

TLP テンドンパイプ用3層ポリエチレン被覆の開発

Development of 3-layer Polyethylene Coating System for TLP Tendons

秋山 誠/Makoto Akiyama・鹿島製鉄所 鋼管生産技術室 参事補

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 副主任研究員

山本 明/Akira Yamamoto・和歌山製鉄所 溶接管生産技術室 参事補

永瀬 誠/Makoto Nagase・鹿島製鉄所 鋼管生産技術室 参事

要 約

海底油田掘削用の海洋構造物であるTLP(Tension Leg Platform)の鋼管脚テンドンパイプの防食法として、熱硬化型の液状エポキシをプライマーとしたポリエチレン(PE)被覆を世界で初めて適用すべく、接着耐久性改善のため、下地処理について種々検討し、最適被覆システムを確立した。

更に、この結果をもとに鹿島/大径管工場にて被覆パイプを実製造し、Shell Offshore Inc.(SOI)のAugerフィールド開発プロジェクトに適用した。本報では、以上の被覆システム開発結果と製造実績について述べる。

Synopsis

Recently Tension Leg Platform (TLP) technology has been applied in developing deep water-oil/gas wells. Shell Offshore Inc. (SOI) installed a record-setting TLP in the Gulf of Mexico Auger Field.

As corrosion protection for the TLP tendon pipes, 3-layer polyethylene coating system, consisting of thermo-setting liquid epoxy primer with chromate pretreatment, modified polyethylene adhesive and polyethylene layers, was applied for the first time because of its good performance and economy.

This paper describes an investigation into the effects of chromate treatment and liquid epoxy primer on adhesive durability. The results for actual tendon pipe coating are also introduced.

1. 緒 言

近年、海底油田開発の進行に伴い、油田掘削用の海洋構造物の建設が増加する傾向にある。海洋構造物は、通常、海上にプラットフォームを構築し、油井管により海底油田を採掘する形態となっているが、そのプラットフォームの一種として、第1図のような Tension Leg Platform (TLP)と呼ばれる方式がある。

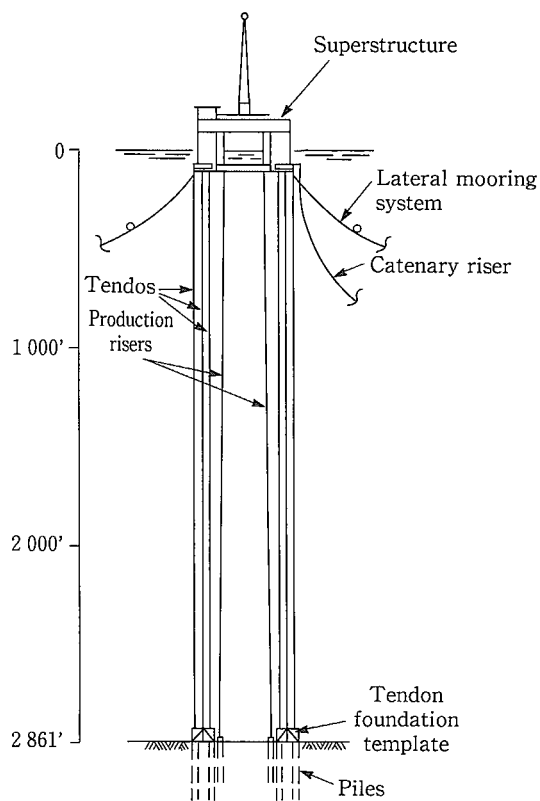
これは、海面にプラットフォームを浮かせ、テンドンパイプと呼ばれる鋼管脚で海底のテンプレートに固定する方式である。このテンドンパイプには、海水中で約35年の使用に耐えることが要求されており、長期防食法の設計が重要なポイントである。

これまで、テンドンパイプの防食法としては、粉体エポキシ(FBE)被覆が適用された例がある。

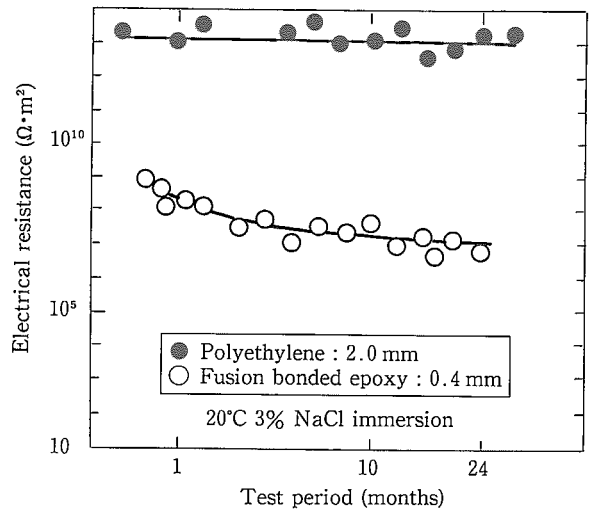
一方、FBE被覆とともに従来、ラインパイプ、鋼管杭などに用いられている防食法としてポリエチレン(PE)被覆が

