

# 原子力発電所のコンクリート建家に使用する 耐放射線性塗料に関する性能試験 (その2)

喜田大三  
住野正博

## Studies on Irradiation Resisting Paints for Concrete Structures in Nuclear Power Plant (Part 2)

Daizo Kita  
Masahiro Sumino

### Abstract

The concrete surfaces of various buildings in nuclear power plants are coated with irradiation resisting paints. The paints should be stable in a chemical solution under conditions of heat and pressure. Then, Autoclave tests were performed on six kinds of epoxy and modified phenolic paints in alkaline boric acid solutions (A) or boric acid solutions (B). The stabilities of paint films coated on mortar panels were higher in solution A than in solution B, and especially the stabilities in solution A were heightened remarkably with increasing thickness of paint film. Besides, the thickness of paint film required for stability varied between 325 to 600  $\mu$  depending on the kinds of paint and chemical solution.

### 概要

原子力発電所の原子炉建家、タービン建家、補機建家の床、壁、天井などのコンクリート部分には、耐放射線性、耐熱水性、耐汚染性などに優れた性能を有す耐放射線性塗料が塗装されている。

そこで、耐放射線性塗料に関する塗料選択の指針を得るために熱水試験(Auto-clave test)を行った。その際、市販あるいは試作されているエポキシ樹脂およびフェノール変性エポキシ樹脂の耐放射線性塗料、6種類を供試した。これら塗料をモルタル板に200から600 $\mu$ の範囲で膜厚を変えて塗装した後、アルカリ性ホウ酸液(ホウ素4000ppm、カセイソーダ0.7%、A液)あるいはホウ酸液(ホウ素3000ppm、B液)に浸漬し、この試験を行った。その結果、塗膜の劣化はA液に比べB液で著しく、また膜厚の効果はA液で顕著に認められた。そこで、耐熱水性に必要なとする各塗料の膜厚を明らかにし、その膜厚による塗料間の性能順位を判定した。さらに、塗料と浸漬液との化学反応から塗膜の耐熱水性を検討した。

## 1. まえがき

原子力発電所の原子炉建家、タービン建家、補機建家の床、壁、天井などのコンクリート部分には耐放射線性、耐熱水性、耐汚染性などに優れた性能を有す耐放射線性塗料が塗装されている。

前報<sup>1)</sup>においては、塗料選択の指針を得るために、メーカーが指定する塗装仕様にしたがって作成した供試体で、塗膜の耐放射線性、耐熱水性および機械的強度の観点から塗料性能を検討した。そのうち、塗料選択の基準として重要視されている熱水試験(Auto-clave test)は1種類の浸漬液を用いて行ったが、塗料性能と膜厚との関係を明確にすることができなかった。そこで、今回は2種類の浸漬液を用い、また塗料も前回の試験結果をもとにして耐熱水性に優れているもの

を選択し、さらに新たな塗料を追加、補充して詳細に熱水試験を行った。

本報では、コンクリート部用の耐放射線性塗料として現在、市販あるいは試作されている国産のエポキシ樹脂塗料、フェノール変性エポキシ樹脂塗料について、塗料の種類、組成、膜厚ならびに浸漬液の種類などがいかに耐熱水性に影響をおよぼすかを検討した資料を発表する。

## 2. 供試塗料および供試体の作成

### 2.1. 供試塗料

耐放射線性塗料として現在、市販あるいは試作されているエポキシ樹脂塗料、4種類(I, II, III, IV)、フェノール変性エポキシ樹脂塗料、2種類(V, VI)を供試した。

## 2.2 供試体

モルタル板(サイズ:100×100×12mm)に刷毛で供試塗料を全面に塗装した。その塗装仕様はメーカーの指定に準じたが、指定のない場合には当方の仕様で塗装した。その際の塗装膜厚の種類は100 $\mu$ 間隔で200~600 $\mu$ までの5種類である。ただし、塗料VIは200 $\mu$ , 325 $\mu$ の2種類である。また、塗料Vの最高膜厚は650 $\mu$ である。

ところで、モルタル板はサンドペーパーがけ、つづいてウエスぶきによって素地調整が行われ、塗装間隔を1日、1回塗りとして下塗り、中塗り、上塗りの順に塗装された。なお、塗装終了後、塗膜の乾燥、硬化を充分に行うため、20日以上室内に放置した後、熱水試験に供試した。

