

防錆腐剤を用いた古代金属器の保存研究

(鉄製品を中心として)

宮 沢 健 二

は じ め に

古代金属製遺物の保存方法として、従来から金属製遺物の表面に発生、付着したサビや泥を、物理的方法で落し、脱塩処理を行い、金属製遺物中に含まれる水分を乾燥機などを用いて強制的に乾燥させ、次いで、合成樹脂を減圧含浸させて遺物表面にその塗膜を形成させ、遺物と外界を遮断し、腐食抑制を計ってきた（銅製遺物は処理が異なる）。

前記の保存処理を行った金属製品も、保管や保存展示環境によって保存性が異なり、更に、個々金属性遺物の処理前の埋蔵環境や腐食の進行状態により、保存処理後の保存性が異なっているのが現状である。また、相対湿度60%を越える夏期間は、遺物の保管環境（相対湿度が60%以下の保存管理が望ましい）については、特に注意をしなければならない。処理後の遺物の保管・展示環境（相対湿度が60%を越える）によっては、遺物表面にサビ汁の発生などが見られる。

そこで、今回試験的に各種金属防錆腐剤を用いて、金属製遺物への保存効果を試みた。近年、家庭用・工業用の金属製品に対する防錆腐剤の研究開発が進み、我々の生活にも身近なものとなっており、自動車のラジエター液の防錆添加剤や家庭用ペイントにも添加されている。従来の保存処理方法によるものと比較して、保管・展示環境に対して耐防錆防腐抑制効果があり、更に保管施設の充分整備されていない建造物内での保管・展示に対しても耐えうるものと期待される。

防錆腐試験1 ——脱塩処理時に於ける防錆腐剤の有効性——

脱塩処理時に於いて、金属製遺物に対する防錆腐抑制剤として用いる際に留意しなければならないことは、用いる脱塩溶液に対して可溶性であり、脱塩剤として使用する薬品 LiOH（水酸化リチウム）などとの相応性が考えられる。また、遺物に対して悪影響を及ぼす防錆防腐剤の安易な使用は禁物である。

今回の試験に用いた防錆腐抑制剤として、サンアボット社製・カーレン #5005を使用した。更に、試験方法としては JIS - K 5621・一般サビ止めペイント、JIS - Z 0236・サビ止め油一般試験、JIS - Z 2912・サビ発生度測定を、参考に行った。試験片は身近なものとして針金(1mmφ)を用いた。

試験溶液は以下の調製を行った。

0.1(N)規定の塩化ナトリウム溶液100mlとカーレン#5005・1%100mlの混合液、Aを調整、0.1(N)規定の塩化ナトリウム溶液200mlのB液を調整する。このA・B両液に、あらかじめエチング・イオン水洗浄、アルコール洗浄、乾燥済みの試験片を用いて浸漬テストを行った。

48時間浸漬観察後、更に試験片を乾燥容器へ移し、通気腐食試験を行った。

防錆腐試験 2 ——防錆腐剤添加による金属製遺物の合成樹脂塗膜試験——

試験に於いて、従来から広く用いられている合成樹脂 (U.S.A. Rohm & Haas Company Acryloid B 44、15% キシレン溶液)、アクリル系樹脂に対して防錆腐剤を添加した場合 (実用濃度)、果して、樹脂本来の特性である塗膜形成能力・硬化時間・接着性・柔軟性などに悪影響を及ぼすのではないかと考えられた。

まず多くの有機溶剤に対して、可溶かつ分散性の高い防錆腐剤を用いなければならない。本試験で用いた防錆腐剤として、前試験と同じくサンアボット社製・カーレン#906と三洋化製社製・イオネット S 80の混合剤を、Acryloid B 44、15% キシレン溶液に添加し、試験を行った。

試験片は防錆腐試験 1 と同様に行い、0.1(N)規定の塩化ナトリウム溶液に48時間浸漬させ、試験片に錆を発生させ、乾燥後個々の試験片に、Acryloid B 44、15% キシレン溶液と、これに防錆腐剤を添加したものを減圧含浸 (25mm Hg) させた。一昼夜放置後取り出し、自然乾燥後、耐防錆腐抑制試験を行った。

