

3 層ポリプロピレン被覆鋼管の高温耐久性

Durability of Three Layer Polypropylene Coated Steel Pipe at Elevated Temperatures

船 津 真 一⁽¹⁾ 坂屋園 義 久⁽¹⁾ 宮 嶋 義 洋⁽²⁾ 石 田 雅 己⁽³⁾
Shin-ichi Yoshihisa Yoshihiro Masami ISHIDA
FUNATSU KARIYAZONO MIYAJIMA
 遠 藤 英 一⁽⁴⁾
Eichi ENDOH

抄 録

高温で操業されるパイプラインに対して新たに開発したポリプロピレン被覆の防食性を調査し、次の結果を得た。1) ポリプロピレン被覆はポリエチレン被覆と比較して100℃でも優れた耐押込性、大きな衝撃強度及びピール強度を有する。2) 特殊酸化防止剤を配合したポリプロピレン被覆は優れた耐酸化劣化性を有し、100℃で約25年の推定寿命を示す。3) 優れた耐酸化劣化性を有するポリプロピレン被覆は、たとえ鋼管上の被覆がポリエチレン被覆と比較して大きな残留内部応力を持っていても23～100℃の温度範囲で被覆欠陥からの残留内部応力割れを防ぐことができる。従って、新しく開発したポリプロピレン被覆鋼管は100℃で優れた耐久性を有すると考えられる。

Abstract

The authors investigated corrosion resistance of polypropylene coating newly developed for pipelines operating at elevated temperatures and obtained the following results. 1) The polypropylene coating has an excellent indentation resistance, a larger impact strength and peel strength compared with the polyethylene coating even at 100°C. 2) The polypropylene coating with special antioxidants has an excellent resistance to thermal oxidation, and the life time of about 25 years at 100°C is estimated. 3) The polypropylene coating with the excellent resistance to thermal oxidation has a property to prevent residual internal stress cracking due to defects in the coating in the temperature range from 23°C to 100°C, even though the coating on steel pipe has a larger residual stress compared with the polyethylene coating. It is considered from the results mentioned that the newly developed polypropylene coated steel pipe has an excellent durability at 100°C.

1. 緒 言

近年、パイプラインの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に伴い上昇傾向にある。また、地球環境の保護という観点から欧州を中心に地域冷暖房システムの据え付けが進みつつあり、配管の操業温度も上昇傾向にある¹⁾。一般的なパイプラインの重防食被覆としては欧州や日本で長い間ポリエチレン被覆が使用され、非常に高い信頼性を得ている。しかし、パイプラインや地域冷暖房システム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求められてきた。

すでに、筆者らは実績と信頼があり、既存の押出被覆設備で鋼管への連続被覆が可能なポリエチレン被覆の80℃での耐久性を向上させた^{2,3)}。そこで、80℃を超える高温で操業されるパイプラインに対して新たにポリプロピレン被覆を開発し、その防食性を調査した^{4,5)}。この開

発は次に示す被覆性能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機械的特性は耐押込性と耐衝撃性である。次に、ポリプロピレン被覆材料が鋼管外面へ強固かつ長期間安定に接着するためには接着強度が重要な特性である。また、新井ら⁶⁾、Guidetti, G.P.ら⁷⁾あるいはConnelly, G.ら⁸⁾は3層ポリプロピレン被覆とその耐久性について報告している。しかしながら、被覆から埋設土壌への酸化防止剤の拡散や被覆に存在する欠陥からの残留内部応力割れに関する検討はない。最も重要な化学的特性は高温での砂や大気中における被覆の耐酸化劣化性である。これらの機械的特性や化学的特性の要求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プロピレン被覆材料を開発した。更に、高温で被覆に存在する欠陥からの残留内部応力割れ発生を防ぐためにはポリプロピレン被覆の材料強度と残留内部応力の大小が非常に重要となる。

