

技術資料



耐食性に優れた高強度非磁性ドリルカラー用ステンレス鋼の開発

石川浩一*, 小柳禎彦*, 植田茂紀*

Development of Stainless Steel for High Strength and High Corrosion Resistance Non-Magnetic Drill Collar

Koichi Ishikawa, Yoshihiko Koyanagi, and Shigeki Ueta

Synopsis

In recent years, demand of oil is increasing with the increase in global energy consumption. Thereby the oil price has been rising and has triggered a new boom in the oilfield development. A non-magnetic drill collar is one of drill tools for the oilfield engineering, which is used for subsea and offshore areas. As the environment using the drill collar is becoming severer the materials for the drill collar need to be stronger, tougher and better corrosion resistant.

We developed a new alloy DNMI40-HCR(Fe-19Cr-16Mn-3.6Ni-2Mo-N0.53) based DNMI40(Fe-19Cr-16Mn-3Ni-1Mo-0.5N) to fulfill these sever requirements.

DNMI40-HCR is designed by optimization of balance of Mo and N, because Mo leads formation of δ ferrite and N might make blow hole during casting. Excellent corrosion resistance of this alloy is verified so that the pitting potential gets higher and corrosion loss in hydrochloric acid decreases. And the 0.2% proof stress is over 965 MPa(140 ksi). DNMI40-HCR is expected to contribute to highly drilling technology under severe environment.

1. 緒言

ここ数年間、世界的なエネルギー使用量の増加に伴い、石油に対する需要が高まっており、新しい油田の掘削、探査が活発である。最近の石油掘削は陸上からの垂直掘りだけでなく、陸上から沖合い油田への掘削や海上基地からの多数掘りのような傾斜掘りが増加しており、この傾斜掘りで使用されるのが非磁性ドリルカラー（以下NMDC:Non-Magnetic Drill Collar）である。ドリルカラーにはドリル先端の位置情報を把握するための地磁気測定器や地下情報（ガス、岩質など）を得るための電子機器が数多く搭載されている。そのために非磁性であることに加え、NMDCの肉厚は薄肉化しており、より強度の高い材料が必要となる。また、地下には硫化水素が活性

な場所などもあり、掘削用泥水には塩化ナトリウムや塩化カリウム等の塩化物も高濃度で含まれていることから厳しい腐食環境に耐えうる耐食性が求められている。これらの要求を満足すべく、Cr-Mn系オーステナイト系ステンレス鋼の化学組成と製造条件の最適化を図り、高強度で優れた耐食性を兼ね備えた非磁性ドリルカラー用ステンレス鋼「DNMI40」を開発した^{1)~3)}。しかし、掘削環境は日々変化しており、掘削深度の増加などにより使用環境が厳しくなり、より高い耐食性を求められている。

本研究では、DNMI40よりも耐食性に優れた非磁性ドリルカラー用ステンレス鋼の開発を目的に、DNMI40をベースとして耐食性を向上させる元素Mo、N^{4)~7)}を増量した合金について炭窒化物の析出挙動、温間加工後の機械的特性、耐食性を中心に調査し、非磁性ドリルカラーへの適用を検討したので報告する。

2012年5月31日受付

*大同特殊鋼(株) 研究開発本部 (Reserch & Development Lab.,Daido Steel Co.,Ltd.)

2. 開発材と実験方法

2. 1 開発材

Table 1 に今回の評価に用いた開発鋼および DNM140 の化学成分を示す。開発鋼は DNM140 を基本組成とし、Mo : 2.1 mass%, N : 0.53 mass% と DNM140 に比べて Mo, N を増量している。開発鋼や DNM140 のように窒素を多量に含有するためには、溶鋼中の窒素溶解度を高くする必要があり、更に鑄造において窒素ブローを起こさないために、凝固時のオーステナイト相比の増大が必要である⁸⁾。窒素の溶鋼中の窒素固溶度に関しては、Cr と Mn の増量が窒素固溶度を高めることがいくつかの論文で紹介されており⁹⁾、開発鋼、DNM140 はともに Cr, Mn の積極的な添加を図っている。

