

日本から出土した鉄製遺物の腐食生成物の形状と 腐食促進陰イオン (Cl^- , SO_4^{2-}) との関係

松井敏也¹⁾・村上 隆²⁾・高田 潤³⁾

1. はじめに

鉄製遺物は遺跡から出土する金属製遺物の中で出土数に占める割合が最も多い遺物である。それらの鉄製遺物のほとんどは腐食による錆に覆われた状態にある。腐食は出土後も進行し、遺物の形状を損なう危険性が大きい。仮に発掘時に遺存状態が良いと思われる遺物でも数年後には亀裂が生じ、剝離をおこす恐れがある。このように、鉄製遺物は腐食による影響を受けやすく、迅速かつ適切な保存処理が重要視されている。現在、鉄製遺物の保存処理には主に①表面の土や錆びなどの除去、②腐食促進因子を取り除く脱塩処理、③合成樹脂の含浸強化処理などがおこなわれている。しかし、そのためには遺物の状態を適確に把握する必要がある。鉄製遺物の状態を把握する方法には、埋蔵環境の調査（土の中ではどういう環境に置かれてきたのか）や腐食生成物の同定（どういう錆が生成しているのか）、そして腐食促進因子の分析（腐食を進行させている要因は何か）等が挙げられる。これらの調査や分析などの腐食状態の評価は機器分析に頼ることが多く、文化財という性質上、試料の採取や分析手法などが制限され、十分な評価をできない欠点がある。さらに、錆びなどの除去などにおいても、どの錆びを除去するのか、もしくは除去しなければならないのかという問題が生じている。そこで、遺物の腐食状態を適切かつ容易に推定することができれば、応急的かつ遺物に則した適切な保存処理の実現が可能である。しかし、このような研究 (Turgoose S. 1985) はほとんどなされていない。しかも、この方法はより簡便な調査であることが重要である。

腐食生成物とは腐食作用により生じた化合物のことであり、生成する部分には何らかの腐食の要因が存在していることを示している。腐食は金属の鉄が水分の存在下でイオン化することにより始まるが、そこに酸素や腐食促進因子である塩化物イオンや硫酸イオンなどが作用することで促進され、最終的には腐食生成物を生じさせる (Graedel T.E. & Frankenthal R.P. 1990, Evans U.R. 1968)。鉄製遺物にはマグネタイト (Fe_3O_4) やゲーサイト ($\alpha\text{-FeOOH}$)、アカガネイト ($\beta\text{-FeOOH}$)、レ

¹⁾ 東北芸術工科大学芸術学部芸術学科：〒990-9530 山形市上桜田 200

²⁾ 奈良国立文化財研究所：〒630-8002 奈良市二条町 2-9-1

³⁾ 岡山大学工学部精密応用化学科：〒700-0082 岡山市津島中 3-1-1

キーワード：鉄製遺物 (archaeological iron object), 腐食生成物 (corrosion product), 形状 (shape), 塩化物イオン (chloride ion), 硫酸イオン (sulfate ion)

ピドクロサイト (γ -FeOOH) などが主に生成する。特に β -FeOOH はその生成に腐食を促進させる作用のある塩化物イオンが関わる (North N. A. 1982, Turgoose S. 1982, Ishikawa T. & Inouye E. 1975) ことから、この存在の有無は遺物の腐食状態を把握する上で重要な指標となっている。これらの腐食生成物は遺物の全面に均一に分布するわけではなく、局所的にコロニーをつくり散在することが観察される。すなわち、 β -FeOOH の生成した部分には塩化物イオンが存在していると考えてよい。しかし、 β 型の結晶構造の研究 (Post E.J. & Buchwald V.F. 1991, Kiyama M. & Takada T. 1980, 石川：1997) は進んでいるものの、凝集体としてのマクロな形状が報告された例はない。この他にも鉄製遺物の表面には様々な形状となる腐食生成物が観察することができる。我々は、この形状がそれぞれの腐食生成物の結晶の特徴を現していると仮定し、調査をおこなっている。これにより、年間多量に出土する鉄製遺物の中から保存に緊急を要する遺物や部分を選び出すことが可能となるであろう。また、腐食生成物の形状から識別できることから、特別な知識を要しなくても腐食の診断が出来るものと考えている。

本研究では肉眼やルーペなどによる観察から遺物の状態が把握できることを目的に、腐食生成物の形状や色相、分布状態などを整理し、生成条件をも含むデータベースの構築を進めている。当論文では、これまでに確認された腐食生成物の形状とその微細構造について、その推定される生成過程の要因を報告する。

2. 観察及び実験方法

腐食生成物の観察は主に肉眼及び光学顕微鏡を用いておこなった。観察後、X線分析装置 (EDX) が付帯の走査型電子顕微鏡 (SEM) にて微細構造の調査を非破壊にておこなった。また、試料採取が可能なサンプルについては粉末X線回折分析 (XRD) により化合物の同定をおこなった。XRD 終了後、試料を回収し蒸留水を加えて試料に含まれる可溶性陰イオンの抽出を行った。抽出はオートク

