

## 連携記事

# 超高強度耐サワー低合金油井管

Super-High Strength Low Alloy Steel OCTG with Improved Sour Resistance

住友金属工業(株) 総合技術研究所  
主任研究員

大村朋彦 Tomohiko Omura

住友金属工業(株) 総合技術研究所  
主任研究員

沼田光裕 Mitsuhiro Numata

住友金属工業(株) 和歌山製鉄所  
専任部長

植田昌克 Masakatsu Ueda

## 1 緒言

石油・天然ガス生産の分野では、腐食性の低い浅井戸の枯渇に伴い、腐食性が高く高圧の深井戸の開発が増加している。さらに近年、石油に比べて燃焼時のCO<sub>2</sub>排出量が少ないクリーンエネルギーとして天然ガスの需要が急増しており、世界のメジャーオイル会社も天然ガス開発への注力を示している。石油が地下2000～3000mの地層に多く存在するのに対して、天然ガスはさらに高深度かつ腐食性の厳しい環境に埋蔵されており、過酷井からの生産が必要となる。油井・ガス井はしばしば腐食性ガスの硫化水素(H<sub>2</sub>S)や炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)を含み、特に硫化水素により酸性化した井戸環境はサワー環境と呼ばれ、鉄鋼材料にとって非常に厳しい環境となる。

石油・天然ガスの生産に用いられる鋼管は油井管(Oil Country Tubular Goods, OCTG)と呼ばれ、通常は継目無鋼管が用いられる。深井戸化・腐食環境の過酷化に伴い、油井管には高強度かつ高耐食性が求められており、これまで日本の鉄鋼メーカーにより高強度と高耐食性を兼ね備えた高Ni基合金やステンレス鋼、低合金鋼からなる各種油井管が開発されてきた。これらの油井管材料のシリーズ的开发については別報に解説を譲り<sup>1,2)</sup>、本稿では最近のトピックとして超高強度と耐食性(耐サワー性)を兼ね備えた低合金油井管の開発事例を紹介する。

低合金鋼管が硫化水素を含むサワー環境に曝されると、硫化物応力割れ(Sulfide Stress Cracking, SSC)と呼ばれる腐食に起因した水素脆性破壊が起こる。SSCは高強度鋼ほど起こり易い。これまでSSCはサワー環境で使用できる油井管(耐サワー低合金油井管)の最高強度を110ksi(kilo pound per square inch、降伏強さ758MPa)級に制限することにより回避されてきた。110ksi級を超える高強度鋼管ができれば、深井戸に伴う自重増ならびに圧潰に耐久でき、さらに

は鋼管の薄肉化により井戸デザインをスリム化できるコストメリットも大きい。著者らは市場のニーズに応えるべく超高強度と耐サワー(SSC)性を兼ね備えた低合金油井管の研究開発に取り組み、世界で初めて125ksi級(降伏強さ862MPa級)の超高強度耐サワー低合金油井管を実用化し、これまで不可能であった高深度高腐食性の天然ガス井戸開発を可能とした。本技術は2008年度の全国発明表彰恩賜発明賞を受賞した。以下、この開発鋼の材質設計思想について概説する。

## 2 材料開発のブレイクスルー

サワー環境で起こる硫化物応力割れ(SSC)は、酸性環境中で腐食反応により鋼表面に発生した水素が、鋼中へ侵入することにより起こる水素脆性破壊の一種である。硫化水素は水素侵入を促進する強力な触媒として働き、サワー環境は水素脆化の観点から地球上で最も厳しい環境と言える。すなわちSSCは遅れ破壊などの他の水素脆化に比べ多量の水素が鋼中に侵入する環境で起こり、高強度化とSSC防止の両立は極めて難しい。

SSCは鋼の組織の影響を強く受ける特徴があり、組織改善による耐SSC性の向上に関して多くの研究がなされてきた<sup>3)</sup>。焼入れ焼戻し処理によりマルテンサイト単相組織とすることが望ましく、マルテンサイト率が上がるほど耐SSC性は向上する。旧オーステナイト粒径の微細化も耐SSC性を向上させ、これにはTiやNb添加が有効である。これらの思想に基づき、これまで最も強度の高い低合金耐サワー油井管としては、例えば1%Cr-0.7%Mo-Ti-Nbの組成を有する110ksi級(降伏強さ758MPa級)の焼入れ焼戻し鋼が一般的に用いられてきた。しかし、これらの材質改善手法によっても125ksi級(862MPa級)の超高強度と耐SSC性を両立するには至っていない。

