

耐食性に優れた油井用高強度高 Cr 鋼管

High Cr Stainless Steel OCTG with High Strength and Superior Corrosion Resistance

木村 光男 KIMURA Mitsuo JFE スチール スチール研究所 鋼管・鋳物研究部 主任研究員(副部長)・工博
玉利 孝徳 TAMARI Takanori JFE スチール スチール研究所 鋼管・鋳物研究部 主任研究員(副課長)
島本 健 SHIMAMOTO Ken JFE スチール 知多製造所 商品技術部商品技術室 主査(課長)

要旨

API-13Cr 鋼管の耐 CO₂ 腐食性および耐硫化物応力腐食われ性を改善した低 C, Ni, Mo 添加の HP13Cr 鋼管, および, UHP15Cr 鋼管を開発した。耐 CO₂ 腐食性は, 高 Cr 化および低 C 化で大きく改善される。また, 耐硫化物応力腐食われ性は, Mo 添加で大きく改善される。HP13Cr 鋼管は 160°C, UHP15Cr 鋼管は降伏点 (YS) が 861 MPa 以上の高強度に加えて, 200°C までの高 CO₂ 環境下で使用可能である。これらの開発鋼管は, 従来の 13Cr 鋼管で使用できなかった高温高 CO₂ 環境, および, 少量の硫化水素を含む環境下で使用可能である。

Abstract:

New martensitic stainless steel pipes (HP13Cr, UHP15Cr) with excellent CO₂ corrosion resistance and good sulfide stress cracking (SSC) resistance have been developed and those application limits in oil and gas environment of the new steels have been clarified. CO₂ corrosion resistance is remarkably improved with higher Cr and lower C content of the steel. The critical temperature of HP13Cr under the high CO₂ environment is 160°C and that of UHP15Cr is 200°C even with high strength of YS over 861 MPa. The SSC resistance is improved with the addition of Mo. These new martensitic stainless steel pipes are proven to have excellent properties in sweet and slightly sour environments where conventional API-13Cr stainless steel pipes are not applicable.

1. 緒言

湿潤炭酸ガス (CO₂) 環境下で使用される油井用鋼管として代表的なものに, アメリカ石油協会 (American Petroleum Institute, API) で規格化されている 13% Cr 系マルテンサイトステンレス鋼管 (API-13Cr) がある。13% Cr 鋼管は優れた耐 CO₂ 腐食性を有することから, その需要は年々増加している^{1,2)}。

しかしながら, API-13Cr 鋼管では, 井戸の温度が 100°C 以上になると耐食性が劣化し, CO₂ 分圧によっては使用に耐えなくなる³⁾ という問題があった。近年, 深井戸開発の活発化にともなって, 高温, 高 CO₂ 分圧, 高 Cl⁻ 濃度を呈する腐食性の厳しい油井が増加しており, 13% Cr 鋼管では耐 CO₂ 腐食性が不十分である場合も多くなってきた。また, 初期には CO₂ 環境であってもウォータインジェクションによって硫化水素 (H₂S) が発生する場合, あるいは最初から H₂S が含まれる油井の開発も増加しており, H₂S に起因する腐食われ (硫化物応力われ, sulfide stress

cracking, SSC) が問題となってきている。それに対し, API-13Cr 鋼管は十分な耐 SSC 性を備えていない^{4,5)}。そのような環境の油井においては, 22Cr 系二相ステンレス鋼管あるいはそれ以上の高合金鋼管が使用されてきた⁶⁾。しかし, 22Cr 系二相ステンレス鋼などは必要以上の耐食性を有する 경우가多く, かつ, 冷率にて油井管に必要な強度を出さなければならないため, コストが大幅に高くなるという問題があった。そのため, API-13Cr 鋼管以上の高耐食性を有し, かつ, 2 相ステンレス鋼に比べてリーズナブルなコストの新しい油井用鋼管の開発の強い要望があった。

これらの要求に対し, 耐 CO₂ 腐食性, 耐 SSC 性を改善した新しい組成のマルテンサイト系ステンレス鋼管である HP13Cr 鋼管, および, UHP15Cr 鋼管を開発した。