挙げられる。これは、PE樹脂を2mm以上の膜厚で鋼管面に被覆するものであり、第1表のごとく、FBE被覆に比べて、化学的安定性及び耐メカニカルダメージ性が良好である¹⁾。また、無極性高分子であるため吸水率が0.1%以下と低く、第2図のように絶縁抵抗値が高いことより²⁾、耐水バリアーとしての効果に優れている。更に、第3図に示すように、PE樹脂中へカーボンブラックを配合することにより長期の耐候性を付与することも可能である³⁾など種々の利点を有している。

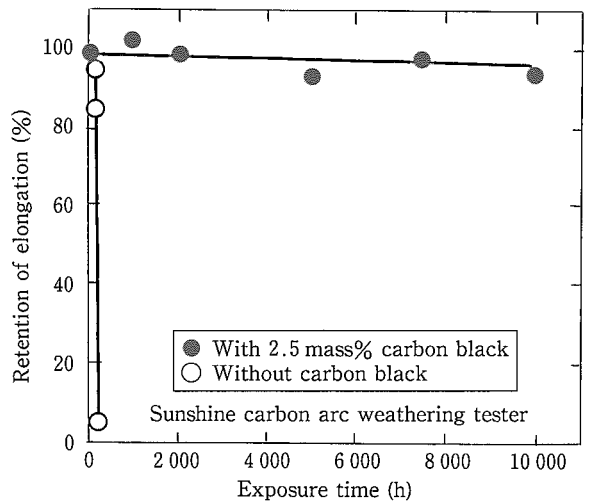
著者らは、テンドンパイプの防食法に熱硬化型の液状エポキシをプライマーとしたPE被覆を適用すべく、接着耐久性改善のため、下地処理について種々検討し最適被覆システムを確立した。更に、この結果をもとに鹿島/大径管工場にて被覆パイプを5300T(596P)実製造し、メキシコ湾でのShell Offshore Inc.(SOI)によるAugerフィールドのTLP建設プロジェクトに適用した。本報では、以上の被覆システム開発結果と製造実績について述べる。



第 1 図 TLP 概略図
Fig.1 TLP general arrangement



第 2 図 PE 被覆と FBE 被覆の絶縁抵抗の比較
Fig.2 Comparison of electrical resistance between polyethylene and fusion bonded epoxy



第 3 図 PE 被覆の耐候性に及ぼすカーボンブラックの効果
Fig.3 Effect of carbon black on weatherability of polyethylene

第 1 表 PE 被覆と FBE 被覆の特性比較
Table 1 Comparison of coating properties between PE and FBE

Coating materials	Coating properties	Operating temp.
Polyethylene (PE)	1. Excellent chemical stability 2. High resistance to mechanical damage • Indentation resistance at 60°C (DIN 30670) : 0.10 mm • Impact resistance at 60°C (ASTM G 14) : 1.5 kgf·m	−45～80°C
Fusion bonded epoxy (FBE)	1. High strength at high temp. (80～100°C) • Indentation resistance at 100°C (DIN 30670) : <0.01 mm • Impact resistance at 100°C (ASTM G 14) : 0.3 kgf·m 2. Good adhesion to steel	−40～100°C

2. ポリエチレン被覆プロセス

第4図に Auger プロジェクト用 TLP のテンドンパイプ製造に用いた PE 被覆のプロセスを示す。

(1)表面調整

鋼管面の表面調整のためのショットブラストにはショットとグリットの1:1の混合品を使用した。ショット後の鋼管面の清浄度は ISO 8501-1 に基づき Sa 2.5 となるように調整した。

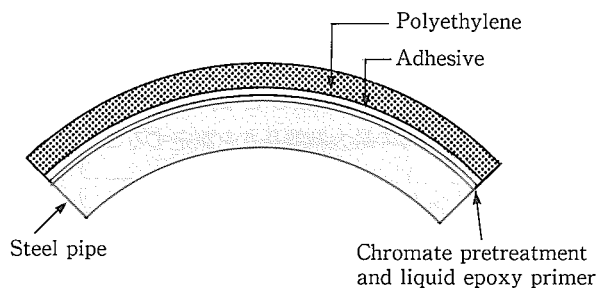
(2)下地処理

ブラスト後の鋼管をインダクションヒーターにて約 70°C に予熱後、クロメート処理及び液状エポキシプライマー塗布を順次施した。

(3)変性 PE 及び防食層 PE 被覆

下地処理後の鋼管をインダクションヒーターにて約 150°C に予熱後、T ダイでの共押出し法により変性 PE (接着樹脂) 及び PE 樹脂を被覆した。

本製造プロセスにより得られた 3 層 PE 被覆材の被覆構成を第5図に示す。



Film thickness

Polyethylene	2.5-5.0 mm
Adhesive	0.2-0.5 mm
Epoxy primer	10-50 μm
Chromate	0.1 μm (Cr deposition : 100-1 000 mg/m^2)
Overall thickness	3.3-5.6 mm

