

# 耐熱ポリエチレン被覆鋼管の寿命予測

## Service Life Prediction of Polyethylene Coated Steel Pipe for Elevated Temperature

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

大北雅一/Masakazu Ohkita・未来技術研究所 エレクトロニクス基盤研究部 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

岡本浩一/Kouichi Okamoto・和歌山製鉄所 中径溶接管工場 副長

### 要 約

耐熱ポリエチレン被覆鋼管の高温での耐久性について、高温での変形抵抗性及び耐熱酸化性について検討した。耐熱酸化性は、酸化防止剤の添加により改善され、フェノール系酸化防止剤を3700ppm添加したポリエチレン樹脂による耐熱被覆鋼管を開発した。

開発被覆鋼管は、80°C、9.8N/mm<sup>2</sup>の押圧下でも40年後の浸入深さは、初期膜厚の1/4以下と予測され、性能上問題にならないと考えられる。

また、耐熱酸化性については乾燥条件を模擬したオープンエージング試験ならびに湿潤条件を模擬したオートクレーブ試験で評価したが、何れの条件でも40年以上の寿命が予測された。本被覆鋼管は既に地域冷暖房配管等に適用されており、優れた高温耐久性を発揮している。

### Synopsis

The indentation and thermal oxidation resistances of polyethylene coated steel pipe at elevated temperatures were investigated. A polyethylene coating with 3700ppm phenolic antioxidant which improved thermal oxidation resistance was developed. It is predicted that this coating is indented by only less than a quarter of the initial coating thickness under 9.8 N/mm<sup>2</sup> compression stress at 80°C after 40 years. This indentation is no problem for practical use.

The service life of this polyethylene coating at 80°C is predicted to be over 40 years under both dry and wet conditions from the results of oven aging and autoclave tests. The polyethylene coated steel pipe has been applied in local air conditioning and showed excellent durability at elevated temperatures.

## 1. 緒 言

近年、埋設鋼管の外面防食法として、従来の瀝青質被覆（アスファルト、コールタールエナメル等）に代わり、ポリエチレン（Polyethylene；以下PEと略す）樹脂被覆あるいはエポキシ樹脂粉体（Fusion Bonded Epoxy；以下FBEと略す）被覆が、多用されている<sup>1,2)</sup>。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、また地域冷暖房配管における蒸気・高温水配管の増加により、外面防食被覆にも耐高温性が要求されるようになってきた。

上記2種類の被覆の内、FBE被覆は熱硬化性樹脂のため、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<sup>2)</sup>。

一方、PE樹脂は、その分子内に極性基を含有しないため、耐水性に非常に優れているが、熱可塑性樹脂のため高温での軟化が問題であり、また、熱と酸素による長期的な熱酸化劣化が問題となる。

そこで、酸化防止剤（Antioxidant；以下AOと略す）添加による耐熱劣化性の向上について検討した。また、酸化防止剤を添加した耐熱PE被覆について、機械的強度、熱酸化劣化の面から寿命予測を行った。

