



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105492585 B

(45)授权公告日 2018.08.03

(21)申请号 201480047758.9

(22)申请日 2014.09.02

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105492585 A

(43)申请公布日 2016.04.13

(30)优先权数据

2013-181623 2013.09.02 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.02.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/073010 2014.09.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/030252 JA 2015.03.05

(73)专利权人 新日铁住金株式会社

地址 日本东京都

专利权人 瓦卢瑞克石油天然气法国有限公司

(72)发明人 松本圭司 后藤邦夫 佐佐木优嘉

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 黄媛 段承恩

(51)Int.Cl.

C10M 169/00(2006.01)

C10M 105/38(2006.01)

C10M 117/04(2006.01)

C10M 127/02(2006.01)

C10M 159/06(2006.01)

C10N 10/02(2006.01)

C10N 10/04(2006.01)

C10N 30/00(2006.01)

C10N 30/06(2006.01)

C10N 30/12(2006.01)

C10N 40/00(2006.01)

(续)

(56)对比文件

CN 101614306 A, 2009.12.30, 说明书第6页第1-2段、第11页第4段, 实施例2, 试验序号23, 表3-5, 图1.

W0 2004/081156 A1, 2004.09.23, 全文.

W0 2009/057754 A1, 2009.05.07, 全文.

JP 特开2008-95019 A, 2008.04.24, 全文.

W0 2013/073712 A1, 2013.05.23, 全文.

JP 特表2008-537062 A, 2008.09.11, 全文.

审查员 池雪琴

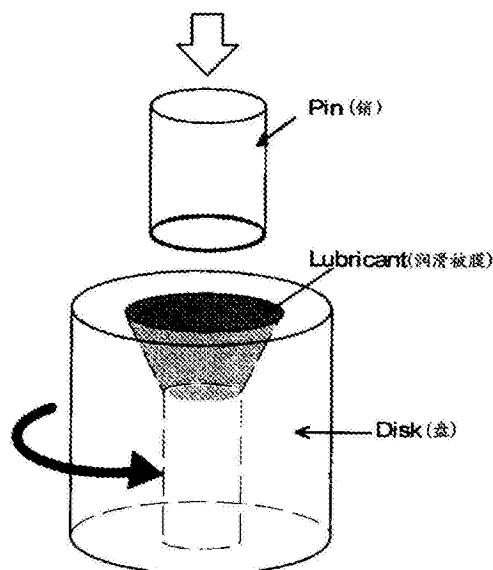
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54)发明名称

润滑被膜形成用组合物及钢管用螺纹接头

(57)摘要

一种润滑被膜形成用组合物, 作为组成, 含有: 包含选自季戊四醇脂肪酸酯和三羟甲基丙烷脂肪酸酯中的1种以上的基油40~80质量%; 包含石蜡的干化剂5~20质量%; 以及包含选自羟基硬脂酸的碱金属盐和碱土金属盐中的1种以上的固体润滑剂10~40质量%, 上述基油、上述干化剂和上述固体润滑剂的合计含量为85质量%以上100质量%以下, 不含有重金属。



[转续页]

[接上页]

(51) Int.Cl.

F16B 33/06(2006.01)

C10N 50/10(2006.01)

1. 一种润滑被膜形成用组合物,其特征在于,作为组成,含有:

包含选自季戊四醇四油酸酯、三羟甲基丙烷三油酸酯和三羟甲基丙烷三异硬脂酸酯中的1种以上的基油40~65质量%;

包含石蜡的干化剂5~10质量%;

包含选自羟基硬脂酸的碱金属盐和碱土金属盐中的1种以上的固体润滑剂10~25质量%,

所述基油、所述干化剂和所述固体润滑剂的合计含量为85质量%以上100质量%以下,所述润滑被膜形成用组合物不含有重金属。

2. 根据权利要求1所述的润滑被膜形成用组合物,其特征在于,所述固体润滑剂包含选自羟基硬脂酸钙、羟基硬脂酸锂和羟基硬脂酸钠中的1种以上。

3. 一种钢管用螺纹接头,其特征在于,是由具有螺纹部和无螺纹金属接触部作为嵌合部的销与具有螺纹部和无螺纹金属接触部作为嵌合部的套筒构成的钢管用螺纹接头,在所述销与所述套筒的至少一者的所述嵌合部的表面具有由权利要求1或2所述的润滑被膜形成用组合物形成的润滑被膜。

润滑被膜形成用组合物及钢管用螺纹接头

技术领域

[0001] 本发明涉及润滑被膜形成用组合物以及钢管用螺纹接头。

[0002] 本申请基于2013年9月2日在日本申请的特愿2013-181623号主张优先权,将其内容引用至本文中。

背景技术

[0003] 用于油井钻探、并具有在其内部流动原油等流体的油管 and 包围该油管的套管的油井管,一般而言,是通过将长度为十数米左右的钢管现场利用 螺纹接头进行连结而组装成的。通常,油井的深度为2000m~3000m,但 近年来的海洋油田等的深油井中,甚至达到8000m~10000m。

[0004] 对于连结油井管的钢管用螺纹接头,除了在使用环境下起因于油井管和接头本身的重量的轴向张力以外,内外表面压力的复合压力、以及热也 起作用。因此,对于钢管用螺纹接头,要求即使在这样的苛刻的环境下也 不破损而保持气密性。

[0005] 进一步,在油管和套管的降下作业时,有时将一次连结了的接头松开 而再次重新连结。API(美国石油协会)要求,对于油管接头,即使进行10 次拧紧(make up)、松脱(break up),对于套管接头,即使进行3次拧紧(make up)、松脱(break up),也不发生被称为过度磨损(galling)的不能修复的咬死,保持气密性。

[0006] 作为密封性优异的钢管用螺纹接头,有销-套筒结构的螺纹接头,通过 使在钢管的管端外表面形成的具备雄螺纹部和无螺纹金属接触部(密封部 和肩部)的销、与在内面形成的具有雌螺纹部和无螺纹金属接触部(密封部 和肩部)的其它构件的接箍的套筒进行嵌合螺合,从而使两无螺纹金属接触 部的密封部彼此进行嵌合抵接。

[0007] 对于成为嵌合部的螺纹部和无螺纹金属接触部,为了提高润滑性和气 密性,在拧紧之前,涂布大量含有Pb、Zn等重金属粉的被称为复合润滑 脂的润滑脂润滑油。为了使该复合润滑脂的保持性良好,也进行了对钢管 用螺纹接头的嵌合部实施增大表面粗糙度的表面处理(例如,磷酸盐处理)。对于复合润滑脂,除了气密性和润滑性以外,防锈性也优异,可以在保存 时保护可能曝露于严苛环境的螺纹接头不受锈影响。

[0008] 可是,以1998年与东北大西洋的防止海洋污染相关的奥斯陆-巴黎公 约(OSLO PARIS条约,OSPAR)生效为契机,对于地球范围内的环境的严 格控制进展了。即使在海上钻探装置中的气井、油井的钻探作业中,为了 使海洋污染的原因物质的排出量最少,对于有对环境排出的可能性的钻探 装置中的使用物质,要求评价环境影响度,有禁止使用不满足该国家或地 域的基准的物质的倾向。