第5図 PE被覆材の被覆構成

Fig.5 Composition of 3-layer PE coating

3. 被覆材料

クロメート処理剤にはシリカ系クロメート溶液を使用した。液状エポキシプライマーとしては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂を主剤、変性アミンを硬化剤とする熱硬化型の 2 液系の熱硬化型液状エポキシを用いた。また、接着樹脂としては、無水マレイン酸で変性した低密度 PE 樹脂、防食層 PE 樹脂としては 2.5% のカーボンブラックを含有する中密度 PE 樹脂をそれぞれ使用した。第 2, 3 表に、これらの被覆材料の物性値をまとめて示す。

第2表 クロメートとプライマーの物性値

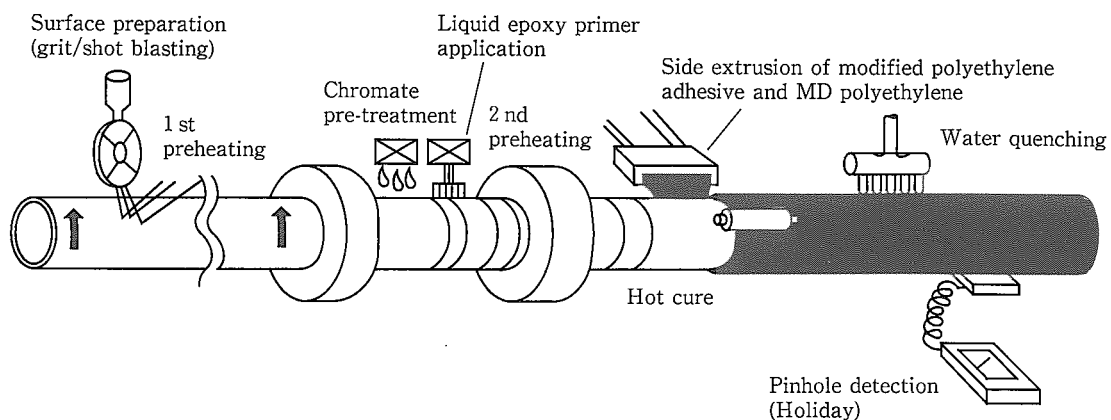
Table 2 Properties of chromate and epoxy primer

(1) Chromate

Items	Unit	Typical test results
Specific gravity	—	1.195 \pm 0.010
pH (at 20°C)	—	2.5 \pm 0.15
Total chromium	wt %	13.5-15.2
Cr ⁶⁺ /Cr total	—	0.59-0.65
Silica	wt %	12.5

(2) Thermosetting liquid epoxy primer (Two pack type)

Base resin	Epoxy resin (Bisphenol A type)+additives
Hardener	Specially modified organic amine
Type	Non-solvent liquid
Mixing ratio	2 : 1 (Base resin : Hardener)



第4図 3層PE被覆の製造プロセス

Fig.4 3-layer PE coating process

第 3 表 接着樹脂とポリエチレンの物性値

Table 3 Properties of adhesive and polyethylene

(1) Adhesive (Maleic anhydride modified polyethylene)

Items	Unit	Typical test results
Density	g/cm ³	0.93
Melt index	g/10 min	0.9
Vicat softening point	°C	98
Tensile strength	kfg/cm ²	≥170
Elongation	%	≥800

(2) Polyethylene (Middle density type)

Items	Unit	Typical test results
Density	g/cm ³	0.94
Melt index	g/10 min	0.21
Vicat softening point	°C	≥115
Tensile strength	kfg/cm ²	≥250
Elongation	%	>500
Hardness (Shore D)	—	≥55
Water absorption	%	0.02

4. 下地処理条件のラボ検討

従来より、3 層 PE 被覆の接着耐久性及び耐陰極電解剥離性には、クロメート、プライマーなどの下地処理条件の影響が大であることが知られている^{4)~6)}。しかし、その個々の作用の詳細について解明した報告例は少ない。そこで、テンドンパイプ用 3 層 PE 被覆の最適システム設計のため、ラボでの促進耐食試験により、これらの下地処理条件の作用について検討した。