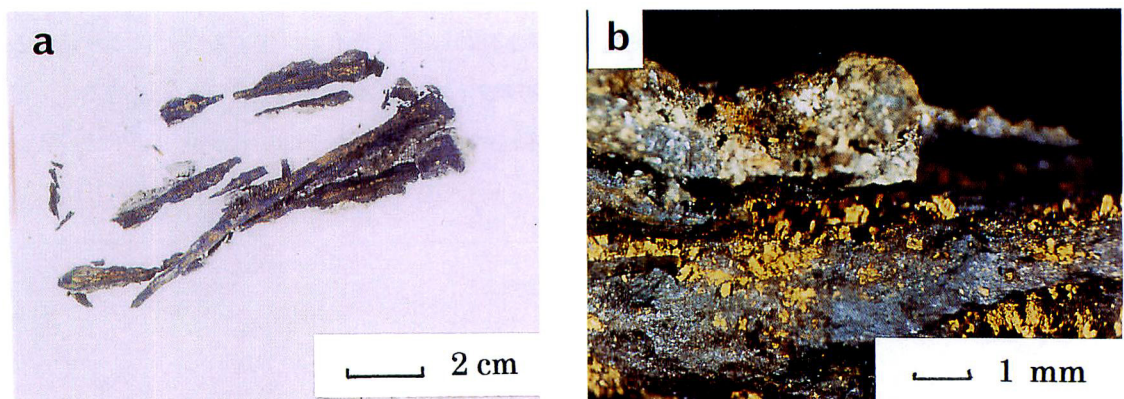


図1 腐食した鉄釘 (6世紀) (a) 鍛接に沿って亀裂が生じる (b) 亀裂面に生成する柱状の黄色腐食生成物
Fig.1 Corroded iron nail (6th century). (a) Break up along the forge weld. (b) The columnar yellow corrosion products on the surface of the crack.

レーブにて120度-120分間おこなわれ、抽出された陰イオンの分析はイオンクロマトグラフィー(IC)を使用した。

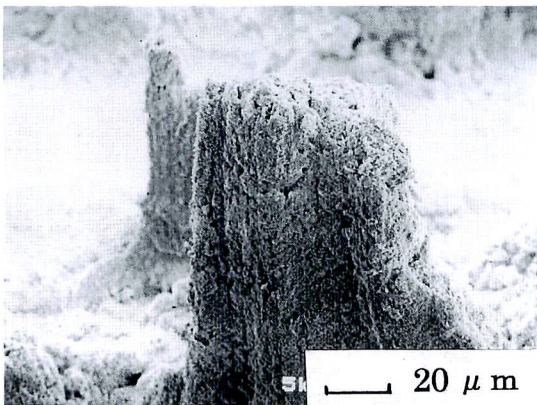


図2 柱状の黄色腐食生成物の電子顕微鏡写真 (β -FeOOH)

Fig.2 Scanning electron microscope image of the columnar yellow corrosion products; β -FeOOH

3. 結果と考察

3.1 柱状の黄色腐食生成物

3.1.1 遺物に観察される柱状の黄色腐食生成物

図1は6世紀から7世紀頃の遺跡から出土した鉄釘である。この釘は全体に亀裂が生じ、ブロック状に割れ、腐食の進行が激しい遺物である。その亀裂面には柱状の黄色を呈する腐食生成物が観測された(図1-b)。電子顕微鏡(SEM)写真を図2に示す。

XRD分析の結果、この腐食生成物は β -FeO

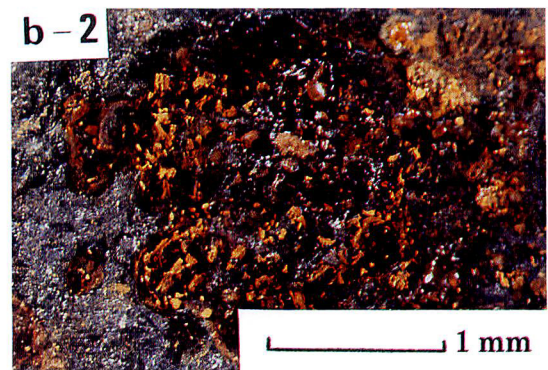
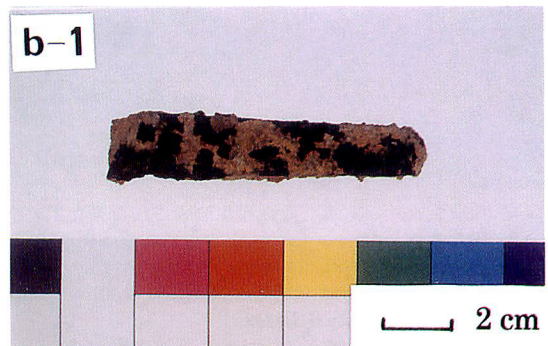
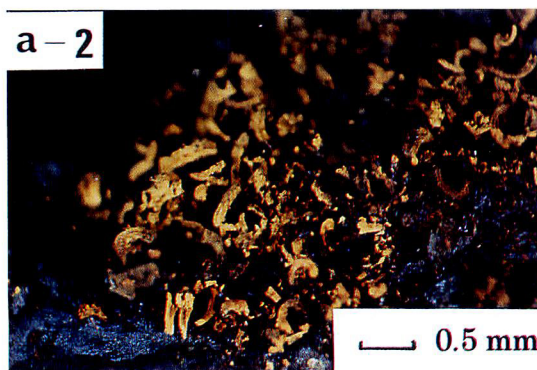
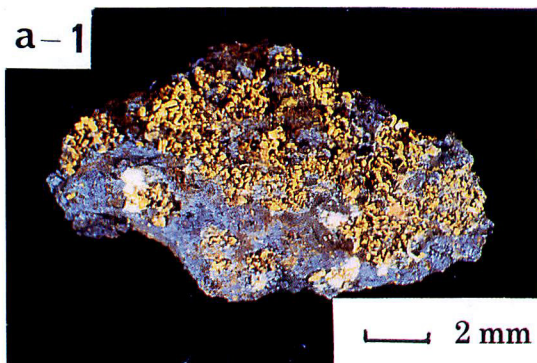


