
耐食性に優れる油井用高強度マルテンサイト系ステンレス鋼管の開発

Development of High Strength Martensitic Stainless OCTG with Superior Corrosion Resistance

木村 光男 (Mitsuo Kimura) 宮田 由紀夫 (Yukio Miyata) 北幅 由一 (Yoshikazu Kitahaba)

要旨：

API-13Cr 鋼管の耐炭酸ガス腐食性および耐 SSC 性を改善した，低 C, Ni および Mo 添加の HP13Cr 鋼管を開発した。耐炭酸ガス腐食は低 C 化, Ni 添加によって改善される。この鋼管は 150℃，炭酸ガス分圧 5MPa の条件で使用可能である。耐 SSC 性の改善は Mo 添加が最も有効である。13Cr 鋼の耐 SSC 性は鋼中への水素侵入挙動によって決定され，Mo は水素の侵入を抑制する効果があるこの鋼管は，従来の 13Cr 鋼管を適用できなかった高温高炭酸ガス環境，および少量の硫化水素を含むライトサワー環境で使用可能である。

Synopsis：

A new 13Cr martensitic stainless steel with excellent resistance to CO₂ corrosion and good resistance to SSC has been developed and its application limit in oil and gas environment of the new steel has been clarified. The CO₂ corrosion rate of the 13Cr steel is reduced with a decrease in C content and an increase in Ni content. The critical CO₂ partial pressure for this new steel is 5MPa at 150℃. The SSC resistance increases with an increase in Mo content. The SSC resistance of 13Cr steel depends on hydrogen permeability. This new 13Cr steel pipe proves to have excellent properties in a sweet and slightly sour environment.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

耐食性に優れる油井用高強度 マルテンサイト系ステンレス鋼管の開発*

川崎製鉄技報
29 (1997) 2, 84-89

Development of High Strength Martensitic Stainless OCTG with Superior Corrosion Resistance



木村 光男
Mitsuo Kimura

技術研究所 鋼管・鋳物研究部門 主任研究員(課長)



宮田 由紀夫
Yukio Miyata

技術研究所 鋼管・鋳物研究部門 主任研究員(掛長)



北幅 由一
Yoshikazu Kitahaba

知多製造所 シームレス管部シームレス管技術室 室長(課長)

要旨

API-13Cr 鋼管の耐炭酸ガス腐食性および耐 SSC 性を改善した、低 C, Ni および Mo 添加の HP13Cr 鋼管を開発した。耐炭酸ガス腐食は低 C 化, Ni 添加によって改善される。この鋼管は 150℃、炭酸ガス分圧 5MPa の条件で使用可能である。耐 SSC 性の改善は Mo 添加が最も有効である。13Cr 鋼の耐 SSC 性は鋼中への水素侵入挙動によって決定され、Mo は水素の侵入を抑制する効果がある。この鋼管は、従来の 13Cr 鋼管を適用できなかった高温高炭酸ガス環境、および少量の硫化水素を含むライトサワー環境で使用可能である。

Synopsis:

A new 13Cr martensitic stainless steel with excellent resistance to CO₂ corrosion and good resistance to SSC has been developed and its application limit in oil and gas environment of the new steel has been clarified. The CO₂ corrosion rate of the 13Cr steel is reduced with a decrease in C content and an increase in Ni content. The critical CO₂ partial pressure for this new steel is 5MPa at 150°C. The SSC resistance increases with an increase in Mo content. The SSC resistance of 13Cr steel depends on hydrogen permeability. This new 13Cr steel pipe proves to have excellent properties in a sweet and slightly sour environment.

1 緒 言

湿潤炭酸ガス (CO₂) 環境下で使用す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 系マルテンサイト系ステンレス鋼管 (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 150℃以上になると耐 CO₂ 腐食性が劣化し、使用に耐えなくなる³⁾という問題があった。近年、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、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 water injection 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 に起因する腐食われ(硫化物応力われ、sulfide stress cracking: SSC)が問題となってきた。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場合が多く、かつ、コストが高くなるという問題があり、API-13Cr 鋼と 22Cr 系二相ステンレス鋼の中間に位置付けられる新しい油井鋼管が要求されていた。

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 HP13Cr 鋼管を開発した。

本報告では、13Cr 系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 鋼管の開発経緯、並びにその適用可能範囲を述べる。