SSCに影響する種々の微視的組織因子を明確化し、超高

強度化と SSC 防止を両立できる最適材質を検討することにより、これまでに無い超高強度耐サワー油井管の開発に取り組んだ。SSC が発生してから破壊に至るプロセスで、微視的組織が SSC に及ぼす影響を模式的に図 1 に示す。まず、鋼の表面に露出した介在物が腐食 (孔食) の起点となり、孔食底に応力が集中する。硫化水素 (H<sub>2</sub>S) 環境から鋼中に水素が侵入し、鋼中の転位が水素のトラップサイトとして働き水素の吸収量を増加させ、応力集中部に水素を供給し SSC を発生させる。さらに粒界炭化物に沿って SSC が発生・進展し、最終的に破壊に至る。このような複雑な素過程を経て SSC は起こり、諸過程すべてにおける適正組織制御が高強度鋼の耐 SSC 性の改善には必要であった。以下にそのためのブレイクスルーを詳述する。

(1) 介在物の微細分散

鋼中の酸化物や窒化物等の非金属介在物は鋼を溶製する際に生成し、溶鋼の冷却過程で凝集粗大化し数 10 ミクロンの寸法に成長する。従来鋼において、介在物が SSC の発生に及ぼす影響を図 2 に示す。図 2 は鋼表面に露出した介在物がサワー環境に曝された場合の、介在物を起点とした孔食と SSC の発生の様子を示している。サワー環境は非常に厳しい酸性の腐食環境であり、図 2 (a) に示すような粗大介在物が鋼表面に露出した場合、図 2 (b) のような腐食 (孔食) を引き起こす起点となる。介在物の腐食への作用機構としては、溶解性介在物の場合は自身が溶解することで腐食の起点とな

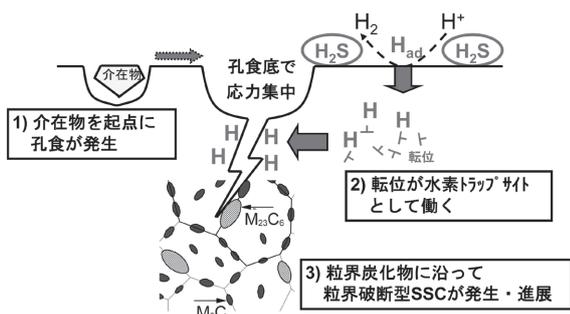


図 1 高強度鋼の硫化物応力割れ (SSC) の素過程

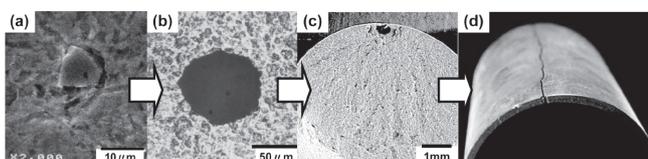


図 2 介在物を起点とした SSC の発生過程  
(a) 従来鋼中の粗大介在物、(b) 介在物起点の孔食、  
(c) 孔食起点の SSC 破断面、(d) 鋼管の破壊

り、また不溶性介在物の場合は周囲の鋼をガルバニック効果により溶解させる働きをされると考えられる。鋼表面に生じた孔食の底には応力が集中し、図 2 (c) のように孔食底で SSC が発生し、最終的に図 2 (d) のような鋼管の破壊に至る。ラインパイプ鋼において、鋼中の介在物、特に伸延された MnS 周辺に水素が集積し、水素誘起割れ (Hydrogen Induced Cracking, HIC) と呼ばれる内部割れを起こす現象は古くから知られている<sup>4)</sup>。図 2 の現象は HIC のような内部割れではなく、鋼の表面に露出した介在物が孔食の起点となり、高強度油井管において SSC を起こす現象である。

