



試験報告書

平成14年 4月12日

No.44-2A-0342

財団法人 化学物質評価研究機構



1. 依頼者 国土交通省 殿
2. 受付年月日 平成14年 3月22日
3. 件 名 大蔵海岸で使用していた防砂板の損傷原因究明のための調査
4. 試 料 名 防砂板 損傷品
防砂板 現用品 (未使用品)
防舷材 比較品 (未使用品)
海水 (大蔵海岸で採取したもの)
海水 (南淡町で採取したもの) 計5点

4. 試験方法及び結果

4-1. 防砂板及び防舷材の試験片採取

大蔵海岸より回収した防砂板損傷品において、図1に示す①～⑥の部位から試験片を切出すとともに、未使用品及び①の内部から試験片を採取しそれぞれ⑦、⑧とし、防舷材を⑨とした。

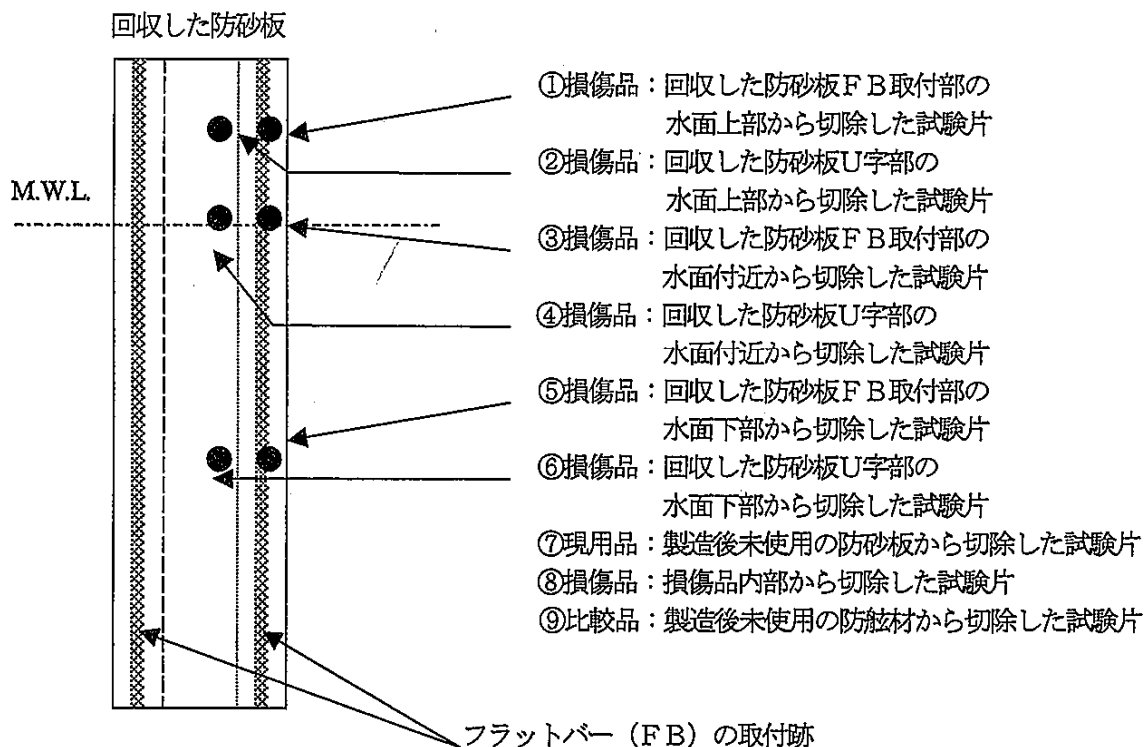


図1. 損傷品の試験片採取部位

—次頁に続く—

大阪事業所 〒543-0033 大阪市天王寺区堂ヶ芝1-6-5 電話 06-6771-5157(代)

この試験報告書を転載するときは、事前に本機構の承認を受けてください。

4-2. EPMA（電子線マイクロアナライザー）による表面及び断面の分析

防砂板表面に損傷の原因となるような特異な元素が付着していないかどうかを調べるため、EPMAを用いて試験片①～⑧の表面の元素定性分析を行った後、面分析を行った。また、検出された元素の内、炭素(C)、酸素(O)、塩素(Cl)の三元素について、深さ方向の元素の分布を調べるためにライン分析を行った。