図3 柱状とパイプ状の橙黄色腐食生成物 (a-1) 6世紀頃の釘の表面 (a-2) 柱状の黄色腐食生成物 (β -FeOOH) (b-1) 近世の楔 (b-2) パイプ状の橙黄色腐食生成物 (β -FeOOH)

Fig.3 The columnar and the pipe orange-yellow corrosion products (a-1) Iron nail (6th century) (a-2) The columnar yellow corrosion products (β -FeOOH) (b-1) Modern iron wedge (b-2) The pipe orange corrosion products (β -FeOOH)

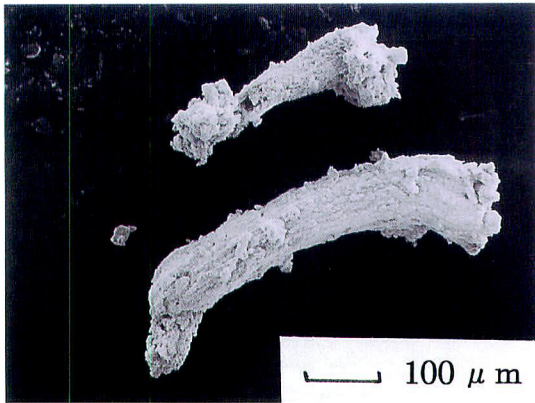


図4 図3-bに観察された腐食生成物のSEM写真
Fig.4 Scanning electron microscope image of the pipe corrosion products in Fig.3-b

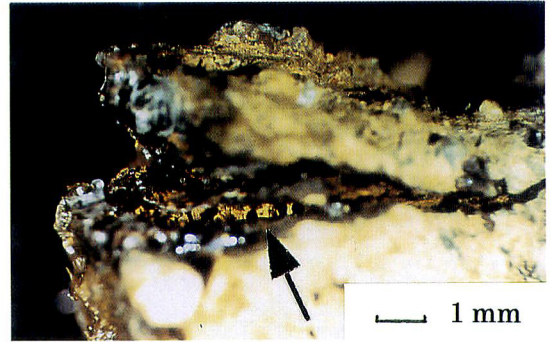


図5 18世紀の釘の断面に生じた亀裂部分に観察される柱状の腐食生成物

Fig.5 The columnar orange-yellow corrosion products at a crack of the 18th corroded iron nail



図6 腐食促進テストをした鉄板に形成された腐食生成物 (NaCl3%水溶液につけた後、一週間、25°C・RH70%の空气中に暴露した) (a) 柱状の密集部分 (b) 柱状の腐食生成物

Fig.6 Corrosion products were formed by the corrosion promoting test; exposed 25°C・RH70% for 7days in the air after dipped into the NaCl3% solution. (a) Colony of the columnar orange-yellow corrosion products. (b) A magnified image.

OHであった。電子顕微鏡観察から微細な針状の結晶が集合し、柱状となっていることがわかった。この柱状の部分は β -FeOOHであったがその根元に広がる生地の生成物は α -FeOOHであった。 α -FeOOHにもX線分析により塩素が検出された。 α -FeOOHは β -FeOOHの経年変化により生成され、かつ塩化物イオンを吸着する(金子:1992)ことから、この生地の部分の α -FeOOHは β -FeOOHから変化したものと考えられる。図3-a, bに6世紀頃の釘の剥離片に観察された腐食生成物の写真を示す。この生成物は歪曲してはいるものの、柱状に生成している。これも分析の結果、 β -FeOOHであった。また、柱の根元の部分には黒色のマグネタイトが分布していた。図3-c, dに近世の楔(くさび)の写真と鱗片状に剥離を生じた部位の写真を示す。これも剥離面に垂直に柱状に成長している。分析の結果 β 型FeOOHであることが判明し、塩化物イオンの存在が窺える。SEM写真(図4)から、この柱状の腐食生成物の表面には長さ約 $2\mu\text{m}$ 、太さ約 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ の微細な針状結晶

