

土壤中の考古学的金属製品の 腐食に関する調査()

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2002 年 2 月

日立エンジニアリング株式会社

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒 3 1 9 - 1 1 8 4 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 4 9

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184

Japan

© 核燃料サイクル開発機構

(Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2002

土壌中の考古学的金属製品の腐食に関する調査()

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

本田 卓 , 山口新吾

要 旨

イヨマイ 7 遺跡(北海道千歳市)及び出雲大社境内遺跡(島根県大社町)で出土した鉄器を調査し、数百年以上の長期にわたる土壌中での腐食量を求めた。鉄の残存状態や錆の厚さ、密度分布などの内部構造はX線CTで、錆の形態はX線回折で、土と錆の濃度分布は原子吸光光度法とエネルギー分散型X線分析法により調べた。

イヨマイ 7 遺跡で出土した太刀、刀子、鉄ぞくは 400～500 年間埋蔵されていたが、太刀に鉄が残っており、この期間の腐食量は 2～5mm であった。出雲大社境内遺跡からは古代神殿の柱に使用された鉄帯や釘などが多数出土したが、今回は、柱付近に 730～750 年間埋蔵されていた 7 点を調査した。鉄帯と釘の各 1 点に鉄残存が認められ、腐食量は 3～5mm と推定された。埋蔵環境はいずれも酸化性で、錆の外層はゲーサイトと土壌の混成であり、完全に錆化した試料は中空構造を呈していた。

本調査では、試料採取方法、環境因子の腐食影響とその測定方法、腐食のモデル化についても検討した。

本報告書は、日立エンジニアリング株式会社が核燃料サイクル開発機構の契約により実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター
処分研究部 処分バリア性能研究グループ
：日立エンジニアリング株式会社

Inspection about the corrosion of metallic archaeological artifacts in ground ()

Takashi Honda , and Shingo Yamaguchi

Abstract

The corrosion of iron-base archaeological artifacts, which were dug out in Iyomai-7 (Chitose-shi, Hokkaido) and Izumo-Ooyashiro-Keidai (Taisha-machi, Shimane-ken) sites, was investigated by using X-ray CT, XRD, atomic absorption spectroscopy and EDX techniques.

While the artifacts such as swords in Iyomai-7 site had been buried in the ground for 400-500 years, metallic iron remained in the swords and the corrosion amounts were estimated to be 2-5mm. Several artifacts were investigated among a lot of iron rings and nails buried beside huge pillars of the ancient shrine. Those artifacts had been in ground for 730-750 years. The corrosion amounts were estimated to be 3-5mm. As the both soil environments are supposed to be oxidizing, the outer oxide layers of all species are composed of goethite and soil. Further, it was clarified that perfectly corroded ones had hollow structures.

In this study, the sampling method of species, the corrosion environmental factors, and the corrosion kinetic models were also evaluated.

This work was performed by Hitachi Engineering Co.,Ltd under contact with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison : Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division,
Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works
: Hitachi Engineering Co.,Ltd

目 次

1. 緒 言	1
2. 試料採取方法の検討	2
3. 腐食環境因子測定方法の検討	3
3.1 腐食環境因子	3
3.2 測定方法	5
4. 鉄器の腐食調査	7
4.1 調査方法	7
4.2 イヨマイ 7 遺跡出土鉄器	8
4.2.1 X線CTによる内部構造評価	8
4.2.2 錆層の形態と化学組成	9
4.2.3 腐食量の評価	10
4.2.4 土壌の分析結果	10
4.3 出雲大社境内遺跡出土鉄器	11
4.3.1 X線CTによる内部構造評価	11
4.3.2 錆層の形態と化学組成	12
4.3.3 腐食量の評価	12
4.4 土壌中の腐食量	13
5. 腐食モデル式の構築	15
5.1 ミクロセル腐食とマクロセル腐食	15
5.2 腐食に及ぼす鋼種の影響	15
5.2.1 鉄の歴史	16
5.2.2 炭素鋼と埋蔵鉄器の比較	17
5.3 腐食モデル式の基本設計	18
6. 結 言	21
謝辞	22
参考文献	22
図・表	24

