

大径鋼管ポリエチレン被覆の高温特性

Performance of External Polyethylene Coating on Large Diameter Pipes in High Temperature Environments

向原文典*
Fuminori Mukaiharu

小菅 詔雄**
Norio Kosuge

牧野真徳*
Tadanori Makino

Synopsis:

In order to determine the maximum operating temperature of pipelines with external polyethylene (PE) coating, the durability of mechanical properties and water resistance of the coating were investigated over a temperature range from 20°C to 100°C. The results are summarized as follows:

- (1) High-density PE coating shows remarkably high penetration resistance up to 80°C.
- (2) The lifetime of the high density PE coating is estimated to be more than 40 years at 100°C under dry conditions on the basis of Arrhenius plots of oxidative induction time and elongation at break.
- (3) When heat is transmitted from the steel pipe to PE coating during operation of pipelines, the high-density PE coating has sufficient anticorrosive properties for prolonged periods in hot water environment due to the low water permeability of the coating layer.

1. はじめに

ポリエチレン（以下 PE と略す）被覆大径鋼管は、天然ガス、石油、淡水などを長距離輸送する大口径パイプラインとして使用されている。当社ではこれに対応して、20インチ（508mm）から最大64インチ（1626mm）までの大径鋼管の被覆が可能な大径鋼管 PE 被覆設備を1979年より稼働させ¹⁾、地中海横断パイプライン、サウジアラビアの淡水輸送パイプライン、およびソ連邦の天然ガス輸送パイプライン用として製造実績を重ねてきた。

ところで近年、エネルギー資源の逼迫化により極地や深海での資源開発が盛んに進められるよう

になり、エネルギー源の低品質化とともに、その遠隔化、長距離輸送の問題が生じてきた。そのため、パイプラインの輸送効率をあげるために重質油の加熱輸送、天然ガスの高圧下輸送を行うようになり、被覆鋼管の温度が従来よりも上昇する傾向にある。したがって操業時における流体の高温化は、当然、被覆鋼管の性能にも大きな影響を与えることが懸念される。これまで PE 被覆鋼管の品質特性についての報告は多い²⁻⁴⁾が、それらのほとんどは室温ないしは低温での結果であり、高温での環境因子を考慮して防食性能を調査した報告⁵⁾は少ない。

本報では上記の背景のもとに PE 被覆鋼管の高温特性を把握するために下記の諸点を解明するこ

* 技術研究所第2研究部腐食防食研究室
〔昭和56年11月21日原稿受付〕

** 技術研究所第2研究部腐食防食研究室主研員・工博

とを目的として調査した結果を報告する。

- (1) PE の機械的特性におよぼす熱の影響
- (2) PE の熱劣化と耐熱寿命
- (3) PE 被覆鋼管の耐高温水性
- (4) 温度勾配のある条件下での防食性能

2. 大径鋼管の外表面 PE 被覆工程

鋼管の外表面をショットブラストにより脱錆し、接着剤を塗布してから加熱する。その後、密着層 PE と外層 PE を T ダイにより共押出し、鋼管に押しロールで巻きつける。¹⁾

Table 1 に当社の T ダイ法による外表面 PE 被覆大径鋼管に使用する高密度 PE の諸特性を示す。

3. PE の機械的特性におよぼす熱の影響

3.1 針入度と軟化温度

PE 樹脂は熱可塑性のために温度をあげていくと軟らかく押し込みやすくなり、ついには溶融しはじめる。この軟らかくなりはじめる点を軟化点、溶融しはじめる点を融点という。PE 被覆鋼管では鋼管の大重量が PE にかかるために PE が変形しはじめる温度である軟化点が、実用上耐熱性の目安とされている。当社で使用している高密度 PE の軟化点は 121°C であり、比較検討のために使用した低密度 PE の 92°C に比較して著しく高いので、明らかに低密度 PE よりも高密度 PE の方が耐熱

