

# カラーポリエチレン被覆鋼管の耐久性

## Durability of Color Polyethylene Coated Steel Pipe

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

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

曾我好孝/Yoshitaka Soga・和歌山製鉄所 溶接管生産技術室

山本 明/Akira Yamamoto・和歌山製鉄所 溶接管生産技術室 担当副長

### 要 約

カラーポリエチレン被覆鋼管の防食性と耐候性について検討した。カラーポリエチレン被覆鋼管は、その耐水バリアー性、高電気絶縁性、耐メカニカルダメージ性により長期に優れた防食性を発揮する。カラーポリエチレン中の酸化防止剤消費・拡散をモデル化し、計算により、実環境における長期耐候性寿命を予測する手法を提案した。本手法により設計されたカラーポリエチレン被覆鋼管は、屋外の腐食環境の厳しい場所において、メンテナンスフリー鋼管としての活躍が期待できる。

### Synopsis

The corrosion resistance and weatherability of color polyethylene coated steel pipe were investigated. The polyethylene coated steel pipe shows excellent performance in corrosion resistance because of its barrier effect to water, high electrical resistance, and superior mechanical properties. A new model was constructed to analyze the antioxidant consumption and diffusion in polyethylene. The service life of color polyethylene coating is predicted quantitatively by model function computation. The new color polyethylene coated steel pipe developed by applying this analysis has high corrosion resistance in severe corrosion environments as well as long weatherability.

## 1. 緒 言

近年、腐食環境の厳しい、海洋上、海岸地帯における塗装鋼管の耐久性が問題となってきた。海塩粒子が飛来する場所では、鋼管の裸使用は、耐食性の観点より困難であるため、通常鋼管の防食対策として塗装が施されている。しかしながら、塗装鋼管の耐食性は十分でなく、さらに屋外で使用されるため、塗膜が太陽光により劣化し、数年で塗装が剥離し、再塗装を施さなければならないケースが多い。

一方、ラインパイプのような数十年といった長期の耐久性能（一般に寿命といわれている）が要求される鋼管の防食対策として、従来よりポリエチレン（PE）による重防食被覆が施されている<sup>1)</sup>。このPE重防食被覆は、一般の重防食塗装と異なり、PE樹脂を2 mm以上の厚さで被覆するものであり、既に長期の実績があり、極めて高い防食性を有している<sup>2)~4)</sup>。

しかしながら耐候処方をしていないPEは、屋外で使用すると、太陽光中の紫外線（特に波長300nm近傍<sup>5)</sup>）によって光酸化劣化を生じ、実用に耐えられなくなる<sup>6)</sup>。そのた

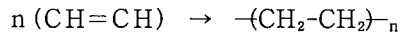
め屋外で使用されるPE被覆には、耐候処方としてカーボンブラックが添加され<sup>4)6)</sup>、色調が黒に限定されていた。しかし近年、PE重防食被覆鋼管にもカラー化の要望が高まってきた。カラーPE被覆においては、カーボンブラックを添加することができないため、紫外線吸収剤（UVA）や酸化防止剤（AO）のような劣化防止剤を添加し、その耐候性を向上させる必要がある<sup>7)</sup>。ところがPE重防食被覆は、20年以上といった長期の寿命が要求されるため、実環境においてその寿命を評価するには、非常に長期の試験が必要となる。このため、長期耐候寿命評価として、促進耐候試験が行われているが、現状では、その結果から屋外環境における寿命を定量的に推定することは困難である<sup>8)~11)</sup>。

そこで本報では、PE被覆の基本特性および防食性に関して論じるとともに、PE被覆鋼管の耐久性を支配する耐候性<sup>12)</sup>とその長期寿命予測手法<sup>13)</sup>について報告する。