介在物を形成する不純物元素である S、O (酸素)、N (窒素) を低減することが介在物低減に有効であることは言うまでもなく、超高強度耐サワー油井管についても世界最高レベルの不純物低減が要求される。さらに、介在物径が大きいほど図 2 (b) に示す孔食径が大きくなることに着目し、介在物の成長を抑制し微細化することで、孔食の発生を防止する検討も行った。図 3 にその一例を示す。図 3 の電子顕微鏡写真に示す介在物は、微量元素を適切に添加することにより異種介在物の複合体となっている<sup>5)</sup>。Al・Ca は酸素・硫黄と結びついて内核の Al-Ca 系酸硫化物を形成し、溶鋼の凝固時に鋼中に微細分散し、粗大な酸硫化物系介在物の生成を抑制する。この技術は前述のラインパイプ鋼における粗大 MnS 防止技術と類似しており、その知見が活用されている<sup>6)</sup>。さらに Al-Ca 系酸硫化物を核として外殻に Ti-Nb 系炭窒化物が生成し、粗大な単体炭窒化物の生成が抑制される。この技術により介在物を微細分散させ、孔食起点の SSC を防止することに成功した。このように耐 SSC 性の向上には高レベルの介在物制御が求められ、近年の製鋼技術の進歩が本開発を可能とした。

(2) ナノサイズ炭化物を活用した転位密度の低減

低合金油井管は製管後の焼入れ焼戻し熱処理により強度が調整される。焼入れ処理時には転位が導入され強度向上の役割を果たすが、転位は水素のトラップサイトとして働き硫化物応力割れ (SSC) の助長要因となる。つまり、強化機構が転位強化である限り、高強度化と SSC の防止は両立できず、高強度鋼ほど SSC が起こり易いのは本質として避けられ

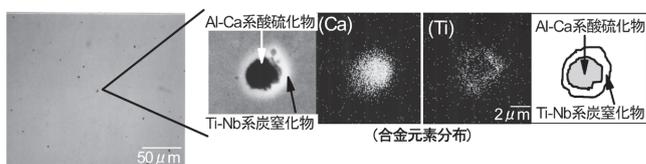


図 3 介在物の複合化による微細分散

ない。高強度化と転位密度低減を両立する方法としては、例えば合金元素のV(バナジウム)を添加してナノサイズ炭化物を生成させることが有効である。

図4(a)に従来鋼(0.7% Mo)と開発鋼(0.7% Mo-0.1% V添加鋼)の焼戻し軟化抵抗の違いを示す。開発鋼では、炭化物生成能の強いV(バナジウム)がMo(モリブデン)と結びつくことによりナノサイズのMC炭化物(M=V, Mo)<sup>7,8)</sup>を形成する。このMC炭化物が析出強化を起こすことにより、最終熱処理の焼戻し温度を従来鋼よりも高くできる。

図4(b)に従来鋼(0.7% Mo)と開発鋼(0.7% Mo-0.1% V添加鋼)の、X線回折による(211)面の半価幅を示す。この値は転位密度を反映する値と解釈される。高強度となるほど半価幅は増加し転位密度が高まる傾向にあるが、開発鋼ではV添加による高温焼戻しにより半価幅の低減が可能となる。すなわち、高温の焼戻しにより焼入れ処理時に導入された転位を解消することができ、高強度化と転位密度の低減の両立が達成される<sup>9-11)</sup>。すなわち、従来鋼の転位強化機構を析出強化機構に転換することにより、高強度を維持しつつSSCに有害な転位を低減することができる。

MC炭化物は転位よりも強い水素トラップサイトとして働き<sup>7,8)</sup>、遅れ破壊のように微量の水素による脆化防止に有効であると言われている。しかし、油井環境のように多量の水素が連続的に侵入する場合にはMC炭化物の水素トラップサイトは充分な量の水素で埋められてしまい、トラップによる水素脆化防止の効能は低く、上述の高温焼戻しの効果の方が大きいと考えられる。

