

討20 高強度油井用鋼管の耐SSCC性に影響する冶金的因子

川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 ○元田邦昭 玉置克臣

1. 緒言

550 - 900 MPa (80 ~ 130 ksi) の範囲のYS (降伏強度) を有する各種油井管の耐SSCC (Sulfide Stress Corrosion Cracking) 性をNACE、DCB (Double Cantilever Beam)、シュルベンドの各試験で調査し、各々の結果に影響する冶金的因子について検討した。一部の鋼種については高圧H₂S雰囲気中で試験し、割れ発生とH₂S分圧および温度との関係について検討した。また、2相ステンレス鋼の割れ挙動を低合金鋼のそれと比較し、割れ発生のメカニズムについて考察した。

2. 供試材

C75 type 3、L80、C90、C95、N80、P105、P110のAPI品およびこれらと同等の強度レベルのNon-API品の低合金鋼、13Crステンレス鋼、22Cr2相ステンレス鋼の継目無油井管(カップリング材も含む)を供試材とした。管外径の最小は2%、最大は13%、肉厚の最小は0.173"、最大は2.0"である。なお、いずれのタイプの試験片も、原則として肉厚中心部から採取した。

供試材の成分系は表1に示す8種に分類できる。このうちMod-CrMoと分類した材料の一部にはBを含むものもある。C75-3以外の低合金鋼は、特にことわらない限り、QT(焼入焼戻)材である。

3. 常温常圧下のSSCC試験結果

NACE-TM-01-77によるThreshold Stress; σ_{th} は、YSが約700 MPaのCrMo系低合金鋼で最も高い値となる(図1)。13Cr鋼の σ_{th} は低くCMn鋼のみである。約750 MPa以上のYSの22Cr鋼の σ_{th}/YS は約0.6と一定となり、この結果約850 MPa以上のYSの22Crの σ_{th} はCrMo系低合金鋼より高くなる。全体的傾向として、CrMoのみの鋼より、Ti、V、Nbの1種または2種を添加したMod-CrMo鋼の方がより高い σ_{th} を示す。両者の組織を比較すると、CrMoのみの鋼では炭化物が旧オーステナイト粒界に沿って析出する傾向がみられ、Mod-CrMo鋼の方が炭化物はより均一に分布している。この差が後者が優れている原因のひとつであろう。

DCB試験¹⁾はNACE液(H₂S飽和、5%NaCl、0.5%酢酸水、25℃)に2週間浸漬して行なった。結果を図2に示すが、 σ_{th} と異なり、KISCCはYSの増加と共に直線的に低下する。

シュルベンド試験²⁾(腐食液はH₂S飽和、0.5%酢酸水、25℃)により求められるSc値もYSの増加と共に低下するが、試験片の硬さとの相関の方が強い(図3)。

Sc値の傾向を σ_{th} の傾向と比較すると、以下のような特徴がみられる。

(1) Scが極大値をとるようなYSの範囲が存在しない(同じことがKISCCについても言える)。

Table 1. Chemical Composition of Pipes (wt %)

Steel	C	Si	Mn	Cr	Mo	Others
CMn	0.25~0.3	0.2~0.25	~1.35	-	-	Ti;0.005~0.025, B;~0.002
CrMo	0.25~0.3	0.2~0.25	0.5~0.7	0.95~1.5	0.2~0.7	
Mod.CrMo	0.25~0.3	0.2~0.3	0.5~0.7	0.95~1.5	0.2~0.8	Ti;0.03~0.06 or V;0.03~0.06 or Nb;~0.03
LowCrMo	~0.25	~0.25	~1.0	~0.45	~0.1	
LowCrMoTiV	0.24	0.25	1.4	0.2	0.1	Ti;0.08, V;0.04, B;0.0015
C75-3	0.41	0.25	0.9	1.0	0.2	
13Cr	0.20	0.65	0.6	13.2	-	
22Cr	0.02	0.43	1.6	21.5	2.7	Ni;5.5, N;0.15

