ_c^{85} に影響をおよぼさない⁽⁶⁾。Nb は SSC 抵抗性を向上させることが知られているが、この効果は Nb 添加による細粒化効果に包含される⁽⁷⁾。

このように Mo 添加が σ_c^{85} を高め、C と B が影響をおよぼさないことを除くと他の主要な元素はすべて σ_c^{85} を低下させる。初めに述べたようにマルテンサイト率の減少は σ_c^{85} を低下させるため、全厚マルテンサイトに変態できる焼入れ性が必要である。ところが焼入れ性向上効果の大きい Mn、Cr が一方で SSC 抵抗性を低下させる効果が大きいため高強度厚肉の耐 SSC の材質設計は困難である。ところで、微量 B は焼入れ性を飛躍的に向上させる元素であり、この効果は 1% Mn 添加の効果と等しい⁽⁸⁾。したがって、材料設計の観点から見ると Mn や Cr を低減できる B は SSC 抵抗性向上に有効な元素といえる。さらに、B 添加鋼では Mo の焼入れ性向上効果が 2 倍になるため⁽⁸⁾、Mo が有効利用できる。

(3) 材料設計

高い SSC 抵抗性(一般的には $R_s \geq 0.85$)を維持するためには降伏強度が σ_c^{85} を越えないようにすることが必要条

件となる。 σ_{SS} を高める方法は焼入れ性を損なわない範囲で B 鋼を前提に Mn, Cr, Si, P, の量を可能な範囲で低減し, Mo の含有量を高め, Nb 添加により細粒にすることである。また, 高純度, 高清浄度鋼にすることは前提条件である。

3. 製品の開発とその特性

前記の材料設計指針に基づき NT-110SS の材料設計を行った。NT-110SS の規格は, 降伏強度が 758~862 MPa (110~125 ksi), 定荷重 SSC 試験での限界応力 σ_{th} が SMYS (758 MPa) の 85% 以上となることであり, 肉厚は最大 25 mm を目標とした。

この条件を満足するために, A 値は 0.37 と低い値に抑え, Mo を 0.5~0.8%, Cr を 0.5% 程度と微量の Nb, B を添加した 0.2% C 添加鋼を開発した⁽⁹⁾。転炉, 連続鋳造で製造した鋼片を, 新日本製鉄(株)八幡製鉄所の継目無鋼管工場で製管, 焼入れ・焼戻しの熱処理を行い実機製造した。

図 5 は実機製造材の定荷重 SSC 試験結果である。 $\sigma_{\text{th}} = 0.95\text{SMYS}$ が得られ, 規格を十分満足している。比較のために SSC を考慮していない同一強度水準の一般グ

ード, P110 の結果も示すが材料的な工夫による SSC 抵抗性の向上が大きいことが明らかである。

この鋼管はすでに相当量の製造実績があり, 石油会社に納入されている。

4. 結 言

SSC が粒界破壊型に変化する降伏強度 σ_{SS} を新指標として導入することで SSC 抵抗性におよぼす材料因子の影響を統一的に理解できるようになった。この結果, 従来 655 MPa (95 ksi) 級に止まっていた耐サワー油井用鋼管の強度を 758 MPa (110 ksi) 級にまで高めることができた。この油井用鋼管は, 今後一層高深度化, 高圧化することが予想されるサワー井の開発に寄与できるものと期待している。

文 献

- (1) R. S. Treseder: *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, NACE, Houston, (1973), 147.
- (2) B. J. Berkowitz and F. H. Heubaum: *Corrosion*, **40** (1984), 240.
- (3) API Specification 5CT, American Petroleum Institute, Washington DC, (1990).
- (4) R. D. Kane and J. B. Greer: *J of Petroleum Technology*, (1977), 1483.
- (5) H. Asahi, Y. Sogo, M. Ueno and H. Higashiyama: *Metal. Trans.*, **45** (1989), 519.
- (6) H. Asahi, Y. Sogo, M. Ueno and H. Higashiyama: *Corrosion*, **45** (1989), 519.
- (7) H. Asahi and M. Ueno: "Effect of Austenite Grain Size of Low Alloy Steel on SSC Resistance", *CORROSION* 90, paper no. 66, NACE, Houston, (1990).
- (8) 上野正勝, 伊藤亀太郎: *鉄と鋼*, **74** (1988), 133.
- (9) 朝日 均, 三好 弘: 特願昭61-96475「硫化物応力割れ抵抗性に優れた低合金高張力油井用鋼の製造方法」。

図 5 実機製造した開発鋼 NT-110SS の SSC 特性。