原子力発電所内面用エポキシ樹脂塗料「エポマリンRXC床用」の開発

Development of Paint Based on Epoxy Resin for Interior of Nuclear Power Plants, “EPOMARINE RXC FOR FLOOR”

関西ペイント販売㈱
建設塗料本部
防食開発技術部
加納　央
Nakaba
Kano

関西ペイント販売㈱
建設塗料本部
防食塗料技術部
堀　誠
Makoto
Hori

新技術

1. はじめに

現在、日本における総発電量に占める原子力発電の割合は30％を超えており重要なエネルギー源となっている。原子力発電所数も、現在稼動中のものが52基、さらに今後稼動するものも含めると63基となり[1)]、今後も原子力発電所用塗料の需要が見込まれる。原子力発電所における塗装においては、一般建築物やプラント類の塗装とは異なり、防錆および美観のみならず、放射性物質の汚染から守ることが重要である。適用する塗料の選定条件例を**図1**に示す通り、非常に高い機能を有する塗料設計が必要である。弊社で上市している製品を**表1**、適用された塗装仕様例を**表2**に示す。

建屋内の換気が不十分である塗装環境に対応した無溶剤型エポキシ樹脂塗料としてエポマリンＲＸＣ床用および壁用を主に塗り替え用として上市している。環境対応や今後の塗り替えの需要を考えると

表1　弊社の原子力発電所用塗料製品群

溶剤型塗料	金属(鉄)面用	エポマリンRXMプライマー	エポマリンRXM
	コンクリート面用	エポマリンRXCプライマー	エポマリンRXC
無溶剤型塗料	コンクリート面用	エポマリンRXCシーラー	エポマリンRXC壁用 エポマリンRXC床用

表2　原子力発電所に適用された塗装仕様例

原子炉建屋内部

金属面	鉄骨、配管、装置など	エポキシ樹脂塗料
コンクリート面	壁、床、天井	エポキシ樹脂塗料

原子炉建屋以外（補機建屋燃料取扱棟　ディーゼル発電機建屋など）

金属面	鉄骨 配管 装置など	無機質ジンクリッチペイント ＋エポキシ樹脂塗料
		フタル酸系ジンクロプライマー ＋フタル酸系塗料
コンクリート面	壁、床	エポキシ樹脂塗料
石膏(プラスター)面	壁	エマルション樹脂塗料