- (2) Q T 処理した低合金鋼の S_c には成分系による系統的な差は認められない。
- (3) 13 Cr 鋼の S_c は C Mn 鋼の Q T 材より低く、C Mn あるいは Cr Mo 鋼の焼準材程度の値である。
- (4) 22 Cr 2 相ステンレス鋼は高強度材でも全く割れない。

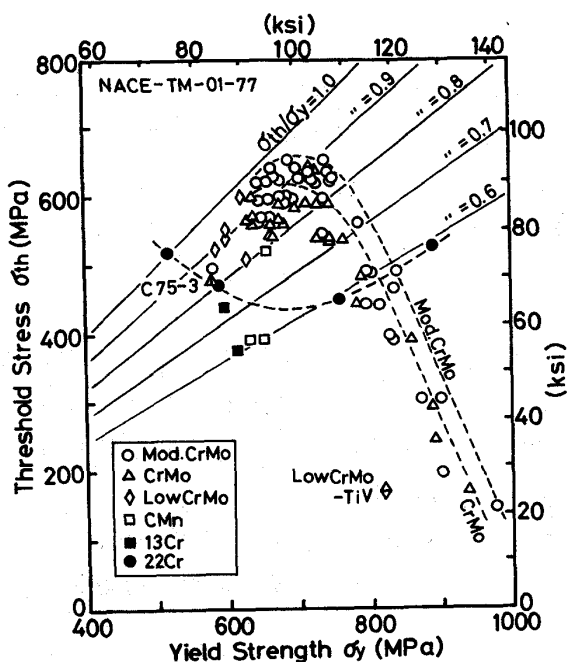


Fig. 1. Relationship between threshold stress of NACE tensile-test and yield strength.

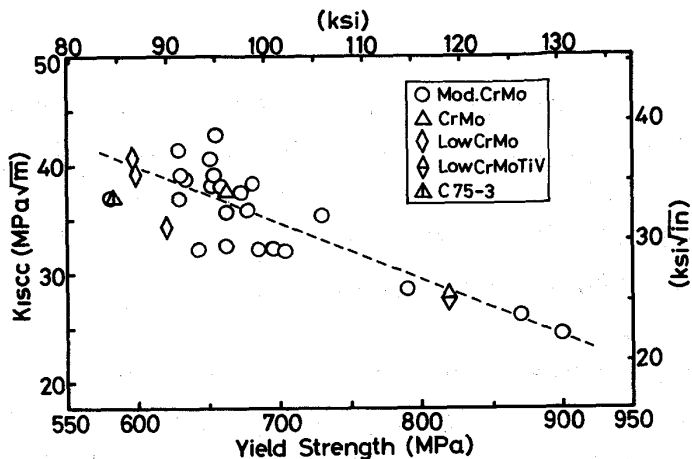


Fig. 2. Yield strength-Kiscc relationship for low alloy steel pipes.

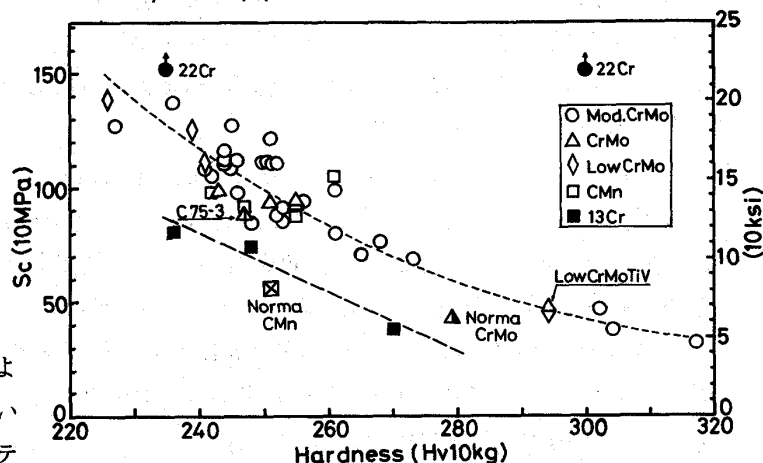


Fig. 3. Relationship between S_c and hardness.

