

高強度高合金シームレス油井管 SM2535-140™ の開発

相良 雅之^{*1)} 乙咩 陽平^{*2)} 澤渡 直樹^{*3)}
天谷 尚^{*4)} 五十嵐 正晃^{*5)}

表1 開発合金の機械的特性目標.

グレード	YS, ksi (耐力)	TS, ksi (引張強さ)	伸び, %
SM2535-110	110-140	≥ 115	≥ 12
SM2535-125	125-145	≥ 130	≥ 10
SM2535-140	140-165	≥ 145	≥ 10

1. はじめに

近年、石油および天然ガスの需要は世界的に増加し続けている。需要増加に伴う原油価格の高騰により、開発困難な井戸でも採算が取れるようになるため、深井戸開発が進むことがトレンドとして挙げられる。深井戸化により材料には一層の強度および耐食性が求められ、高合金シームレス油井管のニーズ、中でも高強度グレードの需要が増加している。

従来の高合金油井管材料の強度グレードとしては0.2%耐力で110 ksi (758 MPa), 125 ksi (862 MPa)級が主体で、140 ksi (965 MPa)級の材料は実用例がほとんどない。これは応力腐食割れや水素脆化の観点から使用上の制約が大きいためと考えられるが、苛酷環境の深井戸開発には高強度グレードの高合金油井管は不可欠であり、材料開発によるユーザーメリットは大きい。この度当社では、炭酸ガス・硫化水素ガスを含有する環境で使用可能な世界最高強度：140 ksi 級の高合金シームレス油井管材料を開発したので以下に紹介する。

2. 開発材の設計思想

炭酸ガス・硫化水素ガスを含有する石油・ガス開発環境で使用される高合金油井管で高強度の材料としては、2相系ステンレス鋼、析出強化型ステンレス鋼が挙げられる。しかし、これらの材料では高温での応力腐食割れに加えて、使用方法によっては水素脆化割れの懸念がある。1989年には140 ksi グレードの2相系ステンレス鋼が3年間の使用後に

井戸から引き揚げられた後、環境中で吸蔵した水素により脆化割れが起こった⁽¹⁾。そこで、応力腐食割れへの耐性に優れ、かつ水素脆化感受性が低いという特徴からオーステナイト単相系 Ni アロイによる材料の高強度化を開発の設計指針とした。

高強度化には固溶強化、加工硬化能に優れる N を積極的に活用した。通常、高合金シームレス油井管では冷間加工によって強度を上昇、制御する。冷間加工のみでは強度上昇にも限界があり、また材料の延性低下にもつながる。そこで本開発では、固溶強化元素である N を活用することで材料の常温延性や耐食性を維持しつつ高強度材を得た。一方で、N 添加によって高温での延性低下が懸念されるため、Nd の添加技術を活用することで製造性の課題を克服した。これらの材料設計指針を基に、表1に示す機械的性質を有する高強度の高合金シームレス油井管の開発に取り組んだ。

3. SM2535-140の特徴

N および Nd 添加を特徴とする高合金油井管である SM2535-140 を開発した。主成分は：25 mass% Cr-32 mass% Ni-3 mass% Mo である。

(1) N 添加合金の強度-延性特性

N は固溶強化元素であるだけでなく、加工硬化能にも優れた元素である。図1は冷間加工材の常温強度と延性のバランスに及ぼす N の影響を示したものであるが、N 量の高い材料では同じ強度レベルでも延性の優れた材料となる。これ

* 住友金属工業株式会社

1) 総合技術研究所 鋼管研究開発部 主任研究員
2) 和歌山製鉄所 カスタマー技術部 継目無管材料開発室
3) 特殊管事業所 特殊管カスタマー技術部 製品技術室 担当副長
4) 和歌山製鉄所 カスタマー技術部 継目無管材料開発室室長
5) 総合技術研究所 副所長
Development of SM2535-140, High-strength Corrosion Resistant Alloy for OCTG Material; Masayuki Sagara*, Youhei Otome*, Naoki Sawawatari*, Hisashi Amaya*, Masaaki Igarashi* (*Sumitomo Metal Industries, LTD.)