⁽¹⁾ 技術開発本部 君津技術研究部 主任研究員

⁽²⁾ 君津製鐵所 鋼管部 掛長

⁽³⁾ エンジニアリング事業本部 鉄構海洋事業部 技術開発部

部長代理

⁽⁴⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主任研究員

2. 実験

2.1 供試材

ポリプロピレン被覆材料としては特殊酸化防止剤⁹⁾を配合したポリプロピレン(MI=0.90, $\rho=0.896$)を用いた。また、比較材料として高密度ポリエチレン(MI=0.23, $\rho=0.945$)を用いた。試験片としては3層ポリプロピレン被覆鋼管及び3層高密度ポリエチレン被覆鋼管を用いた。鋼管(外径216mm, 板厚5.8mm, 長さ5 500mm)に無溶剤型エポキシプライマー及び接着剤を被覆し, その上へ押出被覆法でポリプロピレンあるいは高密度ポリエチレン(膜厚3mm)を被覆した。ポリプロピレン被覆鋼管及び高密度ポリエチレン被覆鋼管の被覆構成を図1に示す。

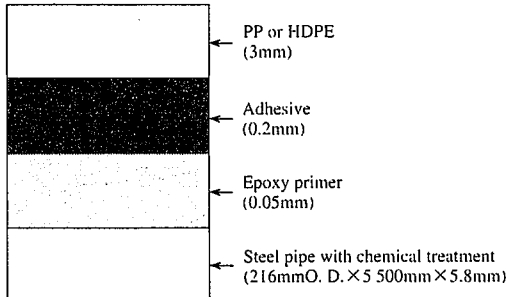


図1 ポリプロピレン被覆鋼管及び高密度ポリエチレン被覆鋼管の被覆構成

2.2 実験方法

2.2.1 機械的特性

被覆の機械的特性を押込試験と衝撃試験で調べた。実験方法と試験片を表1に示す。ポリプロピレン被覆の押込試験は40～100℃, 衝撃試験は-30～100℃の温度範囲, また, 高密度ポリエチレン被覆の押込試験は40～80℃, 衝撃試験は-45～80℃の温度範囲でそれぞれ行った。

表1 機械的特性の実験方法と試験片

Properties	Standard	Specimens
Indentation	DIN 30670	Cut specimen from coated pipe Size: 50mm×50mm×5.8mm Coating thickness: 3mm
Impact strength	ASTM G14	Cut specimen from coated pipe Size: 216mm O.D.×100mm×5.8mm Coating thickness: 3mm

2.2.2 接着強度

被覆の接着強度をピール試験で測定した。実験方法と試験片を表2に示す。ポリプロピレン被覆のピール試験は20～100℃, 高密度ポリエチレン被覆のピール試験は20～80℃の温度範囲でそれぞれ行った。

表2 接着強度の実験方法と試験片

Property	Standard	Specimen
Peel strength	DIN 30670	Cut specimen from coated pipe Size: 75mm×150mm×5.8mm Coating thickness: 3mm

2.2.3 化学的特性

ポリプロピレン被覆の耐酸化劣化性を促進オープン試験で評価した。実験方法と試験片を表3に示す。標準量の酸化防止剤を添加した被覆の劣化時間は120～160℃, 比較材料として標準量の1%の酸化防止剤を添加したフリーフィルムの劣化時間は100～160℃の温度範囲でそれぞれ測定した。これらをアレニウス・プロットして外挿しポリプロピレン被覆の寿命を推定した。

また, フリーフィルムから砂への酸化防止剤の拡散の基本的な現象を観察するために高密度ポリエチレンフリーフィルムの熱砂浸漬試験を120℃で行った。高密度ポリエチレンフリーフィルムの残存酸化防止剤は主にシクロヘキサンで抽出し, その量は標準的にゲル浸透クロマトグラフィーで測定した。

表3 化学的特性の実験方法と試験片

Property	Methods	Specimens
Brittleness time	Measurement of time when coating cracked after accelerated oven test	Cut specimen from coated pipe Size: 216mm O.D.×30mm×5.8mm Coating thickness: 3mm
	Measurement of time when free film cracked by bending after accelerated oven test	Cut specimen from free film Size: 35mm×65mm×2.5mm

2.2.4 残留内部応力

欠陥により割れるかどうかを評価するためにポリプロピレン被覆の材料強度と残留内部応力を測定した。実験方法と試験片を表4に示す。残留内部応力は23～100℃の温度範囲で測定した材料の引張弾性率と被覆の収縮歪みを用いて計算し, 様々な欠陥を持つ被覆材

