サワー環境用高耐食高合金油井管の開発

植田 昌克^{*1)} 五十嵐正晃^{*2)} 名取 敦^{*3)}
 工藤 越夫^{*4)} 池田 昭夫^{*5)}

1. 開発の背景と狙い

油井の湿潤硫化水素環境(サワー環境)は硫化水素、炭酸ガス、塩化物等の腐食性物質を含んでいる。なお、さらに腐食性の激しい遊離イオウを含む場合もある。これらの油井用鋼管として、従来は焼入れ・焼戻し型の安価な炭素鋼が主に用いられていたが、炭酸ガスによる虫喰い状腐食、硫化水素による硫化物応力腐食割れ(SSC)を生じることから、インヒビター注入や強度上限を設ける等の防食対策を実施していた。

一方、第1次石油危機以降、エネルギーの安定供給の観点から、高温(150~250℃)サワー環境の深層井や海底油井等、より苛酷な条件の油井開発が必要となり、もはや従来の炭素鋼+防食システムだけでは対応できなくなっていた。

このような経済および社会的背景の下で、下記の条件を満足する新しい油井用材料の開発とその体系化の実現が強く望まれるようになった⁽¹⁾。

- ① 高耐食性でメンテナンスフリー
インヒビター無添加で腐食モニタリングも不要。
- ② 高強度(現状規格上限強度グレードの大幅上昇; 90 ksi→110, 125, 140 ksi)
薄肉・軽量化ができ深層井の開発が可能。
- ③ 経済性
材料費と維持費を併せた総経費が従来の炭素鋼システムより安価。

これらの諸条件を踏まえ、高温サワー環境における種々材料の腐食現象および耐食機構を解明するとともに、高強度化に必要な材料のミクロ組織制御方法を確立した。その結果、経済性も考慮した合金設計を実施して、高耐食性を有する新しい高強度 Cr-Ni-Mo 含有高合金油井管材料の開発・体系化に成功した。

2. 開発の経緯

(1) 腐食現象と耐食機構の解明

油井環境での腐食挙動を種々検討した結果、炭酸ガス、硫化水素、塩化物、温度が最も腐食に影響を及ぼす環境因子であることを明らかにした⁽²⁾。炭酸ガスは水素イオン供給力を高め、炭素鋼に対して炭酸鉄皮膜の非生成部の腐食を加速して、虫喰い状の腐食を生じさせることを明らかに

した⁽³⁾。この腐食防止には、腐食生成物中に Cr の濃縮する高 Cr 鋼が有効であることを見出し、13Cr 改良鋼(SM13Cr)や二相ステンレス鋼(SM25Cr)を開発した⁽⁴⁾。

しかしながら、硫化水素が炭酸ガス中に約 100 ppm 以上含まれると腐食生成物が炭酸鉄から硫化鉄へと変化し、硫化水素型腐食となる。図 1 にサワー環境における既存鋼の腐食速度および応力腐食割れ(SCC)に及ぼす硫化水素分圧の影響を示す。炭酸ガスに対しては高耐食性であった高 Cr 鋼(SM25Cr, 30Cr-2Mo)は、硫化水素の存在するサワー環境においては腐食速度が大きく、しかも SCC を生じることになる。一方、Ni を 50 mass% 以上含有する合金(HR13, Alloy C)では腐食速度も小さく SCC も発生していない。なお、SM25Cr は Cl⁻ を 1000 ppm まで低くすると SCC を発生しなくなるので、Cl⁻ イオンも SCC 感受性に影響を及ぼすものと判断される。

サワー環境における高 Ni 合金の耐食性能を明らかにするため、Ni-Cr-Mo-Fe 4 元系を基本成分とする合金を種々作製し、H₂S-Cl⁻ 環境での耐食性に及ぼす成分元素の影響を検討した。結果の一例を図 2 に示すが、耐食性(腐食速度: 0.05 mm/y 以下, SCC なし)を確保するには、Cr ≥ 18 mass%, Ni ≥ 28 mass%, Mo ≥ 3 mass% の合金成分が必要であると判明した⁽²⁾。この耐食機構を明らかにするために、サワー環境における皮膜の解析を実施した。図 3 に皮膜組成に及ぼす母材成分の影響を示すが、Ni-S(外層)+Cr-O(内層)もしくは、Cr-O の皮膜組成をもつも

