

高温用ポリプロピレン被覆の開発

Development of Polypropylene Coated Steel Pipe for High Temperature Service

岸川浩史/Hirofumi Kishikawa・総合技術研究所 鋼管・鋼材研究部 主任研究員

上村隆之/Takayuki Kamimura・総合技術研究所 鋼管・鋼材研究部

高井知行/Tomoyuki Takai・和歌山製鉄所 第二製管部 部長

曾我好孝/Yoshitaka Soga・和歌山製鉄所 鋼管管理室

阪口市朗/Ichiro Sakaguchi・鋼管事業部 鋼管技術部 専任部長

要 約

近年、ラインパイプ内流送物の高温化に伴い、耐高温防食被覆鋼管の開発の要望が強くなってきた。著者らは、80℃以上でも使用可能なポリプロピレン被覆鋼管を開発、その機械的特性、耐熱劣化性、防食性について論じた。

機械的特性は、ブロック共重合型改質PPを使用することにより、低温脆化性が改善される。耐熱劣化性は、酸化防止剤の添加により改善できる。また、塗装性と高速硬化性を両立した一液熱硬化型プライマーの適用により塗装性を損なうことなしに、高温での防食性が付与できる。こうして得られたPP被覆鋼管は、内面流体温度80℃以上という厳しい環境下で、鋼管外面を長期に防食することが期待でき、短期的には120℃、長期的（30年）には110℃までの使用が可能である。

Synopsis

Recently the requirement for coated pipe development for high temperature service has increased because the temperature of material transported in line pipes has risen. Polypropylene coated steel pipe used at more than 80℃ was developed and its mechanical properties, thermal oxidation resistance and corrosion resistance were discussed.

Of mechanical properties, low temperature embrittlement is improved with use of block co-polymer polypropylene. Thermal oxidation resistance is improved by addition of antioxidant.

One component liquid type thermosetting primer with both coating function and rapid curing performance improves corrosion resistance at high temperature without adversely affecting performance. The developed polypropylene coating is expected to protect steel pipe from corrosion under severe conditions at more than 80℃, and to be useful for 30 years at 110℃ but shorter at 120℃.

1. 緒 言

近年、原油や天然ガスの輸送用ラインパイプの外面防食法として、ポリエチレン(Polyethylene; 以下PEと略す)樹脂被覆鋼管あるいはエポキシ樹脂粉体(Fusion Bonded Epoxy; 以下FBEと略す)被覆鋼管が、多く使われている^{1),2)}。しかし、最近パイプライン操業では、流送効率向上を目的とした高圧圧送に起因する内流送物の高温化傾向が見られ、80℃を超える高温下でも耐え得る外面防食被覆鋼管の需要が増えつつある。

ところが、前記PE被覆では、80℃を超える高温では、被膜の軟化が大きく、適用は困難と言われている³⁾。また、FBE被覆は高温での軟化が極めて小さく、耐熱強度は優れているものの、耐衝撃性に劣るため輸送・配管施工時に被

膜損傷を受けやすいとともに、高温高湿下での吸水が大きいとの問題がある²⁾。

我々は、PE樹脂と同じ結晶性ポリオレフィン樹脂であるポリプロピレン(Polypropylene; 以下PPと略す)樹脂の特性に着目し、PEをブロック共重合したPP樹脂を用いて、新しいPP被覆鋼管を開発した⁴⁾。

PP樹脂は、PE樹脂に比し、高温強度に優れている反面、熱と酸素による熱酸化劣化を生じやすいという問題があった。この対策として、酸化防止剤添加による耐熱劣化性の向上について検討した。

また、PP樹脂は、PE樹脂同様、無極性高分子であり、耐水バリア性に優れている反面、鋼材に対する接着性、特に耐水接着性に劣るという問題がある。この対策として、クロメート処理とプライマー被覆の併用による改善が図ら

