

ポリエチレン被覆鋼管の高温耐久性

Durability of Polyethylene Coated Steel Pipe at Elevated Temperature

宮 嶋 義 洋^{*(1)} 仮 屋 園 義 久^{*(2)} 船 津 真 一^{*(2)} 石 田 雅 己^{*(3)}
 Yoshihiro MIYAJIMA Yoshihisa KARIYAZONO Shin'ichi FUNATSU Masami ISHIDA

遠 藤 英 一^{*(4)}
 Eichi ENDOH

抄 録

80°Cで操業するパイプラインに適用できる優れたポリエチレン被覆鋼管を開発した。様々な防食性試験、実埋設試験等で次の結果を得た。1)新開発のポリエチレン被覆は80°Cの高温でも優れた機械的特性、物理的特性、化学的特性及び接着特性を持っている。2)この被覆には優れた酸化防止剤を配合しているため、数種の劣化促進試験による寿命評価において、80°Cの連続使用で長期耐久性を示した。3)この被覆には、高温接着力の大きい接着剤とガラス転移温度の高いエポキシプライマーを採用した。そのため、高温で鋼管に対する大きな接着力を持ち、且つ長期の耐水接着性を発現した。4)この被覆鋼管は100°Cの促進試験温度で約3年間実埋設試験した結果でも、優れた防食性を示した。

Abstract

Polyethylene coated steel pipe usable for pipelines operating at an elevated temperature of 80°C has been developed. For this development, various tests, such as accelerated corrosion resistance test and underground piping test, were conducted, the results of which are as follows. (1) The newly developed polyethylene coating exhibits excellent corrosion preventive properties (mechanical, physical, chemical and adhesion properties) at an elevated temperature of 80°C. (2) According to the results of several deterioration acceleration tests, the newly developed polyethylene coating has excellent resistance to thermal oxidation at 80°C owing to the use of special antioxidant stabilizers. (3) Because of the use of an adhesive with excellent high-temperature adhesion and a primer with high glass-transition temperature, the newly developed polyethylene coating exhibits excellent adhesion to steel at high temperature and maintains water-proof adhesion strength for a long time. (4) The newly developed polyethylene coated steel pipe exhibited excellent corrosion resistance in an underground piping test which was conducted at an accelerating test temperature of 100°C for almost 3 years.

1. 緒 言

近年のパイプライン操業温度は、油井の深々度化による高温化、重質油化、あるいは輸送効率の向上等々の観点から、上昇傾向にある。又、地球環境保全の観点から、欧州を中心に集中地域冷暖房システムが進みつつあり、配管の操業温度も上昇傾向にある¹⁾。従来からポリエチレン被覆は一般のパイプラインの重防食被覆として、欧州、及び日本を中心に長い間使用され、その信頼性は非常に高い。新日本製鐵もポリエチレン被覆鋼管を開発し²⁾、HI-PLの商品名で製造、販売し需要家から高い評価を得ている。最近まで粉体エポキシ被覆が主流であった北米でも、これらポリエチレン被覆が注目されている³⁾。しかし、パイプラインや地域冷暖房の配管の操業温度の上昇に伴って、高温で耐久性のある重防食被覆の開発が望まれていた。

そこで、筆者らは、高温操業するパイプラインと地域冷暖房配管

の主要な部分の操業温度を考慮し、被覆の使用温度を80°Cに設定した。そしてこれまで実績と信頼があり、且つ現有設備で押出被覆法による連続生産が可能なポリエチレン被覆の80°Cでの耐久性を向上させた⁴⁾。この開発は、次に示す被覆への基本的な要求に従って行った。

まず、配管施工時の被覆に必要な耐押込性、耐衝撃性などの機械的特性である。次に被覆の防食性に重要な耐吸水性、耐透水性及び耐絶縁抵抗性等などの物理的特性がある。さらに高温操業時に被覆が受ける酸化劣化に対する耐性(耐酸化劣化性)などの化学的特性が重要である。又、被覆の耐酸化劣化性の評価には各種促進試験法が提案されており、その評価法も重要であるので、幾つかの促進試験法による評価を行った。これらの機械的特性、物理的特性、化学的特性を満足するために、特殊な酸化防止剤を配合した新しいポリエチレン被覆材料を開発した。さらに、新ポリエチレン被覆材料を

