

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：84604

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K12570

研究課題名（和文）発掘後の劣化特性の予測技術に基づく出土鉄製文化財の新たな保存管理システムの構築

研究課題名（英文）Development of a novel management system for storage of iron artifacts based on prediction technique of deterioration characteristic

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） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、鉄製文化財の発掘後の劣化特性を埋蔵環境から予測し、それに基づくより安全で効率的な保管管理法を構築するための基礎研究であり、遺跡での鉄製文化財の劣化を模した実験室実験を実施し、埋蔵時の鉄製文化財の腐食メカニズムを検討した。最も普遍的に埋蔵時の鉄製文化財の腐食に及ぼす土壌水分および溶存酸素の影響を検討し、その腐食メカニズムを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

国内外の埋蔵文化財を収蔵する施設では発掘によって年々増加するすべての鉄製文化財を空調で環境制御した収蔵庫で保管することは設備、運用費用の点で現実的に困難な状況にある。本研究で得られた成果から発掘後の考古資料の劣化特性に応じた保管管理を選択することが可能になり、鉄製文化財のより安全な保存が実施できるとともに、保存管理にかかわる費用が大幅に軽減され得ると期待される。

研究成果の概要（英文）：The target of the present study is to construct a safe and efficient management system for iron artifacts, which is based on the prediction of deterioration characteristics. The experimental methods that simulate the corrosion of iron artifacts in archaeological sites were conducted for an understanding of the corrosion mechanism of iron artifacts. The result revealed the effect of the soil moisture and dissolved oxygen on the corrosion behavior of them in the site.

研究分野：文化財保存科学

キーワード：鉄製文化財 腐食 保管環境 埋蔵環境 交流インピーダンス法 溶存酸素

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

一部の出土鉄製文化財では展示、保管時に腐食が進行し、その学術的な価値が著しく損なわれるという問題が知られている。現状、これらの対策として実施される「脱塩」は水溶液に鉄製文化財を浸漬するため、処置にともなう腐食が生じることが確実であるものの、発掘後の腐食の発生を予測する技術が現状では認められず、すべからずすべての鉄製文化財に対して脱塩を実施する、もしくは劣化が発生してから脱塩を施しているの現状がある。一方で、埋蔵文化財を収蔵する多くの地方公共団体では、発掘によって年々増加するすべての鉄製文化財を空調で環境制御した収蔵庫で保管することは設備、運用費用の点で現実的に困難な状況にある。

一方、保管時の鉄製文化財の腐食は、その内部に集積する塩化物塩が高湿度環境下で潮解し、水膜が形成されることで生じる。すなわち埋蔵環境下での塩化物塩の集積する環境条件を把握することで、発掘された遺跡の埋蔵環境から発掘後の鉄製文化財の腐食の発生の危険の予測が可能になると期待される。この鉄製文化財の予後予測が可能になった場合、劣化のリスクが高い鉄製文化財に対しては脱塩を実施し、優先的に低湿度環境下で保管するなど、鉄製文化財のより安全な保存が可能になるとともに、保存管理にかかわる費用が大幅に軽減され得ると予想される(図1)。