付 録	74
(1) X線 C T 装置	74
(2) X線 C T 撮像状況	75
(3) X線回折データ	76

目 次

図 2-1 出土鉄器の処理工程	24
図 3.1-1 土質区分	26
図 3.2-1 環境因子の測定手順	27
図 4.1-1(1) イヨマイ 7 遺跡出土鉄器の外観(1)	29
図 4.1-1(2) イヨマイ 7 遺跡出土鉄器の外観(2)	30
図 4.1-2 イヨマイ 7 遺跡出土鉄器の X 線 C T 撮像位置	31
図 4.1-3 イヨマイ 7 遺跡出土鉄器より採取した鍔片の外観	33
図 4.1-4(1) 出雲大社境内遺跡出土鉄器の外観(1)	34
図 4.1-4(2) 出雲大社境内遺跡出土鉄器の外観(2)	35
図 4.1-5 出雲大社境内遺跡出土鉄器の X 線 C T 撮像位置	36
図 4.2.1-1 X 線 C T 撮像結果 (試料 1-1/刀子)	37
図 4.2.1-2 X 線 C T 撮像結果 (試料 1-2/刀子)	38
図 4.2.1-3 X 線 C T 撮像結果 (試料 1-3/鉄そく)	39
図 4.2.1-4 X 線 C T 撮像結果 (試料 1-4/柄)	40
図 4.2.1-5 X 線 C T 撮像結果 (試料 1-5/刀身先端)	41
図 4.2.1-6 X 線 C T 撮像結果 (試料 1-6/刀身)	42
図 4.2.1-7 X 線 C T 撮像結果 (試料 1-7/柄)	43
図 4.2.1-8 X 線 C T 撮像結果 (試料 1-8/刀身先端)	44
図 4.2.1-9 X 線 C T 撮像結果 (試料 1-9/刀身)	45
図 4.2.1-10 X 線 C T 像の画像濃度と物質密度との関係	46
図 4.2.1-11 X 線 C T 像における物質密度と画素数の関係 (試料 1-8)	47
図 4.2.1-12 X 線 C T 像における物質密度と画素数の関係 (試料 1-9)	48
図 4.2.2-1(1) 鍔層外側の X 線回折結果 (試料 1-9)	49
図 4.2.2-1(2) 鍔層内側の X 線回折結果 (試料 1-9)	50
図 4.2.2-2 鍔層の S E M / E D X 分析結果 (試料 1-9)	52
図 4.2.2-3 X 線 C T 像のラインプロファイル (試料 1-9)	53
図 4.3.1-1 X 線 C T 撮像結果 (試料 2-1/鉄帯)	56
図 4.3.1-2 X 線 C T 撮像結果 (試料 2-2/鉄帯)	57
図 4.3.1-3 X 線 C T 撮像結果 (試料 2-3/鉄帯)	58
図 4.3.1-4 X 線 C T 撮像結果 (試料 2-4/鉄釘)	59
図 4.3.1-5 X 線 C T 撮像結果 (試料 2-5/鉄釘)	60
図 4.3.1-6 X 線 C T 撮像結果 (試料 2-6/鉄釘)	61
図 4.3.1-7 X 線 C T 撮像結果 (試料 2-7/鉄釘)	62
図 4.3.1-8 X 線 C T 像における物質密度と画素数の関係 (試料 2-4)	63

図 4.3.1-9	X線CT像における物質密度と画素数の関係（試料 2-6）	64
図 4.3.1-10	X線CT像から推定される試料原形の模式図	65
図 4.3.2-1(1)	鍍層外側のX線回折結果（試料 2-2）	66
図 4.3.2-1(2)	鍍層内側のX線回折結果（試料 2-2）	67
図 4.3.2-2	X線CT像のラインプロファイル（試料 2-4）	69
図 4.4-1	腐食深さの経年変化	71
図 4.4-2	酸化雰囲気における土壌腐食反応機構	72

表 目 次

表 3.1-1	環境因子に基づく土壌腐食性の判定	25
表 4.1-1	調査対象鉄器一覧	28
表 4.1-2	X線CTの測定条件	32
表 4.2.2-1	錆層のFe含有率(試料1-9)	51
表 4.2.3-1	鉄器の推定腐食量(イヨマイ7遺跡)	54
表 4.2.4-1	土壌の分析結果(イヨマイ7遺跡)	55
表 4.3.2-1	錆層のFe含有率(試料2-2)	68
表 4.3.3-1	鉄器の推定腐食量(出雲大社境内遺跡)	70
表 5.3-1	土壌腐食モデル化の研究事例	73

1. 緒言

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、オーバーパックには数百年以上にわたる健全性が期待されている。炭素鋼はその候補材料の一つであり、これまでに室内試験を通して腐食速度と腐食形態に関する種々の評価が行われてきた。現在、その結果をもとに、埋設環境における 1,000 年間の最大腐食深さは 32mm（軟岩系岩盤/堅置きの場合）と推定されている。しかし、評価に用いられている試験は長くても数年間程度であり、長期の腐食量をより高い精度で予測するためには、他の方法で補完する必要があると思われる。

1,000 年間に及ぶ長期の腐食量を直接的に求めることは不可能であるため、補完する方法としてナチュラルアナログが提案されている。これは言わば自然界による長期試験である。たとえば、炭山等¹⁾は圧縮ベントナイトに類似した土壌に長期に埋設されていた鑄鉄製水道管の腐食調査を行い、約 70 年間の最大腐食深さは 2 mm 程度であることを明らかにしている。また、調査データを基に極値統計解析を行い、1,000 年後のオーバーパックの最大腐食深さは 11mm 程度と推定している。また、Johnson 等²⁾は種々の環境に置かれていた考古遺物を調査し、たとえば、通気されていない水中における鉄の腐食速度は相当に小さく、1,000 年間で 1 mm 程度と評価している。これらの結果は上述した室内試験の結果から推定される腐食量を超えるものではなく、評価の妥当性を示唆している。しかし、妥当性を保証するには、なお多くのデータの蓄積が必要と思われる。

1999 年度に実施した「土壌中の考古学的金属製品の腐食に関する調査」³⁾により、X 線 CT を用いれば、鉄器に残存する鉄、生成した錆及び表面に付着した土層等を非破壊で定量分析でき、錆層の厚さを基に腐食量を推定できることを明らかにした。しかし、腐食量は埋蔵環境、期間、鋼種の影響を大きく受ける。したがって、これらの観点からデータの蓄積を図ることが、評価の信頼性を高めることに繋がると考えられる。本研究ではイヨマイ 7 遺跡（北海道千歳市）と出雲大社境内遺跡（島根県大社町）で出土した鉄器を対象に X 線 CT による調査を行うとともに、腐食環境因子、腐食評価モデル式についても言及した。

2. 試料採取方法の検討

腐食生成物の大半は鉄器の表面に錆層として残存している³⁾。したがって、ある期間内の腐食量を推定するためには、鉄が残っている試料を対象に、錆層をできるだけ残した状態でX線CT計測に供することが必要である。そこで、本章では鉄器の採取方法について検討した。

遺跡発掘調査における鉄器を含む遺物の取扱いを図 2-1 に示した。竪穴住居跡などの遺構の掘り下げ作業の過程で出土した遺物は、周囲の掘り下げが完了した後、出土原位置（地点、層位、レベル）が記録され、取り上げられる。採取した遺物はラベルが貼られたポリエチレン袋か整理箱に保管される。この際、遺物に付着している土は、遺物を損なわない範囲でブラシ等を用いて除去される。その後、一部の遺物には保存処理が施される。この処理では、X線透過試験などにより内部構造を把握したうえで、原形が推定される程度まで浮き錆が取られ、脱塩処理後に樹脂含浸処理が行われる。