4. 焼入硬度と耐SSCC性

低合金鋼においては完全焼入高温焼戻により耐SSCC性が向上することが知られている³⁾。このためAPI-C90では、90%マルテンサイト量に相当する値以上の焼入硬度のものを621℃以上で焼戻すことが要求されている。本実験に用いたCrMo系QT材は全てこの条件を満足しているが、図1~3にみられるように、いずれの試験成績にもかなりのバラツキがある。CrMoNb鋼の7% O D × 0.8" Wall の管を研究設備で熱処理し、DCBおよびシェルバンド試験をおこなって焼入硬度が耐SSCC性に及ぼす影響を検討した。結果を図4に示すが、99.9%マルテンサイト相当の硬さ以上にすることによってKiscc、 S_c ともにほぼ一定の高い値となるのに対し、これより低い硬度では、90%マルテンサイト相当以上であっても低い値となる。

焼戻温度も700℃付近の高温とするのが望ましい。低合金鋼の耐SSCC性は炭化物を微細、球状、均一に分布させたものが優れていることが知られている⁴⁾。図5に2種のCrMoNb系鋼の走査電顕写真を示すが、710℃焼戻材の炭化物は球状化しているのに対し、660℃焼戻材では針状を呈している。

5. 高圧H₂S雰囲気における低合金鋼の耐SSCC性

C90(CrMoNb鋼)とP110および22Cr鋼については、定荷重引張装置付オートクレーブをもちいて高圧H₂S雰囲気でのSSCC試験を行なった。さらにC90とP105については実管のSSCC試験も実施した。いずれの試験においても、試験片を収容する高圧容器とは別に、腐食液を調整する高圧容器をもうけ、両者の間で液を循環させることにより試験期間中の液中のH₂S濃度を一定に保つようにした。

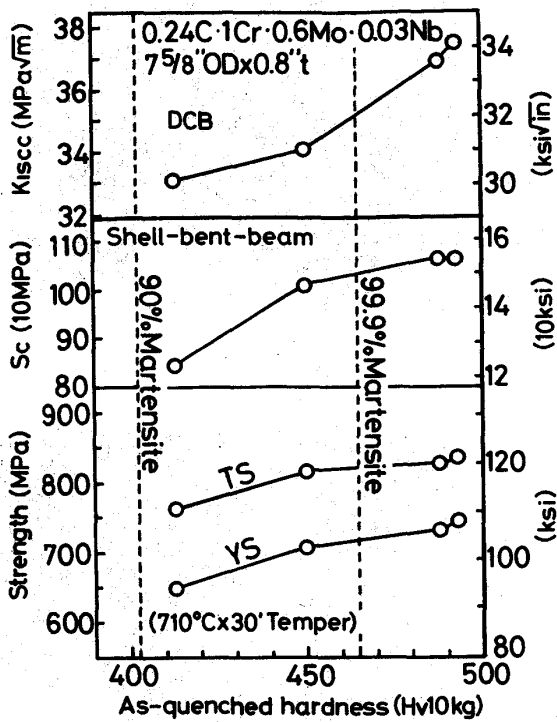


Fig. 4. Effect of as-quenched hardness on the strength, Sc, and KISCC of quenched and tempered steel pipes.

P 110 と P 105 の結果を図 6 に示す。温度上昇と共に、 H_2S 分圧が高くとも S S C C を起しにくくなるが、これは低合金鋼の S S C C の主原因が水素脆化であることによる。80℃では H_2S 分圧：

2.5 MPa でも 0.9 SMYS (Specified Minimum Yield Strength) と高い Threshold stress を示す。しかし、実管で試験した P 105 は 70℃、0.75 SMYS (引張強度に対する安全率を 1.6 とすると設計応力は SMYS の 70 ~ 75% となる) の条件で破断した。NACE-MR-01-75 では P 110 Grade の操業温度を 80℃以上としているが、本実験でもこれが妥当な線であることが確認された。

なお、CrMoNb 鋼 C 90 は、小型試験片、実管いずれにおいても、25℃、 H_2S 分圧 1 MPa、0.9 SMYS の厳しい条件下でも破断しなかった。