は高N材では目標強度に対して必要な冷間加工度が低いためであり、N量と冷間加工度を制御して延性に優れた高YS: 140 ksi (965 MPa)級の材料を得ることができた。

(2) Nd 添加による性能向上

次に、合金へのN添加によってシームレス鋼管製造時の熱間加工性が劣化するため、Ndの活用により熱間加工性の確保を図った。図2に熱間延性と合金中のN量およびNd添加有無の関係を示す。Nの増加により高温での絞りが劣化すること、Ndの添加により絞りが回復することがわかる。これは、N添加により劣化する熱間加工性を補填する手段として、粒界に濃化するSをNdにより固定したものである。図3に示すように、高温引張試験後の粒界破面にはSが濃化していることがわかる。Nd添加材では図4に示すように合金中でNdによってSが介在物として捕捉されており、高温での絞りの劣化をもたらす粒界へのS偏析度合いが小さくなる。

一方でNdは転位構造も変化させる。図5⁽³⁾に転位構造に及ぼすNdの影響を示す。材料へのNd添加により加工時の転位構造はプラナー構造からセル構造に変化する。このことは耐SCC性の向上に寄与する。Nd添加材の耐SCC性は図6のように向上し、その改善機構は転位構造と皮膜破壊時の活性面の関係から図7⁽³⁾のように説明される。

(3) 開発合金の耐環境割れ性

使用環境の一例を再現して長時間応力腐食割れ試験を実施した。試験は、4点曲げ試験法にて100%の実YS相当の応力を材料に付与し、溶液: 25%NaCl+0.5%CH₃COOH、ガス雰囲気: 0.7 MPa H₂S、温度: 150°Cの環境で実施し、SCC感受性の有無を評価した。1ヶ月毎にマクロ観察で割れ判定を行い、最終の6ヶ月目完了後に断面マイクロ観察にて割れの有無を最終判定した。表2に結果を示す。硫化水素ガス環境で開発材が十分な耐SCC性を有することが確かめられた。また、材料の強度およびN量とSSRT(Slow Strain Rate Test)⁽⁴⁾による耐応力腐食割れ評価の結果を図8⁽²⁾に示す。同一強度レベルの材料ではN量の高い材料の耐SCC性が優れていることがわかる。

次に開発材の耐水素脆化特性について評価した。ノッチ付与型の4点曲げ試験片に100%実YS相当の応力を付与し、NACE Test Solution A⁽⁵⁾を用いて1ヶ月間の浸漬試験を実施し、取り出し後に断面のマイクロ観察を実施して割れの有無

