

# 圧縮成型含塩鉄器からの脱塩処理に及ぼす 含フッ素オリゴマーの添加効果

河越幹男<sup>1)</sup>, 山口清美<sup>1)</sup>, 澤田英夫<sup>1)</sup>, 川本耕三<sup>2)</sup>

## 1. 緒言

遺跡出土鉄器は、土中埋没中に酸化や水和などの化学的な影響や鉄酸化細菌などの微生物による生物学的影響を受けているため、発掘されて大気に暴露されると急激に劣化が進行する場合がある。従来、このような出土鉄器の保存処理においては、合成樹脂を含浸させて劣化した出土鉄器を補強するとともに、出土鉄器の表面を高分子樹脂で被覆して外気中の水分や酸素との接触を遮断し、発錆の進行を抑制する方法が採られていた。しかし、この方法では外的腐食因子を除くにとどまり、出土鉄器に内在している腐食原因である無機イオンを除去していないため、保存処理を施した出土鉄器の中には、処理後になお新たな錆や亀裂が発生したりする場合がある。従って、保存効果をさらに高めるためには出土鉄器内部の主な腐食因子である塩化物イオンを除去するための脱塩処理を施す必要がある。脱塩処理法として、出土鉄器をアルカリ水溶液に浸漬して塩化物イオンをアルカリ水溶液に溶出させる脱塩処理法（澤田ら1984）や高温高圧水浸漬法（Imazu and Koezuka 1996）などの方法が提案されている。とりわけ、アルカリ溶液浸漬法に関しては多くの研究がなされており、実施例も報告されている（尾崎1997）。また、アルカリ溶液による脱塩機構に関して、拡散モデルを用いた解析がなされている（姜ら1991）。我々は、この拡散モデルに基づいて脱塩速度を解析して錆化度の影響を明らかにし、処理時間の推定を可能にした（河越ら1998）。

本研究では、脱塩処理をさらに効果的かつ効率的に行うため、優れた表面処理機能を有する含フッ素オリゴマーをアルカリ溶液に添加し、処理後の防錆効果をも考慮にいたれた新規な脱塩処理法について検討した。まず、脱塩処理に適した含フッ素オリゴマーを選定し、次いで、脱塩液の浸透速度、脱塩速度、処理後の防錆効果に及ぼすオリゴマーの影響を調べた。さらに、オリゴマーのもつ特性を生かした新しい脱塩処理法を提案した。

---

<sup>1)</sup> 奈良工業高等専門学校物質化学工学科：〒639-1080 奈良県大和郡山市矢田町22

<sup>2)</sup> (財)元興寺文化財研究所保存科学センター：〒630-0257 奈良県生駒市元町2-14-8

キーワード：鉄器 (iron artifacts), アルカリ溶液浸漬法 (alkaline solution immersion method), 含フッ素オリゴマー (fluorinated oligomer), 拡散モデル (diffusion model), 脱塩速度 (removal rate of salt), 再錆化 (rusting after treatment)

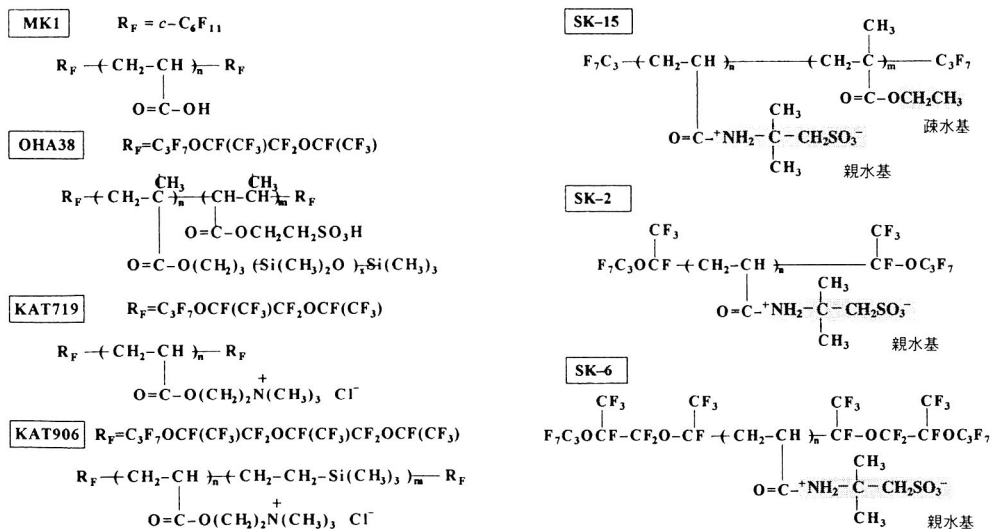
## 2. 実験および方法

アルカリ溶液による脱塩過程は次に3つの過程からなる：①試料内への脱塩液の浸透，②浸透した脱塩液への塩の溶解，③溶解した塩の試料外への拡散。このなかで，②の溶解過程は他の過程に比べて十分早いと考えられるので，脱塩速度は①の浸透速度と③の拡散速度のいずれか，あるいは両方によって律速されると考えられる。脱塩液の浸透速度は，処理時間を決める基本因子であり，浸透量は脱塩の程度を決める因子である。両者はいずれも試料内部の空隙割合（空隙率）と空隙サイズによって決まる。

### 2.1 試料の特性

遺跡出土鉄器は貴重であるので，実験に供する試料を得るのは容易ではない。出土鉄器は腐食や錆によって空隙率にかなりの幅があると考えられる。そのため，姜ら（1991）は空隙率が0.3～0.7の範囲にある鑄造鉄を出土鉄器のモデル試料として用い，有効拡散係数を測定している。鉄粉を圧縮成型すると，空隙率が約0.4のかなり堅牢な圧縮成型品が得られる（河越ら：1998）。これは姜らが用いた試料の空隙率（=0.3～0.7）のほぼ中間にある。従って，空隙率からみると，圧縮成型品はモデル試料として妥当と考えられる。そこで，試料として鉄粉（14.8g）とNaCl（48mg）の混合物を100MPaで圧縮成形した直径20mm，厚さ10mmの円盤状成型品（含塩率0.32wt.%）を用いた。錆化試料は，この円盤成型品を湿度100%の空气中に1週間放置して錆びさせたものである。

