

交流インピーダンス法を用いた埋蔵環境下における金属製遺物の腐食速度に関する研究

1 はじめに

既往の発掘調査によって多数の青銅製遺物が出土した福岡県宗像市の田熊石畑遺跡では、未だ青銅製遺物が埋蔵されていると推定されている。当面の間、仮に遺物が存在した場合、これらを現地埋蔵環境下で保存せざるを得ない。したがってその保存の観点から現地での腐食を把握する必要がある。既報では現地の気象および土中の水分量、温度、酸素濃度について報告した¹⁾。本報では埋蔵環境下で進行する遺物の腐食の現状を把握するため、湿潤土の乾燥過程における炭素鋼および銅の腐食速度を交流インピーダンス測定によってモニタリングする室内実験をおこない、土中の温度、水分状態が腐食速度におよぼす影響を検討した。

2 実験方法

室内実験の模式図を図1に示す。実験では1,000 μ S/cmに調製した塩化ナトリウム溶液とDLクレーを一定の割合で混合した湿潤土をアクリル製カラムに充填した。カラムの下端部には、炭素鋼 (SS400)、タフピッチ銅 (C1100) を切り出して作成した2電極セルをエポキシ樹脂にて封入した同径のカラムを設置した。なお、電極には2電極の同心円状のものをを用い²⁾、電極表面は湿式研磨にて#2000まで仕上げた。それぞれの電極を周波数応答解析装置 (FRA) 付属のポテンシostatに接続し、インピーダンス測定を実施した。測定では10kHzおよび10mHzのインピーダンスを連続で測定し、それぞれのインピーダンスを溶液抵抗、溶液抵抗+分極抵抗とみなし、

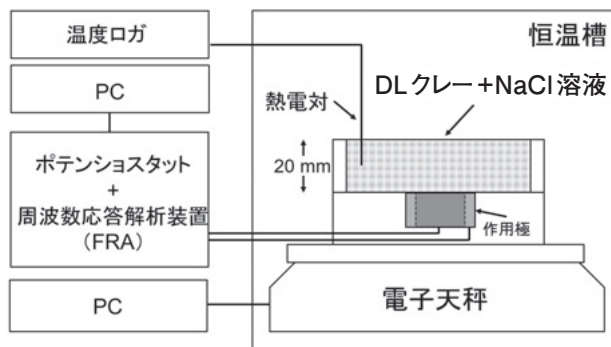


図64 実験の模式図

その差より分極抵抗を算出した。また、試験中は電子天秤を用いて湿潤土の乾燥にともなう重量減少を測定し、含水率の変化も同時に算出した。なお、試験環境は10 $^{\circ}$ C、20 $^{\circ}$ C、30 $^{\circ}$ Cの恒温状態とした。

3 結果と考察

炭素鋼および銅の分極抵抗の変化 炭素鋼、銅で得られた分極抵抗の逆数の変化を図2、3に示す。腐食速度 (i_{corr}) と分極抵抗 (R_p) は次式によって関係づけられる³⁾。

$$i_{corr} = k/R_p \quad (1)$$

なお、 k は腐食の酸化還元反応によって定められる定数であり、式(1)より分極抵抗の連続測定により腐食速度のモニタリングが可能であることが示される。図2、3より10、20、30 $^{\circ}$ Cの試験環境において、炭素鋼、銅ともに乾燥過程における $1/R_p$ の変化は概ね同様の傾向を示し、水分飽和した初期の段階では腐食速度は緩やかに低下した後、含水率が低下する過程で腐食速度は増加して極大値を示した。さらに乾燥が進み含水率が低下するにつれて腐食速度は徐々に減少した。湿潤土が飽和状態にある初期の段階では、溶存酸素 (DO: Dissolved Oxygen) は土中の間隙水の拡散によって支配される。したがって、その移動は極めて緩慢であるとともに、電極表面では腐食反応によって常にDOが消費されるため、実験開始から徐々に腐食速度は低下したと考えられる。次に湿潤土の乾燥が進み含水率が低下すると、土中に空隙が発生して気相酸素が空隙を介して電極近傍まで供給されるようになる。電極近傍に供給された気相酸素が水膜に溶解し、電極表面の水膜中のDO濃度が上昇するため腐食速度は上昇したと考えられる。さらに乾燥が進んだ場合、電極近傍での液膜厚さが薄くなることで、水膜中の Fe^{2+} 濃度が増加し、鉄の溶解であるアノード反応に腐食が律速されるようになり、腐食速度は低下したと考えられる。一方で、銅で得られた $1/R_p$ は炭素鋼に比べて約十分の一の値を示した。銅、銅合金および鉄の腐食速度の比例定数 (k) はそれぞれ、0.020V、0.034Vとされており⁴⁾、青銅製遺物の腐食速度は鉄製遺物に比べて約十分の一と考えられる。

腐食速度におよぼす温度の影響 腐食速度の温度依存性は炭素鋼において明確に認められ、腐食速度は10 $^{\circ}$ Cの試

験に比べて30℃では約2倍に増加した。銅では試験温度に関わらず常に低い腐食速度を示しているものの、土中の金属製遺物の腐食においては周辺の温度の上昇にともない腐食速度が上昇すると考えられる。

