

出土鉄製文化財の保存処理における腐食状態の解明

Study of the corrosion for the conservation of archaeological iron objects.

松井 敏也

MATSUI Toshiya

手塚 均

TEZUKA Hitoshi

及川 規

OIKAWA Tadashi

松田 泰典

MATSUDA Yasunori

Most of the archaeological iron objects are corroded. The iron objects deteriorate easily unless they have appropriate care after unearthed in archaeological sites. Our research focuses on the 2 points. One point is the morphological features of various corrosion products formed on the standard steel and cast iron. Corrosion of these specimens were accelerated by the solution of the anion (Cl^- , SO_4^{2-}) density that differs. Some of them have unique shapes and colors. They were classified with naked eyes, optical microscope and SEM, and characterized by X-ray microanalyses techniques and ion chromatography. As the result, it became clear that the form of the corrosion products is related to the density of chloride ion.

The other point is the evaluation of some desalting treatment methods. We checked the changes of structure of the corrosion products, and tried the comparison of NaOH-method and AC-method. Beta- FeOOH changed into Fe_3O_4 only a little in the AC-method. NaOH-method can be considered applicable to the extraction of sulfuric acid ion, AC-method considered applicable to the chloride ion.

1. はじめに

遺跡から出土する鉄製文化財はほとんどが腐食した状態にあり、出土後も急速に腐食が進行することが多い。そのため、出土後放置するとその文化財的な資料価値が損なわれる恐れがあり、適切な保存処理が望まれている。しかし、鉄製文化財の出土量は年間数トン以上にも及ぶ上に、それらを管轄する各関係機関において充分な保存処理施設が整っていないために、個々の遺物に即した保存処理が行えていない現状にある。個々の鉄製文化財に適した保存処理を行うためには、その腐食状態を適確に把握する必要があるが、現在十分行われているとは言い難い。腐食状態を把握する方法には、埋蔵環境の調査や腐食生成物の同定、腐食促進因子の分析そして肉眼による亀裂や剥落などの観察がある。これらの方法のうち、肉眼観察以外の腐食状態の調査は特別な機器分析に頼ることが多い。しかし、これには、分析機器を持つ関係機関が少ないとことや、多量に出土するために迅速な分析が要求されること、さらに文化財の性質上試料の採取は最小限に限られているため、分析結果が必ずしも処理対象となる遺物全体の腐食状態を現すとは言えない、などの欠点がある。また、鉄製文化財に付着した土や腐食生成物などを除去する際に、どの種類の腐食生成物を除去しなければならないのかを判断する時も、その基準が現在でも明確でないために、非常に難しい。以上の状況にある現在、鉄製文化財の保存にあたっては腐食状態を簡便

な方法で適切に把握することが強く望まれている。出土する鉄製文化財の腐食状態を発掘現場において容易に推定することができれば、数多くの中から緊急を要する遺物の選別ができ、応急的な処理が可能となるであろう。さらに、その後その腐食に即した保存処理を行うことが期待できる。

出土鉄製文化財の表面には様々な形状を持つ腐食生成物を観察することができる。腐食生成物は鉄製文化財の表面全体に均質に観察されるわけではなく、局部的に密集した状態で観察される。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、それが生成する部位には何らかの腐食の要因が存在することを示している¹⁾。鉄の腐食の場合は金属の鉄が水分と酸素の存在下でイオン化することにより始まる。さらに、塩化物イオンや硫酸イオンなどの腐食促進因子などが関与することで腐食が進行し、最終的には腐食生成物（さび）となる。出土鉄製文化財には次のTable 1に示す腐食生成物が主に観察される。

これらの腐食生成物の中で、特に β -FeOOHはその生成に腐食促進因子である塩化物イオンが関わることが指摘されている²⁻⁴⁾。一般に塩化物イオンは孔食を起こすイオンとして知られており、腐食に大きな影響を及ぼす⁵⁻⁷⁾。したがって、塩化物イオンの存在は出土鉄製文化財にとっても腐食状態を現す重要な指標となっている。この塩化物イオンを取り除くことができれば、保存処理の目的が半分以上果たすことができたとも言われている⁸⁾。 β -FeOOHの結晶構造と塩化物イオン、硫酸イオンとの相互作用についての研究は多く報告されてはいる⁹⁻¹³⁾が、凝集したマクロな形状を報告している例は少ない¹⁴⁾。そ

のため、 β -FeOOHの同定には時間と設備が必要となる。他のFeOOHについても各々特徴的な結晶構を持つが、肉眼や光学顕微鏡で観察されるようなマクロな形状の報告例は少ない¹⁴⁾。さらに、腐食生成物から保存状態を推定することができると言われている¹⁵⁾が、腐食生成物の同定法は上述したように機器分析に頼っており、文化財の保存に要求される応急的な処理の実現に沿ってはない。肉眼や実体顕微鏡などで観察できる腐食生成物のマクロな形状が腐食生成物の種類によって異なるならば、特別な知識を要することなく腐食の診断が可能となり、発掘現場での応急的な処置や腐食が進行している部位の特定が可能となることが期待される。

本研究では鉄製文化財の表面に生成する腐食生成物の形状とその生成の要因を探り、文化財の腐食状態を推定することの可能性を探ることを目的としている。これまでに、塩化物イオンや硫酸イオンが形成に関与する腐食生成物の形状が明らかになりつつある¹⁴⁾。そこで、今回は鉄板を用いた腐食促進テストを行い、それによって生成される腐食生成物の形状の観察をおこなった。促進テストには代表的な腐食促進陰イオンである塩化物イオンと硫酸イオンを用いた。