*⁽¹⁾ 君津製鐵所 鋼管部 掛長

*⁽²⁾ 技術開発本部 君津技術研究部 主任研究員

*⁽³⁾ 君津製鐵所 鋼管部 室長

*⁽⁴⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主任研究員

鋼管外面に強固、且つ長期間安定に接着するためには接着特性が重要である。高温での接着特性を満足するために、高温接着力の優れた接着剤と、高温の耐水接着性を発現するプライマーを開発した。著者らは、開発した新ポリエチレン被覆鋼管の高温操業での耐久性を調査するために、約3年間の実埋設配管試験を行った。

2. 実験

2.1 供試材

ポリエチレン樹脂としては、特殊酸化防止剤を配合した中密度ポリエチレン(MI=0.13, ρ=0.943)を用いた。各種試験では、このポリエチレンのプレス成形で作製したフリーフィルム(厚み0.5mm)と、鋼管(外径216mm, 板厚5.8mm, 長さ5.5m)の外面にプライマー、接着剤を被覆し、更にその外表面にこのポリエチレン(膜厚3mm)を押し出被覆して製作した被覆鋼管を用いた。ポリエチレン被覆鋼管の被覆構成を図1に示す。

2.2 実験方法

2.2.1 機械的特性

ポリエチレン被覆の機械的特性を押し込試験、衝撃試験で調べた。供試材と実験方法を表1に示した。押し込試験は40~80°C, 衝撃試験は-45~80°Cの試験温度範囲でそれぞれ行った。

2.2.2 物理的特性

ポリエチレン被覆の物理的特性を吸水試験、透水試験、絶縁抵抗試験で調べた。供試材及び実験方法を表2に示した。又、比較材料として粉体エポキシのフリーフィルム(厚み0.4mm)とその塗装鋼板を用いた。

2.2.3 化学的特性

この特性としてポリエチレンの耐酸化劣化性を調べた。供試材と実験方法を表3に示した。供試材への酸化防止剤の添加量に応じて次のように記した。標準量の酸化防止剤の添加を1.0配合とし、標準添加量に対して0.3に減じた場合を0.3配合, 0.1に減じた場合を0.1

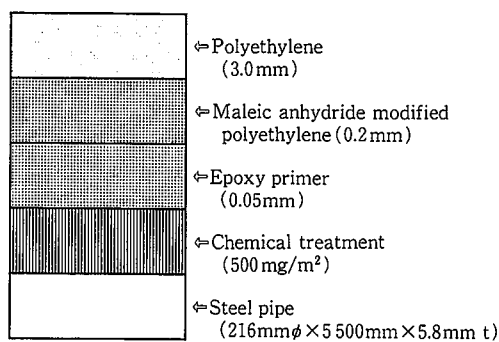


図1 ポリエチレン被覆鋼管の被覆構成

表1 機械的性質の実験方法と供試材

Properties	Standard	Specimen
Indentation	DIN 30670	Cut specimen form coated pipe Size : 50mm×50mm×5.8mm Coating thickness : Polyethylene : 3mm
		Cut specimen form coated pipe Size : 100mm×300mm×5.8mm Coating thickness : Polyethylene : 3mm
Impact strength	ASTM G14	Cut specimen form coated pipe Size : 100mm×300mm×5.8mm Coating thickness : Polyethylene : 3mm

表2 物理的性質の実験方法と供試材

Properties	Method and device
Water absorption	Measurement of weight differences before and after hot water immersion at 80°C
Water vapor transmission rate	Measurement of H ₂ O vapor transmitted from an atmosphere of 100% relative humidity to one of 10% relative humidity through the film at 40°C and 80°C Device : Vapor transmission tester(Type L-80) manufactured by Lyssy Co. Ltd
Electric resistance	Measurement according to DIN 30670 after 100days storage in 0.1M NaCl