図 1 H₂S-Cl⁻ 環境の既存鋼の腐食速度および SCC 感受性に及ぼす硫化水素分圧の影響(523 K)。

図 2 H₂S-Cl⁻ 環境の耐食性(SCC, 全面腐食)に及ぼす Cr, Ni, Mo 元素の影響。
 (523 K, 耐食領域: No SCC, 腐食速度 ≤ 0.05 mm/y)

* 住友金属工業株式会社
 鉄鋼技術研究所: 1) 防食研究室副主任研究員 2) 材料研究室副主任研究員 4) 鋼管・鋼材研究部次長
 3) 鋼管技術部特殊管技術室担当課長 5) 専門部長(防食)

Development of Corrosion Resistant Alloy Oil Country Tubular Goods for Sour Service; Masakatsu Ueda, Masaaki Igarashi, Atsushi Natori, Takeo Kudo, Akio Ikeda (Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

1992年1月31日受理

図3 H₂S-Cl⁻環境の耐食性および表面皮膜に及ぼすCr, Ni元素の影響(473 K)。

のが耐食性が良好であった⁽⁵⁾。

Moは皮膜中に特に濃化していないが、Cr以上に皮膜厚みの減少、すなわち皮膜安定化に寄与している。この防食挙動は、新たに開発した電位-pH図作成システムを用いた熱力学計算によって、以下のように理解される。すなわち、まず最も生成しやすいNi硫化物が材料表面に析出し、析出下層で硫化水素分圧が低下する。さらに硫化物は溶出イオンの沖合への拡散を抑制し溶出イオンを濃化させて、皮膜下層にCr酸化物を生成する。MoはこのCr酸化物の生成に関与していると考えられる。なお、遊離イオンを含有する特殊なサワー環境の腐食性が厳しいのは、遊離イオンが液状となり、材料に付着してカソード反応を加速し、高合金のSCCを生じやすくしていることも明らかにした⁽⁶⁾。

(2) 機械的性質とミクロ組織制御

Ni-Cr-Mo-Fe 4 元素系を基本成分とし、規格強度グレードとして 958 MPa (110 ksi), 861 MPa (125 ksi), 965 MPa (140 ksi) 以上を安定して達成できる成分系の絞り込みを①オーステナイト(γ)相安定性、②強度-延性バランスの観点から実施した。

(a) オーステナイト(γ)相安定性

- 製造工程で有害な TCP (Topologically Close Packed) 相(σ , μ , Laves など)およびフェライト(α)相を析出しないこと
- 油井環境中で 573 K (300°C) - 10⁵ h 時効を受けても TCP 相析出による性能劣化がないこと

上記 2 点の実現のために、まず Ni-Cr-Mo-Fe 4 元素系における γ 単相領域を種々の温度で決定した。結果の一例を図 4 に示す。Ni-Cr-Fe 3 元素系の計算状態図⁽⁷⁾ (800°C 等温断面)上に 4 元素系で実測された $\gamma/\gamma + \text{TCP}$ 相境界を示すと、Mo の増加に伴い γ 単相域が Ni コーナーへ急速に狭められた。この実測結果は、耐熱合金の Nv-PHACOMP⁽⁸⁾ および Md-PHACOMP⁽⁹⁾ による σ 相の生成予測と定性的には一致しているが細部では異なるため、独自の基準で合金の相安定性を評価することとした。

油井の経年時効による有害 TCP 相の析出は、時効劣化を予測出来る経験式を導入して評価した⁽¹⁰⁾。

図4 基本成分系のオーステナイト相安定性。(800°C等温断面図⁽⁷⁾にMoレベルを変えて示す)