性はよいと判断される。また砂礫などの鋭い荷重に耐える強度特性としては、つぎの針入度が用いられている。

針入度は、100kgf/cm²の圧力で直径1.8mmの針が24時間で被覆膜に針入する深さを測定する方法である。PE 樹脂の DIN 30670 による針入度の温度依存性を Fig.1 に示す。この針入度は密度依存性が大きく高密度 PE の方が低密度 PE に比較して小さい。この差は高温になるほど著しく大きくなり、低密度 PE では針入度が急激に増加するが、高密度 PE では 80°C でも 0.2mm 以下の小さな値を示し、被覆層の変形が極めて少ない。

このように高密度 PE は 80°C のような高温でも常温と大差ない硬さを有しているので、実用上

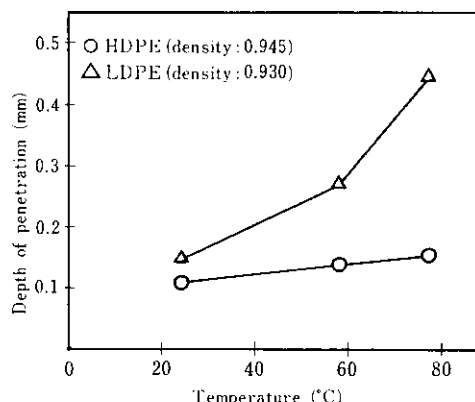


Fig. 1 Effect of temperature on depth of penetration for PE sheets

Table 1 Properties of PE for pipe coating

Item	Test method	Units	Properties of coating material
Density	ASTM D 1505-67	g/cm ³	0.950~0.955*
Melt flow index	ASTM D 1238-65 T	g/10min	0.18~0.22
Softening point	ASTM D 1525-65 T	°C	120~125
Melting point	ASTM D 2117-64	°C	125~130
Brittleness temp.	ASTM D 746-55 T	°C	< -80
Disruptive voltage	ASTM D 149-64	kV/mm	> 35
Hardness	ASTM D 2240-68	Shore D scale	60~65
ESCR**	ASTM D 1693	F ₅₀ , hour	> 1 000

* Final carbon content: 2.5% weight

** ESCR: Environmental Stress Cracking Resistance

問題はないと考えられる。

3.2 耐衝撃性

高分子物質の耐衝撃性は一般にガラス転移温度 (T_g) に関係し、 T_g の低い樹脂ほど耐衝撃性がよい。例えば PE の T_g は -120°C で、ポリプロピレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂などに比較して著しく低い。このために通常の PE 被覆鋼管の使用温度範囲 ($-45^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$) では耐衝撃性が極めてすぐれているといわれている⁶⁾。

本報では、ASTM G 14 に準拠し撃芯 5/8 インチ、2 kg の荷重を 1 m の高さから落下させて、3 mm 厚の PE 被覆膜が破断するまでの回数で耐衝撃性を評価した。PE の耐衝撃性の温度依存性を Fig. 2 に示す。 0°C 以下 -45°C までは低密度 PE と高密度 PE の耐衝撃性に大きな差はないが、 20°C 以上の高温では高密度 PE の方がすぐれている。

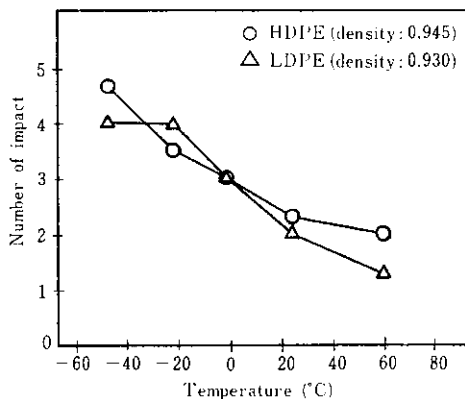


Fig. 2 Effect of temperature on impact resistance of PE sheets

4. PE の熱劣化と耐熱寿命

4.1 熱劣化

PE は化学的に安定な高分子物質であるが、紫外線や熱のエネルギーが加わるとラジカルを生成し、空気中の酸素と結合して酸化反応をおこし次第に劣化する⁷⁾。その結果、破断伸び、引張強度、耐衝撃性などの機械的特性が著しく低下する。