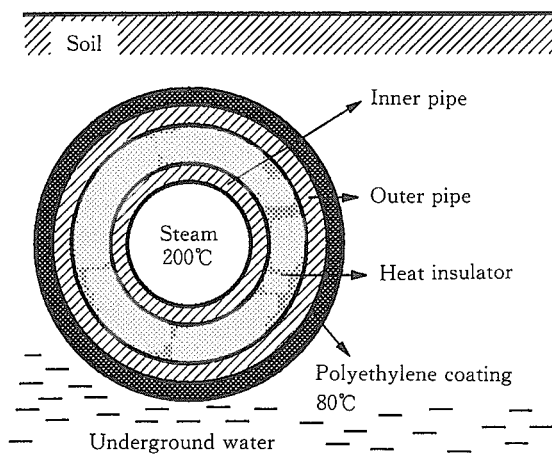
## 2. 耐熱PE被覆の開発

第1図にPE被覆鋼管が、蒸気配管に使用される場合の

## 技術報文

模式図を示す。PE被覆鋼管は、断熱二重管の外管として使用されるが、内面の流体が200℃の蒸気の場合、外面被覆の温度は最高80℃程度にまで達する。

このような温度で問題となるのは、PE樹脂の軟化と酸化である。PEは、その製法により種々の密度の樹脂が製造され、一般には0.915~0.965g/cm<sup>3</sup>の樹脂が使用されている。樹脂密度が変わる理由は、ポリエチレン鎖に派生する分岐鎖の数や長さにより、結晶化度が変化するためであるが、同時に物性にも大きな影響を与える<sup>3)</sup>。



第1図 蒸気配管概念図

Fig.1 Schematic diagram of steam composite pipe

一般に、PE樹脂は、密度が高くなるほど、常温ならびに高温での強度が向上する。一方、耐環境応力亀裂(ESCR)性は、低下する傾向を示す<sup>4)</sup>。これらの点を勘案して、被覆樹脂には、密度0.938g/cm<sup>3</sup>の中密度PEを選定した。この中密度PEの性状を第1表に示す。

このPE樹脂の耐熱酸化性向上を目的としてAOの添加を検討した。耐熱酸化性の評価には、樹脂中の有効残存AOと相関のある酸化誘導時間(Oxidative Induction Time; 以下 OIT と略す)を示差走査熱量計(DSC)で測定した。OIT測定は、試験片の表面から1mm深さを切り出し、N<sub>2</sub> flow (50cm<sup>3</sup>/min) 中で20℃/minで昇温し、所定温度に到達後、その温度で保持し、N<sub>2</sub> flow から O<sub>2</sub> flow (50cm<sup>3</sup>/min) に置換したときからPEの酸化反応に基づく発熱開始までの時間をOITとした<sup>5)</sup>。

また、AOは、ヒンダードフェノール系AOならびにスルフィド系AOを使用し、それぞれを添加したPE樹脂のOITを各温度で測定し、その耐熱酸化性向上効果を検討した。

結果を第2図に示す。絶対温度の逆数とOITの対数プロット(Arrhenius plot)は、直線性を示し、酸化防止剤の消費反応が、Arrhenius型の反応で進行していることが判明した<sup>4),6),7)</sup>。Arrhenius型の反応であることは、ヒンダードフェノール系AOの添加量を増加させても、Arrhenius plotの直線の傾き(反応の活性化エネルギー)を

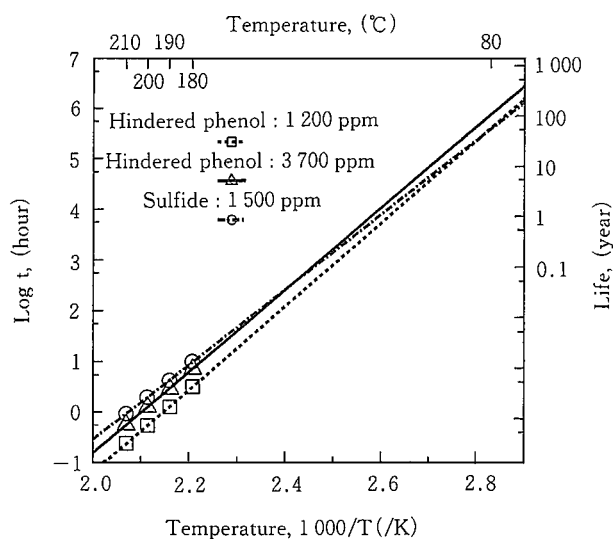
保持していることから明らかである。

また、スルフィド系AOは、高温での酸化防止性能は、良好であるが、Arrhenius plotの直線外挿から予測される80℃での寿命は、ヒンダードフェノール系AOに対し劣る結果となる。これは、AOの消費反応における活性化エネルギーの差に起因するものと考えられる。

