

油井管材料の石油・天然ガス採掘環境下における腐食生成物の
波長分散型 XRD 分析
Investigation of Corrosion Product of Steel Pipe for Oil Well by X-ray
Diffraction

土井 教史^a, 相良 雅之^a, 佐藤 眞直^b
Takashi Doi^a, Masayuki Sagara^a, Masugu Sato^b

^a住友金属工業株式会社, ^b(財)高輝度光科学研究センター
^aSumitomo Metal Industries, Ltd., ^bJASRI

エネルギー分野で活用される鋼管材料の多くは、高温高压水溶液下腐食環境で使用される。そのような環境での材料開発を支援するために、高温高压水溶液下での鋼材腐食挙動のその場解析技術が求められている。腐食反応の結果、生成する皮膜などのその場分析に、白色 X 線を使用することができれば、X 線通過窓の開口径などの制約が小さくなり、測定装置の設計の自由度が増す。今回、同一試料で、角度分散 XRD と白色 X 線を使用したエネルギー分散 XRD 測定を行い、測定可否判断を目指した。

キーワード： 鋼管、鉄鋼、波長分散 XRD、腐食挙動、その場観察

背景と研究目的：

世界的に高騰するエネルギー需要に対し安定的な供給を確保するため、石油生産会社では地下深部の油井、ガス井開発が要求されている。このような深井戸は H₂S のようなガスや 地層水および鉱物が溶けた水を含む高温・高压の腐食性の厳しい環境にあり、使用される油井管の材料には腐食による損耗に対する高度な対策が必須である。

しかしながらこのような極限環境下での腐食挙動は不明な点が多く、材料組成設計における合金成分の耐腐食性向上メカニズムが明確でないため、効率的な材料設計指針が得られにくいのが現状である。これは、実験室で採掘現場と同じ腐食環境を再現して、耐食性を担っていると考えられている表面皮膜の生成および破壊の反応過程を動的に観察する技術がないことに大きく起因していると考えている。

そこで我々は、採掘環境を再現できるオートクレーブセルを作成して放射光を用い、表面皮膜の腐食反応による組成変化を in-situ で X 線回折(XRD)測定により観察する技術の開発を検討を始めた。この技術が得られれば、油井管鋼材の合金成分の耐腐食性向上メカニズムの解明が飛躍的に進むと考えている。

in-situ 実験を行う際には、試料を高温高压水中に保持しながら測定する必要があるため、X 線通過窓の開口径などに制約が発生することが予想される。そのため、波長分散型 XRD の適用を考えている。しかしながら得られたデータを角度分散型の XRD と同等の定量性で解析を行うためには、入射白色 X 線のスペクトル、検出器感度のエネルギー依存性、測定試料の XRD 構造因子のエネルギー依存性、X 線パスが通過する試料セルの X 線窓材等の X 線吸収率エネルギー依存性など、検討すべき技術課題が多い。そこで、まず ex-situ で、同一試料に対して、角度分散 XRD 測定および波長分散 XRD 測定を行い、比較検討することで、表面皮膜組成の定量評価の基礎技術確立を目指す。

今回の実験では、前回 BL46XU において(2010A1863)使用した試料 (Ni 系高合金鋼材、25Cr-32Ni-3Mo) を用い、BL46XU での測定結果と比較できる測定結果を得ることを目指し、種々条件で測定した。

実験：

測定は白色 X 線の BL28B2 にて、入射 X 線ビームサイズは 0.1~0.5x0.1mm、入射角 0.3 度で行った。回折 X 線の検出に SSD を用い、回折角は 5~15 度、測定時間は 10 秒から 1800 秒の範囲で

実施した。測定は、試料表面に対して垂直な格子面評価に有利な **in-plane** 測定と、試料面に対して平行な格子面評価に有利な **out-of-plane** 測定で行った。