2 耐 CO₂ 腐食性に優れる鋼管の開発

2.1 開発の考え方

環境中の CO₂ 分圧の増加および温度の上昇は、13Cr 鋼の全面腐食を促進する⁷⁾。また、塩素イオンの増加は孔食発生を促進する。Fig. 1 に CO₂ 腐食速度に及ぼす合金元素の影響を示す。湿潤 CO₂ 環境において耐全面腐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。また、耐孔食性を向上させるには Mo 添加が有効である。よって新成分の考え方は、全面腐食性改善のため

* 平成 9 年 4 月 24 日原稿受付

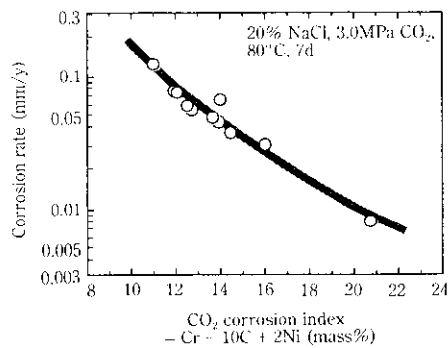
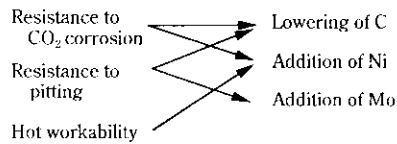
Fig. 1 Relation between CO₂ corrosion index and corrosion rate

Fig. 2 Concepts of alloy design

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。

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. 2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、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に示す。鋼塊は12mm厚まで圧延、1000℃で40min保持、空冷の焼入れ処理した後、焼戻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曲げ応力腐食われ(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3mm×25mm×50mmの試験片を用い、テフロ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2mm×10mm×75mm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。なお試験条件はいずれも20% NaCl水溶液を

用い、CO₂圧を3.0MPaとした。試験温度は150℃、試験時間は168hである。なお比較材としてAPI-13Cr鋼管も併せて試験した。

2.3 耐CO₂腐食性

すき間腐食試験結果およびSCC試験結果をTable 2に併せて示す。API-13Cr鋼管の腐食速度は1mm/y以上であるのに対し、本開発鋼の腐食速度はいずれも0.05mm/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0.05mm/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添加の方が耐炭酸ガス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わかる。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。

高温のCO₂環境下の腐食は、Cr炭化物を腐食反応のカソードサイトとして進行する。したがって、Cを低減した開発鋼では炭化物量がAPI-13Cr鋼管に比べて少なく、そのため腐食のカソード反応が抑制されていると考えられる。またCr炭化物が少ない分、防食に有効なCr量が多くなるため、腐食のアノード反応も抑制されている可能性がある。よって、C量を低下させたことが耐炭酸ガス腐食性向上に効果的であったと考えられる。

Fig. 3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3.0MPa、温度が150℃の条件で腐食させた試験片である。API-13Cr鋼では厚さ約25μm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5μmと非常に薄い。また、い

Table 2 Crevice corrosion test and SCC test results

Steel	Crevice corrosion (mm/y)	SSC U-bend
A	0.036	NC
B	0.024	NC
C	0.023	NC
D	0.028	NC
E	0.050	C
F	0.027	C
API-13Cr	1.152	NC

NC: No crack, C: Crack

Table 1 Chemical composition of steels tested

Steel		(mass %)					
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
HP13Cr	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	0.45	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	0.60	13.1	-	-

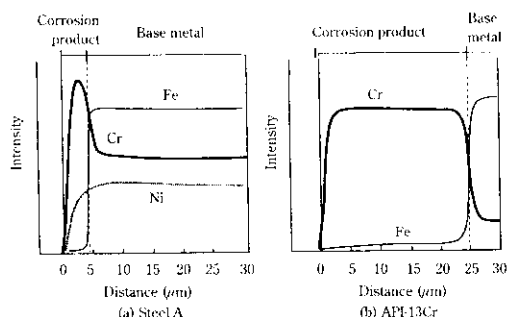


Fig. 3 Distribution of Fe, Cr and Ni on the cross section of corrosion product in CO_2 environment

ずれの腐食生成物にも Fe はほとんど含まれておらず、Cr が濃化している。さらに、A 鋼の腐食生成物中には Ni の濃化は認められない。

この環境下での各元素の存在状態を考えた場合、Fe はイオン、Cr は酸化物、Ni は金属の状態が熱力学的に安定であると推定できる。これは、実際の腐食生成物中に Fe はほとんど検出されず、Cr が濃化していたという EPMA による分析結果と一致する。Ni はイオン化傾向が小さく、この環境では金属の状態が安定であるため、腐食皮膜の EPMA 解析では Ni の存在は確認できなかったが、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。

