

高深度油井・ガス井における腐食と高耐食油井管

Corrosion Performance of Steels in Deep Oil and Gas Wells and New Corrosion Resistant Oil Country Tubular Goods

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)・博士(工学)
宮田由紀夫 MIYATA Yukio JFE スチール スチール研究所 鋼管・鋳物研究部 主任研究員(課長)
島本 健 SHIMAMOTO Ken JFE スチール 知多製造所 商品技術部 主査(課長)

要旨

油井、天然ガス開発環境では生産物中に含まれる CO₂、H₂S に起因する炭酸ガス腐食、硫化物応力腐食われ (sulfide stress cracking, SSC)、および油井仕上液に触れる部分で生じる応力腐食われ (SCC) が大きな問題である。耐炭酸ガス腐食性を向上させるには Cr 添加が有効であり、また耐 SSC 性を向上させるには Mo 添加が有効である。それらの苛酷な環境に適した材料として低 C、Ni、Mo 添加により耐炭酸ガス腐食性および耐 SSC 性を改善した HP13Cr 鋼管、さらに高 Cr 化し耐食性を向上させた UHP15Cr 鋼管が開発されている。これらの開発鋼管は従来の 13Cr 鋼管 (API-13Cr 鋼管) で使用できなかった 100°C ~ 200°C の高温高 CO₂ 環境、および少量の H₂S を含む環境下で優れた耐食性を示した。

Abstract:

CO₂ corrosion and sulfide stress cracking (SSC) in production environment and stress corrosion cracking (SCC) in non production environment are major problems in oil and gas production. CO₂ corrosion resistance and SSC have been improved by the addition of Cr and Mo respectively. New martensitic stainless steel pipes (HP13Cr, UHP15Cr) with excellent CO₂ corrosion resistance and good SSC resistance have been developed to further improve the performance. The applicable conditions of the new steels in oil and gas environment have been established. These new martensitic stainless steel pipes have been proven to have excellent properties in high temperature (100-200°C) sweet and slightly sour environment.

1. はじめに

近年、石油、天然ガスの需要は年々増大しており、それにとともに従来は開発されていなかった高深度苛酷環境の開発が活発化している。そのような過酷環境開発においては、CO₂ あるいは H₂S などの腐食性ガスを含んでいることが多く、腐食、腐食われなどの問題が発生する場合がある。湿潤 CO₂ 環境においては、全面腐食あるいは選択腐食などの問題がある。また、H₂S 環境においては、主として水素に起因するわれが発生する場合がある。このような腐食の問題は重大なトラブルに結びつくことから、油井管に対する耐食性の要求は年々厳しくなっている。

湿潤 CO₂ 環境においては、高耐食鋼として高 Cr 鋼が一般的に使用されており、中でも 13Cr 系マルテンサイトステ

ンレス鋼管の割合が高い。13Cr 鋼管は優れた耐炭酸ガス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、通常の 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、高塩素イオン濃度を呈する腐食性の厳しい油井が増加しており、13Cr 鋼管適用可能範囲を超える環境も増えてきている。また、初期には CO₂ のみの環境であっても、水攻法の適用によって 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 に起因する硫化物応力われ (SSC) が問題となってきている。それに対し、通常の 13Cr 鋼管は十分な耐 SSC 性を備えていない^{4,5)}。そのような苛酷環境用油井管として、従来は 22Cr 系 2 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 2 相ステンレス鋼などは必要以上の耐食性を有する場合も多く、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、コストが大幅に上がるという問題があった。そのため、通常の 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安価な新しい油井用鋼管開発の強い要望があった。

これらの要求に対し、耐炭酸ガス腐食性、耐 SSC 性を改善した新しい組成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、油井環境における腐食のメカニズム、および、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、耐炭酸ガス腐食性および耐 SSC 性を向上させた HP13Cr 鋼管および UHP15Cr 鋼管の特長を述べる。

