

談 話 室

高温腐食環境下石油生産技術の開発 —高機能表面鋼管—

梶 本 弘 毅*

昭和 60 年 10 月、金属系素材産業のかかえている問題の解決を目的として、(財)金属系材料研究開発センター(理事長:細木繁郎)が設立された。その活動方針は、①メーカーニーズとユーザーニーズのマッチング、②適切な研究開発目標の設定、③効率的な研究開発の推進、となつている。金属系材料研究開発センターの最初の大型研究開発課題として、高深度の石油、ガス井戸の生産技術開発を目的とした「高温・腐食環境下生産技術—耐腐食性材質およびシーリング技術開発」が石油公団との共同研究として取り上げられた。この研究は昭和 60 年 12 月より平成 3 年度までの 7 年計画、予算総額約 57 億円で賛助会員 15 社と(財)ファインセラミックスセンターが参加して推進されている。この研究の現状について紹介する。

1. 目 的

この研究開発の目的は、「安価な素材にセラミックス、金属等の材料を CVD, PVD, 溶射等の先端技術を適用してコーティングすることにより、サワー油井環境に耐える耐食性材料を開発すること」にある。具体的には、①炭素鋼チューブの内面にコーティングを施して耐食性と耐エロージョン性を与え、高 Ni 基合金に代替し得る耐食性チューブを開発すること、②そのねじ継手部分にもコーティングを施し、耐食性、耐エロージョン性と共にガスシール性、耐ゴリング性を有するねじ継手を開発すること、にある。本研究の前提条件は次のとおりである。

1) 環境条件: 坑井深度は 7000 m 級、最高温度は 260°C、最高圧力は 137~165 MPa、サワー環境は、 $H_2S + CO_2$ が最大 40% 以下、 Cl^- が 2% の腐食性物質を含有。

2) 対象用途: 石油、ガス汲み上げ用チューブ管でグレードは N-80 以上(降伏強さは 552 MPa 以上)、サイズは外径 89 mm (3 1/2 インチ、内径 76 mm)、寿命は 10 年以上。

3) コスト: 高 Ni 基合金(42~62% Ni-Cr-Mo 合金)単体のチューブ管より安価。

これらの条件に対し、研究開発は、チューブ管は交

換可能な部品ではなく構造材であること、従つて使用中は高温高圧下で応力が加わり歪みが生ずること、コーティングの評価は実際の使用状況を反映した加速試験で行うこと、小サンプルの作成に始まり最後は現場試験用のチューブ管実体まで製作すること、コーティングや表面改質技術の開発よりも内面コーティングチューブ管の開発を主目的としたかなり即物的な研究であること、を基本的な方針としてステップ状に推進されている。

2. 技 術 調 査

最初にコーティングの現状について技術調査を行った。チューブ管内面にコーティングする方法と、金属系のコーティング材料については可能性のあるものが見出せたが、セラミックスの耐サワー性についてはデータがほとんど無く、またコーティングされたものの評価については適切な試験法の無いことが明らかとなつた。そこでコーティング技術の開発と平行してコーティングの評価方法と試験機の開発も進めることとなつた。

一方、評価すべきコーティングの特性として、高温・高圧サワー環境下での耐食性、耐エロージョン性、耐摩耗性が必要であり、チューブ管のねじ継手部ではさらにねじ締め付け時の耐焼付き性、使用中の高温・高圧ガスに対するガスシール性も要求されるとした。当プロジェクトの開発の流れを図 1 に示す。