次に、鉄製文化財の保存の上で重要な工程の一つである脱塩処理について、脱塩処理前後での各種腐食生成物の状態変化を調査した。現在行われている脱塩処理には様々な方法があり、大きく分けて溶液を用いる方法と乾式による方法の2種類がある。湿式法として、NaOH水溶液法¹⁶⁾、アルカリ亜硫酸（NaOH・Na₂SO₃）法¹⁷⁾、LiOH法¹⁸⁾、AC法¹⁹⁾、ソックスレー処理法^{20,21)}などが、乾式法として水素還元法^{22,23)}などがある。しかし、これら現行

Table 1 出土鉄製文化財に観察される主な腐食生成物¹⁾

化 学 式	化 合 物 名	鉱 物 名	結 晶 構 造
Fe ₃ O ₄	四三酸化鉄	磁鐵鉱 (magnetite)	立方晶系
α -FeOOH	オキシ水酸化鉄	針鉄鉱 (goethite)	斜方晶系
β -FeOOH	オキシ水酸化鉄	赤金石 (akaganeite)	正方晶系
γ -FeOOH	オキシ水酸化鉄	鱗鉄鉱 (lepidocrocite)	斜方晶系
Fe ₂ O ₃ · nH ₂ O	酸化鉄水和物	褐鉄鉱 (limonite)	非晶質
Fe ₂ O ₃	酸化第2鉄	赤鉄鉱 (hematite)	三方晶系
Fe ₃ (PO ₄) ₂ · 8H ₂ O	燐化第1鉄	藍鉄鉱 (vivianite)	单斜晶系
FeCl ₂	塩化鉄 (II)	ローレンサイト (lawrencite)	三方晶系
FeCl ₃	塩化鉄 (III)	モリサイト (molysite)	三方晶系
FeOCl	塩化酸化鉄	—	正方晶系

の脱塩処理が鉄製遺物の脱塩に実際どの程度有効であるかは科学的に詳細に明らかにされていない。今後の鉄製遺物の保存に不可欠な1つずつの遺物に最適な保存処理を考える上で、現行の脱塩処理効果を材料科学的に詳細に比較検討し、それぞれの処理法の特徴を明らかにすることが現在の緊急の課題である。本研究では、まず現行の脱塩処理方法であるNaOH水溶液法と高温高圧脱酸素水法との比較検討をおこなった。

2. 実験方法

2-1 腐食促進テスト

鉄板を用いた塩化物イオンおよび硫酸イオンの存在下での腐食促進テストを行い、生成される腐食生成物の形状の観察を行った。使用した鉄板はSS400(軟鋼)とFC250(片状黒鉛)の2種類である。濃度の異なるNaClおよびNa₂SO₄水溶液をそれぞれの鉄板の中央に1滴だけ滴下し、その後25℃-85%RH雰囲気中で曝露した。溶液濃度は3%、300ppm、3ppmの3種類を調整した。また、比較試料として蒸留水を滴下したものと、未処理の鉄板も同じ雰囲気中に置いた。さらに浸漬繰り返し試験として、3%の各陰イオン水溶液に2時間浸せき、23時間25℃-85%RH雰囲気中放置の繰り返しを5日間行い、その後25℃-85%RH雰囲気中に曝露するテストも併せて行った。

2-2 現行の保存処理(脱塩処理)の検討

(1) 腐食生成物の脱塩処理による構造変化の調査。用いた試料は α 型、 β 型、 γ 型の各FeOOHとFe₂O₃、Fe₃O₄の5種類である。このうち β -FeOOHは次の2種類用意した。①鉄粉と塩化ナトリウムを混合し圧縮成形したものを室内で放置することにより自然発生した試料と②北海道開陽丸遺跡から出土した尖頭榴弾破片の剥離面から採取した試料、である。脱塩処理に用いた方法は高温高圧脱酸素水法(以後AC法と呼ぶ)とアルカリ溶液法である。AC法は滅菌器(オートクレーブ)を文化財用に改良したものを使用し、試料は120℃120分間、圧力1.2kgf/cm²の蒸留水中で脱塩が行われる。装置をFig.1に示す。アルカリ溶液法にはNaOH水溶液(1%NaOH)法を使用した。各種の腐食生成物は事前にX線回折分析にて結晶構造が調査され、AC法には1回、NaOH水溶液法には2日間常温で浸せきによる脱塩が

行われた。処理後、乾燥させた試料をX線回折分析法にて分析し、構造の変化を調べた。抽出された塩化物イオンと硫酸イオンの測定はイオンクロマトグラフィーによった。

(2) 出土遺物を用いての比較。試料は北海道江差町開陽丸遺跡から出土した铸造鉄製品(尖頭榴弾)の破片を用いた。同一箇所から採取した試料断面を厚さおよそ2mmにスライスした後、分割してそれぞれの処理法に用いた(Fig.2)。試料の採取は2カ所で行った。AC法では6回の処理を行い、NaOH水溶液法では1%のNaOH水溶液に常温常圧の下で浸せきした。NaOH溶液は2日毎に新しい溶液に交換され、交換時に液の採取を行った。イオンクロマトグラフィーを用いて、抽出された塩化物イオンと硫酸イオン量のモニタリングを行った。また、高温高圧脱酸素水法による脱塩処理液の陽イオンの定量を処理開始から4回目までの脱塩液に対して行った。分析はICP発光分析によった。

3. 結果と考察

3-1 腐食促進テスト

種々の溶液滴下後、60日間曝露した鉄板試料(軟鋼(SS)、鋳鉄(FC))の表面に観察された腐食生成物の写真をそれぞれFig.3(A)、(B)に示す。主に観察された腐食生成物は濡れ色の光沢を持つ赤黒色の腐食生成物と芝生状に生成する黄土色の腐食生成物である。