2. 油井・ガス井環境における腐食

2.1 油井・ガス井の腐食環境

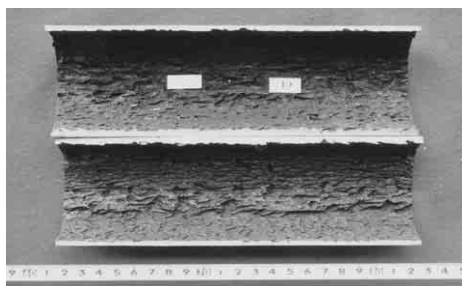
原油、天然ガスを生産するためのチュービングにおける腐食環境を大きく分けると、生産物が流れる内面側、および、泥水あるいは高比重のハロゲン水溶液と接触する外面側の 2 つに大別できる。生産物と接触する内面側の腐食環境の特徴は、酸素が存在しないということである。しかしながら、高压の CO₂、あるいは、H₂S が存在する場合があります。CO₂ に起因する全面腐食、選択腐食、H₂S に起因するわれの問題が存在する。一方、外面側においては、特に油井上液の高濃度ハロゲン水溶液に接する部分において、応力腐食われ (stress corrosion cracking, SCC) に起因する事故が報告されている⁷⁻⁹⁾。

以下に、それぞれの腐食、腐食われのメカニズムおよびその対策について述べる。

2.2 炭酸ガス腐食とその対策

湿潤 CO₂ 環境における腐食の特徴としては、弱酸性環境であるにもかかわらず、腐食速度が非常に大きいことが上げられる。

腐食形態については、全面腐食だけでなく、メサコロージョンなどの選択腐食も発生する。Photo 1 に実井戸で発生した炭酸ガス腐食の一例を示す。わずか 1 年間でメサコ



After 1 year production
Temperature: 118°C, CO₂: 0.2 MPa
Photo 1 Example of CO₂ corrosion

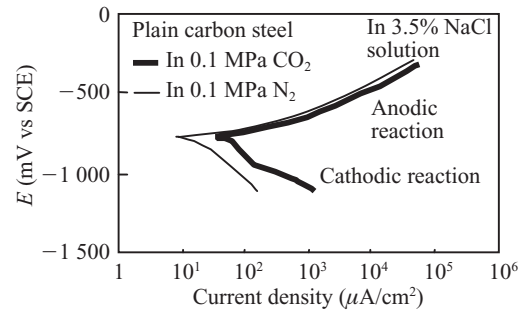


Fig. 1 Polarization curve of steels in CO₂ environment and N₂ environment

ロージョンをともなった激しい腐食が観察された。鋼の炭酸ガス腐食速度が大きい理由としては、緩衝能が大きいことが上げられる。Fig. 1 に CO₂ 環境と同じ水素イオン濃度に調整した窒素通気環境における分極曲線との比較を示す。

同一 pH にもかかわらず、CO₂ 環境のカソード電流は窒素環境のカソード電流に比べて一桁大きくなっている。さらに、CO₂ 環境でメサコロージョンのような不均一腐食が生じやすい理由は、腐食生成物で保護された部分と、腐食で浸食された部分との間で生じるマクロセル腐食が主な理由である。CO₂ 環境では温度が 60°C を越えると炭酸鉄を主体とした腐食生成物が鋼表面に生成しやすくなる¹⁰⁾。しかし、この保護皮膜は流速下で剥離が発生し、皮膜が剥離した部分でメサコロージョンが起こる場合がある。このメサコロージョンの腐食速度は年あたり数十ミリメートルにも達するきわめて大きな値を示すことがあり¹¹⁾、パイプの穴あき事故に繋がるなど大きな問題となっている。