3. コーティングのサンプル試験

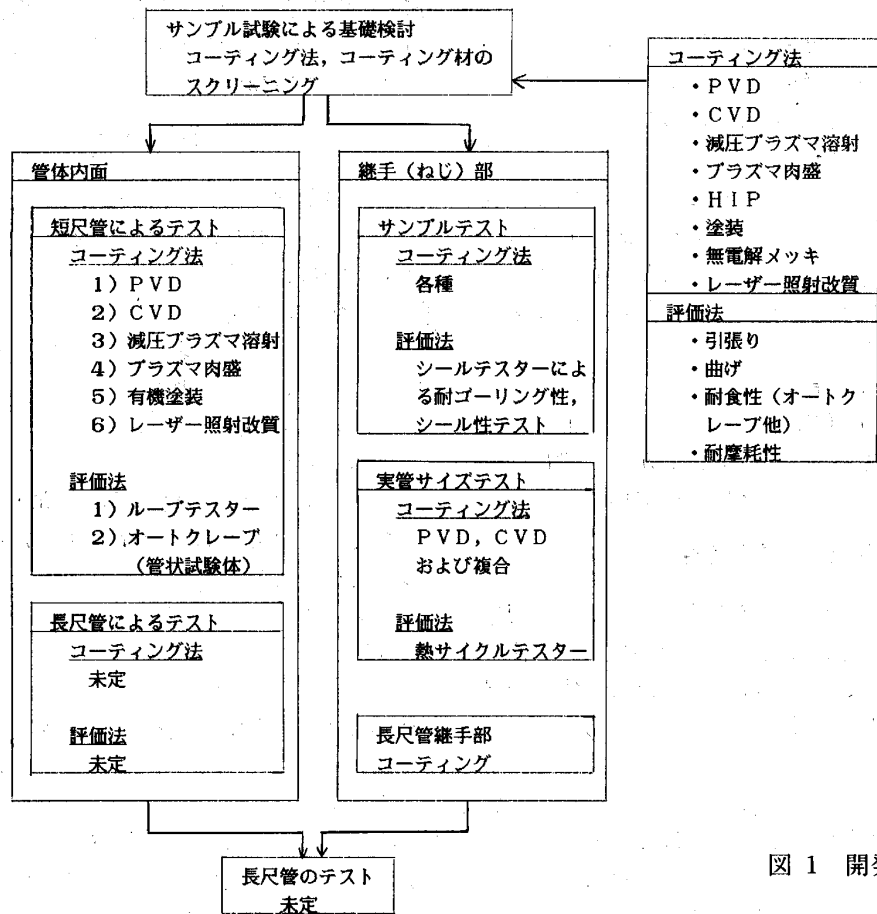
適切なコーティング方法と材料を選び出すため、技術調査の結果に基づきコーティングサンプルを製作しスクリーニング試験を行った。サンプルの基材には、N-80 相当炭素鋼(焼入れ焼もどし材)を用いた。コーティング方法としては、PVD, CVD, 減圧プラズマ溶射、プラズマ肉盛り、HIP、塗装、無電解めつき、レーザー照射による改質等が、コーティング材料としては、酸化物、炭化物、窒化物等のセラミックスの単結晶と焼結体、純金属と Ni 基合金及びふつ素樹脂の単体等が用いられた。サンプル試験の項目と目的、内容、スクリーニング基準は以下のとおりである。

1) 引張試験 ①引張特性: 引張試験によりコーティング後の基材の引張特性を調査。降伏強さが 552 MPa 以上。②コーティングの健全性: 引張試験により金属系と樹脂系には 0.5%、セラミックス系には 0.3% の引張歪みを与えてコーティングに割れ、剝離等の欠陥を生じないこと。

2) 曲げ試験: コーティングの健全性。同じく 0.5% または 0.3% の圧縮あるいは引張りの曲げ歪みを与えてコーティングに割れ、剝離等の欠陥を生じないこと。これらの欠陥は、目視、顕微鏡観察、塩水浸漬、フェロキシル試験により検出した。

3) 耐食性試験: サワー環境における耐食性。オート

* (財)金属系材料研究開発センター石油生産用部材技術委員会専門部会長、新日本製鉄(株)鋼管研究センター



クレープを用い、温度は 250°C、全圧力は 24.5 MPa、H₂S と CO₂ の分圧はそれぞれ 9.8 MPa、NaCl は 20 %、試験時間は平板小サンプルで 168 h、チュービングで 360 h とした加速試験である。耐食性は、表面状況、重量変化、断面観察等によつて判定した。

おのおののコーティングについてコーティング条件の最適化が行われ、これまでに約 240 種類のコーティング材が調査されたが、現在目標に合格しているコーティングは、CVD による TiN コーティング、Ni 基合金の肉盛溶接、PFA 樹脂塗装、溶射 Ni 基合金のレーザー照射改質等である。

さらにある程度スクリーニングが進んだ段階で、実際の操業上発生するワイヤライン作業に対する耐摩耗性、ねじ継手に要求されるガスシール性と耐焼付き性の評価を行った。

4)耐摩耗性試験：ワイヤライン作業時のワイヤ、工具によるコーティングの損耗を調査。ピアノ線・ステンレス線をコーティング面に押し付けて摺動させる。表面状況、重量変化によつて判定。

5)ガスシール性試験：コーティング面のガスシール性を調査。互いに相接するコーティング面に面圧を加え、さらに高温で相対面の間に高压のガスを導入し、界面からガスがリークするガス圧と面圧で判定。

6)耐焼付き性試験：コーティング面の耐焼付き性を調査。互いに相接するコーティング面に面圧を加え、一方の試験片を回転させてトルクを測定し、トルクの急上昇する面圧で判定。

