



鋼製一重殻地下タンクの内面に施工されるライニングの劣化挙動と定量的な防食性評価方法に関する研究開発

消防庁消防大学校消防研究センター 徳武 皓也

1. はじめに

土壌中に直接埋設される鋼製一重殻地下タンク(以降、地下タンク)は、長期間使用されることでの腐食による危険物流出のリスクが高い。こうしたことから、危険物流出防止対策として、内面へのガラス繊維強化プラスチック製のライニング(以降、ライニング)の施工が年々増加している。ライニングが施工される鋼板の寿命は、未施工のものとは比べて長くなる。一方で、供用中のタンク内部の劣化状況のモニタリングは困難であるとともに、内面ライニングの健全性は年々低下していく。ライニングの防食性劣化による危険物流出事故の未然防止のためにも、開放点検を行うことでのライニングの寿命評価が重要である。しかしながら、現状の内面ライニングの寿命評価は、10年に一度以内の開放点検により、ライニングの外観の異常の有無を確認するという、定性的な方法により行われている。従って、定量的方法に基づいたライニングの防食性寿命評価が必要であると考えられる。このことを実現するために、石油燃料を貯蔵する実機地下タンクで長年使用された内面ライニングの劣化メカニズムや防食性と結びつく定量値を調査することが有効であるが、そのような研究は、ほとんど行われていなかった。本報では、近年、消防研究センターで取り組んできた、長年使用された地下タンク内面用ライニングの物理化学状態と寿命評価方法に関する研究^{1,2)}の結果について解説する。

2. ライニング鋼板試験片

灯油、軽油、レギュラーガソリン、ハイオクガソリンを約17年貯蔵したライニングの劣化状態を調べた。これらは、撤去に伴い掘り起こされたタンク(全長約6.5m×内径約1.5m×板厚6mm)の側面から約50cm角のサイズで切り出すことにより得たものである。外観は、灯油・軽油の第二石油類と接したライニングでは緑色を、レギュラーガソリン・ハイオクガソリンの第一石油類と接したライニングでは赤褐色を示していた。未使用材は緑色に近いことから、第一石油類と接したライニングでは、ガソリンの着色成分が浸透したことが示唆される。また、これらは同一事業所内における別々のタンクからサンプリングしたものである。つまり、これらの試験片は、ほとんど同一のライニングの施工条件、かつ、油種が異なるという劣化の条件に相当すると考えられる。