炭酸ガス腐食に対して最も有効な対策は、鋼材への Cr 添加である。80°C の条件において、炭酸ガス腐食速度に及ぼす Cr の影響を Fig. 2 に示す。

腐食速度は Cr の増加にともなって減少し、本試験条件において、13Cr 材の腐食速度はほとんどゼロとなって、きわめて優れた耐炭酸ガス腐食性を示した。このように、Cr 添加により、耐炭酸ガス腐食性が著しく向上することから、耐炭酸ガス腐食用の油井管として、強度と耐食性を兼ね備

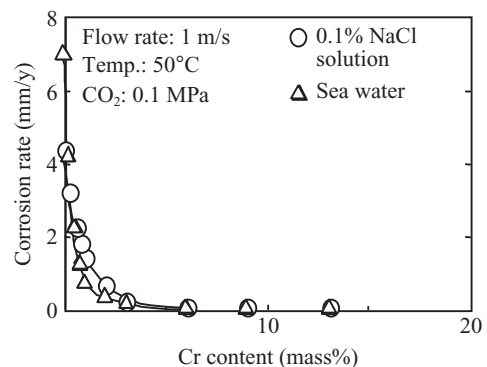


Fig. 2 Effect of Cr content on CO₂ corrosion resistance of steel

えた 13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼管が多く使用されている。

最近、低 C 化して炭化物として析出せずに固溶している有効 Cr 量を増量し、かつ、Ni 添加によってマルテンサイト組織を維持する改良型 13Cr 鋼が開発された¹²⁾。さらに、成分を見直して高耐食性を実現した、新 15Cr 鋼管も開発されている¹³⁾。

2.3 H₂S 環境における腐食われとその対策

H₂S 環境において問題となるのは、全面腐食ではなく、主として水素に起因する応力腐食われである。腐食反応で発生した水素は、通常大部分水素ガスとなるが、H₂S が存在する場合はその触媒作用により、水素ガスになるのを妨げ、鋼中への水素侵入が促進される。鋼中に侵入した水素は、析出物、転位などにトラップされ、水素脆性を引き起こす。一般に、高強度鋼やマルテンサイト系ステンレス鋼は、水素をトラップしやすく、水素脆化感受性が高いことが知られている。高強度低合金油井管は、組織を焼もどしマルテンサイトとし、水素との相互作用の大きい転位をできるだけ減らし、析出物による強化を積極的に利用することで、C110 以上の高強度耐サワー用鋼管が開発されている¹⁴⁾。

一方、13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼は、水素のトラップ能が低合金鋼に比べて大きく、同一強度で多量の水素をトラップすることができる¹⁵⁾。そのため、同一強度の低合金鋼に比較すると、13Cr 鋼の水素脆化感受性は高い。ただし、13Cr 鋼表面には不働態皮膜が存在し、腐食反応が抑制されることから、鋼中への水素侵入量そのものは低合金鋼に比べて低くなる。しかしながら、孔食、すき間腐食などが発生すると、その部分の pH は低下し、多量の水素が侵入する。Photo 2 に 13Cr 系鋼管に発生した SSC の一例を示す。われは孔食の底部から発生、伝播している。

13Cr 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ことから、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。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¹⁶⁾。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 13Cr 系マルテンサイト系ステンレス鋼の耐サワー性向上に必須である。

2.4 油井仕上液環境の応力腐食われとその対策

石油生産において、石油生産用のチュービングと、保護用のケーシングの間に Packer Fluid と呼ばれる仕上液が注入される。最近、Packer Fluid には比重を確保するために高濃度金属ハロゲン水溶液が用いられることが増えてきている。

近年、実フィールドにおいて油井仕上液に起因する応力腐食われ発生例が報告されている⁷⁻⁹⁾。われはチュービング外面の仕上液に接する部分から発生している。われ発生に関与する因子としては、仕上液の組成以外に、添加剤(脱酸素剤、腐食抑制剤)、ガス、温度などの環境因子も関与している¹⁷⁾。たとえば、Table 1 に示すように、同じ比重でみれば CaCl₂ の方が CaBr₂ よりも感受性が高く、添加剤では NaSCN と NH₄SO₃ の組み合わせの方が、S を含まない脱酸素剤とアミンタイプのインヒビターよりも感受性