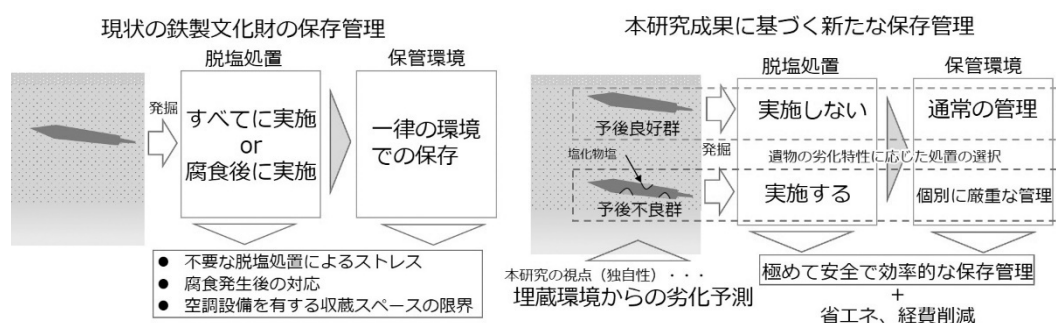


図1 従来の鉄製文化財の保管管理と劣化予測に基づく新たな保存管理の比較

2. 研究の目的

本研究では埋蔵時における出土鉄製文化財の内部に塩化物塩が形成される環境条件を実験室実験に基づいて検討することで、発掘時の埋蔵環境調査から鉄製文化財の発掘後の劣化特性を予測する技術を確立することを目的とする。鉄製文化財内部への塩化物塩の集積は、埋蔵環境中の塩化物イオン濃度に相関するだけでなく、むしろ、その腐食速度や腐食層の影響を受けて生じることが経験的に知られている。そのため、本研究では遺跡に埋没した鉄製文化財の腐食に普遍的に影響を及ぼす土中の水分状態および酸素濃度が腐食に及ぼす影響を中心に検討を進める。

3. 研究の方法

実験室実験ではカラム内に遺跡の環境を再現し、炭素鋼電極を用いて分極抵抗をモニタリングする方法を採用し、(1) 鉄製文化財の近傍の環境の挙動を詳細に把握するためのカラム実験(以下、局所領域カラム実験と表記)、(2) 水分飽和から水分不飽和の環境をカラム内に再現したカラム実験(以下、鉛直1次元カラム実験と表記)を実施した。

(1) 局所領域カラム実験

同心円のピン状、リング状に切り出した炭素鋼をエポキシ樹脂に包埋した作用極の試験面を湿式にて#2000まで研磨、洗浄した。この作用極を用いポテンショスタット・周波数応答解析装置にて交流インピーダンスを測定した。DO濃度はマイクロO₂センサ(先端φ500μm)をマイクロマニピュレータに取り付け、10秒間隔で測定した。下端に作用極を設置した塩化ビニル製カラムに、珪砂5号を充填した(図2)。実験は開始直後にNa₂SO₄aqを供給し、カラム上端に水位が達した後、その供給を停止し、DWマリョット瓶にて水位を維持した(以下、給水過程と表記)。給水過程では、一定時間が経過した後、別のO₂センサを用いて表層から1mm間隔でDO濃度を測定した。

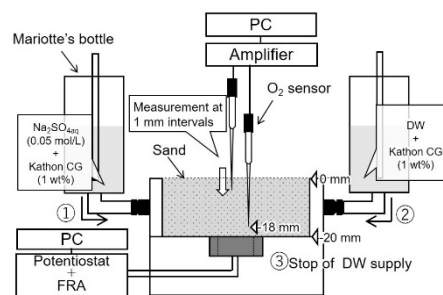


図2 局所領域カラム実験の模式図

(2) 鉛直1次元カラム実験

炭素鋼電極および分極抵抗の測定は局所領域カラム実験と同様である。内径20×60^L cmの塩化ビニル製カラムの下端から36 cmまで藤森粘土(以下、粘土と表記)および、豊浦珪砂(以下、砂質土と表記)を充填した2つの条件で実施した。作用極、土壌用O₂センサー、テンシオメーター、熱電対を充填した粘土、砂質土の上端(以下、地表面)から深度3、12、19、21、29 cmとなるように設置した(図3)。実験中はマリOTT瓶をカラムの最下部に接続し、Na₂SO₄水溶液(0.05 mol/L)を給水することで、地下水位を地表面から深度20 cmの位置に設定した。