測定条件

測定機：島津製作所製 EPMA-1600

加速電圧：15kV

ビーム電流：0.06 μ A

測定元素： $^{92}\text{U} \sim ^5\text{B}$

試料調整：ゴールドスパッタリング

面分析：試験片①～⑧の0.5×0.5mmの7元素 (C, O, Fe, Cl, Na, Mn, S)

ライン分析：試験片①～⑦の表面近傍の5元素 (C, O, Cl, S, Zn)

結果

EPMA（電子線マイクロアナライザー）による元素定性分析結果を下表に示す。

相対量	検出元素	
	①	②
++++ 非常に多い	-	-
+++ 多い	Fe	C
++ 中位	C, O	Fe, O
+ 少ない	S, Zn, Cl, Si	S, Zn, Cl, Si, Na, Ca
(+) 非常に少ない	Ca, Al, Ni, Cu, Na, Mn, Mg, K, Ti	Mg, Al, P, K

相対量	検出元素	
	③	④
++++ 非常に多い	Fe	-
+++ 多い	-	C
++ 中位	O	Fe, O
+ 少ない	C	S, Zn, Si, Al, Ca, K
(+) 非常に少ない	Cl, S, Si, Ca, Al, K, Na, Mg, Ti	Cl, Mg, Na, P, Mn, Ti

相対量	検出元素	
	⑤	⑥
++++ 非常に多い	-	-
+++ 多い	Fe	C
++ 中位	C, O	O
+ 少ない	S, Zn, Cl	S, Zn, Cl, Si, Fe, Al, Ca, Na
(+) 非常に少ない	Ca, Na, Si, Al, K, Mg	Mg, K, P

(添付チャート参照)

—次頁に続く—

相対量	検出元素	
	⑦	⑧
++++ 非常に多い	C	C
+++ 多い	-	-
++ 中位	-	-
+ 少ない	S, Zn, Si, O, Fe	S, Zn, O, Fe
(+) 非常に少ない	Al, Na, K, Cl, Ca, Mg	Ca

(添付チャート参照)

注) 添付チャートにおいてAu (金) が検出されているのはゴールドスパッタリングによる。

考 察

- (1) 損傷品①, ③, ⑤のフラットバーの取付け部分 (U字部) からは鉄 (Fe) が強く検出された。
- (2) 損傷品②, ④, ⑥の損傷部からは、炭素 (C), 酸素 (O), 鉄 (Fe) などが検出された。
- (3) 損傷品内部⑧及び未使用品⑦では、炭素 (C) が強く検出され、その他として、酸素 (O), 硫黄 (S), 亜鉛 (Zn), 鉄 (Fe) などが検出された。
- (4) 損傷品損傷部④からゴムを劣化させるマンガン (Mn) が極わずかに検出されたが、他の部位では検出されていないことから、今回の損傷の要因とは考えられない。

4-3. 材料分析

防砂板損傷品の各部において原料ポリマー及び配合組成にばらつきがないか、又現用品の未使用品と同材質かどうかを調査するためにポリマー鑑別及び配合組成分析を行った。一方、ゴムの劣化を抑制する老化防止剤の定性分析及び定量分析も試みた。

分析方法

- (1) ポリマー鑑別：赤外分光光度法, ガスクロマトグラフ法
- (2) ポリマー量：アセトン抽出済み試料を窒素気流中で強熱し、減量をポリマー量とした。
- (3) メタノール抽出分：JIS K 6350-1976
- (4) カーボンブラック量 (熱分解法)：JIS K 6350-1976
- (5) 灰 分：JIS K 6350-1976
- (6) 老化防止剤の定性：赤外分光光度法, ガスクロマトグラフ/質量分析法
- (7) 老化防止剤の定量：ガスクロマトグラフ法 (FID法)

分析結果

項 目	①	②	③	④
(1) ポリマー鑑別	NR (IR)	NR (IR)	NR (IR)	NR (IR)
(2) ポリマー量 (%)	59.8	60.7	60.7	58.9
(3) メタノール抽出分 (%)	6.6	4.9	5.1	5.9
(4) カーボンブラック量 (%)	29.6	30.2	30.0	31.1
(5) 灰 分 (%)	4.1	4.4	4.2	4.3
(6) 老化防止剤の定性	IPPD, 6PPD	6PPD	IPPD, 6PPD	老化防止剤と考えられるものは不検出
(7) 老化防止剤の定量				
IPPD (%)	0.05以下	—	0.05以下	—
6PPD (%)	0.05以下	0.05以下	0.05以下	—