## 2. PE被覆の防食性と基本特性

PE樹脂は、次式で示すようにエチレンが共重合してで

きる炭素と水素のみからなる無極性高分子樹脂であり、化学的に安定な化合物である。



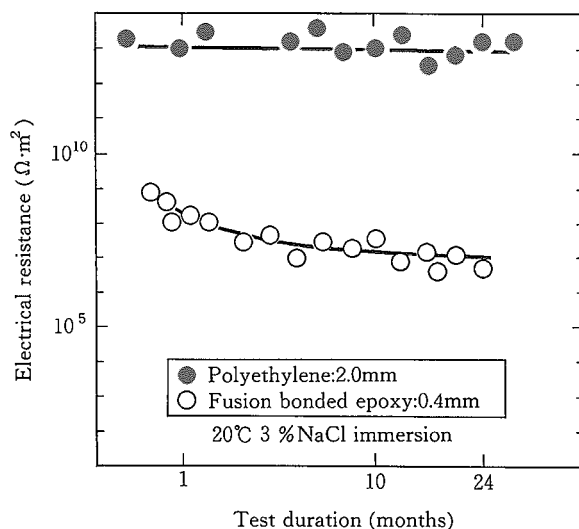
第1表に耐薬品性を示すが、ほとんどの酸、アルカリ、溶剤等に対して耐性を有している<sup>15)</sup>。したがって、海域が極端に汚染された状態であっても、PE被覆が損傷する恐れはない。また極性を持たないので、吸水率が0.1%以下と非常に低い。また、20℃、3% NaCl水溶液に浸漬を行った結果、第1図に示すように絶縁抵抗値も高く、その値も長期浸漬後においても全く低下傾向を示さなかった。したがって、耐水バリアーとしての効果にも優れているため、非常に長期の防食性が実現できるものであると考えられる。さらに第2表に示すように、耐メカニカルダメージ性にも優れ、塗装鋼管と比較して、疵がつきにくく、欠陥が生じにくいことも明らかである。これらの優れた性能は、PE被覆鋼管を実環境海洋に約10年曝した結果、大気部、飛沫帯、干満部、海中部の全てにおいて、異常が見られなかったことを支持するものである。

本報で用いたPEの基本物性をまとめて第3表に示す。

第1表 ポリエチレンの耐薬品性  
Table 1 Chemical resistance of polyethylene

Substance		Substance	
Hydrochloric acid	Y	Alcohol	Y
Conc. Sulfuric acid	N	Glycerin	Y
Dil. Sulfuric acid	Y	Gasoline	Y
Conc. Nitric acid	N	Trichloroethylene	B
Dil. Nitric acid	Y	Cresol	Y
Phosphoric acid	Y	Benzene	Y
Ammonia	Y	Toluene	N
Sodium hydroxide	Y	Asphalt	Y

Y : Usable, N : Unusable, B : Borderline cases



第1図 3% NaCl水溶液浸漬におけるポリエチレンの電気絶縁性の経時変化

Fig.1 The change in electrical resistance of polyethylene as a function of time of exposure to 3% NaCl solution

第2表 ポリエチレン被覆鋼管の特性  
Table 2 Properties of PE coated steel pipe

Coating material	Coating properties
Polyethylene (PE)	1. Excellent chemical stability 2. High resistance to mechanical damage • Indentation resistance at 60 °C (DIN30670) : 0.10mm • Impact resistance at 60 °C (ASTM G14) : 1.5kgf·m

第3表 ポリエチレンの基本物性  
Table 3 Properties of polyethylene

Items	Unit	Typical test results
Density	g/cm³	0.94
Melt index	g/10min	0.21
Vicat softening point	°C	≥ 115
Tensile strength	kgf/cm²	≥ 250
Elongation	%	> 500
Hardness(Shore D)	—	≥ 55
Water absorption	%	0.02

### 3. カラーPE被覆の耐候性と寿命予測

太陽光の紫外線を直接浴びるPE表面は、カーボンブラックを添加したPEにおいても、長期的には極表面に微細なクラックが生じるため、完全に劣化を防止することは困難である<sup>13)</sup>。したがって極表面で生じるPEの深さ方向への劣化進展を防止し、防食被覆としての機械的特性の低下を防止することが重要である。そこでPEの耐候性に大きく影響を与えるPE被覆中のAO挙動に着目して、長期寿命予測手法について検討した。