Table 1 SCC test results of HP13Cr-1 in packer fluid environment

Number	1	2	3	4	5	6
Solution	CaCl ₂		CaBr ₂		CaCl ₂	CaBr ₂
Oxygen scavenger	Anmonium bisulfite			Sulfur free		
Corrosion inhibitor	Sodium thiocyanate			Amine based		
Temperature	149°C	93°C	149°C	93°C	149°C	93°C
Results*	3/5	5/5	3/5	0/5	0/5	0/5

* Number of failed specimens/Number of test specimens

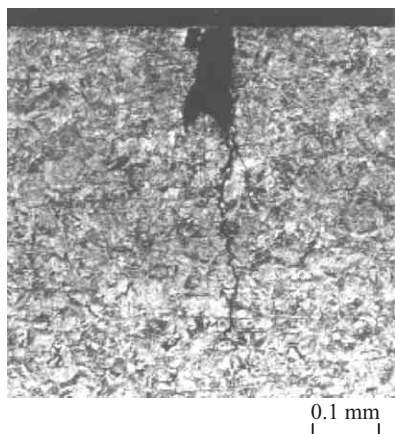
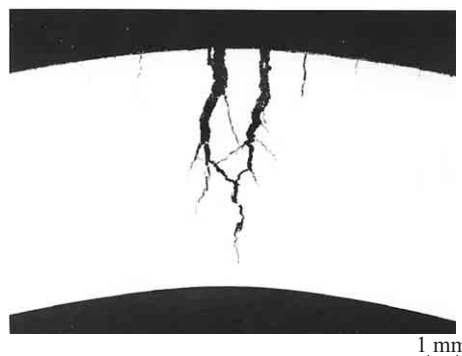


Photo 2 Example of SSC



(11.4 ppg CaCl₂, SCN⁻, HSO₃⁻, 149°C, 7 d)

Photo 3 Example of cracking observed in packer fluid environment

が高い。

Photo 3にわれ形態を示す。われは分岐をともなって伝播しており、高塩化物環境におけるオーステナイト系ステンレス鋼のSCCとよく似た形態を示している。われのメカニズムとしては水素脆性、あるいは活性溶解（active pass corrosion : APC）型応力腐食われの二つの可能性があるが、われ形態を見る限りではAPCタイプの応力腐食われである可能性が高い。

炭酸ガス腐食、あるいは、SSCを防止するためには、その油井あるいはガス井の環境にあった材料を選択することが、腐食、腐食われの防止に最も有効である。一方、油井上液環境のSCCを防止するためには、適正な上液、および添加剤を選択することが有効である。

3. JFE スチールにおける油井・ガス井開発用高耐食性油井管

3.1 HP13Crの開発指針

2.2節で述べたように、耐炭酸ガス腐食性改善には合金元素、特に、Cr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、マトリックス中に固溶するCr量を増加させることが有効である。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、全面腐食性の改善から、有効Cr量を増やすために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。

耐炭酸ガス腐食性、耐孔食性に加え、熱間加工性の面からNiバランスを考慮した結果、耐炭酸ガス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。

さらに、H₂S環境における耐SSC性を改善する目的でMoを2%に増加させ、Niバランスの面からNi量を5%に増量したHP13Cr-2鋼管（0.025C-13Cr-5Ni-2Mo）も合わせて開発した。

3.2 UHP15Crの開発指針

前述のHP13Crは、通常の13Cr鋼管に比べて高温での耐炭酸ガス腐食性に優れる。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ともなっており、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。開発目標を以下に示す。

- (1) YS : 861 MPa 以上 (125 ksi 以上)
- (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 (pH : 4.5)
- (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、耐炭酸ガス腐食性を向上させる元素として最も有効なのはCrであり、目標とする200°Cにおける耐食性を確保するためには15%添加が必要である。