本報告では, マルテンサイト系ステンレス鋼管の耐食性に及ぼす環境因子と合金元素の影響を明らかにして, 耐 CO₂ 腐食性および耐 SSC 性を向上させた HP13Cr 鋼管, および, UHP15Cr 鋼管の開発経緯, 並びにその適用可能範囲を述べる。

2. HP13Cr 鋼管の開発

2.1 開発の考え方

13Cr 鋼管は 100°C 以下の環境において優れた耐 CO₂ 腐食性を示す。しかし、100°C を越える環境においては全面腐食を呈し、高 CO₂ 分圧環境では使用に耐えなくなる⁴⁾。また、高 Cl⁻ 環境では、孔食が発生する場合がある。そこで、13Cr 鋼の使用に適さない苛酷な高温高 CO₂ 環境用油井管として HP13Cr-1 鋼管を、さらに、耐 CO₂ 腐食性に加えて耐サワー性を向上させた HP13Cr-2 鋼管を開発した。開発のターゲットを以下に示す。

- (1) 耐 CO₂ 腐食性：150°C で使用可能
- (2) 耐 SSC 性：H₂S：0.01 MPa、pH4.5 で SSC 発生なし
- (3) マンネスマンプロセスで製造可能

耐 CO₂ 腐食性改善には合金元素の添加が有効である。湿潤 CO₂ 環境において耐全面食性を向上させるには、低 C 化もしくは Cr、Ni の増量が有効である⁷⁾。また、耐孔食性を向上させるには、Mo 添加が有効である。そこで、新成分の考え方は、全面腐食性改善のために C 量を下げて Ni を添加し、耐孔食性改善のために Mo を添加することとした。

一方、耐サワー性に関しては 13Cr 系鋼管の SSC のメカニズムは基本的には水素脆性である。ただし、その割れは孔食底から発生、伝播する。そのため、耐 SSC 性を向上させるには、鋼中に侵入する水素量を低減させること、および、耐孔食性を改善することの 2 点が重要である。特に、孔食が発生すると孔食内の pH が低下し、水素の侵入が促進される。そこで、耐サワー性を改善するには、さらに Mo 添加量をあげることが有効である。

ところで、13Cr 系の鋼管は、フェライト生成元素量が増えると、高温域でオーステナイト相中にデルタフェライト相が析出する。このデルタフェライト相の析出は、熱間加工性の低下、耐食性の劣化につながる事が知られている。C、Ni はオーステナイト生成元素、Mo はフェライト生成元素であり、低 C 化、Mo 添加はデルタフェライト相の生成を促進するため、相バランスを考慮して Ni 添加量を決定した。以上の考え方を Fig. 1 に示す。

2.2 実験方法

供試材として、13Cr 鋼をベースとして低 C 化し、Ni、

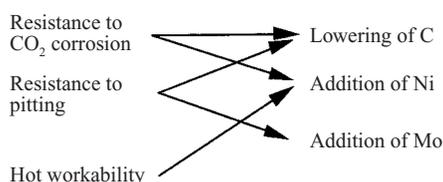


Fig. 1 Concepts of alloy design

Mo を添加した小型鋼塊を用いた。それらの化学組成を Table 1, 2 に示す。鋼塊は、12 mm 厚まで圧延、1000°C で 40 min 保持、空冷の焼入れ処理した後、焼もどしにより所定の強度を得た。

耐 CO₂ 腐食性は、すき間腐食試験および U 曲げ SCC 試験により評価した。すき間腐食試験は、供試材の板厚中央部から採取した 3 mm t × 25 mm w × 50 mm l の試験片を用い、ポリテトラフルオロエチレン治具によってすき間を設けた後、オートクレーブ中に浸漬した。耐 CO₂ 腐食性は、腐食減量から換算した全面腐食速度 (mm/y) で評価した。U 曲げ SCC 試験は、供試材の板厚中央部から 2 mm t × 10 mm w × 75 mm l の試験片を採取し、U 曲げを行った後、オートクレーブ中に浸漬した。なお、試験条件は、どちらも 20% NaCl 水溶液を用い、CO₂ 分圧を 3.0 MPa とした。試験温度は 150°C、試験期間は 168 h である。なお、比較材として API-13Cr 鋼管も合わせて試験した。