Table 1. Chemical composition of developed steel and DNM140 (mass%)

Material	C	Mn	Ni	Cr	Mo	N	PRE
Developed Steel	0.04	15.6	3.6	18.5	2.1	0.53	34.2
DNM140	0.04	15.7	3.3	18.7	0.9	0.51	29.7

PRE=Cr+3.3Mo+16N

Fig. 1 に熱力学計算ソフトウェア Thermo-Calc の Fe 基ベースを用いて計算した横軸を N 含有率とした開発鋼の平衡状態図を、横軸を温度とした開発鋼の平衡状態図を Fig. 2 に示す。計算状態図から、開発鋼は窒素溶解度の大きいオーステナイト相が多く存在する凝固形態をとり、凝固後にはガス相は存在しないことから、ブロー欠陥のない健全な鋼塊を得られると予測される。また、約 1200 ~ 1550 K の温度範囲でオーステナイト単相であり、約 1123 K 以下では Cr₂N のほか、M₂₃C₆, σ 相などが安定相として存在することが予測される。

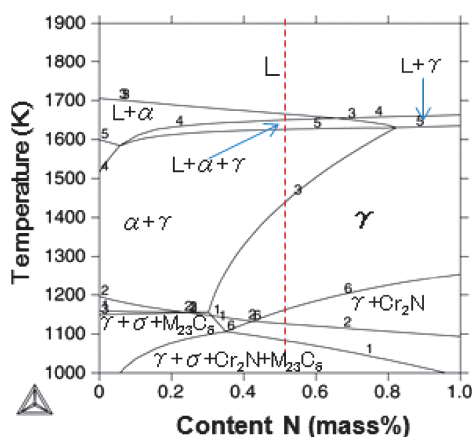


Fig. 1. Calculated phase diagram of developed steel with Thermo-Calc (N content).

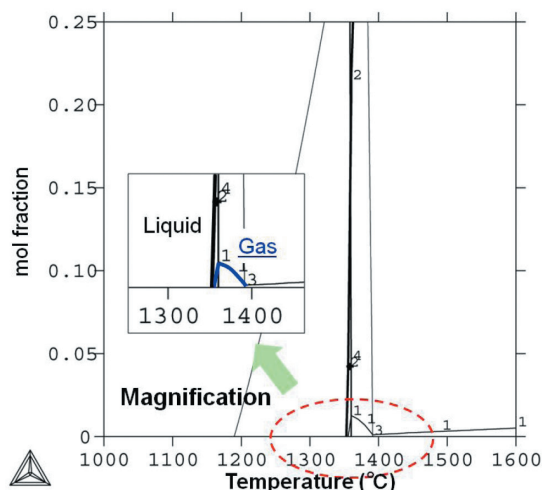


Fig. 2. Calculated phase diagram of developed steel with Thermo-Calc (temperature).

2. 2 実験方法

両鋼種はともに真空高周波誘導炉を用いて、50 kg 鋼塊を作製し、熱間鍛造により 30 mm 角の形状に加工した後、1373 ~ 1423 K, 3.6 ks 保持後水冷を行なう固溶化熱処理を行い、組織観察および硬さ測定を実施した。また、炭窒化物の析出挙動を調査するため、1373 K, 3.6 ks にて固溶化熱処理後、873 ~ 1173 K で 900 ~ 3600 s の鋭敏化熱処理を実施し、その組織観察および一部試料については孔食電位測定を行なった。一方、オーステナイト相の安定性を調査するため、60% の冷間圧縮加工を行い、その透磁率を測定した。温間加工材の評価は 1373 K, 3.6 ks にて固溶化熱処理後、適正な温度、減面率で 600 t クランクプレスにて前方押し出し加工を行い、その後耐粒界腐食性、耐塩酸腐食性、引張特性、衝撃特性を調査した。これらの観察および測定方法は以下の通りである。なお、Fig. 3 に示すように 50 kg 鋼塊の状態でのマクロ観察では、両鋼種とも鑄造欠陥およびブロー欠陥は認められなかった。