80℃での耐熱酸化寿命の目標を40年とすると、これら3種類のAO添加PEは何れも目標をクリアするが、寿命予測の誤差を考慮し、耐久性に優れた製品を提供するという観点から、ヒンダードフェノール系AO 3700ppm添加PEを開発材とした。

第1表 ポリエチレンの基本物性  
Table 1 Properties of polyethylene

Items	Unit	Typical test results
Density	g/cm <sup>3</sup>	0.94
Melt index	g/10min	0.21
Vicat softening point	°C	≥115
Tensile strength	N/cm <sup>2</sup>	≥2 500
Elongation	%	>500
Hardness(Shore D)	—	≥55
Water absorption	%	0.02



第2図 酸化防止剤による寿命延長  
Fig.2 Improvement in durability with antioxidant

### 3. 耐熱PE被覆の機械的特性

一般にPE被覆鋼管は埋設して使用される。この時、問題となるのは、埋め戻し時に生じる砂利類による衝撃と、埋設使用中に生じる砂礫のクリープ的食い込みである。

耐衝撃性については、衝撃が発生する時点は、使用前のため常温であり、PE被覆は常温での耐衝撃強度を十分有

する<sup>7)</sup>ため検討項目から除外した。

一方、砂礫の食い込みについては、80℃という高温使用時の樹脂軟化によるクリープ的変形が問題となる。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2.5mm<sup>2</sup>の針を圧力9.8N/mm<sup>2</sup>で24時間押圧）に準拠し、80℃での圧縮変形深さの経時変化を検討した。なお試験は、吸水による軟化も考慮するため、3%食塩水中で行った。

結果を第3図に示す。押し込み変形深さは、100時間を超えると Log-Log plot に対し直線的に変化するようになる。一般に樹脂は粘弾性体であり、弾性と粘性の双方を有するが、弾性変形は短時間で起こるため、100時間以上という長時間後は主に粘性によって変形するものと考えられる。この粘性による変形は、一般にクリープ変形と呼ばれるが、高分子樹脂においては、次に示す Nutting 式に従うことが知られている<sup>8),9)</sup>。

$$\epsilon(t) = K\sigma t^n$$

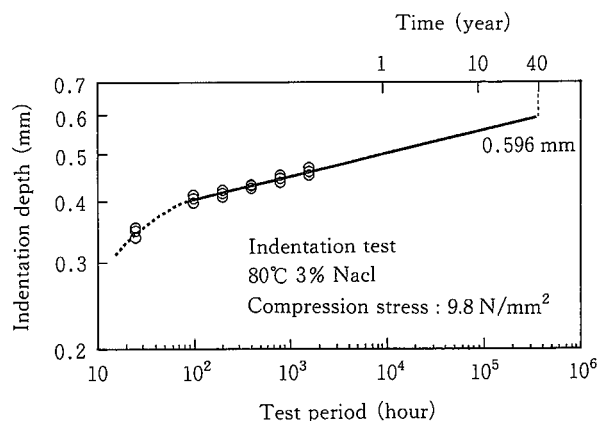
ここで  $\epsilon(t)$  : 時間  $t$  における歪み、

$K, n$  : 温度に依存する定数  $\sigma$  : 負荷応力

この式の両辺の対数をとると

$$\text{Log} \epsilon(t) = n \text{Log} t + \text{Log} K\sigma$$

すなわち時間に対する歪み変化を Log-Log plot すると直線となることが判る。そこで80℃環境での40年後の侵



第3図 圧縮変形深さの経時変化  
Fig.3 Change in indentation depth at 80°C

入深さを直線外挿により予測してみた。結果は40年後において0.596mmであり、この値はPE被覆の初期膜厚2.5mmの1/4以下であり、性能に大きな影響は与えないものと考えられる。