#### 3-1 実験方法

##### 3-1-1 供試材

カラーPE被覆材に、AOとしてフェノール系酸化防止剤、りん系酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤(HALS)を、UVAとしてベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を第4表に示すように添加した。AOについては3種類のAOの添加比を一定とした。サンプルとしては添加

第4表 添加剤配合(mass%)  
Table 4 Additives content (mass%)

Sample name	UVA	AO	Pigment	Color
Ivory(H)	0.20	0.60	2.51	Ivory
Ivory(M)	0.15	0.40	2.51	Ivory
Ivory(L)	0.10	0.23	2.51	Ivory
Gray	0.15	0.40	0.95	Gray
Green	0.15	0.40	0.94	Green
Blue	0.15	0.40	0.90	Blue
Brown	0.15	0.40	0.74	Brown

顔料濃度が等しく、劣化防止剤 (AO+UVA) 添加濃度の異なるアイボリー色 (以後、劣化防止剤が高濃度のサンプルより Ivory (H), Ivory (M), Ivory (L) と呼ぶ) と、Ivory (M) と劣化防止剤添加濃度の等しいグリーン色 (Green), グレー色 (Gray), ブルー色 (Blue), ブラウン色 (Brown) を用いた。添加する顔料は、PE の光酸化劣化に影響が小さいものを選定し、以後顔料による光酸化劣化反応に及ぼす触媒作用は無視することとした。試験片はカラーPE と接着樹脂を熱プレス法 (190°C, 5 分) によって成形し、カラーPE 層 (2.2mm<sup>2</sup>) と接着樹脂層 (0.3 mm<sup>2</sup>) を熱融着したシート材 (総膜厚2.5mm<sup>2</sup>) を得た。

### 3-1-2 試験

#### (1) 耐水性試験

カラーPE 被覆を使用する際に、雨、海水などに曝され、寿命を支配するAO が溶出することが考えられる。そこで 30°C で、イオン交換水および 3% NaCl 水溶液浸漬を行い、浸漬後のサンプルについて、AO 濃度 (AO として機能する濃度) と相関のある酸化誘導時間 (OIT) を示差走査熱量計 (DSC; 株式会社マクサイエンス製: DSC3200) を用いて測定した。OIT 測定は、試験後のPE サンプルを切り出し、N<sub>2</sub> flow 中で昇温し、一定の到達温度 (本報では 210°C) に保持し、N<sub>2</sub> flow から O<sub>2</sub> flow に置換したときから、PE の酸化反応に基づく発熱ピーク開始までの時間を OIT とした<sup>14)</sup>。

#### (2) 耐候性試験

人工促進耐候試験 (AAET: Artificial Accelerated Exposure Test) としてサンシャインカーボンアークウェザーメータ (スガ試験機㈱製, WEL-SUN-B 型) を用い、ブラックパネル温度63°C, 水スプレーは12分/60分で試験を行った。AAET 後のサンプルは、ミクロトーム (Reichert-Jung 社製) により、PE 表面から180μm ピッチに切削し、AO 濃度 (AO として機能する濃度) と相関のある OIT を測定し、求めた OIT と添加AO 濃度との相関関係より、測定した OIT の値をAO 濃度に変換した<sup>14)</sup>。

#### (3) 引張り伸び測定

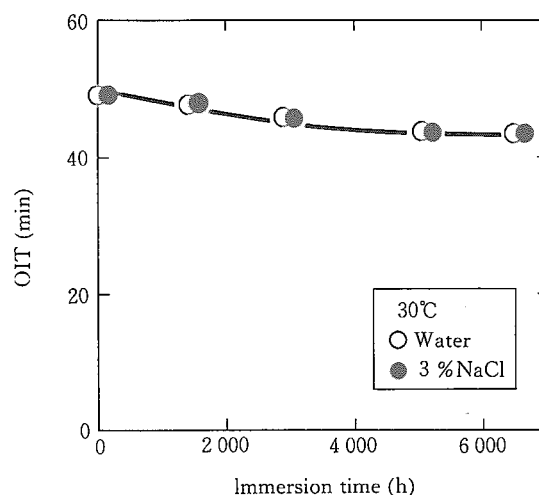
AAET 後のシート材サンプルを適切な時間間隔で取りだし、引張り試験 (JIS K 6760, 引張り速度50mm/min) を行った。PE の耐久性の評価として、一般に伸び保持率が50%以下になったときを寿命として評価する。本報においても、PE 被覆の寿命評価として伸び物性を採用した。