[0009] 该环境影响度的评价项目是由OSPAR以HOCNF(Harmonized Offshore Chemical Notification Format)的方式进行了规定,作为生物降解 性的指标之一的生化需氧量(Biochemical Oxygen Demand:BOD)的评价是 其中的一个重要项目。

[0010] 对于钢管用螺纹接头,上述大量含有Pb、Zn等重金属粉的复合润滑 脂在钻探装置上的涂布、洗涤作业时有剥离的被膜排出到周围的可能性, 因此成为控制的对象。由此,下

述专利文献1~3中提出了不涂布复合润滑脂而用于在钢管用螺纹接头的嵌合部形成润滑被膜的组合物。

[0011] 然而,上述的下述专利文献1~3中提出的螺纹接头用润滑被膜形成用组合物考虑了润滑性、防蚀性,但目前没有考虑作为重要评价项目的生物降解性。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特开2002-173692号公报

[0015] 专利文献2:日本特开2004-53013号公报

[0016] 专利文献3:日本特表2004-507698号公报

[0017] 专利文献4:日本特开2008-95019号公报

发明内容

[0018] 发明所要解决的课题

[0019] 考虑了生物降解性的螺纹接头用的润滑被膜形成用组合物记载于上述专利文献4中,但其生物降解性不充分。

[0020] 还已知考虑了生物降解性的润滑脂(一般被称为生物降解性润滑脂)。然而,以往的生物降解性润滑脂是以轴承的润滑等为目的而设计的,因此对于钢管用螺纹接头的连结时可见的严重滑动而言润滑性不足,对于使用现场等的暴露的防锈性也不足。

[0021] 此外,对于钢管用螺纹接头,有时为了防止连结时的咬死而实施镀铜,但以往的生物降解性润滑脂所包含的润滑皮膜成分有易于腐蚀铜这样的问题。

[0022] 本发明是鉴于上述情况而提出的,其目的在于提供润滑性、防锈性、生物降解性、耐粘性以及对铜的腐蚀性优异的润滑被膜形成用组合物,以及具有该润滑被膜形成用组合物的钢管用螺纹接头。

[0023] 用于解决课题的方法

[0024] 本发明为了解决上述课题,达成所涉及的目的,采用以下方式。

[0025] (1) 本发明的一方案涉及的润滑被膜形成用组合物,作为组成,含有:包含选自季戊四醇脂肪酸酯和三羟甲基丙烷脂肪酸酯中的1种以上的基油 40~80质量%;包含石蜡的干化剂5~20质量%;以及包含选自羟基硬脂酸的碱金属盐和碱土金属盐中的1种以上的固体润滑剂10~40质量%。上述基油、上述干化剂和上述固体润滑剂的合计含量为85质量%以上100质量%以下,不含有重金属。

[0026] (2) 对于上述(1)所述的润滑被膜形成用组合物,上述基油可以包含选自季戊四醇四油酸酯、三羟甲基丙烷三油酸酯和三羟甲基丙烷三异硬脂酸酯中的1种以上。

[0027] (3) 对于上述(1)或(2)所述的润滑被膜形成用组合物,上述固体润滑剂可以包含选自羟基硬脂酸钙、羟基硬脂酸锂和羟基硬脂酸钠中的1种以上。

[0028] (4) 本发明的一方案涉及的钢管用螺纹接头是由具有螺纹部和无螺纹金属接触部作为嵌合部的销与具有螺纹部和无螺纹金属接触部作为嵌合部的套筒构成的钢管用螺纹接头,在销和套筒的至少一者的嵌合部表面具有由上述(1)~(3)的任一方案所述的润滑被膜形成用组合物形成的润滑被膜。

[0029] 另外,在本发明中,“季戊四醇脂肪酸酯”和“三羟甲基丙烷脂肪酸酯”是指各个多

元醇的全酯,即,“季戊四醇的四脂肪酸酯”和“三羟甲基丙烷的三脂肪酸酯”。

[0030] 发明的效果

[0031] 根据上述方案,可以提供润滑性、防锈性、生物降解性、耐粘性、和 对铜的腐蚀性优异的润滑被膜形成用组合物,以及具有润滑被膜形成用组 合物的钢管用螺纹接头。

附图说明

[0032] 图1是示意性示出油井管出库时的油井管与接箍的组装构成的说明 图。

[0033] 图2是示意性示出具备螺纹部和无螺纹金属接触部的钢管用螺纹接头 的拧紧部的说明图。

[0034] 图3是示意性示出钢管用螺纹接头的螺纹山部与无螺纹金属接触部具 有微小的间隙的说明图。

[0035] 图4是实施例所使用的摩擦试验装置的概略说明图。

[0036] 图5为显示实施例中用于评价耐粘性的异物附着性试验的试验条件的 说明图。

具体实施方式

[0037] 首先,对用于解决本发明的课题的研究结果进行说明,然后,对本实 施方式的润 滑被膜形成用组合物和钢管用螺纹接头的实施方式进行说明。

[0038] 本发明人等为了解决本发明的课题,对钢管用螺纹接头的润滑被膜所 要求的各 特性分别进行了研究。以下对其研究结果进行简单地描述。

[0039] [生物降解性]

[0040] 为了评价对海洋的环境影响,作为海水中的生物降解性的评价方法,在一般采用 的下述任一方法中,根据该试验体的评价,采用适当的方法。

[0041] (a) OECD化学物质试验指南-1992OECD 306:海水生物降解性,密 闭瓶法(OECD Guidelines for testing of chemicals-1992OECD 306: Biodegradability in Seawater,Closed Bottle Method.)。

[0042] (b) ISO TC/147,SC5/WG4N1411990的改质海水变化:不溶物质的 BOD试验 (Modified seawater variant of ISO TC/147,SC5/WG4N1411990: BOD test for insoluble substances.)

[0043] 在上述任一试验方法中,对于试验结果,通常基于溶解氧的减少量,以百分数表 示(例如,BOD=15%),该值越高,则生物降解性越好,对环 境的影响越小。

[0044] 作为生物降解性的条件,在通过上述任一方法进行了试验的情况下,只要28天后 的BOD值(以下,表述为BOD₂₈)都为20%以上即可。这里,上述BOD是表示海水的生物降解性 的指标。现状是根据国家或地域而 BOD的要求值不同,但只要BOD₂₈为20%以上,则即使在规 定了最严苛 基准的挪威的基准下也可以满足海上钻探装置中的使用所允许的最低要求 水平(红色)。为了满足适应性更高的水平(黄色)的基准,需要实质上BOD₂₈为60%以上。

[0045] 作为以往的半干被膜所使用的润滑油成分,有上述专利文献2、4中提 出的碱性磺 酸盐、碱性水杨酸盐、碱性苯酚盐和碱性羧酸盐等碱性油剂。然而,这些润滑油成分的BOD₂₈ 超过20%,但大幅低于60%。

[0046] 作为BOD₂₈超过60%的(具有优异的生物降解性)润滑油,可举出植物 油系,即,多

元醇脂肪酸酯。

[0047] [润滑性]

[0048] 在以往的半干被膜中,碱性磷酸盐、碱性水杨酸盐、碱性苯酚盐和碱性羧酸盐作为润滑油成分被使用。这些化合物的润滑性非常高。

[0049] 在上述多元醇脂肪酸酯中,润滑性特别优异的是季戊四醇的脂肪酸酯、三羟甲基丙烷的脂肪酸酯和甘油的脂肪酸酯。其中季戊四醇四油酸酯、三羟甲基丙烷三油酸酯、三羟甲基丙烷三异硬脂酸酯的润滑性良好。