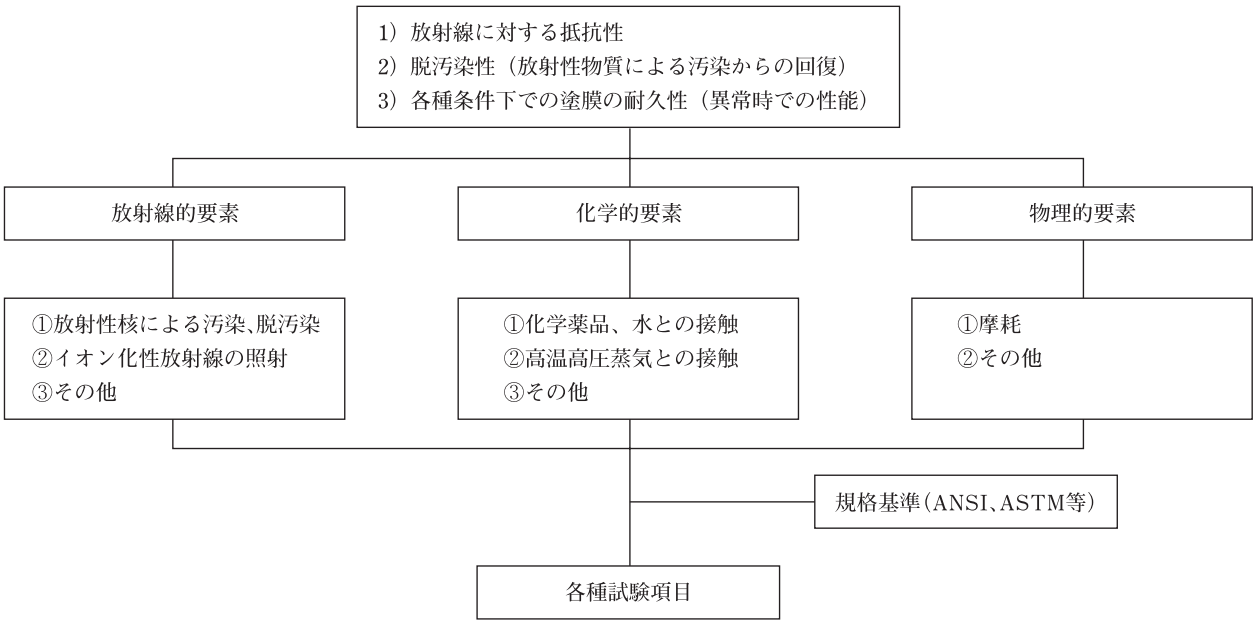


図1　原子力発電所建屋内部に適用する塗料の選定条件例

無溶剤型エポキシ樹脂塗料の適用が増えていくことが予想される。本報では、無溶剤型エポキシ樹脂塗料エポマリンＲＸＣ床用の開発経緯と特徴を紹介する。

2. 機能目標とコンセプト

本開発塗料の 機能目標を **表3**に 示す。 原子力発電所用塗料の品質規格については国内スペックが特に無く、原子炉装置も当初はアメリカからの輸入であったため、アメリカの原子力施設の塗料の規格であるＡＮＳＩ（American National Standards Institute）が国内で準用されている。現在はＡＳＴＭ（American Society for Testing and Materials）に移管され、ＡＳＴＭ　D5144-00 “Standard Guide for use of protective coating standards in nuclear power plants” で規格化されており国内で移行しつつある。

表3の各要求機能を満足させるための塗料の特性について、考え方を以下に示す。

(1)無溶剤型塗料であること

屋内塗装作業では溶剤臭気が問題となり、特に閉所、狭隘部などでの塗装作業の環境を考えると、無溶剤型塗料であることが望ましい。

(2)塗装作業性が良いこと

・コテ、ローラー塗装が可能である

現地の屋内での塗装作業が主であると考えられるため、スプレー塗装のように塗料が飛散する方法では不適であり、コテやローラーなどを用いた流し塗りが主の塗装方法となると考えられる。シンナー希釈による粘度調整が不可能な為、塗料自体の粘度がそれぞれの塗装方法に適していることが必要である。

・可使時間が長い

無溶剤型塗料は一般的に低分子量のエポキシ樹脂とアミンを基体樹脂としているため、硬化反応時の発熱により著しく粘度が上昇し、可使時間は短い。石油缶1缶を流し塗りするのに最低20分以上の可使時間が必要であると考えられ、開発目標は 20 ℃で 30 分以上の可使時間を有することとした。

・翌日歩行可能である

塗り替え塗装の場合は、塗装、養生の為の歩行制限を設ける期間が十分取れないため、施工終了から歩行可能までの養生期間の短縮化の要求が高くなってきている。これはポットライフと相反する機能である。開発目標は 23℃で翌日歩行可能であることとした。

(3)美粧性に優れること

・セルフレベリング性が優れ平滑な塗膜を形成する

塗装は手塗りであり、平滑に塗付することが困難であるため、塗料自体に自然にレベリングして平滑になる機能（セルフレベリング性）が要求される。

・室内灯で変色（黄変）しにくい

エポキシ系の上塗塗料ではアミン系硬化剤に起因する黄変が懸念される。室内灯の光による変色により指定された色から大きく変化しないようなアミン系硬化剤を選定する必要がある。