エアオープン中で 80°C 、最大 1 年間保持した PE の破断伸びの経時変化を Fig. 3 に示す。この

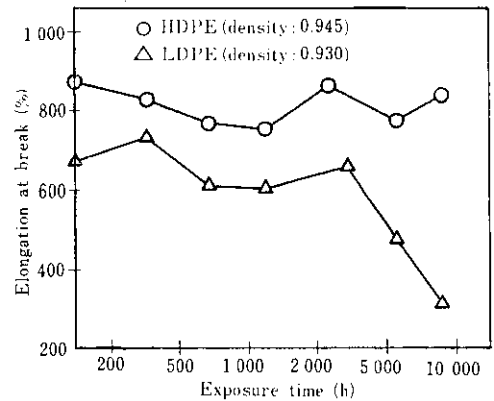


Fig. 3 Elongation at break vs. exposure time for PE sheets in air at 80°C

ように高密度 PE は低密度 PE に比較して熱劣化しにくく、安定である。これは高密度 PE の方が結晶部分が多いので、熱劣化されやすい非晶部分は低密度 PE に比較して少ないためと考えられる。また、熱安定性は PE 中に配合された酸化防止剤の種類や添加量に依存し、防止剤の滞留性にも影響される⁸⁾。なお、伸びが著しく低下した低密度 PE の 9 000 時間劣化させた試料は赤外線吸収スペクトルを測定すると、 1720cm^{-1} 付近にカルボニル基による吸収ピークがみられ酸化劣化を受けていることが確認された。

4.2 耐熱寿命

PE 被覆鋼管は、輸送、保管時を含めて数十年にわたって十分な防食性能を保持し、鋼管の腐食による漏洩事故をおこさないようにしなければならない。また最近、被覆鋼管の作業温度の高温化によって被覆層の熱安定性が極めて重要視されるようになってきた。このために大径鋼管外面被覆用 PE には、耐候性に大きな影響を与える紫外線劣化の防止のためにカーボンブラックと酸化劣化を抑制するために酸化防止剤が添加されている⁹⁾。

PE の耐熱寿命の推定方法¹⁰⁻¹²⁾として、差動走査熱量計 (DSC) を用いた PE の酸化誘導期間 (O・I・T) の測定と ISO 熱劣化試験 (オープンエージング法) との併用方法を採用した。すなわち外面被覆用 PE について各温度ごとに O・I・T を測定し、O・I・T の対数と測定温度の逆数についてプロットすると良好な直線関係が成立し、O・I・T の

温度依存性について(1)式が成立することを確認した。

$$\log(O \cdot I \cdot T) = \log A - \frac{\Delta H}{2.303RT} \quad \cdots \cdots (1)$$

R : ガス定数

T : 測定温度 (絶対温度)

A : 定数

ΔH : 活性化エネルギー

その後オープンエージング法で得られた高温側での破断点のびが急落する時間(熱寿命)を測定し、 $O \cdot I \cdot T$ 法から算出した ΔH がオープンエージング法でも同一であると仮定して低温側での耐熱寿命を推定した。PEの耐熱寿命の推定結果をFig. 4に示す。図からわかるように大径鋼管被覆用として特に開発された高密度PE(図中A)は、通常の成形用高密度PE(図中B)に比べて熱安定性がよく、 100°C で40年以上の耐熱寿命があるものと推定され、一部で規定されている 80°C での長期間の使用に十分耐え得るものとする。

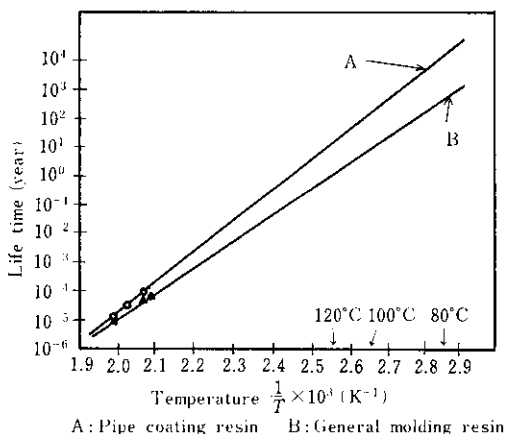


Fig. 4 Relation between temperature and life time of high density PE sheets in air

