

石油増進回収法（水攻法）用鋼管への JFE-UHP[®]-15CR-125 および JFE-UHP[®]-17CR-110 の適用

Application of JFE-UHPTM-15CR-125 and JFE-UHPTM-17CR-110 to Enhanced Oil Recovery (Water Injection/Water Flooding)

加茂 祐一 KAMO Yuichi 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）・博士（工学）

要旨

石油の回収率を上げるために、水攻法とよばれる、石油や天然ガスが存在する地層中へ海水を圧入する処理がなされる場合がある。海水を地中へ輸送する鋼管には海水に対する耐食性が求められる。JFE スチールでは、高耐食性油井管材料として JFE-UHP[®]-15CR-125 および JFE-UHP[®]-17CR-110 を商品化している。本検討では、水攻法環境におけるこれらの材料の耐食性評価を行った。ステンレス鋼は高温や溶存酸素濃度が高い場合に局部腐食が発生しやすくなるため、水攻法の操業条件で想定される条件範囲のうち、高温かつ溶存酸素濃度が高い条件を中心に腐食試験を行った。その結果、水攻法で想定される腐食性の高い環境下であっても、JFE-UHP[®]-15CR-125 や JFE-UHP[®]-17CR-110 の腐食速度は 0.006 mm/y と小さかった。また、すき間腐食試験片に局部腐食は発生せず、これらの材料が水攻法における海水を圧入するための鋼管に適用可能であることが明らかになった。

Abstract:

Water Injection in which water, such as seawater, is injected into reservoir of oil has been conducted in order to enhance the recovery rate. Corrosion resistance against seawater is necessary for tubing materials used for seawater injection. JFE Steel has commercialized JFE-UHPTM-15CR-125 and JFE-UHPTM-17CR-110 as highly corrosion-resistant OCTG (Oil Country Tubular Goods) materials. Corrosion resistance of these materials was evaluated in the conditions simulating water injection. Most of the test were conducted at the location under higher temperature and higher amount of dissolved oxygen conditions which are possible operation conditions of water injection, because stainless steels have higher susceptibility to localized corrosion in the conditions. The result shows that corrosion rate of the materials was less than 0.006 mm/y and the materials were free from localized corrosion in crevice-corrosion specimens, clarifying that JFE-UHPTM-15CR-125 and JFE-UHPTM-17CR-110 can be used for tubing materials for water injection.

1. はじめに

主要なエネルギー源である石油は、これらが存在する地層（貯留層）中へ鋼管を挿入し採取される。生産の初期は地層中の圧力で自噴するものを採取できるが³、生産が進むと貯留層の圧力が減退し、地層中に石油が残存しているにもかかわらず自噴が停止してしまう。この地層中に残存した石油を採取できるようにする手段を石油増進回収法（Enhanced Oil Recovery）と呼び、その手段の一つに水攻法（Water Injection や Water Flooding と呼ばれる）がある。

水攻法では貯留層に水を圧入することで、石油の産出に伴う貯留層の圧力低下が抑制され、地層中の石油の採集率が向上する¹⁾。この圧入される水には主に海水が用いられる²⁾ため、海水を地中へ圧入するための鋼管（圧入管）には

海水に対する耐食性が求められる。

JFE スチールでは高耐食性油井管材料として、JFE-UHP[®]-15CR-125³⁾（以下 15CR 鋼と記す）および JFE-UHP[®]-17CR-110^{4,5)}（以下 17CR 鋼と記す）を商品化している。本稿では、これらの鋼の水攻法環境における海水に対する耐食性を評価した結果について述べる。

2. 水攻法における腐食環境

図 1 に、温度と海水中の溶存酸素濃度で分類した水攻法の操業環境を示す。ステンレス鋼は溶存酸素濃度の高い海水中では局部腐食を生じるリスクが高まる⁶⁾ため、溶存酸素濃度を低減する脱酸処理²⁾がなされる。圧入が定常的に行われている状態では、圧入管内面の温度は 40℃以下であり、海水中の溶存酸素濃度は 20 ppb 以下に制御される（図 1 の Case (1)）。しかし、操業中に脱酸装置の故障などにより溶