・高湿度環境で施工されてもつや引けしにくい

稼動中の施設内は比較的温湿度は制御され安定しているものの塗装時には高湿度の外気が入ってきたり、コンクリートと環境温度との温度差が発生した場合、アミンと空気中の水、炭酸ガスとで中和反応が起こって、アミンブラッシングと呼ばれるつや引けが発生することがある。このような状況でもつや引けしにくい硬化剤、および添加剤による調整が必要となる。

・混色安定性に優れる

通路やタービン室廻りなどの非常に広い面積を施工する場合、塗装に多くの時間を要し塗り継ぎ部分が多く発生するが、そのような場合でも色差が発生しないような設計が必要となる。また、スロープなどの傾斜部で塗料が流れて色分れが生じるケースがあり設計時に留意する必要がある。

表3　機能目標

項　目	詳　細
(1) 無溶剤型塗料であること	・溶剤を含有しない
(2) 塗装作業性が良いこと	・コテ、ローラー塗装が可能である
	・可使時間が30分以上である
	・標準条件（23℃、膜厚400 μm）で翌日（24時間後）歩行可能である
(3) 美粧性に優れること	・セルフレベリング性が優れ、平滑な塗膜を形成する
	・室内灯で変色（黄変）しにくい
	・高湿度環境下でつや引けしにくい
	・混色安定性に優れる
(4) 原子力発電所用塗料規格を満足すること	・耐放射線性及び放射性物質の汚染除去性に優れる
	・耐薬品性に優れる
	・物性（耐衝撃性、耐摩耗性）に優れる

(4)原子力発電所用塗料規格を満足すること

・放射性物質に対する耐汚染性、汚染除去性

放射性物質による汚染を防止することは容易ではなく、耐汚染性を持たせるには我国の法律でも施設基準の一つとして表面が平滑であることが規定されている。表面を平滑にすることにより放射性核種の付着と吸着による汚染を防止するとともに汚染除去性も容易にすることを意味している。

・耐薬品性、物性に優れる

原子力施設では汚染除去作業をはじめ種々の薬品が使用される環境にあるため、非常に高い耐薬品性を要求されている。

また、高いレベルの耐摩耗性、耐衝撃性等の物性を要求されている。

3．性　能

3.1 機能を満足させるための塗料組成の考え方

(1)エポキシ樹脂

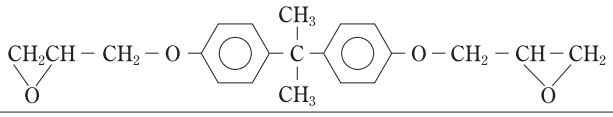
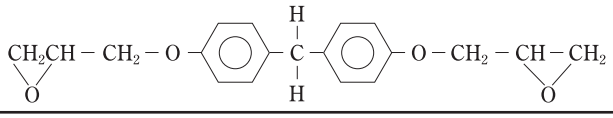
高度の耐薬品性を満足させるにはビスフェノール型エポキシ樹脂を用いる必要がある。常温での各液状エポキシ樹脂の性能比較を**表4**に示す。樹脂粘度はビスフェノールF型が低く作業性の点で有利であるが、アミン系硬化剤との相溶性および硬化性はビスフェノールA型の方がやや良好であり、組成面でのバランスが重要となる。

(2)アミン系硬化剤

耐薬品性、硬化性、仕上がり性に影響を与え、最も重要な成分である。主な室温硬化型アミン系硬化剤の種類を**表5**に示す。また、アミン系硬化剤は通常、1）硬化時間やポット

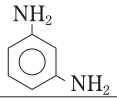
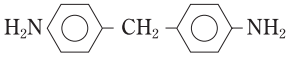
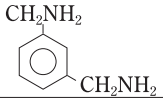
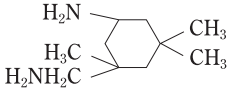
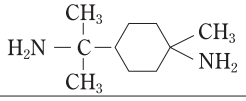
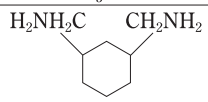
新技術