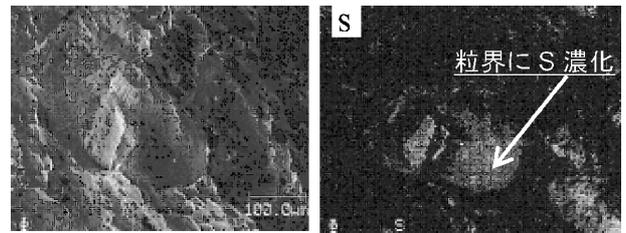


図3 Nd無添加合金の熱間引張試験後破面。

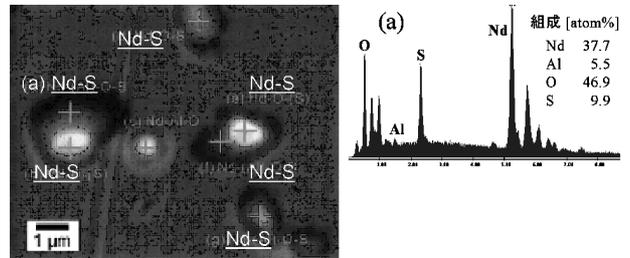


図4 Nd添加合金の介在物EDSスペクトル。

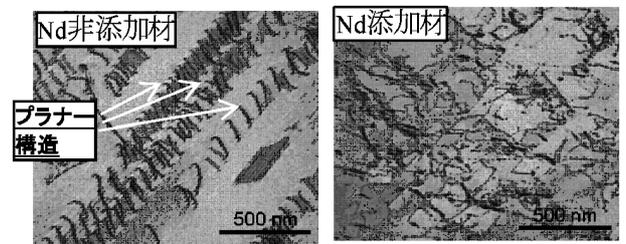


図5 転位構造に及ぼすNdの影響。

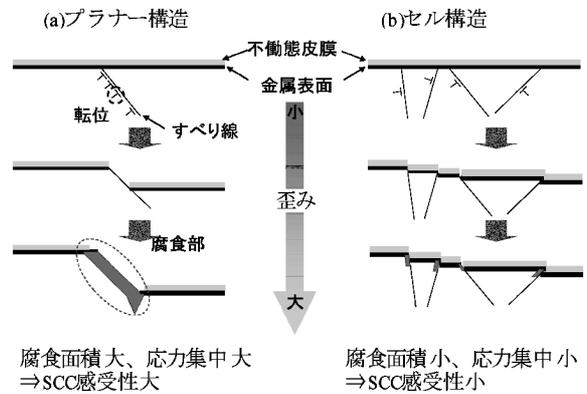


図7 転位構造とSCC感受性の概念。

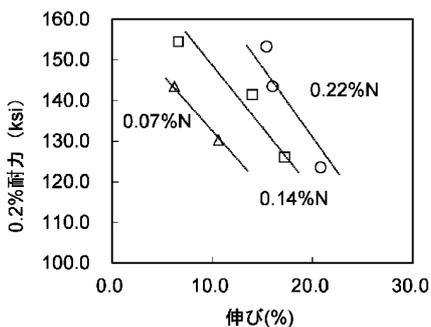


図1 N添加合金の強度-延性バランス⁽²⁾。

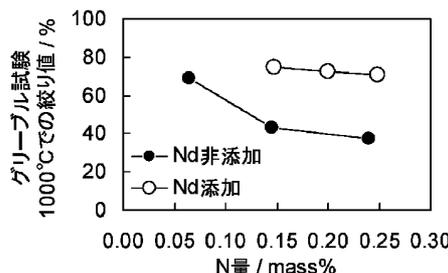


図2 高Ni合金の熱間加工性。

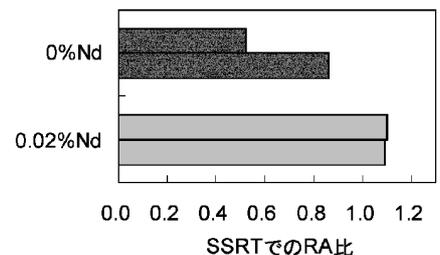


図6 耐SCC性に及ぼすNdの影響。(SSRT⁽⁴⁾, 0.7 MPa H₂S, 25%NaCl+0.5%CH₃COOH)

を判定した。図9に長時間の実機使用を想定した時効熱処理材、炭素鋼との接触を模擬したカップル材を含めた水素脆性試験後の断面マイクロ写真を示す。開発材は140 ksiを超える高強度を有するが、水素脆性の感受性は十分低いことが確認された。

表2 SM2535-140の長時間応力腐食割れ試験結果。

No.	材料	YS (ksi)	マクロ判定 (月毎)						ミクロ観察割れ判定
			1	2	3	4	5	6	
1-1	開発材	151	○	○	○	○	○	○	0/2
1-2		166	○	○	○	○	○	○	0/2
2	比較材	120	○	○	○	○	○	○	0/2