表4 残留内部応力割れを評価するための実験方法と試験片

Properties	Methods	Specimens
Tensile strength	ASTM D638	Cut specimen from free film Type: IV
Modulus of tensile elasticity	ASTM D638	Film thickness: 2mm
Shrinkage strain	Measurement of shrinking percentage along circumferential direction when it was constant after cutting the coating in a longitudinal direction	Cut specimen from coated pipe Size: 216mm O.D.×20mm×5.8mm Coating thickness: 3mm

料の引張破断強度と各々の温度で比較した。

3. 結果及び考察

3.1 機械的特性

ポリプロピレン被覆の押込試験結果をポリエチレン被覆と比較して図2に示す。両材料の押込深さは温度が高くなるとともに大きくなる。しかし、ポリエチレン被覆の押込深さは80℃でもわずか0.18mmであり、非常に小さく防食性には影響しない。また、ポリプロピレン被覆の押込深さは100℃でさえもわずか0.16mmである。従って、ポリプロピレン被覆は80℃を超える高温で優れた耐押込性を有する。

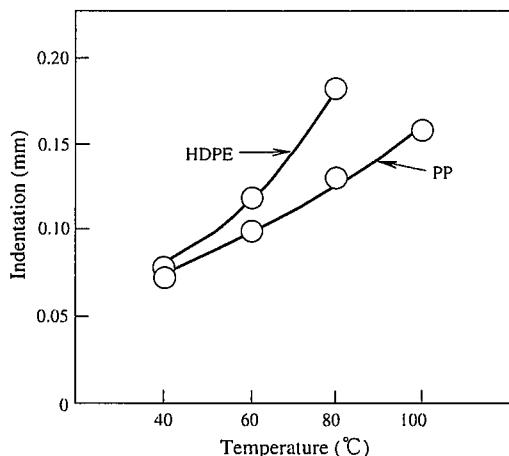


図2 被覆の押込深さと温度の関係

次に、ポリプロピレン被覆の衝撃試験結果をポリエチレン被覆と比較して図3に示す。両衝撃強度は温度が高くなるとともに小さくなる。しかし、ポリエチレン被覆の衝撃強度は80℃でもまだ約8Jあり、実際上は高いと考えられる。また、ポリプロピレン被覆の衝撃強度は100℃でさえもまだ約22Jあり、80℃を超える高温で大きな衝撃強度を有する。いずれの試験温度でも両被覆に割れの発生はない。

これらの結果から、ポリプロピレン被覆鋼管は100℃の埋設環境で砂や小石による損傷がほとんどない。また、ハンドリング時の耐衝撃性も高く、優れた機械的特性を有する。

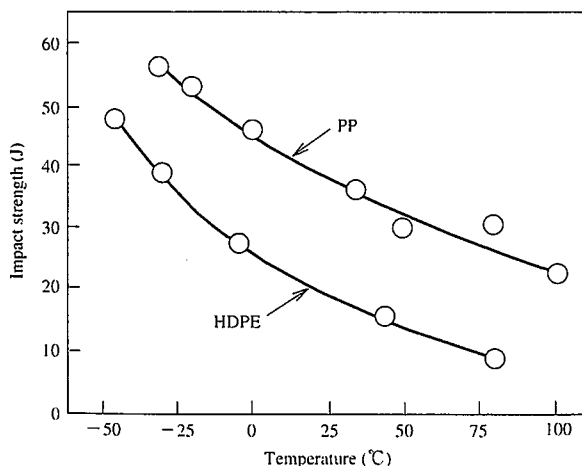


図3 被覆の衝撃強度と温度の関係

3.2 接着強度

ポリプロピレン被覆のピール試験結果をポリエチレン被覆と比較して図4に示す。両ピール強度は温度が高くなるとともに小さくなる。しかし、ポリエチレン被覆のピール強度は80℃でもまだ約50N/cmある。また、ポリプロピレン被覆のピール強度は100℃でさえもまだ約130N/cmある。従って、ポリプロピレン被覆は80℃を超える高温で大きなピール強度を有する。これらの結果から、ポリプロピレン被覆は100℃の高温で鋼管外面へ強固かつ長期間安定に接着することが分かる。