[0050] 除了润滑油以外,通过配合固体润滑剂可以强化被膜的润滑性。如果考虑生物降解性,则作为固体润滑剂,羟基硬脂酸的碱金属盐或碱土金属盐良好。其中,羟基硬脂酸钙、羟基硬脂酸锂、羟基硬脂酸钠良好。

[0051] [防锈性]

[0052] 通过JIS Z2371中规定的盐水喷雾试验来评价防锈性,结果作为以往的半干被膜中使用的润滑油成分的碱性磷酸盐、碱性水杨酸盐、碱性苯酚盐和碱性羧酸盐的防锈性也优异。

[0053] 生物降解性优异的市售的生物降解性润滑脂和生物降解性润滑油由于没有考虑防锈性,因此盐水喷雾试验中的防锈性差。

[0054] 上述多元醇脂肪酸酯大多防锈性不佳,但其中,表明了季戊四醇的脂肪酸酯、三羟甲基丙烷的脂肪酸酯的防锈性高。对于大多数的多元醇脂肪酸酯,由于脂肪酸酯水解,变为易于透过水分的状态,因此防锈性降低。然而,季戊四醇的脂肪酸酯、三羟甲基丙烷的脂肪酸酯的耐水解性高,即耐水性高,因此可以认为防锈性高。

[0055] [耐粘性]

[0056] 对于油井管在钻探装置中的连结,在使油井管直立时,有时附着于管内面的锈、或为了除去锈而投入的冲击磨粒等落下,在锈或冲击磨粒附着于螺纹部、无螺纹金属接触部的状态下,进行销与套筒的拧紧。因此,要求涂布于螺纹部表面的润滑被膜不产生粘性以使异物不附着。

[0057] 包含固体被膜的润滑被膜一般在表面不产生粘性而异物不易附着。然而,对于固体被膜,由于没有后述的液体润滑被膜所具有的自修复功能,因此拧紧或松脱时润滑被膜产生小的损伤,如果因为这个原因而被膜下的金属露出,则短时间发生显著的咬死。

[0058] 另一方面,在包含液体的润滑被膜的情况下,即使产生微小的损伤,液体的润滑被膜立即覆盖该损伤部,因此不发生剧烈的咬死。将这样的效果称为液体润滑剂的自修复功能。液体润滑剂的润滑性也与润滑剂本身的润滑性同时受到其自修复功能优劣的影响。

[0059] 作为兼具由液体被膜的自修复功能带来的润滑性和固体被膜的耐粘性的技术,有将液体润滑油和作为油性固体的蜡进行混合来进行半固体化的技术(半干被膜技术)。作为用于进行半固体化的化合物,如果考虑润滑性和混合性,则优选为具有油性的蜡。如果考虑生物降解性,则作为用于进行半固体化的化合物,石蜡最良好。

[0060] [对铜的腐蚀性]

[0061] 对于钢管用螺纹接头而言,为了防止连结时的咬死,有时实施镀铜。在该情况下,根据润滑被膜成分而有活性高的铜腐蚀的可能性。有生物降解性润滑脂、生物降解性高的多元醇脂肪酸酯对铜的腐蚀性高的倾向。然而表明了季戊四醇的脂肪酸酯、三羟甲基丙烷

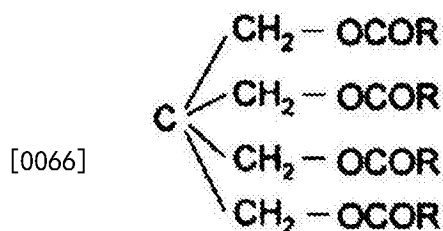
的脂肪酸酯对铜的腐蚀性低。这是因为,对于由脂肪酸酯引起的铜的腐蚀,首先脂肪酸酯水解,分解而得的脂肪酸与铜进行反应而形成脂肪酸铜,由此腐蚀进行。因此,如上述那样耐水解性高的季戊四醇的脂肪酸酯、三羟甲基丙烷的脂肪酸酯对铜的腐蚀性也低。

[0062] 以下,详细地说明本实施方式的润滑被膜形成用组合物和钢管用螺纹接头的实施方式。在以下的说明中,与组成相关的%只要没有特别指定,就是质量%。

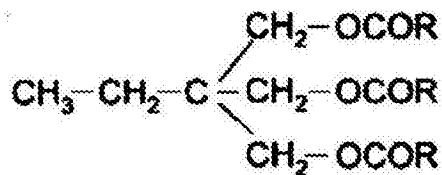
[0063] 首先,对构成本实施方式的润滑被膜形成用组合物的各成分进行说明。

[0064] [基油]

[0065] 在本实施方式的组合物中,作为润滑性提高成分的主剂的基油,可以使用下式1所示的季戊四醇的脂肪酸酯和三羟甲基丙烷的脂肪酸酯。



季戊四醇脂肪酸酯



三羟甲基丙烷脂肪酸酯

[0067] 上述式1中,R为脂肪酸残基,即,饱和或不饱和的直链或支链脂肪族基。即,R基可以包含1或2以上的双键或三键。如果R基的碳原子数过短,则分子内的极性基团比率提高,与其它油性成分的混合性或分散性变差。此外,如果R基的碳原子数过短,则基油的粘度变得过低,有时所形成的被膜的膜强度低,润滑性差。此外,耐粘性也变差。

[0068] 另一方面,如果R基的碳原子数过长,相反地分子内的极性比率变得过低,水性成分的混合性或分散性变差。此外,如果R基的碳原子数过长,则基油的粘度变得过高,有时其它成分的配合变得困难,此外有时涂布变得极端地困难。此外,如果R基的碳原子数过长,则被膜的粘度变得过高而自修复功能降低,润滑性变差。

[0069] 基于以上理由,R基的碳原子数在3~20的范围内为好,优选为12~18,更优选为16~18,最优选为17。

[0070] 其中,作为与季戊四醇组合的脂肪酸,优选为油酸,作为与三羟甲基丙烷组合的脂肪酸,优选为油酸和异硬脂酸。

[0071] 可以认为基油利用极性基团的部分而取向吸附于螺纹表面而形成吸附层。此时,如果如油酸那样具有双键,则由于R基的双键部而活动被束缚,因此对荷重的耐力高,并且可以阻止水的浸入。此外,异硬脂酸的碳链分成2个,因此1个1个的碳链短,但对应地,由于吸附时密密地取向因此对荷重的耐力高,并且也可以阻止水的浸入。

[0072] 由此可以认为基油的脂肪酸部为油酸或异硬脂酸良好。另外,理由还不清楚,但对于异硬脂酸和季戊四醇的组合,取向吸附时具有立体问题,推测与异硬脂酸和三羟甲基丙烷的组合相比差。

[0073] 通过将季戊四醇与油酸进行组合,从而可以获得季戊四醇四油酸酯。通过将三甲基丙烷与油酸进行组合,从而可以获得三羟甲基丙烷三油酸酯。通过将三甲基丙烷与异硬脂酸进行组合,从而可以获得三羟甲基丙烷三异硬脂酸酯。