Specimen : Free film Size : 100mm×100mm
Thickness : Polyethylene : 0.5mm
Fusion bonded epoxy : 0.4mm(as reference)

表3 化学的性質の実験方法と供試材

Methods	Measurement	Temperature
(1) OIT TEST	Oxydation induction time	200~240°C
(2) OVEN TEST I	Half - value period of elongation of polyethylene after test	120~160°C
(3) OVEN TEST II	Time when free film had crack by bending it with fingers after test	100~120°C

Specimens :
(1) Free film size of polyethylene : 100mm×50mm×2mm
(2) Antioxidant stabilizers contents : 0.1~1.0times (standard contents)
(3) Melting point of polyethylene : 120°C

配合, 酸化防止剤の無添加を無配合とした。耐酸化劣化性の評価は次の3種類の劣化促進法で比較検討した。それは酸化誘導期法(OIT TEST), オープン法I(OVEN TEST I), オープン法II(OVEN TEST II)である。各劣化促進試験では、異なる3点の試験温度で測定した劣化時間をアレニウスプロットをして80°Cに外挿し、寿命を求めた。

2.2.4 接着特性

この特性をピール試験と温水浸漬試験で調べた。供試材及び実験方法を表4に示した。一次接着力は、ピール試験(90°剥離, 温度: 常温~80°C, 剥離速度:10mm/min)で測定した。温水浸漬試験は95°Cの温水に8000時間浸漬した後、ピール試験して行った。

2.2.5 実埋設配管試験

ポリエチレン被覆鋼管を用い、実埋設配管試験を行った。試験条件を図2に示した。埋設深さは地表から1.5mの深さで、ポリエチレン被覆鋼管内には100°Cの熱煤油を循環した。埋設3年後、被覆鋼管の一部を取り出し、ポリエチレン被覆の機械的特性、物理的特性を調べ、埋設試験前と比較した。

3. 結果及び考察

3.1 機械的特性

各試験温度で測定したポリエチレン被覆の押し込深さを基に、押し込比率を(1)式により求めた。

表4 接着特性の実験方法と供試材

Property	Method
Adhesion strength	Measurement of peel strength of coating before and after hot water immersion at 95°C

Specimen : Cut specimen from coated pipe
Size : 75mm×150mm×5.8mm
Coating thickness : Polyethylene : 3mm

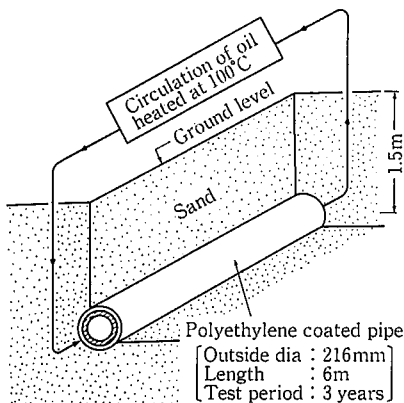


図 2 100°Cでのポリエチレン被覆鋼管の実埋設配管試験の概要

押込比率 (%) = (押込深さ / 被覆膜厚) × 100 ……(1)

尚、試験に供したポリエチレン被覆の膜厚は、3 mmである。(1)式で求めたポリエチレン被覆の押込比率を図3に示した。押込比率は、温度が高くなるとともに大きくなるが、80°Cでも全体の膜厚の約6%と非常に小さく防食性にはほとんど影響しないレベルである。ポリエチレン被覆の衝撃試験結果を図4に示した。衝撃強度は温度が高くなるに伴い小さくなるが、80°Cでも約10Jと大きな衝撃強度を有する。いずれの試験温度でも被覆層に割れの発生はない。これらの結果から、今回開発したポリエチレン被覆鋼管は、高温埋設環境下での砂や小石による被覆層の疵付がほとんどなく、施工時のハンドリングでの衝撃にも強く、優れた機械的特性を有する。