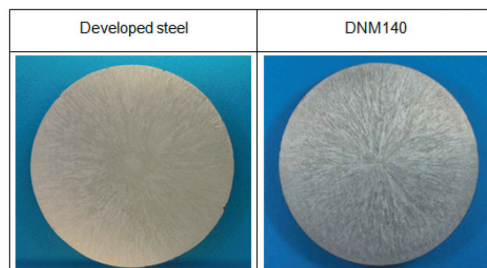


Fig. 3. Macrostructure of developed steel and DNM140 as cast.

1)組織観察:

固溶化熱処理材については鍛伸方向より試験片を採取し、鏡面研磨の後にピレラ（酸性ピクリン酸アルコール溶液）にて腐食し、その腐食面を光学顕微鏡により観察した。また、鋭敏化熱処理材の一部については粒界に析出した炭窒化物を観察するため走査型電子顕微鏡（SEM: Scanning Electron Microscope）により観察した。

2)硬さ測定:

ピッカース硬さ試験機を用い、JIS Z 2241 に準拠して行なった。

3)透磁率:

直径 5 mm、長さ 5 mm の試料を用いて VSM（Vibrating Sample Magnetometer）により外部磁場 16 kA/m（200Oe）で測定した。

4)耐粒界腐食性:

鋭敏化熱処理材は JIS G 0571 に準拠し、10% しょう酸エッチ試験を行なった。10% しょう酸水溶液を用いて 90 s 電解エッチングした後、光学顕微鏡で組織を観察した。温間加工材については JIS G 0575 に準拠し、硫酸 - 硫酸銅腐食試験についても実施した。

5)耐孔食性:

耐孔食性は JIS G 0577 に準拠した方法で、303 K、3.5% 塩化ナトリウム溶液中でアノード分極曲線を測定し、孔食成長に起因する電流密度が 10^{-4} A/cm² を越える電位（V'c100）を孔食電位として測定した。

6)引張特性:

前方押し出し加工した試料より平行部の直径が 5 mm、長さが 30 mm の試験片を作製し、JIS Z 2241 に準拠して室温での引張試験を実施した。

7)衝撃特性:

前方押し出し加工した試料より JIS 4 号試験片（2 mmV 切欠き試験片）を作製し、JIS Z 2242 に準拠して室温でのシャルピー衝撃試験を実施した。

8)耐塩酸腐食性:

前方押し出し加工した試料より直径 10 mm、長さが 30 mm の試験片を作製し、10% 塩酸中に 6 h 浸漬させて、その腐食減量を測定した。

3. 結果および考察

3. 1 固溶化熱処理後の組織と硬さ

Fig. 4 に各固溶化熱処理後のマイクロ組織とピッカース硬さ測定結果を示す。

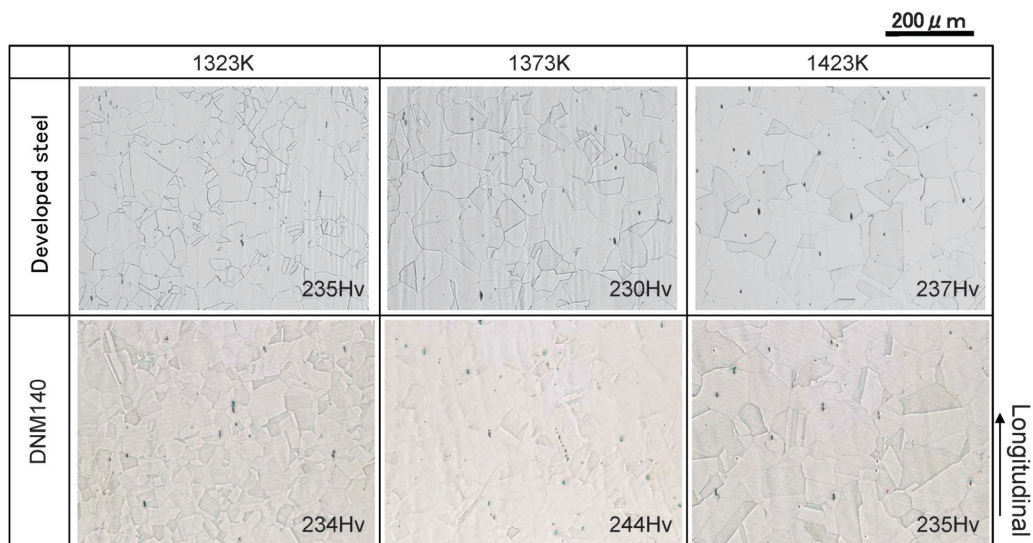


Fig. 4. Microstructure and hardness of developed steel and DNM140 after solution treatment for 3.6 ks.

両鋼種ともに固溶化熱処理温度に関わらず、フェライト相は認められず、オーステナイト単相組織を呈する。また、両鋼種ともに 1423 K では若干、結晶粒の粗大化が認められるものの、硬さについては大きな差異は認められない。

3. 2 冷間加工後の透磁率

Table 2 に開発鋼と DNM140 の 60 % 冷間圧縮加工後の透磁率測定結果を示す。例えば、一般的な SUS304 ではこのような加工を施すと加工誘起マルテンサイトの生成によって透磁率が 1.010 以上となる。しかし、開発鋼は 60 % の冷間加工を施しても DNM140 と同様に 1.010 以下の透磁率が維持され、オーステナイト相が安定であることが分かる。

Table 2. Relative Magnetic Permeability of developed steel and DNM140

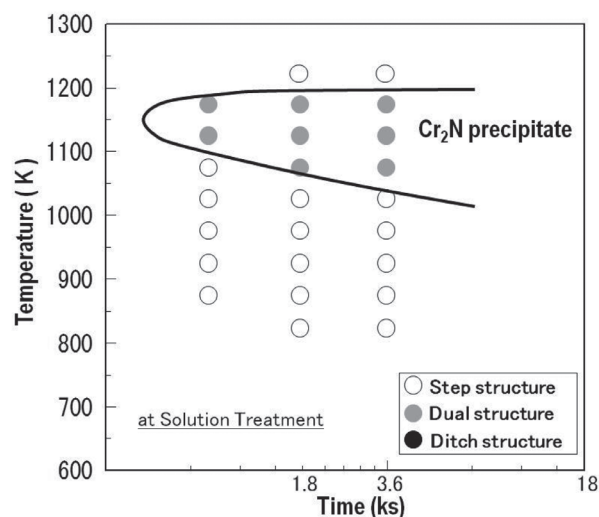
	Developed steel	DNM140
Relative Magnetic Permeability (16 kA/m)	1.002	1.002