図1にライニング鋼板の断面概略図を示す。

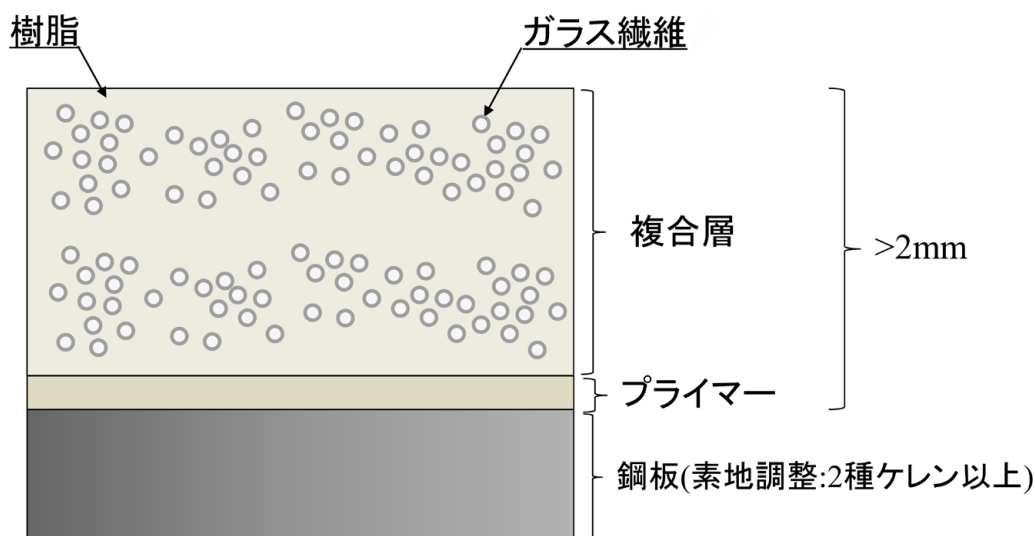


図1 ライニング施工鋼板断面の概略図

ライニングを鋼板に施工する場合、鋼板の素地調整が第一に行われる。消防庁の通知（平成22年7月8日付消防危第144号³⁾）において、素地調整は「橋梁塗装設計施工要領（首都高速道路株式会社）に規定する素地調整2種以上」とされている。この素地調整のグレードは、電動工具を用いた方法に相当する。素地調整後は、下塗り層を形成させた後にガラス繊維と樹脂の複合層を形成させる。典型的な複合層の形成方法としては、ハンドレイアップ工法（ガラスマットに樹脂を含ませ、ローラーなどで脱泡させながら硬化させるもの）と紫外線硬化樹脂貼付工法（ガラス繊維が練りこまれたシートを紫外線により硬化させるもの）の2種類が挙げられる。いずれも、ガラス繊維が樹脂内部に不均一に分散する構造であって、膜厚は2mm以上が必要である。長期使用材は、ハンドレイアップ工法で施工されたもので、複合層の樹脂はイソフタル酸不飽和ポリエステル樹脂と推定された。長期使用材との比較参照のため、類似の施工条件により新品の試験片を作製した。ただし、新品の試験片と長期使用材は、同一のロットでないことに評価時には留意をしなければならない。

3. 長期間使用されたライニングの物理化学状態

ライニングの物理化学的な状態を、走査型電子顕微鏡（SEM）による断面観察、フーリエ変換赤外分光光度分析法（FT-IR）による化学構造の解析、ナノインデントによる硬さ測定により調べた。

SEMでは、電子源から発生する電子線を試料表面に二次元的に照射し、試料から放出される電子信号を検出器により検出、それら信号を結びつけて試料表面像を表示させることで、試料の表面形状を極めて詳細に観察をすることができる。本検討では、各サンプルを小片に切断するとともに、断面ミリングにより前処理をした後に観察を行った。断面ミリング加工は、図2に示したように、遮蔽板で保護した試料の表面側からイオンビームを照射することで、突き出した試験体の断面をスパッタリングする（弾き飛ばす）前処理の方法である。

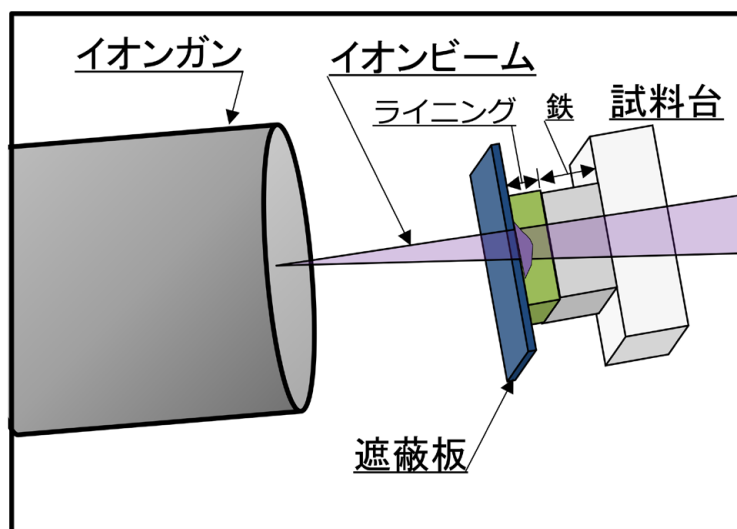


図2 断面ミリング加工の概念図

機械研磨のように外力をかけないことから、ライニングのような樹脂内部に添加剤が入った複合材料系において、添加剤／樹脂の界面をつぶさずに切断することができる。観察の結果、多くのサンプルで、ガラス繊維／樹脂界面でのボイドや剥離が、レギュラーガソリン・ハイオクガソリンと接したライニングでは界面近傍の樹脂部のしわが観察された。代表例として、図3にレギュラーガソリンと長年接したライニングにおけるSEM断面像を示した。