ま と め

脱塩処理時に於ける防錆腐剤の有効成について

今回の試験 (防錆腐試験 1) 結果から防錆腐剤としての抑制効果は、充分な抑制能力を持つものであった。

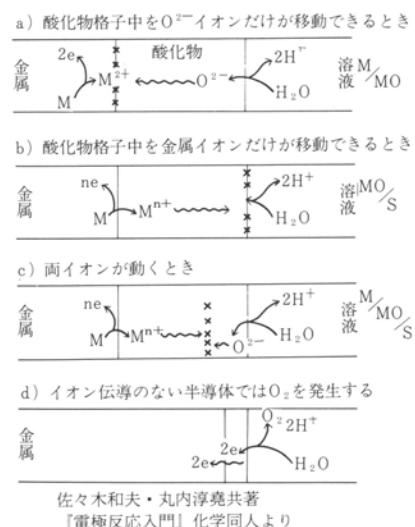
(写真A・B・C参照)

これを古代金属製遺物の脱塩処理過程で、いかに効果的に使用するかが、今後の研究課題の一つである。また、脱塩試薬 LiOH (水酸化リチウム) 等との相応性や、その他の問題も多く存在している。

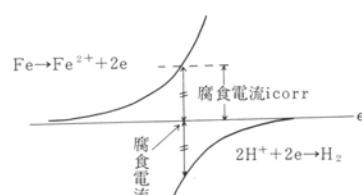
脱塩処理で、脱気が十分でない脱塩溶液などを用いると、M/MO型・MO/S型・M/MO/S型反応などの (図 1 参照) 酸化物形成反応が起こり、脱塩溶液中の溶存酸素による等量的な、アノード反応・カソード反応が起こる。

図 2 は鉄の腐食反応、 $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e$ ・アノード反応、 $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$ ・カソード反応の腐食電位と腐食電流の関係を示すものである。単的に概説すれば、この腐食電位と腐食電流の関係が、限りなく理想に近づければ、鉄の腐食は起らざる、この様な混成電位領域での脱塩処理が望まれる。

実際の鉄及び金属組織表面は、金属結合特有の不均一



二つの酸化還元対の共存溶液

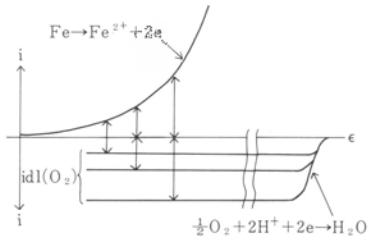


酸性での鉄の腐食

佐々木和夫・丸内淳堯共著

『電極反応入門』化学同人より

(ヘテロ)な状態にあり、脱塩溶液も微量の溶存酸素を含み、脱塩処理時の際の腐食促進の大きな要因となる。



酸素濃度が高く、その限界拡散電流が増せば腐食速度も増す。

酸素による鉄の腐食
佐々木和夫・丸内淳堯共著
『電極反応入門』化学同人より

図3は、溶液中に存在する溶存酸素と鉄の腐食についての関係を示したものである。脱塩処理中に、脱塩溶液中の溶存酸素などに起因する表面酸化腐食反応として、このような反応が、逐時的かつ等量的に起こるものと考えられる。

今回の試験で用いた防錆腐剤添加溶液のPHは、室温で約5.8~6.4の範囲であった。0.1(N)規定の塩化ナトリウム溶液のPHは、約5.4~5.6の範囲を示した。防錆

腐剤添加による溶液のPH変化は、若干中性よりに傾き、カソード抑制能の高い防錆腐剤であると推察できる。

サンアボット社製・カーレン#5006も併せて試験を行ってみたが、基本的に使用法が#5005と異なり、脱塩溶液中に添加した場合、逆に腐食を促進させてしまう結果となった。

浸漬試験後の通気腐食試験において、防錆腐剤添加の試験片は、50°C・48時間経過後も腐食は見られず、72時間経過後、白い結晶（塩化ナトリウム）が試験片に折出していた。