技術報文

れている^{5)~7)}が、今回、新規に開発した一液熱硬化型プライマーの適用による高温下での防食性向上について検討したので、報告する。

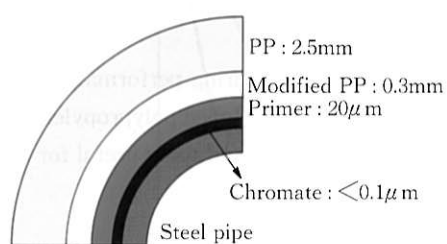
2. PP被覆鋼管の被覆構成と課題

第1図にPP被覆鋼管の被覆構成を示す。最外層のPPは、水や酸素等の腐食性物質を遮断して防食性を発揮するのみならず、運搬や埋設等のハンドリングにおけるダメージに対する抵抗性として耐衝撃性が重要であり、寒冷地での使用を考慮すると低温での耐衝撃性も必要である。

また埋設使用時においては、PP被覆に対して、土壌圧力による砂礫の食い込みが問題であり、特に高温での抵抗性が重要となり、これらを次の第3章で検討した。

一般に、PP樹脂は高い高温強度を有しているが、その構造中にCH₃分岐による3級炭素(炭素原子3個、水素原子1個と結びついた炭素)が多数存在するため、熱酸化による劣化を受けやすくなっている。したがって、PP樹脂の熱劣化性を解析し、鋼管外面被覆としての長期耐久性を付与することは重要であり、下記の第4章において検討した。

一方、防食性については、被覆の接着耐久性が重要な因子であり、電気防食下における接着耐久性を中心に第5章で検討した。内層の変性PP、プライマー、クロメート被膜は、何れも接着性及び接着耐久性向上の役割を担っており、本報告では生産性も考慮したプライマーの改善を図っている。



第1図 ポリプロピレン (PP) 被覆の構成
Fig.1 Composition of polypropylene coated steel pipe

3. PP被覆の機械的特性

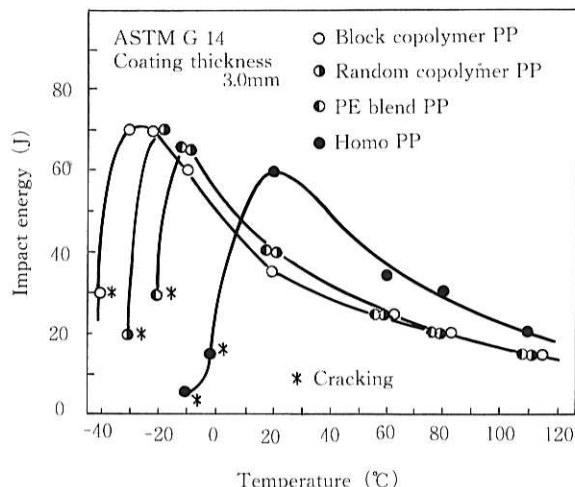
3-1 PP被覆の低温特性

プロピレンのみの重合によって得られる非改質ホモPP樹脂は、0℃近傍で低温脆化を起こすため、その使用は困難であった。この対策として、耐低温脆化性に優れるPE系樹脂との複合化による改質を検討した。

第2図には、単純ブレンドあるいは共重合により改質したPPと非改質PPをそれぞれ防食層に用いたPP被覆に対し、ASTM G 14法による落重衝撃試験を種々の温度で行った結果を示した。縦軸には、被覆層を貫通し、鋼面に

達する損傷を被覆に生じさせ得る最小衝撃エネルギー(落重衝撃強度)をとっている。

改質により、低温脆化性が改善され、特にブロック共重合型改質PP樹脂では、-30℃においても脆性挙動を示さず、耐低温脆化性が最も改良されている。本来、PPとPEは同じポリオレフィンであっても相溶性は無く、PPマトリックス中にPEが島状に点在する海島構造をとるが、ブロック共重合化した場合、写真1に示すようにPP/PE界面には両者と親和性の強いEPR(エチレンプロピレンゴム)相が形成される。ブレンドの場合、このような中間相がないため、PE相の衝撃緩衝能力が十分発揮されないが、ブロック共重合樹脂においては、中間相のEPRが衝撃力をPE相に伝達することにより、PE相の衝撃緩衝能力が十分発揮されるものと考えられる⁴⁾。