[0074] 本实施方式的润滑被膜形成用组合物中构成基油的上述脂肪酸酯,生物降解性

优异,进一步润滑性、防锈性、对铜的腐蚀性也良好。

[0075] [干化剂]

[0076] 本实施方式的润滑被膜形成用组合物中,作为用于提高被膜的耐粘性 的化合物,含有石蜡。如果只是进行干化,也可以使用其它蜡类,但如果 考虑生物降解性和干化性能,石蜡是适合的。作为本实施方式中使用的石 蜡,优选熔点为45℃以上60℃以下的石蜡。其形态优选如后述那样为粉末。

[0077] [固体润滑剂]

[0078] 本实施方式的润滑被膜形成用组合物中,作为用于提高润滑性的辅助 性化合物,添加生物降解性高的固体润滑剂。作为该固体润滑剂,使用羟 基硬脂酸的碱金属盐或碱土金属盐。其中优选为羟基硬脂酸钙、羟基硬脂 酸锂和羟基硬脂酸钠。这些固体润滑剂为皂类,可以认为即使在油中也会 一边对剪切发生变形一边发挥润滑性,同时通过将基油的脂 肪酸部分进行 羟基化来提高生物降解性。

[0079] [其它化合物]

[0080] 本实施方式的润滑被膜形成用组合物中,以提高润滑性、防锈性的其 它性能为目的,除了上述基油、干化剂、固体润滑剂以外,如果少量则可 以添加其它成分。关于作为润 滑被膜的混合物的生物降解度,由于各个成 分的生物降解度和质量分率的关系中加和性 成立,因此在组合物整体的生 物降解性不低于60%的范围内可以添加其它成分。

[0081] 通过添加其它成分,从而本实施方式的润滑被膜形成用组合物中的上 述基油、干 化剂、固体润滑剂的合计含有率在全组合物中低于85质量% 的情况下,有组合物整体的 生物降解性会低于60%的可能性。因此,需要 本实施方式的润滑被膜形成用组合物中的上 述基油、干化剂、固体润滑剂 的合计含量在全组合物中为85质量%以上100质量%以下。

[0082] 另外,所谓组合物整体的生物降解性,是加进了构成组合物的各成分 的比例而得 的生物降解性的值,即,每个成分都是求出将其生物降解性的 值乘以其含有率而得的积, 作为全部成分的积的总和来求出。

[0083] 作为本实施方式中可以使用的其它成分的例子,可举出现有技术中也 被使用的 碱性磺酸盐、碱性水杨酸盐、碱性苯酚盐、碱性羧酸盐等碱性油 剂、各种极压添加剂、金属 皂、石蜡以外的蜡、油性剂、液状聚合物、PTFE、聚乙烯等有机系微粉末、SiO₂或碳系的纳米 粒子等。

[0084] 然而,如果本实施方式的润滑被膜形成用组合物包含重金属,则洗涤 时重金属流 出至周围,会引起环境污染。因此,本实施方式的润滑被膜形 成用组合物不含有重金属。

[0085] [含量]

[0086] 本实施方式的润滑被膜形成用组合物至少含有上述基油、干化剂和固 体润滑剂。 这些成分的含量优选相对于润滑被膜形成用组合物整体 (100%),基油在40~80质量%, 干化剂在5~20质量%,固体润滑剂在 10~40质量%的范围内。更优选相对于润滑被膜形 成用组合物整体 (100%),基油为40~65质量%,干化剂为5~10质量%,固体润滑剂为 10 ~25质量%。

[0087] [配合方法]

[0088] 本实施方式的润滑被膜形成用组合物通过将上述基油、干化剂、固体 润滑剂进行 简单地混合,良好地搅拌进行均匀化来获得。在该情况下,干 化剂(石蜡)优选以粉末化了

的状态进行供给。此外,该粉末的粒径优选比 后述的被膜化时的膜厚小。固体润滑剂的粒径也同样。

[0089] 此外,除了上述基油、干化剂、固体润滑剂以外,在将其它成分进行 混合时,只要根据该成分的性质使用公知的混合方法即可。

[0090] 为了提高所形成的润滑被膜的耐粘性,可以将均匀地混合了成分的润 滑被膜形成用组合物升温直至所使用的石蜡的熔点以上的温度将石蜡进行 液状化,使基油与该液状化了的石蜡混合之后进行冷却。该升温可以在涂 布之前在储存容器内进行,也可以在混合了的状态下涂布于螺纹接头,然 后利用加热器等将表面的涂布物升温使其相容后进行冷却。在该情况下,形成了石蜡以实质上均匀的浓度分布于被膜中的润滑皮膜。

[0091] 作为其它方法,本实施方式的润滑被膜形成用组合物还可以制成包含 作为干化剂的石蜡以外的其它成分的混合物和石蜡的2成分型组合物。在 该情况下,涂布石蜡以外的混合物来形成被膜。所形成的被膜有粘性。如 果在其上散布规定量的石蜡,加热至石蜡的熔点以上的温度来使石蜡混合 于被膜中,则越是被膜的上层石蜡浓度越高。即,获得了石蜡浓度在被膜 的厚度方向上变化的润滑皮膜,耐粘性进一步提高。

[0092] [钢管用螺纹接头]

[0093] 本实施方式的润滑被膜形成用组合物涂布于钢管用螺纹接头中的销1 和套筒2的至少一者的嵌合部表面。这里,钢管用螺纹接头的销1和套筒 2分别具有螺纹部3、4和无螺纹金属接触部5作为各自的嵌合部。

[0094] 关于钢管用螺纹接头,典型地以图1所示的状态被出库。即,在对两 端形成了具有雄螺纹部3的销1的油井管A的一方的销1,预先拧紧了内 面形成有具有雌螺纹部4的套筒2的接箍B的状态被出库。在该图中,为 了将附图简单化,无螺纹金属接触部被省略了。

[0095] 然而,钢管用螺纹接头的构成不仅限于图1所示的构成。也使用了在 油井管的一端的外表面形成了具有雄螺纹部3的销1,在另一端的内面形 成了具有雌螺纹部4的套筒2的整体方式的钢管用螺纹接头。对于该钢管 用螺纹接头,连结时不需要接箍B。此外,也能够的油井管A上形成套筒 2,在接箍B上形成销1。以下,以图1所示的形态的钢管用螺纹接头 为例 进行说明。

[0096] 图2为示意性示出图1的钢管用螺纹接头的拧紧部的截面的说明图。钢管用螺纹接头的嵌合部为雄螺纹部3和雌螺纹部4、以及无螺纹金属接 触部5。在本实施方式中,在销1与套筒2的至少一者的嵌合部(即,螺纹 部3或4与无螺纹金属接触部5)涂布润滑被膜形成用组合物,形成润滑脂 状半固体的润滑被膜。

[0097] 销1和套筒2具有彼此嵌合的形状,但如果细微地观察,则如图3所 示,特别是在销1的雄螺纹部3和套筒2的雌螺纹部4之间存在微小的间 隙6。此外,在无螺纹金属接触部5和螺纹部3之间也设置有稍大的间隙6。如果没有这样的间隙6,则实质上不能进行拧紧作业。通过在该间隙6积 存润滑成分,其由于拧紧中的压力而在周围浸出来,从而防止咬死,因此 该间隙6有助于润滑。由本实施方式的润滑被膜形成用组合物形成的润滑 被膜与复合润滑脂的被膜同样地为半固体,因此能够进行该浸出,赋予优 异的润滑性和气密性。