**(3) 粒界炭化物の形態制御**

鋼管の最終熱処理の焼戻し処理時には、各種の合金炭化物が析出する。従来鋼では高強度化に伴って粒界破断型のSSCが起り易くなるため、耐SSC性が低下することが知られている。この作用は結晶粒界に析出する炭化物によると考えられている。粒界炭化物の形態改善も耐SSC性の向上に有効であり、その一例を紹介する<sup>9-11)</sup>。

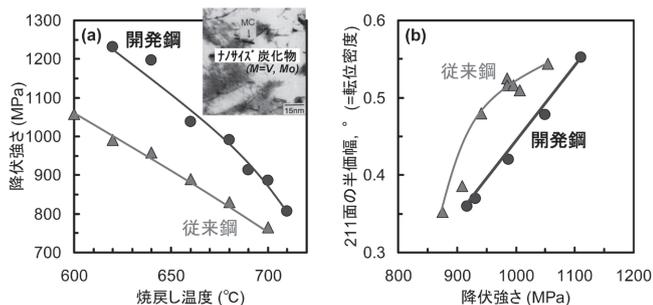


図4 ナノサイズ炭化物を活用した (a) 高温焼戻し、(b) 転位密度の低減

図5(a)～(c)に抽出レプリカ法による電子顕微鏡観察により、降伏強さ約130ksi(896MPa)の従来鋼(1% Cr-0.7% Mo)および開発鋼(0.5% Cr-0.7% Mo-0.1% V鋼)の炭化物の析出形態を比較した結果を示す。

従来鋼では2種類の粒界炭化物が観察される。ひとつは、図5(a)のような旧オーステナイト粒界に選択的に生成した扁平状の炭化物M<sub>3</sub>C(セメントイト、M=Fe, Cr, Mo)である。図5(b)に開発鋼の炭化物形態を示すが、V添加による高温焼戻しはM<sub>3</sub>Cを成長・球状化させ、粒界・粒内を問わず均一分散させる作用を有していることが確認される。

従来鋼中のもうひとつの有害な粒界炭化物は、図5(c)に示すM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>(M=Fe, Cr, Mo)である。従来鋼である1%のCr(クロム)を含有する鋼では、径1μm程度の粗大炭化物のM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>が旧オーステナイト粒界に選択的に析出する。M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>は多くのCrやMoを含んでおり、CrやMoを吸収して生成することが示唆される。M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の生成には鋼中のCrやMo含有量が影響すると考え、炭化物の構造・組成に及ぼす合金元素の影響を図6のようにThermo-calcを用いて熱力学的に推定した。M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の抑制にはCr、Mo含有量の低減、さらにV添加が有効であることが示されており、実験的にも図5(b)のようにCr含有量の低減によりM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の生成を抑制できることが確認されている。図6からはMo含有量の低減もM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>低減に有効であることが示唆されるが、Moは図4(a)や図5(b)に示すMC炭化物を形成し焼戻し温度を高める効果を有するため低減は望ましくない。Crに関しては焼戻し軟化抵抗に影響しないことが確認されており、Crの低減がM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>生成防止には望ましい。

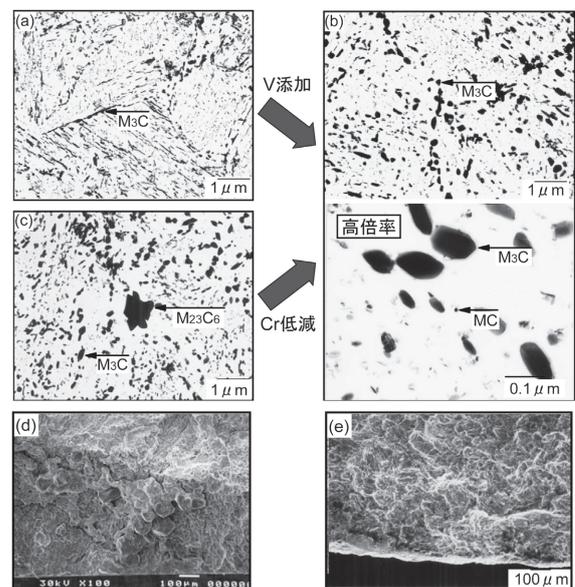


図5 粒界炭化物形態とSSC破面形態に及ぼすCr、Vの影響 (a)(c)(d) 従来鋼、(b)(e) 開発鋼

従来鋼および開発鋼のSSC試験後の破面形態を図5(d)～(e)に比較した。従来鋼では図5(d)のように旧オーステナイト粒界割れ、開発鋼では図5(e)のように粒内割れとなっており、粒界炭化物の形態が破面形態に影響していることが確認される。