第2図 各種ポリプロピレン被覆の衝撃強度温度変化
〔接着樹脂：無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂〕
脆化温度=-53℃
膜厚=0.3mm
Fig.2 Effect of temperature on impact strength of various PP coating
〔Adhesive : PP modified with maleic anhydride〕
Embrittlement temperature : -53℃
Coating thickness : 0.3mm

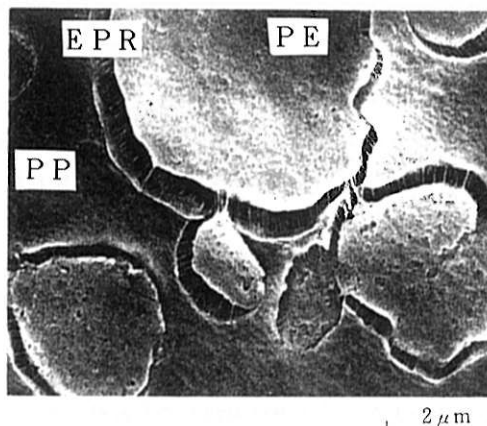


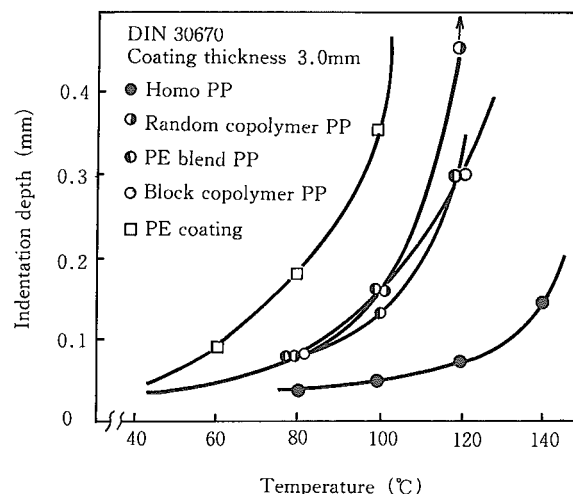
写真1 共重合型改質PP樹脂のミクロ構造 (SEM)
Photo 1 Domain structure of block copolymer PP

3-2 PE被覆の高温特性

PPもPEと同様、結晶性熱可塑樹脂のため温度上昇とともに軟化し、融点近傍ではその軟化が著しくなる。PPの融点に対しPEは約40℃程度低いため、PEによる改質は高温強度を低下させる方向に働く。

埋設鋼管の外面被覆が軟化してくると、土壌圧力により砂礫が食い込み、防食性能の低下を招く恐れがある。そこで、高温強度については、DIN 30670に規定されたIndentation試験（面積2.5mm²の針を圧力1kg/mm²で24時間押圧）による圧縮変形深さで評価した。

第3図には、各種PP樹脂及び中密度PE樹脂被覆の高温圧縮変形性の検討結果を示した。PE改質により、高温強度の低下は見られるが、改質PP樹脂は、PE樹脂に比し20～30℃の耐熱性改善が認められる。通常の基準である変形深さ0.3mm以下で見ると改質PPは120℃までの使用に耐え得ることがわかる。



第3図 各種PP樹脂被覆の高温圧縮変形性

Fig.3 Indentation resistance of various PP coating at high temperature

3-3 まとめ

以上の検討から、PP被覆には、ブロック共重合改質PP樹脂を用いることとした。このブロック共重合PP樹脂及びマレイン酸変性PP接着樹脂の特性を第1表に、また、鋼管被覆したときの機械的特性を第2表にまとめる。従来のPE被覆に比較し高温特性が向上していることが分かる。