4-1 供試材

温水浸漬試験用にサイズ 100 mm×50 mm の、また陰極電解剥離試験用にサイズ 150 mm×70 mm のグリットブラスト (Rz=50 μm, Sa≥2.5) した板厚 3.2 mm の熱延鋼板を準備した。

試験用の被覆材の作製手順としては、最初に熱延鋼板をオーブンで 50°C に予熱後、クロメート処理を施した。次に、クロメート液の乾燥後、バーコーターを用いて液状エポキシプライマーを、膜厚 10~50 μm となるように塗布した。その後、サンプル板を 150°C にて 90 秒間加熱し、プライマーを硬化させた。更に、230°C に予熱した変性 PE 樹脂接着層及び防食層 PE を、それぞれ膜厚 0.3 mm、2.5 mm となるように熱プレス法にて被覆した。被覆終了後、試験板を水冷することにより PE 被覆鋼材を得た。

4-2 促進耐食試験

温水浸漬試験には 80°C の 3% 塩水を使用した。耐温水性は 14 日浸漬試験後の PE 剥離面積率を測定することにより評価した。陰極電解剥離 (CD) 試験は供試材中心部の PE 被膜に鋼面まで達する 5 mm 径のドリル孔を開け、電解液として 3% 塩水を使用し、試験温度 20°C で、印加電位 -1 500 mV (vs. SCE) の条件で試験した。耐 CD 性は 30 日後の初期孔のエッジからの最大剥離長さを測定することにより評価した。

試験板のサイズ、促進耐食試験条件、及び評価法を第 4 表にまとめて示す。

第 4 表 促進耐食試験条件及び評価法

Table 4 Laboratory test

1. Sample type

① Type : Sheet panel

- Polyethylene : 2.5 mm
- Adhesive : 0.30 mm
- Epoxy primer : 10~50 μm
- Chromate : 250 mg/m²

② Sample size

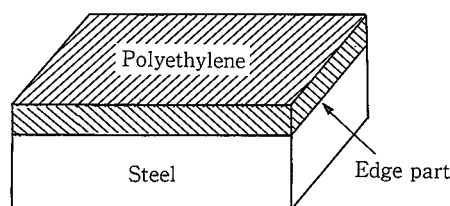
- Hot salt water immersion → 100 mm×50 mm
- Cathodic disbondment → 150 mm×70 mm

2. Test condition

Hot salt water immersion	Cathodic disbondment
<ul style="list-style-type: none"> • Solution : 3% NaCl • Temperature : 80°C • Duration : 14 days 	<ul style="list-style-type: none"> • Electrolyte : 3% NaCl • Temperature : 20°C • Potential : 30 days • Duration : -1 500 mV (vs SCE) • Initial holiday : 5 mm φ
* No peeling from edge part	

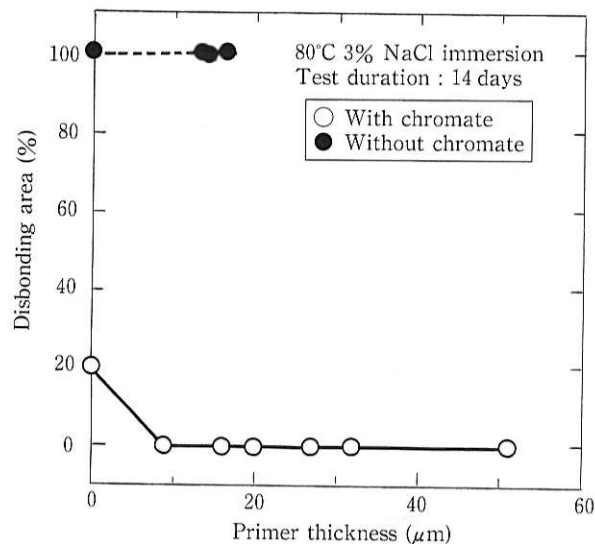
3. Evaluation

Hot salt water immersion	Cathodic disbondment
Percentage of adhesion loss area (Adhesion loss area/Test area×100)	Maximum disbonding length from the initial holiday



4-3 促進耐食試験結果

第6図に温水浸漬試験の結果を示す。クロメート処理を施していない試験板では、すべてPE被膜が剥離したのに対し、クロメート処理が施された試験板(Cr付着量、 $\geq 100 \text{ mg/m}^2$ に相当)では、非常に苛酷な試験条件にもかかわらずPE被膜の剥離は全く認められなかった。一方、プライマー膜厚は第6図に見られるように耐温水性には、顕著な影響を及ぼさなかった。すなわち、クロメート処理が適正に施されていれば(Cr付着量、 $\geq 100 \text{ mg/m}^2$ に相当)、写真1のようにプライマー膜厚が $10 \mu\text{m}$ と薄い場合でもPE被膜の剥離は認められなかった。