## 4. PE被覆の耐熱寿命予測

### 4-1 耐熱劣化試験

2章においては、OITのArrhenius plotを直線外挿することにより40年以上の耐熱寿命を期待できることを述べた。ところが、OITによる直線外挿では、200℃近辺の非常に高温での測定値から直線外挿するため誤差が大きく、またこのような高温でのOIT測定値に基づく予測は、より低温でのオープンエージング試験との実測値に合致しないとの指摘もある<sup>7),10)</sup>。

また、埋設環境においても第1図に模式的に示すようにその環境は必ずしもオープンエージング試験のような乾燥環境とは限らず、地下水による湿潤環境も想定される。

そこで、乾燥環境のシミュレーション試験としてオープンエージング試験を、また湿潤環境のシミュレーション試験としてオートクレーブ試験により耐熱劣化試験を行った。

耐熱劣化試験は、円盤状のPEシートを供試材として所定時間行い、引っ張り試験片についてはシートからダンベル状試験片を切り出し、またOIT測定試験片はシートの表面から1mm深さになるよう切り出し、評価した。耐熱劣化試験条件を第2表にまとめる。また耐熱劣化試験後のPE樹脂の評価試験法を第3表に示す。

第3表 耐熱劣化試験後のPE樹脂評価試験方法

Table 3 Evaluation test method of PE resin after heat deterioration test

Test	Condition	Specimen
Tensile test	JIS K 6760 Tensile rate 50mm/min Temperature 23°C	JIS K 6760 Half dumbbell
OIT measurement	DSC method Temperature 200°C N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> flow 50cm <sup>3</sup> /min	Cutting sample surface layer 1mm about 10mg

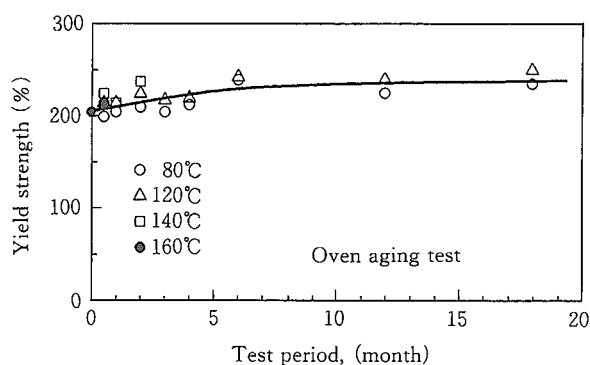
第2表 耐熱劣化試験条件

Table 2 Heat deterioration test conditions

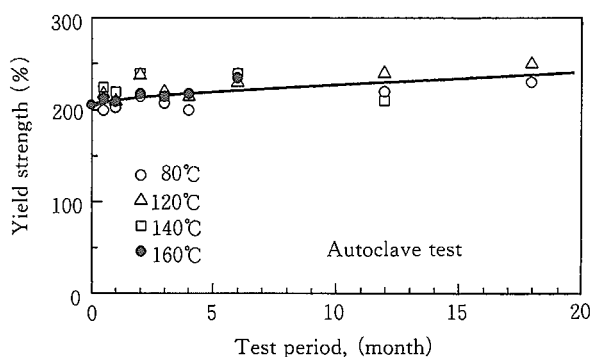
Test	Temperature (°C)	Test period (month)	Atmosphere	Specimen shape and size	Evaluation method
Oven aging test	80	0.25	Air	Disk shape 100mmφ thickness 2.5mm	Yield strength Elongation OIT
	120	0.5			
	140	1, 2, 3, 4			
	160	6, 12, 18			
Autoclave test	80	0.25	Deionized water	Disk shape 100mmφ thickness 2.5mm	Yield strength Elongation OIT
	120	0.5			
	140	1, 2, 3, 4			
	160	6, 12, 18			

