

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：84604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K16278

研究課題名(和文)水蒸気移動を用いた出土鉄製文化財の新規脱塩法の開発

研究課題名(英文)Development of a novel method for desalination of iron artifacts by means of vapor diffusion and transfer

研究代表者

柳田 明進(Yanagida, Akinobu)

独立行政法人国立文化財機構奈良文化財研究所・埋蔵文化財センター・研究員

研究者番号：30733795

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では従来の液状水を用いた脱塩法とは異なる、水蒸気移動を利用した方法を検討することで、従来法に比べて確実で、鉄製文化財へのストレスが大幅に軽減される新規脱塩法を開発することを目的とした。研究では、保管時に腐食する鉄製文化財を模した試料を調製し、塩化物塩を潮解させる際の最適条件を検討し、さらに従来法と新規法の処置中の腐食量の比較、および処理条件の最適化のための室内実験を実施した。その結果、新規法では従来法に比べて処置中の腐食が1/2以下に抑制されるとともに、従来法と同等以上の処置後の腐食抑制の効果が認められており、新規法が鉄製文化財の有効な脱塩法になり得ることを実験的に明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The present study was undertaken in order to develop a novel desalination method, which is more effective and safety for iron artifacts, by means of water vapor and diffusion. In order to evaluate optimal condition in the process of deliquescence of ferrous chloride and effectiveness of a novel method for inhibiting corrosion during and after treatment, a series of laboratorial experiments which used samples simulated salt containing iron artifact were conducted. As the results of experiment, corrosion rate of during the treatment was suppressed to approximately 1/2 in comparison with conventional method. In respect of corrosion inhibiting of after treatment, novel method showed equal effectiveness with conventional method. Present results provide effectiveness of novel method.

研究分野：文化財保存科学

キーワード：鉄製遺物 脱塩 腐食 湿気 保管環境 赤金鉾

1. 研究開始当初の背景

一部の出土鉄製文化財は保管時に腐食が生じ、その形状が崩壊することで、学術的な価値が著しく低下する。この問題の解決は考古資料の保存における重要な課題として位置づけられる。保管時の鉄製文化財の腐食はその内部に集積している塩化鉄(II) (FeCl_2) や塩基性塩化鉄 ($\beta\text{-Fe}(\text{OH})_3\text{Cl}$) などの塩化物塩(文献①)が高湿度環境下において潮解し、水膜が生じることに起因し、さらに腐食の進行にともなって、腐食生成物である赤金鉱 ($\beta\text{-FeOOH}$) が成長することで鉄製文化財は劣化する(文献②)。このような鉄製文化財に対してはこれまでに種々の安定化処置法が開発されてきており、現状では鉄製文化財を塩基性水溶液に浸漬して内部の塩化物塩を除去する「脱塩」が一般に実施され、その安定化が図られてきた(文献③)。一方で、従来の脱塩法では、処置にともない遺物全体の腐食が引き起こされる事例が少なくないことや、処置を施したにもかかわらず、再び腐食が生じる鉄製文化財が認められるなど、より安全で確実な新規法の開発が望まれる。

これらの従来法での問題点は液状水を利用していることに起因すると考えられる。多孔質体中の液水の移動は極めて緩慢であるため、厚い腐食層に覆われている鉄製文化財の内部の塩化物塩に作用することが困難であると考えられる。また、溶解した Cl^- の拡散は極めて緩慢であるため、塩化物塩が十分に除去されないことが知られている。また、従来の処置では鉄製文化財自体を液水に浸漬させるため、塩化物塩をとまなわない箇所腐食が生じる危険がある。これらの課題に対しては、水蒸気の性質を利用し、脱塩に用いることで、改善される可能性がある。拡散が速やかな水蒸気は鉄製文化財の内部の塩化物塩に作用しやすく、水蒸気圧を調整することで潮解性の塩のみを溶かし出すことが可能である。したがって、この原理を脱塩に用いることで従来法に比べてより安全で、確実な脱塩法の開発が可能であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、水蒸気移動を利用した従来法に比べて効果が高く、鉄製文化財へのストレスが大幅に軽減されうる新規法の開発を目的としており、本課題ではその基礎的な研究として、

- ・新規法の最適条件の把握
- ・従来法に対する新規法の処置中および処置後の劣化腐食の抑制効果

を検討するため、種々の室内実験を実施した。

3. 研究の方法

本研究では FeCl_2 が集積した鉄製文化財を模した試料を作製し、この試料を用いて、新規脱塩における潮解過程における最適条件、

処理中および処理後の腐食抑制効果を検討した。

潮解過程における最適条件の検討では、種々の相対湿度(以下、RHと表記)に調湿した恒湿環境下での試料の重量の変化を連続して測定するとともに、試験前後の重量減少より腐食速度を算出した。