6. 22 Cr 2 相ステンレス鋼の H_2S 割れ

3 節に述べたように、22 Cr 鋼の成績は NACE 試験とシェルベンド試験とは著しく異なる。さらに YS 587 MPa (溶体化材) および 884 MPa (冷間加工材) の 2 種について、1.0 Actual-YS の応力を負荷し、Shell 液中で定荷重引張試験を 720 時間実施したが、いずれも破断しなかった。また上記 2 鋼の試験片に Pt あるいは低合金鋼をカップルさせて NACE 試験を実施したが、やはり破断しなかった。

Shell 液と NACE 液の差は 5% NaCl を含むか否かにある。したがって、2 相ステンレス鋼の割れ発生には Cl^- の存在が必要であると考えられ、また Pt や低合金鋼をカップルさせると Cl^- が存在しても割れないことから、 Cl^- による局部溶解が不可欠であると考えられる。

NACE 試験で破断した溶体化材の破面観察の結果は、割れはまず局部溶解とそれに伴う微小割れを起点として発生し、塩化物 SCC で進展した後、最後に水素脆化を起していると考えられる。冷間加工材の場合は、溶体化材より水素脆化破面 (図 7) の割合が多くなり、水素脆化感受性の増大が認められ

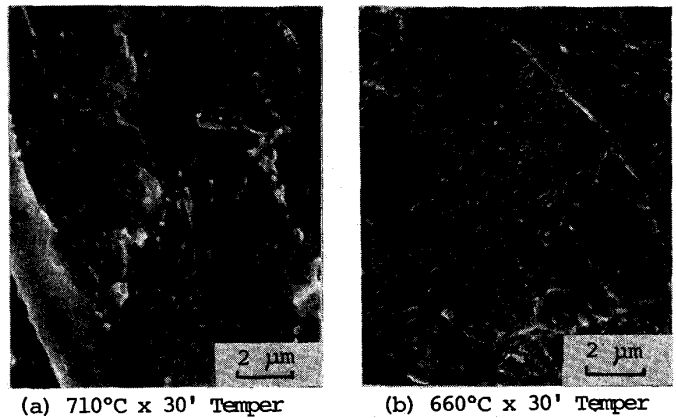


Fig. 5. Scanning electron micrographs of Cr-Mo-Nb steels

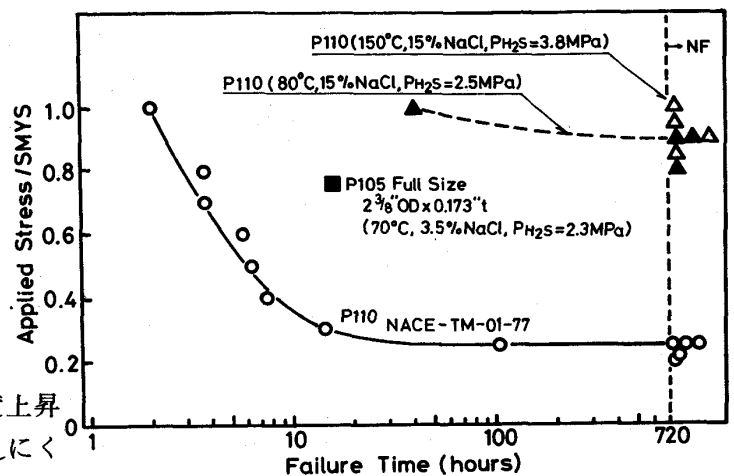


Fig. 6. Stress/cracking-time curves for API P110 and P105 OCTG in H_2S solutions.