2024 年 3 月 12 日受付

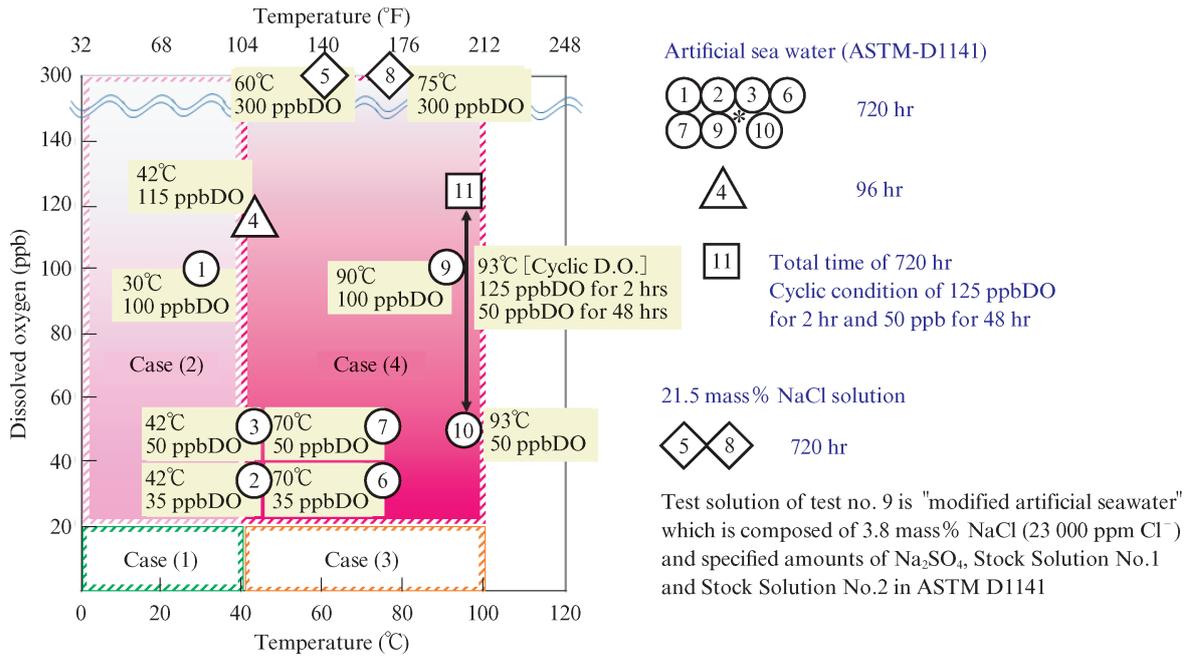


図1 水攻法の操業環境と腐食試験条件

Fig. 1 Operation condition of water injection and corrosion test conditions

存酸素濃度の高い海水が圧入される可能性があり、ステンレス鋼は局部腐食を生じるリスクが高くなる。このリスクケースが図1の Case (2) の範囲に当たる。同様に圧入装置の故障などにより海水の圧入を停止すると、鋼管中の海水が地熱により温められて海水温度が上昇する。これが図1の Case (3) の範囲である。ステンレス鋼では一般に、温度の上昇により局部腐食が起こりやすくなる^{7,8)} ことから、Case (1) に比べて局部腐食の発生リスクが高くなる。Case (4) は、溶存酸素濃度が高い海水が注入された状態で圧入が停止した場合に生じる条件で、海水の溶存酸素濃度が高く、温度も高いため、実操業においてステンレス鋼に局部腐食が発生するリスクが最も高い領域である。本検討ではこの Case (4) の領域を中心に耐食性評価を行った。

3. 水攻法環境での耐食性評価

3.1 実験方法

3.1.1 供試材

表1に評価に用いた材料の種類、代表的な成分、およびPREN (Pitting Resistance Equivalent Number) と呼ばれる成分から算出される鋼の耐局部腐食性の指標値を示す。供試験鋼には15CR鋼と17CR鋼に加えて、比較としてマルテンサイト系13CR鋼であるL80-13CR鋼(以下13CR鋼と記す)やフェライト-オーステナイト2相鋼である22CR鋼および25CR鋼を用いた。実機設備で製造した継目無鋼管を供試材とした。

3.1.2 腐食試験片

2章において水攻法環境では局部腐食がステンレス鋼における腐食リスクであると述べた。実際の井戸では鋼管どうし

表1 供試材の種類、代表成分およびPREN値

Table 1 Material information, and its chemical composition and values of PREN

Sample ID	UNS No	Yield Strength grade	C	Cr	Ni	Mo	Others	PREN
L80-13CR	S42000	80 ksi	0.2	13	-	-	-	13.0*
JFE-UHP TM -15CR-125	S42625	125 ksi	0.03	15	6	3	1Cu-added	24.9*
JFE-UHP TM -17CR-110	S42825	110 ksi	0.03	17	4.5	3	1Cu and 1W-added	28.6*
22CR-125	S31803	125 ksi	0.02	22	5	3	0.2N-added, Cold-drawn	35.1
25CR-125	S32760	125 ksi	0.02	25	6	3	0.6Cu-0.5W-0.3N, Cold-drawn	40.5

PREN = Cr + 3.3 × (Mo + 0.5 × W) + 16 × N

* N concentration was regarded as zero for calculation of PREN value of L80-13CR, 15CR-125 and 17CR-110.