## 4-2 耐熱劣化試験結果

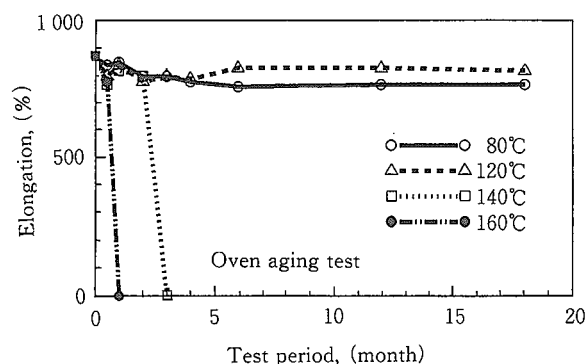
第4～7図に引張試験の結果を示す。PE樹脂の降伏応力は、乾燥、湿潤条件を問わず、経時的に漸増するが、その変化は比較的小さい。一方、破断伸びは、経時的に減少するが、その減少は直線的変化ではなく、ある時間経過後、急激に伸びを失う傾向を示す。また伸びの低下は、高温になるほど早く、また乾燥条件の方が湿潤条件よりも早く低下する。これは、熱劣化が、熱酸化劣化として起こるため酸素濃度の高い乾燥条件が短時間で劣化するものと考えられる。



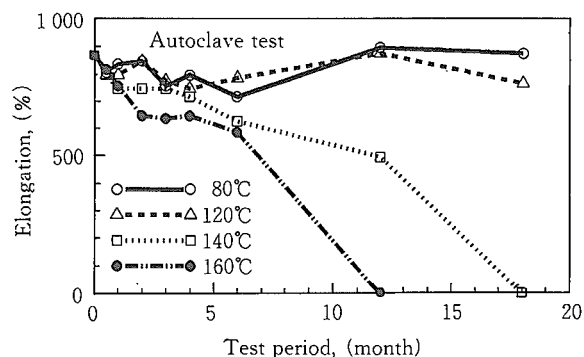
第4図 PE降伏応力の経時変化 (乾燥条件)  
Fig.4 Change in PE yield strength at various temperature



第5図 PE降伏応力の経時変化 (湿潤条件)  
Fig.5 Change in PE yield strength at various temperature

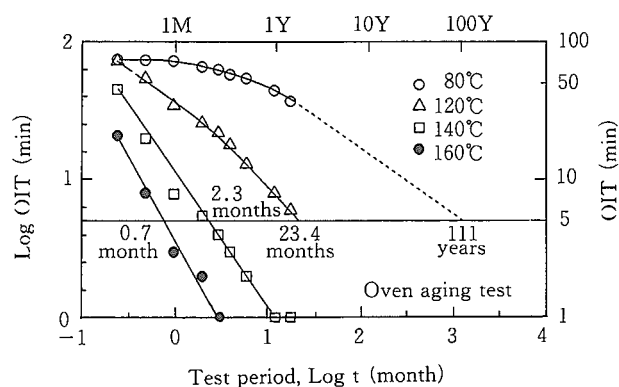


第6図 PE破断伸びの経時変化 (乾燥条件)  
Fig.6 Change in PE elongation at various temperature

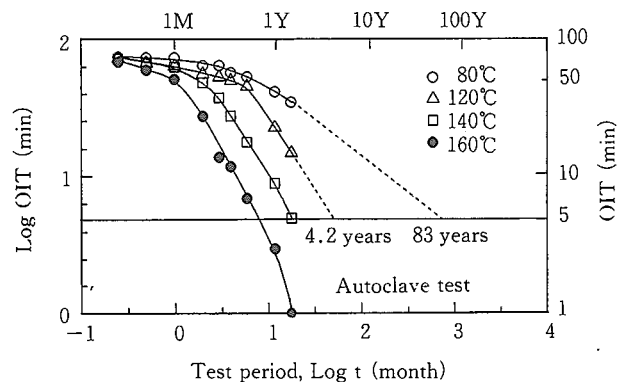


第7図 PE破断伸びの経時変化 (湿潤条件)  
Fig.7 Change in PE elongation at various temperature

また、OITの経時変化を第8～9図に示す。OITも経時的に減少し、かつ試験温度が高いほど、その減少速度が大きいことがわかる。図において、OIT 5分を閾値として劣化開始点としたことについては、次節で述べる。