しかしながら、生成した腐食皮膜が比較的粗でイオンなどの移動が容易であると考えられること、および A 鋼の腐食皮膜が薄いことなどから、A 鋼と API-13Cr 鋼管との腐食速度の差は腐食皮膜による防食効果ではなく、腐食反応速度の差にある可能性が高い。よって本開発鋼が耐食性に優れるのは、低 C 化による有効 Cr 量の増加と、カソード反応サイトの減少による効果が最も大きいと考えられる。

2.4 実パイプの製造結果および耐食性

以上の耐食性調査結果に加えて、鋼の熱間加工性を考慮して C、Ni、Mo 量などを決定して、シームレス圧延にて外径 88.9 mm (3-1/2")、肉厚 6.45 mm の鋼管を製造し、その特性を調査した。強度は耐力 95 ksi (650 MPa) grade に調整した。比較材として、同じ肉厚、外径で同じ grade に調整した API-13Cr 鋼管を用いた。供試鋼管の化学組成を Table 3 に示す。

CO_2 腐食試験は、供試鋼管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、20% NaCl 溶液のオートクレープ中に浸漬し、0.3~3.0 MPa の CO_2 を飽和させた後、100~200℃ に加熱し、7d 保持することにより行った。試験前後の試験片の重量測定をもとに腐食速度 (mm/y) を算出し、耐 CO_2 腐食性を評価した。

CO_2 腐食試験結果を Fig. 4 に示す。各温度、 CO_2 分圧での腐食

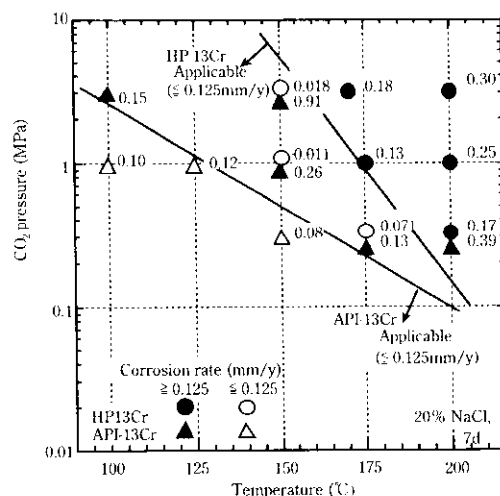


Fig. 4 CO_2 corrosion test results of HP13Cr and API-13Cr pipes

速度 (mm/y) を肩付き数字で表している。使用可否の判定基準は、腐食速度 0.125 mm/y とした。HP13Cr 鋼管は API-13Cr 鋼管より腐食速度が小さく、より高温、高 CO_2 分圧下で使用可能であり、HP13Cr 鋼管が API-13Cr 鋼管より耐 CO_2 腐食性が優れていると言える。

3 耐 SSC 性に優れた鋼管の開発

3.1 開発の考え方

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、そのわれは孔食底から発生する場合が多い。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。そこで HP 13Cr 鋼管の耐 SSC 性を改善することを目的に、耐 SSC 性および水素侵入挙動に及ぼす合金元素と環境因子の影響を調査した。

3.2 調査方法

供試材は HP13Cr 鋼管の組成をベースにし、C、Mo、Ni を変化した小型鋼塊を用いた。それらの化学組成を Table 4 に示す。鋼塊は 12 mm 厚まで圧延後、1000℃ で 40 min 加熱、空冷の焼入れ処理後、焼戻しを行い、所定の強度を得た。

SSC 試験は、NACE-TM 0177-90 method A¹⁾ 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% CH_3COOH 溶液に CH_3COONa を添加して pH 2.8~4.5 に調整して使用した。この溶液に 0.1 MPa の 1~25% H_2S + CO_2 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℃ で 30 d 浸漬した。負荷応力は 100% SMYS (specified minimum yield strength) とした。

水素の拡散係数に及ぼす合金元素の影響、および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。

水素拡散係数は環境側を 0.5% H_2SO_4 + 0.1% $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 溶液として、100 mA/cm² のカソード電流をガルバノスタットにより流して測定した。

一方、水素透過速度は、環境側を SSC 試験と同じ 5% NaCl +

Table 3 Chemical composition of pipes

Pipe	(mass %)					
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
HP13Cr	0.025	0.25	0.46	13.1	4.0	1.0
API-13Cr	0.20	0.23	0.44	13.0	—	—

Table 4 Chemical composition of steels tested

(mass %)