表4　液状エポキシ樹脂の性能比較

系　統	構　造　式	樹脂粘度 (ps)	アミンとの相溶性	硬化性 (※)
ビスフェノールA型		130	○	○
ビスフェノールF型		30	○△	○△

（※）標準条件（23℃、膜厚400 μm）で翌日（24時間後）歩行の可否を評価

表5　アミン系硬化剤のアミンの種類

種　類	例	構　造　式
芳香族アミン	MPDA（メタフェニレンジアミン）	
	DDM（ジアミノジフェニルメタン）	
	MXDA（メタキシリレンジアミン）	
脂環族アミン	IPDA（イソホロンジアミン）	
	MDA（メンセンジアミン）	
	1,3BAC（1,3−ビスアミノメチルシクロヘキサン）	
脂肪族アミン	DETA（ジエチレントリアミン）	$H_2N\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_2$
	TETA（トリエチレンテトラミン）	$H_2N\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH_2$
	TEPA（テトラエチレンペンタミン）	$H_2N\text{-}CH_2\text{-}(NHCH_2)_3\text{-}NH_2$

ライフの制御、2）エポキシ樹脂との相溶性向上、3）毒性や皮膚刺激性の低減、4）作業性の向上、などのために変性された形で使用される。一般的なアミン系硬化剤の変性方法を**表6**に示す。各種変性アミン系硬化剤と液状エポキシとの組合わせで得られる性能比較を**表7**に示す。なお、重防食分野で最も一般的に使用されるポリアミド系硬化剤は液状エポキシとの相溶性、耐薬品性が劣るため、検討から除外した。

各性能を満足する硬化剤は脂環族アミン−エポキシアダクト変性であった。

（3）体質顔料

体質顔料は塗料の充填剤、補強剤として使用される。各種体質顔料を配合した時の性能比較を**表8**に示すが、要求機能を満足させる為には体質顔料の選択は重要である。

3.2 性　能

社内、および外部機関にて規格試験を実施した。

（1）耐放射線性（外観、塗膜性能）

γ線の照射有無での塗膜外観および塗膜性能試験結果を**表9**に示す。

① 塗膜外観

γ線の照射により塗膜は黄変しているがワレ、ハガレは認められず要求条件をクリアしている。

② 塗膜性能

付着性、耐摩耗性、耐衝撃性、耐候性においてγ線照射後も規格値を十分クリアする良好な結果を得た。

新技術

表6　アミン系硬化剤の変性方法

種　類	合成方法	特　徴
アダクト	エポキシ樹脂と過剰のアミンとを反応させて得られる	耐薬品性
アミド	アミンとジカルボン酸の縮合により合成される	柔軟性、耐水性
マンニッヒ	アミンとホルマリンとフェノールで合成される	速硬化性、耐薬品性、低粘度

表7　液状エポキシと各種アミン系硬化剤で得られる性能比較

アミン種	変性方法	相溶性	耐黄変性（※１）	硬化性（※2）	ポットライフ	高湿度下での仕上り性（※3）
芳香族アミン	アダクト	○	×	○	△	○〜△
	マンニッヒ	○	×	◎	×	○〜△
脂環族アミン	アダクト	○	○△	○	○△	○△
	マンニッヒ	○	×	◎	×	○△
脂肪族アミン	アダクト	△	△	○	△	×
	マンニッヒ	○△	×	◎	×	△

（※1）白エナメルで紫外線ランプ30分照射
（※2）標準条件（23℃、膜厚400 μm）で翌日（24時間後）歩行の可否を評価
（※3）塗装後、気温20℃、湿度90%RHの高湿度環境で1日養生し、つや引けの度合を評価