## 3. 試験方法と結果の表示法

### 3.1 試験方法

使用した浸漬液はアルカリ性ホウ酸液(ホウ素400ppm, カセイソーダ 0.7%, A液という), ホウ酸液(ホウ素3000ppm, B液という)である。また、使用した容量 5 l のオートクレーブを図-1に示す。

まず、オートクレーブ中にA液またはB液を入れ、次いで2.2.で作成した供試体6枚を縦に浸漬し、この装置をセットする。その際、供試体と供試体のあいだに径5mmのガラス棒2本を入れ、供試体どおしが密着しないようにする。

その後、手で室温から160 $^{\circ}$ Cまで1時間で一気に昇温させ、その後、2時間かけて140 $^{\circ}$ Cまで温度を下げ、つづいて21時間かけて140 $^{\circ}$ Cまで温度を下げ、さらに72時間かけて66 $^{\circ}$ Cまで温度を下げる。この温度サイクル終了後、試料の塗膜表面に生じたふくれ、はがれ、きれつの程度から塗料の性能を判断する。

### 3.2 結果の表示法

熱水試験の結果は ASTM STANDARDS D714-56 で判断する。この基準はふくれの大きさ、および頻度について規定している。大きさは表-1に示すように、任意のスケールで10~0の6段階に分類している。例

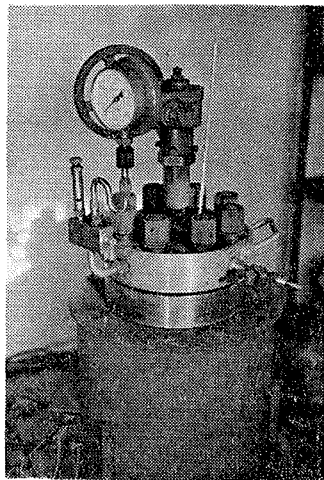


図-1 オートクレーブ装置

えば, Blistering Standard No. 10 は, ふくれが全く発生していない状態を示し, No. 8 は肉眼で容易にみられる最も小さいふくれを示し, さらにNo. 6, No. 4, No. 2 は比較的大きなふくれを示している。一方, 頻度は, ふくれの大きさのそれぞれの段階で表-1に示すように4段階に分類している。そして, 結果はふくれの大きさ, および頻度を組み合わせて表示することになっている。なお, この基準の規定にはないが, ふくれの程度が8Fに達しない場合, 本報告書では9と表示している。

しかしながら, 試験結果では, ふくれの程度は大部分, 10~8MDDのあいだであったので, 著者らは5段階法を考案した。この方法はASTMと表-1のように対応している。

#### ASTM法

ふくれの大きさ: (小)10, (9), 8, 6, 4, 2, 0 (大)  
ふくれの頻度: D (Dense), M.D (Medium Dense), M (Medium), F (Few)

#### 5段階法

5: ふくれが全くないか, ごくわずか発生 (10~9)  
4: ふくれが少し発生 (8 F)  
3: ふくれがかなり発生 (8FM ~8M)  
2: ふくれが全面に発生 (8MMD~8MD)  
1: ふくれが全面に密に発生 (8MD ~8D)

表-1 ふくれの程度の表示法

## 4. 試験結果と検討

### 4.1 アルカリ性ホウ酸液(A液)の場合

発生頻度が大きいふくれについて膜厚別に塗料間で比較し, 図-2, 表-2に示す。同図および同表から明らかなようにA液では, 塗料II以外の塗料は膜厚の増大に伴い全般的にふくれの発生が減少していく傾向にある。また, 膜厚増大に伴う性能向上はフェノール変性エポキシ樹脂塗料のV, VIが著しい。

そこで, 個々の塗料について以下に説明する。

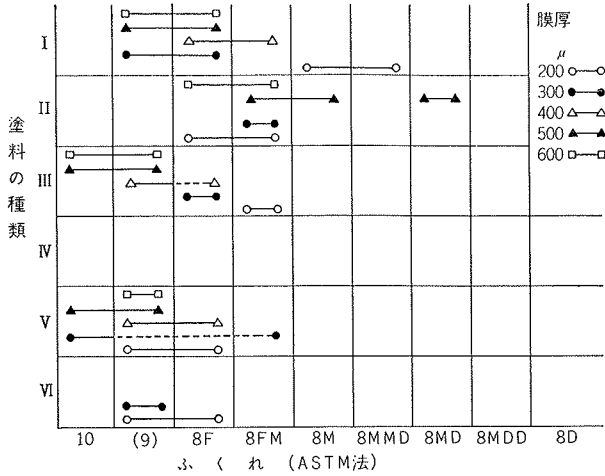
(1) 塗料I きれつの発生は全膜厚を通じてみられなかった。一方, ふくれの発生は膜厚500および600 $\mu$ で8F~9と安定化を示した。