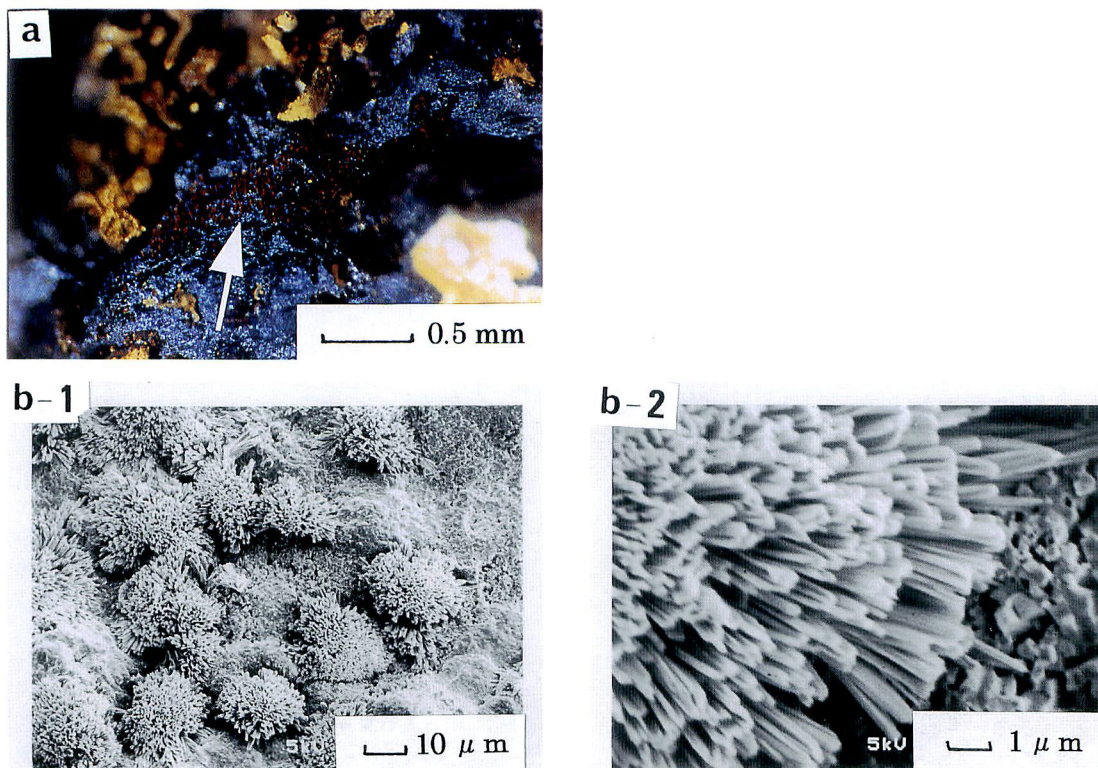


図7 6世紀頃の腐食した釘 (a) 半球状の赤色腐食生成物 (b-1) SEM写真 (b-2) 針状結晶の集合体
 Fig.7. 6th century corroded iron nail (a) Hemispherical dark red corrosion products (b-1) Scanning electron microscope image of the corrosion products. (b-2) Coagulation of the fine needle-like particles.

の凝集体が観察できた。また柱の芯部は中空であった。イオンクロマトグラフィーによる分析により、塩化物イオンが約80ppm、硫酸イオンが約70ppm 検出された。硫酸イオンは β 型結晶に化学吸着する(石川 & 井上:1970)ためと考えられる。剥離面以外の部位に見られる腐食生成物は主に α 型や γ 型の FeOOH であった。図5は18世紀頃の釘の断面部分の写真を示す。断面に生じた亀裂面に柱状の腐食生成物が観察される。試料の採取は不可能であったが、黒色を呈する生地の部分からはX線分析から塩素が検出され、この腐食生成物は β - FeOOH と推測された。柱状の黄色腐食生成物は剥離面や亀裂などにより生じたすき間に生成された。しかし、その分布は部分的にコロニーを作りながら散在している。これは一つの遺物においても塩化物イオンが局部的に分布していることを示している。塩素はマグネタイトが主にしめる黒色の生地の中に存在することが判明しており(松井ら1998)、柱状の腐食生成物は生地に含まれる塩素の存在箇所を示してくれる指標になるであろう。

3.1.2 腐食促進テスト

乾湿の繰り返し腐食促進テストを鉄板を用いておこなった。実験方法は鉄板を3% NaCl 水溶液に1時間浸漬し、その後取り上げ、25°C-RH70%の雰囲気中に曝した。その結果、7日間曝した鉄板の