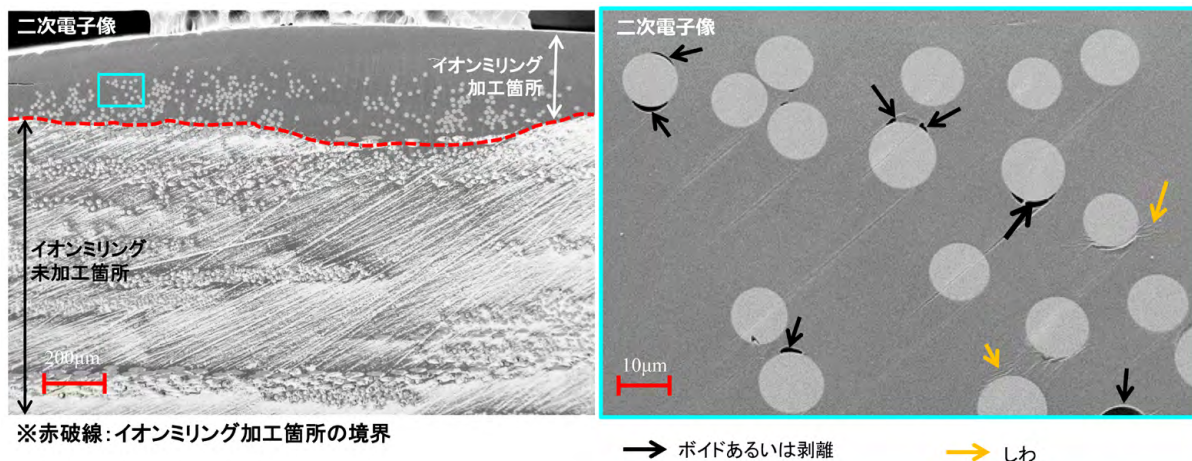


図3 断面SEM観察像の一例（レギュラーガソリンと17年接したサンプル）

左図が全体像、右図が水色枠の拡大像である。左の赤点線枠以上の断面ミリング加工ができた箇所において、灰色の樹脂部に白色のガラス繊維が分布していることがわかる。右図の黒矢印で示したボイド・剥離は、ライニング形成時から存在していた、あるいは、石油燃料の浸透に伴い、ガラス繊維／樹脂界面の剥離が生じたものと推測されたが、いずれかであるかの特定は難しかった。同図の橙矢印のしわは、断面ミリングの加工時の熱によって、硬いガラス繊維近傍の樹脂が収縮したことにより形成したものと推定された。第一石油類と接したライニングでのみ、しわが観察されたことから、当該ライニング樹脂部で、物性が大きく変化したことが示唆された。

樹脂部で生じている現象について調べるため、イメージングIR法によるFT-IR測定を行った。FT-IR測定は、試料に赤外光を照射し、透過あるいは反射した光量を測定することで、高分子の構造解析や定量を行う分析方法である。赤外光は、分子結合の振動や回転エネルギーとして吸収されるが、吸収されるエネルギーは分子の構造や官能基の種類・量によって異なる。このため、どの波数で、どの程度のピークが得られたかという情報から、試料の化学構造を解析することができる。イメージングIRでは、アレイ式に配置された素子一つ一つを材料に押し当ててスペクトルを取得することで、二次元イメージング像を得ることができる。図4にライニング断面樹脂部に対するイメージングIRにより得た炭化水素濃度分布コンター図(32μm角、空間分解能約2μm)の未使用材・灯油・ハイオクガソリンの比較を示す。