after 60 % cold work

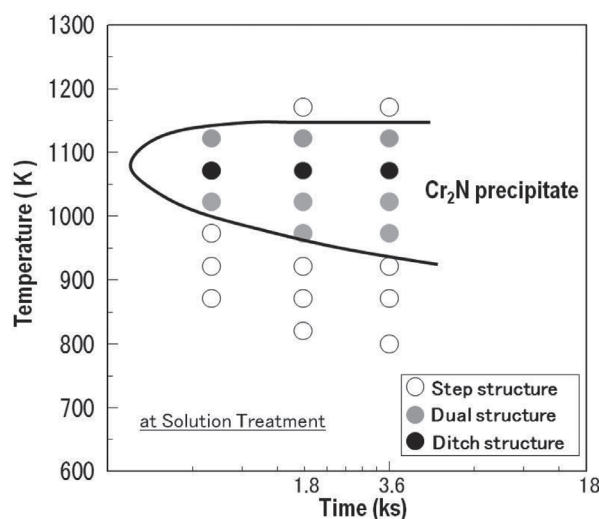
3. 3 鋭敏化熱処理後の耐粒界腐食性と耐孔食性

3. 3. 1 10 % シュウ酸エッチ試験

Fig. 5 に 1373 K で固溶化熱処理した後の各鋼種の時間-温度-鋭敏化図 (TTS 線図) を示し、Fig. 6 に 1023 K, 1.8 ks の熱処理を実施した組織写真を示す。DNM140 の鋭敏化ノーズが 1073 ~ 1123 K にあるのに対して、開発鋼の鋭敏化ノーズは 1123 ~ 1173 K にあり鋭敏化ノーズの高温化が認められる。これは N 増加によるものと考えられ、Thermo-Calc 計算状態図の Cr₂N の固溶化温度の上昇が関係しているものと推察される。また、開発鋼と DNM140 では鋭敏化時間が異なり、開発鋼の鋭敏化時間は長時間化していることから、Mo を増量することで開発鋼は鋭敏化に対する抵抗性が向上していることがわかる。



(a) Developed steel



(b) Previous developed steel

Fig. 5. TTS diagram by oxalic acid etch test of developed steel and DNM140.

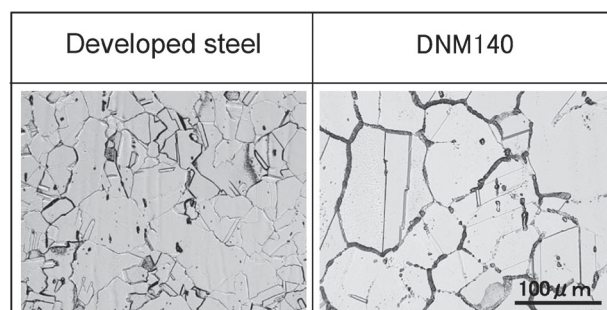


Fig. 6. Results of oxalic acid etch test after isothermal aging treatment (1023 K, 1.8 ks) with developed steel and DNM140.

3. 3. 2 孔食電位測定

塩素イオンによる孔食に対する耐性を評価するため、アノード分極曲線を測定した。試験は 303 K の 3.5 %NaCl 中で行い、Fig. 7 は参照電極 SCE に対する電流密度 10^{-4} A/cm² になった時の孔食電位 (V'c100) を示している。

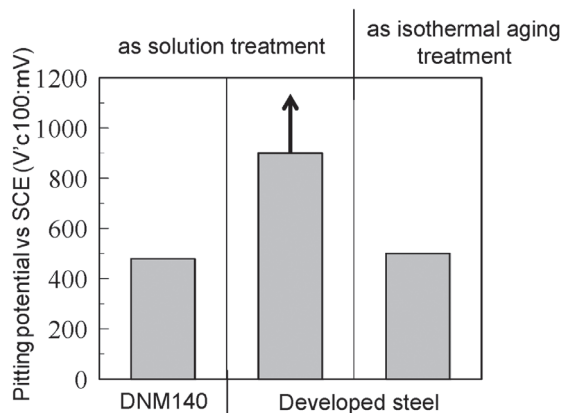


Fig. 7. Results of pitting potential in 3.5 %NaCl aq. at 303 K with developed steel and DNMI140.

固溶化熱処理材については 3.5 %NaCl 中での DNMI140 の孔食電位は 480 mV vs SCE に対して、開発鋼はこの溶液の酸素還元電位である約 900 mV vs SCE 以下の電位では孔食は発生しておらず、大幅な耐孔食性の向上が認められる。一般にステンレス鋼に添加されている Mo と N は耐孔食性に対して相乗効果があるといわれており、Mo は不動態皮膜の外層においてモリブデン酸として存在することにより塩化物イオンの進入を防ぎ、皮膜の破壊を抑制する。また、N はアンモニアを生成することにより鋼表面の pH を上昇させ、不動態化を促進すると言われている^{10)~12)}。Cr-Mn 系オーステナイトステンレス鋼である開発鋼においても同様な効果により耐孔食性が改善されたと考えられる。一方、1123 K、3.6 ks の熱処理を施した鋭敏化熱処理材については実験鋼の孔食電位は大幅に低下している。SEM 観察すると Fig. 8 に示すように粒界に沿って孔食が発生していることから、鋭敏化熱処理による Cr 系窒化物の析出により Cr、N の粒界近傍濃度が低下したため、局部的に耐孔食性が劣化したと考えられる。