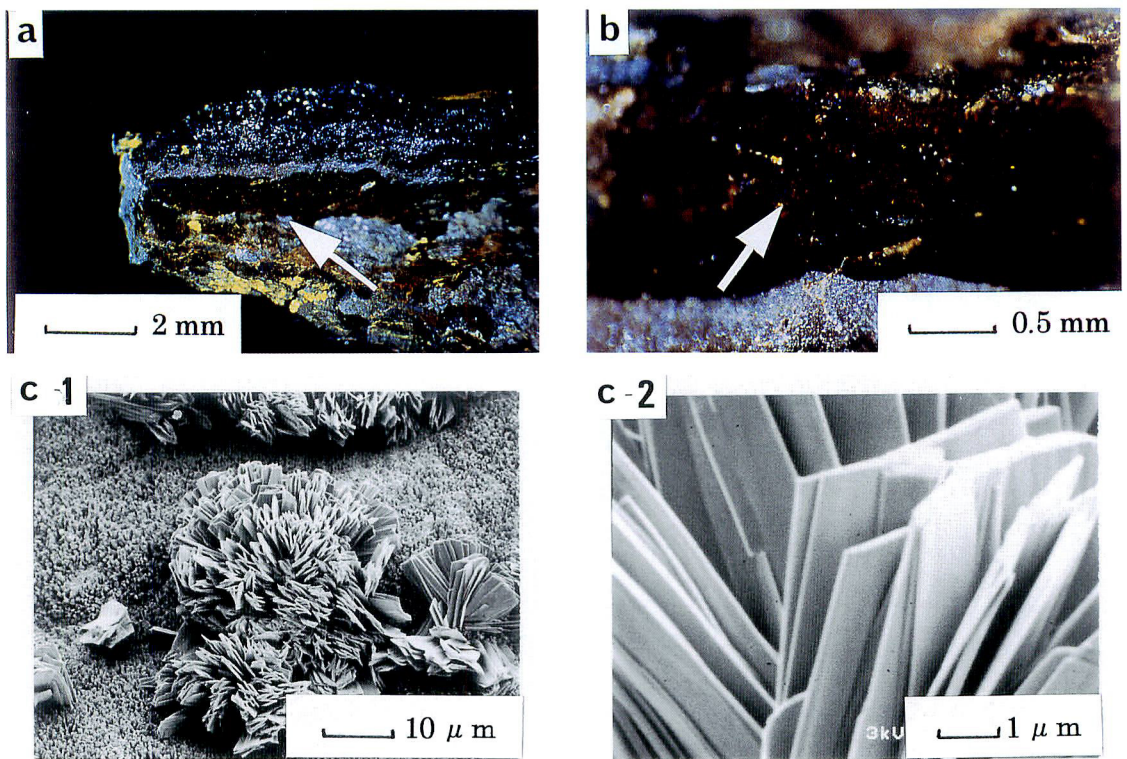


図8 (a) 近世期の釘の亀裂面に生じた様々な色と形の腐食生成物 (b) 図8-a中の矢印の箇所、半球状の赤色腐食生成物 (c-1) 図8-b中の矢印部分のSEM写真 (c-2) 板状の結晶が凝集している。
 Fig. 8 (a) Several colors and shapes corrosion products on the crack of the modern iron nail. (b) Hemispherical dark red corrosion products. Arrow points of Fig.8-(a). (c-1) Scanning electron microscope image of the corrosion products. Arrow points of Fig.8-(b). (c-2) Coagulation of the plate-like particles.

表面に柱状の腐食生成物が観察された。写真を図6に示す。この事は、柱状の結晶が比較的短期間のうちに形成されることを示している。したがって、 β -FeOOH は埋蔵中にゆっくりと形成される可能性もあるが、出土時に良好な状態で出土した遺物であっても、保管中の錆びの発生を観察しなければならないことを示唆している。それにより柱状の腐食生成物が存在する箇所を応急的に処置することができ、遺物の全面に広がるであろう腐食を抑制することができるであろう。

3.2 球状の赤色腐食生成物

図7-aに遺物の表面に観察された球状の赤色腐食生成物の写真を示す。この腐食生成物の周辺には柱状の β -FeOOHが観察されている。X線分析の結果塩素が検出され、塩化物イオンの存在下で形成された腐食生成物と考えられる。図7-bに電子顕微鏡写真を示す。観察した結果、棒状の結晶が放射状に広がる球形の凝集体が確認できた。棒状の結晶は長さ約5~10 μ m、幅約0.5 μ mである。柱状となる β 型の針状結晶と比較すると数10倍の大きさになる。結晶が集合した球形の大きさは約10~30 μ mである。球状のほうは柱状の腐食生成物と比べて小さくなっている。生成した生地の一部

