

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影響

河越 幹男, 山口 清美, 澤田 英夫, 川本 耕三*

Effects of Fluorinated Oligomer on Removal of Salt from Iron Plates Containing Salt

Mikio KAWAGOE, Kiyomi YAMAGUCHI, Hideo SAWADA, and Kozo KAWAMOTO*

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

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.

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。この方法では、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、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処理方法がある。この処理法に関しては、多くの研究がなされ[4,5], 実施例も報告されている[1]。脱塩機構に関しては、拡散モデルを用いて解析した研究がある[3]。我々

は、拡散モデルに基づいて脱塩速度を解析し、処理時間の推定を可能にした[2]。

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れた新規な脱塩処理法について検討した。

実験および方法

アルカリ溶液による脱塩過程は次の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率と空隙サイズによって決まる。

(1) 試料の特性 遺跡出土鉄器は貴重であるので、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。この円盤を湿度100%の空气中に1週間放置して錆びさせたものを錆化試料とした。

* (財)元興寺文化財研究所保存科学センター

我々は、以前に、無錆試料の空隙率はほぼ0.40であることを見出した[2]。また、試料内には溶液が浸透し易い大空隙と、浸透し難い微細空隙が存在し、空隙全体積に占める大空隙の割合は84%、微細空隙の割合は16%であることを明らかにした[6]。

(2) 脱塩液の種類 脱塩溶液として、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。

(3) 含フッ素オリゴマーの特徴 Fig. 1に本実験で用いた3種類のベタイン型含フッ素オリゴマーの構造式を示した：SK-2, SK-6, SK-15である。ベタイン型オリゴマーとは、分子内にカチオンとアニオンが共存するオリゴマーであり、それぞれ次のような特徴を持っている。SK-2とSK-6は両者とも親水基のみを有するが、オリゴマーの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。

ベタイン型オリゴマーを0.3g/L添加したアルカリ水溶液に、鉄試料を4日間浸漬して試料の状態変化を調べたが、発錆はほとんど認められなかった。

(4) 脱塩速度及び脱塩量の測定 脱塩実験は、試料を50mLの脱塩液中に浸漬し、温度を25℃の一定に保って行った。用いた脱塩溶液は、KOH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200 μ Lをサンプリングし、塩分析計（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。脱塩量の算出においては、サンプリングによる脱塩液の減少をも考慮した。

(5) 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。これらの重量を用いて、錆化度、含水率、再錆化率を定義した：

$$\text{錆化度} = \{W_3 - (W_0 - W_{\text{NaCl}})\} / W_0$$

$$\text{含水率} = (W_2 - W_3) / W_0$$

Table 1 Experimental conditions and results

試料 番号	実験条件		含水率 [-]	D _A [cm ² /d]
	脱塩溶液	オリゴマー		
a1	KOH	None	0.0732	0.428
a2	KOH	SK-15	—	0.340
a3	KOH	SK-2	0.0738	0.420
a4	KOH	SK-6	—	0.415
a5	Sesqui.*	None	0.0706	0.411
b1	KOH	None	0.0206	0.025
b2	KOH	SK-15	0.0151	0.012
b3	KOH	SK-2	0.0280	0.032
b4	KOH	SK-6	0.0322	0.035
b5	Sesqui.*	None	0.0266	0.015

*) Sesqui. = Sesquicarbonate

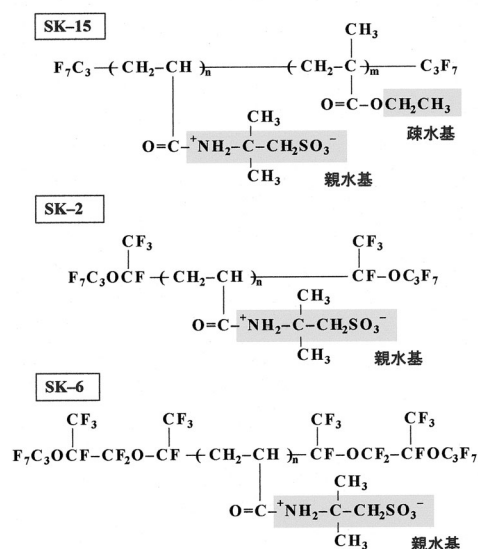


Fig. 1 Molecular structures of betaine type fluorinated oligomers investigated

$$\text{再錆化率} = (W_5 - W_3) / W_0$$

ここで、 W_{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。本実験で用いた錆化試料の錆化度は0.092～0.127の範囲にあった。含水率はTable 1にまとめて示した。再錆化率は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。また、塩の除去率は溶液中への塩溶出量 W_{NaCl} を最初の塩添加量(=48mg)で除した商として定義した：

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

脱塩量の経時変化 (脱塩曲線)

(1) 無錆試料からの脱塩に及ぼすオリゴマーの影響

Fig. 2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ート水溶液、及び3種類の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