5. PE被覆鋼管の性能におよぼす熱の影響

PE被覆鋼管は、パイプラインの操業温度の高温化に対応して、次のような品質特性を満足する必要がある。

(1) 高温における空気中のエイジングによって被覆鋼管の被覆層と鋼管面の間の密着力が低下しないこと。

(2) 高温水に浸漬後も被覆層と鋼管面の間は十分な密着力を保持し、絶縁抵抗が低下しないこと。

(3) 高温での耐陰極剥離性にすぐれること。

5.1 被覆の密着力と熱劣化の関係

60インチの高密度PE被覆鋼管から $150\text{mm} \times 150\text{mm}$ に切り出した試験片を 100°C で100日間空気中においてエイジング後の 90° 剥離強度は、 $22 \sim 25\text{kgf/cm}$ であり、エイジング前の $25 \sim 27\text{kgf/cm}$ に比し低下は少なく、また被覆端面からの被覆膜のはがれもなく十分な密着力を保持している。

5.2 密着力と電気絶縁抵抗性におよぼす高温水の影響

パイプラインの敷設環境としては、大別して土中、水中、大気中の3種が考えられる。これらのうち環境のきびしい土中および水中では鋼管を腐食させる因子である水と酸素が、被覆鋼管の性能低下に対しても重要な役割を演じている。これらの水と酸素の被覆膜中を通過する透過量は高温になるほど増加するので、高温では短期間に被覆膜の劣化や密着力が低下し、防食性能の低下が考えられる。さらに被覆鋼管が電気防食されていると塗膜中の水の透過は一段と加速されるのでこの点も考慮する必要がある¹³⁾。

PE被覆大径鋼管から $150\text{mm} \times 150\text{mm}$ に切り出した試験片を 60°C の3%食塩水中に30日間浸漬した後の室温での 90° 剥離強度および電気絶縁抵抗の測定結果をTable 2に示す。

塩水浸漬後の剥離強度は、高密度PE被覆鋼管のほうが低密度PE被覆鋼管よりも多少すぐれており、浸漬前に比較して低下が少ない。また、PE被覆の絶縁抵抗は、 60°C の塩水浸漬後も浸漬前とほとんどかわらない大きな値を示しており、防食性能を保持している。

5.3 耐高温陰極剥離性と被覆材料の関係

PE被覆大径鋼管から $150\text{mm} \times 150\text{mm}$ に切り出した試験片の被覆膜のほぼ中央に鋼面にまで達する直径5mmの穴をあけた後に、室温および 60°C の3%食塩水中に各々浸漬し、陽極(白金)と陰極(被覆鋼管)間に3.3Vの電圧(初期の鋼管の電位は飽和カンコウ電極に対して約 -1.5V)をかけ

Table 2 Effect of the density of PE on peel strength and intermediate electroresistance of PE coated on pipes after immersion in 3% NaCl solution for 30days at 60°C

No.	Density of PE	Peel strength at room temp. (kgf/cm)	Intermediate electroresistance* in 3% NaCl solution at room temp. (Ωm^2)
1	High density PE (density : 0.945)	28.7 (29.8)**	4.6×10^{11} (5.4×10^{11})***
2	Low density PE (density : 0.930)	24.7 (28.3)**	3.7×10^{11} (5.6×10^{11})***

* According to DIN 30670

** Peel strength at room temperature before immersion

*** Intermediate electroresistance at room temperature before immersion

Table 3 Effect of temperature and the density of PE on cathodic disbonding of PE coated on pipes with an artificial damage of 5mm diameter in 3% NaCl solution

No.	Density of PE	Length of delamination* at room temp. for 60 days (mm)	Length of delamination* at 60°C for 21 days (mm)
1	High density PE (density : 0.945)	4.2	12.3
2	Low density PE (density : 0.930)	4.5	17.7

* Length of delamination is the distance between the edge of artificial damage and detachable point of coating layer

Voltage between electrodes : 3.3V

て陰極剥離試験を行った。その結果を **Table 3** に示す。耐陰極剥離性に関して、室温ではほとんど PE の種類による差はないが、60°Cでは高密度 PE のほうが低密度 PE よりもすぐれている。この理由として、被覆膜の剥離を促進させる水の透過性は一般に低密度 PE よりも高密度 PE のほうが少ない¹⁴⁾ためと考えられる。この耐陰極剥離の温度依存性については、被覆層の水透過性を考慮して現在検討を行っている。