以上の試験結果から、使用可能な腐食抑制能力があると思われる。市販のラジエター用防錆剤も併せて試験を行ったが、カーレン#5005程の腐食抑制能力は示さなかった。

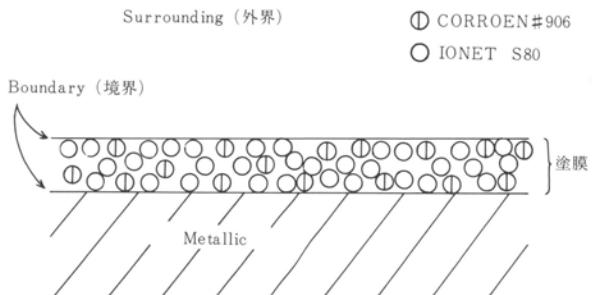
防錆腐剤添加による金属製遺物
の合成樹脂塗膜試験（写真4・5・
6参照）

防錆腐剤カーレン#906、2%、イ
オネットS-80 1%を添加した試験
片の方が、試験前と比較して腐食が
抑制され、無添加の試験片の方が
(50°C・48時間経過後)、更に進行していた。

この防錆腐剤添加の塗膜による防錆理論を単純に推察してみると、アノード抑制（防錆腐剤の抑制能）とカソード抑制（塗膜による外界との遮断効果）を併せ持つものと考えられる（図4参考）。

試験の当初懸念された塗膜形成能力について、無添加のAcryloid B44、15%キシレン溶液と比較して、室温でやや時間を要し、塗膜強度については、若干硬度が弱いようである。

ビヒクルの試験片に対する減圧時での含浸性や形成塗膜の柔軟性は、防錆腐剤添加のビヒクルの方が優れていると思われる。使用したカーレン#906・イオネットS80等の化学組成については不明であるが、各種有機溶剤に可溶なことなどから、推察して、およそ化学構造上、末端基に酸



素の活性基を持たない有機化学的構造（例として窒素・炭素・アロマティク・アミン）を持った化合物であると思われる。

おわりに

今回、防錆腐剤がいかに防錆腐抑制があり、いかに古代金属製品の保存に対して有効であるか、誠に簡易的な実験方法であるが試みた。今後、更に古代金属製品の保存に対して、防錆腐剤の利用や金属製遺物を含めた各種遺物の保管展示環境への適性など、保存、保管、展示といった総合的な科学的保存研究を行う必要があると考える。

註 室温での硬化時間に関して、無添加と添加したビヒクルを比較した場合、添加したビヒクルの方が硬化に若干時間を用す。要因として考えられることは、カーレン井906・イオネットS80の分子の一部が溶済の気化を阻害し、更にAcryloid B 44の分子間などにはいり込みカーレン井906・イオネットS80・Acryloid B 44・キシレンの四つの分子が、溶剤と溶媒による混合相溶性を持つものと思われる。

参考文献

- 門間改三郎著『鉄鋼材料学』実教出版
- 佐々木和夫・丸内淳堯共著『電極反応入門』化学同人
- 長谷川熊彦「わが国上古代の製鉄法にかんする自然科学的研究」考古学と自然科学 第2号 1969
- 潮見浩「製鉄遺跡、鉄器における自然科学的分野の問題点」考古学と自然科学 第5号 1972
- 井垣謙三・一色実「古代鉄器の分析」考古学と自然科学 第14号 1981
- 窪田藏郎著『鉄の考古学』雄山閣出版
- 樋口清治・岩崎友吉「東京国立博物館鉄灯籠の保存処理」保存科学 第7号 東京国立文化財研究所
- 江本義理「日光男体山出土鉄器および東京・国立博物館屋外鉄灯籠のさび分析並びに鉄器類の腐食についての考察」保存科学 第7号 東京国立文化財研究所
- 江本義理「日光男体山頂祭祀遺跡出土鉄器の保存処理」保存科学 第7号 東京国立文化財研究所
- 「法隆寺五重塔ならびに食堂の古代釦の冶金学的研究」古文代財之科学 第12号 古文化財科学研究会 1956
- 文部省科学研究費特定研究「古文化財」総括班「古文化財に関する自然科学研究文献目録(考古学)」1979
- 秋山隆保「出土鉄器の脱塩処理の研究」文化財論叢 奈良国立文化財研究所創立30周年記念論文集 1983
- JIS-K5621、「一般用サビ止めペイント試験」日本工業規格 日本工業標準調査会
- JIS-Z0236、「サビ止め油一般試験」日本工業規格 日本工業標準調査会
- JIS-Z2912、「サビ発生度測定」日本工業規格 日本工業標準調査会

THE STUDIES IN CONSERVATION OF CORROSION INHIBITER MAKE USE OF IRON ANTIQUITIES.