NaClを含む水溶液を滴下した鉄板の腐食にはバルーン状の腐食生成物が形成される事がわかった。その大きさは3%の濃度のもので直径がおよそ1mm程である。滴下した液中のNaClの濃度が低いほど、バルーンの大きさは小さくなり、濃度3ppmでは肉眼での観察が困難である。この事からバルーンの大きさは塩化物イオン濃度に依存する可能性が示唆された。また、濡れ色の光沢を示す赤黒色の領域は3%のNaCl水溶液でのみ観察された。軟鋼(SS)と鋳鉄(FC)とでは3%NaClの水溶液では大きな差異は観察できなかったが、それ以下の濃度においては、鋳鉄(FC)の方は滴下した面全体に腐食が生じ、SSの方は斑点状に腐食が進行している様子が観察された。

Na₂SO₄を含む水溶液を滴下した鉄板の腐食ではNaCl溶液の場合と同様な濡れ色の赤黒色の腐食が観察された。

しかし、肉眼やルーペで観察できる大きさのバルーン状の腐食生成物はなかった。軟鋼（SS）と鉄（FC）とでは同様な腐食の傾向を示した。すなわち、3%の濃度では大きな差異が見られないが、300ppmや3ppmの濃度においてFCは滴下した面に均一に黄土色の腐食生成物が生成し、SSでは斑点状に腐食していた。

次に、3%の各水溶液に浸せきした鉄板の表面に観察された腐食生成物の写真をFig.4に示す。ここでも塩化物イオンが含まれる溶液に浸せきした鉄板にはバルーン状の腐食生成物が見られ、径の大きさも1mm程度であることがわかった。このバルーンの電子顕微鏡写真をFig.5に示す。バルーンは直径5μm程度の半球状の物質が凝集した構造を持ち、バルーンの内壁側には微細な針状結晶が形成していた。この他にも濡れ色の光沢を持つ赤黒色の腐食領域が多く観察されている。硫酸イオンを含む溶液に浸せきした鉄板には黄土色をした微細な腐食生成物が観察された。電子顕微鏡写真をFig.6に示す。板状に成長し、ハニカム構造を呈していることがわかる。

以上の結果から、赤黒色の濡れ色の光沢を持つ腐食が軟鋼、鉄とともに3%の濃度の水溶液で観察された。また、NaCl水溶液を用いた腐食にはバルーン状の腐食生成物が顕著に認められ、その大きさはNaCl濃度に依存する。このことは出土遺物の腐食状態の観察において塩化物イオンの存在とその濃度を推定する上で有効であると考えられる。

海底から引き上げられた海洋遺物の破片の表面に見られた腐食生成物をFig.7に示す。破断面の観察から、この試料は3層で構成されていることがわかった。中間層に当たる層の表面からバルーン状の腐食生成物が観察された（図中矢印）。この各層から採取した腐食生成物のXRD分析結果と抽出された陰イオン量をTable 2に示す。中間層からは β -FeOOHとともに塩化物イオンが2wt%以上検出され、このことからバルーン状の腐食生成物の観察による塩化物イオン量の推定が可能であることが実証で

きた。

3-2 現行の保存処理（脱塩処理）の検討

（1）腐食生成物の脱塩処理による構造変化の調査

各種の腐食生成物をNaOH水溶液法（以下NaOH処理）と高温高圧脱酸素水法（以下AC処理）にて処理を行ったが、肉眼による処理前後における腐食生成物の色相の変化は観察されなかった。Fig.8に各腐食生成物の処理前、NaOH処理後、AC処理後のX線回折パターンを示す。 α -FeOOH、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 、 α -Fe₂O₃の腐食生成物についてはNaOH処理とAC処理による影響はなかった。ただ、 β -FeOOHのみAC処理前後でピークに変化が見られた。新たに Fe_3O_4 のピークが検出され、 β -FeOOHのピークは減少した。 Fe_3O_4 は黒色の腐食生成物である。出土する鉄製遺物の場合にはほとんどがこの Fe_3O_4 に覆われており、この化合物は保護膜として作用を持つ。他方、NaOH水溶液法では処理前後の回折パターンに大きな違いは見られなかった。

Table 3に各処理による処理後の溶液中に含まれる塩化物イオンと硫酸イオンを示す。塩化物イオンはNaOH水溶液法では β -FeOOHと Fe_3O_4 から検出され、AC法では全ての試料から検出された。特に β -FeOOHにおいて、AC法による抽出量はNaOH水溶液法による抽出量と比較して17倍以上であった。 β -FeOOHが存在する遺物は、AC法により構造変化が生じ Fe_3O_4 に変化した結果、塩化物イオンが溶液中に吐き出されたものと考えられる。他方、硫酸イオンはNaOH水溶液法、AC法ともに全ての試料から検出された。硫酸イオンの抽出量はNaOH水溶液法の方がAC法よりも多い。特に、 α -FeOOHにおいて大きな差が見られた。塩化物イオンはAC法、硫酸イオンはNaOH水溶液法でより多く抽出されている。

これらのことから、NaOH水溶液法とAC法による脱塩処理は異なる機構でおこなわれていることがわかる。NaOH水溶液法では、過剰に存在するOH⁻による陰イオ

Table 2 砲弾破片の剥離面（SM-1）、中間層（SM-2）、外表面（SM-3）から採取した腐食生成物のXRDと抽出されたイオンクロマトグラフィー（Cl⁻、SO₄²⁻: ppm）分析結果。