以上のことから、Fig. 5 にある TTS 線図をもとに炭窒化物析出を避け、優れた耐食性と十分な強度の得られる温度域にて温間加工した試料の特性を以下に報告する。

3. 4 温間加工後の耐粒界腐食性

3. 4. 1 10 %しゅう酸エッチ試験

Fig. 9 に JIS G 0571 に準拠した開発鋼と DNMI140 の 10 %しゅう酸エッチ試験結果を示す。温間加工後においても両鋼種ともに段状組織を呈しており、耐粒界腐食性は良好である。

3. 4. 2 硫酸-硫酸銅腐食試験

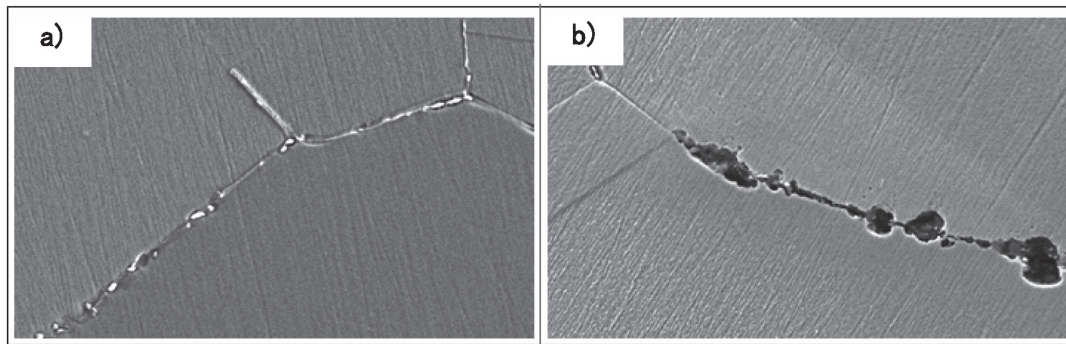
JIS G 0575 に準拠した硫酸-硫酸銅腐食試験後の試験片の外観写真を Fig. 10 に示す。両鋼種ともに 180 度まで曲げても割れが認められず、開発鋼は DNMI140 と同等の優れた耐粒界腐食性を有していることがわかる。

3. 5 温間加工後の耐塩酸腐食性

10 % 塩酸中に 6 h 浸漬させて、その腐食減量を測定した結果を Fig. 11 に示す。DNMI140 に比べて開発鋼の腐食減量は大幅に減少しており、耐塩酸腐食性が改善されていることがわかる。酸性環境における N の影響は研究者間で一致しないことが多く¹³⁾、効果の程度は定かではない。開発鋼の腐食減量の改善は、Mo 増量により耐孔食性だけではなく、溶解中に生成した MoO₄⁻ が表面に吸着することで酸性環境における全面腐食に対する耐性も向上したものと考えられる。

3. 6 温間加工後の機械的特性

引張試験およびシャルピー衝撃試験結果を Table 3 に示す。両鋼種において 0.2 % 耐力は 965 MPa (140 ksi) 以上、引張強度は 1034 MPa (150 ksi) 以上であり、伸びは 25 % 以上を有する。また JIS 4 号試験片 (2 mmV 切欠き) でのシャルピー衝撃値は 250 J/cm² 以上が得られており、強度、靱性ともに良好である。



a) before pitting potential measurement b) after pitting potential measurement

Fig. 8. SEM images of developed steel as isothermal aging treatment (1123 K, 3.6 ks).