無錆試料の空隙率は試料体積と純鉄の密度（7.86g/cm<sup>3</sup>）から算出することができ，試料によら



(a) カルボン酸型，スルホン酸型，2種類のカチオン型  
(a) Carbonic acid, sulfonic acid and two cation types

(b) 3種類のパイニン型  
(b) Three betaine types

図1 用いた含フッ素オリゴマーの分子構造式  
Fig. 1 Molecular structures of fluorinated oligomers investigated

ずは0.40である（河越ら：1998）ことが分かっているが、そのサイズの分布は不明である。そこで、無錆試料内の細孔サイズの分布に関する知見を得るため、無錆試料を脱塩液に浸漬して試料の重量変化を電子天秤で測定し、脱塩液の浸透速度を測定した。試料重量は最初の1分程度で急激に増加した後4～15分の間一定値を保ち、その後、徐々に増大した。このことから、試料内には溶液が浸透し易い大きな空隙（大空隙）と、浸透し難い小さな空隙（微細空隙）が存在していることが分かる。

大空隙に浸入した浸透液による急激な重量増加は試料によらず約1.06gであった。試料全体の空隙率は0.40で、体積は $\pi(1.0)^2(1)=3.14\text{cm}^3$ であるから、試料全体の空隙体積は $(3.14)(0.4)=1.26\text{cm}^3$ となる。水の密度を $1.00\text{g/cm}^3$ とすると大空隙の体積は $1.06/1.00=1.06\text{cm}^3$ になるので、微細空隙の体積は $1.26-1.06=0.20\text{cm}^3$ となる。従って、大空隙の空隙全体積に占める割合は $1.06/1.26=0.84$ 、即ち84%、微細空隙の割合は16%と推定できる。この割合は試料によらずほぼ同じであった。

## 2.2 脱塩液の種類

脱塩液として、LiOH、NaOH、KOHの3種類の単一アルカリ水溶液（濃度は0.01N）について検討した。さらに、比較のため、脱塩剤として実用に供されている0.5wt.%セスキカーボネート水溶液（炭酸カルシウムと炭酸水素カルシウムの等モル混合溶液）についても検討した。

## 2.3 含フッ素オリゴマーの特徴

図1に本実験で検討した7種類の含フッ素オリゴマーの構造式を示した：カルボン酸型（MK1）、スルホン酸型（OHA38）、2種類のカチオン型（KAT719、KAT906）、及び3種類のベタイン型（SK-2、SK-6、SK-15）である。(a)にはカルボン酸型、スルホン酸型、2種類のカチオン型の合計4種類、(b)には3種類のベタイン型を示してある。2種類のカチオン型（KAT906、KAT719）の相違点は次のとおりである：KAT906が主炭素鎖の中に $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ を含み、かつ含フッ素末端基の鎖長が長いのに対し、KAT719は $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ を含まず、かつ含フッ素末端基の鎖長も短い。また、3種類のベタイン型オリゴマーはそれぞれ次のような特徴を持っている：SK-2とSK-6は親水基のみを有する点では同じであるが、両端に結合している含フッ素末端基の鎖長が異なり、SK-6の方が鎖長が長い。一方、SK-15は親水基と疎水基の両方を有している。各オリゴマーの添加量は次の通りである：ベタイン型オリゴマーは $0.3\text{g/L}$ 、カルボン酸型とカチオン型のオリゴマーは $1.0\text{g/L}$ 、スルホン酸型オリゴマーは $2.0\text{g/L}$ とした。

## 2.4 浸透曲線の測定

脱塩液の浸透挙動は脱塩処理に大きな影響を与えるので、無錆試料を用いて脱塩液の浸透による試料重量の経時変化（以下、浸透曲線と呼ぶ）を測定した。この浸透特性（浸透速度、浸透量）に基づいて脱塩液としての適否を判断した。

## 2.5 脱塩速度及び脱塩量の測定

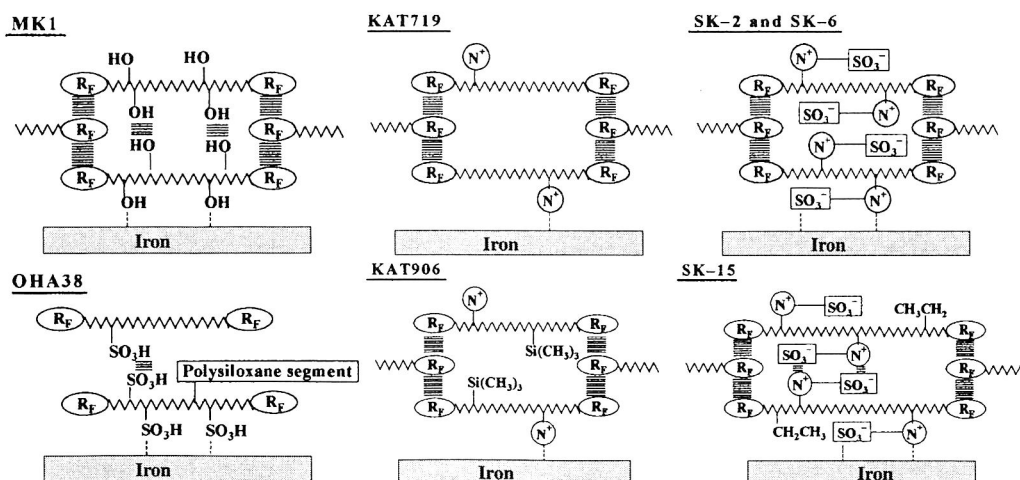
脱塩実験は、試料を脱塩液 50mL の中に浸漬し、温度を 25℃ の一定に保って行った。用いた脱塩溶液は、LiOH, NaOH, KOH の水溶液とセスキカーボネート水溶液、及びそれぞれに含フッ素オリゴマーを添加した水溶液である。