	XRD	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
SM-1	β -FeOOH、C (graphite)、 Fe_3C (cementite)、 Fe_3P (steadite)	13904	318
SM-2	β -FeOOH、 Fe_3C 、 Fe_3P	23342	606
SM-3	C、 Fe_3C 、 Fe_3P	1849	4255

ン交換により脱塩が行われていると推測でき、AC法では溶液は中性であり、塩の溶解による脱塩作用が起きていると考えられる。このことから、脱塩の方法により効果的に抽出される陰イオンの種類が異なることがわかる。特に、腐食促進因子である塩化物イオンを含む β -FeOOHを持つ遺物にはAC法による脱塩処理が適していることがわかった。

更に、出土した鉄製遺物を試験体として、各種の腐食生成物が混在した状況での脱塩をAC法による処理にて行った。処理前後のX線回折パターンをFig.9に示す。その結果、 Fe_3O_4 と α -FeOOHの混在する場合は処理後のXRDパターンに変化は見られなかった。

今後は各腐食生成物の組み合わせての実験を行い、処理前後において腐食生成物の存在比や結晶構造の変化などの調査を行う必要がある。

(2) 出土遺物を用いての比較

Table 4 に出土鉄製品からNaOH水溶液法とAC法とにより抽出された陰イオンと陽イオンの抽出量を示す。AC法ではNaOH水溶液法と比較して効果的に脱塩が行われていることがわかる。陽イオンは鉄、ナトリウム、カルシウム、マグネシウムなどが検出された。陰イオンが化合している陽イオン類が明らかになった。鉄についてナト

リウムが多く検出され、遺物中ではNa塩の状態で存在していることが推測された。また、処理回数が1回から4回までの全抽出陽イオンの量は陰イオンの全抽出量に比べて約半分であった。この結果から、抽出された陰イオンの約半分の量が、遺物中において塩の状態ではなく、腐食生成物に吸着していることが考えられた。各種のFeOOHは陰イオンを吸着することが報告されており¹³⁾、出土遺物において吸着イオン量が半数を占めることがわかった。脱塩時の処理においては腐食生成物の化合状態のみならず吸着イオンの存在を考慮する必要がある。脱塩方法によって陰イオンの脱塩機構が異なり、陰イオンの遺物中の存在状態（配位子か塩か）の調査は適切な脱塩処理方法を選択する上で重要である。

NaOH水溶液法の処理ではリン酸イオンが多量に抽出され、かつ脱塩処理回数が増してもその値は減少しなかった。AC法ではリン酸イオンは検出限界以下であった。リン酸イオンは OH^- とのイオン交換により脱塩されたと考えられる。脱塩に供した試料にはリン化鉄組織（ステタイト）が観察されており、NaOH溶液により内部の燐化鉄が溶解した可能性も考えられる。開陽丸遺跡では鉄製遺物に対しNaOH水溶液法を適用している。処理された鉄製遺物のほとんどは良好な状態で保存・保管されている。しかし、いくつかの遺物では処理後も遺物の腐

Table 3 各標準鉄系腐食生成物からNaOH水溶液法、AC法で抽出された Cl^- と SO_4^{2-} の比較

	α -FeOOH	β -FeOOH	γ -FeOOH	Fe_2O_3	Fe_3O_4
NaOH	Cl^-	—	588	—	3.7
	SO_4^{2-}	5421	74	977	242
AC	Cl^-	32	9711	9.5	12
	SO_4^{2-}	188	60	445	94
(Cl ⁻ 、 SO_4^{2-} : ppm)					

Table 4 NaOH水溶液法とAC法による脱塩により抽出されたイオンの比較

処理回数	NaOH			AC					
	Cl^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Cl^-	SO_4^{2-}	Fe	Na	Ca	Mg
1	855	903	509	4868	989	1.384	1.176	31	11
2	304	480	135	1028	1167	708	443	20	9
3	—	—	—	156	287	188	100	8	2
4	188	486	112	87	269	255	41	4	1
5	50	791	119	75	110				
6	80	1.067	201	32	124				
Total of 1~4	1.347	1.869	756	6.139	2.712	2.535	1.761	63	23
									(ppm)

食が進行し、崩壊するものが確認されている。NaOH水溶液法による影響が少なからずあるとものと考えることができる。鉄製遺物の保存にあたっては金属組織を事前に同定する必要性が浮き彫りとなった。

4. まとめ

【腐食促進テスト】

- ①軟鋼では斑点状に孔食が起き、鋳鉄では全面に均質に腐食が起きやすいことがわかった。
- ②塩化物イオンが存在する腐食部分にはバルーン状の赤黒色をした腐食生成物が形成されることがわかった。そのバルーンの大きさは塩化物イオン濃度に比例することが示唆された。
- ③硫酸イオンによる腐食は溶液を滴下した領域に腐食生成物が均質に生成していることがわかった。

【現行の保存処理の検討】

- ①脱塩処理方法（NaOH水溶液法とAC法）により、効果的に抽出される陰イオンの種類が異なることがわかった。NaOH水溶液法では硫酸イオンが、AC法では塩化物イオンが効果的に抽出された。これは脱塩機構の相違に起因すると考えられ、硫酸イオンはイオン交換により、塩化物イオンは塩の溶解により抽出されることがわかった。
- ② β -FeOOHはAC法によりその構造が変化し、処理後の化合物に Fe_3O_4 が認められた。 Fe_3O_4 は保護層を形成するため、 β -FeOOHを持つ遺物にはAC法による脱塩が適している。
- ③NaOH水溶液法はステタイト (Fe_3P) 組織を溶解する可能性があることがわかり、処理前に遺物の金属組織を同定する必要がある。