6. 温度勾配のある条件下での被覆性能

実操業下のパイプラインは、輸送流体の加熱および高圧化により被覆鋼管の内面の温度が上昇し、熱は鋼管を通して PE 被覆層へと流れる温度勾配下におかれている場合が多いと考えられる。このとき PE 被覆層に水が接していない場合は、これまで検討してきたように被覆性能の低下は80°C以下の温度で生じないと考えられる。しかし、被覆管の外面が水に接している場合は、水が PE 被覆

層を透過して密着力を低下させる可能性がある。従来、被覆鋼管の耐温水性試験には、試験片を水中でどぶづけする方法が用いられてきた。この方法では被覆鋼管全体が同一温度であり、上述の温度勾配条件下での性能を正確に評価することは困難である。

このために **Fig. 5** に示すように PE 被覆大径鋼管から切り出した試験片の被覆膜側にプラスチックセルをとりつけてから、3%食塩水を満たし、内部ヒーターによって食塩水を加熱し、さらに鋼管内面にシリコンラバーヒーターをとりつけ鋼管を加熱する。このような方法で各々を異なった温度に保持して、食塩水および鋼管の間に温度勾配をつけて浸漬試験を行った。以後これを温度傾斜試験とよぶ¹⁵⁻²⁰⁾。

6・1 温度勾配条件下での欠陥部のない被覆層の性能

PE 被覆鋼管の温度傾斜試験後に 90°剥離強度を測定して塗膜の密着性を評価した。

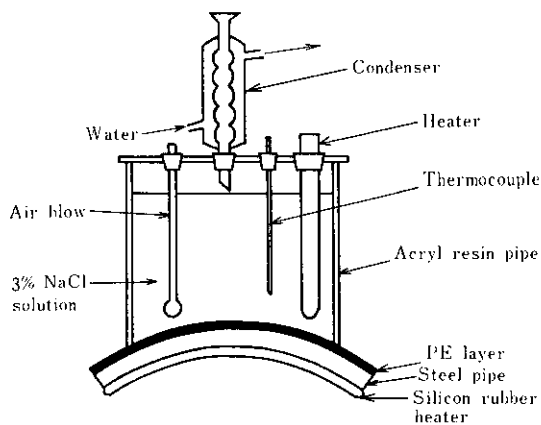


Fig. 5 Testing apparatus of temperature gradient for PE coated on pipe

3%食塩水の温度を80°Cとし、鋼管の温度を4段階に変化させ、各々の条件で30日経過してからPE被覆鋼管の90°剥離強度を測定した。Fig. 6に示すごとく塗膜の密着性は、塩水の温度が鋼管の温度より高いと著しく低下するが、塩水の温度が鋼管の温度より低いと鋼管の温度の上昇、すなわち塩水と鋼管との温度差が大きくなるとともに90°剥離強度が増大する。

このことからPE被覆鋼管の実操業条件下では一般に鋼管内面の温度がPE被覆に比較して高いと考えられるので、PE被覆層に水が接していても、PE被覆鋼管は80°Cのような高温においてその防食性能を十分に保持するものと考えられる。

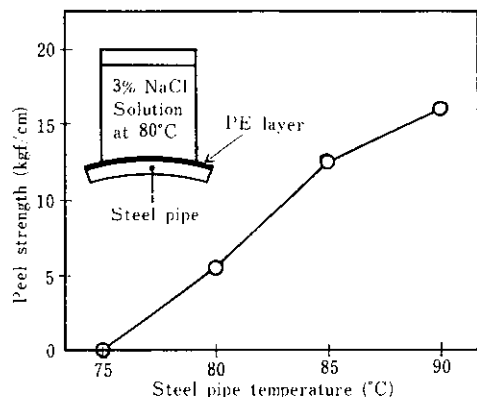


Fig. 6 Effect of temperature gradient on peel strength of PE coated on pipes after immersion in 3% NaCl Solution for 30 days