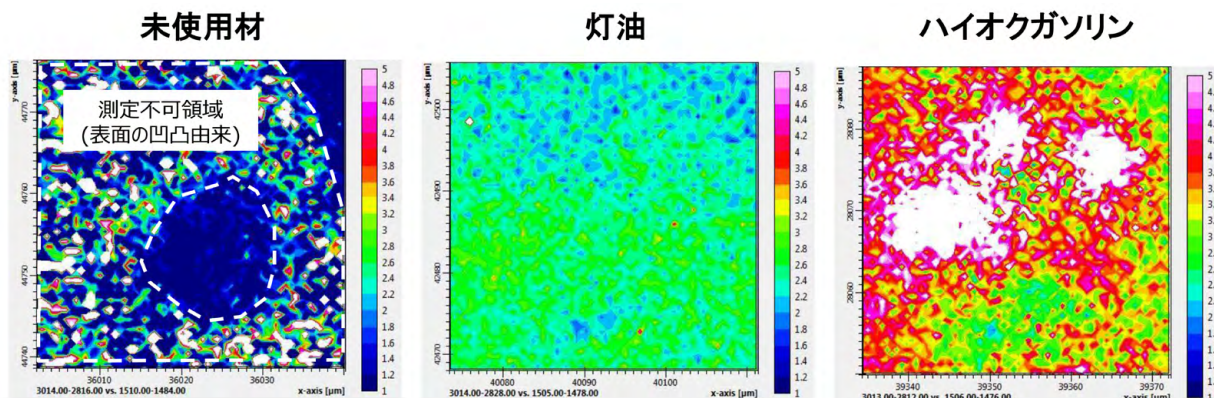


図4 イメージングIRによる炭化水素ピークの規格化強度分布の比較

この図は、炭化水素に帰属するピーク(約 2930cm^{-1})の数値を、化学構造として安定なベンゼン環に帰属するピーク(約 1495cm^{-1})の数値で除することで得た、規格化値のマッピングである。FT-IR測定では、押し当てるアタッチメントの接触状態などによって、測定ごとに絶対強度が変わるため、このような規格化处理がよく行われる。青からピンクに向かって炭化水素濃度が高いことに対応する。本図から、油種によって炭化水素濃度が異なる挙動が伺え、この結果では、濃度序列はハイオク、灯油、未使用材(凹凸による接触不可領域を除く)の順に高いことがわかる。このことから、地下タンク内での長期的使用で生じる物理化学的な変化としては、石油燃料との接触に伴い、ライニング樹脂部への炭化水素が浸透するものが推定された。

樹脂部での機械的特性を調べるため、ナノインデントによる硬さの測定を行った。この方法では、材料に対して硬い針(圧子)を負荷-除荷させる挙動から、微小な領域の硬さを計算により得ることができる。この解説では、換算ビッカース硬さという指標を示すが、それは、数値が大きいほど硬く、小さいほど軟らかいことに対応する。図5に未使用材と各サンプルの換算ビッカース硬さの数値の比較を示す。