浸漬開始後、所定時間ごとに溶液 200mL をサンプリングし、塩分分析計（東亜電波工業：SAT-210）を用いて液中塩濃度を測定した。脱塩量は脱塩液の体積と濃度の積から算出した。その際、サンプリング回数が多く、サンプリングによる脱塩液の減少量を無視できなくなったため、脱塩量の算出においてはこの減少量をも考慮した。

## 2.6 含水量と再錆化量の測定

脱塩処理の各段階で試料重量 ( $W_0 \sim W_5$ ) を測定した。 $W_0$  は脱塩処理前の無錆試料の乾燥重量、 $W_1$  は湿度 100% の密閉容器内に入れて 1 週間錆化後の湿潤状態の重量、 $W_2$  は脱塩処理後の含水状態の重量、 $W_3$  は  $W_2$  の試料の乾燥重量、 $W_4$  は  $W_3$  の試料を湿度 100% の密閉容器内に入れて 17 日間再錆化した後の湿潤重量、 $W_5$  は  $W_4$  の乾燥重量である。なお、乾燥重量の測定は次のようにして行った：十分な量のシリカゲルを入れた密閉容器内に試料を重量が一定値を示すまで放置し、その一定値を乾燥重量とした。

$W_2$  と  $W_3$  の差から含水量、 $W_5$  と  $W_3$  の差から再錆化量を算出し、含水量と再錆化量に及ぼす含フッ素オリゴマーの影響を調べた。再錆化量は処理済み鉄器に対する含フッ素オリゴマーの防錆効果を評価するための因子である。



(a) カルボン酸型とスルホン酸型 (b) カチオン型 (c) ベタイン型  
 (a) Carbonic acid and sulfonic acid types (b) Cation type (c) Betaine type

図 2 含フッ素オリゴマーによる鉄表面の修飾状態の概念図  
 Fig. 2 Schematic view of surface modification with fluorinated oligomers

### 3. 浸漬実験による鉄試料の状態変化

オリゴマー水溶液に試料を四日間浸漬し、試料の状態変化を観察した。オリゴマーによる鉄表面の修飾状態は図2のようにになっているものと考えられる。カルボン酸型オリゴマー（MK1）に浸漬した場合、酸性型であるため発錆が顕著であった。同じ酸性型でも、スルホン酸型オリゴマー（OHA38）は疎水性であるポリシロキサンセグメントを有するので発錆を多少押さえることはできたが、最終的にはやはり錆びてしまった。中性であるカチオン型（KAT719と906）の場合、KAT719ではほとんど発錆しなかったが、KAT906の場合にはトリメチルシリルセグメントが立体障害になり、鉄表面のコーティングが密でなかったため、多少発錆した。一方、分子内にカチオンとアニオンが共存するペタイン型の代表として用いたSK-2の場合、ほとんど発錆しなかった。これは、このオリゴマーが表面を密にコーティングするためと考えられる。

### 4. 浸漬中における試料重量の経時変化（浸透曲線）

本実験では、上の浸漬実験の結果に基づき、最も発錆が小さく、かつ添加量も少なくすむペタイン型オリゴマー（SK-2）を添加剤として用いた。

#### 4.1 セスキカーボネイト水溶液系における浸透曲線

図3に0.5wt.%セスキカーボネイト水溶液中に浸漬した無錆試料の重量変化（浸透曲線）を示した。縦軸の重量変化量は、大空隙に液が浸透した状態での重量（前述のように、この重量は4～15分間は一定しているので正確に測定できる）を基準にした変化量である。重量変化は、浸透初期の重量増加期（0～15時間）、最大値を示した後、減少し始める重量減少期（15～60時間）、再び重量増加が認められる重量漸増期（60時間以降）に分けられる。

重量増加期：この期間では、液の浸透による重量増加と脱塩による重量減少が同時に起るが、前者が後者よりも大きいため、正味の重量変化は増加する。図3から分かるように、オリゴマー無添加（図中の○印）の場合、この期間の見掛けの最大重量増加は35mgである。この期間における液の正味の浸透量は、見掛けの重量増加と脱塩された含塩重量の和になる。無錆試料の場合、後述のように塩は浸漬開始10時間程度でほぼ完全に脱塩される。含塩重量は48mgであるので、液の浸透量は $35+48=83\text{mg}$ である。前述のように、微細空隙の全体積は $0.20\text{cm}^3$ であるので、液の密度を $1.00\text{g/cm}^3$ とし、液が微細空隙全体に浸透すれば、液の浸透による重量増加は $200\text{mg}$ になるは

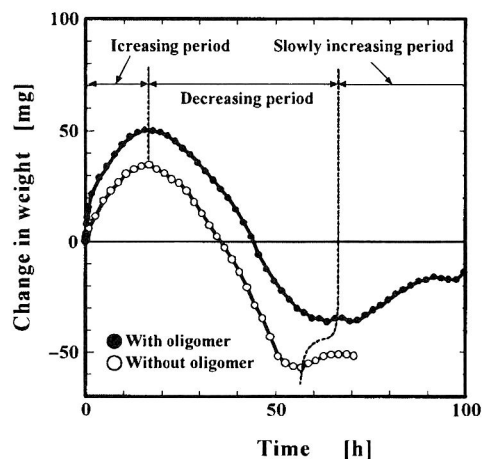


図3 0.5 wt. %セスキカーボネイト水溶液に浸漬した試料重量の経時変化

Fig. 3 Change in weights of specimens with time immersed in 0.5 wt. % sesquicarbonate aqueous solution

ずである。実際の浸透量は83mgであるので、液は微細空隙の約40% ( $83/200=0.415$ ) にしか浸透しておらず、液が浸透していない部分が60%程度存在していることが分かる。空隙全体とすると、脱塩液が浸透しない空隙の割合は  $(200 - 83)/1260 = 0.093$ , 即ち9.3%である。

含フッ素オリゴマー含有液に浸漬した場合（図中の●印）にも類似の挙動を示すが、重量増加量は増大する。即ち、含フッ素オリゴマーには脱塩液の試料への浸透を促進する効果があることが認められる。

