

研 究 速 報

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の分析並び に鉄器類の腐食についての考察

江 本 義 理

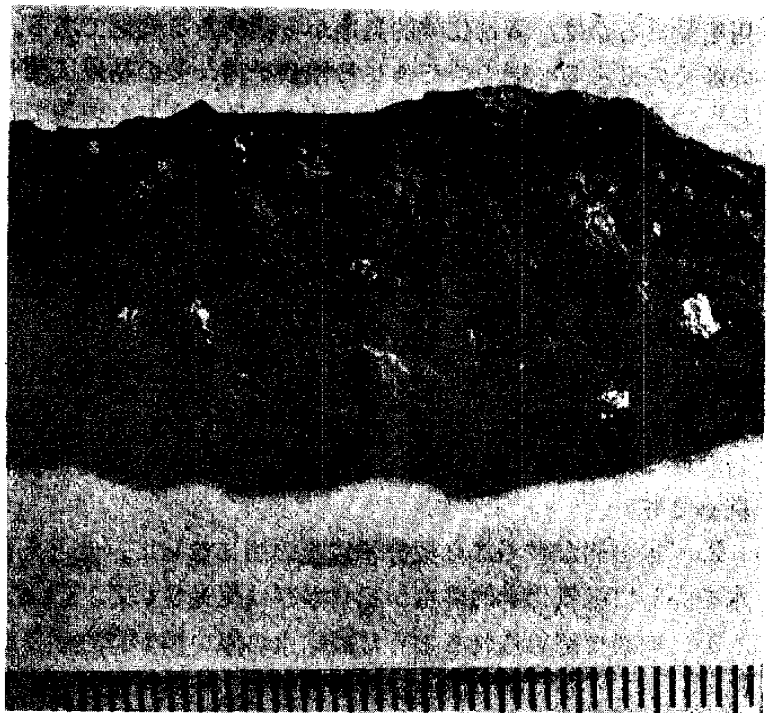
1. 鉄さびの分析結果

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保存処置以前に、それぞれの鉄錆の分析を行った。前者は考古学的出土物として収蔵庫内に保管されている多数の鉄器であり、後者は博物館の庭上に置かれ雨露にさらされている鉄灯籠である。それぞれの物件の形状、さびの状態の詳細については、本号掲載の当該物件の保存所置に関する研究報告を参照されたい。

日光男体山出土の鉄器類のさび (61頁参照)

遺物のさびの分析結果について述べる。

さびの破片の中から選び出した試料についてX線回折分析、赤外吸収スペクトル分析を行った。一般に云われているように α 、 γ -FeOOH と Fe_3O_4 が主体で、これらの混合物が多く、暗褐色の緻密なさびは Fe_3O_4 (Magnetite) で色調の異なるものはオキシ水酸化鉄 FeOOH が多かった。こぶ状のさびの内側に、赤褐色の板状の α -FeOOH (Goethite) が認められた。また黄褐色の粉状のさびは褐鉄鉱 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ (Limonite) であった。特徴的なものは、かさぶたのようにふくれ、その中に白い粉や、淡黄色の粉がたまっている状態のものがあり、この白い粉は硫酸第一鉄四水塩 $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ で、やがて空気中で酸化されて淡黄色に変わって行く。(写真)



日光男体山出土 刀子 (部分)

白い点々は、小さくふくらんだかさぶた様のさびのかたまりがとれた下であり、硫酸第一鉄四水塩の白色結晶 (粉) である。

これらの試料は、男体山山頂の岩陰や砂に埋もれていたもので、火山であるから硫化物や硫酸塩が存在し、これらと鉄器が作用して硫化鉄や硫酸鉄となり、硫化鉄はさらに水分と共に酸化され硫酸塩に変質したものと考えられる。また、遺物は砂に埋もれ、余り深くない場所にあれば、空気や水分も十分であり、銅器類も重なって埋蔵されていたので、異種金属の接触により電気化学的に鉄器は特に腐食される状態にあり、出土時にはかなり腐食が進行しており、さらに保管中に急速に腐食、変質が進み、破損が甚しいことは埋蔵環境から推定できる。

東京国立博物館蔵鉄灯籠のさび (69頁参照)