表8　各種体質顔料を配合した場合の性能比較

顔料の種類	耐摩耗性	耐酸性	耐アルカリ性	仕上がり性（美粧性）
炭酸カルシウム	○△	○△	○	○
マグネシウムシリケート	○△	○	○	△
シリカ	○	○	○	△
硫酸バリウム	○△	○	○	○△

表9　耐放射線性試験結果

試験項目	試験方法	規　格 （ANSI（N5.12）およびASTM）	結　果		合否
			γ線照射有	γ線照射無	
外観	目視	ワレ、ハガレを認めないこと	黄変、但し ワレ、ハガレは無し	―	○
付着性	エルコメーターで付着力を測定	14kg/cm^2　以上	24kg/cm^2	23kg/cm^2	○
耐摩耗性	摩耗輪CS17、1000回転 荷重1000gで塗膜減量を測定	175mg以下	69mg	29mg	○
耐衝撃性	ガードナーインパクトテスターにて塗膜に衝撃を与え剥離径を測定する	3/4インチ（19mm）径以上の層間剥離が無いこと	10mm	10mm	○
耐候性	屋外曝露　300時間	浅いワレ、ワレ、層間剥離、フクレ、錆を認めない	異常無し	異常無し	○

γ線：　^{60}Coγ線　1×10^{8}rad

（2）放射性物質の耐汚染性、汚染除去性

・汚染除去性試験方法

本試験で使用した放射性核種を**表10**に示す。本来、規格では原子炉廃液を使用することになっているが入手が不可能な為、放射性物質として一般的に良く用いられているコバルト、セシウム、ルテニウム、セリウムを使用した。

試験手順を**図2**に示す。

表10　放射性物質

	半減期
^{60}CO	5.27年
^{134}Cs	3.06年
^{107}Ru	1.01年
^{144}Ce	0.78年

・汚染除去性試験結果

本手順により得られた汚染除去性試験の結果を**表11**に示す。

表11の除染効率（汚染除去性の効率を示す指数）＝100％は付着した放射性物質が全部取れたことを示す。

なお、コントロールとしてステンレス板（汚染除去性がよく原子力発電所でも使用されている）を用いた。

①放射性物質をコバルト、セシウム、ルテニウムとした場合は、水洗のみでも非常に良好な汚染除去性を示している。セリウムの場合は水洗だけでは不十分であるが酸洗を行うと良好な汚染除去性を示す。

②水洗だけの場合では、コントロールのステンレス板よりも良好な汚染除去性を示す。

③γ線照射の有無でも差は認められない。非常に高いレベルの汚染除去性を示す。

試料
↓
放射能汚染
↓
付着放射能測定　GMカウンター（A）　除染効率：　$1-\frac{\text{残存放射能}}{\text{付着放射能}}$
↓
水洗　25℃10分間
↓
残存放射能測定　GMカウンター（B）　水洗除染効率：　$1-\frac{B}{A}$
↓
酸洗　25℃10分間
↓
残存放射能測定　GMカウンター（C）　酸洗除染効率：　$1-\frac{C}{A}$
↓
温酸洗　80℃10分
↓
残存放射能測定　GMカウンター（D）　温酸洗除染効率：　$1-\frac{D}{A}$

酸：しゅう酸0.4mol/l　＋フッ化ナトリウム0.05mol/l　＋過酸化水素水0.03mol/l

図2　汚染除去性試験手順

表11　汚染除去性試験結果（ANSI（N5.12）及びASTM）

核　種	試　料	γ線照射	除染効率（%）		
			水　洗	酸　洗	温酸洗
^{60}CO	エポマリンRXC床用	無し	99.7	100.0	100.0
		有り	99.6	99.9	100.0
	ステンレス板	有り	92.0	99.9	100.0
^{134}Cs	エポマリンRXC床用	無し	99.9	100.0	100.0
		有り	99.3	99.8	100.0
	ステンレス板	有り	99.9	100.0	100.0
^{107}Ru	エポマリンRXC床用	無し	97.8	99.5	99.8
		有り	97.0	99.3	99.5
	ステンレス板	有り	93.8	99.9	100.0
^{144}Ce	エポマリンRXC床用	無し	41.8	99.6	100.0
		有り	41.4	99.4	100.0
	ステンレス板	有り	30.1	99.8	100.0