SSC 試験は、NACE-TM0177-90 method A⁸⁾ に規定されている定荷重試験に準拠して行った。試験溶液は、5% NaCl + 0.5% CH₃COOH 溶液を CH₃COONa 添加によって pH2.8~4.5 に調整して使用した。この溶液に 0.1 MPa の 1~25% H₂S + CO₂ バランスの混合ガスを通気しながら、応力負荷した試験片を 24°C で 30 d 浸漬した。負荷応力は 100% SMYS (specified minimum yield strength) とした。

水素侵入に及ぼす環境因子と合金元素の影響を調査する目的で、水素透過試験を行った。腐食環境を模擬した試験液の入ったセルと、水素透過速度測定用のセルの間に試験片を挟み、環境側から侵入してくる水素をアノード電流として測定した。

水素透過速度は、環境側を SSC 試験と同じ 5% NaCl + 0.5% CH₃COOH 溶液を CH₃COONa にて pH2.8~4.5 に調

Table 1 Chemical composition of steels tested for HP13Cr-1 (mass%)

Steel	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
A	0.015	0.45	0.45	12.9	2.9	0.97
B	0.010	0.44	0.46	12.9	3.9	0.94
C	0.020	0.46	0.45	13.3	4.0	0.99
D	0.030	0.46	0.45	13.0	4.0	1.00
E	0.015	0.47	0.45	12.8	3.9	—
F	0.025	0.46	0.46	13.3	4.1	0.74
API-13Cr	0.20	0.56	0.6	13.1	—	—

Table 2 Chemical composition of steel tested for HP13Cr-2 (mass%)

Steel	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
G	0.027	0.25	0.46	13.3	4.0	0.99
H	0.027	0.25	0.45	13.1	4.0	2.04
I	0.026	0.25	0.46	13.0	5.0	1.06
J	0.026	0.25	0.45	13.1	5.0	2.07

整し、0.1 MPaの1~10% H₂S + CO₂ バランスの混合ガスを通気しながら測定した。試験片厚は1 mm、水素透過測定部分の面積は7 cm²とした。

2.3 耐CO₂腐食性の改善

すき間腐食試験結果およびSCC試験結果をTable 3に合わせて示す。API-13Cr鋼管の腐食速度は1 mm/y以上であるのに対し、本供試鋼の腐食速度はいずれも0.05 mm/y以下の値であり、優れた耐CO₂腐食性を示した。C量を0.01%~0.03%の間で変化させても、耐CO₂腐食性に影響はなかった。また、Mo無添加鋼の腐食速度は0.05 mm/yであり、1%Mo鋼に比較して大きな値であったが、API-13Cr鋼に比べて十分に低い値を示したことから、C低減、Ni添加の方が耐CO₂腐食性向上に有効であったと考えられる。

SCC試験では、Mo無添加鋼および0.75%Mo鋼において、SCCが観察された。一方、1%Mo鋼は、C、Ni量にかかわらず、SCCは発生しなかった。このことから、耐SCC性確保には、1%のMo添加が必要であることが分かる。また、API-13Cr鋼管においてもSCCは発生しなかったが、これは全面腐食形態を示したためと考えられる。

Cを低減した供試鋼では炭化物量がAPI-13Cr鋼管に比

Table 3 Corrosion and SCC test results

Steel	Corrosion rate (mm/y)	SCC
A	0.036	NC
B	0.024	NC
C	0.023	NC
D	0.028	NC
E	0.05	C
F	0.027	C
API-13Cr	1.152	NC

NC: No SCC, C: SCC

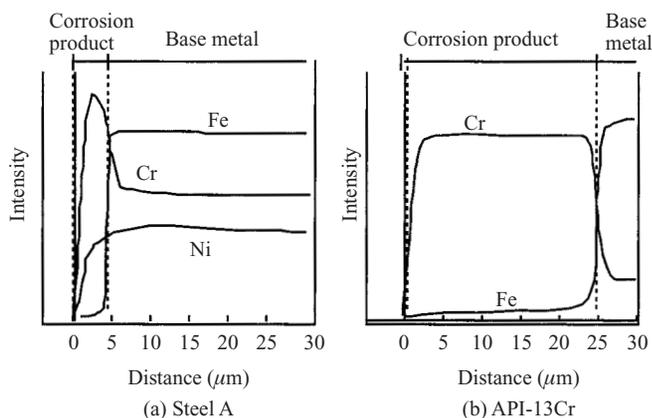


Fig.2 Distribution of Fe, Cr, and Ni on the cross section of corrosion product in CO₂ environment