第8図 OITの経時変化 (乾燥条件)  
Fig.8 Change in OIT at various temperature  
(5 minutes OIT means starting point of deterioration)



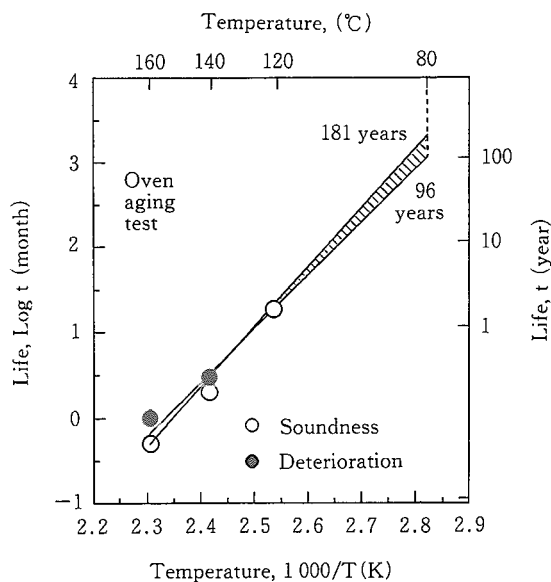
第9図 OIT経時変化 (湿潤条件)  
Fig.9 Change in OIT at various temperature  
(5 minutes OIT means starting point of deterioration)

### 4-3 耐熱寿命予測

寿命予測を行う場合、その寿命を何で評価するかが重要であるが、寿命に対する明確な定義は無く、要求特性を喪失した時点を一様に寿命と呼んでいる。防食被覆鋼管においては、防食被膜の防食性が喪失した時が、寿命と考えられるが、その評価は非常に難しい。高分子樹脂の耐熱寿命としては、伸び半減期で評価されることが一般的であり、本報でも、それに従い伸び保持率50% (伸び率430%) 以上を健全状態であるとみなした。一方、前述のように伸びの低下は直線的には起こらないため、その半減時点を特定するのは困難である。

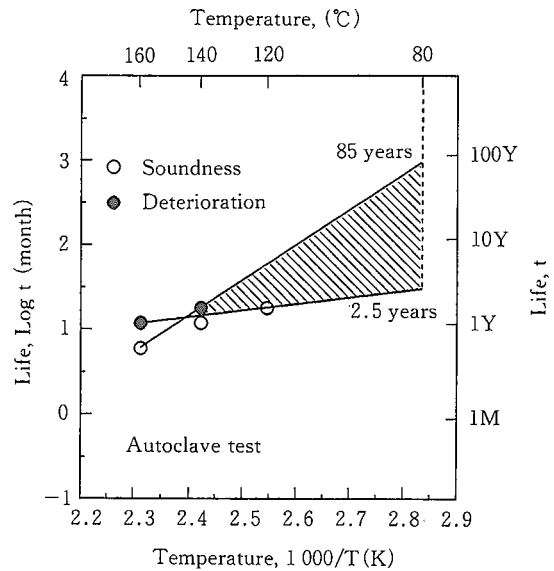
そこで、健全状態(○)、劣化状態(●)で Arrhenius plot を行ったのが第10～11図である。一般に、高分子樹脂の寿命 (特性が変化し、ある閾値以下になる時間) に対しても Arrhenius 型の式で表現でき、絶対温度の逆数に対し、寿命の対数をプロットした場合、プロットは直線性を示すことが知られている<sup>7),11),12)</sup>。このとき、寿命予測の直線は、常に○以上及び●以下を通らなければならないため、その条件を満たす最高の傾きと最低の傾きが、寿命予測範囲を示すことになる。乾燥条件では、80℃での寿命として96～181年の寿命が予測された。一方、湿潤条件では2.5～85年と上下で40倍近くの差という大きな差を与える結果になった。引張試験の間隔を詰め、伸び半減時間を特定していけば、その精度は向上するが、サンプル数の増大は過大な労力を必要とする。