Steel		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu
HP13Cr	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	—
	K	0.025	0.25	0.45	13.0	4.0	1.98	2.01

0.5% CH_3COOH 溶液を CH_3COONa にて pH 2.8~4.5 に調整し、0.1 MPa の 1~10% H_2S + CO_2 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 cm^2 とした。

3.3 耐 SSC 性

SSC に及ぼす Cu, Ni, Mo の影響を Fig. 5~7 に示す。Fig. 5 に示すように、4% から 5% への Ni 増量は耐 SSC 性に影響を与えなかった。しかし Fig. 6 に示すように、1% から 2% への Mo 増量により耐 SSC 性は向上した。pH 3.0 あるいは pH 3.8 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、pH 3.2~3.5 の範囲において Mo 添加効果が現われた。また Fig. 7 に示すように、Cu 添加は耐 SSC 性に影響を与えなかった。

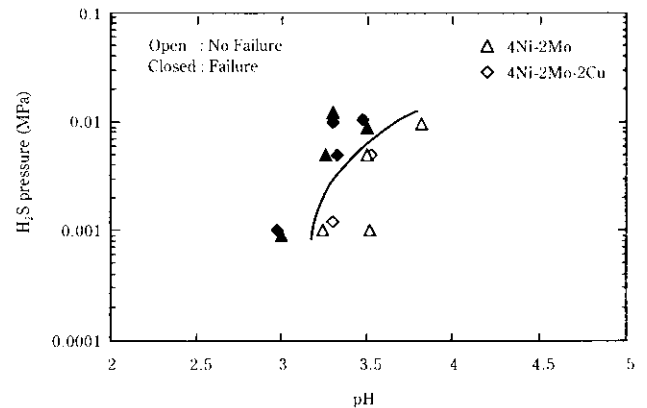


Fig. 7 Effect of Cu content on the resistance to SSC

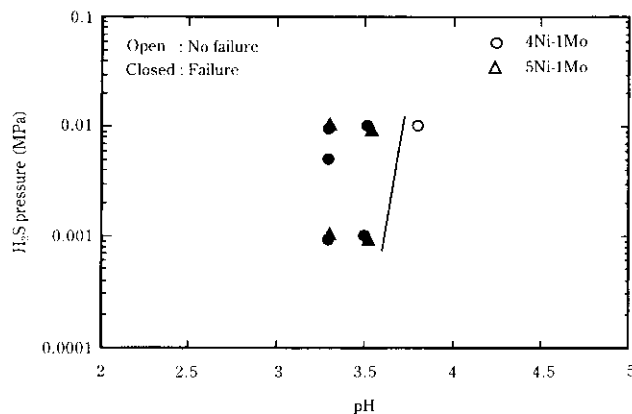


Fig. 5 Effect of Ni Content on the resistance to SSC

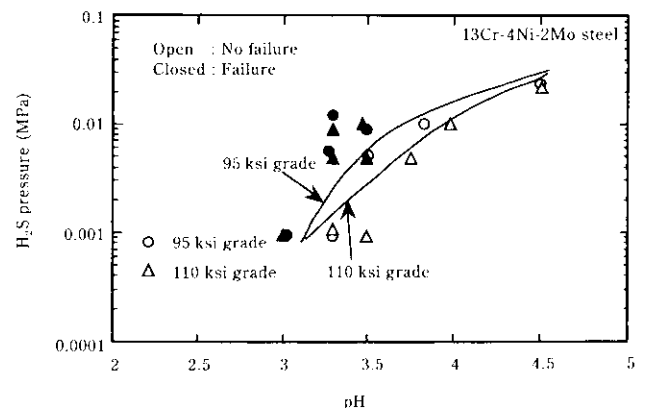


Fig. 8 Effect of yield strength on the resistance to SSC

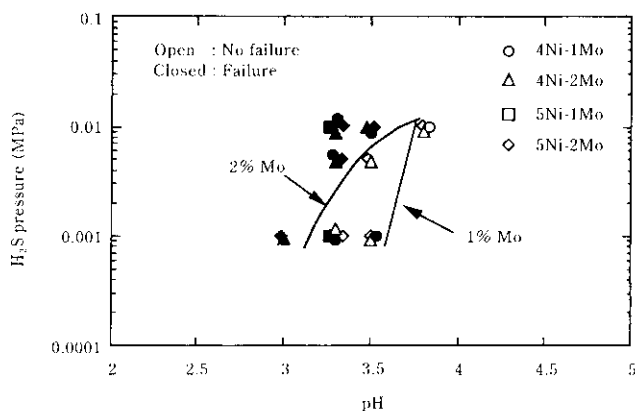


Fig. 6 Effect of Mo content on the resistance to SSC

2% Mo 鋼の 95 ksi grade と 110 ksi grade の SSC 試験結果を Fig. 8 に示す。110 ksi grade は 95 ksi grade に比べて pH 3~4 の範囲で耐 SSC 性がやや低下した。これらの結果から、耐 SSC 性を向上させるには Mo 添加量を増やすことが有効であることがわかる。