(b) 強度-延性バランス

強度-延性バランスの向上は材料の信頼性向上の観点から重要であり、同一強度でも低降伏比(降伏強度/引張強度)で強度-延性バランスの良好な材料が望ましい。

開発ターゲットである Ni 基高合金油井管は冷間加工によって成形されるとともに、強度上昇する。一般に Ni 基合金の強化には大別すると、①固溶強化と②加工硬化がある。

固溶強化は、弾性限の上昇、すなわち初期可動転位の易動度を低下させることに対応し、溶質原子による γ (オーステナイト相) Ni の格子歪の大きさと良い対応関係がある⁽¹¹⁾。これに対して、加工硬化は、転位の交差すべりを阻害することによって実現するので、 γ Ni の積層欠陥エネルギーを低下させる溶質原子ほど加工硬化能が大きいと考えられる。

図 5 は基本成分系を構成する元素といくつかの重要な元素について、1 原子%添加による Ni-M 系での格子歪量と積層欠陥エネルギーの低下量を整理したものである。強化に有効な元素として、基本成分系では Mo が、他では Nb, Ti, W が挙げられる。これらの元素以外で特に重要な元素に侵入型固溶の N がある。N は Cr を含む γ Ni 中にはかなり固溶し、積層欠陥エネルギーを著しく低下させる。また他の金属に比べて低コストで利用できる利点がある。図 6 は 50%Ni-20%Cr-6%Mo-Fe をベース合金として、基本成分では Ni, Cr, Mo と、微量成分として Nb, W, N を適量添加した場合の強度-延性バランスの一例を示す。図 5 との比較から加工硬化能の良好な元素ほど強度-延性バランスに優れることが明らかとなった。

(3) 合金設計と新合金の開発

2. (1) で示したように、SCC 感受性が高合金の重要な腐食形態であるので、SCC 感受性に重きをおいて合金設計を行った。高合金は SCC 発生に非常に長時間を要すると判断し、定置法を用いて 6 ヶ月以上の長時間腐食試験を実施した。Cr, Ni を必要量以上含む合金においては、耐食限界温度は図 7 に示すように Mo 含量で決まることが

図5 Ni 基合金の高強度化に寄与する元素。

図6 Ni 基合金の強度-延性バランス向上の一例。(50Ni-20%Cr-6.0%Mo-Fe 合金ベース)

表 1 開発合金の化学組成および強度グレード.

(mass%)

合 金	ASTM UNS No.	Cr	Ni	Mo	その他	強度グレード
SM2535	準備中	25	35	3.5	Cu, N	758 MPa, 861 MPa (110 ksi) (125 ksi)
SM2550	N06975	25	50	6	Cu, Ti	758 MPa, 861 MPa, 965 MPa (110 ksi) (125 ksi) (140 ksi)
SM2050	N06250	20	50	11	Cu, W	758 MPa, 861 MPa, 965 MPa (110 ksi) (125 ksi) (140 ksi)
SM2060Mo	N06060	20	58	12.5	Nb, W	758 MPa, 861 MPa, 965 MPa (110 ksi) (125 ksi) (140 ksi)

図 7 H_2S-Cl^- 環境中の低歪速度法(SSRT), 定歪法(C-ring)による SCC 感受性に及ぼす温度, Mo 含量の影響.
(SSRT: 歪速度; $4 \times 10^{-6} s^{-1}$, C-ring; 10 ケ月)

明らかとなった⁽¹²⁾. 一方, 加速試験法についても種々の検討を実施した.

動的腐食試験である低歪速度法(SSRT: Slow Strain Rate Technique)による結果は, 図 7 に示すように長時間定歪法による結果と良い相関があることから, SSRT 法を加速試験法として採用することとした⁽¹³⁾. なお, S 含有硫化水素環境での定歪法の試験結果は SSRT 法の結果とはほぼ同じ評価を与えることも明らかにしている.