謝辞

本研究の遂行には奈良国立文化財研究所主任研究官 村上隆先生、岡山大学工学部 高田潤教授、同大学 中西真先生、奈良国立文化財研究所埋蔵文化財センター長 澤田正昭先生、同研究所遺物処理研究室長 肥塚隆保先生、江差町教育委員会から終始懇切なるご指導とご協力をいただきました。ここに記して心より感謝いたします。

参考文献

- 1) 沢田正昭、“金属製遺物の保存処理”、「文化財保存科学ノート」、近未来社、p.112 (1997)。
- 2) F. Zucchi, G. Morigi and V. Bertolasi, “Beta iron oxide hydroxide formation in localized active corrosion of iron artifacts”, Corrosion and Metal Artifacts, p.103-104 (1977)。
- 3) N. A. North, “Corrosion products on marine iron”, Studies in Conservation, 27, p.75-83 (1982)。
- 4) S. Turgoose, “Post-excavation changes in iron antiquities”, Studies in Conservation, 27, p.97-101 (1982)。
- 5) T. Ishikawa and E. Inouye, “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 (1975)。
- 6) R. T. Foley, “Role of the chloride in iron corrosion”, Corrosion-NACE, 26, p.58-70 (1970)。
- 7) 伊藤伍郎、“孔食とすき間腐食”、改訂腐食科学と防食技術、コロナ社、p.162-186 (1994)。
- 8) 沢田正昭、“金属製遺物の保存処理”、文化財保存科学ノート、近未来社、p.129 (1997)。
- 9) E. J. Post and V. F. Buchwald, “Crystal structure refinement of akaganeite”, American Mineralogist, 76, p.272-277 (1991)。
- 10) M. Kiyama and T. Takada, “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 (1980)。
- 11) M. Kiyama and T. Takada, “The thermal decomposition intermediate product of β -FeO (OH)”, Proceedings of the International Conference, Japan, p.247-249 (1980)。
- 12) 石川達雄、“鉄酸化物の生成と構造”、材料と環境、46, p.411-417 (1997)。
- 13) 金子克美、“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 (1992)。
- 14) 松井敏也、村上隆、高田潤、“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⁻, SO₄²⁻)との関係”、考古学と自然科学、37, p.25-36 (1999)。
- 15) 長野博夫、山下正人、鈴木重夫、“耐候性鋼および鉄文化財における耐食性とさびの構造”、材料、44, 506, p.1314-1319 (1995)。
- 16) S. Turgoose, “The corrosion of archaeological iron during burial and treatment” Studies in Conservation, 30, p.13-18 (1985)。
- 17) M. R. Gilberg and N. J. Seely, “The alkaline sodium sulphite reduction process for archaeological iron” Studies in Conservation, 27, p.180-184 (1982)。
- 18) 秋山隆保、“出土鉄器脱塩処理法の研究” 文化財論叢、奈良国立文化財研究所、p.1233-1245 (1983)。
- 19) 今津節生、肥塚隆保、“高温高压脱酸素水による金属遺物の脱塩と安定化” 第11回大会研究発表要旨集、日本文化財科学会、p. 27-28 (1994)。

- 20) D. A. Scott and N. J. Seeley, "The washing of fragile iron artifacts"
Studies in Conservation, 32, p.73-76 (1987)。
- 21) 青木繁夫、平尾良光、門倉武生、大竹和、“新設脱塩装置について”保存科学、29、p.69-85 (1990)。
- 22) L. Barkman, "Conservation of rusty iron objects by Hydrogen reduction" Corrosion and Metal Artifacts, National Bureau of Standards Special Publication, p.155-166 (1977)。
- 23) 肥塚隆保、“海外における防錆（防食）処理”保存科学研究集会予稿集、p.14-18 (1996)。