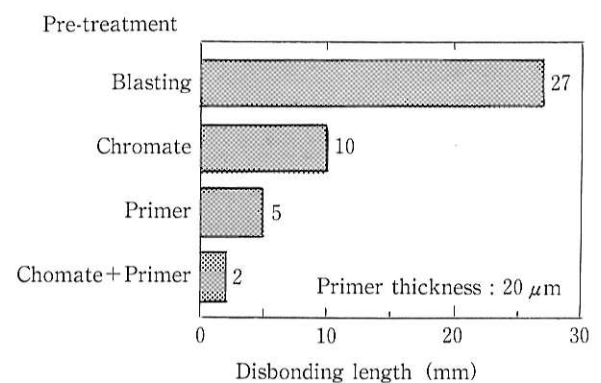


第6図 PE被覆の二次密着性に及ぼすクロメート、プライマーの影響

Fig.6 Effect of chromate treatment and primer application on adhesion property after immersion test

第7図に耐CD性に及ぼす下地処理の影響を示す。耐温水性の場合にはクロメートの効果がプライマーに比べ大であったのに対し、耐CD性の場合、プライマーの効果の方がクロメートより大となっている。また、耐CD性は、クロメートとプライマーの併用効果により著しく向上することが判明した。すなわち、クロメートとプライマーの併用により優れた接着耐久性を有する3層PE被覆が得られることが分かった。

したがって、ラボでの検討結果より熱硬化型液状エポキシをプライマーとする3層PE被覆の最適下地処理条件はクロメート処理(Cr付着量、 $\geq 100 \text{ mg/m}^2$)とプライマー(膜厚 $\geq 10 \mu\text{m}$)の併用であることが明らかとなった。



第7図 耐CD性に及ぼす下地処理の影響

Fig.8 Effect of pre-treatment on CD resistance
20°C 3% NaCl 30 days -1.5V vs SCE
Initial holiday: 5mmφ

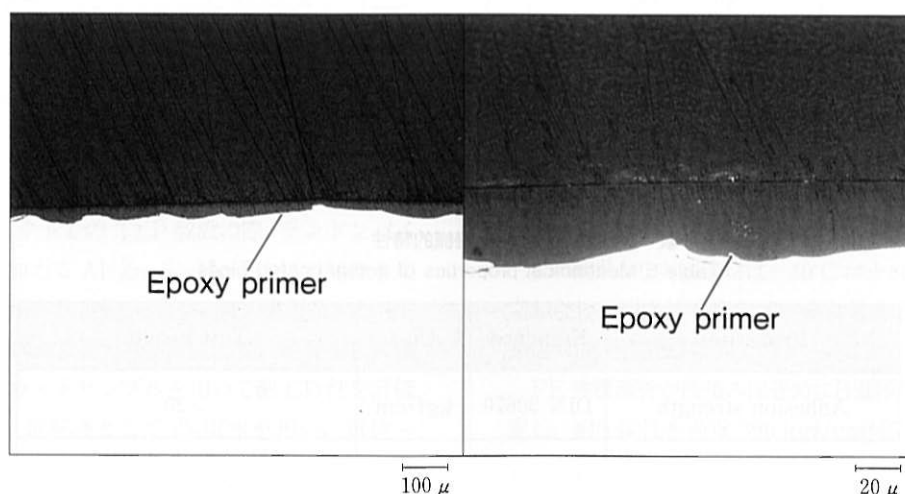


写真1 PE被覆の断面写真

Photo1 Cross section of PE coating

5. テンドンパイプ用 PE 被覆の実製造結果

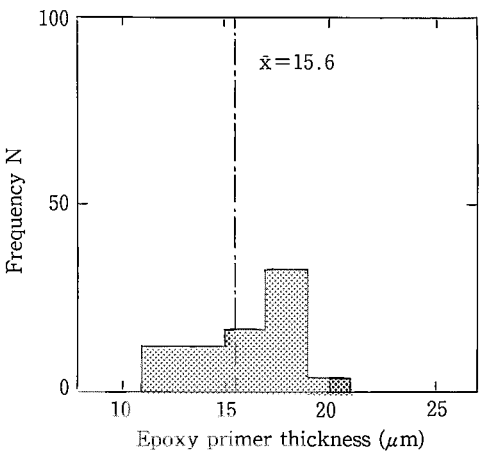
ラボ検討結果により明らかとなった最適下地処理条件に基づいて、外径 660 mm、肉厚 33 mm、長さ 18 m の鋼管に今回開発した 3 層 PE 被覆を適用し、Shell Auger プロジェクト向けテンドンパイプを鹿島製鉄所／大径管工場にて 5 300 Ton (596 P) 製造した。以下にその結果を示す。