2. (2)の結果に基づいて, オーステナイト相の安定性と強度-延性バランスから, 基本成分系の候補成分範囲の最終絞り込みを実施した. 図 8 は 20/25 mass%Cr-Ni-Mo-Fe 系合金にてオーステナイトの单相域と 18%以上の引張り伸びが得られる強度グレードの範囲を示す. Ni, Mo の増加に対応してより高強度グレードが得られるが, 相安定性の点では Mo の増加に対して Ni の増加が必要となる. しかし, Ni が 60%を越えると水素脆性感受性が高くなるのでその点も合金設計に反映させた. さらに新合金の開発・実用化には必要に応じて Nb, W, N の微量添加を実施することとした.

以上の結果を総合し, 耐食性, 強度-延性バランスおよび経済性を考慮した 4 種類の新合金を開発した. 開発合金の性能の位置付けを図 7 および 8 の中に示す.

SSRT 法による各合金の SCC を発生しない限界温度は, SM2535 (3.5Mo 系) が 422 K (300°F), SM2550 (6Mo 系) が 450 K (350°F), SM2050 (11Mo 系) が 477 K (400°F), SM2060Mo (12.5Mo 系) が 505 K (450°F) である. 開発合金の化学組成および強度グレードを表 1 に示す.

3. 実用化状況, 将来性および特許

油井用に合金設計された開発合金は, ユジーン熱間プロセスおよび冷間抽伸により製造されている. 苛酷な環境の油井開発が活発化したのに伴い, 1985 年以降, 高合金の需要は世界で約 4000 トン/年にまで急増している. 当社で開発した本開発合金は表 1 に示したように ASTM にも登録され, 世界の使用量の約 7 割を全世界に向けて出荷している. なお, 隙間腐食⁽¹⁴⁾, 水素脆化現象の解明⁽¹⁵⁾, な

図 8 基本成分系の相安定性と強度グレード.

らびに酸活性化処理環境, 仕上げ流体環境での耐食性能等の利用技術の蓄積を行い, 各油井に対する最適材料が選定できるようにしている. これらの鋼管を用いた油井開発は, 世界のエネルギー確保に大きく貢献している. さらに, 高合金の使用はメンテナンスフリーで油井開発の総経費が十分低減できるため, 今後, 需要はますます増加すると期待される. なお, 特許は国内で特許第 1453017 号始め 28 件登録済である.

アメリカ, イギリス, ドイツ, フランス, スウェーデンでも合計 22 件の特許が登録されている.

文 献

- (1) 工藤越夫, 寺崎富久長: 日本金属学会会報, **26**(1987), 247.
- (2) A. Ikeda, T. Kudo, Y. Okada, S. Mukai and F. Terasaki: Corrosion/84, (1984), Paper No. 206.
- (3) A. Ikeda, M. Ueda and A. Mukai: *Advanced in CO₂ Corrosion*, NACE, (1984), p. 39.
- (4) A. Ikeda, S. Mukai and M. Ueda: Corrosion [NACE], **41**(1985), 185.
- (5) 村山順一郎, 幸 英昭, 工藤越夫, 日本金属学会誌, **52**(1988), 1127.
- (6) A. Ikeda, M. Igarashi, M. Ueda, Y. Okada and H. Tsuge: Corrosion [NACE], **45**(1989), 838.
- (7) 西澤泰二, 長谷部光弘: 鉄と鋼, **67**(1981), 1887.
- (8) R. G. Barrows and J. B. Newkirk: Metall. Trans., **3**(1972), 2889.
- (9) 森永正彦, 湯川夏夫, 足達正彦: 日本金属学会会報, **23**(1984) 911.
- (10) 五十嵐正晃, 岡田康孝, 吉川州彦: 日本金属学会春期大会講演概要, (1984), 55.
- (11) C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel: *Superalloys II*, John, Wiley & Sons, New York, (1987).
- (12) A. Ikeda, M. Ueda and H. Tsuge: Corrosion/89, (1989), Paper No. 7.
- (13) M. Ueda and T. Kudo: Corrosion/91, (1991), Paper No. 2.
- (14) S. Azuma and T. Kudo: Corrosion [NACE], **47**(1991), 458.
- (15) K. Miyata and M. Igarashi: Metall. Trans., **23A**(1992), 953.