Fig.1 高温高压脱酸素水（AC）による脱塩装置



Fig.2 NaOH水溶液法とAC法の脱塩効果の比較・検討に用いた試料。開陽丸遺跡出土の砲弾破片（SM）、19世紀

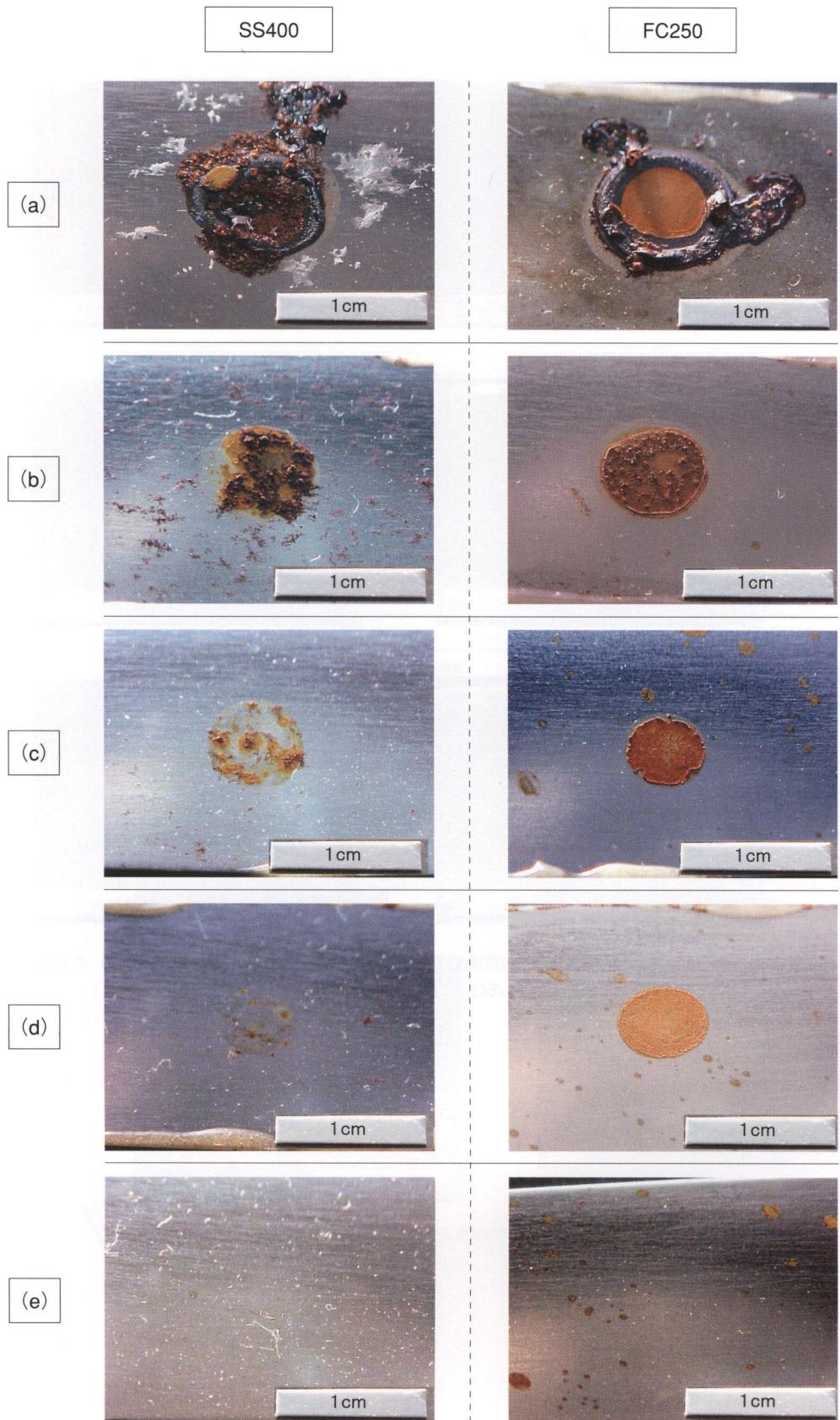


Fig.3(A) 溶液を滴下後、60日間25°C 85%RH雰囲気で曝露した軟鋼（SS400）と鋳鉄（FC250）の表面。
 (a) 3 %NaCl、(b) 300ppmNaCl、(c) 3 ppmNaCl、(d) 蒸留水、(e) 大気

SS400

FC250

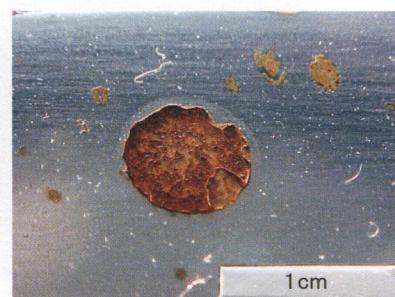
(a)



FC250



(b)



(c)



Fig.3(B) 液滴を滴下後、60日間25℃ 85%RH霧囲気で曝露した軟鋼（SS400）と鋳鉄（FC250）の表面。
(a) 3 % Na_2SO_4 、(b) 300ppm Na_2SO_4 、(c) 3 ppm Na_2SO_4