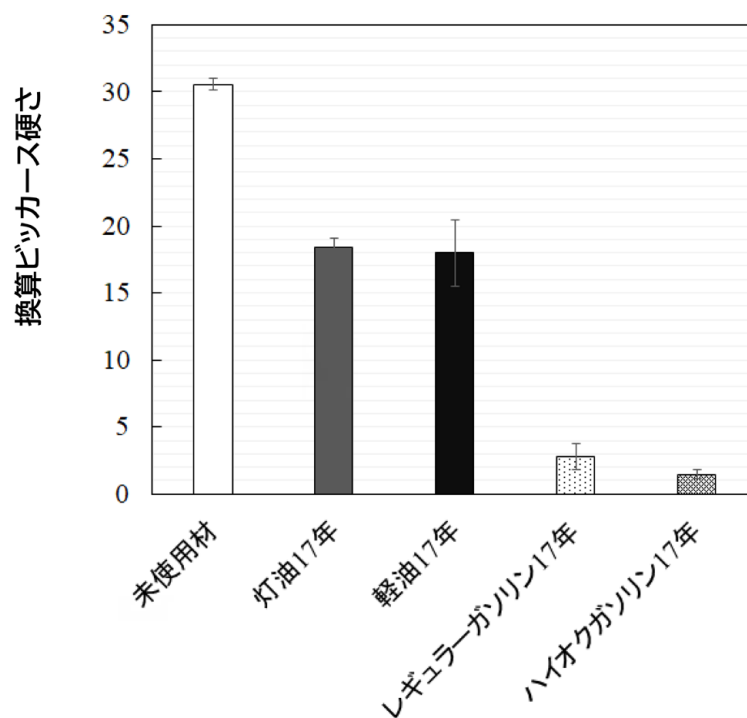


図5 未使用材・各サンプルにおける換算ビッカース硬さの比較

データは、サンプル断面の樹脂部の複数個所に対して圧子を打ち込むことで得た平均値である。なお、ライニング再表面では極めて薄い硬い層(スキン層)の存在があることや、鋼板面近傍では下塗りの物性が異なることも想定されたため、再表面や鋼板剥離面近傍のデータは除いた。本図に示したように、平均的なライニング複合層樹脂部の硬さは、第一石油類と接したライニングの方が第二石油類と接したものよりも、小さいことがわかる。つまり、前者の方が後者よりも軟らかい。また、未使用材と比べても、第二石油類と接したライニングでは硬さが低下していると解釈される。ライニングを構成する樹脂は、高分子鎖が立体的につながった網目構造を有していると想定されるが、本測定の結果は、油種によって、高分子鎖立体構造の網目の緩まり(膨潤)の度合いが異なることを示唆している。

以上の結果から、長年使用されたライニングで生じる主な劣化としては、高分子の網目内部に有機物が浸透することで、網目が広がる膨潤であることが推定された。

4. 付着性試験による防食性評価

ライニングの防食性劣化の進行過程として、有機物がその内部に浸み込み高分子の網目が広がる膨潤によって、主にタンク内に存在する水(通気口から入ってくるもの、元来油中に存在しているものなど)がライニング内部に浸透しやすくなることで鋼板界面への到達も容易になり、腐食が進行していくものが考えられた。そこで、膨潤により防食性が劣化したかどうかを調べるため、プルオフ法による付着性試験を実施した。図6に付着性試験の概念図を示す。

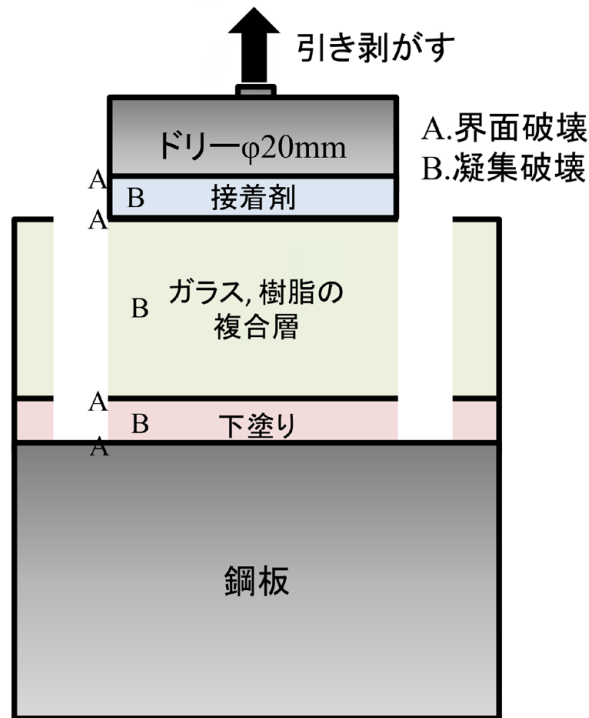


図6 付着性試験の断面概略図

この試験では、ライニング鋼板試験片に接着剤で接着させた円筒の治具(ドリー)を、専用の試験機で強制的に引き剥がした際の破断状況・応力から、ライニング鋼板の腐食・劣化状態を評価することができる。ライニングや接着剤の内部で破断することを凝集破壊、接着剤／ライニングや下塗り／鋼の境界面から破断することを界面破壊と呼ぶ。また、ドリー周囲の樹脂部は専用のカッターで削り、ドリー接着面を周囲から独立させることで、評価部の応力を得ることができる。様々な破断の状況がありうるものの、付着力が小さいものほど引き剥がされやすいことになるから、劣化が進行したと判断することができる。