上記の材質設計指針に基づき、介在物を微細化し、Crを低減、Vを添加した新成分系(0.5% Cr-0.7% Mo-0.1% V鋼)を125ksi級(862MPa級)耐サワー油井管用成分として設計した。図7に開発鋼および従来鋼のSSC試験結果を示す。試験法は定荷重法(負荷応力は降伏強さの90%)、試験環境は0.1atmの硫化水素を飽和させpHを3.5に調整した酢酸-酢酸ナトリウム水溶液とした。開発鋼は従来鋼に比べ、良好な耐SSC性を有していることが確認された。

高強度化と耐SSC性向上の両立手法をまとめると以下のようなになる。鋼の溶製時に生成する介在物に起因した孔食および孔食起点のSSCの防止には、介在物の低減や複合構造化による微細分散が有効である。転位による水素トラップに

対しては、ナノサイズのMC炭化物を活用した高温焼戻しにより高強度化と転位密度低減が両立される。粒界破断型SSCを助長する粒界炭化物に関しては、高温焼戻しによるM<sub>3</sub>Cの球状化均一分散と、Cr含有量低減による粒界粗大炭化物M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の生成防止により形態改善が可能である。鉄鋼材料の高機能化の達成にはこのようなマイクロ～ナノスケールの組織制御が必要であることを示す良い例と言えよう。

### 3 展望

本開発技術を活用した超高強度耐サワー油井管は、0.03atmの硫化水素環境用にBritish Petroleum社(英)およびStatoil社(現StatoilHydro社、ノルウェー)の認定を取得し、2003年に世界で初めて125ksi級(降伏強さ862MPa級)の耐食性油井管として実用化され、北海・カスピ海・ノルウェー海の深さ4～6千メートル級の天然ガスサワー井に適用されている<sup>12)</sup>。今後も世界的な天然ガス井戸開発の増加に伴い、さらなる需要増加が予想される。

油井管材料全体の動向としては、実環境の過酷度を硫化水素分圧、pH、温度などの環境因子に基づき正確に把握し、これに合致する適正な材料を選定・開発する考え方が浸透しつつある<sup>1,2)</sup>。低合金油井管に関しても高強度鋼の適用限界環境の把握<sup>13)</sup>や1atmを超える超高压硫化水素環境への適用検討も進められており<sup>14)</sup>、腐食環境の過酷化や深井戸化に応じ、さらなる高強度化・高耐食化が求められている。介在物や転位構造、析出物制御の観点からさらなる研究深化と性能改善が必要となる。

また、本技術を油井管以外の高強度鋼に適用することにより耐水素脆性に優れた超高強度鋼の開発・実用化も期待される。超高強度耐サワーラインパイプ鋼や高压水素ガスに曝される水素輸送用パイプライン・燃料電池自動車用水素ガスタンク、あるいは自動車用・建築用の高力ボルトや高強度鋼板などにも本技術の適用を期待したい。超高力ボルトの耐遅れ破壊性の改善手法として転位密度制御や炭化物制御は既に取り入れられており<sup>15,16)</sup>、水素脆化防止のための材質設計指針には共通性があることが示唆される。

### 4 結言

石油・天然ガス生産分野で使用される鉄鋼材料開発の一例として、超高強度と耐食性(耐サワー性)を兼ね備えた低合金油井管の開発事例を紹介した。介在物の微細分散、ナノサイズ炭化物の活用による転位密度低減、粒界炭化物の形態制御等の組織最適化が所望性能の達成に有効であり、これらの組織制御により125ksi級(降伏強さ862MPa級)の超高強