## 3-2 実験結果

### 3-2-1 耐水性

浸漬試験後の OIT の経時変化を第2図に示す。OIT の経時変化は、Cl 濃度の影響は無く、その低下は微小である。実環境の水温は30°C を超えることはないため劣化防止剤の水中への溶出はほとんどないといえる。このことから、

河川水・海水・雨水に拘わらず、溶出による劣化防止剤の失効は考慮する必要はない。なお使用した劣化防止剤は、「化学物質の審査および製造などの規制に関する法律」による生分解性や変異原性 (発癌性と相関) 試験に合格したものを使用しており、万一溶出しても、生態系に害を与えない。



第2図 水および3% NaCl 水溶液浸漬における OIT の経時変化  
Fig.2 The change in OIT as a function of time of exposure to deionized water and 3% NaCl solution

### 3-2-2 引張り伸び保持率の経時変化

第4図に引張り伸び保持率の経時変化を示す。アイボリー色 (Ivory (H), Ivory (M), Ivory (L)), Gray, Green, Blue 色の場合、いずれの劣化防止剤濃度サンプルの AAET16 000時間後の伸び保持率は大きい低下は見られなかった。それに対して、Brown は、劣化防止剤濃度が Ivory (M), Gray, Green, Blue と等しいにも拘わらず AAET8 000時間後で引張り伸び保持率が大きく低下した。このことよりPE 被覆の耐候性は、単に劣化防止剤添加濃度のみに支配されるものではないことが明らかとなった。

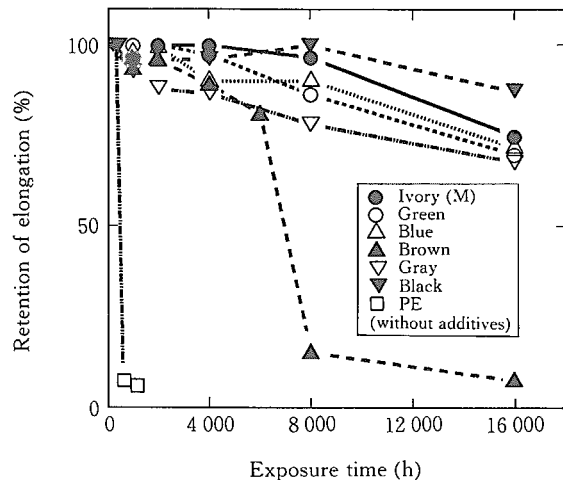
比較として2.5mass% カーボンブラック添加PE (BPE) と劣化防止剤、顔料ともに無添加のPE (NPE) の AAET 後の伸び保持率を測定したところ、第3図に示すように BPE は AAET16 000時間後においてアイボリー色と同様低下せず、NPE は AAET500時間後には大きく低下した。

引張り伸び保持率がブラウン色のみ低下した原因を調査するために、カラーPE をフィルム化し、紫外線吸収スペクトル (島津製作所㈱製; UV2100) を測定した。

照射された光のエネルギー強度は試料内部で吸収により減衰し、Lambert-Beer の法則によって評価される。

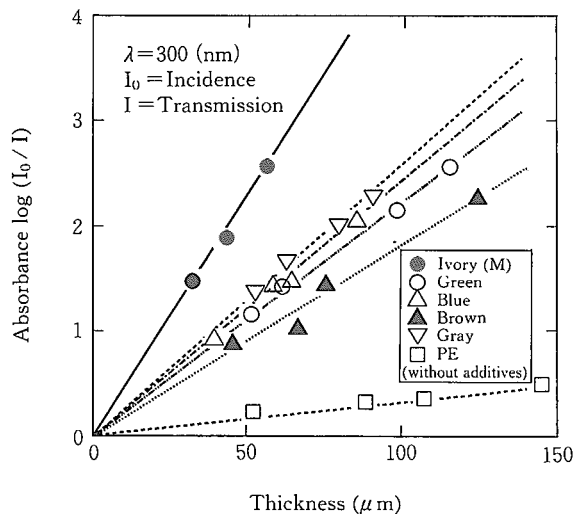
$$\log (I_0/I) = \epsilon cd = A$$

ここで  $I_0$ : 入射した光の強度,  $I$ : 試料内部  $d$  における光の強度,  $\epsilon$ : 吸光係数,  $c$ : 濃度,  $d$ : フィルムの厚み,  $A$ : 吸光度である。