SS400

FC250

(a)-1



(a)-2



(b)-1



(b)-2



Fig.4 溶液に2時間浸せきした後、60日間25°C 85%RH霧囲気で曝露した鉄板表面。

(a) 3 %NaCl、(b) 3 %Na₂SO₄

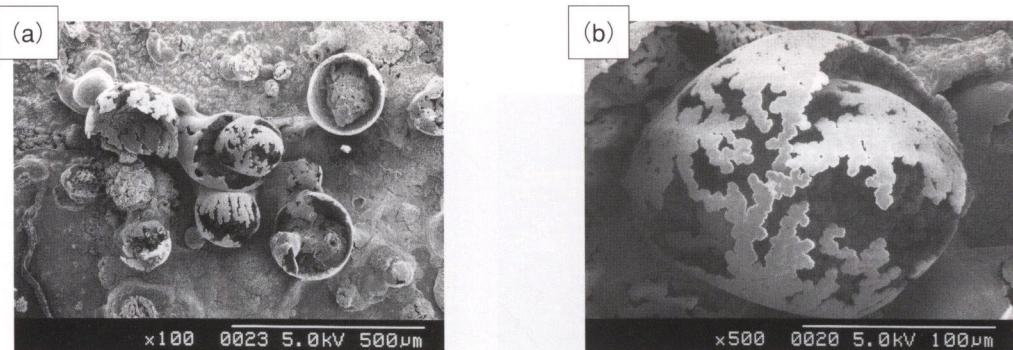


Fig.5 3 % NaCl 溶液に浸せきしたSS400の表面に形成されたバルーン状の腐食生成物のSEM画像。

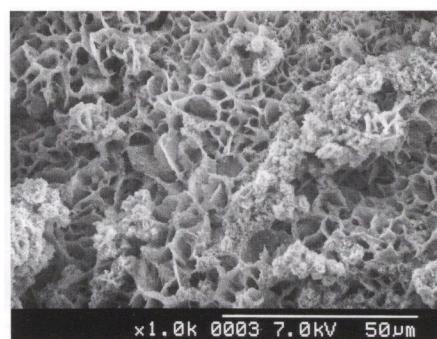


Fig.6 3 % Na₂SO₄溶液に浸せきしたSS400の表面に生成した腐食生成物のSEM画像。

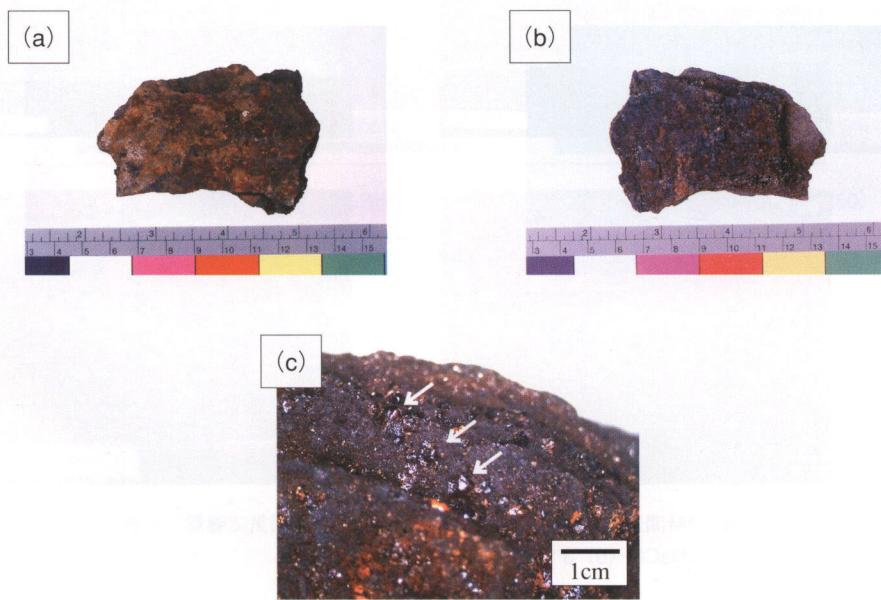


Fig.7 砲弾破片 (SM)。(a) 外表面SM-1、(b) 裏側の剥離面SM-3、(c) 中間層SM-2に観察された濃赤色のバルーン状の腐食生成物（矢印部分）。