[0098] 此外,本实施方式的润滑被膜形成用组合物与复合润滑脂同样地防锈 性也优异,因此即使以图1所示的状态被出库后,也可以进行防护以使涂 布有润滑被膜形成用组合物的嵌合部不生锈。

[0099] [润滑被膜的厚度]

[0100] 由于伴随组装不良状况的钢管用螺纹接头的偏芯、倾斜、异物的混入等,因而在连结钢管用螺纹接头时,有时面压局部变得过大,伴随塑性变形。在钢管用螺纹接头形成润滑被膜的目的在于,即使在这样的苛刻的润滑条件下,也可防止咬死。因此,润滑性赋予成分向摩擦面的导入和维持变得不可缺少。

[0101] 因此,润滑皮膜形成用组合物需要涂布对于填埋图3所示的螺纹山间等嵌合部的微小间隙而言必要的量。如果涂布量少,则由于连结时产生的静水压,因而变得不能期待油剂在摩擦面浸出的作用、或润滑性赋予成分从其它间隙绕进的作用。因此润滑被膜的厚度优选为10 μ m以上。

[0102] 关于销1与套筒2的嵌合部,为了在钢管用螺纹接头的连结时彼此接触,在确保润滑性的含义下,润滑被膜只要仅对销1和套筒2的任一者的嵌合部进行处理就是充分的。然而,为了确保防锈性,需要在销1与套筒2两者的嵌合部形成润滑被膜。由于对于该防锈而言必要的最低膜厚也为10 μ m,因此优选在两者的嵌合部以10 μ m以上的厚度形成润滑被膜。然而,如图1所示,在出库时在油井管A的一端拧紧接箍B的情况下,对于进行了拧紧一侧的销1和套筒2,如果仅对其一方的构件的嵌合部形成润滑被膜,则销1与套筒2两者的嵌合部被润滑被膜被覆,也赋予防锈性。然而,对于相反侧的销1与套筒2(在图示例中左侧的销与右侧的套筒),在两者形成润滑被膜。

[0103] 由本实施方式的润滑被膜形成用组合物形成的润滑被膜的润滑性高,因此不需要将润滑被膜增厚至必要以上。如果变得过厚则不仅浪费材料,而且也违反了作为本实施方式的目的之一的防止环境污染。因此,被膜厚度的上限没有特别规定,但优选为大致200 μ m。润滑被膜的更优选的膜厚为30~150 μ m。然而,如以下所说明的那样,在要增大所涂布的嵌合部的表面粗糙度的情况下,优选润滑被膜的膜厚大于嵌合面的表面粗糙度 R_{max} 。有表面粗糙度的情况下的润滑被膜的膜厚取膜厚的最大部和最小部的中间值。

[0104] 为了使涂布变得容易,本实施方式的润滑被膜形成用组合物可以含有溶解基剂。在该情况下,组合物本身不是半固体,可以制成涂布性优异的液状。然而,如果将该组合物涂布于钢管用螺纹接头的嵌合部,则溶解基剂一般具有挥发性,因此溶解基剂从所形成的润滑被膜蒸发而被除去,成为半固体的润滑被膜。作为溶解基剂,可以使用一般的有机溶剂,但作为适合于在本实施方式中使用的溶解基剂的例子,可举出以矿油精为代表的石油系溶剂。

[0105] 作为涂布方法,只要根据本实施方式的润滑被膜形成用组合物的性状选择适当的方法即可。例如,如果润滑被膜形成用组合物含有溶解基剂,在室温下为液状,则可以采用喷涂、浸渍、刷涂等一般的涂布法。另一方面,在润滑被膜形成用组合物不含溶解基剂,在室温下为半固体的情况下,可以使用具备加热机构的涂布装置(例如,热熔涂布用的喷枪),在作为干化剂的石蜡熔融了的状态下进行涂布。在该情况下,为了形成均匀的膜厚的涂膜,优选从带有可以将预先预热了的润滑被膜形成用组合物保持于一定温度的保温装置的喷枪涂布于同样地预热了的嵌合部。

[0106] [嵌合部的表面粗糙度]

[0107] 通过本实施方式的润滑被膜形成用组合物进行了被膜处理的钢管用螺纹接头的、螺纹部3、4、无螺纹金属接触部5等的嵌合部中,通过切削加工来获得3~5 μ m的表面粗

糙度。如果通过适当的方法使该表面粗糙度变得更大,则润滑性进一步提高。这是因为,发生下述作用:通过封入表面粗糙度的微小的凹凸中的油剂,由于上述嵌合部的静水压作用而油剂在摩擦面浸出的作用;和润滑性赋予成分从其它间隙绕进的作用。该作用与赋予表面粗糙度的方法没有关系而取决于表面粗糙度来得到。对于润滑性的提高而言优选的表面粗糙度以 R_{max} 计为 $5\sim 40\mu m$ 。如果表面粗糙度以 R_{max} 计超过 $40\mu m$,则凹部的周围不能充分地密封,不产生静水压作用而得不到充分的润滑性。 R_{max} 的更优选的范围为 $10\sim 30\mu m$ 的范围。

[0108] <粗糙度赋予方法>

[0109] 表面粗糙度的赋予方法没有特别规定,可举出如下的方法。

[0110] (1) 砂或磨石的投射:可以通过投射的磨粒的大小来变更表面粗糙度。

[0111] (2) 利用酸进行的腐蚀:浸渍于硫酸、盐酸、硝酸、氢氟酸等强酸液的方法。

[0112] (3) 磷酸盐处理:磷酸锰、磷酸锌、磷酸铁锰、磷酸锌钙等的被膜处理(伴随所生成的结晶的生长而结晶表面的粗糙度增加)。

[0113] (4) 电镀:镀铜、镀锌(由于凸部优先被镀敷,因此虽然是少量但是表面也变得粗糙)。镀铜如上述那样,有时以提高钢管用螺纹接头的润滑性为目的而被施用。

[0114] (5) 干式冲击镀敷:将锌冲击物、锌-铁合金冲击物等对铁芯被覆有镀材的粒子利用离心力或空气压进行投射并镀敷的方法。

[0115] 这些粗糙度赋予处理易于对套筒2侧进行处理,但也可以对销1侧进行,可以对两者进行。此外,上述(3)~(5)的方法是形成表面粗糙度大的基底处理被膜的方法,因此在中断油膜时通过该被膜来防止金属间接触,因此在同时获得润滑性和防锈性的提高方面是优选的。特别是,磷酸锰被膜,其表面的粒子粗,油剂的保油性良好,因此更适合。

[0116] 根据油井管A的材质,也有时因为是高合金因此不能进行磷酸盐处理。在这样的情况下,也可以在实施上述(4)所示的镀锌之后,进行磷酸盐处理。在(3)~(5)的基底处理被膜的情况下,为了使油剂的保持性和基底被膜的密合性变得良好,优选基底处理被膜的厚度比由此赋予的表面粗糙度厚。因此,基底处理被膜的膜厚为 $5\sim 40\mu m$ 是适合的。