第3図 促進耐候試験における伸び保持率の経時変化

Fig.3 Change in retention of elongation as a function of time of exposure in sunshine carbon arc weathering tester



第4図 吸光度と膜厚の関係

Fig.4 Relationship between absorbance and sample thickness

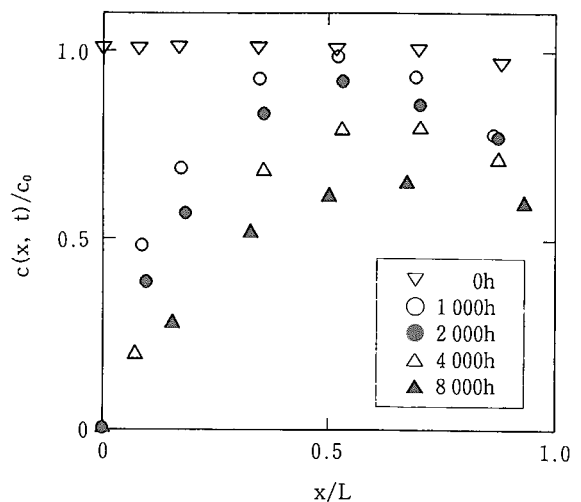
PEの光酸化劣化に強く影響を与える波長300nmの紫外光を指標として、その紫外光に対する吸光度とサンプルの厚みとの関係を第4図に示す。その結果は Lambert-Beer の法則にしたがい直線関係となった。伸び保持率が低下したブラウン色は、他のカラーPEに比べて傾きが小さいことがわかる。すなわち本報で用いたブラウン色のPEは紫外線透過光がPE被覆の奥まで到達しており、紫外線遮蔽性が低いことが判明した。

また AAET3500時間後のPE表面および断面のSEM観察の結果<sup>12)</sup>、紫外線を照射した面は、いずれのサンプルにも微細なクラック（チェック）が観察された。そのクラック深さは、AAET 曝露時間とともに増大するが、飽和の傾向を示す。また色調によってクラック深さが異なり、紫外線遮蔽性の低いブラウン色のPEは、アイボリー色に比べてクラックが奥まで進展した。また高い紫外線遮蔽性

を有する BPE においてもチェックを生じる結果から、表面の光酸化劣化を完全に防止することは困難であると考えられる。しかしながらその最大深さは AAET16000時間後においても 6 μm 程度であった。NPE は、AAET1000 時後に目に見えるクラック（クレージ）が発生し、その深さは、350 μm にも達していた。

### 3-2-3 OIT 測定結果

第5図に例として Ivory (M) の AAET 後のAO濃度プロファイル測定結果を示す（ただし、x 軸は接着樹脂層を除くカラーPE層のみ）。裏面側（接着樹脂層側）に濃度勾配が観察され、また表面から内部にかけても濃度勾配が観察された。接着樹脂層には、AOは添加しておらず、裏面は鋼材で遮蔽されていることから、AOが接着樹脂層へ拡散することにより、裏面側に濃度勾配が生じたものと考えられる。このことから逆に、表面に濃度勾配が生じていることは、PE表面において紫外線により生成するラジカルがAOを消費し、同時に内部のAOが表面に拡散してくるものと考えられる。また、AAET 開始前のAO濃度プロファイルにおいて、裏面の接着樹脂層へのAO拡散と考えられるAO濃度の低下が見られるが、その低下は微小である。