前回の調査³⁾で、出土時に付着土層を強制的に取り除かずに土が表面に残っている試料では、最外層の鉄含有量は少なく、腐食過程で生成した錆は大半が表面に固着残存していることが明らかとなった。したがって、通常の作業で柔らかいブラシを用いて付着土を除去した程度の試料を対象とすれば、錆の消失を腐食評価に影響を及ぼさない程度に抑えることができ、腐食量を過少評価する懸念は少ないと考えられる。

3. 腐食環境因子測定方法の検討

3.1 腐食環境因子

一般に、腐食性評価の重要な因子として、土壌抵抗率、pH、酸化還元電位が取り上げられている。しかし、これだけでは腐食の可能性を推定する域を出ないとして、ANSI⁴⁾はこれに含水率と硫化物濃度を加えている。さらに、DVGW⁵⁾は土壌の種類と状態、塩分の種類と濃度、地下水の条件等を加え、多くの観点から評価を行おうとしている。表 3.1-1 はDVGWが提案する腐食環境因子とその影響度合をまとめたものである。総合評点を4段階に分け、マイナス点が大きいほど腐食性が強いとしている。

以下に、各因子の影響について述べる。

(1) 土質と土壌抵抗率

無機質土壌は粒径区分による砂、シルト、粘土を基本構成単位としており、図 3.1-1⁶⁾の三角図に示された混合比をもって分類される。粒径は、砂、シルト、粘土の順に小さくなり、粒径の大きい砂成分が多いほど空隙率は大きい。空隙率が大きいほど水や空気を多く含むことになり、腐食はこの空隙を介して行われる空気や水の移動のし易さを表す通気性や水の透過性と係わっている。

土壌抵抗率は空隙率の大きい砂ほど低いと考えられがちだが、実際には塩分を多く含む粘土やシルトで1000Ωcm以下の低い値を示し、塩分濃度の低い砂では数万Ωcmよりも高い値を示すことがある。土壌抵抗率が低いと腐食回路抵抗が低くなり腐食速度が大きくなると考えられ、腐食を評価する上で最も重要な因子と理解されている。しかし、腐食影響について統一的な見解は未だ出ておらず、炭素鋼の腐食量と抵抗率との間に明確な関係を見出すことはできない。

(2) 含水率

腐食は完全な乾燥状態では進行せず、水分含有量の増大に伴って腐食速度が大きくなる。しかし、水分が飽和した土壌では酸素の拡散速度が小さくなるためにかえって腐食速度は小さくなる。このように水の影響は大きいため、水の存在形態とその計測法を明確にしておく必要がある。

表 3.1-1 に示したように、腐食の評価には一般に含水率⁷⁾(100～110 の加熱減量の百分率)が用いられる。しかし、水の存在状態は土質によって相当に異なるため、土壌中の水量を含水率で求めると、同じ含水率であっても腐食に影響する水分量は土壌の種類ごとに異なり不便であるとの指摘がある。含水率に代わるものとしては水分恒数(pF値)⁷⁾がある。pF値は水と土粒子の結合力と定義されており、土壌の乾燥度を表す値である。含水率を異にしても水の化学ポテンシャルが一定なら同一pF値になる。腐食が鋼表面を濡らす水量に関係があると考ええると、この水

は植物の有効水に似た性格を持つ。植物の永久しおれ点は $pF = 4.2$ とされ、それ以上の pF 値の乾燥状態では植物は生育しない。この点を腐食開始点と考えてもおかしくは無い。この種の考え方についても今後の検討が必要と思われる。

(3) pH

一般に酸性土壌は腐食性が大きいと考えられがちだが、実際には pH と腐食との間に一定の関係を見出すことは難しい。また、 pH の変化は土壌のイオン交換性に影響して、土壌中のイオン種を変化させることがある。土壌のイオン交換性とは、粘土組成の中の Si 、 Al 、 Fe の持つ OH 基や、腐植土のもつ OH 基や $COOH$ 基の H 部が、環境条件（ pH や塩分濃度等）の変化に応じて、溶液中のカチオンやアニオンと交換または吸着することをいう。通常はカチオン交換を行うが、酸性液ではアニオン交換も行われる。この交換性を示すパラメータに交換容量が用いられる。腐食に関しては、交換容量の大きい土壌ほど溶液中のイオン種の変化が大きいことを配慮すべきであろう。土壌のイオン交換性が腐食にどのように係わるのかは今のところ明らかでない。腐食が土壌中の塩類に係わるなら、環境変化に伴うイオンの脱着に注目すれば良いわけであるが、イオンの選択透過性などにどう影響するかも考えなければならない。

(4) 酸化還元電位と微生物腐食

土壌の酸化還元電位は、抵抗率と共に土壌の腐食性を判断する重要な指標とされてきた。 $0mV$ （ SHE ）以下の嫌気性条件では腐食は厳しいとされ、 $ANSI^{4)}$ はこのような立場をとっている。これは硫酸塩還元菌の作用を受けるからだと説明されてきた。しかしながら、嫌気性環境下であっても腐食しないといった事例は多い。このような不一致を理解するためには、酸化還元電位の持つ意味と、環境条件に対応した微生物の生育条件を考える必要がある。

土壌中の酸化還元電位（ Eh ）は、土中に挿入された Pt の電位を照合電極で測定し、この測定値を標準水素電極基準に換算した数値で示される。このようにして求められた値は、 Pt 表面の電子授受反応が何であるかによって異なる。通常は水に関与した反応であるから、土壌の酸化還元電位は、水素の酸化電位と酸素の還元電位を上下の限界とした間で測定される。しかし、この Pt 電極による測定法は、 Pt 表面が汚れたり、電極表面積を変えたり、また土壌との接触時間を変えたりすると測定値が変わるという問題を抱えている。