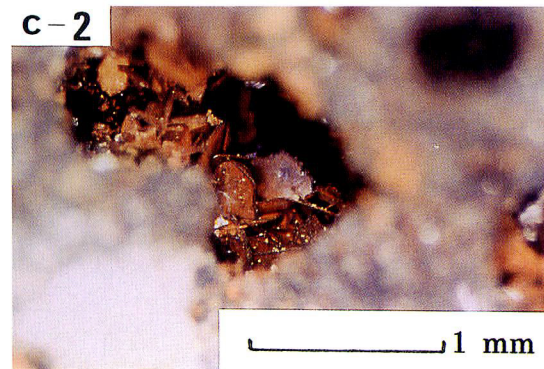
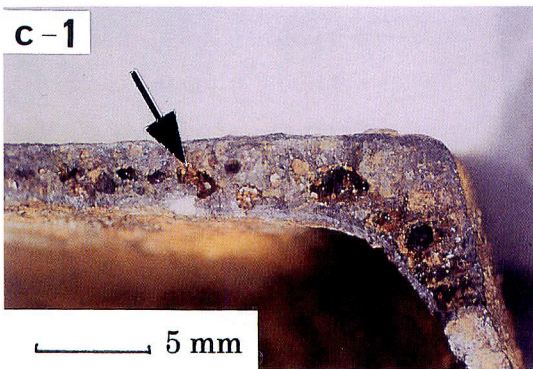
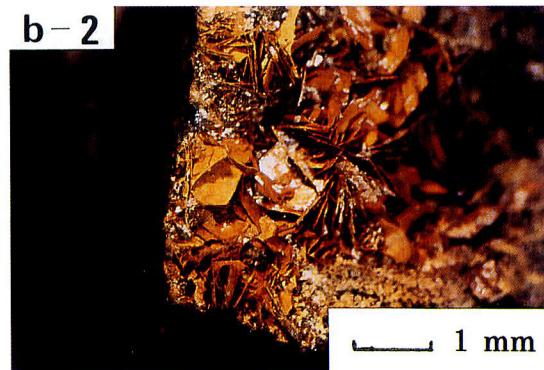
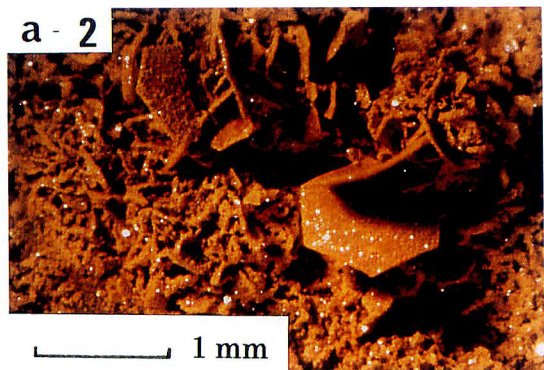
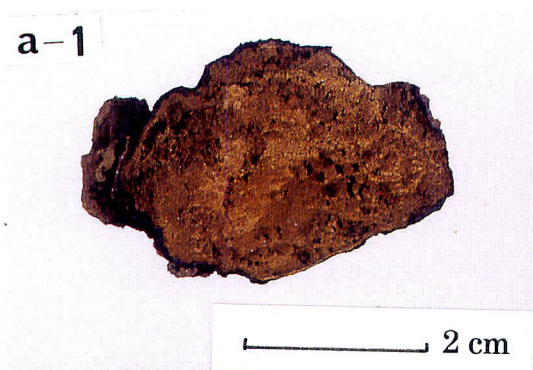


図9 六角板状の腐食生成物 (a) 古墳時代の鉄刀の錆び瘤の内側 (b) 鉄製品の剥離面 (c) 鑄鉄製品の断面内部
 Fig.9 Hexagonal corrosion products. (a) The interior side of the corroded knob on the surface of the iron sword at Kofun period. (b) Face of crack along forge weld of the iron artifact. (c) Cross section of cast iron bowl. (a, b, c:2) Magnified images.

分は黒色のマグネタイトであり、ここからも X 線分析から塩素が検出された。図 8 にこれも球状に観察された赤色の腐食生成物の写真と電子顕微鏡写真を示す。この腐食生成物の微細構造も放射状に広がる形態をしている。しかし、結晶の形は棒状でなく板状になっている。その大きさは、長さ、幅ともに $5\sim 10\ \mu\text{m}$ の大きさであり、長方形となっている。結晶が集合した球形の大きさも図 7-b と大きな違いはなく $20\sim 40\ \mu\text{m}$ であった。しかも、この結晶からは塩素が検出されなかった。この球形の腐食生成物は赤黒い芝生状に分布する腐食生成物に囲まれており、X 線分析からは塩素が検出さ

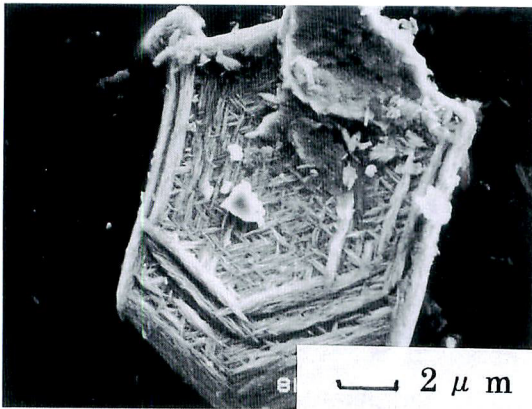


図10 図9-aの六角板状の腐食生成物のSEM写真。格子状の微細粒子が表面に成長している。
Fig.10 Scanning electron microscope image of the hexagonal corrosion product. Network of the fine particles; α , γ -FeOOH.