田熊石畑遺跡における青銅製遺物の腐食の検討 田熊石畑遺跡では厚さ数cmの表土に覆われた赤褐色を呈する土壌中に青銅製遺物は埋蔵されており、その埋蔵深度は地表から約30cmと推定されている。青銅製遺物が埋蔵された深度の土中の温度は2月上旬に約6℃を示し、8月上旬に約25℃まで上昇しており¹⁾、青銅製遺物の腐食速度は夏期に上昇する変化を示すと考えられる。また、水分化学ポテンシャルの測定から遺物包含層では年間を通じて概ね水分飽和した状態が維持されるものの、夏期の降雨が観測されない期間に、水分飽和した状態から含水率が短期間低下する挙動を示した¹⁾。不飽和状態の土中では気相酸素が速やかに移動することでDOが供給されるのに対して、水分飽和した土中ではDO自身の分子拡散が緩慢であるとともに微生物によって速やかにDOが消費されるため、DO濃度は減少するとされている⁵⁾。室内実験では土中が水分飽和した状態では腐食速度は減少するものの、含水率の低下にともなって腐食速度が上昇することが認められており、これは上述したDOの挙動に由来すると推測される。したがって、夏期に土中の含水率が低下した際に、気相酸素の供給が生じることで、青銅製遺物の腐食速度が上昇する可能性が示唆される。

4 まとめ

交流インピーダンス法を用いた室内実験から埋蔵環境下における金属製遺物の腐食を検討した。その結果、
 1) 腐食速度は土中が水分飽和した状態において停滞し、乾燥にともない含水率が低下することで急激に上昇し、さらに乾燥が進むにつれて低下することが認められた。また、
 2) 腐食速度は鉄製遺物に比べて青銅製遺物では顕著に低く、
 3) 周辺の温度の上昇にともない上昇することが示された。
 4) 田熊石畑遺跡では土中温度は夏期に比較的高いことから、夏期に金属製遺物の腐食速度が上昇し、
 5) 土中の高含水状態が間欠的に低下した際に、気相酸素の介入により腐食速度が上昇する可能性が示唆された。
 (柳田明進・脇谷草一郎・高妻洋成)

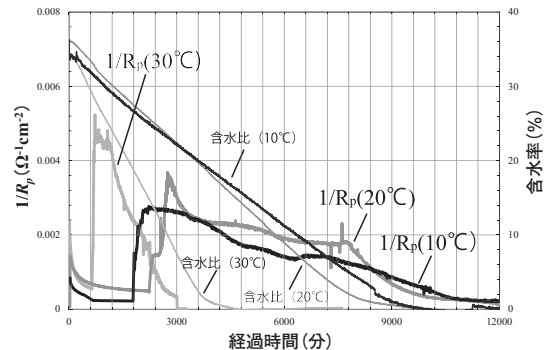


図65 10、20、30℃での炭素鋼の1/Rpと含水率の変化

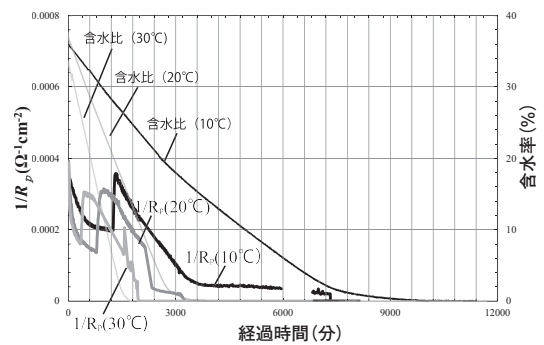


図66 10、20、30℃での銅の1/Rpと含水率の変化

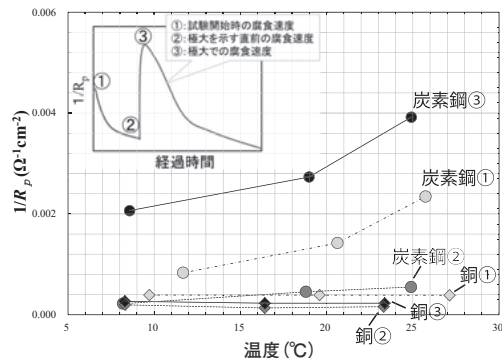


図67 炭素鋼および銅の1/Rpと温度の関係
 (①は実験開始時、②は極大を示す直前、③は極大で1/Rpを示す。)

註

- 脇谷草一郎、柳田明進、高妻洋成『日本文化財科学会第30回大会要旨集』338-339頁、2013。
- 片山英樹、野田和彦、山本正弘、小玉俊明『日本金属学会誌』第65巻、298-302頁、2001。
- 電気化学会編『電気化学測定マニュアル 実践編』丸善、143-149頁、2002。
- 腐食防食協会編『金属の腐食・防食Q&A 電気化学入門編』丸善、82頁、2002。
- 脇谷草一郎、桑原範好、鈴木修一、小椋大輔、高妻洋成『考古学と自然科学』第72号、1-14頁、2017。