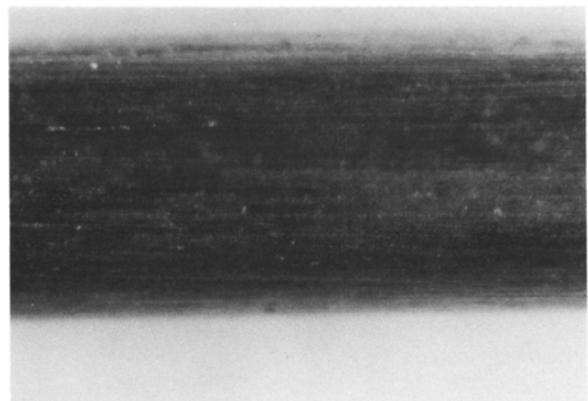
The Caluter Property of Gunma Prefecture
Institution Conservation Technical Laboratory.
Kenji Miyazawa.

The studies in conservation of corrosion resistance of corrosion inhibitor solution and rust preventing synthetic resin make use of conservation Iron antiquities.

However, it was remarkably improved by that treatment and conservation with corrosion inhibitor, Desaluting solution (SAN-ABBOT Co. Kyoto. Japan, CORROEN #5005.1% Solution). and rust Preventing synthetic resin (SAN-ABBOT Co Kyoto Japan CORROEN #906.2% solution and U. S. A Rohm & Haas Company synthetic resin ACRYLOID B44.15% Xylen Mixter Solution) ,

Solut dipping and saturate testes reveled that the corrosion resistance generally decreased by Iron Antiquities.

浸漬試験前、試験片

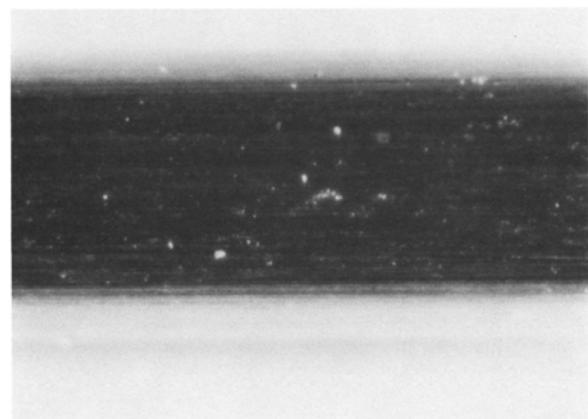


27×

写真 1

右の写真 2 は、0.1N の塩化ナトリウム溶液中にカーレン#5005、1 % を添加し、50°C 恒温で48時間経過後その27倍顕微鏡写真、写真 1 と比較してほとんどサビの発生が認められない。