処置中および処置後の腐食抑制効果では、新規法の処置中および処置後の腐食抑制効果を検討するため、新規法および従来法を想定した実験系1~3を設定した(図1)。新規法を想定してRH59%に調湿した恒湿環境に24時間設置した後、エタノールに1時間浸漬させたもの(実験系1)、従来法の Sodium sesquicarbonate 溶液 (Na_2CO_3 、 NaHCO_3 の等 mol の5%水溶液、以下セスキ溶液と表記)に24時間浸漬させたもの(実験系2)、ならびに蒸留水に24時間浸漬させたもの(実験系3)を設定した。実験系2、3の試料は溶液から取り出してエタノールに浸漬することで脱水を施した後、デシケータ内で24時間乾燥させた。未処置試料と各実験系での処置を施した試料の状態を重量減少による腐食速度、SEM-EDX などの分析をおこない評価した。

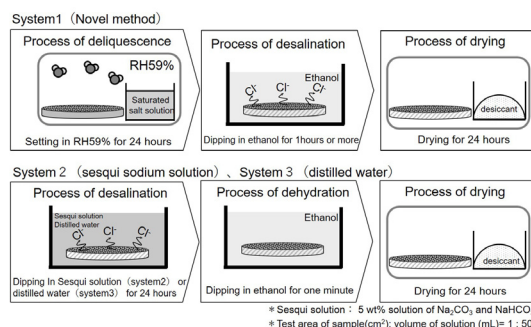


図1 腐食抑制効果の評価における各実験系の設定

4. 研究成果

(1) 潮解時の最適条件

1 mg/cm^2 試料の重量はRH75%以上で試験開始から約900分まで急激に上昇し、その後は穏やかに増加した一方で、RH44、59%では明確な重量増加を示さなかった(図2)。RH75%以上の条件でみられた初期の重量増加は主に FeCl_2 の潮解に由来し、その後の穏やかな上昇は炭素鋼の腐食の進行によるものと考えられる。 FeCl_2 の飽和溶液が与えるRHは20℃において56%であり(文献④)、RH44%では潮解が生じず、RH59%では潮解が生じているものの吸湿量が極めて少ない状態であったため明確な重量増加が認められなかったと考えられる。

図3にRHと腐食速度の関係を示す。全ての試料で腐食速度はRHの上昇とともに増加する傾向を示した。 FeCl_2 をとまなう炭素鋼では、腐食のアノード反応は鉄の溶解であり、主なカソード反応は水膜中のDO、 FeCl_2 の加水分解により生じる H^+ の還元が挙げられる。潮解性のある塩はその飽和水溶液が平衡するRHよりも高い湿度領域において、各RH

で一定の濃度を示し、低い RH では水膜中の塩濃度は高く、高い RH では希薄になるため、RH59%では水膜中の FeCl_2 濃度は極めて高いと考えられる。RH59%で腐食速度が緩慢である要因として、低い RH では水膜中の Fe^{2+} 濃度が高く、アノード反応が抑制されること、Cl濃度が高いため腐食の酸化剤である DO の溶解度が低下すること挙げられる。

以上の結果より、新規法において内部の FeCl_2 を潮解させる湿度条件は、内部の FeCl_2 が潮解されつつ、腐食が抑制される RH59% が適切であると考えられる。また、図3で示された RH と腐食速度の関係は、出土鉄製文化財の保管環境の指標になり得ると考えられ、鉄製文化財の腐食が抑制される保管環境としては、RH56%以下の低い条件であることが重要と考えられる。