べて少なく、防食に有効なマトリックス中のCr量が多くなるため、腐食のアノード反応が抑制されていると考えられる。よって、C量を低下させたことが耐CO₂腐食性向上に効果的であったと考えられる。

Fig. 2に、CO₂腐食試験によってA鋼とAPI-13Cr鋼管の表面に生成した腐食生成物のEPMA分析による元素分布を示す。いずれもCO₂分圧が3.0 MPa、温度が150°Cの条件で腐食させた試験片である。API-13Cr鋼では厚さ約25 μmの腐食生成物が観察されたのに対し、A鋼の腐食生成物は厚さ約5 μmと非常に薄い。また、いずれの腐食生成物にもFeはあまり含まれておらず、Crが濃化している。また、NiはCrを含有する鋼においては活性領域の溶解電流を低下させることが知られていることから、腐食を抑制している可能性もあると考えられる。

以上の耐食性試験結果に加えて、熱間加工性の面からNiバランスを考慮した結果、耐CO₂腐食性に優れた油井用鋼管としてHP13Cr-1鋼管(0.025C-13Cr-4Ni-1Mo)を開発した。

2.4 耐SSC性の改善

マルテンサイト系ステンレス鋼のSSCは孔食を起点として、水素脆性にて伝播する。よって、耐SSC性を向上させるには、耐孔食性を改善すること、および、鋼中への水素侵入を抑制することが有効である。耐孔食性を向上させるのは、Moの添加が有効である。SSCに及ぼすMoの影響をFig. 3に示す。1%から2%へのMo増量により耐SSC性は向上した。pH3.0の条件においては耐SSC性向上効果はほとんど認められないが、pH3.2以上の条件においてMo添加効果が現われた。

Fig. 4に、pH3.5、H₂S: 0.01 MPaの条件における水素透過速度測定結果を示す。1%Mo鋼では、水素透過速度が時間とともに増加する傾向を示した。これは、不動態皮膜が破壊されている現象を示していると考えられる。一方、2%Mo鋼の水素透過速度は約18 μAで最大となり、その後減少した。これはMo量増加による再不働化促進効果