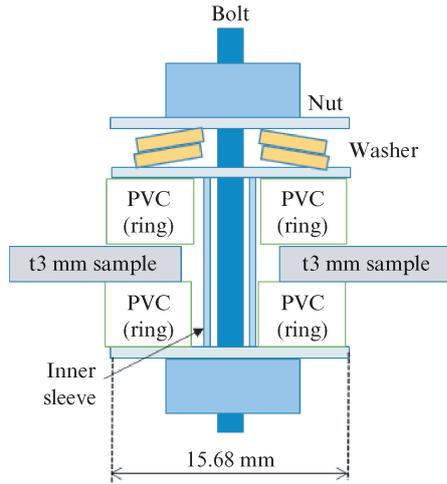


図 2 すき間腐食試験片の構成

Fig. 2 Setup of crevice corrosion specimen

を機械式ねじ継手で連結して使用するため、そのねじ締結部にはすき間構造が存在する。このようなすき間はステンレス鋼において特に局部腐食を発生しやすい箇所であるため、本試験ではすき間構造を有する試験片を腐食試験に供した。

供試材の鋼管から長さ 50 mm×幅 25 mm×厚さ 3 mm の試験片を切り出し、すき間腐食試験片を作製した。図 2 に、すき間腐食試験片の構成を示す。非導電性の樹脂である PVC（ポリ塩化ビニル）の輪を試験片両面に設置し、その外側からボルト締めにより PVC の輪を試験片表面に押し付けることにより、試験片表面と PVC の輪の間にすき間を形成させた。

3.1.3 腐食試験

図 1 に、本報告における腐食試験条件を数字の記号で併せて示す。試験条件①～⑩は、ステンレス鋼にとって最も

局部腐食リスクの高い Case (4) の領域を中心に、最長 720 時間の腐食試験を行った。また、試験条件①では溶存酸素濃度を 48 時間にわたって 50 ppb にした状態と 2 時間にわたって 125 ppb にした状態とを繰返しながら、合計で 720 時間の腐食試験を行った。これは、実操業において一時的に溶存酸素濃度が高くなる場合を想定した試験条件である。

図 3 に腐食試験装置の模式図を示す。腐食試験を行うためのガラス製の容器を、温度制御した水槽内に設置することで試験温度を制御した。また、試験中の温度が所定の温度で保持されていることを温度計で確認した。溶存酸素濃度は、あらかじめ熱力学平衡計算により所望の溶存酸素濃度が得られる N₂-O₂ 混合ガス組成を決定した上で、隔膜式の溶存酸素濃度センサーを用いて所望の溶存酸素濃度になっていることを確認した。所定の腐食期間経過後、試験後片の表面における局部腐食（すき間腐食）発生の有無を調査し、局部腐食がない場合を合格、局部腐食が発生した場合を不合格とした。また、試験片表面の錆を除去し、試験前の試験片重量との差を用いて平均腐食速度を算出した。

3.1.4 80℃超の温度における溶存酸素濃度の制御

実験中の溶存酸素濃度を溶存酸素濃度センサーで測定した。図 4 に種々の N₂-O₂ 混合ガスを用いた際の温度と溶存酸素濃度の関係を示す。25℃～80℃で温度を変えて溶存酸素濃度を測定した結果、両者の関係は指数関数的に変化した。

ただし、使用した隔膜式の溶存酸素センサーは 80℃以下が耐用温度であるため、80℃超の環境では以下のように腐食環境を設定した。93℃の試験条件を例に説明を進める。図 4 で指数関数でフィッティングした関係式から、93℃における溶存酸素濃度の推定値を外挿で算出した。図 5 に、N₂-O₂ 混合ガスの酸素濃度と 93℃における溶存酸素濃度の推定値の