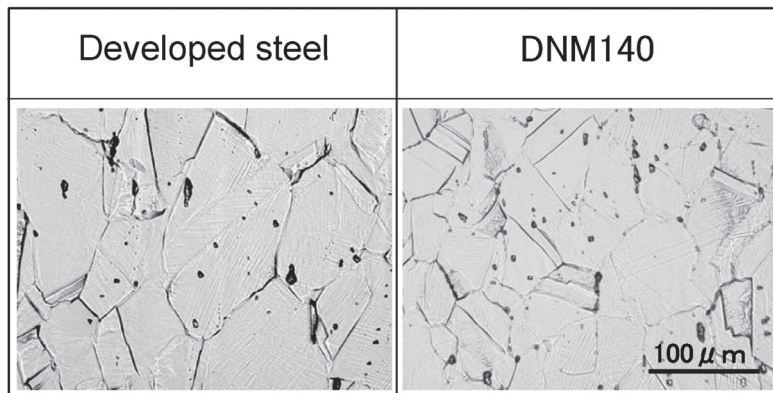


Fig. 9. Results of oxalic acid etch test after worm working.

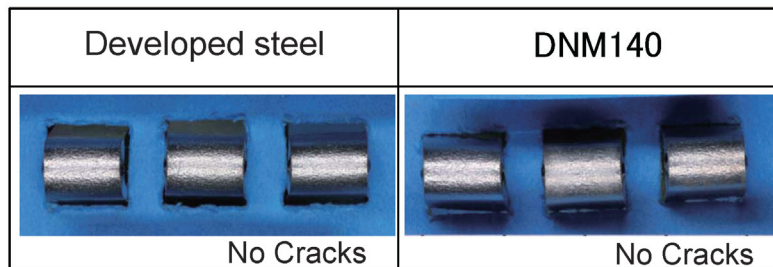


Fig. 10. Results of copper-copper sulfate-16 % sulfuric acid test after worm working.

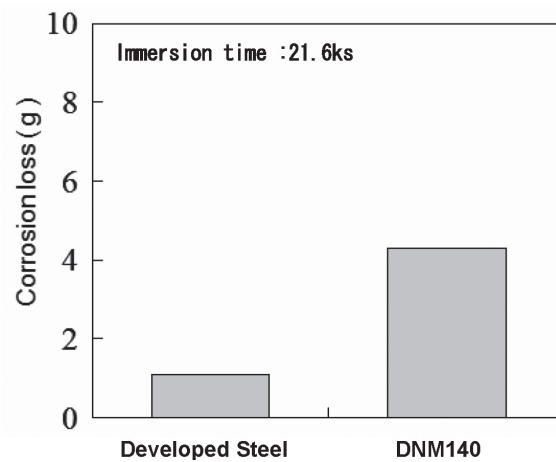


Fig. 11. Corrosion loss of immersion test in 10 %HCl.

Table 3. Mechanical properties of developed steel and DNM140

	Developed steel	DNM140
0.2 % Yield Strength (MPa)	974	967
Ultimate Tensile Strength (MPa)	1072	1107
Elongation (%)	29.7	29.8
Charpy Impact Value (J/cm ²)	261	260

4. 非磁性ドリルカラーへの適用

4. 1 供試材と製造工程

開発鋼を「DNM140-HCR」として量産試作を実施した。化学成分を Table 4 に示す。非磁性ドリルカラー用ステンレス鋼の製造は一貫して当社にて行っており、溶解は 20 t 電気アーク炉で行い、その後 6 ~ 10 t のインゴットに鑄造する。これらの工程は大気中で実施し、さらにインゴットを 7000 t 鍛造プレスによって熱間鍛造する。その後素材は固溶化熱処理後に適正な温度で温間加工され、切削による外径旋削加工、穴あけ加工が行われる。

Table 4. Chemical composition of DNM140-HCR

Material	C	Mn	Ni	Cr	Mo	N
DNM140-HCR	0.03	16	3.6	19	2.0	0.53

4. 2 特性

耐食性評価と機械的性質には固溶化熱処理後に製品サイズ（約直径 180 mm）に温間加工した棒鋼の表層 25 mm 下から採取したサンプルを用いた。Fig. 12 に 10 % しゅう酸エッチ試験結果を示すが、段状組織を呈しており、良好な耐食性を有している。また、粒界腐食に対する感受性を特徴づけるために硫酸-硫酸銅腐食試験を実施した。Fig. 13 示すように、この試験は Cr リッチな炭化物の析出と関係する粒界腐食感受性を検出するが、ここで割れは認められない。