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して熱間加工性を確保するためには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たUHP15Cr（0.03C-15Cr-6Ni-2Mo-1Cu）鋼管を開発した。

3.3 実パイプの耐食性

耐炭酸ガス性に優れるHP13Cr-1、耐サワー性を改善したHP13Cr-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88.9 mm (3 $\frac{1}{2}$ "), 肉厚6.45 mm および114.3 mm (4 $\frac{1}{2}$ "), 肉厚6.88 mmの鋼管を製造し、その特性を調査した。また、比較材として、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 2に示す。強度はHP13CR鋼管をYS : 95 ksi (650 MPa) グレード、UHP15Cr鋼管を125 ksi (861 MPa) グレードに調整した。

HP13Cr-1およびUHP15Crの炭酸ガス腐食試験結果を13Cr鋼管と比較してFig. 3に示す。使用可否の判定基準は、腐食速度0.127 mm/y (5 mils/y)とした。HP13Crの耐食性は13Crに比較して大幅に向上し、150°Cでは13Cr鋼管の腐食速度が約1 mm/yであったのに比べて、約0.02 mm/yであった。HP13Cr-1は、CO₂分圧2.9 MPaの

Table 2 Chemical composition of pipes

	(mass%)						
	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	0.030	0.22	0.28	14.7	6.3	2.0	1.0
13Cr	0.20	0.23	0.44	13.0	—	—	—

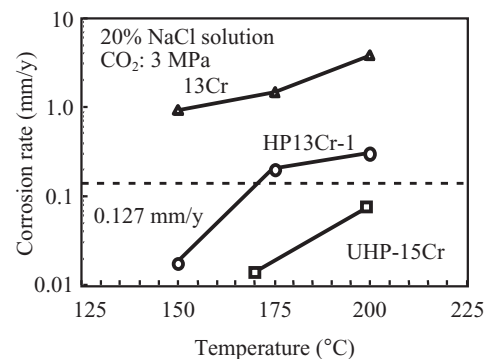


Fig.3 CO₂ corrosion test results of HP13Cr-1

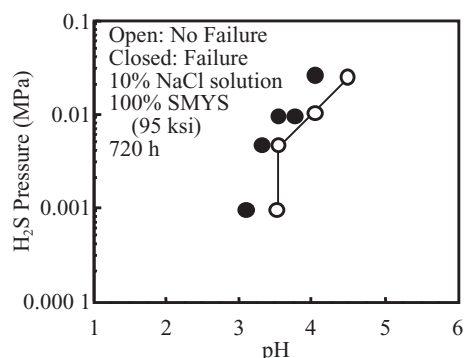


Fig. 4 SSC test results for HP13Cr-2

Table 3 SSC test condition

Test method	Test solution	Temperature	H ₂ S Pressure	Test duration
NACE-TM0177 Method C	5% NaCl	25°C	0.01 MPa	720 h

Table 4 SSC test results of UHP15Cr

Number	pH	Applied stress	Results
1	4.5	100% SMYS	No Crack, No Crack
		85% SMYS	No Crack, No Crack
2	5.0	100% SMYS	No Crack, No Crack
		85% SMYS	No Crack, No Crack

環境において 170°C 以下であれば、高圧の CO₂ 環境であっても腐食速度は 0.127 mm/y 以下である。

一方、UHP15Cr はさらに優れた耐食性を示し、200°C においても腐食速度は 0.127 mm/y 以下であり、目標を十分満足する耐食性が得られた。

HP13Cr-2 の SSC マップを Fig. 4 に示す。限界 H₂S 濃度は pH の上昇とともに高くなる。しかし、pH : 4.0 の条件においてわれ発生限界 H₂S 分圧は 0.01 MPa 以上であり、少量の H₂S が存在するライトサワー環境で十分使用可能である。