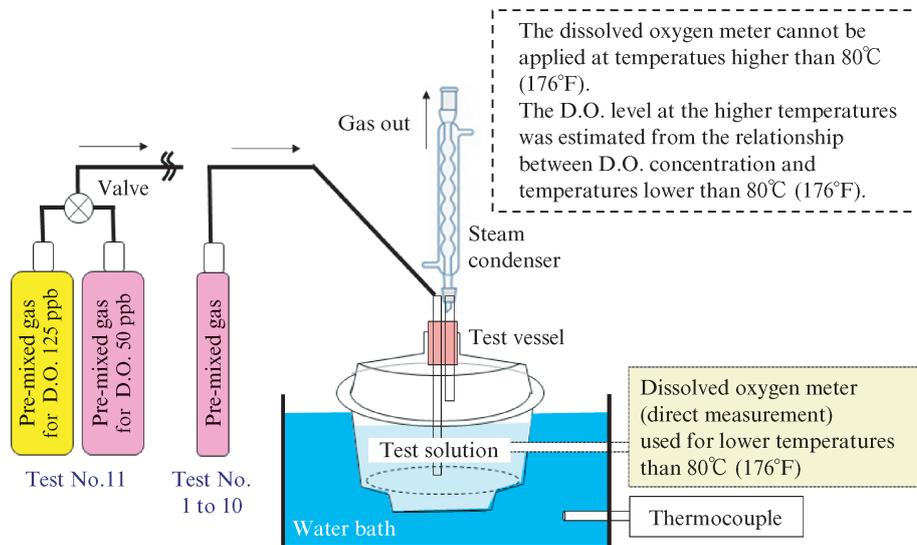


図 3 腐食試験装置の模式図

Fig. 3 Schematic illustration of apparatus of corrosion test

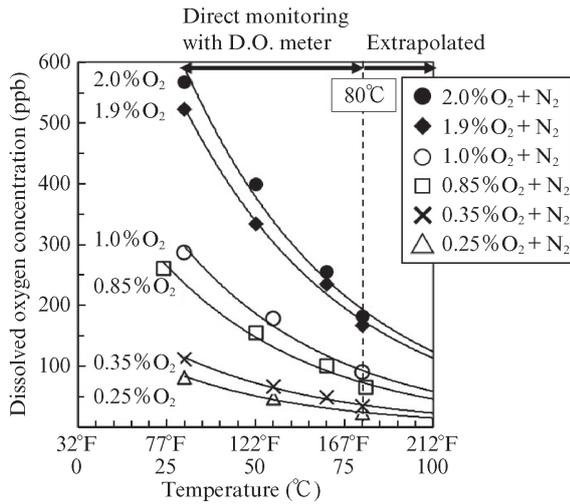


図4 各 N₂-O₂ 混合ガスにおける温度と溶存酸素濃度の関係
 Fig. 4 Relationship between temperature and amount of dissolved oxygen for each N₂-O₂ mixture gas

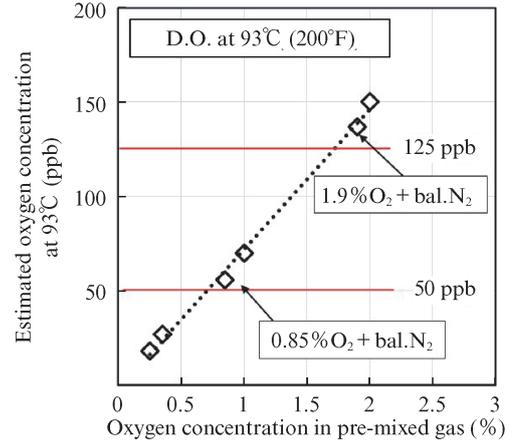


図5 N₂-O₂ ガスの酸素濃度と 93°C における溶存酸素濃度の推定値の関係
 Fig. 5 Relationship between oxygen concentration in N₂-O₂ mixture gas and estimated amount of dissolved oxygen

関係を示す。両者の関係は直線的に変化しており、ヘンリーの法則に従っていることが確かめられた。この結果から、50 ppb および 125 ppb の溶存酸素濃度を達成するために、それぞれ 0.85% および 1.9% の混合ガスを用いることとした。90°C の試験条件についても同様の手順で試験条件を決定した。

3.2 実験結果・考察

図6に各試験条件における試験結果を示す。白抜きは合格であり塗つぶしは不合格を示す。今回の評価におけるすべての鋼の平均腐食速度は 0.006 mm/y 以下であり、合否判定の閾値 0.127 mm/y (5 mil/y) よりも小さく、平均腐食速度の観点ではすべての鋼が合格であった。そのため、図6