これらの試験について、試験方法はほぼ確立され、コーティングの効果が明らかになりつつある。

4. コーティング設備

4.1 短尺管内面コーティング設備

サンプル試験された種々のコーティング方法について、チュービング内面にコーティングする場合の技術的可能性、経済性等を検討し、次段階へ進むためのスクリーニングを実施した。この結果より最終的に六つの方式を選び、長さ 500 mm~2 m の短尺チュービングの内面(内径 76 mm)にコーティングする設備の製作を開始した。六つの方式は次のとおりであるが、これらの設備の仕様と得られる成果は、将来製作予定の長尺管コーティング設備へ適用可能であることを前提としている。

- 1)CVD：プラズマ CVD 法
- 2)PVD：マグネトロン スパッタ法
- 3)肉盛溶接：プラズマ トランスフェード アークハードフェーシング法
- 4)溶射：減圧プラズマ法

5) 樹脂被覆法

6) 表面改質: CO₂ レーザー照射法

前の5方式は設備の製作を終了して試験用チュービングを製作中であり、表面改質設備は製作段階にある。

4.2 継手コーティング設備

ねじ継手部ではチュービング内面と異なつて厳しい寸法精度が要求されるため、コーティング方式としては被膜厚さの薄い CVD と PVD を用いることとし、両方法のコーティングが可能な設備を設計し、製作段階に入っている。

4.3 長尺管コーティング設備

将来的には、長さ5m程度のチュービング内面にコーティングする設備を製作する計画であるが、方式については短尺管の評価結果を待つことになっている。

5. 実管サイズ評価試験

短尺管および継手コーティング設備で製作した短尺管とねじ継手について、過酷な条件の生産井をできる限りシミュレートした条件で特性を評価するため、実管サイズで評価が可能な大型試験設備も製作している。

5.1 ループテスター

内面をコーティングされたチュービングの耐食性、耐エロージョン性の評価を目的とした設備である。試験方法は、長さ500mmのチュービングを4本直列に接続し、その内部に高温・高圧の気液二相流の腐食性媒体を高速で循環させ、コーティングの耐食性、耐エロージョン性、健全性を調査する。最高温度は260°C、最高圧力は10MPa、最大流速は40m/s、腐食性媒体はNaCl水溶液+(H₂S+CO₂)であつて、この種の試験機では世界最大である。

5.2 熱サイクルテスター

コーティングされたねじ継手のガスシール性の試験を目的としている。試験方法は、ねじ継手をメークアップした後、継手に軸力、内圧、外圧、熱サイクル、曲げ応力等を与え、継手のガスシール性を調査する。基本的にはAPI RP-37に従つた試験が可能な上、さらに他の機能も追加されている。最大軸力は引張り、圧縮共に5

MN、熱サイクルの最高温度は260°Cで最大温度変化幅は200°C、ガス圧はN₂+He(1%)で与え最大圧は内圧、外圧共に200MPaである。

6. 今後の計画と留意点

今後の計画としては、短尺管の成果を活用して長尺管を製作し、これに継手コーティング設備による継手を加えて実物による実使用環境下での評価試験を行い、総合的に評価する予定である。

最後にこの研究によつて体験した金属表面の高機能化で留意すべき点に触れてみたい。

1) 基材の特性: コーティングによる基材の特性の変化が忘れられがちである。コーティング温度が高いほどコーティングの密着性、延性は向上するが、N-80のような焼入れ焼もどし材では、コーティング温度が焼もどし温度を超えることは致命的である。この研究ではコーティングが600°C以下で行えることを必要条件として付け加えた。

2) コーティングの耐食性: コーティング材料そのものはほぼ完全な耐食性を有しているが、コーティングした場合、特にセラミックコーティングでピンホールにより基材が腐食される例が多い。コーティングの耐食性改善についてはかなりの努力が必要である。ピンホールの検出には、塩水浸漬が簡単確実である。

3) コーティングの厚さ: コーティングの厚さはコーティング方法で異なるが、一般には基材の表面粗さと同等となつている。従つてチュービングのような場合には基材の前処理や寸法精度を考えると直管部と継手部でコーティングを使い分けることも一方策であろう。

以上金属系材料研究開発センターで行われている「高温・腐食環境下生産技術」について紹介したが、鉄・非鉄のみでなく金属・非金属が一体となつて極めて有益な成果を挙げつつある一方、新素材・新事業の展開がいかに困難であるかも痛感される。本研究は今折り返し点にあり、今後の本研究及び金属系材料研究開発センターの進展のために、諸兄弟の御意見を賜れば幸いである。