重量減少期：重量は、最大値に達した後、約40時間にわたって減少し続けており、最大減少量（=最大重量-最小重量）はオリゴマーの有無に関係なく約90mgである。減少量は最初は時間の経過と共に多くなるが、その後、急激に遅くなり、ついには重量減少は止まる。重量減少の原因は不明であるが、これについては後でさらに詳しく検討する。

重量漸増期：試料重量は、オリゴマー無添加の場合、浸漬後約55時間で最小値を示し、その後、漸増する。最小値を示した以降において黒錆の発錆が見られたので、この重量増加は酸化によるものと考えられる。

オリゴマー含有液の場合にもオリゴマー無添加の場合とほぼ同様の傾向が認められるが、オリゴマー無添加の場合に比べると最小値に達するのに要する時間が約10時間程度長くなる。これは、オリゴマーが鉄の表面を修飾したためと考えられる。

#### 4.2 浸透曲線に及ぼす塩と含フッ素オリゴマーの影響

セスキカーボネイト水溶液系における浸透実験で観察された重量減少の原因を調べるため、次の実験を行った。まず、試料として、塩を含むもの（含塩試料）と含まないもの（純鉄試料）の2種類を用意した。次いで、脱塩液としてセスキカーボネイト水溶液を用い、オリゴマーを含有するもの（オリゴマー含有液）と含有しないもの（純液）を用意した。この試料2種類と脱塩液2種類の4組の組み合わせ全てについて試料重量の変化を調べた。さらに、液中に溶解している塩のみの影響を調べるため、最初から塩濃度1.92g/L（25mLの脱塩液に試料を浸漬し、100%脱塩したときの脱塩液中の濃度）の塩水溶液（含塩液）を用意し、これに純鉄試料を浸漬した。これら合計5組の測定結果を図4に示した。

まず、純鉄試料を純液、オリゴマー含有液、含塩液に浸漬した場合について検討する。純液に浸漬した場合、試料重量の増加速度は時間の経過と共に鈍化し、約20時間以降は、錆化によるものと思われる僅かな重量増加が認められるが、ほぼ一定値を示す。ところが、オリゴマー含有液に浸漬すると約23時間以降では、試料重量は減少し始める。オリゴマー含有液の代わりに含塩液に浸漬してもほぼ同様の重量減少が認められた。従って、塩あるいはオリゴマーは、試料内に存在しなくても、溶液に含まれているだけで重量減少を引き起こすことが分かった。

次に、含塩試料の結果と比較する。含塩試料の結果は図3と同じであるが、比較を容易にするため図4に併せて示してある。見掛けの重量増加量は、脱塩による重量減少もあるため、純鉄試料の

場合よりも小さい。また、15時間以降での重量減少速度は純鉄試料の場合よりもかなり大きい。

以上の結果から、塩の存在が重量減少の主原因であることが分かる。また、試料内に存在する塩の方が試料外に存在する塩よりも重量減少に対する影響が大きい。一つの可能性として、塩の存在により鉄が溶液中に溶解し、試料重量が減少したことが考えられる。これについては、今後、溶液中の鉄イオンの分析を行って確認する必要がある。

### 4.3 浸透曲線に及ぼすアルカリの種類の影響

図5に、オリゴマー無添加の場合の単一アルカリ溶液 (LiOH, NaOH, KOH) に対する浸透曲線を示した。比較のため、図3のセスキカーボネイト溶液の結果も併せて示した。浸透曲線は、セスキカーボネイト水溶液系の場合と同様、重量の増加期、減少期、漸増期の3つの領域に分けられたが、ここでは脱塩特性に大きな影響を及ぼす浸漬初期の挙動を検討するため、この図には重量増加期の挙動を主に示し、重量減少期と漸増期のデータは割愛した。

図5から、単一アルカリ溶液の場合には、KOH水溶液のときの浸透量が最も大きいことが分かる。これは、 $K^+$ イオンのイオン半径が $Li^+$ イオンや $Na^+$ イオンのイオン半径に比べて大きいため、周囲の水分子との相互作用が比較的弱く、水分子が動きやすいためと考えられる。セスキカーボネイト水溶液の場合、浸漬初期の浸透速度は速いが、すぐに最大値を示し、減少に転ずるため、浸透液量は単一アルカリ水溶液に比べて少ない。この挙動の違いに対する理由は不明である。

### 4.4 浸透曲線に及ぼす含フッ素オリゴマーの影響

図6に、単一アルカリ溶液にオリゴマーを添加した場合 (◆, ■, ●) としなかった場合 (◇, □, ○) の浸透曲線を併せて示し、オリゴマーの添加効果について検討した。添加効果が最も大きいのはNaOH水溶液系であり、浸透量は約40%増加している。KOH水溶液の場合には、無添加の場合でも浸透速度が十分大きいため、添加効果はそれ程顕著に現れなかった。LiOH溶液の場合

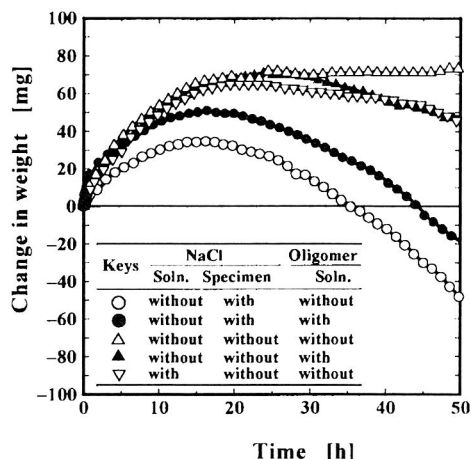


図4 各種条件下での0.5wt.%セスキカーボネイト水溶液に浸漬した試料重量の経時変化  
Fig. 4 Change in weights of specimens immersed in 0.5 wt. % sesquicarbonate solution under various conditions