(2) 塗料II きれつの発生は全膜厚を通じてみられなかった。一方, ふくれは膜厚とは無関係に発生していた。また, 供試した塗料のうちで, ふくれの発生程度は最も甚だしかった。

(3) 塗料III きれつは200 $\mu$ で6個, 300 $\mu$ で3個, 400 $\mu$ で5個, 500および600 $\mu$ でそれぞれ1個の供試体に発生していた。一方, ふくれの発生は500および600 $\mu$ で9~10と安定化を示した。

(4) 塗料IV 試験は行わなかった。

(5) 塗料V きれつは200および500 $\mu$ でそれぞれ



注) 破線の部分は推測域を示す。

図一2 アルカリ性ホウ酸液(A液)中におけるふくれ状態(ASTM法)

2個, 300, 400 および 600 $\mu$  でそれぞれ1個の供試体に発生していた。そのうち, 500 および 600 $\mu$  では供試体の角の部分に発生していた。一方, ふくれの発生は400 $\mu$  以上で安定化を示し, 500および600 $\mu$  では9~10であった。

(6) 塗料VI この塗料の膜厚は325 $\mu$ までであるが, 200 $\mu$ で1個の供試体にきれつが発生していた。一方, ふくれの発生は200および325 $\mu$ で8F~9と安定化を示した。

#### 4.2. ホウ酸液 (B液) の場合

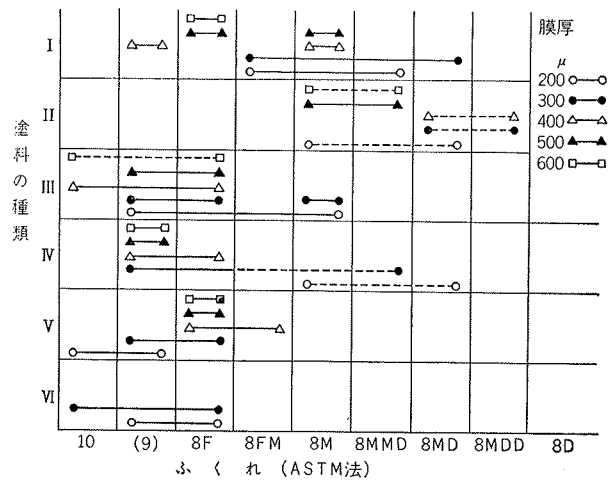
4.1. と同様に比較し, 図一3, 表一2に示す。同図, 同表から明らかなように, B液ではA液よりもふくれが発生しやすい。また, そのふくれは膜厚に関係なく発生しているようにみうけられる。

そこで, 個々の塗料について以下に説明する。

(1) 塗料I きれつは膜厚500 $\mu$ で1個, 600 $\mu$ で2個の供試体に発生していた。一方, ふくれの発生は600 $\mu$ の場合が最も少なかった。

(2) 塗料II きれつは200 $\mu$ で4個, 400 $\mu$ で5個, 500および600 $\mu$ でそれぞれ1個の供試体に発生していた。一方, ふくれの発生は全膜厚を通じて8M~8MDDであった。

(3) 塗料III きれつは400 $\mu$ で4個, 500 $\mu$ で1個, 600 $\mu$ で2個の供試体に発生していたが, 200および300 $\mu$ の薄い膜厚では発生していなかった。一方, ふくれの発生程度はA液の場合に比べ, ひどくなっていた。



注) 破線の部分は推測域を示す。

図一3 ホウ酸液(B液)中におけるふくれ状態(ASTM法)