5-1 エポキシプライマーおよびポリエチレンの膜厚分布

実製造した PE 被覆のエポキシプライマー及び PE 膜厚分布を第 9 図に示す。

エポキシプライマー膜厚は、ラボ検討の結果より管理基準を 10～20 μm と設定して製造した結果、第 8 図に示す通り管理基準の範囲内にコントロールできた。

次に、PE 膜厚は、DIN 規格では基準として 2.5 mm 以上であるが、今回、被覆製造したテンドンパイプの肉厚は 33 mm と厚く、大重量となるため、管理基準を 3 mm として製造した。PE 被覆膜厚は、3～5 mm の範囲にコントロールされており、テンドンパイプ防食用として十分な膜厚を有していた。



5-2 機械的特性

実製造した PE 被覆の機械的特性として、初期密着性、耐衝撃性、針入度及び PE 被膜の破断伸びを評価した。試験条件及び結果を第 5 表にまとめて示す。

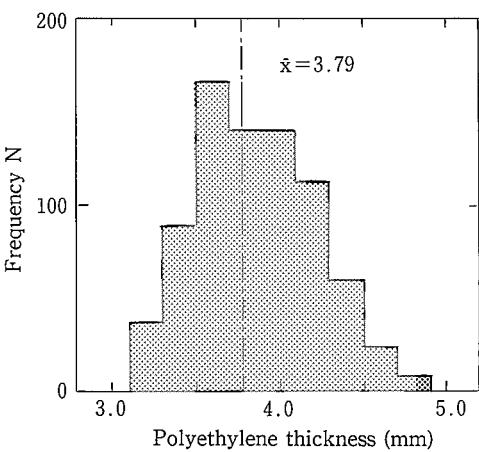
初期密着性は、20 Kgf/cm 以上となり PE 被覆として十分な値を示した。

DIN 30670 に基づく落重方式による耐衝撃性評価の結果では、1.2 Kgf・m という高い衝撃エネルギーを与えても被覆層には割れ、ピンホール発生は全く認められず、良好な耐衝撃性を有していた。

次に、DIN 30670 に基づく針入度試験を実施した。24 時間後の侵入深さは 0.07～0.09 mm となり、被覆層の圧縮変形率は全膜厚の 3 % 以下と極めて小さい値を示した。この値は、実用上、全く問題のないレベルである。

更に、引張試験により測定した PE 被膜破断伸びは、600～970 % となり、被覆材料として十分な値が得られた。

これらの結果から、実製造した PE 被覆材は優れた機械的特性を有しており、実際のテンドンパイプの輸送、保管、施工時のハンドリングに際しても十分な耐メカニカルダメージ性を有すると考えられる。耐メカニカルダメージ性に優れているという点は緒言でも述べた通り、FBE 被覆と比べた場合の PE 被覆の顕著な利点である。



第 8 図 実製造PE被覆の膜厚分布
Fig.8 Distribution of coating thickness

第 5 表 実製造PE被覆の機械的特性
Table 5 Mechanical properties of actual coated pipes

Properties	Standard	Unit	Test results
Adhesion strength	DIN 30670	kgf/cm	>20
Impact resistance	DIN 30670	—	No break down (Impact energy : 1.2 kgf・m)
Indentation resistance	DIN 30670	mm	0.075—0.090
Elongation of PE sheet	DIN 30670	%	600—900

5-3 接着耐久性

実製造した PE 被覆の接着耐久性の評価のため、1) 温水浸漬試験、2) 陰極電解剥離試験 3) 冷熱サイクル試験 4) 圧縮試験を行った。

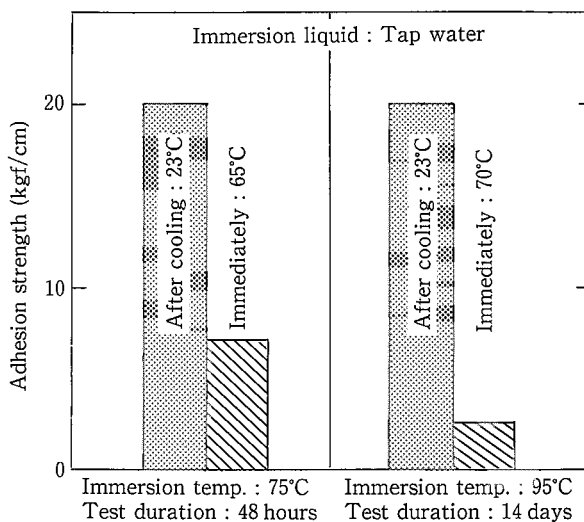
5-3-1 温水浸漬試験

実管 PE 被覆材より切り出したカットサンプルを用いて温水浸漬後の二次密着性を評価した。第 9 図に 75°C 及び 95°C での試験結果を示す。

75°C、48 時間浸漬後の密着力は、浸漬槽より取り出し 5 分後(サンプル温度 65°C)では 7 Kgf/cm であったが、室温まで放冷後のサンプルでは、20 Kgf/cm 以上の値に回復した。