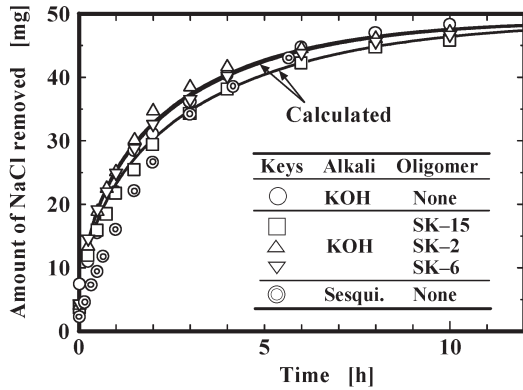


Fig. 2 Removal curves of salt from none-rusted specimens for five kinds of desalting solutions

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。

Fig. 2から、疎水基を有するSK-15の場合、若干ではあるが脱塩曲線が他の場合よりも下方にあり、SK-15は脱塩を阻害することが分かる。

(2) 有錆試料からの脱塩に及ぼすオリゴマーの影響

Fig. 3に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。

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る。

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

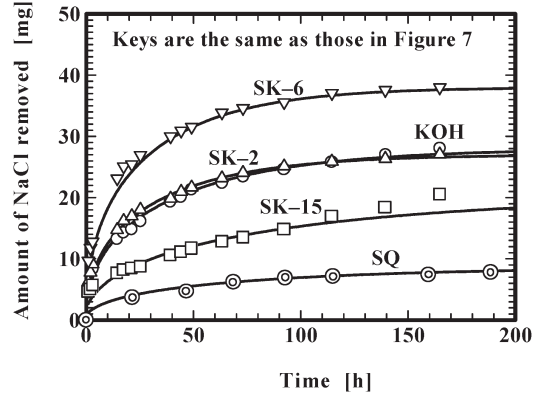


Fig. 3 Removal curves of salt from rusted specimens for five kinds of desalting solutions

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。

(3) 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、 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)式の解は次式で与えられる [7]。

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

ここで、 M_t は時間 t 、 M_∞ は無限大時間後の塩溶出量であり、 $2L$ は円盤の厚さ、 R は円盤の半径である。 α は脱塩液体積 V_L と試料体積 $2\pi R^2L$ の比である： $\alpha = V_L / (2\pi R^2L)$ 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 D_A 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決めた。Figs. 2～3に

示した実線は計算値である。得られた D_A を表1に示した。表1から、有錆試料の場合、疎水基を有するSK-15添加系の D_A は $0.012\text{cm}^2/\text{d}$ であり、オリゴマー無添加系の D_A ($=0.025\text{cm}^2/\text{d}$)の約1/2であることが分かる。親水基含有のSK-6とSK-2の場合、 D_A は 0.032 と $0.035\text{cm}^2/\text{d}$ ではほぼ同じであり、オリゴマー無添加の場合よりも約30～40%大きい。従って、脱塩速度は親水基含有オリゴマーにより促進され、疎水基含有オリゴマーにより抑制されることが分かる。

脱塩処理後の保存特性 (再錆化特性)

(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 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Fig. 4に示した。(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あることが分かる。セスキカーボネイト溶液の最大浸透液量は単一アルカリ溶液に比べ少ない[6]。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。一方、(b)から、再錆化率と含水率との間には良好な比例関係があることが分かる。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、錆化の進行が容易になったと考えられる。

(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用化されているが、塩除去率が小さいので、長期保存を考える場合、このことは不安材料になる。

SK-6の脱塩促進効果とSK-15の再錆化防止効果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いなどの利点を有している。

結 言

ベ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

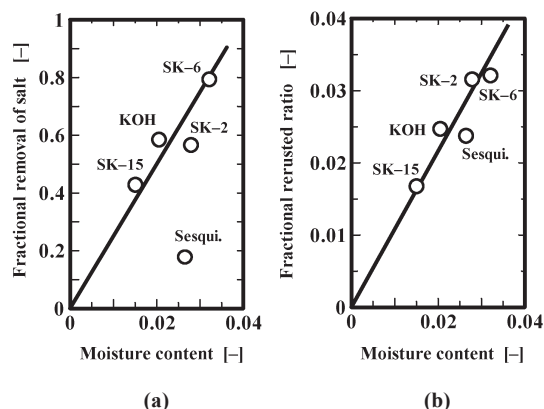


Fig. 4 Effects of moisture content on removable ratio of salt and rerusted ratio

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。

文 献

- 1)尾崎 誠：元興寺文化財研究所創立三十周年記念誌，p.47-53(1997)
- 2)河越幹男・吉原忍・安木竜也・川本耕三：「考古学と自然科学」，第36号，29～41 (1998)
- 3)姜大一・文煥哲・金炳堇：韓国保存科学研究，p.17～31(1991)
- 4)沢田正昭・秋山隆保・江本義理：「古文化財の自然科学的研究」(古文化財編集委員会編)，同朋社，p.164～170(1984)
- 5)山田哲也：奈良大学文学部文化財学科卒業論文(1991)
- 6)吉原忍・河越幹男・澤田英夫・川本耕三：奈良高専研究紀要，35号，97-103 (1999)
- 7)Crank, J.：“The Mathematics of Diffusion”，Oxford at the Clarendon Press.(1955)