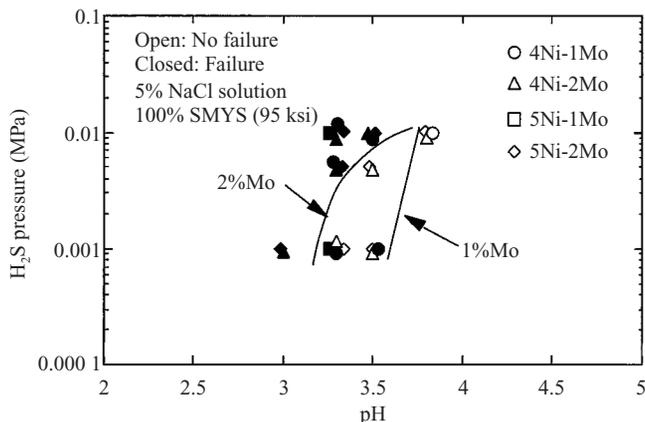


Fig.3 Effect of Mo content on the resistance to SSC

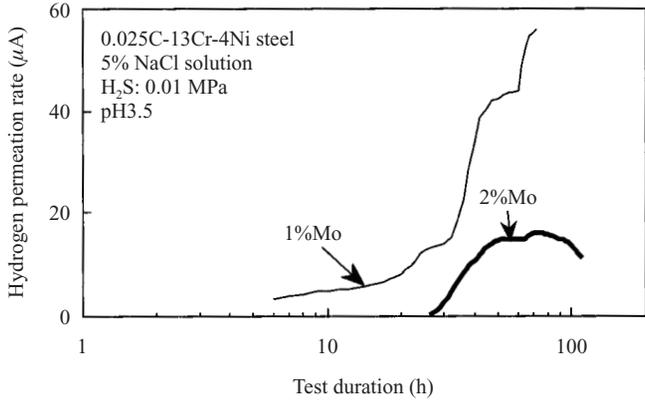


Fig. 4 Hydrogen permeation rate test result

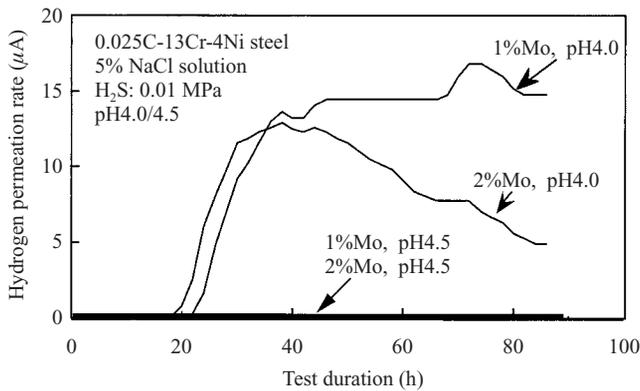


Fig. 5 Hydrogen permeation rate test result

を示しているものと考えられる。

また、Fig. 5 に示すように、pH4.0 の場合は、pH3.5 の場合に比較して、水素透過速度は大きく低下する。pH4.5 になると、水素の透過は観察されなくなる。これは、pH4.5 では不動態皮膜が安定となり、腐食が生じなくなるため、鋼表面からの水素の侵入がなくなることを示していると考えられる。Mo 添加の効果は、Mo が耐孔食性を向上させて SSC の起点となる孔食発生を抑制すると同時に、鋼中に侵入する水素量を低減する効果によると考えられる。特に、孔食が発生した場合は、孔食内の pH が低下し、水素の侵入が促進されることから、Mo 添加は耐サワー性向上に必須である。

以上の結果から、耐サワー性向上の面から Mo を 2% とし、熱間加工性の面から Ni を増加させた耐 CO₂ 腐食性と耐サワー性に優れた HP13Cr-2 鋼管 (0.025C-13Cr-5Ni-2Mo) を開発した。

3. UHP15Cr 鋼管の開発

3.1 開発の考え方

HP13Cr は Table 3 にも示すように、通常の 13%Cr 鋼管に比べて高温での耐 CO₂ 腐食性に優れる。しかしながら、その適用可能温度は 160°C 前後である。一方、油井環境の高深度化にともなって、高強度でかつ高温に耐える鋼管の

要求が増加してきた。そこで、HP13Cr の耐食性をさらに向上させた高強度鋼管として、UHP15Cr 鋼管を開発した。開発のターゲットを以下に示す。

- (1) YS≧861 MPa (125 ksi)
- (2) 使用可能限界温度：200°C (CO₂：10 MPa)
- (3) 使用可能限界硫化水素分圧：0.01 MPa (pH4.5)
- (4) マンネンスマンプロセスで製造可能

耐食性を向上させるには Cr, Ni, Mo, Cu などの合金元素量を増やすことが有効である。特に、耐 CO₂ 腐食性を向上させる元素として最も有効なのは Cr であるが、Cr はフェライトの生成を促進する。そこで、HP13C の考え方をベースに熱間加工性も考慮して Ni バランスのコントロールを行うと同時に、耐サワー性も考慮して合金元素添加量を検討した。

3.2 実験方法

供試材として、HP13Cr 鋼をベースとして Cr, Ni, Mo, Cu 量を変化させた小型鋼塊を用いた。それらの化学組成範囲を Table 4 に示す。

耐 CO₂ 腐食性は、板状の浸漬試験片を用いて評価した。腐食試験は、供試材の板厚中央部から採取した 3 mm t × 25 mm w × 50 mm l の試験片を用い、オートクレーブ中に浸漬した。耐 CO₂ 腐食性は腐食減量から換算した全面腐食速度 (mm/y) で評価した。

3.3 耐食性

200°C の条件において耐 CO₂ 腐食性に及ぼす合金元素の影響を Fig. 6 に示す。200°C の CO₂ 環境においては、Cr, Ni, Mo, Cu の増加は耐食性改善に有効であり、特に、高