第5図 AO 濃度プロファイルの経時変化

X: PE表面からの位置

L: PE層の厚み（接着剤層を除く）

c(x, t): 位置x, 時間tにおけるAO濃度

c₀: 初期のAO濃度

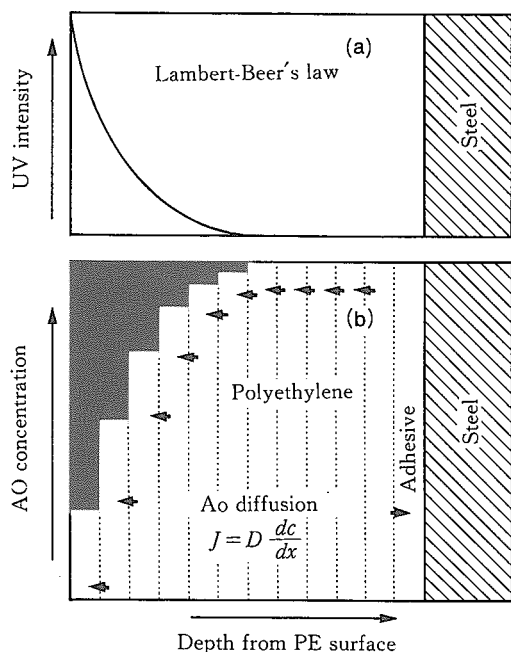
Fig.5 Change in AO concentration profiles

x is the position from PE surface; L is the thickness of color PE except adhesive; c(x,t) is the concentration at position x and time t; c₀ is the initial AO concentration

### 3-3 AO拡散挙動のモデル化および数値解析

耐候寿命が劣化防止剤添加濃度のみに影響されるものでなく、紫外線遮蔽性が影響していること、クラック進展の

経時変化が飽和すること、表面クラックの進展が紫外線遮蔽性と正の相関があることが判明した。そこでPEのAO挙動を解析するために第5図に示したAO濃度のプロファイルの結果を考慮して、その挙動を第6図に示すようにモデル化した。



第6図 ポリエチレン中の酸化防止剤消費・拡散モデル  
Fig.6 AO consumption and diffusion model

#### AO表面消費・拡散挙動モデル

①PE中のAOはFickの法則に従う一次元の拡散。

$$J = D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

ただし、 $J$ ：単位面積、単位時間当たりのAOの流量、

$D$ ：AOの見かけの拡散係数、 $c$ ：AO濃度

②紫外線によって生成したラジカルによるAOのPE表面からの消費は、PEの光酸化劣化に強い影響を与える300nmの紫外光強度に比例する。

③接着樹脂層へのAO拡散を取り入れる。

数値解析においては、PEの深さ方向にメッシュを切り(本報では1メッシュ：10 $\mu$ mとしてPE被覆を250メッシュとして計算)、第6図(a)に示したように、紫外線透過光強度はPE内部に行くにしたがって減衰(Lambert-Beerの法則)するので、第6図(b)の黒部分に示す紫外線透過光強度に比例する形でラジカルが生じ、AOが消費される。PE中のAOは表面消費にともない、内部から表面へと拡散により供給される。また裏面側は、PE中のAOが接着樹脂層に拡散する。紫外線により表面のAO濃度が0になると光酸化劣化が開始するとし、表面のAO濃度が0になった後は、拡散により移動するAOのみ紫外光強度に比例する形で消費されるモデルとした。このようにモデル化することによって、紫外線遮蔽性の相違により、表面からのAO消費速度が異なりクラックの深さが色調によって異な