3.2 物理的特性

ポリエチレン被覆の80°Cの吸水率と透水率の測定結果を粉体エポ

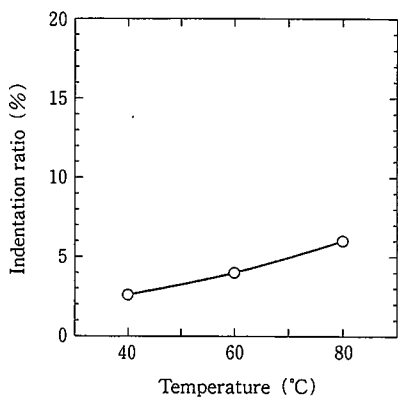


図 3 被覆の押込比率と温度との関係

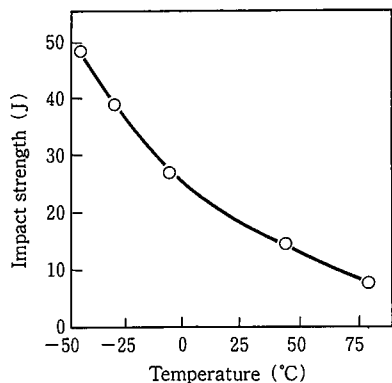


図 4 衝撃強度と温度との関係

キシ塗膜と比較して、表5に示した。ポリエチレン被覆の吸水率、透水率は、試験温度に係わらず粉体エポキシ塗膜に比べ非常に小さく、安定している。ポリエチレン被覆と粉体エポキシ塗膜の絶縁抵抗の測定結果を表6に示した。ポリエチレン被覆の絶縁抵抗は、粉体エポキシ塗膜に比べ非常に大きい。これらの結果から、ポリエチレン被覆は、粉体エポキシ塗膜に比べ高温操業条件下でも湿潤環境での防食性に優れ、優れた物理的特性を有している⁹⁾。

3.3 化学的特性

3種類の劣化促進試験によるポリエチレンの耐熱酸化劣化性の試験結果を図5に一括して示した。各劣化促進試験で得られたポリエチレン被覆の80°Cの推定寿命は著しく異なる。すなわち、ポリエチレンの融点(120°C)以下で試験したOVEN TEST IIによる外挿で得られた80°Cの推定寿命は、ポリエチレン被覆の融点以上で試験したOIT TESTやOVEN TEST Iの外挿で得られたそれらに比べて非常に短い。しかし、このOVEN TEST IIでも、今回開発したポリエチレン被覆では、80°Cの推定寿命は40年以上あり、耐酸化劣化性は十分である⁹⁾。

ここで、各劣化促進試験で得られた80°Cの推定寿命が異なる理由について考察した。図6に示すように、劣化促進試験の中でOIT TESTとOVEN TEST Iでは各々200~240°Cと120~160°Cの温度範囲でポリエチレンを劣化促進し、いずれもポリエチレンの融点以

表 5 被覆の吸水率と透水率

Properties	Polyethylene	Fusion bonded epoxy*
Water absorption [%] after hot water immersion at 80°C	0.003	0.83
Water vapor transmission rate [g/m ² ·24hrs]	40°C	1.8
	80°C	4.4

* as reference

表 6 被覆の絶縁抵抗

Coating	Electric resistance [Ω · m ²]
Polyethylene	1.0 × 10 ¹¹
Fusion bonded epoxy	7.2 × 10 ⁸ *