[0117] 实施例

[0118] 制成表1所示的实施例1~6和比较例1~9的润滑被膜形成用组合物。%如上述那样全部为质量%。在使用的成分中,石蜡为日本精蜡(株)制 Paraffin Wax 155,磺酸钙为 Chemtura社制 Calcinat (注册商标) C-400W, 矿脂蜡为日本精蜡(株)制 OX-1749。其它成分使用工业用的化学药品。

[0119] 比较例2的市售复合润滑脂为昭和シェル石油(株)制的 Type3,比较例3的市售生物降解性润滑脂为协同油脂(株)制 バイオテンプレ。

[0120] 实施例6和比较例9的矿物油为出光兴产(株)制的精制矿物油原料(粘度等级:VG32),石墨为伊藤黑铅工业(株)制的 AGB-5。

[0121] [表1]

[0122]

实施例	实施例 1	季戊四醇四油酸酯 60% 石蜡 20% 羟基硬脂酸 Ca 20%
	实施例 2	季戊四醇四油酸酯 70% 石蜡 15% 羟基硬脂酸 Li 15%
	实施例 3	季戊四醇四油酸酯 65% 石蜡 10% 羟基硬脂酸 Ca 12.5% 羟基硬脂酸 Li 12.5%
	实施例 4	三羟甲基丙烷椰油脂肪酸酯 40% 石蜡 20% 羟基硬脂酸 Li 40%
	实施例 5	三羟甲基丙烷三油酸酯 80% 石蜡 10% 羟基硬脂酸 Li 10%
	实施例 6	季戊四醇四油酸酯 59.5% 石蜡 8.5% 羟基硬脂酸 Li 17% 矿物油 8% 石墨 7%
比较例	比较例 1	碱性磷酸钙 60% 矿脂蜡 20% 硬脂酸 Ca 20%
	比较例 2	市售复合润滑脂
	比较例 3	市售生物降解性润滑脂
	比较例 4	三羟甲基丙烷三油酸酯 70% 石蜡 30%
	比较例 5	季戊四醇四油酸酯 70% 硬脂酸 Ca 30%
	比较例 6	石蜡 70% 羟基硬脂酸 Li 30%
	比较例 7	三羟甲基丙烷椰油脂肪酸酯 30% 石蜡 30% 硬脂酸 Ca 40%
	比较例 8	季戊四醇四油酸酯 85% 石蜡 5% 羟基硬脂酸 Li 10%
	比较例 9	季戊四醇四油酸酯 44% 石蜡 4% 羟基硬脂酸 Li 32% 矿物油 10% 石墨 10%

[0123] 关于这些润滑被膜形成用组合物,涂布在适合于各性能试验的基体的 表面而形成润滑被膜。涂布通过刷涂来进行。关于所形成的润滑被膜,通过接下来描述的方法研究生物降解性、润滑性、防锈性、耐粘性、对铜的 腐蚀性。试验结果归纳示于表2中。

[0124] [生物降解性]

[0125] 关于润滑被膜形成用组合物的生物降解性,从评价对海洋的环境影响 这样的目的考虑,作为生物降解性的评价方法,通过一般采用的 OECD301D Closed Bottle法(OECD301D密闭瓶法)进行评价。具体而言,关于组合物中的各成分,按照上述试验法来测定水中的经过28天后的生物降解性(BOD₂₈),求出加进了该成分的配合比例的组合物整体的BOD₂₈的值。将这样获得的组合物的BOD₂₈值小于20%的情况评价为×,将20%以上且小于60%的情况评价为△,将60%以上且小于80%的情况评价为○,将80%以上的情况评价为◎。合格是BOD₂₈值为60%以上的○和◎。

[0126] [润滑性]

[0127] 润滑性通过模拟了图4所示的钢管用螺纹接头的拧紧/松脱的摩擦试验来评价。试验中,首先,一边使表面涂布有试验的润滑被膜的圆锥形试验片(盘,Disk,相当于套筒)进行旋转,一边从上方按压圆筒试验片(Pin,销)。使荷重从1.0吨以0.1吨为间隔增大,通过未发生咬死的最大的荷重(以下,OK荷重)来评价润滑性。图4中,Lubricant意味着润滑被膜。

[0128] 该摩擦试验的试验条件如下。

[0129] 接触方式:圆筒(销)和圆锥(盘)的线接触;

[0130] 材质:新日铁住金(株)制SM95TS(螺纹接头用低合金碳钢);

[0131] 表面处理:仅盘表面磷酸锰处理;

[0132] 润滑被膜:通过在盘表面的磷酸锰被膜上通过刷涂涂布试验的润滑被膜形成用组合物而形成:被膜厚度为50μm;

[0133] 试验荷重:最大5吨;

[0134] 盘的旋转速度:20rpm。

[0135] 评价是,将OK荷重小于2.0吨的情况设为×,将2.0吨以上且小于3.0吨的情况设为△,将3.0吨以上且小于4.0吨的情况设为○,将4.0吨以上的情况设为◎。OK荷重为3.0吨以上的○和◎是合格的。

[0136] [防锈性]

[0137] 防锈性的评价是通过JIS Z2371中规定的盐水喷雾试验(防锈试验)来实施的。在与上述摩擦试验同一材质的钢板(50mm×100mm,厚度2mm)的未实施表面处理的研削后的表面上,以30μm厚度形成润滑被膜,作为试验片来使用。涂布通过刷涂来进行。盐水喷雾试验进行500小时,确认是否产生锈。评价是,将500小时试验后即使少量也产生了锈的情况设为×,将未产生锈的情况设为○。未产生锈的○是合格的。

[0138] [耐粘性]

[0139] 耐粘性的评价通过图5所示的异物附着性试验(粘性试验)来实施。在研削后的碳钢制试验片(50×50mm)的一面,通过刷涂来涂布试验的润滑被膜形成用组合物而形成润滑被膜。将该润滑被膜面朝下,在铺满粉末(4号硅砂)的器皿上静置30秒,由该静置前后的试验片的重量差来求出粉末的附着量。进一步,使试验片直立,朝向附着有粉末的润滑被膜从相距150mm的距离吹0.4MPa的鼓风10秒。由重量差求出该鼓风后所残存的粉末附着量。

[0140] 评价是,将鼓风后的粉末附着量为5g以上的情况设为×,将2.5g以上且小于5g的情况设为△,将1g以上且小于2.5g的情况设为○,将小于1g的情况设为◎。该量小于2.5g

的○和◎是合格的。

[0141] 另外,只要是在本试验中为合格的附着量小于2.5g,则确认到即使是 在成膜于实管的被膜中,也可以同样地通过一般的鼓风(静压10kPa,流量 2.0m³/min)除去附着的异物。

[0142] [对铜的腐蚀性]

[0143] 对铜的腐蚀性是在纯铜板上涂布试验的润滑被膜形成用组合物而形成 厚度50μm的润滑被膜,将该铜板在80℃的大气中暴露2小时,然后在常 温下放置4周。通过放置4周后的铜板的变色来评价对铜的腐蚀性。评价 是,将即使少量也有变色的情况设为×,将未确认到变色的情况设为○, 未确认到变色的○是合格的。

[0144] [表2]

[0145]