付着性試験では、引き剥がした個々の箇所の“破断状態”と“数値”から、個別に良否判定をすることが一般的である。実際、ライニングサンプル内で「良好」「不良」が混在することもあるし、破断状態もサンプルによって異なることもある。ただし、本研究ではタンク内面の“平均的な防食性劣化度”を評価したいことから、各々のサンプルから取得した付着力の平均値を用いることとする。この取り扱い、比較的均一な劣化環境に晒されるタンク内面において、ライニング施工時(初期)は、ほとんど良好なものが、時間とともに「良好」「不良」の状態が混在しつつ、終局的に不良に至るという劣化過程を辿るという仮定に基づく。図7に平均付着力を整理した結果を示す。

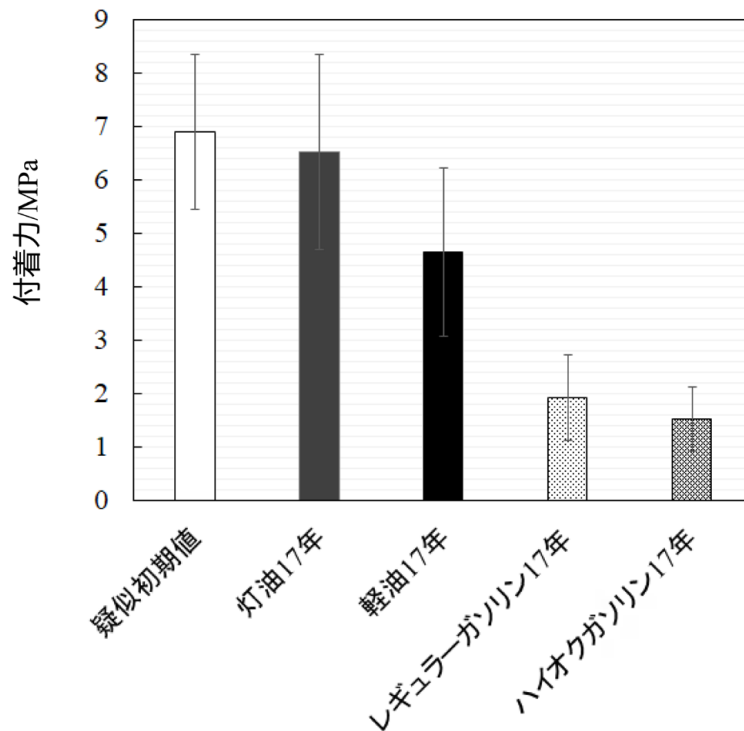


図7 各サンプルにおける平均付着力の比較

疑似初期値は、採取したデータの内、接着剤の凝集破壊が生じたもの（膜が高い応力でも剥がれなかったため、健全と判断したもの）の平均値とした。この図から、油種によって付着力が異なることがわかる。また、「良好」「不良」の箇所が混在する状態を取り扱うという解析上、ばらつきは大きいのだが、平均値からは、いずれのサンプルも初期よりも付着力は劣化していくものと推定される。以上のことから、膨潤によって付着性は劣化するとともに、付着力の劣化速度は油種により異なるものと考察される。このような付着力平均値と使用年数の関係を打点すれば、劣化速度の推定にも結び付くだろう。

5. 音速を用いた非破壊での防食性診断方法

付着性試験は、現場で防食性を評価できる極めて有効な方法であるものの、破壊検査というデメリットがある。タンクの継続使用を考えるならば、開放時の点検は非破壊であることが望ましい。非破壊でライニングの防食性を現場評価できる方法の一つとして、インピーダンス測定が挙げられる。この方法は、原油貯蔵タンクの底板の内面に施工されるガラスフレークコーティングでの適用例がある⁴⁾。具体的には、タンク底板内面コーティングに対して、アルミ電極を導電性ペーストにより接着させ、電極と素地面（溶接線）にインピーダンス計測装置のケーブルをそれぞれ接続する。これにより、電極が貼られたコーティング部に電圧を加えて電流を検知して、コーティングの電気のながれにくさであるインピーダンスを計測する。地上タンク底板の内面コーティングのインピーダンスが低下するのは、底部に滞留する水分の浸透の影響が強いと考えられる。一方、地下タンクについては、先述の通り、石油燃料の浸透を伴う膨潤が主な劣化機構であると考えられる。一般に、油の導電率は水と比べてずいぶん低いから、地下タンク内面ライニングのインピーダンスによる劣化検出の感度は、それほど高くないことが想定される。さらに、地下タンクは、円筒状かつ狭いために電極設置の作業が煩雑であること、導通を取るための金属素地面がほとんどないことなどから、その適用が、地上タンクと比べて必ずしも容易ではないだろう。（地上タンクでは、広大かつ平らな底板に電極設置が可能であり、また、溶接上のコーティングが検査のために機械的に除去されることが多いため、そこから導通を取ることができる。）