γ線：　^{60}Coγ線　1×10^{8}rad

新技術

(3)耐薬品性

試験結果を**表12**に示す。全薬品種において全く異常が認められず良好な結果を得た。

(4)仕上がり性

本塗料は、高いセルフレベリング性を示す。検証するデータとして、ずり速度を変化させた時の粘性挙動を測定した。結果を**図3**に示す。一般的な防食塗料は、垂直部に塗装した時の厚塗性と塗装時の作業性を両立させるために**図3**のような構造粘性を示すカーブである。一方、本塗料は床用であるため、垂直部のタレ性を考慮する必要がなく、レベリング領域（(0.1(1／s)以下)での粘度が低く、塗装領域（(10～10000(1／s)）では塗装作業に適した粘度であることが理想である。適切な粘性制御により、構造粘性が弱く、極めてニュートニアンな粘性を示し、良好なセルフレベリング性を得た。

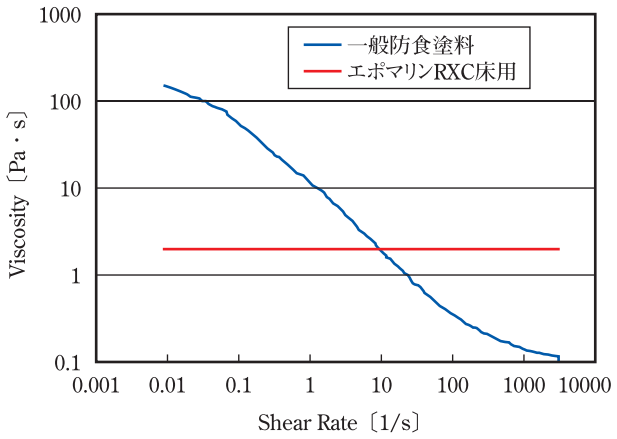


図3　粘性挙動

施工状況の写真を**写真1**、仕上がり状況を**写真2**に示す。
光沢は60°G、20°Gとも90以上で非常に鮮映性の高い仕上がり性を得た。

表12　耐薬品性試験結果（ANSI（N5.12）及びASTM）

試　験　液	浸漬日数	結　果
5%硫酸	5日	異常無し
5%硝酸	5日	異常無し
5%ヒドラジン	5日	異常無し
5%水酸化ナトリウム	5日	異常無し
5%アンモニア水	5日	異常無し
5%ホウ酸ナトリウム	5日	異常無し
MIBK	5日	異常無し
リン酸トリブチル/ケロシン	5日	異常無し
四塩化炭素	5日	異常無し
0.5Mフッ化ナトリウム	1日	異常無し
5%クエン酸	1日	異常無し
過酸化水素　0.3mol/l	1日	異常無し
過マンガン酸カリウム　0.3mol/l	1日	異常無し
リン酸トリナトリウム　120 g /L	1日	異常無し