	摩擦试验	防锈试验	铜板腐蚀试验	粘性试验	生物降解性
实施例 1	○ 3.5 吨	○ 500 小时 无锈	○ 无变色	◎ 0.49 g	◎ 88.5%
实施例 2	○ 3.7 吨	○ 500 小时 无锈	○ 无变色	◎ 0.95 g	◎ 92.2%
实施例 3	◎ 4.2 吨	○ 500 小时 无锈	○ 无变色	◎ 0.59 g	◎ 89.3%
实施例 4	○ 3.0 吨	○ 500 小时 无锈	○ 无变色	◎ 0.39 g	◎ 72.0%
实施例 5	◎ 4.2 吨	○ 500 小时 无锈	○ 无变色	○ 2.19 g	◎ 82.0%
实施例 6	○ 3.9 吨	○ 500 小时 无锈	○ 无变色	○ 1.45 g	○ 65.3%
比较例 1	◎ 4.5 吨	○ 500 小时 无锈	○ 无变色	◎ 0.74 g	△ 30.4%
比较例 2	◎ 4.5 吨	○ 500 小时 无锈	○ 无变色	× 8.35 g	× 含有 Pb 等
比较例 3	△ 2.9 吨	× 在 100 小时生锈	× 有变色	× 9.21 g	◎ 超过 95%
比较例 4	△ 2.5 吨	○ 500 小时 无锈	○ 无变色	○ 1.20 g	◎ 93.3%
比较例 5	○ 3.5 吨	○ 500 小时 无锈	○ 无变色	× 5.35 g	○ 70.4%
比较例 6	× 1.3 吨	× 在 250 小时生锈	○ 无变色	◎ 0.33 g	○ 78.4%
比较例 7	△ 2.8 吨	× 在 400 小时生锈	○ 无变色	◎ 0.82 g	○ 75.7%
比较例 8	◎ 4.1 吨	○ 500 小时无锈	○ 无变色	× 5.91 g	○ 76.8%
比较例 9	◎ 4.1 吨	× 在 350 小时生锈	○ 无变色	◎ 0.92 g	△ 58.8%

[0146] 由表2可知,由本实施方式涉及的润滑被膜形成用组合物形成的润滑 被膜显示在

生物降解性、润滑性、防锈性、耐粘性、对铜的腐蚀性的全部 试验项目中都为合格的性能。

[0147] 另一方面,比较例中,显示出在任一试验项目中不充分的结果。

[0148] 产业可利用性

[0149] 根据本发明,可以提供润滑性、防锈性、生物降解性、耐粘性、以及 对铜的腐蚀性优异的润滑被膜形成用组合物以及具有润滑被膜形成用组合 物的钢管用螺纹接头。