Table 4 Chemical composition of steel tested for UHP15Cr

(mass%)				
C	Cr	Ni	Mo	Cu
0.02	14-20	3-9	1-4	0-2

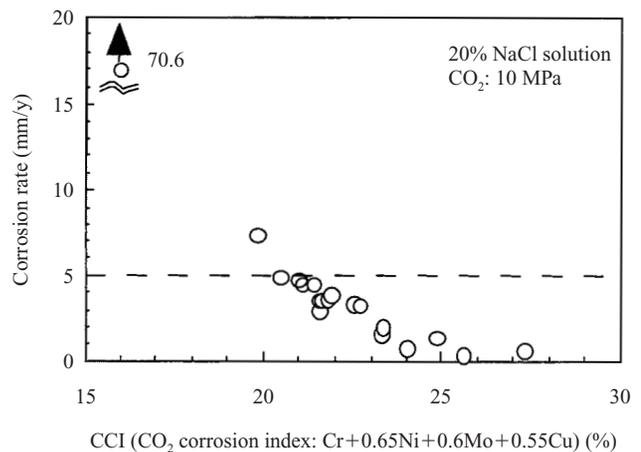


Fig. 6 Effect of alloying elements on CO₂ corrosion rate

CO₂環境で耐食性を向上させるにはCrの増量が最も効果的である。200°C、CO₂分圧10MPaの環境において、腐食速度を0.127mm/y以下にするにはCr+0.65Ni+0.6Mo+0.55Cuを20.5以上確保することが必要である。

一方、Crは強力なフェライト形成元素であるから、デルタフェライト相の析出を防止するためにはNiの増量を行う必要があり、さらに、耐孔食性、耐SSC性を確保するためには2%のMo添加が必要である。そこで、耐食性と熱間加工性の両立、および強度の確保を考慮して、UHP15Crの成分系として、0.03C-15Cr-6Ni-2Mo-1Cuを決定した。

4. 実パイプの製造結果

耐CO₂性に優れたHP13Cr-1、耐サワー性を改善したHP-2、および、高強度でかつ高温での耐食性を改善したUHP15Crについて、シームレス圧延にて外径：88.9mm(3½”)、肉厚：6.45mm、および、外径：114.3mm(4½”)、肉厚：6.88mmの鋼管を製造し、その特性を調査した。また比較材として、HP13Crと同じ肉厚、外径で同じグレードに調整した13Cr鋼管を用いた。供試鋼管の化学組成をTable 5に示す。強度は、HP13Cr鋼管をYS：95ksi(650MPa)グレード、UHP15Cr鋼管を125ksi(861MPa)グレードに調整した。

UHP15Cr鋼管の高温引張試験結果を、25Cr2相ステンレス鋼管の試験結果とあわせて、Fig. 7に示す。200°Cにおいて、25Cr2相ステンレス鋼のYSは、常温に比べて約150MPa低下するのに対して、UHP15Cr鋼管は約50MPaの低下に留まり、両者の差は100MPaに広がる。2相ステンレス鋼管は冷間引抜きにて高強度を確保しているため、高温では転位が開放されて強度が低下すると考えられる。一方、UHP15Cr鋼管は組織、析出物制御で強度を確保しているため、高温においても強度の低下代が少ないという特徴を有している。

HP13Cr-1、HP13Cr-2、および、UHP15Cr鋼管のCO₂腐食試験結果をFig. 8に示す。使用可否の判定基準は、腐食速度0.125mm/yとした。使用可能範囲はCO₂分圧と温度の影響を受ける。たとえば、API-13Cr鋼管はCO₂：3MPaの条件において使用可能限界温度が100°Cであるのに対し、HP13Crは160°Cまで使用可能である。また、UHP15Crは

200°Cまで使用可能である。

HP13Cr-2鋼管とUHP15Cr鋼管のSSC試験結果をFig. 9、10に示す。限界硫化水素濃度は、pHの上昇とともに高くなる。HP13Crの場合、pH3.0の条件ではH₂S分圧が0.001MPaであってもSSCは発生するが、pH4.0の条件においてSSCの発生しない限界硫化水素分圧は0.01MPaである。UHP15Crの場合、125ksiグレードという高強度であるにもかかわらず優れた耐SSC性を示し、pH4.5の条件における限界硫化水素分圧は0.01MPaである。