火袋の腐食が著しく、それらのさびの小片は $\alpha, \gamma\text{-FeOOH}$ と Fe_3O_4 との混合物であり、表面、内側各所の赤褐色—暗褐色の色調をもつ、手で触れるとサラサラと脱落する細かなさびは α および $\gamma\text{-FeOOH}$ の混合物で、その量比が変化していた。単独で検出された場合は下記の如きものであった。

棹の南面	緑青色のさび	$\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethite)
台座内面	黒褐色のさび	$\alpha\text{-FeOOH}$ (//)
	赤褐色のさび	$\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidocrocite)

2. 鉄器類の腐食についての考察

出土考古資料のうち直刀、鎧、鏃、刀子などの鉄器類が土中の埋蔵環境でどのような変質作用を受けるかは、考古化学的見地から興味ある問題である。先年栃木県大平町七廻鏡塚の発掘の際そのほんの一端をのぞき見る機会を得、その結果に関して、ミュージアム誌に概略を記し¹⁾、土中深く粘土で蔽われた木棺中の閉ざされた環境で化学的には還元状態の条件下で磷酸第一鉄、炭酸鉄や酸化鉄が生成されたことなどを述べた。

大気腐食

腐食を大気腐食と地中腐食とに分け、まづ大気腐食について述べる、大気中の鉄の表面の湿り具合によって大気腐食を分類することができる。すなわち表面にある水の層の厚さによって腐食の進行が異なる²⁾。

1. 乾いた状態では水の分子は金属の表面に1分子程度の厚さの層しか吸着していない。相対湿度 30% 以下に保てばこの状態であり、この酸化は空気中の酸素との化学反応で常温では極めて遅い。

2. 水の層が多くなり数分子以上の層になって、たとえ目に見えない程度の薄い液膜でも、水を介して電気化学的腐食が起りさびは促進される。(しめり大気腐食)

3. 肉眼で認められるような凝結水の厚い膜が存在する場合、水の層を通して酸素が作用しにくいかどうかにより腐食速度がきまり、一般に進行は幾分鈍くなる。(ぬれ大気腐食)

しめり大気腐食

相対湿度 100% 以下でも金属の表面上の水の凝結が起る。その一つは毛管凝結で、金属表面に付着したゴミ、降灰などの下のすき間、表面酸化物、腐食生成物の孔や割れ目などに毛管凝結が起る。毛管現象で水が表面張力によって吸い込まれることだけではなく、すき間の内部で

は飽和蒸気圧が低いので外気が 100%の湿度にならなくても水は液体として存在する。また腐食で最も大きな役割を果すのは金属表面にある塩類による吸湿である。飽和溶液の水蒸気圧が低いものでは、大気の相対湿度が下っても水溶液として存在する。

大気汚染因子の降下煤塵や亜硫酸ガスなどの酸性ガス、海塩粒子などの塩類は腐食を促進させる³⁾。0.01% SO₂ を含む空気中では清浄な鉄表面は 70% RH で、3% NaCl 溶液であらかじめ腐食させた面は 55% RH で腐食速度が急速に増加する。

さびの構造

さびの第一段階は水酸化第一鉄 Fe(OH)₂ がコロイド状沈澱として生成され、次いで第二段階においては供給される酸素によって酸化される。生成される酸化物は酸化第二鉄、Fe₂O₃ (Hematite)、オキシ水酸化鉄 FeOOH、四酸化鉄 Fe₃O₄ (Magnetite) などである。

オキシ水酸化鉄の生成過程において、共存する陰イオンにより微妙な差があることが知られている。亜硫酸ガスなどに起因する硫酸イオンの存在下では α または γ-FeOOH であり、塩素イオンの存在下では β-FeOOH という、それぞれ構造の違う酸化物が出来ることが知られている⁴⁾。したがって逆にこれらのオキシ水酸化鉄の型を知れば、その鉄の置かれた環境を推定することが出来る。

これらのさび層はその組成によって密着性のよい緻密なさび層となり金属表面を保護することもあるが、ひび割れの多い緻密でないものであれば水分やガスが侵入し、さびは進行して密着性の悪いさびとなり脱落する。さび層は一般に良く密着した内層とゆるく附着し容易に除去できる外層とからなっている。