これに代わる方法として、酸素拡散速度を測定する方法もあるが、これも比較的美丽な土壌に限られるようで、現場での電位計測を伴う方法では測定値の吟味が必要である。土壌が酸化性が還元性かだけの判断なら、 $\alpha - \alpha'$ ジピリジール適下法の適用が考えられ、またこれは土色や斑鉄の有無からも判断できる。斑鉄とは、

土壌に斑点状に分布する $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の褐色沈殿物で、 Fe^{2+} が部分的に酸化されているときにこれが見られる。斑鉄が認められたときは酸化性と判断されている。しかし、この方法も定量性に欠ける側面がある。

還元環境と硫酸塩還元菌による腐食が当然のように結び付けられているのは、この菌が広く存在しているからである。しかし、たとえ菌が発見されても、増殖する条件が備わっていなければ腐食しないであろう。この菌の生育条件としては、 pH 5 ~ 8.6、温度 40℃ 以下（最適温度 25 ~ 30℃）、水と硫酸塩とある程度の有機物、及び Fe^{2+} や Mg^{2+} の存在が必要である。なお、生育障害イオンとなる Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ca^{2+} が存在しないことも条件となる。このことから、当該土壌の化学的環境を調べることは重要である。

3.2 測定方法

表 3.1-1 に示した腐食環境因子の測定手順を図 3.2-1 に示した。以下に、測定の方法と測定に際して留意すべき点を述べる。

(1) 鉄器出土遺跡現場での測定

遺跡における鉄器の取上げは、遺構の掘り下げなどの発掘作業が進行する過程で行われるのが常である。また、鉄器が入手できた時点には、遺跡現場が既に埋め戻されているということもある。従って、鉄器出土地点の土壌を測定に供することは相当な困難を伴うが、状況により近隣の土壌を測定するなどして対応することが必要である。

なお、土壌抵抗率の測定には、土壌杖と計器が一体となったトリメータ（例えば、日本防蝕工業製）を用いる。酸化還元電位の測定は、Pt 電極を土中に挿入し、約 30 分後の電位を照合電極で測定し、標準水素電極基準に換算する。

(2) 土壌サンプルの採取

鉄器出土地点にできるだけ近い土壌を採取することが肝要である。採取した土壌は大気中で保存すると含水率の低下が著しいことが知られている⁸⁾。例えば、関東ロームの場合、土壌中の水は 10 日間で約 50% が蒸発する。しかし、この蒸発はポリエチレン製ビンに保存した場合には 20 日経ってもごくわずかである。また、 pH 及び水溶性成分の変化は少なくとも 1 ヶ月以内では無視できる。したがって、採取した土壌は速やかにポリエチレン製ビンで密封保管する方法をとる。

(3) 土壌サンプルの分析

ポリエチレン製ビンから取出した土は、速やかに以下の各測定に供する。

含水率⁷⁾は土中水の質量の乾燥土質量に対する比であり、次の手順に従って求め

る。適量の土をシャーレに入れ、重量を求める。次いで、恒温乾燥炉に入れ、110で一定重量になるまで乾燥する。その後、デシケータ中で室温まで冷まし、再度重量を求め、次式によって含水率 $w(\%)$ を求める。

$$w = \frac{m a - m b}{m b - m c} \times 100$$

ここに、 $m a$ ：初期の試料と容器の重量

$m b$ ：乾燥後の試料と容器の重量

$m c$ ：容器の重量

pH測定⁷⁾は次の手順による。適量の試料をビーカに入れ、乾燥質量に対する水の重量比が2～3になるように蒸留水を加える。攪拌棒で懸濁状態にし、30分以上静置する。その後、試料液を再度攪拌した状態でpH計により測定する。

硫化物(S^{2-})、塩化物イオン(Cl^{-})、硫酸塩(SO_4^{2-})の各濃度測定は次の手順による。適量の試料をビーカに入れて乾燥させた後、細かく粉砕する。その後、蒸留水を加え30分以上攪拌したのち、ろ過した液を吸光光度法、イオンクロマトグラフにより分析する。

4. 鉄器の腐食調査

4.1 調査方法

調査した鉄器は、イヨマイ7遺跡（北海道千歳市）及び出雲大社境内遺跡（島根県大社町）から出土したものである。表 4.1-1 に調査対象とした鉄器の種類、埋蔵年代等をまとめた。

イヨマイ7遺跡はアイヌ文化初期の墓坑と考えられており、鉄器はいずれも埋葬品である。鉄器は出土時（2001年9月）に表面の土を除去したのみの状態で保管されていた。出土場所はIP-16遺構で、1739年の樽前山火山灰層より下の層、表土から120～130cm掘り下げた地点である。植物遺存体の放射性炭素年代測定により墓坑の年代は16世紀頃と推定されている。従って、埋蔵期間は保守的に400年間と見積もった。外観を図4.1-1に、X線CT撮像位置を図4.1-2に示した。表4.1-2はX線CTの測定条件である。X線のスライス厚さは0.4mmで、得られた画像の画素サイズは0.34×0.34mmである。土、錆、鉄は密度が異なるため、画像から錆部分を特定することが可能であり、錆層の厚さは試料の断面画像から求めた。

試料はこの計測の後、保存処理に掛けられたため、その処理段階で試料1-9(刀)から錆片を採取した。錆片の外観を図4.1-3に示した。錆片は一部を剥離して、X線回折により形態を、原子吸光光度法によりFe含有率を求めた。また、樹脂に埋め込んだのち、SEM/EDX（走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分析）により深さ方向のFe/Si濃度比（錆層内の鉄酸化物と土成分の混合比）について調べた。