るが、表面にはやはり局部溶解と微小割れが観察される(図8)。

溶体化材については、5節にふれたごとく、オートクレーブ中での定荷重引張試験も行なった。試験条件は、3.5% NaCl 水、80℃、 $P_{H_2S} = 2.5 \text{ MPa}$ 、0.9 Actual-Y S の負荷応力である。この試験片の破断面には塩化物 SCC 破面が観察され、水素脆化破面は認められなかった。すなわち、低合金鋼と同様、高温になると水素脆化は起りにくくなる。

以上のことから、低温サワー環境下における2相ステンレス鋼の割れについて、①局部溶解、②アノード SCC、③割れ先端での pH 低下と水素浸入、④水素脆化、という機構が考えられる。

図9に25℃の液中で測定した分極曲線を示すが、 H_2S の存在により、孔食電位の卑化および不動態保持電流の増加がみとめられる。また H_2S と Cl^- の共存下では皮膜補修能力の劣化が観察された。

これらのことから、割れに対する H_2S の役割は、水素侵入を促進する触媒的作用ではなく、“不動態皮膜の不安定化と Cl^- による皮膜破壊の助長”にあると考えられる。

7. まとめ

YS : 550 ~ 900 MPa の低合金鋼、13 Cr、22 Cr 鋼ステンレス製継目無油井管について、NACE、DCB、シェルベンドおよびオートクレーブ、実管 SCC 試験などを行ない、耐 SCC 性に影響する因子について検討した。得られた知見は以下のように要約される。

- (1) NACE、DCB、シェルベンドの各試験成績を左右する主要因子は、試験法により若干異なるので注意を要する。
- (2) API-C90は90%以上のマルテンサイトに焼入れすることを要求しているが、99.9%以上とすることにより K ISCC および S_c 値は大巾に向上する。
- (3) P 110 クラスの低合金鋼は、80℃以上の温度では SSCC を問題にする必要はない。しかし70℃では、高分圧 H_2S 条件下では SSCC が発生する。
- (4) 2相ステンレス鋼の割れには、 Cl^- による局部腐食と SCC が重要な役割をはたしている。このためシェルベンド試験で評価することはできない。

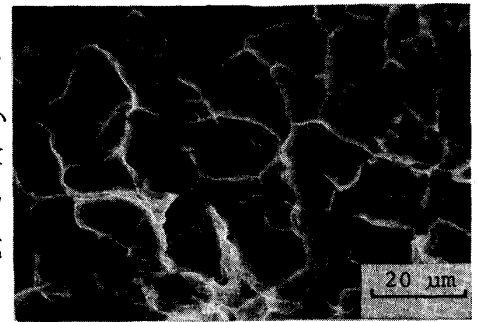


Fig. 7. Fractograph of the cold worked 22 Cr.

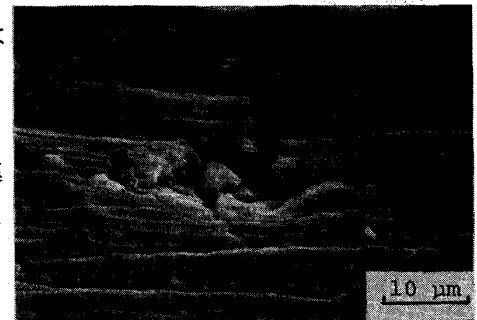


Fig. 8. Scanning electron micrograph of the surface of the cold worked 22 Cr.

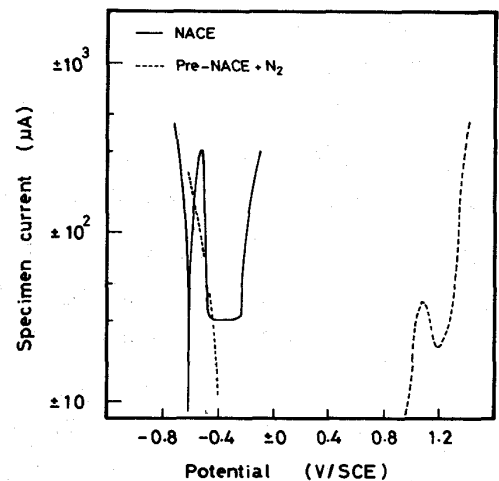


Fig. 9. Polarization curves for the 22Cr duplex steel.

参考文献

- 1) R. B. Heady ; Corrosion, 33 (1977) P 98
- 2) J. P. Fraser, et al ; Corrosion, 14 (1958) P 517 t
- 3) M. F. Baldy and R. C. Bowden, Jr. ; Corrosion, 11 (1955) P 417 t
- 4) E. Snape ; Corrosion, 24 (1968) P 261