地中腐食

地中における鉄の腐食は土壌の種類、水分と土壌の結合性、酸素および腐食生成物の拡散や移動の難易、土壌組織の不均一性とその微視的多孔度に依存している。たとえば粘土質の土だけに埋まっている場合は、そのアルカリ性と空気や水を通さないため、砂質より腐食が少ない、しかし腐植土のように植物の腐敗したものなどの多くの有機物などを含む湿った土ではポリフェノール、腐植酸その他の有機酸を含むため、鉄はそれらのキレート能によって溶かされ、二価の鉄の割合と簡単な塩類から複雑な錯化合物となって存在すると考えられている⁵⁾。しかし酸素や酸化剤が供給されるとそれらは三価に酸化され、析出する。たとえばポリフェノールによって生じた鉄(Ⅲ)フェノール錯塩は暗青色、不溶で鉄の表面に析出した場合、保護膜として作用する。

一方有機物のほかに鉄バクテリアや種々の微生物の作用⁶⁾ によって還元溶解した複雑な組成の二価の鉄は、いろいろな酸化の様式で三価の加水酸化鉄の形に変わり析出する場合もある。前述の複雑な錯化合物も微生物学的酸化還元作用を経て、場合によっては繰返しそれらの作用を受けて、より簡単な化合物や最終的に三価の加水酸化鉄 (Fe₂O₃·nH₂O) になると考えられる。

また地中の嫌気性の条件下では硫酸塩還元菌の働きにより、硫化水素が発生し、鉄はこれと反応して硫化鉄となる。硫化鉄は鉄に対して陰極となり、局部電池を形成し、電気化学的に腐食が進行して行き、鉄は孔食や種々な形の腐食を受ける。鑄鉄管のさびこぶ内で硫酸還元を受けた場合激しい石墨化が起ることも知られているので鑄鉄製品の腐食にもこの様な現象が起っている可能性がある。また硫酸塩還元菌はせきかく分極作用を起して腐食を妨げている水素の薄膜を硫酸塩を無機的に酸化して水素を奪いその膜を破り復極を起させて電気化学的腐食を進行させる。同様な現象は好気的な水素酸化バクテリアによる復極現象に於ても認められ鉄の腐

食を促進している。

このように地中の腐食は化学的、微生物的さらに電気化学的酸化還元作用がそれぞれ相互に併行して、また繰返されて進行し、長年月の間に腐食生成物は老化し、非常にかん固なさびとなっていると考えられる。以上は地下水位が上下したり、酸素の拡散、浸透が行われる状態下の現象であるが、地下深く最初に述べた粘土質の土壤で蔽われたような閉された状態では還元状態に保たれ特に遺体などの分解により生じた磷酸イオンと結合した磷酸鉄や皮などの近くに埋もれたものはタンニン酸鉄となって保護被膜が形成され保存の良好な状態で出土する場合もある。

さて、このように長い間地下に埋もれ、腐食された鉄器類が発掘時に取上げられた瞬間から、今迄とは非常に異った環境に置かれる。すなわち十分な酸素、光、ある時は水分によって、それまでの地下の環境によって平衡を保って一応安定していた腐食生成物は、環境の急変にあい急速な変化をはじめめる。すなわち有機化合物の分解や大気腐食のところで述べた腐食が進行して行き、多く塩類などを含むことが多いので腐食の進行は速く、一方今迄無定形であったものが結晶したり、結晶の脱水、分解などにより、体積の変化が起り、ひび割れが生成し、さびの塊りは表面より脱落してしまい。気がついた時にはバラバラになってしまうことになる。

鉄器類の腐食機構、過程はまだ不明な点が多く以上極く概説的に述べたが、現在種々のさびを収集しその成分、組成の分析を行なっておりさらに埋蔵環境、保存環境に関する電気化学的実験、金相学的検討などの基礎的解明が必要で、今後の研究に俟つことが多い。

文 献

- 1) 江本義理：ミュージアム No 225 (1969)
- 2) N. D. Tomashov: "Theory of Corrosion and Protection of Metals" Mc Millan Co. 久松敬弘：防蝕技術 17 28 (1968)
- 3) W. H. J. Vernon: Trans Faraday Soc 27 255 (1931)
- 4) 青山芳夫：鉄道技研報告 No. 393 1 (1962)
- 5, 6) 川口桂三郎ほか：土壤学，朝倉書店，ほか。