そこで、OIT の変化に着目した。OIT 変化は、第10～11図に示すように比較的直線的に変化する。理論的には、OIT が0になった時点が寿命と考えられるが、OIT と相



第10図 PE伸びによる寿命予測 (乾燥条件)  
Fig.10 Service life prediction of PE coating with Arrhenius plot on PE elongation  
Sound: Elongation > 430%  
Deterioration: Elongation < 430%

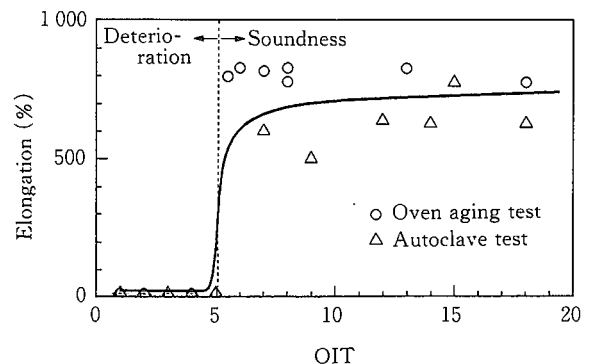
関を有する残存AOは、PE樹脂表面と内部で濃度勾配を有しているため、劣化状態でも、OIT が0でないある値を示す可能性がある。



第11図 PE伸びによる寿命予測 (湿潤条件)  
Fig.11 Service life prediction of PE coating with Arrhenius plot on PE elongation  
Sound: Elongation > 430%  
Deterioration: Elongation < 430%

第12図は、OIT と伸びの相関を検討した結果であるが、OIT が5分以下になると伸び性が喪失することが判明した。そこで、OIT が5分になる時点を寿命とみなした。OIT は、比較的、直線的に変化するが、80℃での測定値を外挿するには、誤差の点で不安が残る。OIT 測定値が、5分以下あるいは5分に近づいている120℃以上での試験データについて外挿により OIT 5分になる試験時間を第8図及び第9図から求めてみた。

その値を基に絶対温度の逆数と寿命の対数をプロット (Arrhenius plot) した結果を第13～14図に示す。乾燥状態で126年、湿潤状態で47年の寿命が予測される。ここで、高温で劣化の遅い湿潤状態が、乾燥状態より予測寿命が短くなるのは劣化メカニズムの相違によるものと考えられる。