第1表 PP被覆樹脂及び接着樹脂の物性

Table 1 Characteristics of block copolymer PP and modified PP adhesive

Items	Test method	Block copolymer PP	Modified PP adhesive
Density (g/cm ³)	JIS K 6760	0.89	0.89
Tensile strength (N/cm ²)	JIS K 6760	3 700	2 450
Yield strength (N/cm ²)	JIS K 6760	2 150	1 400
Elongation (%)	JIS K 6760	630	730
Melt index (g/10min)	ASTM D 1238	0.9	0.6
Embrittlement temperature (°C)	ASTM D 746	-45	-53

第2表 PP被覆とPE被覆の機械的強度比較

Table 2 Comparison of PE and PP coatings on the mechanical properties

Items	Test method		PE coating	PP coating
Coating thickness (mm)			3.0	3.0
Adhesion strength (N/cm)	DIN 30670		200	>200
Impact strength (J)	ASTM G 14	−30°C	55	70
		23°C	25	40
		100°C	<5	20
Lime stone drop resistance (times)	ASTM G 13		>20	>20
Hardness	ASTM D 2240		60	67
Indentation resistance (mm)	DIN 30670	23°C	0.02	0.01
		60°C	0.10	0.05
		100°C	0.36	0.16

4. 耐熱劣化性

4-1 試験

本開発においては、PP樹脂をその融点以下の高温オープン中でエージングすることにより、劣化を促進させ、種々の物性の経時変化を追跡することにより、耐熱劣化性を評価した。

供試樹脂は、前述のブロック共重合型改質PP樹脂に酸化防止剤（ヒンダードフェノール系+硫黄系）及びルチル型酸化チタンを添加したものであり、酸化防止剤や酸化チタンの添加量を変えて試験した。

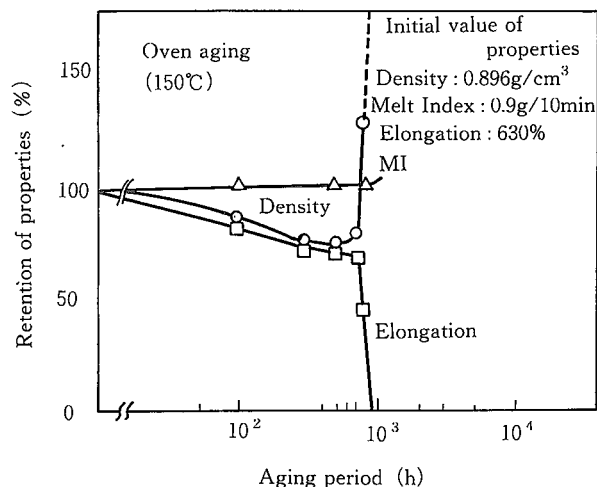
また、オープン温度は、110、120、150、160℃の4段階で行い、Arrhenius Plotによる耐熱寿命の推定を行った。

4-2 耐熱劣化の形態

第4図に150℃オープン中でPP樹脂をエージングした場合の物性変化の一例を示した。供試樹脂は、酸化防止剤（ヒンダードフェノール系+硫黄系）0.3wt%とルチル型酸化チタン0.7wt%を添加したものである。酸化防止剤や酸化チタンの添加量を変化させ、同様のエージング試験を行っても劣化形態は同様であった。

すなわち、エージングの初期段階では、PP樹脂の二次結晶化による密度の増大並びにPP分子同士の架橋反応の優先的進行のため、引張り破断伸びの減少、降伏強度の増大並びにメルトインデックス（Melt Index：PP樹脂の210℃での溶融流動性を示す指標で、分子量の低下により増大する。以下MIと略す。）の減少を若干発現するだけである。

劣化が進行してくると、酸化反応の最終的反応である分子鎖切断により、急激なMIの増大とともに引張り破断伸びの急激な減少が同時に生起することが認められた。この



第4図 ポリプロピレンの高温エージングによる物性変化の一例

Fig.4 Heat deterioration behavior of PP in oven aging

急激な物性変化とほぼ同時に、PP樹脂には亀裂が発生し、被膜の連続性を喪失するため、この状態では、防食性は期待できなくなる。そこで、この急激な物性変化を発生する時間をその温度での耐熱寿命と定義した。