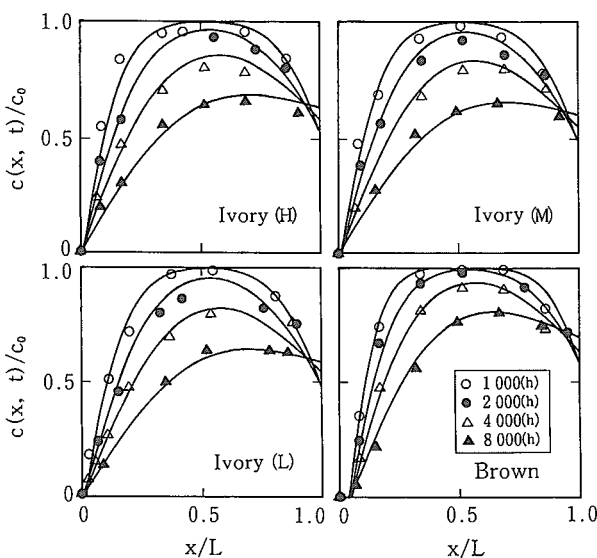
ること、クラックの進展が飽和してくることが説明できる。

このモデルにおいて、紫外線透過光強度の減衰は、Lambert-Beerの法則を用いて、第4図に示した吸光度と膜厚の関係から計算し、紫外線透過光強度に比例して消費されるAO量の比例定数 $k$ (言い換えれば、最表面1メッシュ目で紫外光によって消費される量)、AOの見かけの拡散係数 $D$ と接着樹脂層中でのAOの見かけの拡散係数 $D_A$ をパラメーターとしてアイボリー色とブラウン色について数値解析を行った。

数値解析の結果を第7図に示す。アイボリー色の場合、 $D_I = 1.7 \times 10^{-10}$  (cm<sup>2</sup>/s)、ブラウン色の場合  $D_B = 1.0 \times 10^{-10}$  (cm<sup>2</sup>/s)を用い、 $D_A = 8.3 \times 10^{-11}$  (cm<sup>2</sup>/s)、 $k = 6.5 \times 10^{-9}$  (g/cm<sup>2</sup>・s)の値をパラメーターとしたとき、計算値と測定値がよい一致を示した。第7図をみると、ブラウン色の表面AO濃度が0となる部分が、アイボリーに比較して奥深くになっていることがわかる。

AAET各時間、各位置でのAO濃度を予測することが可能となり、AAET後のBrownの表面で劣化している部分(AO濃度が0になっている部分)が奥深くになっていることが判明した。しかしながらAO濃度の経時変化を予測できても、その物性と劣化層深さとの相関性を求めなければ寿命を予測することはできない。

そこで紫外線により光酸化劣化したポリエチレン表面の



第7図 AO濃度プロファイルの計算値(実線)と測定値(プロット)の比較

$x$ ：PE表面からの位置

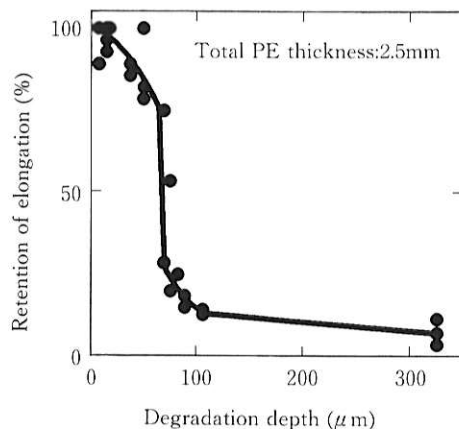
$L$ ：PE層の厚み(接着剤層を除く)

$c(x, t)$ ：位置 $x$ 、時間 $t$ におけるAO濃度

$c_0$ ：初期のAO濃度

Fig.7 Comparison of theoretically calculated (solid line) and experimentally obtained (points) AO concentration  $x$  is the position from PE surface;  $L$  is the thickness of color PE except adhesive;  $c(x, t)$  is the concentration at position  $x$  and time  $t$ ;  $c_0$  is the initial AO concentration

劣化層厚みが伸び物性に対して与える影響を検討するため、人工的に表面劣化層の厚みを制御したサンプルを作製し、表面劣化層厚みが、全体のPE被覆の伸び物性に与える影響を検討した<sup>14)</sup>。その結果、第8図に示すように表面劣化層厚みの増加にともない、伸び保持率が徐々に低下するのではなく、約80 $\mu\text{m}$ を境にして、急激に伸び保持率が低下することが判明した。すなわち80 $\mu\text{m}$ の深さ以上劣化すると伸び物性が急激に低下することを意味している。