項 目	⑤	⑥	⑦	⑨
(1) ポリマー鑑別	NR (IR)	NR (IR)	NR (IR)	NR (IR) + SBR
(2) ポリマー量 (%)	60.5	60.1	59.2	53.9
(3) メタノール抽出分 (%)	5.4	5.0	7.7	7.4
(4) カーボンブラック量 (%)	30.0	30.8	29.5	27.9
(5) 灰 分 (%)	4.2	4.5	3.8	11.1
(6) 老化防止剤の定性	6PPD	老化防止剤と 考えられるも のは不検出	IPPD, 6PPD	IPPD, 6PPD, SP
(7) 老化防止剤の定量				
IPPD (%)	—	—	0.50	0.46
6PPD (%)	0.09	—	0.51	0.45

考 察

- (1) 防砂板損傷品①～⑥の個所の原料ポリマーは、比較の現用品（未使用品）と同じ天然ゴム（NR）で問題ないと考えられる。なお、() 内の IR はイソプレンゴム（別名：合成天然ゴム）で NR と化学構造が同じで区別がつかないため記した。
- (2) ポリマー量、メタノール抽出分（主に軟化剤量を示している）カーボンブラック量及び灰分量は、損傷品①～⑥と現用品（未使用品）とで大差はないと考えられる。但し、損傷品①～⑥は現用品（未使用品）に比較してメタノール抽出量が幾分少なくなっており、その分相対的に他の成分が多くなっている。これはおそらく、4 年間使用中にゴム中の軟化剤が抽出されたためと推察される。
- (3) 老化防止剤の定性、定量分析においては、現用品（未使用品）では一般にオゾン劣化防止剤として使用される IPPD（3C）及び 6PPD（6C）の 2 種類のアミン系の老化防止剤が検出された。一方損傷品においては、損傷の著しい④及び⑥は検出されず、②は IPPD（3C）がかるうじて検出されたが定量不可能なレベルであった。①、③、⑤においても、かるうじて検出はされているが、量的には定量不可能なレベルか、又は不検出であった。これは、おそらく 4 年間の使用中に老化防止剤が消費されたためと考えられる。
- (4) 参照品の防舷材⑨は、天然ゴムとスチレンブタジエンゴム（SBR）のブレンドであり、防砂板とは異なっていた。また、配合も異なっていた。
- (5) 以上より、防砂板の損傷品は原料ポリマー及び配合組成には問題なかったと推察される。

4-3. 防砂板及び防舷材表面の外観観察

防砂板の損傷状況を調べるために、損傷品①～⑥の部位と未使用品⑦とを比較して目視及びデジタルマイクロスコープによる観察を行った。なお、参考データとして防舷材⑨についても写真撮影を行った。

観察条件

使用試験機：(株)キーエンス製 デジタルHDマイクロスコープ VH-7000
観察倍率：25倍, 50倍, 100倍

考 察

- (1) 表、裏面ともに防砂板損傷品①、③、⑤の FB 取付部では著しい目立った外観変化は認められなかった。
- (2) 表、裏面ともに防砂板損傷品②、④、⑥の防砂板 U 字部では著しいき裂、摩滅（又は侵食）及び凹凸が認められた。
- (3) 防砂板損傷品②の砂側表面では大気中のオゾンによる影響と考えられる特徴のあるき裂が認められた。
- (4) ②、④、⑥海側の表面では、亀甲状の亀裂が多く見られた。表面には部分的にゴムから遊離したと思われるカーボンが見られた。④の砂側表面では細かい凹凸が多く見られた。

（詳しくは、添付写真参照）

一次頁に続く・

4-4. 防砂板の摩滅(侵食)深さの測定

防砂板損傷部の摩滅(侵食)深さを調べるため、デジタルマイクロスコープを用いて測定を行なった。

測定条件

使用試験機：(株)キーエンス製 デジタルHDマイクロスコープ VH-7000

観察倍率：10倍

結 果

項 目	①	③	⑤
表側(砂側)の摩滅(侵食)深さ (mm)	0.1以下	1.65	2.45
裏側(海側)の摩滅(侵食)深さ (mm)	0.75	2.45	0.40