そこで、本研究では、非破壊で得られる指標として、ライニングの内部を伝わる音波の速さ（音速）に着目した。一般に、材料内部を伝わる音速は、軟らかいものの方が小さく、硬いものの方が大きい。地下タンク内面ライニングの防食性の劣化が、石油燃料中の有機物の浸透を伴う膨潤に支配されるのであれば、直接的ではないものの、初期値からの音速変化率が

劣化度の指標になるであろうという仮定に基づく。音速は現場で馴染みやすい2つの非破壊検査におけるパラメータから推定することができる。それは、電磁膜厚計－プローブの構成による、①「ライニングの膜厚 d 」と、超音波板厚計－探触子（接触媒質をライニング表面に塗布して接触）の構成による、②「ライニング表面から入射した超音波がライニング／鋼板界面から戻ってくる往復の反射時間 l の1/2の値」であって、音速は①／②によって計算ができる。図8に膜厚・超音波板厚測定概念図を示す。

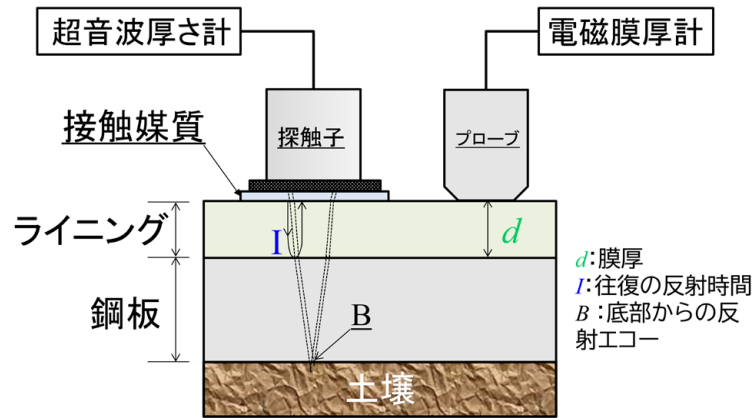


図8 膜厚・超音波板厚測定概念図

超音波板厚測定では、鋼板底面からの反射エコーを読み取ることによって、鋼の厚さを推定することが一般に行われる。図中の例では、底面からのBエコーとIエコーの差分の時間の1/2と鋼の音速値から鋼板の厚さを推定することができる。先述の144号通知では、開放時には50cm四方につき、3点以上の鋼板の板厚測定を行い、3.2mm以上であることを確認することが推奨されているが、これに従って超音波により板厚測定を実施する箇所については、同時に①と②も記録・解析するといった運用が考えられる。