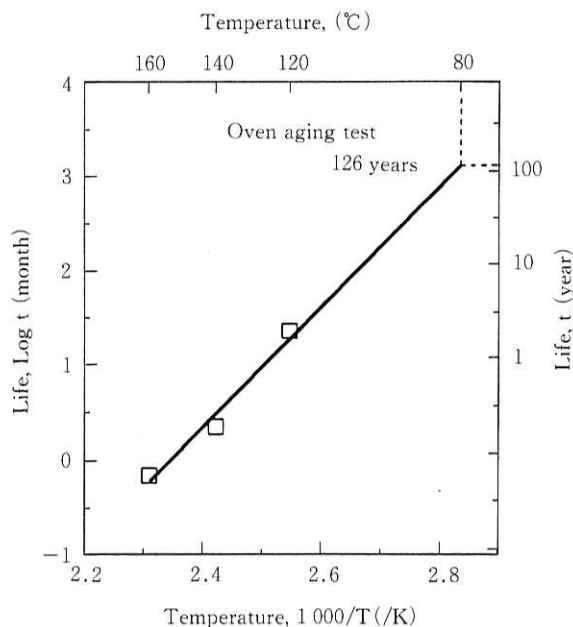


第12図 OIT とPE破断伸びの相関  
Fig.12 Relationship between OIT and elongation

## 技術報文

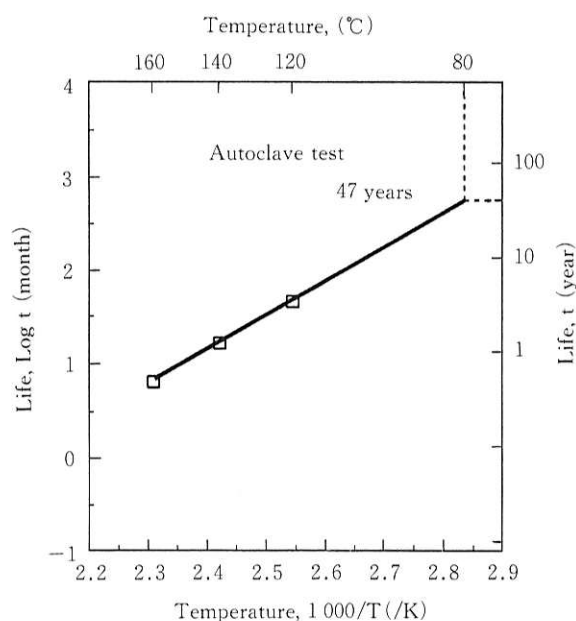
すなわち、乾燥状態ではPEの熱酸化により生成したラジカルがAOを消費していく<sup>12)</sup>のに対し、湿潤状態では酸素が少なく、水分によるAOの溶出ないしは失効が支配的になるためと考えられる。但し、常圧100℃以上においては、本来水分が存在せず、オートクレーブ試験においては加圧状態でPE中に無理矢理水分を浸入させる試験となるため、温度効果以外の加速因子が働き予測寿命が短時間側にシフトした可能性も考えられる。

何れにしても、乾燥、湿潤の条件を問わず、80℃での耐熱寿命として40年以上が期待できる。



第13図 OIT 5 分値からの寿命予測 (乾燥条件)

Fig.13 Service life prediction of PE coating with Arrhenius plot (Life is time when OIT becomes 5 minutes)



第14図 OIT 5 分値からの寿命予測 (湿潤条件)

Fig.14 Service life prediction of PE coating with Arrhenius plot (Life is time when OIT becomes 5 minutes)

## 5. 結 言

著者らが開発した耐熱PE被覆鋼管について、その機械的特性、耐熱劣化性について、寿命予測の観点から論じた。

機械的特性は、高温における樹脂軟化状態での砂礫の食い込みが問題となるが、本開発品は、80℃で9.8N/mm<sup>2</sup>の押圧下40年後においても、その侵入深さは初期膜厚の1/4以下と予測され、実用上問題にならないと考えられる。

また、耐熱劣化性については、乾燥条件ならびに湿潤条件で検討し、乾燥状態で126年、湿潤状態で47年と予測され、何れの場合も40年以上という長期寿命が期待される。本被覆鋼管は既に地域冷暖房配管等に適用されており、優れた高温耐久性を発揮している。



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) 新井哲三他: 住友金属, 36 [3] (1984). p.43
- 3) 岡部太郎, 山形京: ポリエチレン樹脂, (1969) 日刊工業新聞社
- 4) 白石基雄他: カラム [88] (1983). p.91
- 5) 上村隆之, 岸川浩史: 色材, 66 [10] (1993). p.580
- 6) J. E. Wilson: Ind. Eng. Chem. 47 [11] (1955). p.2201
- 7) 新井哲三他: 住友金属, 39 [4] (1987). p.383
- 8) P. Nutting: Proc. ASTM, 21 (1921). p.1162
- 9) R. Buchdahl, L. E. Nielsen: J. Appl. Phys. 22 (1951). p. 1344
- 10) 大北雅一, 新井哲三: 材料とプロセス, 3 (1990). p.615
- 11) 金子剛: 化学工業, [11] (1991). p.62
- 12) 早川淳: 高分子材料の寿命とその予測, (1989). p.4, アイビーシー