表1 図9-a, bから採取した六角板状の腐食生成物から抽出された陰イオン (ppm by mass)
Table 1. Extracted anions from the hexagonal corrosion products in Fig.9-a and b.

Sample	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
a	4.2	68.9
b	1199	94500

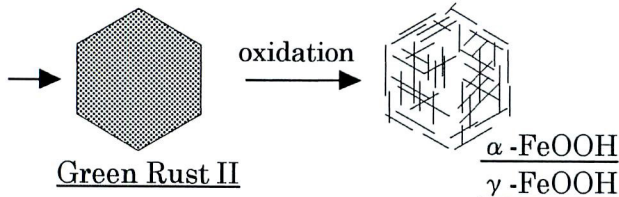
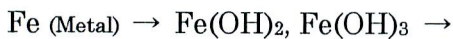


図11 Green Rust IIからのFeOOHのエピタキシャル成長の模式図
Fig.11 Schematic of the epitaxial growth of FeOOH from Green Rust II.

た。これらは、X線回折分析結果から α 型と γ -FeOOHであることがわかった。FeOOHの結晶自身ではその結晶構造から六角形の結晶を形成することはない。この六角板状の形状はFeOOHが形成される前段階の物質の形骸を表していると考えられる。FeOOHへの反応中間体として六角板状をもつ化合物では、Green Rustと呼ばれる反応中間体が知られている (Kassim J. et al 1982)。Green RustはFeの2価と3価の混合した化合物であり、pHが中性もしくはアルカリ性の水酸化鉄を含む溶液より生成される (木山:1976)。更に、このGreen Rustの構造や組成はその後の反応経路を決めるとされている (三沢ら1974)。イオンクロマトグラフィーによる分析結果から、これら

れ、X線回折分析からは β 型と γ 型のFeOOHが検出された。これらの棒状、板状という形状の違いが何に起因するものかは今後の検討課題であるが、これらの球状の赤色腐食生成物はいずれも塩化物イオンがその生成に関与している可能性が高い。

3.3 六角板状の茶褐色腐食生成物

六角板状の茶褐色の腐食生成物は錆びにより膨らんだ錆び瘤の内壁面やブロック状に割れた剝離部分に観察された。図9に六角板状の黄褐色の腐食生成物を示す。図9-a

には古墳時代後期頃の鉄刀から採取した錆び瘤の内壁に生成したものを、図9-b, cには近世期の鉄製品に観察された腐食生成物を示す。その分布の仕方は3-1, 2節での柱状や球状の腐食生成物とは異なり、均質にひろがっている。また、大きさも一様でなく、一辺が5 μ mのものから100 μ mを越えるものまで存在し、ルーペなどで観察可能である。図9-aの錆び瘤の内部から採取した試料の電子顕微鏡写真を図10に示す。六角面上に微細な針状結晶が凝集している様子が観察でき

の化合物からは硫酸イオンが検出され(表1)、硫酸イオンの存在下で形成されやすいGreen Rust II(三沢ら1974)である可能性が高いと判断できた。更に、SEM観察から、六角面上の微細な針状結晶が六角の各辺に沿って生成していた。Green Rust IIからのFeOOH粒子の凝集体の形成は、Green Rust IIの結晶表面に結晶学的な方位関係を保ちながら、エピタキシャルに成長すると考えられている(桐山ら1975)。これらのことから六角板状の腐食生成物は硫酸イオンを含む水溶液中に置かれ、まずGreen Rust IIが生成し、その後、酸化に伴いFeOOH粒子がエピタキシャルに成長し、形成されたと判断した。図11に生成の模式図を示す。 α -、 γ -FeOOHは硫酸イオンを多く吸着する(Parfitt R.L. & Smart R.St.C. 1977, 金子:1992)ため、水分の存在下では硫酸イオンによる腐食が進行すると考えられる。このような形状をもつ腐食生成物は取り除かなければならないことがわかる。現代の鉄鋼を用いた大気暴露試験では板状の結晶が観察された報告(Feng W.1991)などがあるが、今回観察された形状を持つことは報告されていない。

4. まとめ

以上のことから次の知見を得た。

①柱状の黄色腐食生成物は β 型のFeOOHであり、塩化物イオンの存在を示し、腐食が進行している恐れのある場所を現していることがわかった。

②球状の赤色を呈する腐食生成物も柱状と同じく、塩化物イオンがその形成に関与していると考えられた。

③六角板状の腐食生成物は硫酸イオンの存在下で α 型、 γ 型FeOOH粒子がGreen Rust結晶表面にエピタキシャル成長したと判断した。

肉眼や光学顕微鏡などで観察できる腐食生成物から、腐食に関与する腐食促進因子の推定や生成過程の推察が可能であるとの結果を得ることができた。今後、更にデータを増やし腐食生成物の形状や色相を系統的に整理することで、多量に出土する鉄製品において、その腐食状態の判断に有効な手法の一つになるであろう。また、将来的に遺物の腐食状態に即した適切な保存処理が実現するであろうと考えている。