4-3 耐熱寿命の推定

一般にPP樹脂の耐酸化性の向上には酸化防止剤の添加が非常に有効であることが知られている。PP樹脂はラジカル連鎖反応により、爆発的に酸化反応が進行するが、酸化防止剤はこのラジカル連鎖反応を抑制する作用を有する。

すなわち、PP樹脂中の酸化防止剤が消費されるあるいは失効すると、ラジカル連鎖反応を抑止できなくなり、急激な酸化反応が起こる結果、急激な物性変化を招くわけである。換言すると、耐熱寿命は、酸化防止剤の消費反応で律速されることになる。

また、この反応は、化学反応であるため、下式に示すArrhenius型反応になる可能性が考えられる。

$$k = Ae^{(-E/RT)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

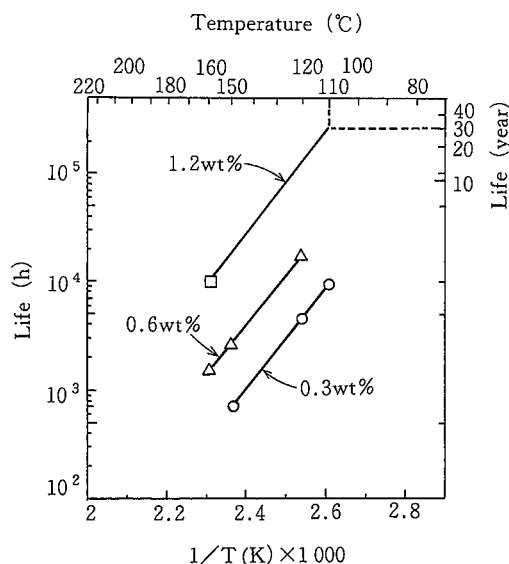
ここで、 k ：反応速度定数 E ：活性化エネルギー

R ：気体定数 T ：絶対温度

(1)式に示すArrhenius型反応であれば、耐熱寿命の対数と、絶対温度の逆数は直線関係になる。

そこで、酸化防止剤の添加量を変化させた供試材を、4種類の温度でオープンエージング試験を行い、Arrhenius Plotを行った結果を第5図に示す。

酸化防止剤添加量0.3wt%及び0.6wt%のプロットが直線性を示すことから、この反応は基本的にArrhenius型反応で進行しており、反応の活性化エネルギーと相關する直線の傾きも一定であることから、添加量による反応形態の変化（変化すれば傾きも変化する）がないことが分かる。



第5図 酸化防止剤添加量が耐熱寿命に与える影響

Fig.5 Effect of antioxidant quantity on service life at high temperature

なお、ここで、本試験においては、2種類の酸化防止剤が混合添加されているが、その比率を一定にして添加していることはいうまでもないことである。

この結果をもとに、酸化防止剤添加量1.2wt %におけるPP被覆の耐熱寿命の推定を行った。酸化防止剤の添加量が増加すると、寿命も増加し、純粋にArrhenius Plotから寿命を求めようとする、非常に長期の試験期間を必要とする。そこで、以下の手法で寿命推定を行った。

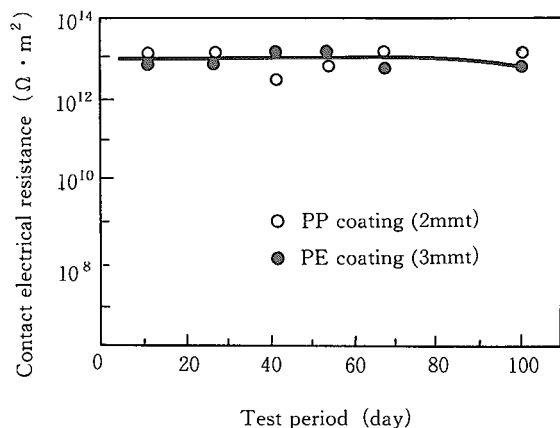
すなわち、酸化防止剤添加量1.2wt %のPP樹脂の160°Cオープンエージングテストの耐熱寿命プロットから、0.3wt %や0.6wt %の傾きに平行になるように、直線を外挿した。この直線から、例えば110°Cにおける耐熱寿命が30年と推定できる。