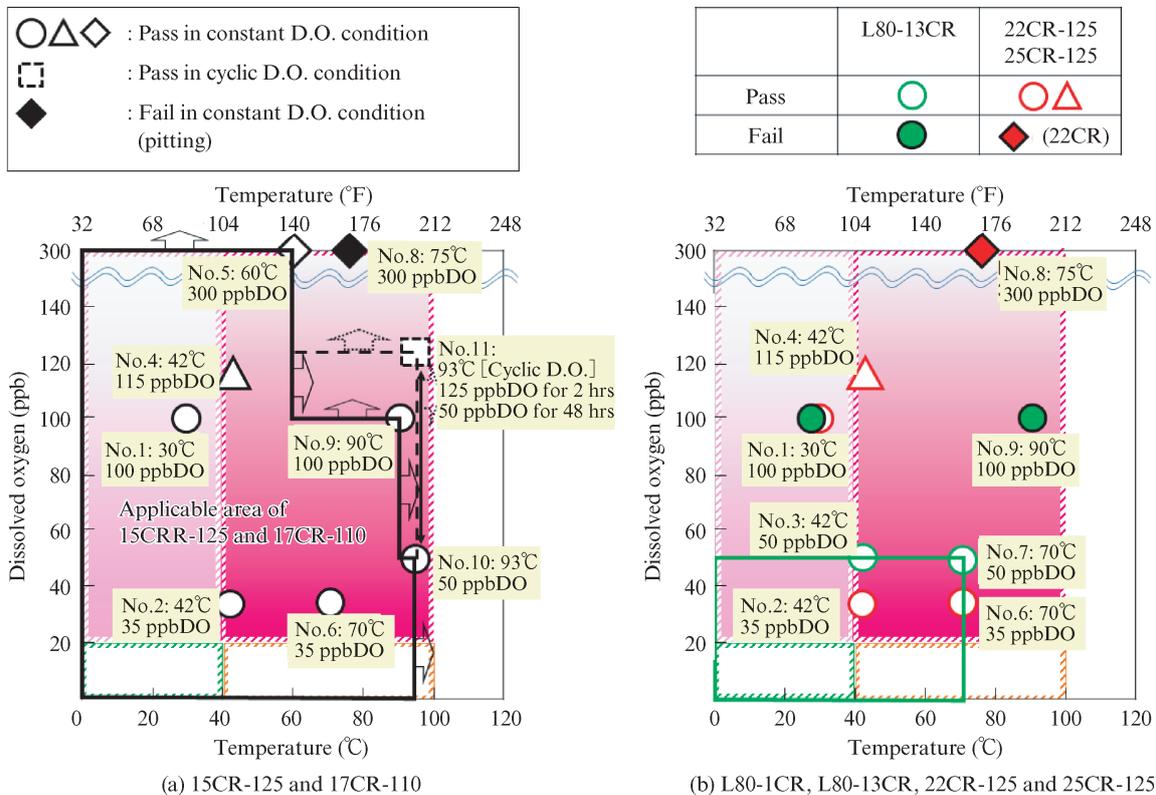


図6 水攻法模擬環境における腐食試験結果
 Fig. 6 Results of corrosion tests in simulated conditions of water injection

の合否は局部腐食の発生の有無と対応している。2章で述べたように溶存酸素濃度が高いほど、また温度が高いほど局部腐食が発生しやすいと考えられるため、合格点よりも低溶存酸素濃度・低温側は合格すると考えられる。その結果、図6に太線で囲んだ領域は15CR鋼および17CR鋼が適用できると考えられる。また、一時的に溶存酸素が高くなる条件であれば93℃、溶存酸素濃度125ppbの環境まで15CR鋼および17CR鋼が適用できると考えられる。

一方、試験条件8の75℃、溶存酸素濃度300ppbの環境では15CR鋼および17CR鋼で局部腐食が発生した。図7に、腐食試験後片の外観を示す。試験片中央に空けた丸い穴の近傍の試験片表面に輪の形をした跡が存在しており、輪の形のすき間腐食治具と試験片表面の間のすき間で発生したすき間腐食と考えられる。デジタルマイクロスコープの焦点深度法で計測した最大の凹み深さを図7に併せて示す。深さ10μm以下ではあるが局部腐食が発生していた。また、図7に示すように本条件では22CR鋼においても局部腐食が発生した。