写真1　エポマリンRXC床用の施工状況

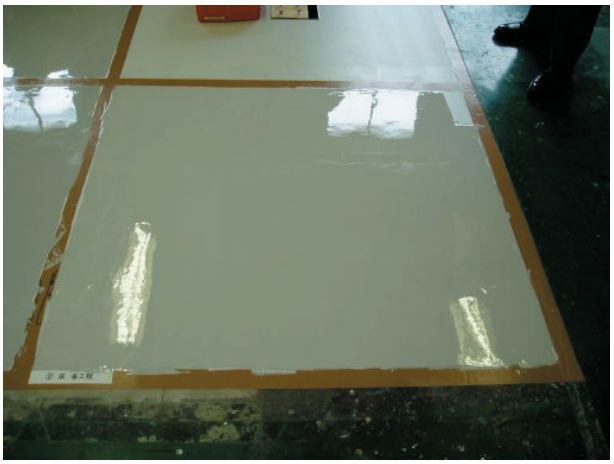


写真2　エポマリンRXC床用の仕上り状況

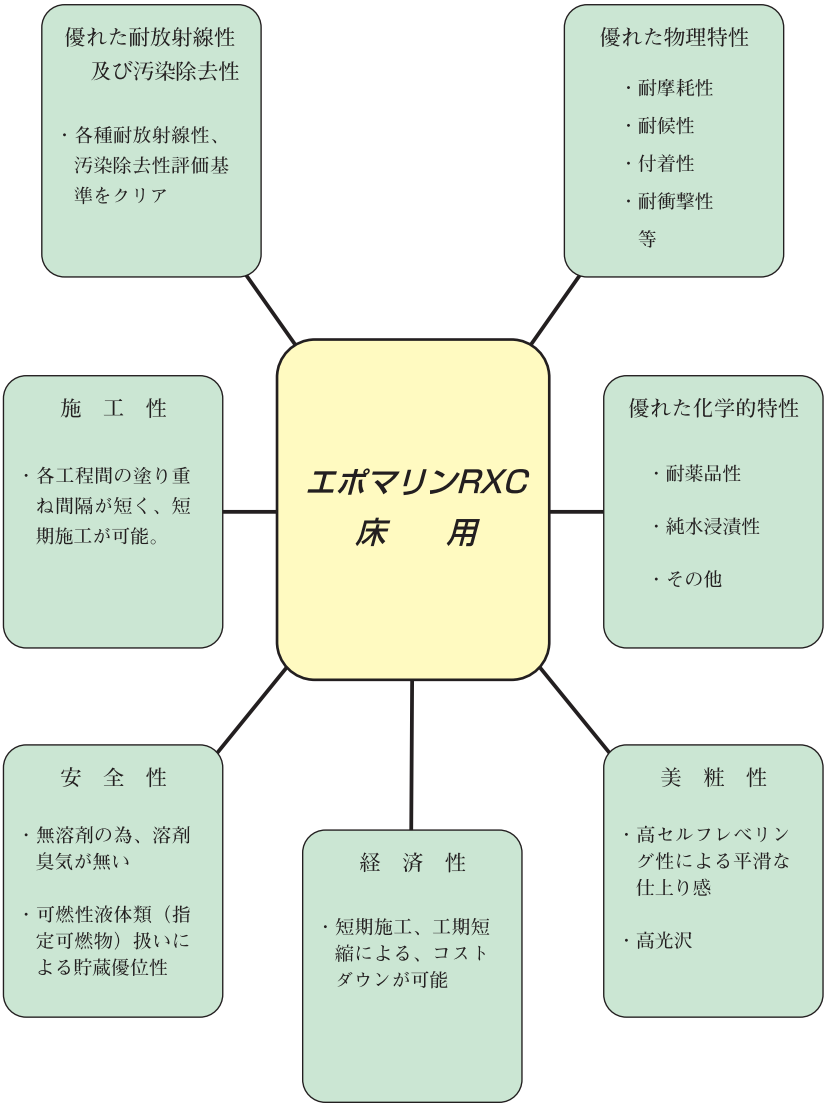


図4　エポマリンRXC床用の特徴

4．まとめ

図4に、本塗料の特徴を示す。本塗料は特に、①優れた耐放射線性および汚染除去性、②施工性、仕上がり性に優れる点が大きな特徴であり、原子力発電設備および関連施設の建屋内における安全性の維持管理に大きく貢献してゆくものと考えている。

本塗料は諸物性を強化しているが、外部的衝撃や構造物のクラックに対する耐久性を更に高める等の品質向上検討を行っていきたいと考える。

引用文献

1）電気事業連絡会ホームページ
（2002年）