浸漬液 膜厚 塗料	アルカリ性ホウ酸液 (A液)					ホウ酸液 (B液)				
	200 $\mu$	300 $\mu$	400 $\mu$	500 $\mu$	600 $\mu$	200 $\mu$	300 $\mu$	400 $\mu$	500 $\mu$	600 $\mu$
I	2	4	3	4	4	2	2	3	3 <sup>1)</sup>	4 <sup>2)</sup>
II	3	3	—	2or3	3	2 <sup>4)</sup>	1	1 <sup>5)</sup>	2 <sup>1)</sup>	2 <sup>1)</sup>
III	3 <sup>6)</sup>	4 <sup>3)</sup>	4 <sup>5)</sup>	5 <sup>1)</sup>	5 <sup>1)</sup>	3	3	4 <sup>4)</sup>	4 <sup>1)</sup>	4 <sup>2)</sup>
IV	—	—	—	—	—	2 <sup>1)</sup>	2	4	5	5
V	4 <sup>2)</sup>	3 <sup>1)</sup>	4 <sup>1)</sup>	5 <sup>2)</sup>	5 <sup>1)</sup>	5 <sup>1)</sup>	4	3 <sup>2)</sup>	4	4 <sup>1)</sup>
VI	4 <sup>1)</sup>	5	—	—	—	4	4	—	—	—

注) 1~5の右肩に記した数字は, きれつが発生した供試体の数量を示す。

表一2 5段階法による試験結果の分類

(4) 塗料IV きれつは200 $\mu$ で1個の供試体に発生していた。一方, ふくれの発生は500および600 $\mu$ で格段に少なくなり, 9と安定化した。

(5) 塗料V きれつは200および600 $\mu$ でそれぞれ1個, 400 $\mu$ で2個の供試体に発生していた。一方, ふくれは全膜厚を通じて, あまり差がなかった。

(6) 塗料VI きれつは発生しなかった。一方, ふくれは200および325 $\mu$ で同程度発生していた。

#### 4.3. 塗料の必要膜厚

表一2から判断して, 著者らは塗膜にきれつの発生が少なく, しかも, ふくれの程度が少なくとも4であ

性能順位: VI > IV > III, V > I > II  
必要膜厚( $\mu$ ): (325) (400) (500) (500) (600) (—)

表一3 塗料の必要膜厚と性能順位

る膜厚を必要と考える。この条件に合致する膜厚を各塗料について明らかにし、その膜厚による塗料間の性能順位を判定すると表—3のようである。

同表から明らかなように最低必要膜厚は325~600 $\mu$ の範囲に分布しているが、この範囲でメーカーが指定する膜厚に一致する塗料もあれば、一致しなかった塗料もある。

なお、塗料IIは実験範囲の膜厚でも良好な耐熱水性が得られないので、耐熱水用塗料としては不適當であると判断される。

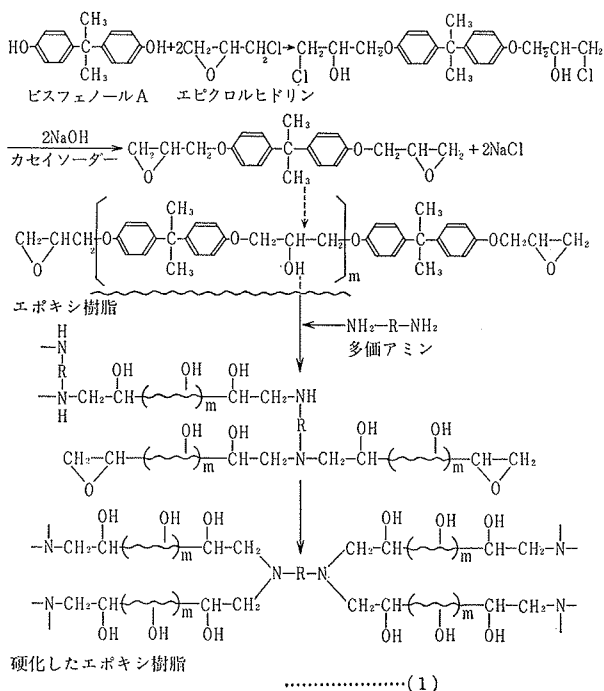
### 5. 耐熱水性の化学的検討

#### 5.1. はじめに

現在、耐放射線性塗料として市販されている塗料の大部分は、エポキシ樹脂およびフェノール変性エポキシ樹脂をベースにしたアミン硬化型、アミンアダクト硬化型あるいはポリアミド硬化型の二液性塗料である。そこで、まず5.2.で塗料の硬化法、性状などの概略を述べ、次いで5.3.でそれぞれの塗料の熱水試験結果を化学的に検討し、樹脂、膜厚および浸漬液の違いが塗料性能におよぼす影響について述べることにする。