UHP15Cr鋼管のSSC試験後の試験片破断面をPhoto 1に示す。SSCは、孔食を起点として発生し、水素脆性にて伝播している。UHP15Crの優れた耐SSC性は、Cr量増加による耐孔食性向上によるものと考えられる。

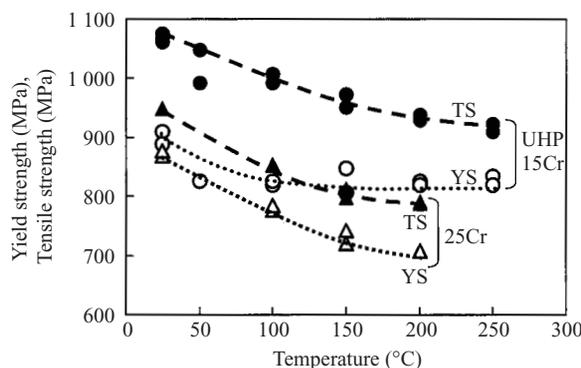


Fig. 7 Effect of temperature on tensile properties

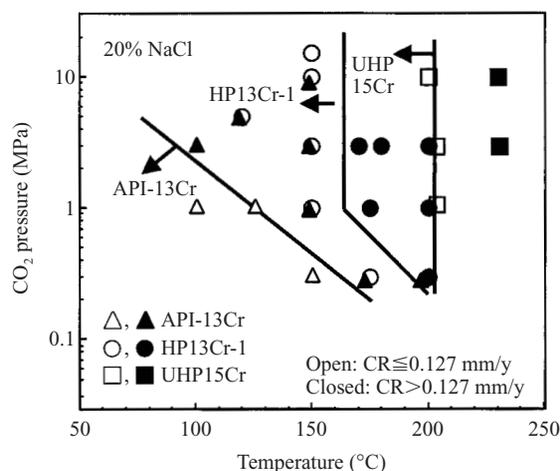


Fig. 8 CO₂ corrosion test results

Table 5 Chemical composition of pipes

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu
HP13Cr-1	0.025	0.25	0.46	13.1	4.0	1.0	-
HP13Cr-2	0.025	0.25	0.40	13.0	5.1	2.0	-
UHP15Cr	0.03	0.22	0.28	14.7	6.3	2.0	1.0
13Cr	0.20	0.23	0.44	13.0	-	-	-