謝 辞

本稿をまとめるにあたり、奈良国立文化財研究所埋蔵文化財センターの沢田正昭研究指導部長、同研究所同センター遺物処理研究室の肥塚隆保室長、高妻洋成主任研究官、神戸市教育委員会、東北歴史資料館、山形県埋蔵文化財センターには様々なご指導とご助言、試料のご提供をいただきました。ここに感謝いたします。また、京都大学化学研究所の池田靖訓助手には鉄の腐食生成物について多大なるご教示とご助言を頂きましたのでここに感謝いたします。

(1999. 1. 4 受理)

参考文献

- 石川達也・井上勝也 (1970) 含水酸化鉄の二酸化イオウに対する活性, 日本化学雑誌 91, p.935-940.
- 石川達雄 (1997) 鉄酸化物の生成と構造, 材料と環境 46, p.411-417.
- 金子克美 (1992) 古代鉄試料の錆の状態分析, 国立民俗博物館研究報告 38, p.273-285.
- 木山雅雄 (1976) 水酸化鉄 (II) (III) の化学, 粉体および粉末冶金 23, p.77-84.
- 桐山良一・坂東尚周・高田利夫 (1975) 結晶核生成, 化学総説 9, p.61-86.
- 松井敏也・村上隆・高田潤 (1998) 出土鍛造鉄製品の腐食に関する塩素および硫黄の影響, 文化財保存修復学会誌 42, p.1-14.
- 三沢俊平・橋本功二・下平三郎 (1974) 鉄さびの生成機構と耐候性さび層, 防食技術 23, p.17-27.
- Evans, U. R. (1968) The corrosion and oxidation of metals: First supplementary volume, St. Martin's Press, London, p.197-198.
- Feng-I, Wei. (1991) Atmospheric corrosion of carbon steels and weathering steels in Taiwan British Corrosion Journal, 26, p.209-214.
- Graedel, T. E., Frankenthal, R. P. (1990) Corrosion mechanisms for iron alloy steels exposed to the atmosphere, Journal of Electrochemical Society, 137, p.2385-2394.
- Ishikawa, T., Inouye, K. (1975) Role of chlorine in β -FeOOH on its thermal change and reactivity to sulfur dioxide, Bulletin of the chemical society of japan, 48, p.1580-1584.
- Kassim, J., Baird, T., Fryer, J. R. (1982) Electron microscope studies of iron corrosion products in water at room temperature, Corrosion Science, 22, p.147-158.
- Kiyama, M., Takada, T. (1980) Transformation products of iron (III) hydroxide by hydrolysis at elevated temperatures between 50 and 90°C, Bulletin of the institute for chemical research Kyoto university, 58, p.193-200.
- Kiyama, M., Takada, T. (1980) The thermal decomposition intermediate product of β -Fe O(OH), Proceedings of the International Conference, Japan, p.247-249.
- North, N. A. (1982) Corrosion products on marine iron, Studies in conservation, 27, p.75-83.
- Parfitt, R. L., Smart, R. St. C. (1977) Infrared spectra from binuclear bridging complexes of sulphate adsorbed on goethite, Journal of the Chemical Society. Faraday transactions, 73, p.796-802.
- Post, E. J., Buchwald, V. F. (1991) Crystal structure refinement of akaganeite, American Mineralogist, 76, p.272-277.
- Turgoose, S. (1982) Post-excavation changes in iron antiquities, Studies in conservation, 27, p.97-101.

Turgoose, S. (1985) The corrosion of archaeological iron during burial and treatment,
Studies in conservation, 30, p.13-18.

The relationship between the corrosion products and accelerator anions (Cl^- , SO_4^{2-}) in archaeological iron objects from Japan

Toshiya Matsui¹⁾, Ryu Murakami²⁾ and Jun Takada³⁾

- 1) Dep. Art, Tohoku University of Art & Design, 200 Kamisakurada, Yamagata 990-9530
- 2) Nara National Cultural Properties Research Institute, 2-9-1 Nijo-cho, Nara 630-8002
- 3) Dep. Appl. Chem., Fac. Eng., Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700-0082

The corrosion products were classified morphologically; firstly, they were observed in naked eye and optical microscope, secondly they were also examined with scanning electron microscope. X-ray diffraction, X-ray micro analysis and ion chromatography could characterized analytically.

β -FeOOH crystals, which contain Cl^- and SO_4^{2-} , have revealed the columnar or the pipe-shaped with macro view. The hemispherical dark red corrosion product, which contain Cl^- , has revealed numerous needle-like or plate particles. The hexagonal brown-yellow corrosion product is the aggregation of α -FeOOH and γ -FeOOH particles that had grown the epitaxial growth on the surface of Green Rust II, which have been formed in SO_4^{2-} aqueous solution. The distribution of these corrosion products indicated the corrosion area in the promoting process and the shapes can tell us the corrosion accelerator anion have attacked the archaeological iron objects.