結果および考察：

図1には、BL28B2の白色X線を用いた波長分散XRD測定結果を示す。図1には、油井採掘環境を模した環境での暴露試験を24時間行った **sample1** と168時間行った **sample2** からのXRDパターンである。測定は、回折角を試料面に平行な面にとる **in-plane** 配置で行った。露光時間は120秒である。この表面皮膜はNiSを主成分としていることは先のBL46XUでのXRD測定で確認されていた。BL28B2での測定結果はそのときの結果をよく再現した。

また、他に同定困難な結晶性の低い微量相の存在も見られ、NiS以外の結晶性の低い相、(図中矢印)の回折ピークの強度変化が認められることがわかる。この結晶性の低い成分が、本質的なバリア層として機能しているCr酸化物からの回折パターンだと考えられており、白色X線による波長分散XRD測定でそのバリア層の評価が可能なが判明した。

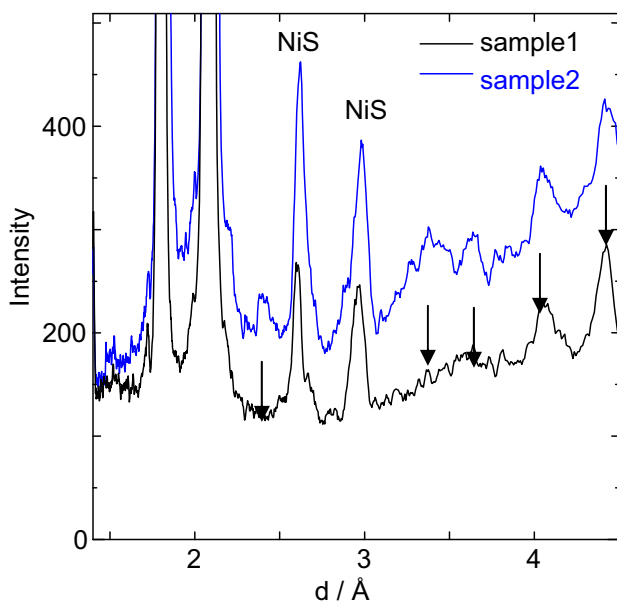


図1 白色ビームによる波長分散XRD
測定結果(in-plane 測定)

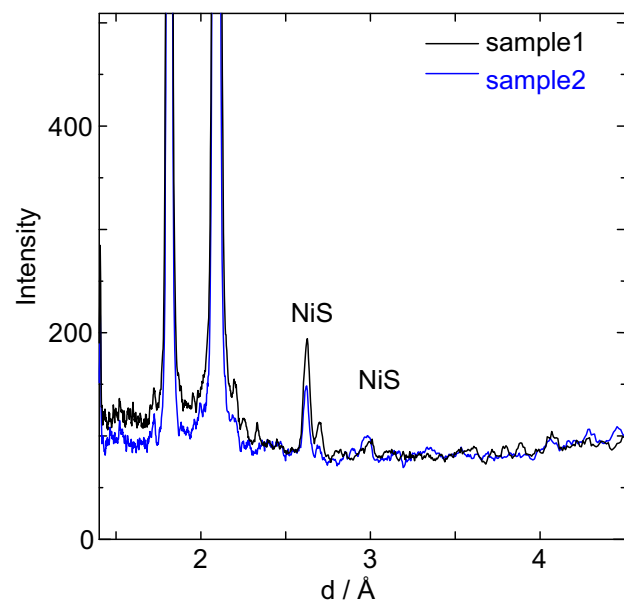


図2 白色ビームによる波長分散XRD
測定結果(out-of-plane 測定)

図2は、**out-of-plane** 測定で行った同一試料からのXRDパターンである。**In-plane** 測定結果図1にくらべ、NiSや他の相からの回折強度が低くなっている。今回のような油井管材料表面の腐食生成物評価には、**in-plane** 測定で行う方が有利であることも判明した。

今後の課題：

得られた回折パターンを、前回測定を行ったBL46XUの結果と比較しながら、定量評価に関する検討を現在進めている。また、次回以降では、**in-situ** 測定に必要な高温高压水セル構築に必要な情報を得るための、測定技術を検討したい。