UHP15Cr 鋼管の SSC 試験条件を Table 3 に、試験結果を Table 4 に示す。通常、高強度化にともなって耐 SSC 性は劣化するが、UHP15Cr は 125 ksi (861 MPa) 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、pH : 4.5 の条件において硫化水素分圧は 0.01 MPa でもわれは発生しなかった。

4. おわりに

- (1) 油井、天然ガス開発で問題となる腐食は、炭酸ガス腐食および H₂S に起因する SSC である。さらに、チュービング外面では油井仕上液による応力腐食われも大きな問題となっている。
- (2) 耐炭酸ガス腐食性向上のためには、マトリクス中の Cr 量を増やすことが有効である。耐 SSC 性向上には Mo 添加が有効である。また、油井仕上液による SCC を防

止するには、適正な仕上液と添加剤を選択することが重要である。

- (3) 耐炭酸ガス腐食性に優れた HP13Cr-1 鋼管を開発した。HP13Cr-1 鋼管は、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。
- (4) 耐炭酸ガス腐食性に加えて、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。
- (5) 高強度でかつ 200°C までの高温においても耐炭酸ガス腐食性に優れた UHP15Cr 鋼管を開発した。UHP 鋼管は YS : 125 ksi (861 MPa) 級という高強度に加えて、200°C までの耐炭酸ガス腐食性だけでなく、サワー環境においても優れた特性を有している。

参考文献

- 1) Gair, D. J.; Moulds, T. P. Corrosion Prevention & Control. 1985, vol. 6, p. 50.
- 2) Kobayashi, K.; Motoda, K.; Kurisu, T.; Matsuda, T.; Kawade, T.; Oka, H. Kawasaki Steel Technical Report. 1988, no. 19, p. 3.
- 3) Masamura, K.; Hashidume, S.; Nunomura, K.; Sakai, J.; Matsushima, I. CORROSION/83. Houston, TX : NACE, 1983, paper no. 55.
- 4) Kurahashi, H.; Kurisu, T.; Sone, Y.; Wada, K.; Nakai, Y. CORROSION/84. Houston, TX : NACE, 1984, paper no. 212.
- 5) Kermani, M. B.; Harrop, D.; Truchon, M. L. R.; Crolet, J. L. CORROSION/91. Houston, TX : NACE, 1991, paper no. 21.
- 6) Herbsleb, G.; Popperling, R. K. Corrosion. 1980, vol. 36, no. 11, p. 611.
- 7) Mack, R.; Williams, C.; Lester, S.; Cassa, J. CORROSION/2002. paper no. 02067.
- 8) Ibrahim, M. Z.; Hudson, N.; Selamat, K.; Chen, P. S.; Nakamura, K.; Ueda, M. CORROSION/2003. paper no. 30907.
- 9) Mowat, D. E.; Edgerton, M. C.; Wade, E. H. R.; SPE/IADC Drilling Conference. 2001, paper SPE 67779.
- 10) Dugstad, A. CORROSION/98. paper no. 31.
- 11) Nyberg, R. CORROSION/98. paper no. 48.
- 12) Kimura, M.; Miyata, Y.; Yamane, Y.; Toyooka, T.; Nakano, Y.; Murase, F. CORROSION/97. paper no. 22.
- 13) Kimura, M.; Tamari, T.; Yamazaki, Y.; Sakata, K.; Mochizuki, R. CORROSION/2005. paper no. 05108.
- 14) Tamaki, K.; Kobayashi, K. Proc. of EVALMAT89. p. 911.
- 15) Ikeda, A.; Ueda, M.; Mukai, S. CORROSION/85. paper no. 29.
- 16) Kimura, M.; Miyata, Y.; Yamane, Y.; Toyooka, T.; Nakano, Y.; Murase, F. CORROSION/97. paper no. 22.
- 17) Kimura, M.; Sakata, K.; Shimamoto, K.; Sato, H.; McKennis, J. S.; Bae, N. S. CORROSION/2006. paper no. 06137.



木村 光男



宮田由紀夫



島本 健