#### 5.2. 塗料の化学構造

5.2.1. エポキシ樹脂塗料 代表的なエポキシ樹脂はビスフェノール型であり、それは(1)式のように合成、硬化が行われる。(1)式に示した硬化剤は多価アミンであるが、そのほかに前述の2種類の硬化剤がある。以下にそれぞれの概略を示すが、樹脂との硬化反応機構は、いずれの場合も同じである。



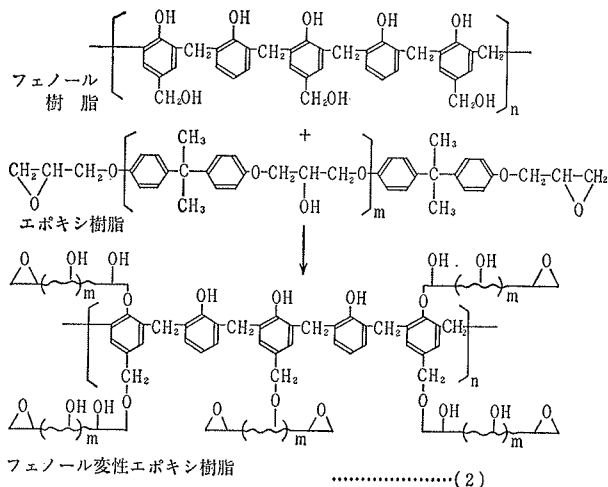
(1) 多価アミン 多価アミンとしてエチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどの第一級脂肪族アミンが最も多く使用される。その際、加えるアミンの量を変えれば、塗料の硬化速度、硬さ、耐薬品性、耐溶剤性、耐水性などが変化する。

(2) アミンアダクト アミンをエポキシ樹脂に部分的に付加した形の硬化剤をいう。これには分離アダクトおよび内在アダクトがある。

(3) ポリアミド 特に優れた付着性、可とう性、耐衝撃性などが要求される場合にはポリアミドによる硬化方式が用いられる。ポリアミドは脂肪酸二量体とジアミンとの反応生成物で種々の組成のものがある。

#### 5.2.2. フェノール変性エポキシ樹脂塗料

フェノール樹脂は硬さ、耐熱性、耐酸性は非常に優れているが、耐アルカリ性はよくない。それは、アルカリとフェノール樹脂が反応して生成する物質が溶解するためである。一方、エポキシ樹脂は耐薬品性は優れているが、フェノール樹脂に比べ耐熱性が落ちる。そこで、この両者の欠点を補いあい、より優れた塗膜を得るために両樹脂を混合して反応式(2)に示した生成物、すなわちフェノール変性エポキシ樹脂塗料が作り出された。この組み合わせでは、優れた耐薬品性、耐溶剤性と同時に硬さ、耐摩耗性、可とう性、付着性、耐熱性に富んだ塗膜が得られる。なお、硬化反応はエポキシ樹脂と同じで、硬化剤にはポリアミドが使用される。

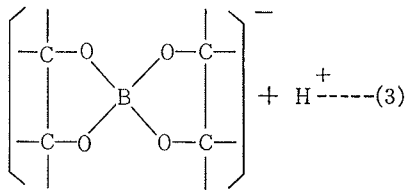


#### 5.3. 浸漬液との化学反応

4.1., 4.2. に示した結果から明らかなようにホウ酸液(B液)で試験した供試体のほうが、アルカリ性ホウ酸液(A液)で試験したのものよりも塗膜のきれつ、ふくれ、および変色などの劣化程度が著しく、B液のほうが塗膜にとって厳しい条件であるといえる。この理由を化学反応から推定し、以下に記す。

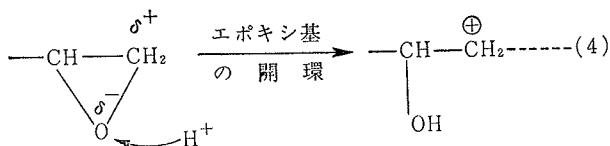
ホウ酸液(B液)は弱酸であるが、ホウ酸はアルコ

ール類とエステルをつくりやすく、また多価アルコールとのあいだに(3)式に示すエステル型錯イオンを生成し、強酸になるという性質がある。一方、(1)式の化学



構造から明らかかなようにエポキシ樹脂は硬化反応によってアルコール性水酸基

(—OH 基)を生成し多価アルコールになるので、この反応は起こる可能性があると判断される。さらに、強酸となって生成した $H^+$ (水素イオン)が硬化後のエポキシ樹脂に残存するエポキシ基に(4)式のように作用し、これに開環を起こさせる可能性も考えられる。