○：マクロ観察で割れなし

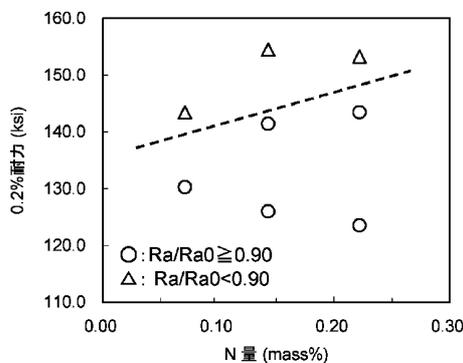


図8 材料の強度およびN量とSSRTによる耐応力腐食割れ性評価結果⁽²⁾。

時効熱処理	なし	なし	あり
炭素鋼カップル	なし	あり	あり
マクロおよび断面ミクロ			
判定	クラックなし	クラックなし	クラックなし

図9 SM2535-140の水素脆性試験結果(ノッチ付き4点曲げ)。

4. 特許および実用化状況

新製品に関連する技術は特許第4288528号、特許第4553073号、特許第4656007号、特開2009-30153号などが国内、海外にて特許化、公開されている。

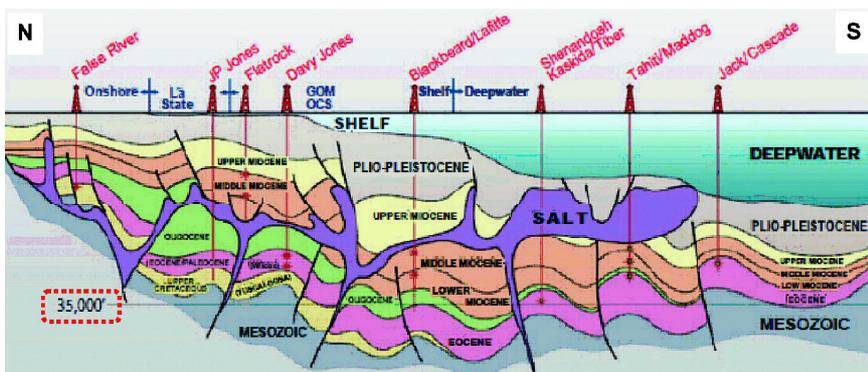
また、実用化に関しては Gulf of Mexico (GOM) での深井戸開発用に既に 100 Ton 以上の製品を出荷済みである。図10にメキシコ湾陸棚の地層構造を示す⁽⁶⁾。深さ35000フィート級のリザーバーが多数存在することがわかる。GOMでは今後、大深度油井の開発が活発に行われる見通しで、これらには140 ksi級の材料が不可欠であるため、今後、年間数千トン規模の受注を見込んでいる。

5. ま と め

炭酸ガス・硫化水素ガスを含有する石油・ガス開発環境で使用可能な世界最高強度：140 ksi (965 MPa) 級の高合金シームレス油井管材料の開発を完了した。本技術開発により、これまで採掘不可能であった大深度・過酷環境の油井・ガス井が採掘可能となり、また、鋼管を薄肉にできるため軽量化を通して経済性にも寄与する。本材料は、近年の需要増大により高騰するガソリンを始めとした石油エネルギーの安価で安定な供給に大きく貢献するものである。

文 献

- (1) P. Sentance: "Hydrogen Embrittlement of Cold Worked Duplex Stainless Steel Oilfield Tubulars" Duplex Stainless Steels '91. Vol. 2; Bourgogne; France; 28-30 Oct. 1991. pp. 895-903. 1992.
- (2) M. Sagara, Y. Otome, H. Amaya, S. Kimura, M. Igarashi and M. Ueda: Corrosion 2011, Paper No. 11109, NACE, Houston, (2011).
- (3) Y. Otome, H. Okada, H. Amaya and M. Igarashi: Proceedings of the 2nd International Symposium on Steel Science (ISSS 2009) Oct. 21-24 (2009), Kyoto.
- (4) NACE Standard TM0198-2004 Item No. 21232, NACE International (2004).
- (5) NACE Standard TM0177-2005 Item No. 21212, NACE International (2005).
- (6) McMoRan 社資料(2010)：中水 勝，石油・天然ガスレビュー，44(2010) 73より抜粋。



Regional Conceptual Model - Ultra - Deep Play
ONSHORE to SHELF to DEEPWATER

図10 メキシコ湾陸棚の地層構造⁽⁶⁾。