図6に示したように、水攻法において最も局部腐食の発生リスクが高いCase(4)の環境であっても15CR鋼および17CR鋼は使用できると考えられる。一般に、大気下における海水環境下では、PREN値が40以上である鋼が必要^{9,10)}とされているが、水攻法のような脱気された海水環境下では300ppb程度まで溶存酸素濃度が上がったとしても15CR鋼や17CR鋼を適用可能と考えられる。

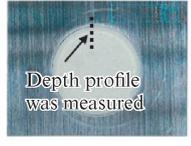
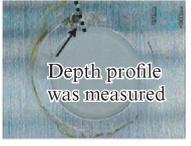
Test no. 8		
15CR-125	17CR-110	22CR-125
		
		
Max. depth = 0.001 mm	Max. depth = 0.010 mm	Max. depth = 0.29 mm
(Minor) corrosion at crevice	(Minor) corrosion at crevice	Corrosion at crevice

図7 腐食試験後片の外観

Fig. 7 Appearance of the specimens after the corrosion test in test condition of no.8

4. おわりに

本稿ではJFEスチールが商品化している高耐食性油井管材料であるJFE-UHP[®]-15CR-125やJFE-UHP[®]-17CR-110の水攻法環境における耐食性を評価し、以下の結果を得た。

- (1) 重量減少法により算出した平均腐食速度は0.006 mm/y以下であり、合否判定の閾値0.127 mm/y (5 mil/y)よりも小さかった。
- (2) 試験した条件内ではすき間腐食が起りやすい高温かつ高溶存酸素濃度の環境であってもすき間腐食を生じなかった。
- (3) 以上の結果から、JFE-UHP[®]-15CR-125およびJFE-UHP[®]-17CR-110は水攻法用の圧入管として使用可能であることが明らかになった。

なお、本稿のすべての図表は、著作権を持つAMPPの許可を得て掲載しております(©AMPP 2024, used with permission.)

参考文献

- 1) 独立行政法人 エネルギー・金属鉱物資源機構. “石油・天然ガス資源情報”. <https://oilgas-info.jogmec.go.jp/termlist/1000971/1000976.html> (参照 2024-01-22).
- 2) 国土交通省. “海洋開発工学概論 海洋資源開発編 (改訂第2版) 第3章 3.5~3.9” p. 197. <https://www.mlit.go.jp/common/001235507.pdf> (参照 2024-2-6).
- 3) Kimura, M.; Yamazaki, Y.; Tamari, T.; Sakata, K.; Mochizuki, R. Development of new 15Cr Stainless Steel OCTG with Superior Corrosion Resistance. CORROSION 2005. paper no. 05108.
- 4) Kimura, M.; Shimamoto, K. Development of new 17Cr stain-less steel OCTG with superior corrosion resistance. Eurocorr 2011. p. 180.
- 5) Ishiguro, Y.; Suzuki, T.; Miyata, Y.; Kimura, M.; Nakahashi, T.; Sato, H.; Shimamoto, K. Enhanced Corrosion-Resistant Stainless Steel OCTG of 17Cr for Sweet and Sour Environments. NACE CORROSION 2013. paper no. 2436.
- 6) Costa, E. M.; Dedavid, B. A.; Santos, C. A.; Lopes, N. F.; Fraccaro, C.; Pagartanidis, T.; Lovatto, L. P. Crevice corrosion on stainless steels in oil and gas industry: A review of techniques for evaluation, critical environmental factors and dissolved oxygen. Engineering Failure Analysis. 2023, vol. 144, p. 106955.
- 7) Ramana, K. V. S.; Anita, T.; Mandal, S.; Kaliappan, S.; Shaikh, H.; Sivaprasad, P. V.; Khatak, H. S. Effect of different environmental parameters on pitting behavior of AISI type 316L stainless steel: Experimental studies and neural network modeling. Materials & Design. 2009, vol. 30, no. 9, p. 3770-3775.
- 8) Ibrahim, M. A.; Abd El Rehim, S. S.; Hamza, M. M. Corrosion behavior of some austenitic stainless steels in chloride environments. Materials Chemistry and Physics. 2009, vol. 115, no. 1, p. 80-85.
- 9) Francis, R.; Hebdon, S. The Selection of Stainless Steels for Seawater Pumps. CORROSION 2015. paper no. 5446.
- 10) Standards Norway, NORSOK M-630, “Material data sheets and element data sheets for piping”. p. 149 (2014).