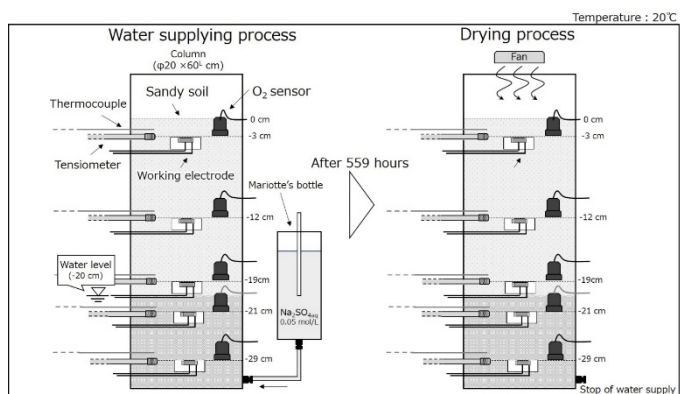


図3 鉛直1次元カラム実験の模式図

4. 研究成果

(1) 局所領域カラム実験

局所領域カラム実験では水分飽和状態でのDO拡散層の成長の挙動を把握した。給水直後の腐食速度は徐々に低下した(図4)。一方、-18 mmのDO濃度は給水直後では大気と平衡した濃度と同等の8.3 mg/Lを示し、その後腐食速度に追従する変化を示した。DO濃度の鉛直分布より、409200秒のDO濃度は0 mmでは約8.3 mg/Lを示し、深度と共に線形的に低下した(図5)。土中の間隙水では移流による移動は生じにくく、主な物質移動は拡散となる。電極表面では腐食反応によって、DOが消費されることで、徐々に拡散層が成長し、拡散層の成長に伴い電極近傍のDOの濃度勾配が低下し、電極へのDOの供給が緩慢になることで、腐食速度が徐々に低下したと推察される。

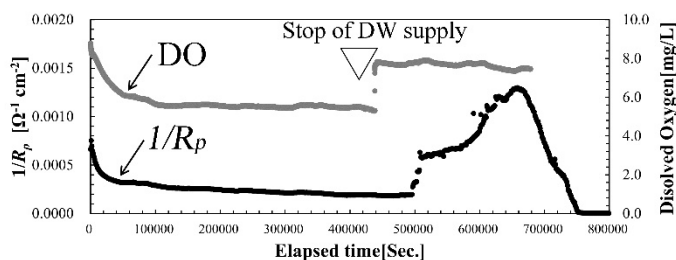


図4 分極抵抗の逆数および深度18 mmでのDOの変化

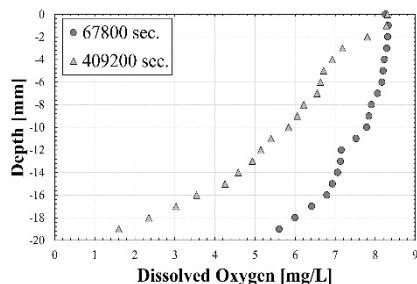


図5 DOの鉛直変化

(2) 鉛直1次元カラム実験

水分飽和領域では、間隙水中のDOの還元がカソード反応となり、腐食が進行する。この際、間隙水中の拡散で作用極まで供給されたDOは、その表面で腐食反応により速やかに消費されるため、徐々に拡散層が成長すると考えられる。水分飽和土中のDOの移動は拡散が支配的であるとともに、その移動は緩慢であるため、腐食速度は厚い拡散層が形成される過程で、低下したと推察される。一方で、水分不飽和領域での、土中の空隙を介した気相O₂の拡散は速やかであり、気相O₂が拡散して作用極の近傍で間隙水に溶解してDOが生成した結果、カソード電流密度が増加し、腐食速度が上昇したと推察される(図6A)。この際、溶出したFe²⁺は土中の連続した水膜を拡散によって移動することで、作用極表面から除去され得る状態と考えられる。一方で、深度3 cmの腐食速度は深度12 cmに比べて低下した。O₂濃度が浅い深度ほど高い値を示したことを考慮すると、浅