DNM140-HCR の引張試験およびシャルピー衝撃試験結果を Table 5 に示す。0.2 % 耐力は 965 MPa (140 ksi) 以上であり、引張強度は 1034 MPa (150 ksi) 以上、伸びは 25 % 以上を有する。また、2 mmV ノッチ試験片でのシャルピー衝撃値は 290 J/cm² 以上である。

5. まとめ

本研究では、DNM140 よりも耐食性に優れた非磁性ドリルカラー用ステンレス鋼の開発を目的に、DNM140 をベースとして耐食性を向上させる元素 Mo, N を増量した合金「DNM140-HCR」を開発し、以下の結論を得た。

- 1) Mo とともに N を増量することで、 δ フェライトの生成が抑制され、安定したオーステナイト組織が得られる。
- 2) Mo を増量することで、炭窒化物析出により起こる鋭敏化の時間は長時間化していることから鋭敏化に対する抵抗性が向上しており、耐粒界腐食性の向上が認められる。また、孔食電位が上昇し、腐食量が減少しており、耐孔食性、耐塩酸腐食性耐粒界腐食性、耐孔食性の向上が認められる。
- 3) DNM140-HCR は量産実機試作において 965 MPa (140 ksi)

以上の強度、優れた耐食性を示し、非磁性ドリルカラーとして十分使用に耐えられると考えられる。

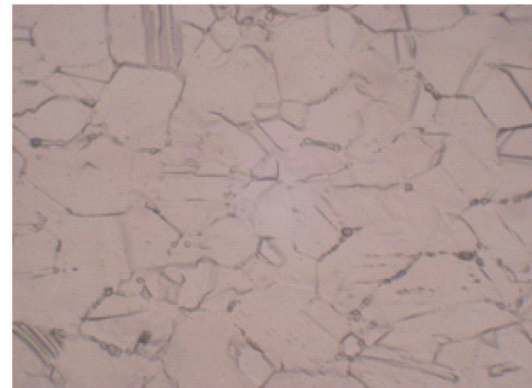


Fig. 12. Results of oxalic acid etch test of DNM140-HCR.



Fig. 13. Results of copper-copper sulfate-16 % sulfuric acid test of DNM140-HCR

Table 5. Mechanical properties of DNM140-HCR

	DNM140-HCR
0.2 % Yield Strength (MPa)	1021
Ultimate Tensile Strength (MPa)	1111
Elongation (%)	29.5
Charpy Impact Value (J/cm ²)	290

(文献)

- 1) 電気製鋼, 73 (2002), 135
- 2) 電気製鋼, 79 (2008), 261
- 3) K.Ishikawa and T.Shimizu, 6th European Stainless Conference, 415
- 4) 徳永一弘, 三木正義: 腐食防食協会, 第24回腐食防食討論会予稿集(1977), 75.
- 5) K.Sugimoto, Y.Sawada: Corrosion Science, Vol.17(1977), 425.
- 6) K.J.Irvine et al.: JISI, 199(1961), 153
- 7) K.J.Irvine et al.: JISI, 207(1969), 1017
- 8) 田川直久、鈴木寿穂、森公司: 電気製鋼, 70(1999), 187.
- 9) H.K.Feichtinger and G.Stein: Material Science Forum, Vol 318-320(1999), 261.
- 10) C.C.Huang, W.T.Tsai & J.T.Lee: ibid., 37(1995), 769.
- 11) U.Kamachi Mudali, R.K.Dayal, J.B.Gnanamoorthy & P.Rodriguez: Trans. Indian Inst. Met, 50(1997), 37.
- 12) R.F.Ajargelius-Pettersson: Corrosion Science, 41(1999), 1639.
- 13) 遅沢浩一郎、小林裕: 第190回西山記念技術講座, 東京(2006)