* as reference

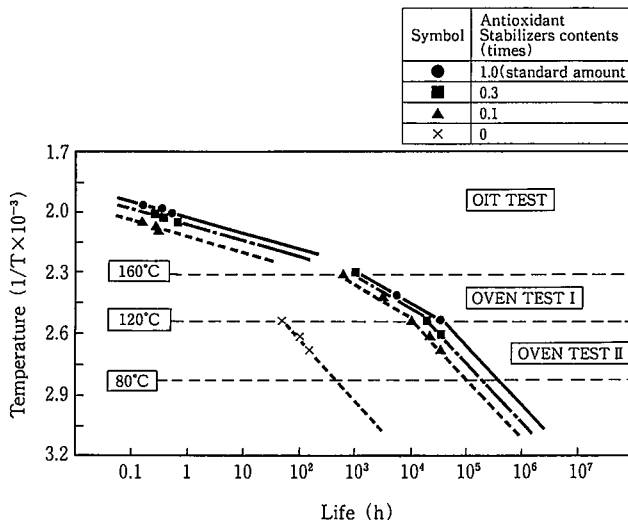


図 5 ポリエチレン寿命予測のための種々な促進試験のアレニウスプロット

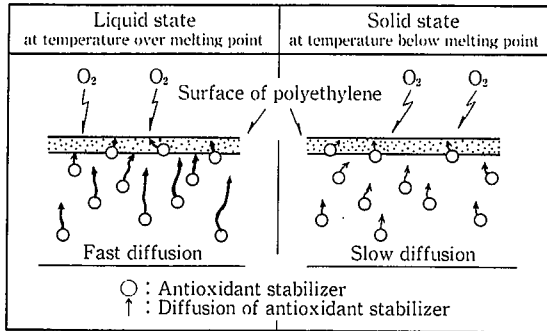


図6 ポリエチレン被覆における酸化防止剤の挙動の仮説

上で試験する。この状態ではポリエチレン層は熔融あるいは半熔融状態であるので、酸化防止剤が層内を移動し易く、素早く表面の酸化開始点(ラジカル)に移動しこれをトラップすることができ、表面の酸化劣化の進行を素早く抑制できる。そのため、酸化劣化の活性化エネルギーが大きくなり、アレニウスプロットの傾きが小さくなると考えられる。これに対して、OVEN TEST IIでは試験温度が100~120°Cの範囲で、ポリエチレンの融点以下で劣化促進する。この状態でポリエチレンは固体状態であるため、熔融状態の場合に比較して、酸化防止剤は層内を容易に移動できず、表面の酸化劣化の抑制効果を低下させる。そのため、酸化劣化の活性化エネルギーが小さくなり、アレニウスプロットの傾きが大きくなると考えられる。実際の被覆鋼管の作業温度は80°Cで、ポリエチレン層は固体状態であるから、寿命予測の促進試験法としてOVEN TEST IIが望ましいと考えられる。

3.4 接着特性

ポリエチレン被覆のピール強度と試験温度の関係を図7に示した。開発した接着剤ではピール強度は測定温度が高くなるに伴い小さくなるが、80°Cでも約50N/cmと十分大きい。ポリエチレン被覆の温水浸漬時間とピール強度の関係を図8に示した。ガラス転移温度を高めたエポキシプライマーの採用により、8000時間浸漬後でもポリエチレン被覆のピール強度は約250N/cmである。又、経時による低下もほとんど見られず安定している。

作業温度が80°Cであり、プライマーのガラス転移温度が80°C近傍で浸漬試験中にプライマー自身の架橋構造がガラス状態になるので、劣化が進み、耐水接着性が低下する。著者らは接着性を損なわない範囲で、エポキシプライマーのガラス転移温度を高めるために、従

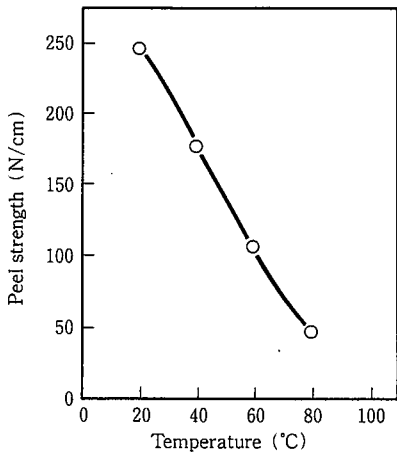


図7 ピール強度と温度との関係

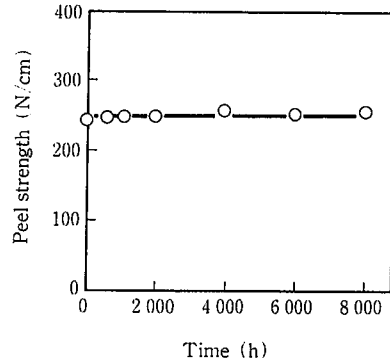


図8 ポリエチレン被覆の95°C温水浸漬後のピール強度

来のエポキシプライマーに多官能エポキシ樹脂、特殊硬化剤(硬化剤B)を添加した。その結果、図9と図10に示したように、温水浸漬後でも安定且つ大きいピール強度を発現する。これら構成成分を有するエポキシプライマーは、ガラス転移温度が高いばかりでなく、分子構造的に三次元的に緻密な架橋構造ができ易く、鋼管との接着性もより大きくなる。