6・2 温度勾配条件での欠陥部を有する被覆鋼管の性能

6・2・1 陰極剥離性

PE被覆大径鋼管から150mm×150mmに切り出した試験片のPE被覆部に鋼面にまで達する5mmφの穴をあけ、Fig. 5の試験装置を用いて、5・3に示す方法で試験を行った。3%食塩水を80°Cとし鋼管の温度を変化させた時の30日後のPE被覆鋼管の初期孔からの剥離長さをFig. 7に示す。このようにPE被覆鋼管の耐陰極剥離性は、パイプラインの実操業におけるような鋼管から塩水に熱が流れ、しかも鋼管と塩水の温度差が大きくなるほどよくなる。これはFig. 6に示したごとく欠陥部のない試験片に対する温度傾斜試験後の被覆の密着力と極めてよく似た傾向にある。

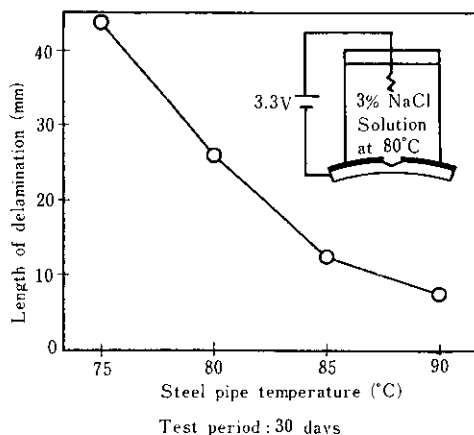


Fig. 7 Effect of temperature gradient on length of delamination for PE coated on pipes after cathodic disbonding test

6・2・2 耐塩水性

PE被覆鋼管のPE被覆膜の欠陥部からの剥離距離におよぼす鋼管と塩水の温度差および陰極剥離の影響を比較するために、PE被覆膜に直径5mmの穴をあけた試験片を60°Cの3%食塩水に30日浸漬させた。その結果をTable 4に示す。試料のNo. 1と2の比較から塩水浸漬のみでは、熱が塩水から鋼管に流れる条件において著しく被覆膜が

Table 4 Effect of temperature gradient on hot salt resistance and cathodic protection of PE coated on pipes with an artificial damage of 5mm diameter after 30 days tests

No.	Test methods	Temperature* of PE coated side	Temperature of steel pipe side	Length** of delamination (mm)
1	Hot salt resistance	60°C	43°C	43.1
2	"	60°C	90°C	4.5
3	Cathodic disbonding***	60°C	90°C	10.5

* Immersed in 3% NaCl solution

** Length of delamination is the distance between the edge of artificial damage and the detachable point of coating layer

*** Voltage between electrodes: 3.3V

剥離する。しかし熱の流れの方向が逆になると被覆膜の剥離は抑制され、No. 3 のように鋼管温度 90°C、塩水温度 60°C で電気防食を併用しても被覆膜の剥離は、No. 1 に比すと小さい。このように塩水浸漬による PE 被覆膜の剥離に対しては、塩水と鋼管の温度差のほうが陰極剥離よりも著しく大きい影響を与えることが明らかである。

ところで有機塗膜の水の透過は、塗膜の表裏の温度差によって著しい影響をうけ、水の拡散と熱の流れ方向が一致した際に濃度拡散で計算した値よりはるかに大きい透過度が実測される²⁰⁾。これについて(2)式に示すように濃度拡散以外の拡散機構として温度勾配による物質移動いわゆる熱拡散の項を考えるとよく説明される²⁰⁾。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial c}{\partial y} + D_1 c \frac{\partial T}{\partial y} \right) \dots\dots\dots (2)$$

c : 濃度

t : 時間

y : 深さ

T : 温度

D_1 : 熱拡散定数

このようにして濃度拡散と熱拡散により水の樹脂中の透過が加速されて樹脂と下地金属との間に水が蓄積して液圧が高まり、やがて接着強度以上になり被覆膜が剥離するものと考えられる。

これまでの結果からわかるように、(2)式の熱拡散の項は、被覆膜が疎水性で膜厚が 3 ~ 4 mm ある厚膜型の PE 被覆鋼管においても、その被覆性能に与える影響が大きいので、パイプラインの操業において PE 被覆に水が接する環境下で使用する場合には、鋼管の温度が水の温度より高くな