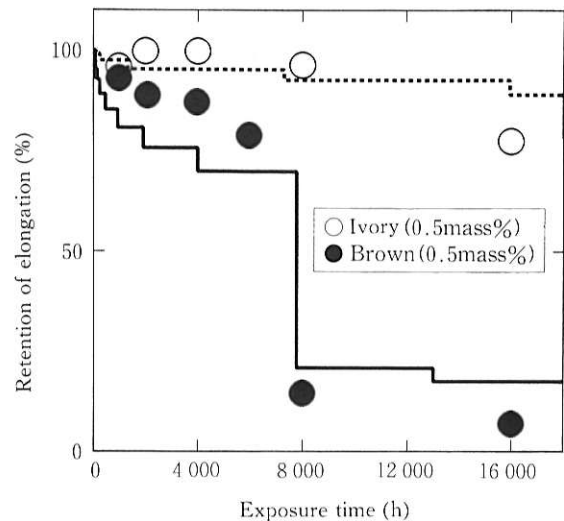


第8図 伸び保持率に及ぼす表面劣化層厚みの影響  
Fig.8 The effect of degradation depth on retention of elongation

### 3-4 計算によるカラーPE被覆鋼管の耐候寿命予測

第8図に示した伸び物性と表面劣化層厚みとの相関性を数式化し、AAET各時間におけるPE被覆のAO濃度が0である深さを計算した結果より、AAET各時間における伸び保持率を計算した。その結果、第9図に示すように、計算結果と測定値で良い一致を示した。

このようにAAET中でのAO消費・拡散挙動をモデル化することにより、伸び物性に対する耐候寿命予測が可能になった。本モデルは実環境においても、その妥当性が実証され<sup>16)</sup>、実環境における見かけの拡散係数、AO消費の比例定数のパラメーターを数値解析から求めることにより、定量的な寿命を予測することが可能になる。また、要求寿命を満足するカラーPE被覆を計算により設計することが可能になる。



第9図 計算による伸び保持率の経時変化予測  
(プロットは測定値、線は計算値)

Fig.9 Prediction of the change in elongation  
(points: measured, lines: calculated)

## 4. 結 言

カラーポリエチレン被覆鋼管の耐久性について、防食性および耐候性の観点より検討を行った。その結果は次のとおりである。

- (1) カラーPE被覆鋼管は、その優れた耐水バリアー性、電気絶縁性、耐メカニカルダメージ性により、長期にわたり優れた防食性能を発揮する。
- (2) 厚みのあるカラーポリエチレン被覆の長期耐候寿命に対して、酸化防止剤添加濃度と同様に、紫外線遮蔽性が重要な支配因子となる。
- (3) 紫外線遮蔽性、接着樹脂層への酸化防止剤の拡散を考慮したカラーポリエチレン中の酸化防止剤消費・拡散をモデル化し、数値解析を行うことにより、寿命を定量的に予測する手法を提案した。

本研究により設計された当社開発のカラーポリエチレン被覆鋼管は、20年以上の耐候性が期待でき、その高耐食性、高耐候性により、屋外の腐食環境の厳しい場所において、メンテナンスフリー鋼管としての活躍が期待できる。



上村隆之 / Takayuki Kamimura

総合技術研究所 鋼管・鋼材研究部  
(問合せ先: 06(489)5750)

- 8) 渡辺寧：マテリアルライフ，Ⅰ〔2〕(1989)，p.58
- 9) 渡辺幸雄：マテリアルライフ，Ⅰ〔2〕(1989)，p.64
- 10) 海老沢文博，星野光利，佐藤行彦：高分子論文集，35 (1978)，p.429
- 11) 渡辺寧，代田忠，石樽芳直：高分子論文集，38 (1981)，p.535
- 12) 早川浄，高分子材料の寿命とその予測，(1990)，p.18，アイピーシー
- 13) 上村隆之，岸川浩史：色材協会誌，66 (1993)，p.579
- 14) 上村隆之，岸川浩史：色材協会誌，66 (1993)，p.585
- 15) 岸川浩史，上村隆之，飯田久雄，山本明：住友金属誌，46〔2〕(1994)，p.106
- 16) 上村隆之，岸川浩史：1993年度色材協会発表会講演要旨集，2B-34 (1993)