また、鉄器が出土した周辺の土壌サンプルを採取し分析に供した。測定項目は、含水率、pH、硫化物、塩化物イオン、硫酸イオン、並びに、Na、K、Ca、Mgの各イオン濃度である。イオン濃度測定ではサンプルを温水抽出し、抽出液を分析に供した。

出雲大社境内遺跡は1248年（宝治2年）造営の本殿跡と考えられている⁹⁾。鉄器は宇豆柱及び南東側柱の直上で、地表から深さ約2mの位置から出土した。鉄器は柱を束ねるのに用いた鉄帯や鉄釘で、1270年（文永7年）の火災で崩落したものと考えられる⁹⁾。宇豆柱の伐採時期は放射性炭素年代測定によって推定されている⁹⁾。この調査では、柱からサンプリングした試料を名古屋大学とベータ・アナリティック社（米）がAMS法（加速器質量分析法）で測定、解析するという方法がとられた。いずれの結果も伐採が13世紀頃であるとしている。この年代について現状では確定されていないが、造営の記録¹⁰⁾と良く合うことから、鉄器が地中に埋蔵されたのは1250～1270年頃と推定した。したがって、埋蔵期間は730～750年間と見積もった。

出土品は相当数に及ぶが、いずれの鉄器も出土した時点（2000年4月あるいは10月）から本調査に供するまでの間、脱酸素剤を封入したポリエチレン袋に保管されており、出土時とあまり変わらない状態でX線CTに供せられたと考えられる。外観を図4.1-4に、X線CT撮像位置を図4.1-5に示した。測定条件と解析方法はイヨマイ7

遺跡出土鉄器と同じである。

また、試料 2-2(鉄帯)から錆片を採取した。錆片はX線回折により形態を、原子吸光光度法によりFe含有率を求めた。なお、本遺跡は鉄器調査時にはすでに埋め戻されていたため、土壌サンプルを採取することはできなかった。しかし、出土地点は湧水量が豊富で、径が10～30cmの多数の石で覆われており¹¹⁾、通気性、通水性が比較的良好な酸化雰囲気と推定される。

4.2 イヨマイ7遺跡出土鉄器

4.2.1 X線CTによる内部構造評価

X線CT撮像結果を外観とともに図4.2.1-1～図4.2.1-9に示した。いずれの鉄器も表面は赤褐色を呈していた。X線CTによる解析結果から、内部に鉄が残存していると判断されるものは、図4.2.1-5、図4.2.1-6、図4.2.1-9の太刀で、他は完全に錆化していた。X線CT画像においては、図4.2.1-10に示すように黒色から白色になるほど物質密度が高いことを示す。したがって、明瞭な白色部分が高密度(約8g/cm³)の鉄(一部は、銅合金)であり、黒色部分が低密度の空気(空洞)である。以下に、各鉄器の腐食状態について詳しく述べる。

図4.2.1-1の刀子(試料1-1)は長さ125mmと60mmの2つに折れていた。いずれも完全に錆化しており、内部は空洞である。刃の厚み方向断面像から、空洞形状が刃の原形に近いことが伺える。また、約4g/cm³の比較的高い密度の錆が空洞を覆っており、その厚さは4mm程度でほぼ均一である。その外周には低密度の層(錆と土の混成と推定される)が存在し、その厚さは不均一であるが、厚いところで2mmある。

図4.2.1-2の刀子(試料1-2)も長さ80mmと60mmの2つに折れていた。いずれも完全に錆化しており、内部は空洞である。腐食状況は試料1-1とまったく同じで、比較的高密度の錆が空洞を覆っており、その厚さは3mm程度でほぼ均一である。その外周には低密度の層が存在し、その厚さは不均一であるが、厚いところで12mmある。

図4.2.1-3の鉄ぞく(試料1-3)は長さ30mmと40mmの2つで、完全に錆化しており内部は空洞である。比較的高密度の錆が空洞を覆っており、その厚さは1mm程度でほぼ均一である。その外周には低密度の層が存在し、その厚さは厚いところで4mmあるが不均一である。

図4.2.1-4は太刀の鐔と柄部分(試料1-4)で、長さ80mmである。鐔は銅合金で緑色を呈しており、原形をあまり損なっていない。柄は完全に錆化しており、内部は空洞である。比較的高密度の錆が空洞を覆っており、その厚さは3mm程度でほぼ均一である。その外周には低密度の層が存在し、その厚さは厚いところで7mmあるが不均一である。

図 4.2.1-5 は太刀の刀身先端部分（試料 1-5）で、長さ 160mm である。刀身の鉄は大半が錆化し空洞が見られるが、先端部分にわずかに鉄が残っている。鉄が残存している部分の厚み断面像を見ると、比較的高密度の錆が鉄の外側を覆っており、その厚さは 3mm 程度である。さらに、その外側に低密度の層が存在するが、その厚さは場所により異なる。錆こぶ状の部分では厚さが 5mm 程度ある。

図 4.2.1-6 は太刀の鐔と刀身部分（試料 1-6）で、長さ 200mm である。鐔の銅合金は良く原形を保っている。刀身の鉄は完全に錆化し空洞が見られる部分もあるが、比較的良好に鉄が残っている。厚み断面像を見ると、空洞の周辺を比較的高密度の錆が覆っており、その厚さは 7mm 程度である。さらに、その外側に低密度の層が存在するが、その厚さは場所により異なる。錆こぶ状の部分では厚さが 22mm 程度ある。

図 4.2.1-7 は試料 1-9（太刀）の柄部分（試料 1-7）で、長さ 120mm である。完全に錆化しており、内部は空洞である。目釘穴が 2 箇所確認される。比較的高密度の錆が空洞を覆っており、その厚さは 3mm 程度でほぼ均一である。その外周には低密度の層が存在し、その厚さは厚いところで 13mm あるが不均一である。