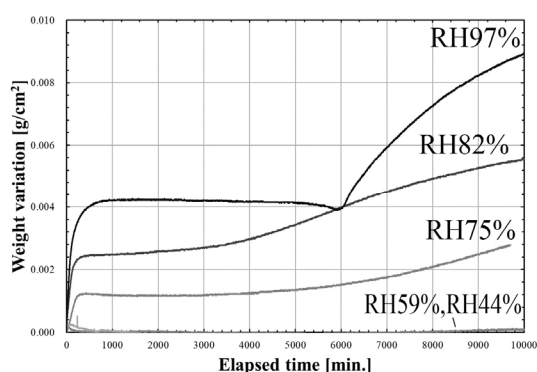


図2 1 mg/cm²試料の重量の変化

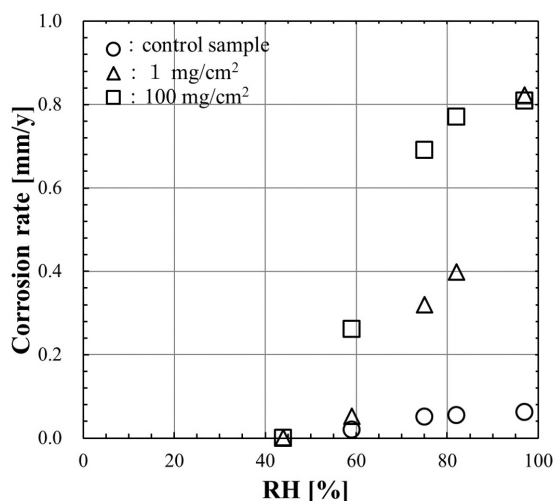


図3 RHおよび腐食速度の関係

(2) 処置中および処置後の腐食抑制効果の検討

図4に実験系1～3の処置中における腐食速度を示す。図4より、新規法での処置中に生じる腐食量は従来法であるセスキ溶液中に対して、約1/2、蒸留水中に比べて約1/4であることが認められた。

処置後の試料断面のSEM像およびO、Cl、

Feの元素分布を図5に示す。未処置試料では緻密な腐食層の底部に塩素の分布が顕著な箇所が観察され、XRDの結果を考慮すると、表層の緻密な腐食層は $\beta\text{-FeOOH}$ 、その底部に FeCl_2 、 $\beta\text{-Fe}(\text{OH})_3\text{Cl}$ などの塩化物塩が形成されていると考えられる。新規法で処置した試料のSEM像では、表層の腐食層が維持されつつ、その底部に存在する塩化物塩が除去されていることが観察された。元素分布においても、内部の塩化物塩が除去された状態が確認されており、一定の脱塩の効果が認められた。なお、表層の $\beta\text{-FeOOH}$ 層とともに分布するClは $\beta\text{-FeOOH}$ の結晶構造に含まれるClと考えられる。 $\beta\text{-FeOOH}$ の結晶はホランダイト構造を持ち、その内部にClが分布することで、構造的に安定しているため、新規法では潮解性をともなわない $\beta\text{-FeOOH}$ のさび層は変化しなかったと考えられる。一方で、実験系2および3においては、腐食層自体の構造が変化しており、実験系2では厚さ約40 μm の緻密な腐食層、実験系3では厚さ約50 μm の空隙を多く有する腐食層が観察された。また、SEM-EDXでは実験系2および3ともに腐食層中ではClは検出されなかった。これは、さび層が液状水と接触することで、 $\beta\text{-FeOOH}$ の構造中の塩素が溶出し、構造が変化したためと考えられる。このような脱塩にともなうさび層の変質についてはこれまでにも報告されており、新規法において処置にともなうさび層の変質が認められないことは、鉄製文化財の保存の観点における利点と考えられる。