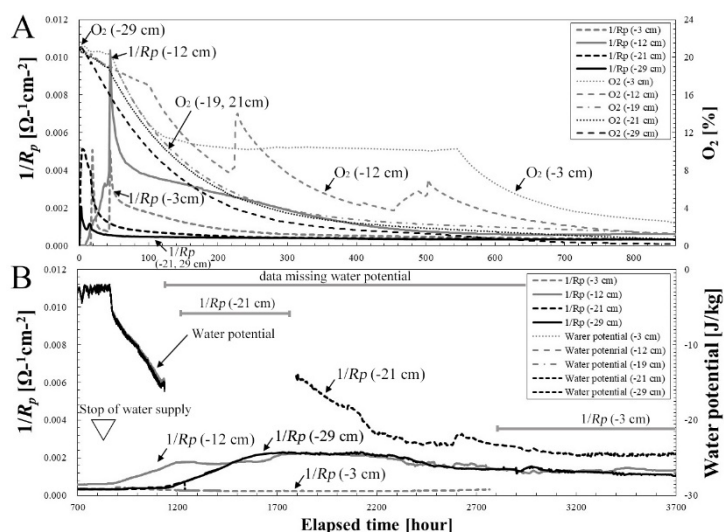


図6 粘土を用いたカラム実験の分極抵抗の逆数、O₂濃度、水化学ポテンシャルの変化(A:給水過程、B:乾燥過程)

この際、溶出したFe²⁺は土中の連続した水膜を拡散によって移動することで、作用極表面から除去され得る状態と考えられる。一方で、深度3 cmの腐食速度は深度12 cmに比べて低下した。O₂濃度が浅い深度ほど高い値を示したことを考慮すると、浅

い深度では土中の気相の割合が増加することで、腐食のカソード電流密度はさらに上昇すると考えられる。一方、乾燥により土中の液相が減少した場合、作用極の遠方まで連続する水膜が減少するため、溶出した Fe^{2+} の作用極近傍からの除去が緩慢になると推察される (図 6 B)。また、乾燥にともなう濃縮により液相中の Fe^{2+} 濃度も上昇すると考えられる。その結果、腐食反応がアノード律速となること、濃縮した Fe^{2+} が腐食生成物として沈殿し、反応の場を被覆することで、腐食速度は低下したと考えられる。すなわち、水分不飽和領域のある深度で認められる腐食速度の上昇は、土中の空隙を介した気相 O_2 の供給と、 Fe^{2+} の水膜中の作用極近傍からの除去の均衡が保たれる水分状態で生じると推察される。