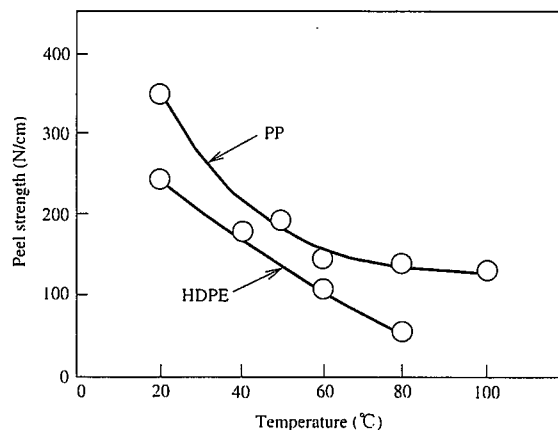


図4 被覆のピール強度と温度の関係

3.3 化学的特性

促進オープン試験で測定したポリプロピレン被覆とフリーフィルムの劣化時間のアレニウス・プロットを図5に示す。標準量の1%の酸化防止剤を添加したポリプロピレンフリーフィルムは100~160℃の温度範囲で良い直線性を示す。標準量の酸化防止剤を添加したポリプロピレン被覆は100℃の推定寿命が約25年あり、優れた耐酸化劣化性を有するといえる。

また、熱砂中における高密度ポリエチレンフリーフィルムの酸化防止剤の逃失速度は分子量が大きくなるとともに小さくなる。それゆえ、筆者らは高温での砂や大気中におけるポリプロピレン被覆の酸化劣化を防ぐために高分子量酸化防止剤を使用している⁹⁾。

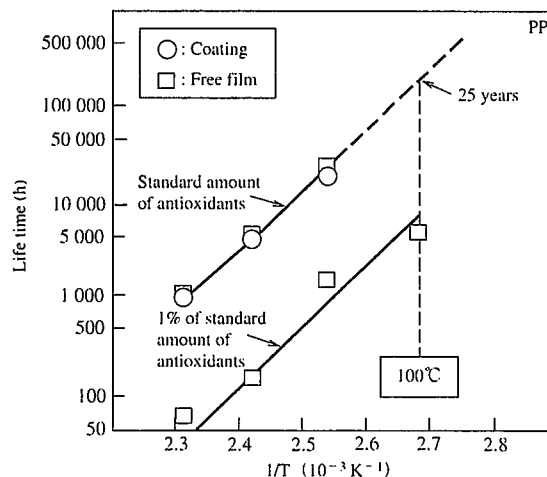


図5 促進オープン試験で測定した劣化時間のアレニウス・プロット

3.4 残留内部応力

ポリプロピレン被覆の残留内部応力を被覆材料の引張破断強度と比較して図6に示す。残留内部応力は23～100℃の温度範囲で引張破断強度より小さい。従って、欠陥を持たないポリプロピレン被覆は酸化劣化を受けるまで残留内部応力割れ発生を防ぐことができる。

次に、様々な深さのノッチやいろいろな形のピンホールを持つポリプロピレンの引張破断強度を残留内部応力と比較して図7及び図8に示す。膜厚の50%の表面ノッチを持つ被覆の引張破断強度は約56%も小さくなるが、100℃でもまだ残留内部応力より大きい。また、丸形ピンホールを持つ被覆の引張破断強度は約51%も小さくなる。更に、角形ピンホールを持つ被覆の引張破断強度は約58%も小さくなる。しかし、これらの欠陥により小さくなった引張破断強度は100℃でもまだ残留内部応力より大きい。