5. 防食性

5-1 接着性の考え方

PPはPEと同様、極性が極めて小さく、疎水性を示すため、水分の遮断性に非常に優れている。第6図には、80°Cで水道水浸漬試験を行ったときの絶縁抵抗の経時変化を示すが、絶縁抵抗の低下はほとんど認められない。これは、PPがPE樹脂同様、吸水性が極めて低いため、没水環境においても高い絶縁抵抗性を保持できることを示しており、被覆が接着している間は防食性が保持される。

一方、PP被覆は、極性が極めて小さい故に、鋼材への接着性に乏しく、また接着劣化を招きやすいという問題があった。このため、第1図に示したような多層構造とすることにより接着性の改善が図られている。



第6図 PP被覆の絶縁抵抗経時変化
(80°C, 水道水浸漬条件)

Fig.6 Electrical resistance after 80°C water immersion test

5-2 耐陰極電解剥離について

鋼管外面の防食においては、防食被覆と電気防食が併用されるのが一般的である。この場合、防食被覆の損傷欠損

部があると、その部分の鋼面がカソード（陰極）防食され、そこで発生したアルカリ（正確にはOH⁻）により、鋼面が防食されるとともに、被覆／鋼材界面がダメージを受け被覆の剥離が進行する。この剥離の抵抗性（以下、耐陰極電解剥離性と呼ぶ）も重要な特性となる。第1図におけるクロメートやプライマーはこの耐陰極電解剥離性の向上に非常に有効であることが知られている。

5-3 開発プライマーの概要

プライマー被覆は、通常オンライン被覆が行われるが、特に中小径管被覆において、生産性（ライン速度）向上のため、高速硬化性が要求される。この対策として高速硬化可能な紫外線硬化プライマーが開発され、実用化されている⁸⁾。しかし、紫外線硬化プライマーは、PE被覆用に開発されたものであり、高温での性能が不十分であった。PP被覆用に、紫外線硬化プライマーの高温性能改良が検討されている^{6),7)}が、紫外線硬化プライマーは、その分子構造中にエステル基を含有するため、高温での陰極電解剥離性向上には限界があった。

一方、紫外線硬化プライマーの開発以前に使用されていた二液熱硬化型エポキシプライマーは、高温特性は良好なるも、硬化速度が遅く、硬化性をあげると塗装性が低下しオンライン被覆が困難という問題があった。

今回、このプライマーの改善として一液熱硬化型エポキシプライマーを検討した。すなわち、反応性を非常に高めるイミダゾール系硬化促進剤をマイクロカプセル化して、プライマー塗料中に添加することにより、常温では反応せず、高温においてマイクロカプセル壁の溶融とともに高速で硬化させるものである。

この高速硬化性と塗装性を両立させたエポキシプライマーはその分子構造中にエステル基を含有しないため、高温での耐陰極電解剥離性の向上が期待できる。

5-4 耐陰極電解剥離性

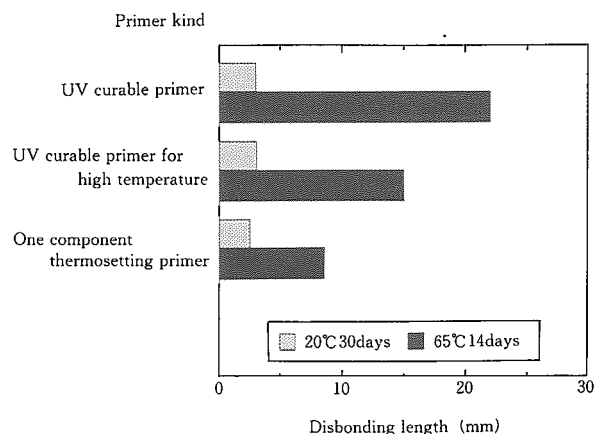
20°C及び65°Cにおける耐陰極電解剥離性について検討した結果を第7図に示す。従来の紫外線硬化プライマーに比し、耐陰極電解剥離性が大幅に改善されていることがわかる。