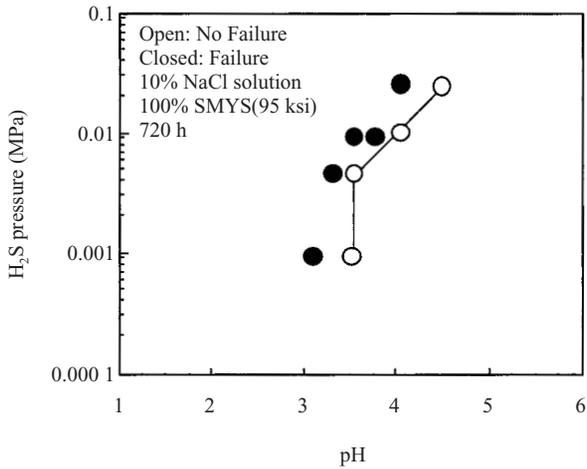


Fig. 9 SSC test results for HP13Cr-2

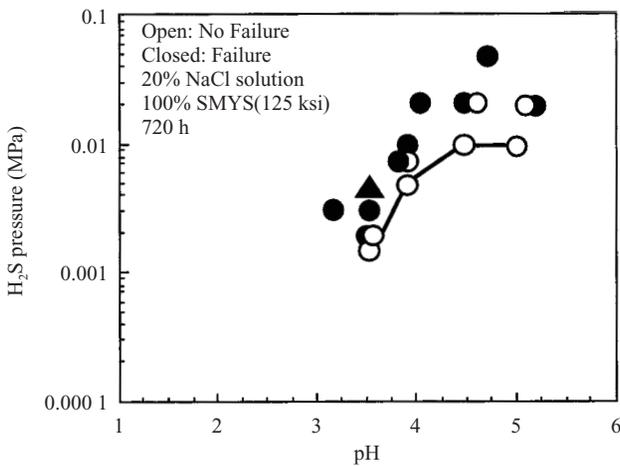


Fig. 10 SSC test results for UHP15Cr

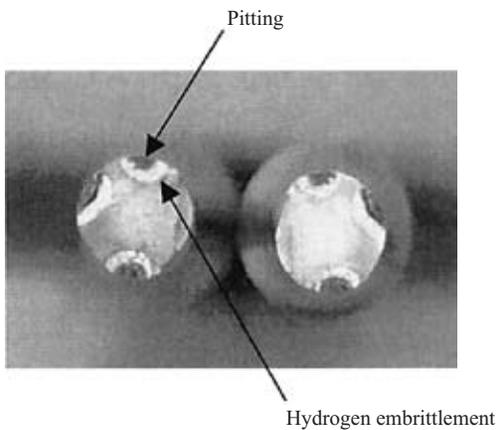


Photo 1 Fracture surface of SSC test specimen

5. 結言

- (1) 耐 CO₂ 腐食性に優れた HP13Cr-1 鋼管を開発した。HP13Cr 鋼は、API-13Cr 鋼と比較して、耐 CO₂ 腐食性に優れ、高 CO₂ 分圧下においても 160°C までの高温

で使用可能である。HP13Cr 鋼の優れた耐 CO₂ 性は、(a)C 低減により腐食反応のカソードサイトとなる Cr 炭化物が減少すること、(b)Cr 炭化物の減少により防食に有効な Cr 量が増加すること、(c)高温、高 CO₂ 分圧下でイオン化傾向の小さい Ni の添加により腐食反応が抑えられることなどに起因すると考えられる。

- (2) 耐 CO₂ 腐食性に加えて耐サワー性に優れた HP13Cr-2 鋼管を開発した。HP13Cr-2 鋼管は、Mo を 2% にすることにより、HP13Cr-1 鋼管に比べて耐サワー性に優れる。Mo を増やすことにより、耐孔食性が向上し、さらに鋼中への水素侵入量が低下したことが、耐サワー性向上に繋がったと考えられる。
- (3) 高強度でかつ 200°C までの高温においても耐 CO₂ 腐食性に優れた UHP15Cr 鋼管を開発した。UHP 鋼管は、耐 CO₂ 腐食性だけでなく、サワー環境においても優れた特性を有している。また、UHP15Cr 鋼管は、高温における降伏点 (YS) の低下が 2 相ステンレス鋼に比べて小さく、200°C の高温環境においても高強度を有している。

参考文献

- 1) Gair, D. J.; Moulds, T. P. Corrosion Prevention & Control. vol. 6, 1985, p. 50.
- 2) Kobayashi, K.; Motoda, K.; Kurisu, T.; Matsuda, T.; Kawade, T.; Oka, H. Kawasaki Steel Technical Report. no. 19, 1988, p. 3.
- 3) Masamura, K.; Hashidume, S.; Nunomura, K.; Sakai, J.; Matsushima, I.; CORROSION/83. paper no. 55. NACE. Houston, TX, 1983.
- 4) Kurahashi, H.; Kurisu, T.; Sone, Y.; Wada, K.; Nakai, Y. CORROSION/84. paper no. 212. NACE. Houston, TX, 1984.
- 5) Kermani, M. B.; Harrop, D.; Truchon, M. L. R.; Crolet, J. L. CORROSION/91. paper no. 21. NACE. Houston, TX, 1991.
- 6) Herbsleb, G.; Popperling, R. K. Corrosion. vol. 36. no. 11, 1980, p. 611.
- 7) Miyata, Y.; Kimura, M.; Koseki, T.; Toyooka, T.; Murase, F. CORROSION/97. paper no. 19. NACE. Houston, TX, 1997.
- 8) NACE Standard TM0177.
- 9) Ikeda, A.; Ueda, M.; Mukai, S. CORROSION/85. paper no. 29. NACE. Houston, TX, 1985.



木村 光男



玉利 孝徳



鳥本 健