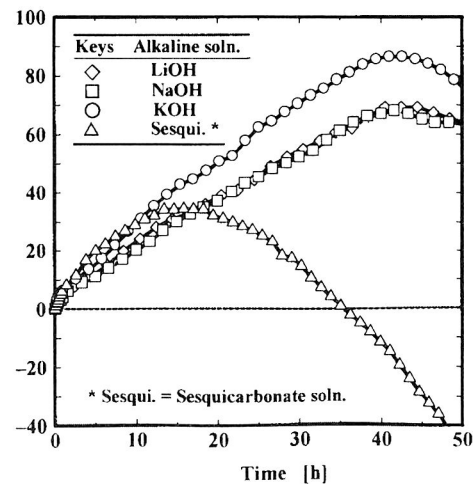


図5 4種類のアルカリ溶液に浸漬した試料重量の経時変化  
Fig. 5 Change in weights of specimens immersed in four kinds of alkaline solutions with time

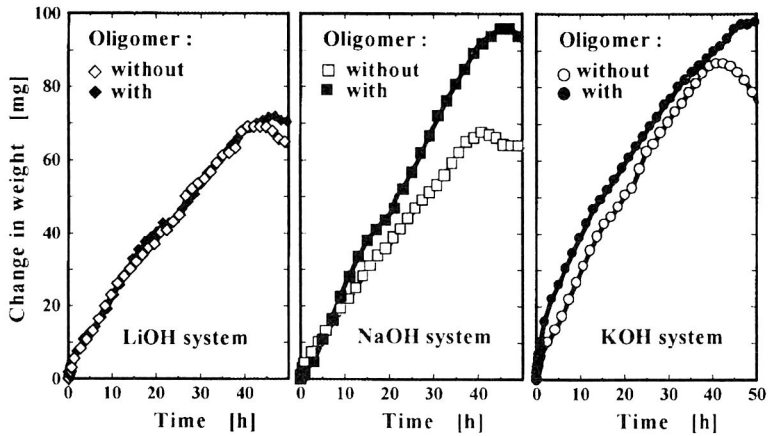


図6 脱塩液の含浸に及ぼすアルカリの種類と含フッ素オリゴマーの影響  
Fig. 6 Effects of alkali species and fluorinated oligomer on penetration of liquid

には、Li<sup>+</sup>イオンと水との相互作用が強いため、僅かに最大浸透量が増える程度で、オリゴマー添加の影響はほとんど認められなかった。セスキカーボネイト溶液系の場合は、図4に示したように、オリゴマー添加によって最大浸透量は15mg程度(約40%)増加する。

オリゴマーを添加した場合のNaOH水溶液系とKOH水溶液系では、最大浸透量における差異はほとんど認められないが、僅かながらKOHの方が大きいので、以下の実験では単一アルカリ溶液としては主にKOH水溶液系を用いた。

## 5. 脱塩量の経時変化(脱塩曲線)

### 5.1 含フッ素オリゴマーの脱塩挙動に及ぼす影響

図7に5種類の脱塩系における無錆試料の脱塩曲線を示した。脱塩溶液は、オリゴマー無添加のKOH水溶液とセスキカーボネイト水溶液、及び3種類のベタイン型オリゴマーを添加したKOH水溶液である。このグラフから分かるように、脱塩量の増加率は浸漬時間の経過と共に鈍化し、約10時間後には脱塩量はほぼ一定値になる。このときの脱塩量は約48~49mgであるので、試料中の塩含有量(=48mg)のほぼ全量が脱塩されていることになる。前述のように、液が浸透していない空隙の部分が約9.3%存在するが、脱塩はほぼ100%進行するので、

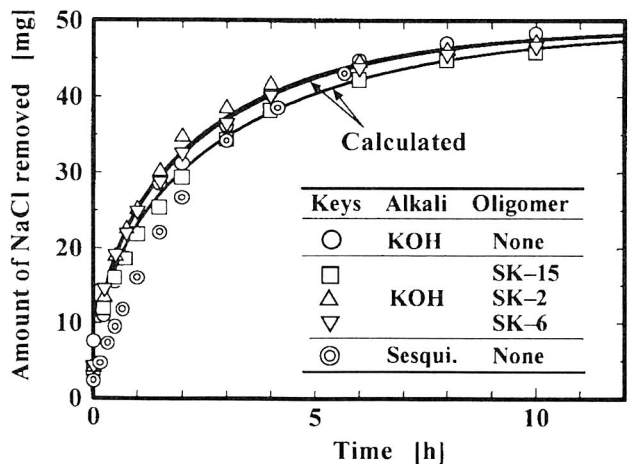


図7 種々の脱塩条件下における無錆試料の脱塩曲線  
Fig. 7 Removal curves of salt from none-rusted specimens under various conditions



表1 実験に用いた試料及び実験結果  
Table 1 Experimental conditions used and results obtained

試料 番号	実験条件			含水率 [-]	最終脱塩量 [mg]	再錆化率 [-]	D <sub>A</sub> [cm <sup>2</sup> /d]
	脱塩溶液	オリゴマー	錆化度[%]				
a1	KOH	None	0	0.0732	49.1	-	0.428
a2	KOH	SK-15	0	-	48.7	-	0.340
a3	KOH	SK-2	0	0.0738	49.0	-	0.420
a4	KOH	SK-6	0	-	48.8	-	0.415
a5	Sesqui.*	None	0	0.0706	48.7	-	0.411
b1	KOH	None	10.75	0.0206	28.0	0.0246	0.025
b2	KOH	SK-15	12.71	0.0151	20.5	0.0167	0.012
b3	KOH	SK-2	10.74	0.0280	27.1	0.0315	0.032
b4	KOH	SK-6	9.16	0.0322	38.0	0.0320	0.035
b5	Sesqui.*	None	12.11	0.0266	8.5	0.0237	0.015

\*) Sesqui. = Sesquicarbonate

完全に液が浸透していない部分から何らかの機構で脱塩されていると考えられる。

オリゴマー添加の影響を見てみると、疎水基を有するSK-15の場合、他の場合と比べると若干ではあるが脱塩曲線が下方にあり、SK-15は脱塩を阻害することが分かる。

図8には1週間錆びさせた有錆試料の脱塩曲線を示した。オリゴマー添加の影響が顕著に現れている。200時間ほど経過しても脱塩量は8~38mg程度であり、脱塩曲線から判断する限り、これ以上の脱塩の進行は望めない。最終脱塩量は脱塩系によって異なる。各脱塩系の最終脱塩量を表1にまとめて示した。