3.5 実埋設配管試験

ポリエチレン被覆鋼管を実埋設配管試験で促進試験(温度:100°C, 期間:3年)し、機械的特性と物理的特性を測定した結果の一部を表7に示した。ポリエチレン被覆の伸び率、メルトインデックスと密度は、初期値に比べわずかに変化している。しかし、ポリエチレン被覆鋼管の押込深さや絶縁抵抗はほとんど変化しておらず、優れた防食性を維持している。これらの結果から、ポリエチレン被覆は、高温作業でも優れた防食性能を長期間にわたり、維持できることが分かる。

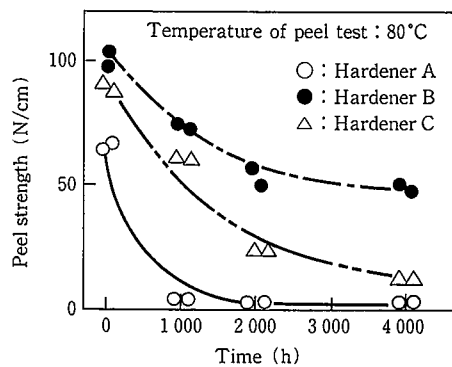


図9 ポリエチレン被覆の95°C温水浸漬後のピール強度

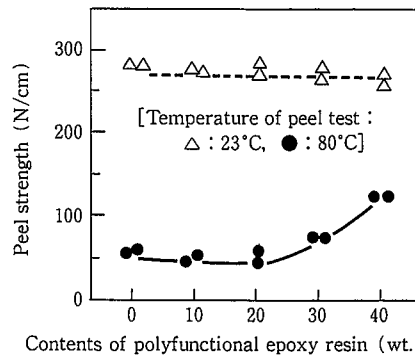


図10 ポリエチレン被覆の95°C 2000時間温水浸漬後のピール強度に及ぼす多官能エポキシ樹脂の影響

表 7 促進温度100°Cにおける実埋設配管試験の結果

Item	Test method	Unit	Initial	After 3 years
Elongation	ASTM D638	%	800	550
Melt index	ASTM D1238	g/10min	0.18	0.23
Density	ASTM D1505	g/cm ³	0.9443	0.9480
Penetration(80°C)	DIN 30670	mm	0.18	0.17
Electric resistance	DIN 30670	Ω・m ²	9.0×10 ¹¹	5.1×10 ¹¹

4. 結 論

新しく開発したポリエチレン被覆鋼管は、高温でも機械的特性、物理的特性、化学的特性、接着特性に優れている。80°Cの高温操業のパイプラインや地域冷暖房配管の重防食被覆鋼管に適用しても優

れた防食性を発揮する。

参照文献

- 1) Raske,D.T., et al.: Energy Conservation-Buildings and Community Systems(UC-95d). ANL-88-6, 1, (1988)
- 2) Tanaka,M., et al.: Proceeding of National Association of Corrosion Engineers Annual Conference. NACE, 260, 10(1979)
- 3) Alexander,M.: Material Performance. 31(6), 44(1992)
- 4) 宮嶋義洋 ほか: 材料とプロセス. 3, 1546 (1990)
- 5) Miyajima,Y. et al.: Proceeding of 10th International Conference on Pipe Protection. Mechanical Engineering Publications Limited(London), 183(1993)
- 6) Katoh,H. et al.: Proceeding of the International Symposium of Structural Technique of Pipeline Engineering. Internatinal Academic Publishers, 343(1992)
- 7) 宮嶋義洋 ほか: 材料とプロセス. 6, 1547 (1993)