図 4.2.1-8 は試料 1-9 の刀身先端部分（試料 1-8）で、長さ 120mm である。完全に錆化しており、内部は空洞である。比較的高密度の錆が空洞を覆っており、その厚さは 2mm 程度でほぼ均一である。その外周には低密度の層が存在し、その厚さは厚いところで 35mm あるが不均一である。

図 4.2.1-9 は太刀の刀身と鐔部分（試料 1-9）で、長さ 440mm である。鐔の銅合金は比較的良好に原形を保っている。刀身の鉄はところどころ錆化し空洞が見られるが、比較的良好に鉄が残っている。鉄が残存している部分の厚み断面像を見ると、刃側の鉄周囲に空洞があるが、背側にはない。比較的高密度の錆がその外側を覆っており、その厚さは 6mm 程度である。さらに、その外側に低密度の層が存在するが、その厚さは場所により異なる。錆こぶ状の部分では厚さが 13mm 程度ある。

図 4.2.1-11 は試料 1-8 の水平断面画像（図 4.2.1-8）の画素数と物質密度との関係である。鉄相当の密度（約 8 g/cm^3 ）部分にピークがなく、 $3 \sim 4 \text{ g/cm}^3$ と 2 g/cm^3 付近にピークがある。前者は比較的高密度の内層錆、後者は低密度の外層（錆と土の混成）に相当すると考えられる。図 4.2.1-12 は同様に、試料 1-9 の太刀の刀身と鐔部分の水平断面画像（図 4.2.1-9）に対する結果である。密度が約 8 g/cm^3 付近と約 4 g/cm^3 以下にピークが見られる。前者は残存している鉄と鐔の銅合金に、後者は内層錆及び外層錆に相当している。

4.2.2 錆層の形態と化学組成

試料 1-9 の錆層を対象に、形態、化学組成を調べた。X 線回折の結果を図 4.2.2-1 に、原子吸光光度法による Fe の定量分析結果を表 4.2.2-1 に示す。赤褐色の外側

の層からは、錆成分であるゲーサイト (α -FeOOH) と土成分である SiO_2 及び Na, Ca, Al, Si の複合酸化物が同定された。Fe 含有率は 43wt% であった。一方、内側の層は形態に変化はないが、Fe 含有率は 47wt% と若干高かった。

SEM/EDX により調べた錆層の Fe/Si 濃度比を図 4.2.2-2 に示した。内側の層（内層錆と推定）は緻密で Si はほとんど検出されないが、外側の層（外層錆と推定）ほど多孔質となり Si 含有率が高くなっている。この結果は、外層は腐食に伴って生成した Fe イオンの外方拡散過程で土と共に沈殿生成した層であり、内層は鉄のごく表面で形成された鉄酸化物層で土成分をあまり含んでいないことを示唆している。

図 4.2.2-3 は試料 1-9 の X 線 CT 像のラインプロファイルによる密度分布である。錆層は密度約 1.8 g/cm^3 の外層と約 3.8 g/cm^3 の内層の 2 層で構成されていることが分かる。

4.2.3 腐食量の評価

腐食量は次式により求めた。式の導出は前調査³⁾と同じであるが、高密度の内層と低密度の外層に分けて腐食量を算出し、全腐食量はその和とした。

$$l = d \rho k / \sigma$$

ここに、 l ：腐食量（厚さ）

d ：錆層厚さ

ρ ：錆層密度

k ：錆中の Fe 含有率

σ ：鉄密度

なお、前項の X 線 CT 結果を基に、錆層密度は外層で 1.8 g/cm^3 、内層で 3.8 g/cm^3 とした。また、Fe 含有率は分析結果を基に外層を保守的に 0.5 とした。内層はマグネタイト単層であることを想定して 0.7 ($3\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ の比) とした。鉄密度は 7.9 g/cm^3 とした。

各試料の錆層厚さと推定腐食量を表 4.2.3-1 にまとめた。なお、いずれの試料も外層錆の厚さは不均一であったが、最も厚い部分の値をとった。したがって、腐食量は過大評価となっている。試料 1-5、試料 1-6 と試料 1-9 は鉄が残っていたが、これらの 400～500 年間の土中における腐食量は 2～5mm と推定された。この期間の平均腐食速度に換算すると、最大で年に 0.01mm 程度である。また、完全に錆化した試料の腐食量は 1～5mm であった。

4.2.4 土壌の分析結果

表 4.2.4-1 に土壌の分析結果を示す。含水率は比較的高く、150%で関東ローム程度である²⁵⁾。pHは5.8と弱酸性である。表 3.1-1 の腐食性判定との比較から、硫化物、塩化物イオンは共に低濃度であり、硫酸イオン濃度も高いレベルではないことが分かる。土壌抵抗率等は求めていないが、上記の因子に限って判断すると、本土壌の腐食性はDVGW基準⁵⁾で弱いから中程度と言えよう。

4.3 出雲大社境内遺跡出土鉄器

4.3.1 X線CTによる内部構造評価

鉄器の外観とX線CT撮像結果を図 4.3.1-1～図 4.3.1-7 に示した。いずれの鉄器も表面は赤褐色に覆われていたが、X線CTによる解析結果から、内部に鉄が残存していると判断されたものは、試料 2-3 の鉄帯と 2-4 の鉄釘で、他は完全に錆化していた。以下に、各鉄器の腐食状態について詳しく述べる。

図 4.3.1-1 の鉄帯（試料 2-1）は長さ 250mm、幅 100mm で、3つの部分に分かれていた。いずれも完全に錆化していた。帯の各断面像から、高い密度の錆層（白灰色部分）の形状が鉄器の原形を示しているものと推定される。約 4 g/cm³の比較的高い密度の錆の厚さは 2mm 程度でほぼ均一である。その周りには低密度の層が存在し、その厚さは厚いところで約 50mm ある。