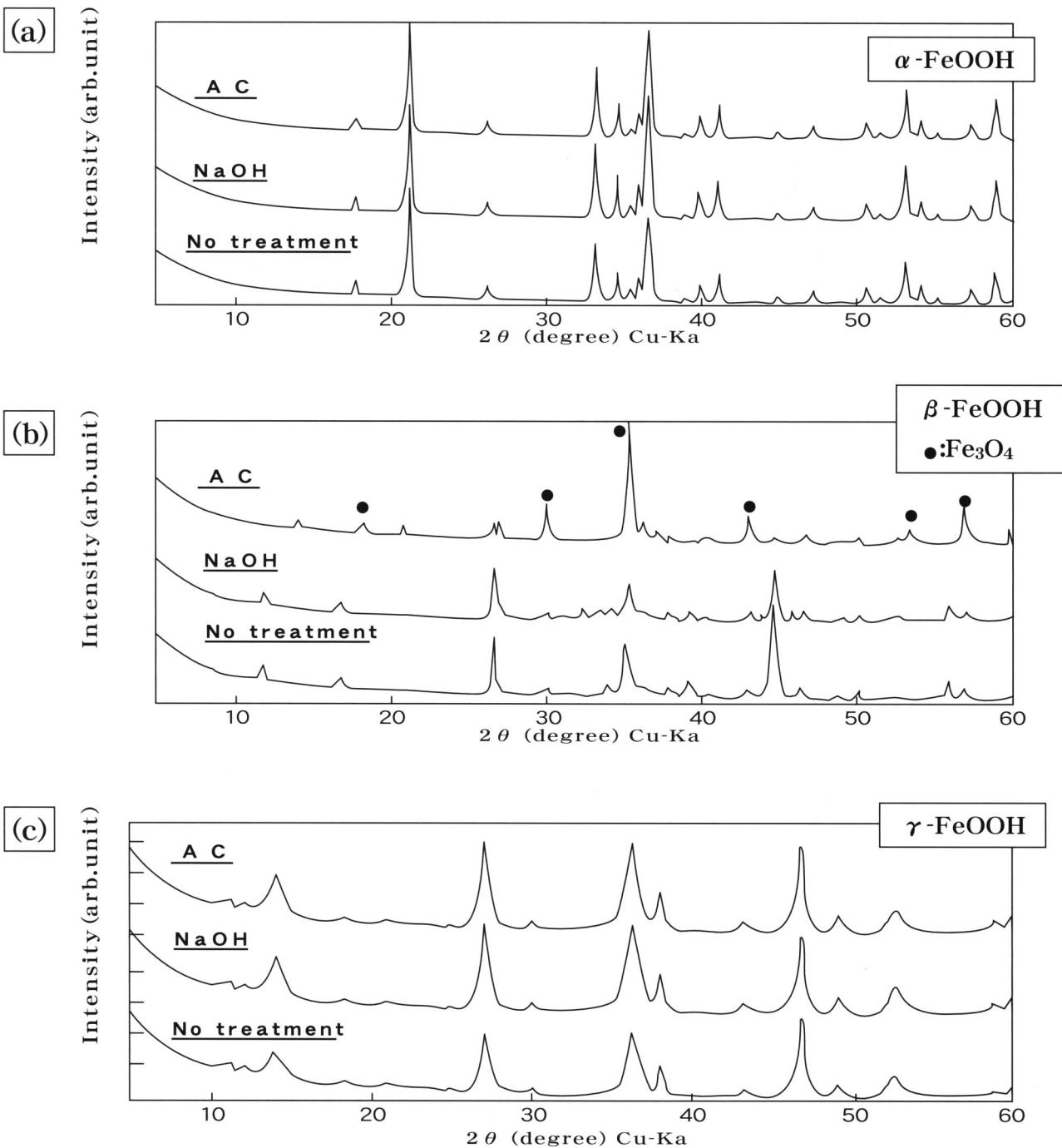


Fig.8 (a)、(b)、(C) 脱塩処理（AC法、NaOH水溶液法）による標準腐食生成物の構造変化。

(a) α -FeOOH、(b) β -FeOOH、(C) γ -FeOOH

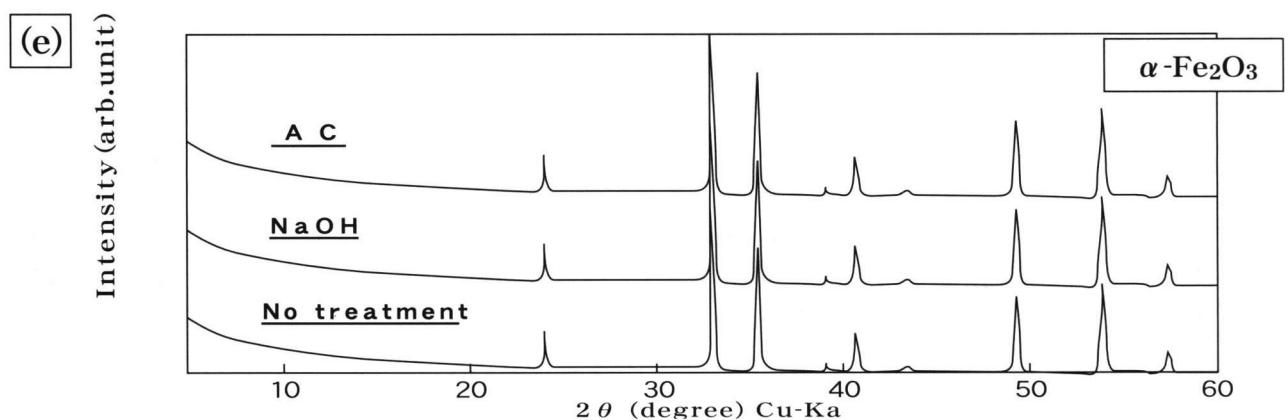
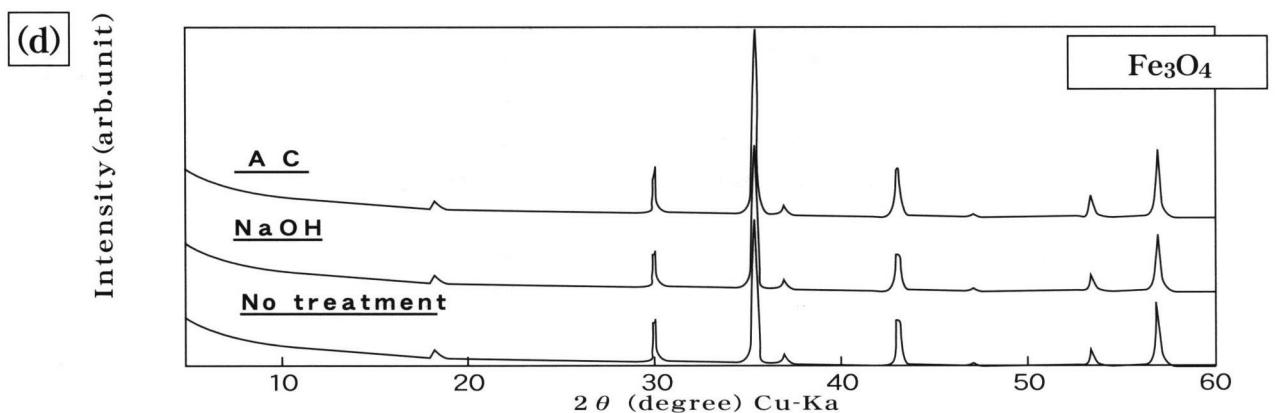


Fig.8 (d)、(e) 脱塩処理 (AC法、NaOH水溶液法) による標準腐食生成物の構造変化。
(d) Fe_3O_4 、(e) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

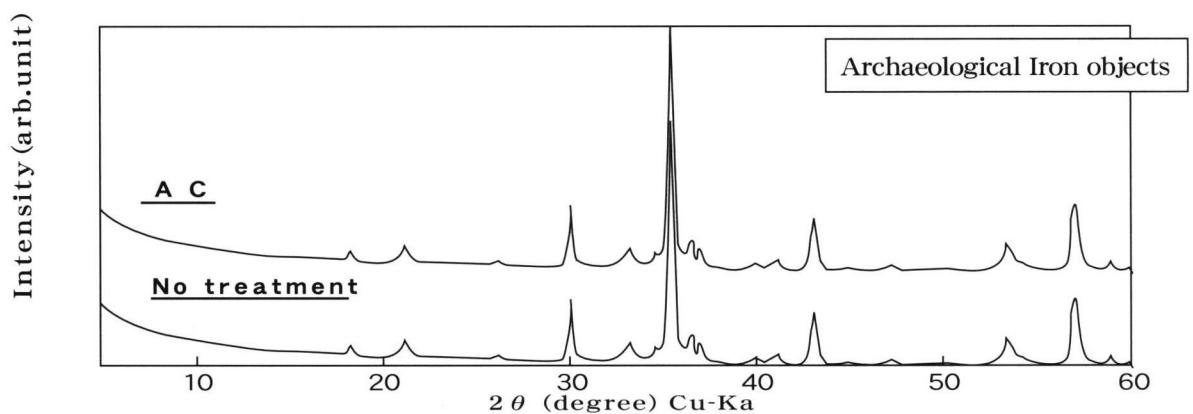


Fig.9 出土鉄製品から採取した腐食生成物のAC法による構造変化。