疎水基を有するSK-15の場合、オリゴマー無添加のKOH水溶液系と比べると、脱塩曲線は下方にあり、かつ、最終脱塩量も約27%小さくなっており、脱塩阻害効果が顕著である。一方、親水基のみを有するSK-2とSK-6の場合、オリゴマー無添加系と比較すると、含フッ素末端基の鎖長が短いSK-2では最終脱塩量はほとんど変わらないが、末端基の鎖長が長いSK-6の場合には、最終脱塩量は無添加系より

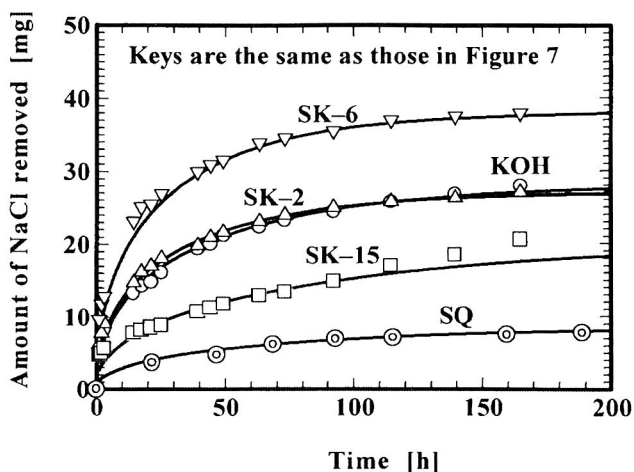


図8 種々の脱塩条件下における有錆試料の脱塩曲線  
Fig. 8 Removal curves of salt from rusted specimens under various conditions

も約36%多い。以上のことから、親水基をもつオリゴマーは、含フッ素末端基の鎖長が長いと、最終脱塩量を増大させ、一方、疎水基をもつオリゴマーは最終脱塩量を減少させることが分かった。

このオリゴマー添加の影響は、次のように考えられる。オリゴマーは高分子であり、溶液中ではオリゴマー同士の結び付きが強いので、3次元の網目構造をとる。脱塩は、塩がこの3次元網目構造に取り込まれることにより、促進される。このとき、疎水基を有するSK-15の場合、疎水基は非極性であるので、立体障害により極性成分である塩の取り込みを妨害し、脱塩を阻害するものと考えられる。また、SK-2とSK-6は同じ親水基を有するが、末端基の鎖長が長い方が強い網目構造を作り易く塩の取り込みを容易にするため、鎖長の長いSK-6の方に脱塩促進効果が現れたものと考えられる。

## 5.2 有効拡散係数

拡散モデルに準拠して有効拡散係数を求めた。試料円盤内の塩濃度分布を与える拡散方程式は、円筒座標系を用いると、次式で与えられる：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_A \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (1)$$

ここで、 $C = C(r, z, t)$  は試料内における局所の塩濃度、 $t$  は時間、 $r$  は半径方向、 $z$  は軸方向の座標で、 $D_A$  は有効拡散係数である。本実験条件は有限液量中への塩の溶出に対応するので、(1)式の解析解は次式で与えられる [J. Crank: 1955]。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left[-\frac{D_A q_n^2 t}{L^2}\right] \right\} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{4+4\alpha+\alpha^2 p_n^2} \exp\left[-\frac{D_A p_n^2 t}{R^2}\right] \right\} \quad (2)$$

ここで、 $M_t$  は時間  $t$ 、 $M_\infty$  は無限大時間後の塩の溶出量であり、 $2L$  は円盤の厚さ、 $R$  は円盤の半径である。また、 $\alpha$  は脱塩液と試料の体積比、即ち、 $\alpha = V_l / (2\pi R^2 L)$  である：ここで、 $V_l$  は脱塩液の体積、 $2\pi R^2 L$  は試料の体積である。 $q_n, p_n$  はそれぞれ次式の根である：

$$\tan q_n = -\alpha q_n \quad (3)$$

$$\alpha p_n J_0(p_n) + 2J_1(p_n) = 0 \quad (4)$$

ここで、(4) 式中の  $J_0(p_n)$  と  $J_1(p_n)$  は、それぞれ 0 階と 1 階のベッセル関数である。

有効拡散係数は、実測した脱塩曲線と(2)式による計算値が最も良く一致するように試行錯誤により決めた。図7と図8に示した実線はこのようにして求めた計算値である。得られた有効拡散係数を表1に示した。表1から、有錯試料(試料No. b1～b5)の場合、疎水基を有するSK-15添加系(No. b2)の有効拡散係数は $0.012 \text{ cm}^2/\text{d}$ であり、オリゴマー無添加系(No. b1)の $0.025 \text{ cm}^2/\text{d}$ の約1/2であることが分かる。親水基を有するSK-6とSK-2の場合(No. b4とNo. b3)、有効拡散係数は $0.032$ と $0.035 \text{ cm}^2/\text{d}$ でほぼ同じであり、オリゴマー無添加の場合と比べると約30～

40%大きい。従って、脱塩速度は親水基を有するオリゴマーにより促進され、疎水基を有するオリゴマーにより抑制されることが分かる。

### 6. 脱塩処理後の保存特性（再錆化特性）

図9に脱塩処理中及び保存期間中の試料重量の変化を示した。横軸のnの値は $W_n$ の添字と一致し、測定した段階を表す：“0”は初期，“1”は1週間錆化後（湿潤状態），“2”は脱塩液浸漬後（湿潤状態），“3”は乾燥後，“4”は2回目錆化後，“5”は乾燥後を示す。 $W_0$ から $W_1$ への増加は試料の錆化と含湿、 $W_1$ から $W_2$ への増加は含水による増加量から脱塩量を差し引いた正味の増加量、 $W_2$ から $W_3$ への減少は乾燥による水分蒸発、 $W_3$ から $W_4$ への増加は再錆化と含湿、 $W_4$ から $W_5$ への減少は乾燥による水分蒸発に起因するものである。これらの重量を用いて、錆化度、含水率、再錆化率を次式で定義した：

$$\text{錆化度} = \{W_3 - (W_0 - W_{\text{NaCl}})\} / W_0 ; \quad \text{含水率} = (W_2 - W_3) / W_0 ; \quad \text{再錆化率} = (W_5 - W_3) / W_0$$