[0150] 符号的说明

[0151] 1 销

[0152] 2 套筒

[0153] 3 雄螺纹

[0154] 4 雌螺纹

[0155] 5 无螺纹金属接触部

[0156] 6 螺纹山间等接触部的微小间隙

[0157] A 油井管

[0158] B 接箍。

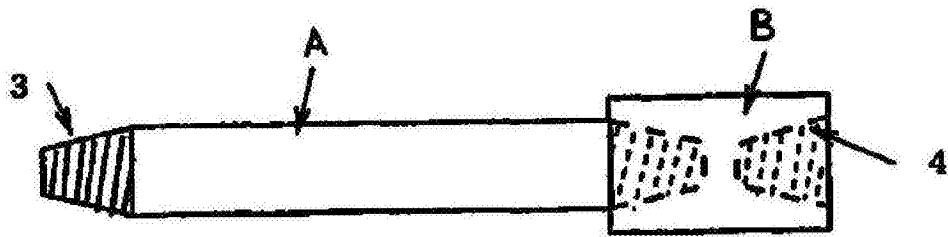


图1

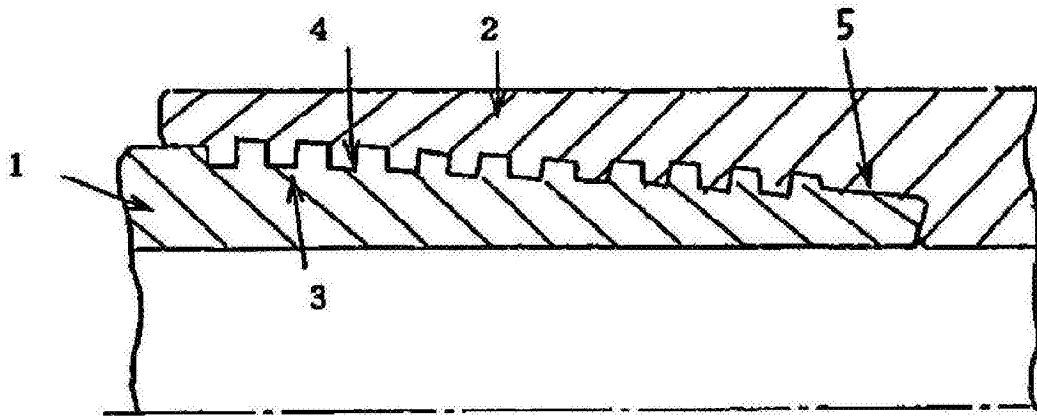


图2

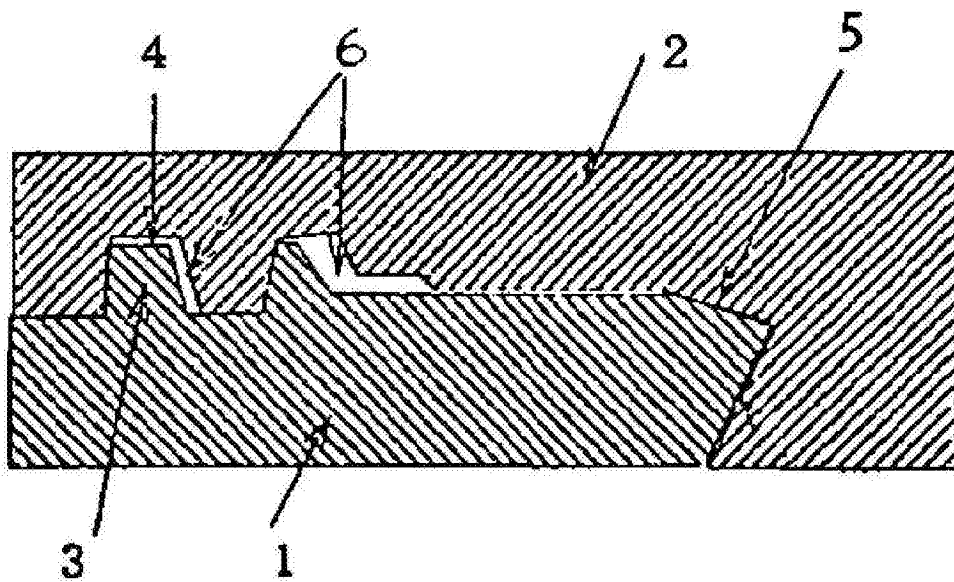


图3

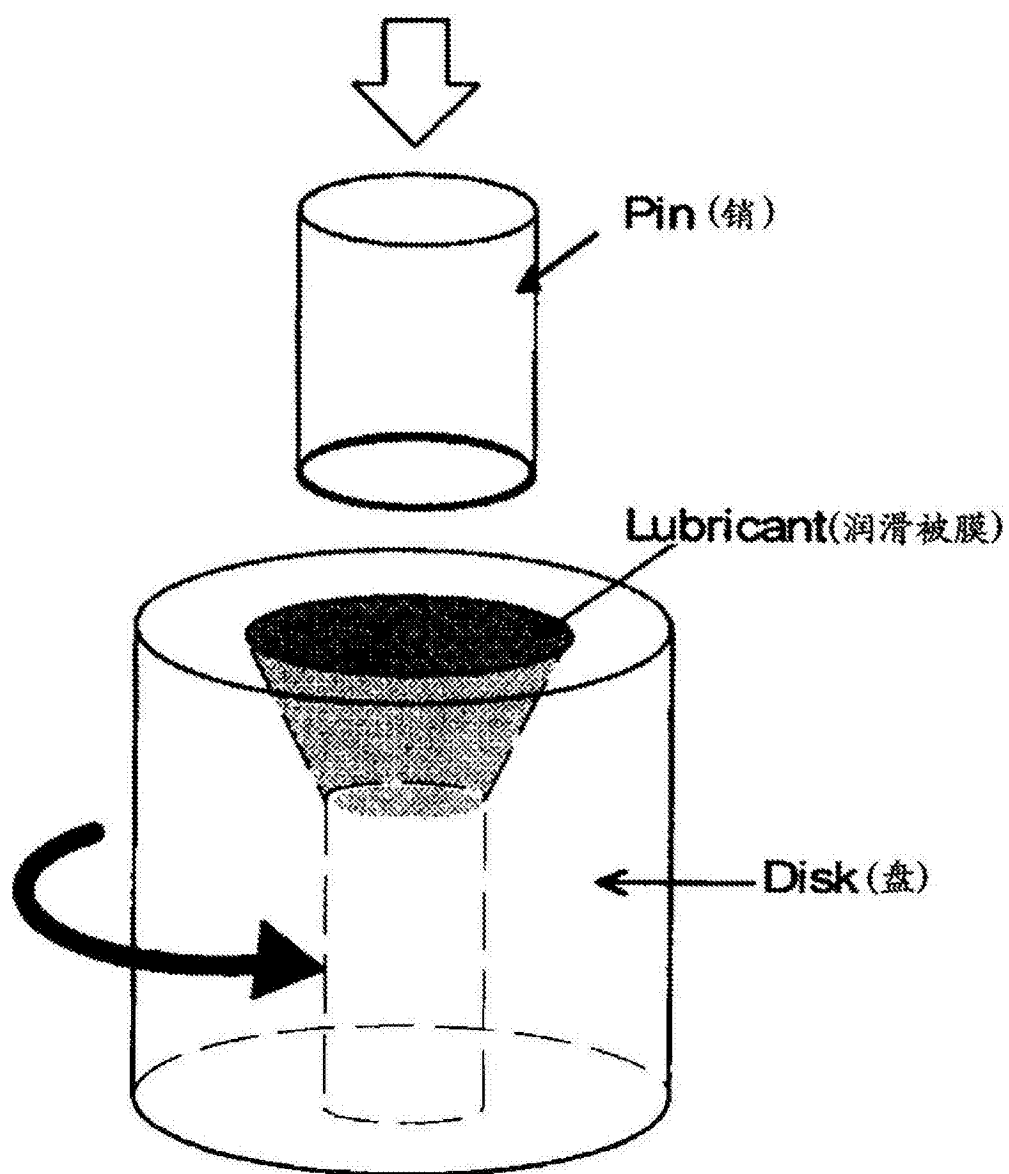


图4

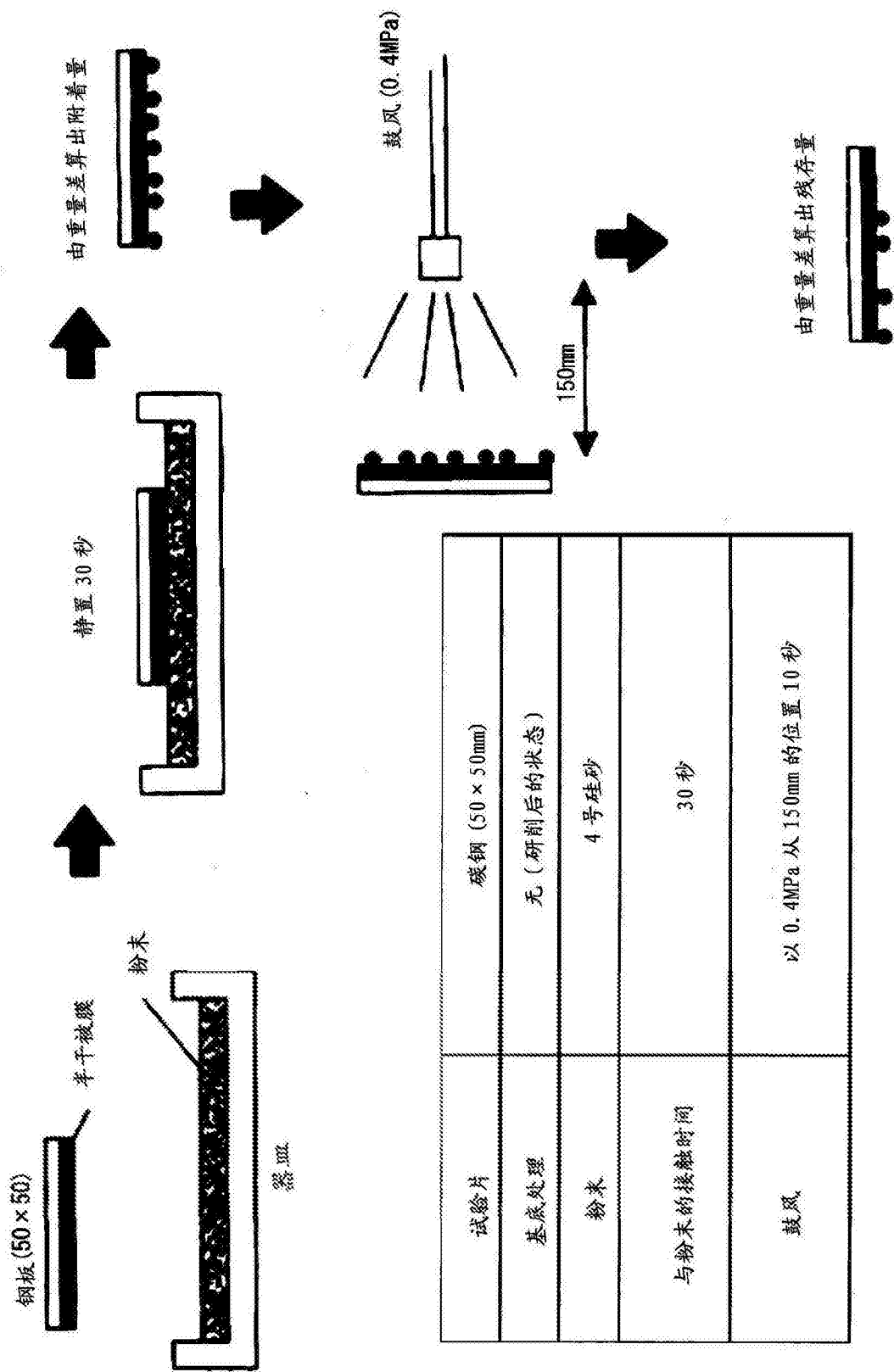


图5