考 察

- (1) 表、裏両側をあわせた摩滅(侵食)は海面付近の③がもっとも大きく、⑤、①の順に少なくなる傾向がある。
- (2) 表側の摩滅(侵食)は水面下の⑤がもっとも大きく、③、①の順に少なくなる傾向がある。
- (3) 裏側の摩滅(侵食)は水面付近の③がもっとも大きく、水面上部の①、水面下部の⑤ともに少なくなる傾向がある。

(詳しくは、添付写真参照)

4-5. 防砂板及び防舷材の物性試験

防砂板が未使用品と比較して物性変化が生じているかどうかを調査するため、硬さ(表面及び内部)引張、引裂、摩耗の各測定を行なった。

なお、内部硬さ、引張、引裂については表面の凹凸をスライサーにて削ぎ取った試料内面部で測定を行なった。

試験方法

- (1) デュロメータ硬さ(内部) : J I S K 6 2 5 3
- (2) 国際ゴム硬さ(表面) : J I S K 6 2 5 3 マイクロ式
- (3) 引張強さ、伸び、引張応力 : J I S K 6 2 5 1
- (4) 引張試験片：ダンベル状 3/号形
- (5) 引裂強さ : J I S K 6 2 5 2
- (6) 引裂試験片：切込みなしアングル形
- (7) 摩耗試験(定荷重ウィリアムス式) : J I S K 6 2 6 4 に準拠

研磨紙：AA-240

試験片の面出しを行わずに試験を行なった。

結 果

項 目	①	②	③	④
(1) デュロメータ硬さ (内部硬さ)	A 6 8	A 6 8	A 6 7	A 6 7
(2) 国際ゴム硬さ(表面硬さ)	7 2 IRHD/M	7 1 IRHD/M	7 0 IRHD/M	9 6 IRHD/M
(3) 引張強さ (MPa)	2 6 . 2	2 5 . 4	2 8 . 3	2 5 . 0
(4) 伸 び (%)	4 3 0	4 0 0	4 5 0	4 2 0
(5) 100%引張応力 (MPa)	5 . 2	5 . 1	5 . 0	4 . 7
(6) 200%引張応力 (MPa)	1 2 . 2	1 2 . 3	1 2 . 0	1 1 . 6
(7) 300%引張応力 (MPa)	1 8 . 7	1 9 . 1	1 8 . 9	1 8 . 4

(8) 引裂強さ (N/mm)	—	—	54.6	54.3
(9) 摩耗容積 (cm ³ /kW·h)	111	277	168	220

項 目	⑤	⑥	⑦	⑨
(1) デュロメータ硬さ (内部硬さ)	A66	A66	A62	A66
(2) 国際ゴム硬さ (表面硬さ)	68 IRHD/M	89 IRHD/M	61 IRHD/M	69 IRHD/M
(3) 引張強さ (MPa)	27.2	26.4	28.0	25.4
(4) 伸 び (%)	430	430	500	550
(4) 100% 引張応力 (MPa)	5.0	4.8	3.4	3.1
(5) 200% 引張応力 (MPa)	12.4	11.8	9.2	7.8
(6) 300% 引張応力 (MPa)	19.4	18.4	15.7	13.2
(7) 引裂強さ (N/mm)	—	—	48.9	55.0
(8) 摩耗容積 (cm ³ /kW·h)	131	213	115	92

考 察

- (1) 内部硬さについてはいずれも若干硬化しているが大きな変化は認められなかった。
- (2) 表面硬さについては水面付近の④、水面下の⑥について著しい硬化が認められた。
- (3) 引張強さ、伸び、引張応力、引裂強さについても内部硬さと同様の傾向が認められた。
- (4) 摩耗容積については防砂板U字部の②、④、⑥において著しい摩耗が認められた。
- (5) ⑦と⑨を比較すると物性的に大きな差はないと考えられる。