ここで、 $W_{\text{NaCl}}$ は塩溶出量であり、 $W_{\text{NaCl}} = (\text{脱塩液中の塩濃度}) \times (\text{脱塩液体積})$ から算出した。これらの結果は表1にまとめて示した。また、塩の除去率は、溶液中への塩溶出量 $W_{\text{NaCl}}$ を最初の塩添加量（=48mg）で除した商として定義した：

$$\text{塩除去率} = (\text{塩溶出量}) / (\text{塩添加量})$$

#### 6.1 塩除去率，含水率，再錆化率に及ぼす含フッ素オリゴマーの影響

図10に、各脱塩系における錆化試料の含水率、塩除去率、再錆化率を示した。含水率は、親水基のみを有するSK-2とSK-6の場合が大きく、疎水基を有するSK-15の場合に最小になった。SK-2とSK-6では、含水率は含フッ素末端基の鎖長が長いSK-6の方が大きい。オリ

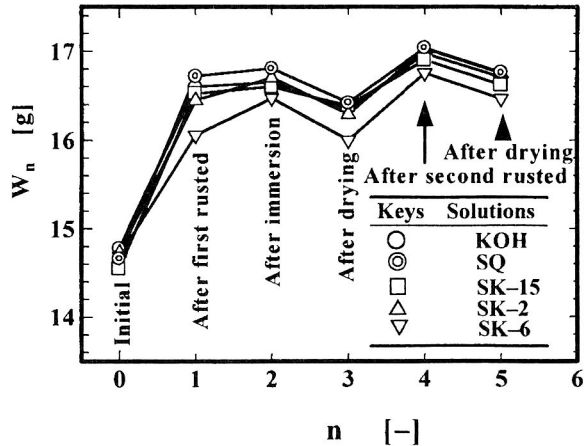


図9 脱塩処理中と保存中における試料の重量変化  
Fig.9 Change in weights of specimens in desalting and conservation periods

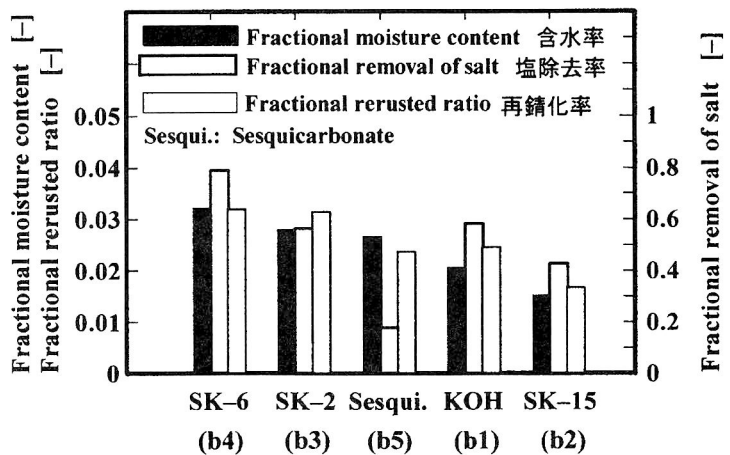


図10 各脱塩系における塩除去率，含水率，再錆化率  
Fig.10 Fractional removal of salt, moisture content, and rerusted ratio in five desalting systems

ゴマー無添加系 (b1 と b5) の含水率は親水基を有するオリゴマーと疎水基を有するオリゴマーの中間にある。図 10 から、セスキカーボネイトの場合を除き、各脱塩溶液系の脱塩率と再錆化率は概ね含水率と比例関係にあることが分かる。そこで、錆化試料の場合について、塩除去率と再錆化率を含水率に対してプロットし、これを図 11 の (a), (b) に示した。

図 11-(a) から、塩除去率はセスキカーボネイト溶液系では特異な挙動を示すが、それ以外の脱塩系では、塩除去率と含水率の間に比例関係が認められる。前述のように、セスキカーボネイト溶液の浸透曲線は、単一アルカリ溶液とはかなり異なった挙動を示し、最大浸透液量は単一アルカリ溶液に比べ少なかった。塩除去率が単一アルカリ系の関係から大きく下方に偏倚するのはこのためと考えられる。

図 11-(b) に示したように、再錆化率と含水率との間には良好な比例関係が認められた。即ち、疎水基を有する SK-15 の場合、鉄表面への水分の吸着が疎水基に

よって妨害されるため、錆化が抑制され、親水基を有する SK-2 と SK-6 の場合、親水基によって鉄表面への水分の吸着が促進されるため、錆化が容易に進行したものと考えられる。以上のことから、含水率が脱塩処理に関する基本因子であることが分かる。

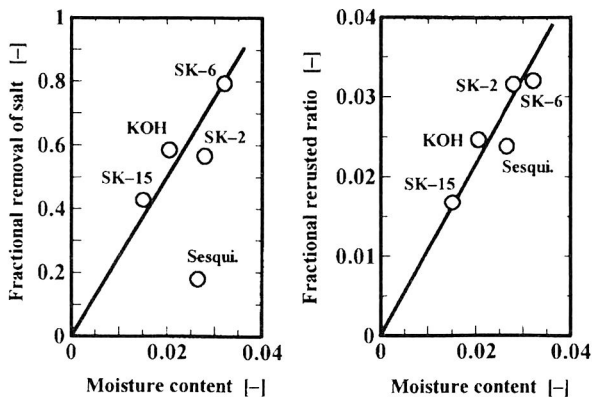
## 6.2 2段階処理法

現在、セスキカーボネイトによる脱塩処理法が実際の処理法として実用化されている。しかし、上述のように、セスキカーボネイト溶液系による塩除去率は単一アルカリ系の場合に比べて小さく、長期保存を考える場合、このことは不安材料の一つになる。