図 4.3.1-2 の鉄帯（試料 2-2）は長さ 300mm、幅 70mm で、3つの部分に分かれていた。いずれも完全に錆化しており、状態は試料 2-1 と同じである。比較的高い密度の錆の厚さは 2mm 程度でほぼ均一である。その周りには低密度の層が存在し、厚いところで約 50mm ある。

図 4.3.1-3 の鉄帯（試料 2-3）は長さ 170mm、幅 100mm で、2つの部分に分かれていた。大部分が錆化しているが、中心部分にわずかに鉄が残っている。鉄が残存している部分の厚み断面像を見ると、比較的高密度の錆が鉄の外側を覆っており、その厚さは 4mm 程度である。さらに、その周りに低密度の層が存在するが、その厚さは場所により異なる。錆こぶ状の部分では厚さが 20mm 程度ある。

図 4.3.1-4 の鉄釘（試料 2-4）は長さ 160mm、幅 30mm で、2つの部分に分かれていた。釘の先端と根元部分に鉄の残存が見られる。他の部分は完全に錆化し、中心部には空洞も観察される。厚み断面像を見ると、残存鉄の周辺には空洞は見られず、比較的高密度の錆が鉄を直接覆っている。その形状は釘の原形と思われる四角形で、厚さは根元で 10mm、先端で 7mmである。また、外側には低密度の層が存在するが、その厚さは場所により異なり、厚いところで 15mm 程度ある。

図 4.3.1-5 の鉄釘（試料 2-5）は長さ 180mm、最大幅 70mm で、3つの部分に分かれていた。いずれも完全に錆化しており、内部は一部に空洞が見られる。比較的高い密度の錆の厚さは 2mm 程度でほぼ均一である。その外周にはより低密度の層

が存在し、その厚さは厚いところで 20mm で不均一である。

図 4.3.1-6 の鉄釘（試料 2-6）は長さ 130mm で、完全に錆化しており、内部は空洞である。厚み方向断面像から、空洞とその周辺の内層錆の形状（四角形）が原形に近いと思われる。内層錆の厚さは 2mm 程度でほぼ均一である。その外周には低密度の層が存在し、厚さは 20mm 程度である。

図 4.3.1-7 の鉄釘（試料 2-7）は長さ 100mm で、完全に錆化しており、内部は空洞である。状態は試料 2-6 とほぼ同じである。内層錆の厚さは 2mm 程度でほぼ均一である。その外周には低密度の層が存在し、厚さは 40mm と相当に厚い。

図 4.3.1-8 は試料 2-4 の鉄釘の水平断面画像（図 4.3.1-4）の画素数と物質密度との関係である。密度約 8 g/cm^3 に、残存する鉄に相当するピークが見られる。3 ~ 4 g/cm^3 付近のピークは錆の内層に、また $1 \sim 2 \text{ g/cm}^3$ 付近のピークは土と錆の混成である外層錆に相当すると思われる。図 4.3.1-9 は試料 2-6 の鉄釘の水平断面画像（図 4.3.1-6）に対する同様の結果である。鉄相当の密度部分にピークがなく、完全に錆化していることが分かる。

図 4.3.1-10 は X 線 CT の撮像結果を基に推定した各鉄器の原形状である。なお、図中の点線は錆の輪郭を示している。試料 2-1 及び試料 2-2 は片側が折れ曲がった平板と 2 本の釘から構成されていると考えられる。試料 2-3 は平板のみと思われる。試料 2-4 は長さ約 130mm で根元が約 10mm 角の釘であろう。試料 2-5 は釘が 1 ~ 3 本含まれる三つの部分から成り立っていると思われる。試料 2-6 及び試料 2-7 は試料 2-4 とほぼ同じ釘の一部であろう。

4.3.2 錆層の形態と化学組成

試料 2-2 の錆層を対象に、形態、化学組成等を調べた。X 線回折の結果を図 4.3.2-1 に、原子吸光光度法による Fe の定量分析結果を表 4.3.2-1 に示した。錆の外側には土成分である SiO_2 及び Na, Ca, Al, Si の複合酸化物が同定されたが、錆成分は検出されなかった。内側には SiO_2 とゲーサイト ($\alpha\text{-FeOOH}$) が同定された。この結果は Fe の含有率ともほぼ符合し、外側の層の Fe 含有率は 7 wt% と低い、内側の層は 38 wt% と高くなっている。錆の最外層の Fe 含有率が相当に低いことは、腐食生成物の大半が錆層として沈殿析出していることを示している。

図 4.3.2-2 は試料 2-4 の X 線 CT 像のラインプロファイルによる密度分布である。中心部には鉄が検出され、その周りに密度が約 3.8 g/cm^3 の内層、さらにその外側に密度約 1.8 g/cm^3 の外層が存在する。

4.3.3 腐食量の評価

4.2.3 項と同様の方法により腐食量を求めた。結果を表 4.3.3-1 に示す。なお、いずれの試料も低密度の錆層の厚さは不均一であったが、最も厚い部分の値をとった。したがって、腐食量は過大評価となっている。730～750 年間の腐食量は、鉄が残存している試料 2-3 と試料 2-4 で 3～5mm であった。したがって、この期間の平均腐食速度は最大で年に 0.007mm 程度である。なお、完全に錆化した試料の腐食量は 3～5mm であった。