3.4 水素拡散係数に及ぼす合金元素の効果

鋼中における水素吸蔵量を定量的に評価するため、電気化学的に水素拡散速度を測定した。水素トラップサイトが多い場合、見かけの水素拡散係数が小さくなる。Fig. 9 に水素拡散係数に及ぼす合金元素の影響を示す。Cu, Mo, Ni の増量は水素拡散係数を低下させる効果がある。言い換えれば、Cu, Ni, Mo の増量により、水素の吸蔵量が増えることになる。合金元素量の増加に伴って水素拡散係数が低下することは以前から報告されており⁸⁾、Fe 格子中に置

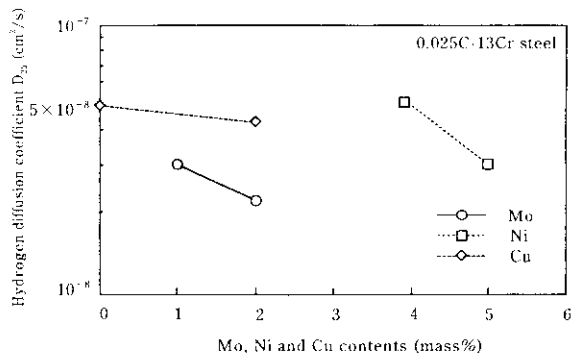


Fig. 9 Effects of alloying elements on hydrogen diffusion coefficient

換型の合金元素が侵入すると元素の拡散が阻害されることが原因であると考えられている。通常の 13Cr 鋼の水素拡散係数は $4 \sim 5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度であり、Mo、Ni の高い HP13Cr 鋼は水素拡散係数が小さく、水素の吸蔵量は大きい。言い換えると HP13Cr 鋼の方が水素脆化感受性が高い。

3.5 鋼中への水素侵入に及ぼす Mo と環境条件の影響

前述のように、HP13Cr 鋼の水素脆化感受性は低合金鋼、あるいは API-13Cr 鋼管に比べて高い。よって、HP13Cr 鋼の優れた耐 SSC 性は、鋼中への水素侵入を抑制することによると考えられる。そこで、1% Mo 鋼 (G 鋼) と 2% Mo 鋼 (H 鋼) を用いて鋼中への水素侵入量を定量的に評価し、環境条件と Mo 量の影響を明らかにした。

Fig. 10 に、pH 3.5、 H_2S : 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が観察された。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 $18 \mu\text{A}$ で最大となり、それ以後減少した。これは Mo 量増加による再不動態化促進効果によるものと考えられる。

Fig. 11 は pH 3.0、 H_2S : 0.001 MPa の条件における水素透過速度測定結果を示す。この条件では、1% Mo 鋼、2% Mo 鋼共に水素透過速度は最大値に達した後も、ほぼ一定の速度で水素が透過し続けた。この挙動は、保護皮膜が生成しない条件における低合金鋼の水素透過挙動と一致している。このことから HP13Cr 鋼には pH 3.0 の条件では Mo 量にかかわらず、不動態皮膜が存在せず、一定の速度で腐食が進行していることを示している。言い換えれば、pH 3.0 の条件では HP13Cr 鋼は非常に高い SSC 感受性を示し、硫