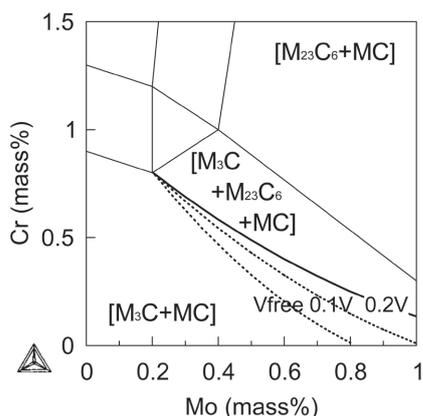


図6 炭化物形態に及ぼすCr、Moの影響(計算状態図)

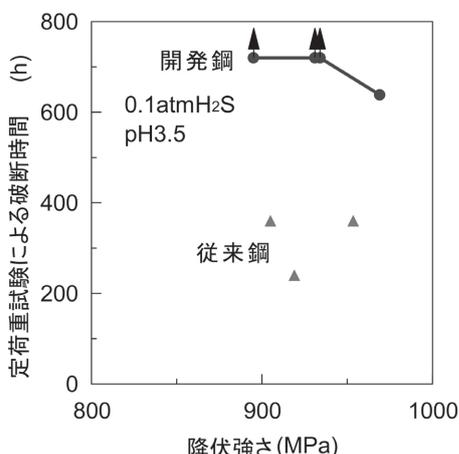


図7 開発鋼の耐SSC性

度を有する耐サワー低合金油井管が実用化された。このような油井管材料の高機能化により、これまで生産のできなかった4～6千メートル級の高深度サワー天然ガス井戸の開発が可能となり、クリーンエネルギーである天然ガスの世界供給に貢献している。今後も高深度高腐食性の天然ガス井戸の開発は世界規模で加速すると考えられ、益々の需要が期待される。

また、本開発は日本の鉄鋼メーカーの高い技術力を世界に示すと同時に、鉄鋼協会における水素脆化に関する基盤的研究がその着想の基礎となっている。現在も水素に関する研究は益々の活況を見せており、筆者も学協会活動を通じて多くを学ばせていただいた。この場をお借りし関係各位に感謝の意を述べるとともに、今後も微力ながら本分野の研究を進展させられるよう尽力したい。

#### 参考文献

- 1) 植田昌克：材料と環境, 56 (2005), 43.
- 2) M.Ueda : Corrosion, 62 (2006), 856.
- 3) T.Kaneko, Y.Okada and A.Ikeda : Proceedings of Corrosion 87 (1987), Paper No.291.
- 4) 池田昭夫：鉄と鋼, 70 (1984), 792.
- 5) The Invention, (2008) 8, 8.
- 6) 沼田光裕, 樋口善彦, 深川信：鉄と鋼, 84 (1998), 159.
- 7) K.Miyata, T.Omura, T.Kushida and Y.Komizo : Met. Trans.A, 34A (2003), 1565.
- 8) 大村朋彦, 櫛田隆弘, 宮田佳織, 小溝裕一：鉄と鋼, 90 (2004), 106.
- 9) T.Omura, T.Abe, S.Nakamura, K.Nakamura, M.Ueda, J.W.Martin and P.I.Nice : Proceedings of EuroCorr 2004 (2004), Paper No.13-O-378.
- 10) 大村朋彦, 櫛田隆弘, 中村茂, 阿部俊治, 植田昌克：まてりあ, 44 (2005), 56.
- 11) M.Ueda, T.Omura, T.Abe, S.Nakamura, K.Nakamura, P.I.Nice and J.W.Martin : Proceedings of Corrosion 2005, (2005), Paper No.05089.
- 12) P.I.Nice, S.Øksenvåg, D.J.Eiane, M.Ueda and D.Loulergue : Proceedings of SPE2006, (2006), Paper No.97583.
- 13) K.Kobayashi, T.Omura and M.Ueda : Proceedings of EuroCorr 2008, (2008)
- 14) T.Omura, K.Kobayashi and M.Ueda : Proceedings of Corrosion 2009, (2009), Paper No.09102.
- 15) 櫛田隆弘, 松本齊, 倉富直行, 中里福和, 工藤赳夫：鉄と鋼, 82 (1996), 297.
- 16) 大村朋彦, 櫛田隆弘, 中里福和, 渡部了, 小山田巖：鉄と鋼, 91 (2005), 478.

(2009年5月28日受付)