また、更に厳しい 95°C 14 日浸漬後の密着力は、浸漬槽より取り出し 5 分後(サンプル温度 70°C)では、3 Kgf/cm であったが、室温まで放冷すると前記条件と同様、20 Kgf/cm 以上の値を示した。また、サンプル端面部からの浸水は全く認められなかった。

したがって、実製造した PE 被覆は良好な耐水二次密着性を有することが明らかである。



第 9 図 温水浸漬試験結果

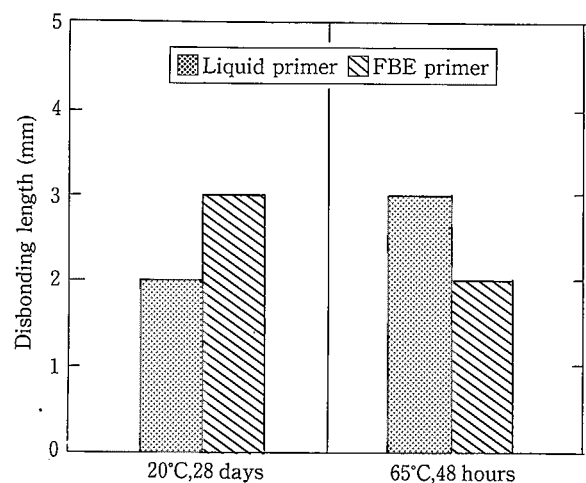
Fig.9 Adhesion strength after hot salt immersion test

5-3-2 耐陰極電解剥離(CD)性

Auger プロジェクトでの TLP 敷設の際、テンドンパイプには PE 被覆に加えて Al-Zn-Si-Hg 系の犠牲陽極を用いた電気防食が併用される⁷⁾。したがって、実製造した PE 被覆の耐 CD 性確保が重要となる。そこで、実管 PE 被覆材より切り出したカットサンプルを用いて耐 CD 性を評価した。CD 試験は、電解液として 3% 塩水を用い、電位 -1500 mV (vs. SCE)、温度 20°C 及び 60°C で実施した。試験結果を第 10 図に示す。

初期孔からの最大剥離長さは、20°C、28 日では 1~2 mm、65°C、48 時間では 2~3 mm となり、優れた耐 CD 性を有することを確認できた。海洋での平均水温は一般に 20°C

以下であるため、剥離が月間 2 mm の速度で進行したと仮定すると、35 年後の剥離は 84 cm と計算される。実際には、防食電位は試験条件の -1500 mV (vs. SCE) に比し、マイルドな条件になる -1000~-1100 mV 程度であること、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⁸⁾、生海水中ではカソード防食を受ける鋼面に炭酸カルシウムや水酸化マグネシウムの保護性被膜が生成し、アルカリの生成が抑制されること等の理由により、剥離長さはこの数値よりかなり小さな値になると考えられ、電気防食用アノードの過消耗の恐れは小さいと考えられる。



第 10 図 CD 試験結果

Fig.10 Comparison of cathodic disbondment resistance between liquid epoxy primer and FBE primer
20°C 3% NaCl 30 days -1.5V vs SCE
Initial holiday : 3.2mmφ

5-3-3 耐冷熱サイクル性

実製造した PE 被覆鋼管が現地での輸送、保管及び施工時に温度変化にさらされることを想定し、-40°C ⇄ +80°C のヒートパターンという極めて苛酷な条件で耐冷熱サイクル性を評価した。

第 11 図にサイクル数と密着力、端面 PE 剥離長さの変化を示す。15 サイクル経過後も密着力は初期値を維持しており、サンプルの PE 端面剥離も全く見られなかった。