4-6. 防砂板損傷状況の再現試験

4-6-1. オゾン劣化による再現性試験

損傷品②についてオゾンによるものと思われる特徴のあるき裂が認められたため、オゾンウェザーメータを用いて促進暴露試験を行ない、同様のき裂が認められるかどうかの外観観察及び暴露後の硬さ（表面）、摩耗試験を行なった。

オゾン試験条件

J I S K 6259に準拠

オゾン濃度：50±5pphm

試験温度：40±2℃

試験片形状：たんざく状

伸 長：ループ状（き裂の状態観察用）

無伸長（ウィリアムス摩耗用）

結 果

処理日数（日）	1日	2日	3日	7日
き裂の状態	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
国際ゴム硬さ（表面硬さ）	62 IRHD/M	62 IRHD/M	62 IRHD/M	62 IRHD/M
摩耗容積 (cm ³ /kW·h)	105	125	147	155

考 察

- (1) ループ状に伸長した試験片では3日処理の段階ではき裂の発生は認められなかった。
- (2) 表面硬さについても変化は認められなかった。
- (3) 暴露日数の増加とともに、摩耗量の増加傾向が認められた。

—次頁に続く—

4-6-2. 促進耐候性試験による再現性試験

防砂板の損傷品②, ④, ⑥について著しいき裂が認められたため、サンシャインウェザーメータを用いて促進耐候性試験を行ない、損傷品と同じ状態が再現されるかどうかを、外観観察、暴露後の硬さ(表面)及び摩耗試験を行った。

処理条件

使用試験機：スガ試験機(株)製オープンフレームカーボンアーク灯式ウェザーメータ
 ブラックパネル温度：63±3℃
 スプレーサイクル：120分間中18分
 照射面：表側(砂側)

結 果

項 目	100時間後	200時間後
(1)外 観	わずかな 退色を認める	やや 退色を認める
(2)国際ゴム硬さ (表面硬さ)	61IRHD/M	61IRHD/M
(3)摩耗容積 (cm ³ /kW・h)	101	107

考 察

- (1)退色は認められたが、き裂の発生、カーボンブラックの析出は認められなかった。
 (2)表面硬さ、摩耗容積についても大きな変化は認められなかった。

4-6-3. 海水浸せき、温風乾燥サイクルによる再現性試験

損傷品②, ④, ⑥について著しいき裂が認められたため、大蔵海岸と南淡町で採取した海水で浸せき、温風乾燥サイクル処理を行ない、同様のき裂が認められるかどうかの外観観察、暴露後の硬さ(表面及び内部)、摩耗試験を行なった。

処理条件

海水浸せき (60±1℃×24時間)

↓

温風乾燥 (ギヤー式空気加熱老化試験, 60±1℃×24時間)

上記サイクルを1サイクルとして、3サイクル、6サイクルの処理を行なった。
 なお、3サイクル処理後に海水の交換を行なった。

結 果

(1)海水採取場所	大蔵海岸		南淡町	
(2)サイクル処理	3サイクル	6サイクル	3サイクル	6サイクル
(3)外 観	やや 退色を認める	やや 退色を認める	やや 退色を認める	やや 退色を認める
(4)デュロメータ硬さ (内部硬さ)	A62	A63	A61	A63
(5)国際ゴム硬さ (表面硬さ)	62IRHD/M	63IRHD/M	62IRHD/M	63IRHD/M
(6)引張強さ (MPa)	26.8	27.3	27.1	27.4
(7)伸 び (%)	470	470	470	470
(8)100%引張応力 (MPa)	3.8	3.8	3.6	3.8
(9)200%引張応力 (MPa)	10.1	10.1	9.6	10.1
(10)300%引張応力 (MPa)	17.1	16.9	16.5	17.1
(11)摩耗容積 (cm ³ /kW・h)	117	107	113	123

考 察

- (1) 退色は認められたが、き裂の発生、カーボンブラックの析出は認められなかった。
- (2) 硬さ（表面及び内部）、引張強さ、伸び、引張応力、摩耗容積についても大きな変化は認められなかった。

4-7. 海水の分析

大蔵海岸の海水が防砂板の劣化に影響した可能性が考えられたため、現場付近及び比較のため問題がないと思われる南淡町の2ヶ所から海水を採取し、pHの測定、COD、n-ヘキサン抽出質（天然ゴムを膨潤させて強度を低下させる可能性がある）及び銅とマンガンの定量分析を行なった。