一方、ラインパイプにおいては、土壤埋設のみならず海底に敷設されて供用されるケースもある。このような場合、内外面に温度勾配を生じた状態で使用されることになる。こうした状態をシミュレートするため、第8図に示す方法で温度勾配陰極電解剥離試験を行った。内面流体120°C/外面（3%食塩水）30°Cでの温度勾配条件下での陰極電解剥離の経時変化を第9図に示す。陰極電解剥離は60日で飽和に達する傾向を示す。一般に剥離が進行した場合、先端剥離部分の隙間幅は非常に小さいため、カソード電流が流れにくくなり、剥離の進行が減速していくことが知られてい

るが、今回の場合、急激に剥離の進展が停止しているためこれ以外の効果が考えられる。

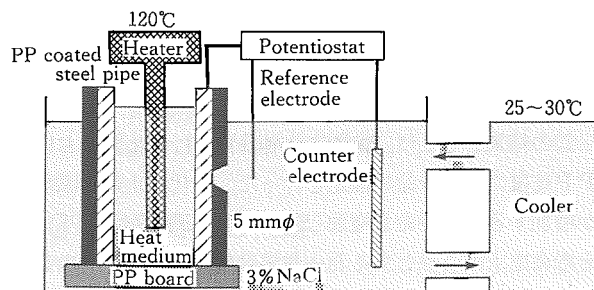
通常、PP樹脂の伝熱係数は鋼材の1/100以下であり、また今回の鋼管被覆のように2mmを超す厚膜においては、温度勾配の大部分はPP被膜で生じ、鋼材/PP被覆の界面温度は内面流体温度に近くなる。すなわち、今回の試験では、界面温度は120℃に近い状態にあると言える。これは、被覆が完全な状態でのことであり、欠陥部においては食塩水が循環するため、水溶液温度(30℃)に近い状態まで冷却されるが、剥離が進展した先端部では、隙間幅が小さいため、液の流動が起さにくく、かつ隙間上部のPP樹脂が断熱の役目を果たすため、非常に高温になると考えられる。剥離が進行するほど、剥離先端部温度は高くなると考えられ、ついには100℃を超して先端部は乾燥状態になると考えられる。こうした状況ではもはや、剥離の進行はおこり得ず、その結果、剥離が停止したものと考えられる。この様子を第10図に模式的に示す。

すなわち、内面流体温度が100℃を超えるような状況では、陰極電解剥離は底部で初期に若干進行するがその後は先端部乾燥効果で抑制されるため、長期的な剥離進行を恐れる必要はない。