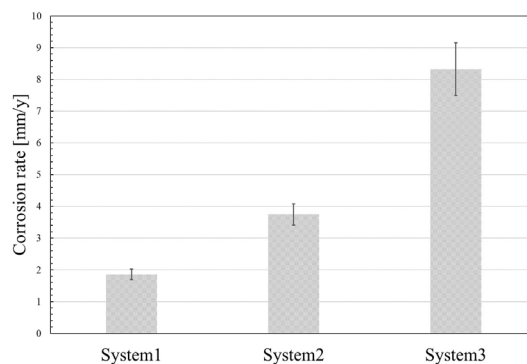


図4 各実験系における処置中の腐食速度

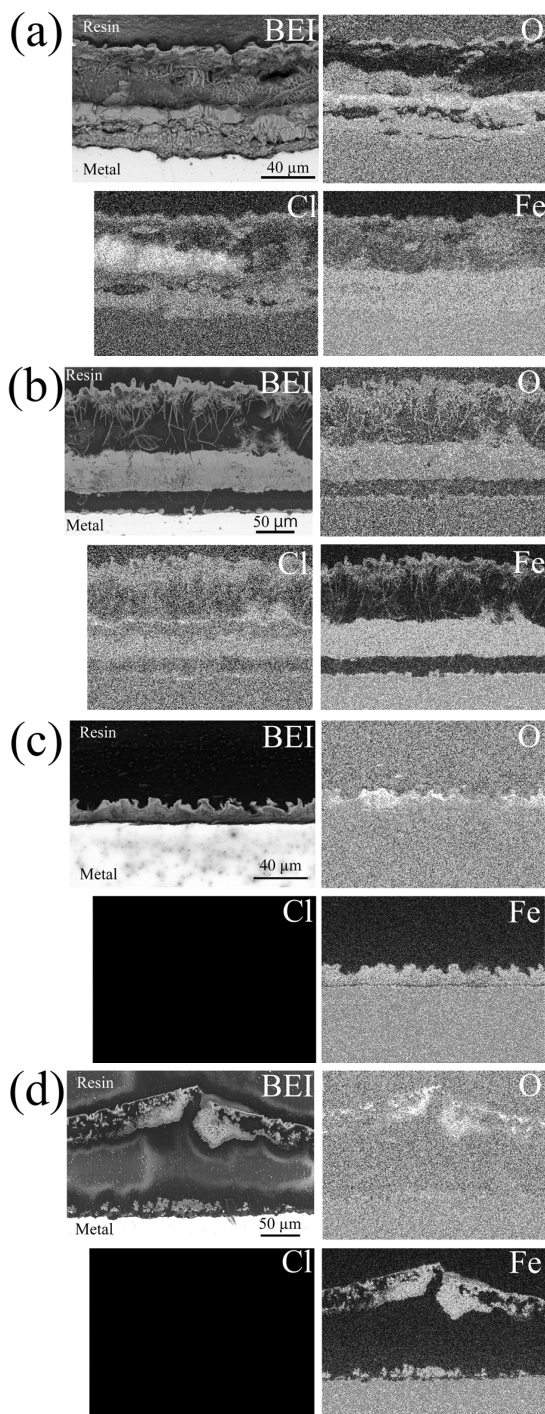


図5 処置試料の断面のSEM像およびO、Cl、Feの元素分布

((a) : 未処理試料、(b) : 実験系1、(c) : 実験系2、(d) 実験系3)

(3) 新規法の特徴および効果

新規法では、処理中の腐食が従来法に比べて緩慢であるとともに、水蒸気が内部の塩化物塩にのみ作用することで、鉄製文化財のさび層の構造を変化させる可能性が低いことから、処置中における鉄製文化財へのストレスが少ない方法と考えられる。また、処置の条件を調製することで従来法と同等の腐食抑制効果が得られることが認められ、本論文にて提案した新規法は従来法に比べて鉄製

文化財へのストレスが少ない、より安全で効果の高い方法になり得る可能性が示された。

一方で、本研究に用いた試料は、実際の鉄製文化財に比べてさび層の厚みなどの条件が十分に再現できていない点もある。また、鉄製文化財のさび層の状態や内部の塩化物塩の集積の状況などは、鉄製文化財が出土した遺跡の埋蔵環境の影響を受けて変化するため多様であり、脱塩に対する評価は一律に調製した試料のみの分析では不十分な点もあると考えられる。さらに、実際出土鉄製文化財に新規法を適応していくことで、その効果の検証を進める予定である。

<引用文献>

- ①Réguer, S., Dillmann, P., Mirambet, F. 2007 “Buried iron archaeological artefacts: Corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases” *Corrosion Science* 49 pp.2726-2774
- ②Selwyn, L.S., Sirois, P.I., Argyropoulos, V. 1999 “The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganeite” *Studies in Conservation* 44 pp.217-232
- ③Schmutzler, B. and Ebinger-Rist, N. 2008 “The conservation of iron objects in archaeological preservation -Application and further development of alkaline sulphite method for conservation of large quantities of iron finds” *Materials and Corrosion* 59 pp.248-253
- ④腐食防食協会編 2002 『金属の腐食・防食Q&A 電気化学入門編』丸善 p.199

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1件)

- ①柳田明進「保管・展示時の鉄製文化財の劣化に及ぼす湿度の影響」埋蔵文化財センターニュース 171号, pp.4-9, 査読なし

〔学会発表〕(計 3件)

- ①柳田明進「保管・展示時の鉄製文化財の劣化に及ぼす湿度の影響」奈良文化財研究所保存科学研究集会, 奈良, 2018年3月9日
- ②柳田明進, 脇谷草一郎, 高妻洋成「水蒸気移動による出土鉄製文化財の新規脱塩法の開発 (その2) 腐食の抑制に対する効果の検討」日本文化財科学会第34回大会研究発表, 福島, 2017年, 6月9~11日
- ③柳田明進, 脇谷草一郎, 高妻洋成「水蒸気移動による出土鉄製文化財の新規脱塩法の開発 (その1) 塩化鉄(II)の潮解過程における最適条件の検討」日本文化財科学会第33回大会研究発表, 奈良, 2016年, 6月6~5日

〔図書〕(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

柳田 明進 (YANAGIDA, Akinobu)

独立行政法人国立文化財機構 奈良文化財
研究所・埋蔵文化財センター・研究員

研究者番号：30733795

(4)研究協力者

高妻 洋成 (KOHDZUMA, Yohsei)

独立行政法人国立文化財機構 奈良文化財
研究所・埋蔵文化財センター・センター長

研究者番号：80234699

脇谷 草一郎 (WAKIYA, Soichiro)

独立行政法人国立文化財機構 奈良文化財
研究所・埋蔵文化財センター・主任研究員

研究者番号：80416411