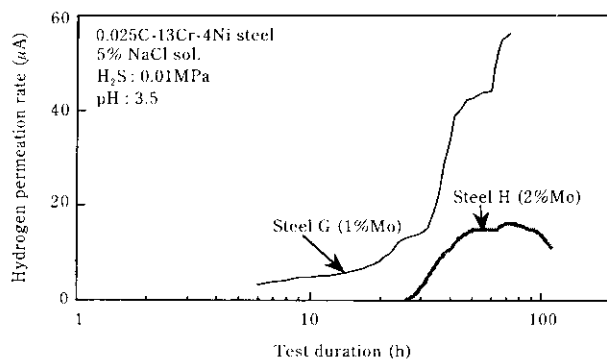


Fig. 10 Hydrogen permeation rate test result

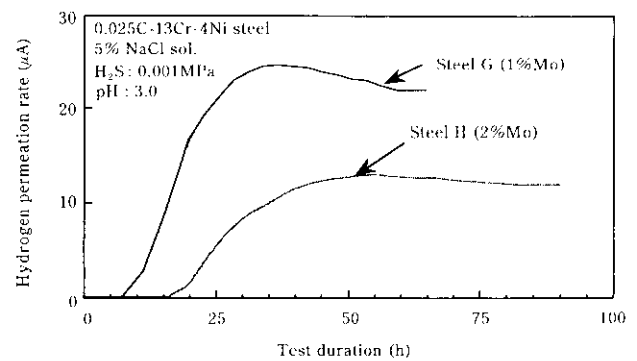


Fig. 11 Hydrogen permeation rate test result

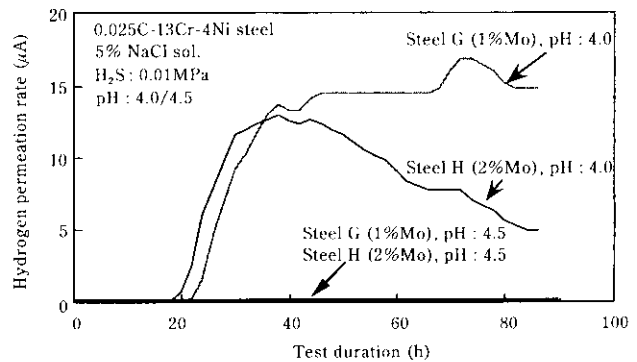


Fig. 12 Hydrogen permeation rate test result

化水素が存在する条件では使用が困難であることを示している。

また、Fig. 12 に示すように、pH 4.0 の場合は、pH 3.5 の場合に比較して、水素透過速度は大きく低下する。pH 4.5 になると水素の透過は観察されなくなる。これは、pH 4.5 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示していると考えられる。

以上のことから HP13Cr 鋼は pH 3.0 を超える条件においては、pH に応じた限界硫化水素濃度を考慮することによって、サワー環境でも使用可能であることが明らかになった。

4 まとめ

- (1) HP13Cr 鋼は API-13Cr 鋼と比較して、耐 CO_2 腐食性に優れ、より高 CO_2 分圧、高温で使用可能である。HP13Cr 鋼の優れた耐 CO_2 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 CO_2 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に起因すると考えられる。
- (2) 13Cr 系鋼の耐 SSC 性向上には、Mo 増量が最も有効である。Cu 添加、Ni 増量、Nb 添加は耐 SSC 性に影響を与えない。Mo の耐 SSC 性向上効果は耐水素透過性改善による。また、110 ksi grade の耐 SSC 性は 95 ksi grade に比べてやや低下する。

以上の知見に基づき、耐 CO_2 腐食性、および耐 SSC 性に優れた低 C-13Cr-Ni-Mo 系の HP13Cr 鋼管を開発した。

参考文献

- 1) D. J. Gair and T. P. Moulds: *Corrosion Prevention & Control*, (1985)6, 50
- 2) K. Kobayashi, K. Motoda, T. Kurisu, T. Matsuda, T. Kawade, and H. Oka: *Kawasaki Steel Technical Report*, **19**(1988), 3
- 3) K. Masamura, S. Hashizume, K. Nunomura, J. Sakai, and I. Matsushima: "Corrosion of Carbon and Alloy Steels in Aqueous CO₂ Environment" CORROSION/83, paper no. 55(Houston, TX: NACE, 1983)
- 4) H. Kurahashi, T. Kurisu, Y. Sone, K. Wada, and Y. Nakai: "Stress Corrosion Cracking of 13Cr Steels in CO₂-H₂S-Cl⁻ Environments" CORROSION/84 paper no. 212(Houston, TX: NACE, 1984)
- 5) M. B. Kermani, D. Harrop, M. L. R. Truchon, and J. L. Crolet: "Experimental Limits of Sour Service for Tubular Steels" CORROSION/91 paper no. 21, (Houston, TX: NACE, 1991)
- 6) G. Herbsleb and R. K. Popperling: *Corrosion*, **36**(1980)11, 611
- 7) NACE Standard TM0177-96
- 8) A. Ikeda, M. Ueda, and S. Mukai: "Influence of Environmental Factors on Corrosion in CO₂ Source Well" CORROSION/85, paper no. 29 (Houston, TX: NACE, 1985)