分析方法

- (1) 水素イオン濃度(pH) : J I S K 0 1 0 2-1998 12.1 測定温度: 18℃
- (2) 化学的酸素要求量(COD) : J I S K 0 1 0 2-1998 17.1
- (3) n-ヘキサン抽出質(油分等) : 昭和46年環境庁告示第59号 付表9
- (3) 銅(Cu) : J I S K 0 1 0 2-1998 52.4
- (4) マンガン(Mn) : J I S K 0 1 0 2-1998 56.4

分析結果

項 目	大蔵海岸	南淡町
(1) 水素イオン濃度(pH)	8.2	8.3
(2) 化学的酸素要求量(COD) (mg/ℓ)	1.4	0.6
(3) n-ヘキサン抽出質(油分等) (mg/ℓ)	0.5以下	0.5以下
(4) 銅(Cu) (mg/ℓ)	不検出	不検出
(5) マンガン(Mn) (mg/ℓ)	不検出	不検出

*検出限界: 0.01以下

考 察

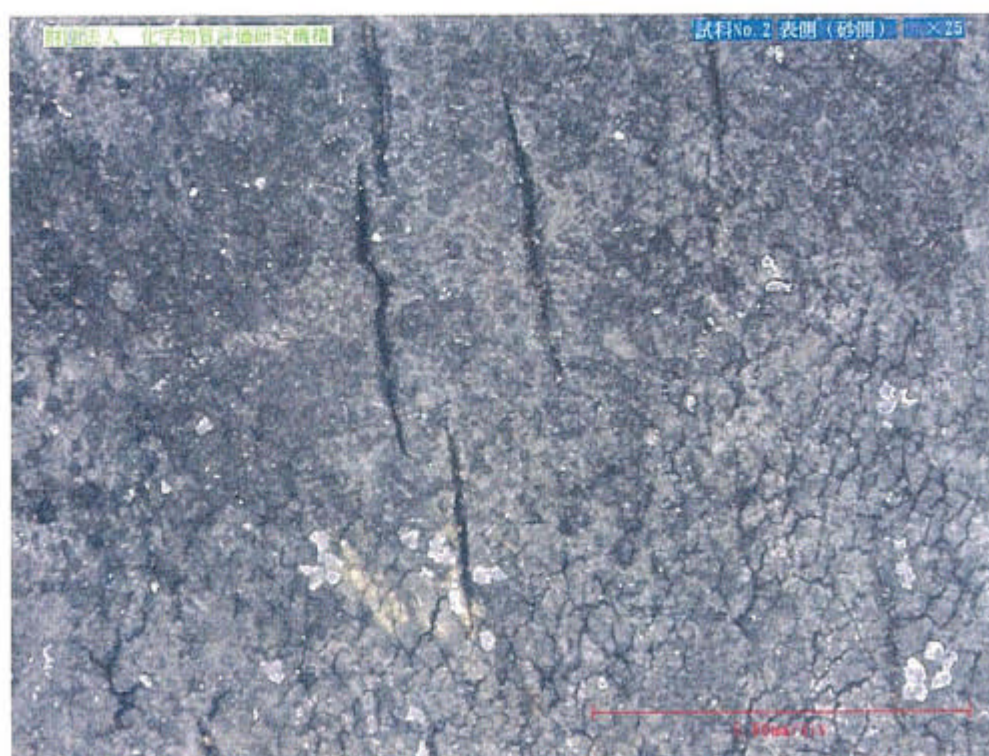
- (1) pH, COD, n-ヘキサン抽出質については、いずれも環境基準値をクリアしていた。
- (2) 天然ゴムを劣化させるCu及びMnはいずれの海水からも検出されなかった。
- (3) (1), (2)の結果より、大蔵海岸の海水が防砂板の劣化に影響したとは考えられない。

6. 備 考
室 温: 23℃

—以上—

(受付No.44-11-4300)

②表側（砂側）×25



②表側（砂側）×50



Draw - Overlay

File Name = lm0329m
 File Comment = 44-11-4300 国土交通省
 Pos. Comment = 1

(Counts) Acc.V (kV) = 15 Beam Size (um) = 50 B.C. (uA) = 0.0601 S.C (uA) = 0.0441