SK-6 は脱塩促進には有効であるが、再錆化を促進し、SK-15 は、逆に、再錆化防止には効果的であるが脱塩を抑制することが分かった。この相反する性質を有効に利用する方法として、SK-6 を添加した KOH 水溶液で脱塩処理を行った後に、SK-15 による防錆処理を行う 2 段階処理法が考えられる。この方法は、塩除去率が高く、防錆効果も期待でき、かつ、セスキカーボネイト系に比べて薬品の使用量が少なく済むなどの利点を有しており、有望な処理法と考えられる。

## 7. 結 言

種々の含フッ素オリゴマーの脱塩処理に及ぼす添加効果を調べた。まず、ベタイン型、2 種類の



(a) 塩除去率対含水率のプロット  
(a) Plots of fractional removable of salt versus moisture content  
(b) 再錆化率対含水率のプロット  
(b) Plots of fractional rerusted ratio versus moisture content

図 11 塩除去率および再錆化率に及ぼす含水率の影響  
Fig. 11 Effects of moisture content on fractional removable of salt and rerusted ratio

カチオン型、スルホン酸型、カルボン酸型のオリゴマーについて脱塩処理中の発錆の程度を調べた。その結果、ペタイン型オリゴマーの場合、発錆がほとんどなく、脱塩処理に適していることが分かった。

次に、ペタイン型オリゴマーのうち、どのタイプが脱塩処理に適しているかを調べるため、親水基のみを有する2種類のオリゴマーと親水基と疎水基の両方を有するオリゴマーを用いて、その添加効果を調べた。その結果、鉄器内部への浸透、塩の拡散速度、最終脱塩量は、いずれも親水基のみをもつオリゴマーによって促進され、含フッ素末端基の鎖長が長いほどその促進効果が大きいことが分かった。疎水基を含むオリゴマーはこれらのいずれに対しても阻害効果を示した。一方、脱塩処理後の発錆（再錆化）に関しては、親水基を有するオリゴマーは発錆を促進したが、疎水基を有するオリゴマーは発錆を抑制した。即ち、親水基は脱塩促進効果、疎水基は防錆効果を持つことを見出した。この特性を考慮して、アルカリ溶液による脱塩処理においては親水基を有するオリゴマーを添加して脱塩を促進し、脱塩後の保存処理においては防錆効果をもつ疎水基を有するオリゴマーで鉄器の表面処理を行う2段階脱塩処理法を提案した。

(2001.9.17 受理)

## 文 献

- 尾崎 誠 (1997) 岸和田市風吹山古墳出土金属製品の保存処理. 元興寺文化財研究所創立三十周年記念誌: 47-53
- 河越幹男・吉原忍・安木竜也・川本耕三 (1998) アルカリ水溶液による圧縮成型含塩鉄器からの脱塩に関する速度論的研究. 考古学と自然科学, 36: 29~41
- 姜大一・文煥哲・金炳董 (1991) 保存科学研究, 第12輯: 17-31.
- 沢田正昭, 秋山隆保, 江本義理 (1984) 水中遺物の保存に関する研究-II アルカリ溶液による鉄器脱塩処理法の検討. 古文化財編集委員会編「古文化財の自然科学的研究」, 同朋社: 164-170.
- Crank, J. (1955) The Mathematics of Diffusion. Oxford at the Clarendon Press
- Imazu, S and T. Koezuka (1996) Desalting System for Excavated Metal Objects Using High Temperature, High Pressure Deoxygenated Water. Journal of the Korean Conservation Science for Cultural Properties, Vol. 5, No.2: 35-44

## Effects of Addition of Fluorinated Oligomer on Removal of Salt from Artificially Pressed Iron Plates

Mikio KAWAGOE <sup>1)</sup>, Kiyomi YAMAGUCHI <sup>1)</sup>, Hideo SAWADA <sup>1)</sup>,  
and Kozo KAWAMOTO <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Chemical Engineering, Nara National College of Technology

22 Yata-machi, Yamato-Koriyama, Nara 639-1080, Japan

<sup>2)</sup> Gangoji Institute for Research of Cultural Property, Centre for Conservation Science

2-14-8 Motomachi, Ikoma, Nara 630-0257

Because chloride ions are one of the most corrosive factors on iron objects, many treatment methods have been investigated to remove chloride ions from iron artifacts that came out of underground at historical places. Especially, the immersion method of iron objects in an alkaline aqueous solution has been applied in practice to remove chloride ions from iron objects. In the present study, to improve this method, we investigated effects of fluorinated oligomers added in the alkaline solution on penetration of the solution into iron specimens and on removal rates of salt from the specimens. Seven kinds of fluorinated oligomers and four kinds of alkaline aqueous solutions were tested.

Since most historical iron artifacts are unreplaceable, we used disk-like plates made by pressing iron-salt powder mixture as specimens. The void fraction of the specimens was about 40%. From the change in weight of the specimens immersed in the alkaline solutions, we found three periods in weight change: weight-increasing, weight-decreasing, and weight-gradually-increasing periods. An amount of liquid penetrated in the specimen was affected by the kind of alkaline used and fluorinated oligomer added. The largest amount of liquid penetrated were attained for KOH solution among four kinds of alkaline solutions investigated. We found that addition of betaine-type oligomers with hydrophilic group increased the amount of salt removed from specimens, and that treatment by alkaline solution containing a betaine-type oligomer with hydrophobic group suppressed rusting after treatment. Also, it was found that moisture content in the specimen is one of the most important factors for both of the amount of salt removed and rusting after treatment.

Taking the result obtained into account, we proposed a novel treatment method with two kinds of fluorinated oligomers: the oligomer containing hydrophilic oligomer would be added in the alkaline solution to improve removal of salt, and after that the specimen would be treated with the oligomer containing hydrophobic oligomer to suppress rusting.