図9に各サンプルに対する複数点のライニング膜厚 d との超音波反射時間 l の計測により、ライニングの縦波音速を推定した結果を示す。

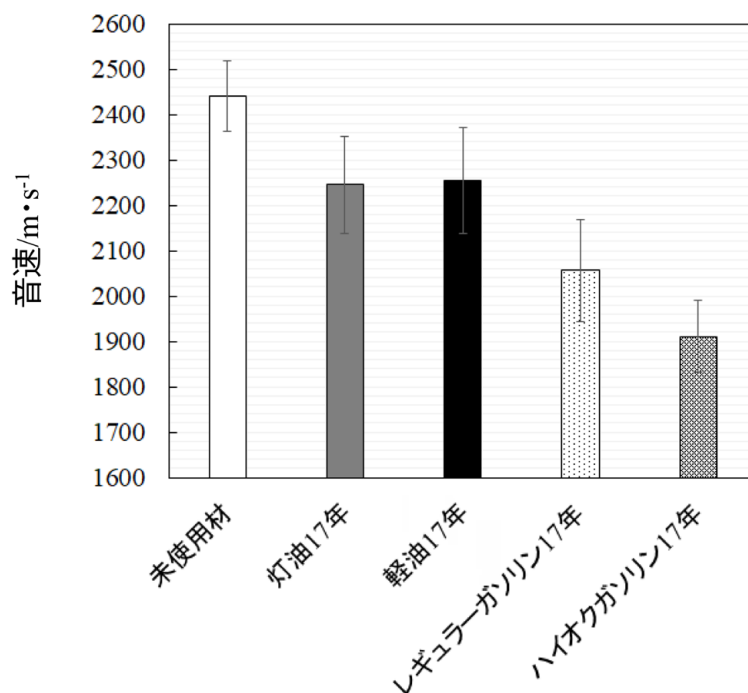


図9 未使用材・各サンプルにおける平均音速値の比較

ライニングの膜厚、超音波の反射時間のいずれもタンクへの持ち込みが容易なハンドヘルド型のデバイスで取得したものである。未使用材の数値は、いくつかの新品試験片に対する計測により取得した平均値とした。長期使用サンプルの数値は、50cm四方の試験片内の水平方向に数十mmピッチで取得した音速の平均値とした。ただし、ライニングの重ね部のように膜厚が通常施工部の倍になるような箇所は、劣化速度が遅いことも考えられたので、平均的な特性を取り扱うという観点から、データから除外した。本図に示した通り、第一石油類へ接したライニングの音速の方が、第二石油類へ接したものよりも小さな平均値を示したことが分かる。この音速平均値の傾向は、図5の硬さ、図7の付着力ともある程度一致していることから、音速を用いることで、膨潤に伴う防食性劣化を評価できる可能性が示されたと考えられる。

6. おわりに

長期間地下タンク内面で使用されたライニング鋼板について、ライニングの物理化学的な状態の観察、付着性試験による防食性評価の結果に加え、音速を用いたライニング防食性の非破壊かつ定量的な診断方法に関する研究結果について示した。音速を用いた防食性の定量的な非破壊検査については、ある程度の有効性を示すことはできたものの、この検証が、少ない事例の分析結果に基づいたものであるため、様々な油種・施工条件の長期使用されたライニングに対するデータの蓄積が必要不可欠である。このような長期使用されたサンプルの経年劣化に関するデータを増やすことを目的として、近年、通知⁵⁾が発出された。この通知に基づき、開放点検や撤去タンクの情報提供が増え始めており、今回のデータも含め、現在解析を鋭意進めているところである。今後も継続的なデータ収集を行うことで、開放点検時の定量的指標に基づいた寿命予測につながるものと期待される。

謝辞

鋼製地下タンクを所有されていた事業所の方より、長期使用された試験片の提供をご快諾いただいた。記して御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 徳武皓也:石油燃料中で長期間使用された不飽和ポリエステル樹脂系ガラス繊維強化プラスチックの物性評価に基づく防食性の実用的推定方法、材料と環境、72巻、1号、pp.10-21、(2023)。
- 2) 徳武皓也:長期間使用された地下タンク内面防食用ライニングの電気特性・付着性評価及び防食性能劣化に関する考察、圧力技術、62(2)、pp.23-32、(2024)。
- 3) 消防庁 平成22年7月8日付消防危第144号「既設の地下貯蔵タンクに対する流出防止対策等に係る運用について」
https://www.fdma.go.jp/laws/tutatsu/assets/220708_ki144.pdf
- 4) K.Tokutake, H. Nishi, D. Ito, S. Okazaki and Y. Serizawa:Relationship between degradation characteristics of organic coating on internal bottom plate of oil storage tank and constant-phase element parameter values, Prog. Org. Coat. 87 (2015) 69.
- 5) 消防庁 令和5年12月13日付消防危第346号「内面の腐食を防止するためのコーティングを施工した地下貯蔵タンクの開放点検等に係る情報提供等について(依頼)」
<https://www.fdma.go.jp/laws/tutatsu/items/663c947d1e15593a71c4818849215800df9ec7af.pdf>