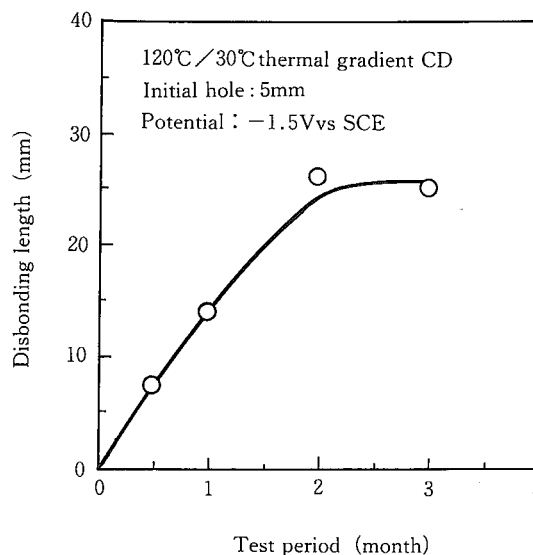
第7図 陰極電解剥離試験結果

Fig.7 Results of cathodic disbonding test



第8図 温度勾配陰極電解剥離試験装置

Fig.8 Equipment of cathodic disbonding test under thermal gradient



第9図 温度勾配陰極電解剥離試験結果

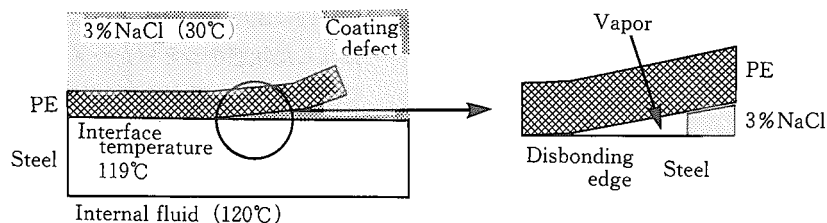
Fig.9 Results of cathodic disbonding test under thermal gradient

5-5 耐冷熱サイクル性と耐塩水性

次に被覆の耐冷熱サイクルについて検討した。前述のように、本被覆は-30℃から120℃程度の環境まで耐えられると考えられるため、非常に厳しい促進条件と言える-30℃ 8時間⇔120℃ 16時間というサイクルで、20サイクルの試験を行った。また、高温塩水浸漬試験による端面剥離についても検討した。

これらの防食試験の結果を第3表にまとめる。

本開発システムによるPP被覆鋼管は優れた防食性並びに接着耐久性を有していることが分かる。



第10図 温度勾配陰極電解剥離先端部の状況

Fig.10 Schematic diagram of disbonding edge on thermal gradient CD

第3表 PP被覆の防食性

Table 3 Corrosion resistance of PP coating

Test items		Results
Coating thickness (mm)		3.0
Electrical resistance ($\Omega \cdot m^2$)	Initial	$\geq 10^{13}$
	20°C water immersion 100 days	$\geq 10^{13}$
	80°C water immersion 100 days	$\geq 10^{13}$
Cathodic disbonding length (mm)	20°C 30 days	2.5
	65°C 14 days	8.5
	3 % NaCl-1.5V vs. SCE 120/30°C 30 days	14
Heat cycle resistance (disbonding length : mm) -30°C 8hours \rightleftharpoons 120°C 16hours 20 cycles		0 (no disbonding)
90°C 3%NaCl immersion (disbonding length : mm)		0 (no disbonding)

6. 結 言

著者らが開発したPP被覆鋼管について、その機械的特性、耐熱劣化性、防食性について論じた。

機械的特性は、ブロック共重合型改質PPを使用することにより、低温脆化性が改善され、耐熱劣化性は酸化防止剤の添加により改善できる。

また、新たに開発した一液熱硬化型プライマーにより塗装性を損なうことなく、高温での防食性が付与できる。

こうして得られたPP被覆鋼管は、内面流体温度80°C以上という厳しい環境下で、鋼管外面を長期に防食することが期待でき、短期的には120°C、長期的(30年)には110°Cまでの使用が可能である。

本開発のPP被覆は、既に実用化され、高温用ラインパイプとしての世界各地で使用され始めている。



岸川浩史/Hirofumi Kishikawa

総合技術研究所 鋼管・鋼材研究部
主任研究員

(問合せ先：06(489)5750)

参考文献

- 1) V. M. Hauki : Pipeline & Gas J. (1977), p. 32
- 2) 新井他 : 住友金属, 36 [3] (1984), p. 43
- 3) 新井他 : 鉄と鋼, 72 [8] (1986), p. 324
- 4) 新井他 : 住友金属, 39 [4] (1987), p. 16

- 5) 吉崎, 宮嶋, 仮屋園 : 材料とプロセス, 5 (1992) p. 1677
- 6) 岸川, 上村 : 材料とプロセス, 7 (1994) p. 616
- 7) 岸川, 上村 : 塗装工学, 30 [1] (1995) p. 23
- 8) T. Arai 他 : Sumitomo Search, 35 (1987) p. 77