従って、優れた耐酸化劣化性を有するポリプロピレン被覆は23～100℃の温度範囲で被覆の様々な欠陥から発生する残留内部応力割れ

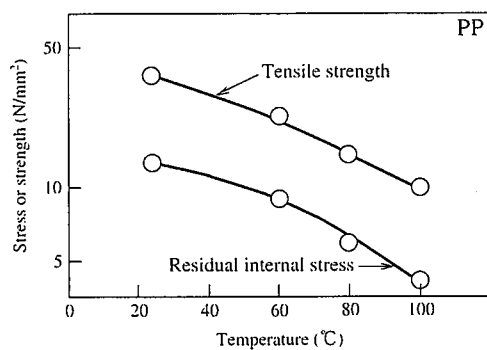


図6 様々な温度における残留内部応力と引張破断強度の関係

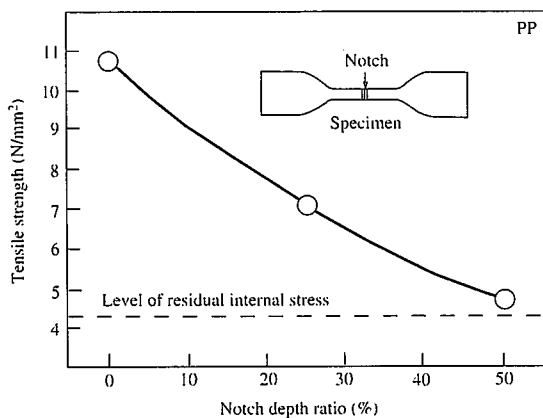


図7 100℃における引張破断強度とノッチ深さ比率の関係

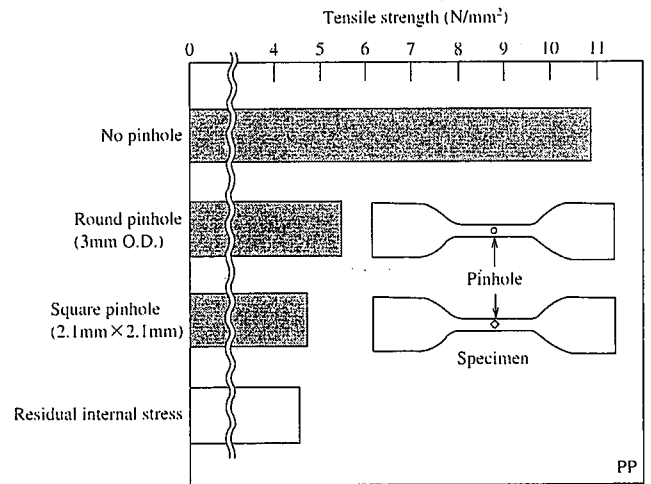


図8 100℃における引張破断強度とピンホール形状の関係

れを防ぐことができると考えられる。

4. 結 言

新しく開発したポリプロピレン被覆は高密度ポリエチレン被覆と比較して100℃でも優れた耐押込性、大きな衝撃強度及びピール強度を有する。また、特殊酸化防止剤を配合したポリプロピレン被覆は優れた耐酸化劣化性を有し、高温で欠陥から発生する残留内部応力割れを防ぐ。従って、ポリプロピレン被覆鋼管は100℃の高温で操業されるパイプラインや地域冷暖房配管システムに最適である。

参考文献

- 1) Raske, D.T. et al. : Energy Conservation-Buildings and Community Systems (UC-95d). ANL-88-6, 1 (1988)
- 2) 宮嶋義洋 (ほか) : 材料とプロセス, 3, 1546 (1990)
- 3) Miyajima, Y. et al. : Proceedings of the 10th International Conference on Pipe Protection. London, Mechanical Engineering Publications Limited, 1993, 183p
- 4) Funatsu, S. et al. : 11th International Conference on Pipeline Protection. London, Mechanical Engineering Publications Limited, 1995, 227p
- 5) 佐藤弘隆 (ほか) : 材料とプロセス, 8, 1544 (1995)
- 6) Arai, T. et al. : Proceedings of the 6th International Conference on the Internal and External Protection of Pipes. 1985, 395p
- 7) Guidetti, G.P. et al. : Proceedings of the 7th International Conference on the Internal and External Protection of Pipes. 1987, 203p
- 8) Connelly, G. et al. : Proceedings of the 8th International Conference on the Internal and External Protection of Pipes. 1990, 179p
- 9) 佐藤弘隆 (ほか) : 材料とプロセス, 8, 730 (1995)