その後通気腐食試験を行った50°C 恒温、48時間経過のものにもサビの発生は認められなかった。

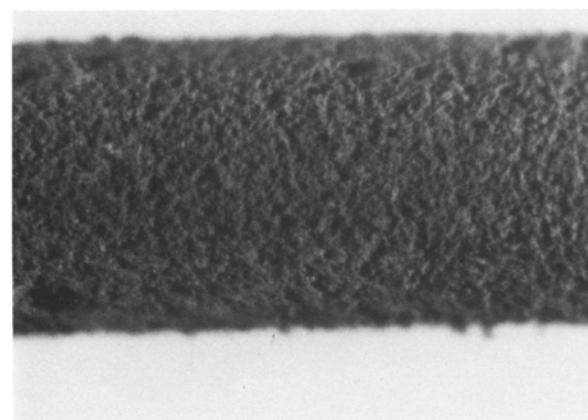


27×

写真 2

右の写真 3 は、0.1N の塩化ナトリウム溶液中で浸漬した試験片で写真 2 と同様に50°C 恒温で48時間経過後の27倍顕微鏡写真

上の防錆腐剤添加の写真 2 と比べ試験に多くのサビが発生している。



27×

写真 3

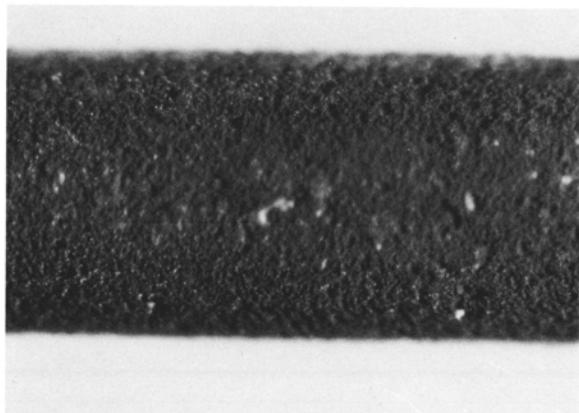


写真 4

27×

右の写真 4 は試験片にサビを発生させたのち乾燥させ acrytoid. B 44、15% 溶液中に防錆腐剤、カーレン#906、2% とイオネット S 80、1% 加えたものを含浸させたものを、50°C、48時間、0.1N の塩化ナトリウム液で浸漬テストを行ったもの（27倍顕微鏡写真）無防錆腐剤、無添加の試験片写真 5 と比較して、サビの進行は抑制されている。

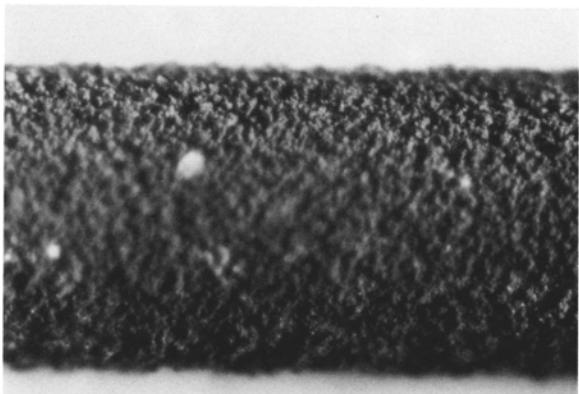


写真 5

27×

右の写真 5 は試験片にサビを発生させたのち、乾燥させ従来の、Acryloid B44、15% を含浸させたものを50°C、48時間、0.1N、の塩化ナトリウム液で浸漬テストを行ったもの（27倍顕微鏡写真）防錆腐剤添加の試験片（写 4）と比べサビによる腐食が進行している。

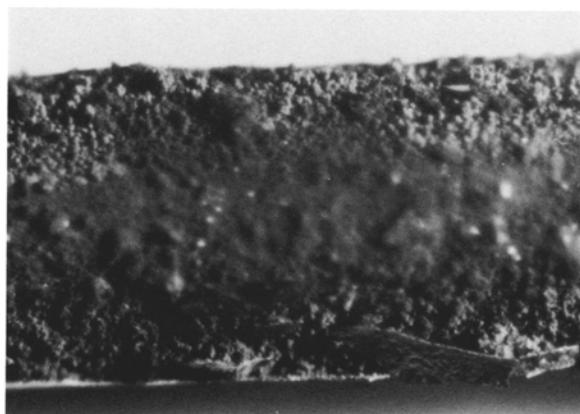
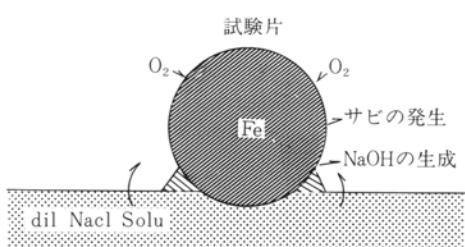


写真 6

27×



試験片と不織布の接地面に見られる酸素濃淡電池による水線腐食