ところで、(3)式のエステル型錯イオンの生成反応が起こった場合、生成する $H^+$ イオンによって試験後のB液のpH(水素イオン指数)は試験前のそれに比べ酸性側に移行すると予想される。さらに、この反応に(4)式のエポキシ基の開環反応が伴った場合にも、やはり酸性側に移行すると予想される。

そこで、試験前後のB液のpHをガラス電極で測定したところ試験前のpHは4.8、試験後のそれは、塗料がエポキシ樹脂の場合4.4~4.2、フェノール変性エポキシ樹脂の場合4.6であり、試験後、両塗料とも若干、酸性側に移行していた。一方、A液では両塗料とも試験前後のpHは9.1であり、違いがみられなかった。このことより、B液の場合には、塗料と浸漬液とのあいだに前述した化学反応が起こったために、A液よりも塗膜にとって厳しい条件となり、その結果、塗膜の変色、きれつ、ふくれの程度がひどくなるものと推定される。それゆえ、B液に対しては膜厚の増大による塗料性能の顕著な向上が認められないのであろう。

さて、B液の試験前後のpHから判断するとフェノール変性エポキシ樹脂塗料のほうが他のエポキシ樹脂塗料に比べ、B液に対する性能は優れていると推定される。実際、表—2の結果から200および300 $\mu$ の薄い膜厚では、この傾向は明らかである。しかし、400 $\mu$ 以上の膜厚では、このような傾向は認められず、むしろ、他のエポキシ樹脂塗料の性能とほとんど同程度になっている。これは、フェノール変性エポキシ樹脂

塗料が薄い膜厚でも良好な性能を発揮するのに対し、エポキシ樹脂塗料は膜厚が厚くなって、初めて良好な性能を発揮するためであると推定される。

一方、A液と塗料樹脂とのあいだには何ら化学的な反応が存在しておらず、また、供試した塗料はA液の有すpH 9.1の弱アルカリ性には十分に耐久性を有している。したがって、塗料はアルカリ性に対し、薄い膜厚で十分に性能を発揮すると判断される。しかしながら、A液中での熱水試験では耐アルカリ性以外の性能、すなわち、耐熱性、耐熱水浸透性が塗料に要求されるので、厚い膜厚が必要となる。その結果、A液に対しては膜厚の増大に伴い、塗料性能も著しく向上するものと判断される。

## 6. まとめ

原子力発電所のコンクリート建家に使用する耐放射線性塗料のうち6種類を供試し、熱水試験を実施した。その際、浸漬液にはアルカリ性ホウ酸液(A液)あるいはホウ酸液(B液)を使用した。この試験結果を要約すると次のようである。

(1) 各塗料間で耐熱水性に顕著な差が認められたが、A液で耐えた塗料はB液でも耐えた。そのうち、A液の場合には、例外が一つあるのだが、膜厚の増大による効果が顕著に認められた。表—2参照。

(2) 塗膜の変色、きれつ、ふくれなどの劣化はA液中よりもB液中のほうが大きかった。これには塗料と浸漬液との化学反応の差異が関与していると判断し、化学的な検討を行った。

(3) 各塗料がA液およびB液の熱水試験に耐えるために必要とする最低膜厚が明らかになった。それは325~600 $\mu$ の範囲に分布していた。そこで、必要最低膜厚での塗料の性能順位を判定した。表—3参照。

## 参考文献

- 1) 喜田・住野：原子力発電所のコンクリート建家に使用する耐放射線性塗料に関する性能試験(その1) 大林組技術研究所報 No. 6
- 2) 植木憲二：塗料物性入門
- 3) 神津治雄：合成樹脂塗料
- 4) 井上・斉藤：高分子化学
- 5) 三羽忠広：合成樹脂の化学
- 6) 大石・館川：エポキシ樹脂塗料
- 7) 村山新一：フェノール樹脂
- 8) IRVING SKEIST: EPOXY RESINS
- 9) HENRY LEE, KRIS NEVILLE: HANDBOOK OF EPOXY RESINS