(3) 埋蔵環境下での鉄製文化財の腐食と発掘後の劣化特性の関係

埋蔵時の塩化物塩の集積は、鉄製文化財で局部腐食が生じ、アノードに塩化物塩が電気泳動によって移動することで、集積すると考えられる。すなわち、局部腐食が生じ得る緻密な腐食層が遺物表面に形成されることが条件と推測される。カラム実験の結果を考慮すると、水分飽和状態においては、DO の供給が緩慢であり、腐食速度も停滞するとともに、溶出した Fe^{2+} が沖合まで拡散し得るため、緻密な腐食層は形成されにくいと考えられる。一方で、水分不飽和状態においては、溶出した Fe^{2+} は鉄製文化財の近傍でとどまり、速やかに酸化沈殿することで、緻密な腐食層が形成されると推察される。したがって、発掘後に劣化が生じる可能性が高い鉄製文化財は水分不飽和土で腐食が生じたものと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 柳田 明進、脇谷草一郎、高妻洋成	4. 巻 80
2. 論文標題 水蒸気移動による出土鉄製遺物の新規脱塩法の開発（その1）	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 文化財科学	6. 最初と最後の頁 17 - 28
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 柳田明進	4. 巻 735
2. 論文標題 水中遺跡における沈没船の現地保存法に関する検討	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 考古学ジャーナル	6. 最初と最後の頁 13 - 17
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 小椋大輔、脇谷草一郎、柳田明進、謝華栄	4. 巻 62
2. 論文標題 模擬古墳を用いた研究の紹介とそこから見えてきた現状と課題	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 考古学研究	6. 最初と最後の頁 10-14
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Xie Huarong, Ogura Daisuke, Yasui Hiroyuki, Takatori Nobumitsu, Hokoi Shuichi, Wakiya Soichiro, Yanagida Akinobu, Kohdzuma Yohsei	4. 巻 44
2. 論文標題 Environment in stone chamber of an unexcavated tumulus and preservation of buried relics: Part 1. Environmental monitoring for simulated tumulus	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Building Physics	6. 最初と最後の頁 287 ~ 308
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1177/1744259120913903	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 柳田明進, 池田榮史, 脇谷草一郎, 松田和貴, 高妻洋成
2. 発表標題 海底遺跡における銅製文化財の腐食が抑制される埋め戻し法の検討
3. 学会等名 日本銅学会第59回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 謝華栄, 小椋大輔, 高取伸光, 銚井修一, 脇谷草一郎, 柳田明進
2. 発表標題 模擬古墳から検討した埋蔵環境下における遺物保存に関する研究（その5）4年間の測定結果による石室内環境の把握と数値解析による石室内温湿度の再現
3. 学会等名 2019年日本建築学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akinobu Yanagida, Yoshifumi Ikeda, Kazutaka Matsuda, Soichiro Wakiya, Yohsei Kohdzuma
2. 発表標題 Effect of reburial conditions on the corrosion of marine iron artifacts
3. 学会等名 The interim meeting of the ICOM-CC Metal working group 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 謝華栄, 小椋大輔, 高取伸光, 銚井修一, 脇谷草一郎, 柳田明進, 高妻洋成
2. 発表標題 模擬古墳から検討した埋蔵環境下における遺物保存に関する研究（その6）石室及び周辺地盤内酸素、二酸化炭素濃度を数値解析による再現
3. 学会等名 日本文化財科学会第36回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柳田明進, 脇谷草一郎, 高妻洋成
2. 発表標題 カラム実験による埋蔵時の鉄製遺物の腐食機構に関する検討
3. 学会等名 日本文化財科学会第36回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柳田 明進、脇谷草一郎、高妻洋成
2. 発表標題 保管・展示時における出土鉄製文化財の腐食に及ぼす湿度の影響
3. 学会等名 日本建築学会 環境工学委員会 第48回熱シンポジウム「役に立つ湿気研究」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 柳田明進、池田榮史、松田和貴、脇谷草一郎、高妻洋成
2. 発表標題 海底遺跡における埋め戻し法の差異が鉄製遺物の腐食に及ぼす影響
3. 学会等名 日本文化財科学会第35回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 尾池彩子、脇谷草一郎、柳田明進、高妻洋成
2. 発表標題 出土鉄製遺物の塩化イオン集積に対して埋蔵環境が及ぼす影響
3. 学会等名 日本文化財科学会第35回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 柳田 明進、脇谷 草一郎、小椋 大輔、銚井 修一、高妻 洋成
2. 発表標題 模擬古墳から検討した古墳石室内における金属製遺物の腐食挙動
3. 学会等名 材料と環境2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 柳田 明進、脇谷草一郎、高妻洋成
2. 発表標題 水分飽和から不飽和土を再現したカラム実験による 鉄製文化財の腐食挙動の検討
3. 学会等名 材料と環境2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柳田 明進、脇谷草一郎、高妻洋成
2. 発表標題 埋蔵時の鉄製文化財の腐食を支配する土中溶存酸素の挙動に関する検討 マイクロ酸素センサを用いた溶存酸素拡散層の実測
3. 学会等名 材料と環境2021
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Akinobu Yanagida, Yoshifumi Ikeda, Kazutaka Matsuda, Soichiro Wakiya, Yohsei Kohdzuma	4. 発行年 2019年
2. 出版社 ICOM-CC and HE-Arc CR	5. 総ページ数 493
3. 書名 METAL 2019 proceedings of the interim meeting of the ICOM-CC METAL WORKING GROUP	

1. 著者名 柳田 明進、脇谷草一郎、高妻洋成	4. 発行年 2018年
2. 出版社 日本建築学会	5. 総ページ数 152
3. 書名 「湿気の仕組み・制御・評価」	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------