る条件に維持管理する必要がある。

7. ま と め

外面 PE 被覆鋼管の操業温度の最高値を求めるために、高温での被覆材料の機械的性質に関する耐久性と防食性能上最も重要である被覆鋼管の耐温水性などを中心にして調査した。主な結果を次に示すが、当社の高密度 PE 被覆鋼管は 80°C の高温下での長期操業に十分耐えうることがわかった。

- (1) 軟化温度、高温時の針入度および耐衝撃性のような機械的特性について高密度 PE は低密度 PE に比較して著しくすぐれている。
- (2) 大径鋼管被覆用に開発された高密度 PE は、100°C で 40 年以上の使用に耐えられると推定される。
- (3) 被覆層を透過する水蒸気の透過量は、低密度 PE よりも高密度 PE のほうが小さいために特に高温で高密度 PE を被覆した管の防食性能は良好である。
- (4) パイプライン操業時において、熱が鋼面から被覆層に流れる条件下では、被覆管の外面に水が存在する環境でも長期にわたり十分な防食性能があると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 持館肇, 美浦一彦, 唐沢順市, 守井隆史, 中沢正敏, 村居直昌: 大径鋼管のポリエチレン被覆技術とその品質, 川崎製鉄技報, **13** (1981) 1, 142
- 2) N. S. Pranghe, W. V. Baekmann: Polyethylene Extrusion Coating for Steel Pipe, *Mat. Protect. Perform.*, (1978) 8, 22
- 3) 竹内辰明, 庄司憲生, 木村忠雄, 大森克己, 森岡芳之: 寒冷地向ラインパイプの防食被覆, 日本鋼管技報, (1979) 83, 49
- 4) 田中満生, 鮎沢三郎, 大槻富彦, 杉村重幸, 吉田浩: 寒冷地パイプライン用ポリエチレン被覆の品質, 製鉄研究, (1979) 297, 131
- 5) J. C. Thompson, B. A. Wallace, S. L. Simpson: Testing of Coating for Elevated Temperature Pipelines, *Mat. Protect. Perform.*, (1979) 4, 12
- 6) 永井宏: 電線ケーブル, 工業材料, **19** (1971) 8, 18
- 7) Z. Zamorsky, F. Erben, R. Vesely, A. Bravencova, J. Adamcova: Atmospheric ageing of polyethylene, *International Polymer Science and Technology*, **4** (1977) 3, 29
- 8) H. M. Gilroy: Durability of Macromolecular Materials, (1979), 63 [American Chemical Society]
- 9) 栗原福次: 熱劣化機構とその防止対策, 工業材料, **20** (1972) 3, 8
- 10) 吉岡浩: 高分子材料の耐熱性評価方法, 工業材料, **17** (1969) 1, 30
- 11) 瀬野尾純二: 耐熱絶縁材料の性能評価, 電気学会雑誌, **97** (1977) 1, 9
- 12) J. B. Howard, H. M. Gilroy, E. Kokta: Rapid Isothermal DTA Testing for Control of Stability in Polyolefins, *Poly. Eng. Sci.*, **13** (1973) 6, 46
- 13) A. J. Eickhoff, D. L. Hawke: Some Factors Affecting Paint Performance On Cathodically Protected Steel, *Corrosion*, **7** (1952) 2, 70
- 14) 高分子学会編: 高分子材料便覧, (1973), 1296 [コロナ社]
- 15) B. I. Zolin: Protective Lining Performance, *Chem. Eng. Prog.*, **66** (1970) 8, 31
- 16) Ir. Th. de Vries: Blistering in water-immersed coatings under the influence of a temperature gradient, *Anti. Corros.*, (1970) 7, 11
- 17) 井口高行, 奥田聡: 樹脂ライニングの水蒸気拡散現象, 金属表面技術, **24** (1973) 3, 522
- 18) 川井豊, 山本隆: 塗膜ふくれに対する温度勾配の効果 (第1報), 色材協会誌, **46** (1973) 7, 430
- 19) 古谷昭夫: 鋼構造物塗装の現状と将来, 色材協会誌, **52** (1979) 12, 682
- 20) 奥田聡: 塗膜の破壊・環境劣化の基礎的な考え方, 色材協会誌, **53** (1980) 6, 362