この結果より実製造材は -40°C ⇄ +80°C の温度範囲で安定した接着耐久性を有していると言える。

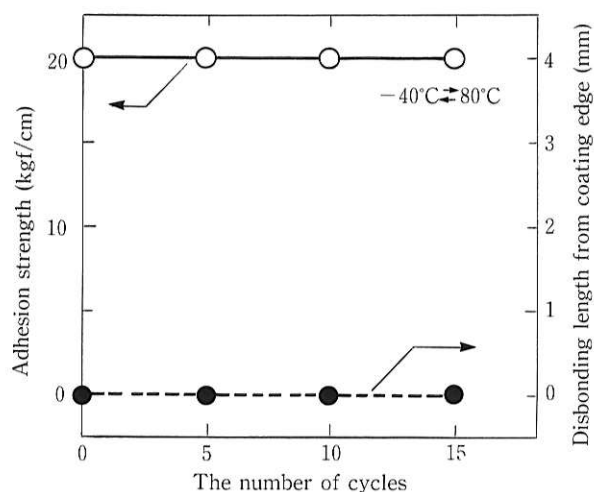
5-3-4 圧縮試験

PE 被覆鋼管が段積み保管時に圧縮荷重を受けることを想定し、耐圧縮性を荷重 390 kgf/cm² (5500 psi)、温度 20°C の条件で評価した。試験方法を第 12 図に試験結果を第 6 表にそれぞれ示す。

圧縮荷重の付与により PE 被覆の膜厚は 0.1~0.2 mm 減少しているが、初期密着力は維持され、PE 面のピンホールも全く認められなかった。更に、耐 CD 性、温水浸漬後

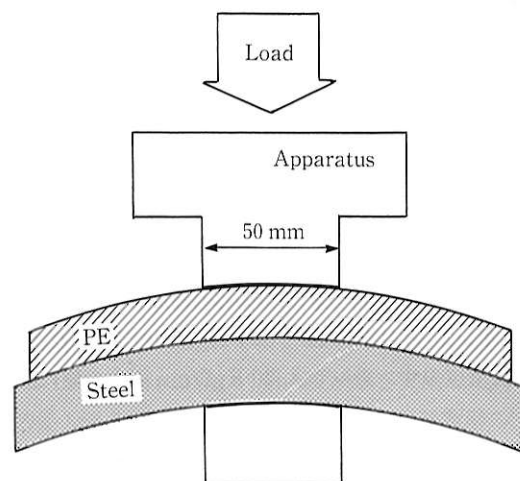
の密着性にも変化は見られなかった。

したがって、実製造した PE 被覆は十分な耐圧縮性を有することが明らかとなった。



第 11 図 冷熱サイクル試験結果

Fig.11 Heat cycle resistance



第 12 図 圧縮試験方法

Fig.12 Test method for bearing stress resistance

第 6 表 実製造PE被覆の特性に及ぼす圧縮荷重の影響

Table 6 Effect of bearing stress on actual coated pipe properties

Properties	Unit	Condition	Test results	
			Before bearing test	After bearing test
Decrease of coating thickness	mm	—	0	0.1—0.2
Adhesion strength	kgf/cm	23°C	>20	>20
Hot salt water adhesion	kgf/cm	75°C immersion	7 (at 65°C)	7 (at 65°C)
Cathodic disbondment resistance	mm	65°C×48 hours	2—3	2—3

6. 結 言

以上述べたように、今回開発した熱硬化型の液状エポキシをプライマーとする 3 層 PE 被覆は、クロメート処理の併用により、10～50 μm 程度の薄いプライマー膜厚でも広範囲の温度域で優れた機械的特性、接着耐久性を有することが明らかになった。

すなわち、開発した PE 被覆を Auger プロジェクト用 TLP テンドンパイプの防食法として適用した場合、海水浸漬及び電気防食の併用の環境下でも 35 年程度に及ぶ長期間の使用に耐え得ることが期待できる。

液状エポキシをプライマーとする本 PE 被覆システムは、TLP テンドンパイプの他、すでに世界各地の海底、地中埋設用のラインパイプの外被覆として多数適用され、優れた防食能を発揮している。



秋山 誠/Makoto Akiyama

鹿島製鉄所 鋼管生産技術室
参事補

(問合せ先：0299(84)2551)

参考文献

- 1) H. Kishikawa, T. Kamimura, M. Akiyama et al, 11 th International conference on PIPELINE PROTECTION (1995).
- 2) 新井哲三, 大北雅一 他：住友金属, **36** [3] (1984)p.43
- 3) 上村隆之, 岸川浩史：色材, **66** [10] (1993)p.581
- 4) 岸川浩史, 上村隆之：材料とプロセス, **6** [2] (1993)p.561
- 5) 上村隆之, 岸川浩史：材料とプロセス, **8** [6] (1995)p.1543
- 6) 岸川浩史, 上村隆之：材料とプロセス, **9** [3] (1996)p.528
- 7) A. D. Goolsby, and J. D. Smith：Mater. Perform. **35** [4] (1996)p.12
- 8) 岸川浩史, 上村隆之他：住友金属, **48** [2] (1996)p.43