4.4 土壌中の腐食量

図 4.4-1 は炭山¹⁾らが作図した腐食深さの経時変化に、前調査³⁾の上新保遺跡(富山県富山市)と今回調査した 2 つの遺跡の腐食量をプロットしたものである。最大腐食量はイヨマイ 7 遺跡で 5mm(400～500 年間)、出雲大社境内遺跡で 5mm(730～750 年間)であった。腐食量のばらつきは前者で 2～5mm、後方で 3～5mm であり、場所が異なるものの腐食程度にはあまり差がない。また、上新保遺跡での最大値は 1200 年間で 2mm であり、今回の結果と大きく異なるものではない。これまで調査した鉄器はいずれも赤褐色の錆(ゲーサイト： α -FeOOH)で厚く覆われていたことから、埋蔵環境はいずれも酸化雰囲気であったと考えられるが、いずれの結果も 100 年以内のデータを外挿した値¹⁾を超えていない。

なお、本調査の腐食量は前記したように錆の内層と外層の厚さから求めたものである。内層厚さは比較的均一であったが、外層は場所により大きく異なっていた。外層が腐食生成物である Fe イオンが外方に拡散、沈殿する過程で生成したものと考ええると、重力や土壌の空隙などの影響を受けて、外層は元の金属表面直上に形成されとは限らない。したがって、外層の最大厚さから求めた腐食量は過大評価であるが、ここでは保守的な値として採用した。

また、図に載せた値は鉄が残存した試料に対するもののみである。他の試料はどの時点で鉄が完全に錆化したかが不明なためだが、いずれの試料の腐食量も鉄残存試料の最大腐食量を越えていないことから、採用した腐食量が特異な値であるとは考えにくい。

ところで、土壌中における腐食反応機構を理解することは、腐食を評価するうえで重要なことと考えられる。たとえば、酸化性雰囲気土壌における錆の生成機構は、大気腐食と似ていると思われる。そこで、三澤¹⁶⁾らの大気腐食モデルを基に土壌中の反応機構を推定した。結果を図 4.4-2 に示す。初期錆はレピドロサイト(γ -FeOOH)であり、還元と再酸化、熟成を経て、長期間後には内層にマグネタイト(Fe_3O_4)、外層にはゲーサイト(α -FeOOH)が形成されと考えられる。今回の調査では内層錆の形態を同定することができなかったが、前報告³⁾で内層にはマグネタイトが同定されており、推定反応機構は調査結果と良く符号している。

一方、完全に錆化した試料の多くは中空構造を呈しているが、この理由について現状では明らかになっていない。一つの理由として、塗膜下腐食で見られる「浸透圧ふくれ」が考えられる。錆と鉄の界面においては、腐食生成物 ($\text{Fe}(\quad)$, $\text{Fe}(\quad)$) や腐食反応種 (Cl^- , SO_4^{2-}) の高濃度溶液が形成されるが、そうであれば、土層を挟んで浸透圧が生じ、外部からの水の進入によりふくれが形成されると思われる。他の理由としては、腐食に伴う水素ガス発生なども上げられるが、発生したガスの移行挙動を把握しないと明確なことは言えない。この形成機構の解明は長期の土壌腐食を理解するうえで重要であり、還元雰囲気での反応機構を含めて更なる研究が必要であろうと考えられる。

5. 腐食モデル式の構築

5.1 ミクロセル腐食とマクロセル腐食

土壌腐食は水中での腐食と本質的には変わらず、酸素が主なカソード反応物質である。しかし、腐食反応速度の観点では、水に比べるとより複雑で多様な因子を考えなければならない。例えば、土壌中では水中のように流速と温度で酸素の供給速度が決まることはなく、土壌の物理的性状が関係してくる。また、土壌の場合は含水率そのものが腐食反応の因子となる。

土壌が均質で材料表面が同じ環境に接している場合には、腐食はほぼ均一に進行すると考えられる。このような系ではアノードとカソードの位置があまり離れていないことからミクロセル腐食と呼ばれ、その速度はあまり大きなものではないとされている。例えば、NBS¹³⁾は44種類の土壌中で12年間に及ぶ埋設試験を行っているが、全平均の腐食速度は年間に0.02mm程度である。

一方、アノードとカソードが数メートル以上離れた腐食電池が構成される場合がある。これはマクロセル腐食と呼ばれ、土壌特有の腐食形態として知られている。これは土壌の物理的、化学的性状の不均一さや、地表の状況や埋設深さの違い等により酸素や水の供給速度並びに腐食生成物の拡散速度が場所によって異なることが原因とされる。この結果、埋設配管などでは2~3mmの肉厚のものが、数年間で貫通した例も報告されている¹⁷⁾。

埋蔵鉄器の腐食はそのサイズからするとミクロセル腐食の範疇と考えられようが、オーバパックの腐食評価の上ではマクロセル腐食の側面について今後の検討が必要であろうと思われる。

5.2 腐食に及ぼす鋼種の影響

本調査で対象としている鉄器は年代が弥生時代から近世までと幅広く、出土地点も全国にまたがっている。このことは、鉄器と総称するものの、製法、組織、化学組成が大きく異なっていることを示唆している。これらの要因が腐食に影響を及ぼすことは一般に知られている。例えば、炭素鋼の腐食に及ぼすC含有量の影響についての研究¹⁸⁾によると、酸中ではC含有量が増すと腐食速度が大きくなる。これは、 Fe_3C の水素過電圧が低くなるためと考えられている。一方、pH 4~10の弱酸性から弱アルカリ性の大気開放状態にある淡水中では、腐食速度はC含有量に依存しないとの結果¹⁹⁾がある。

また、鑄鉄と炭素鋼の腐食特性については次のように理解されている²⁰⁾。淡海水などの中性環境においては鑄鉄の方が耐食性に優れるが、これは黒鉛化腐食層内での Fe_2O_3 の生成が酸素の拡散障壁となるためである。しかし、弱酸性環境では黒鉛の水素発生過電圧が低いために、鑄鉄の腐食が加速されると考えられている。また、Si, Mn, P, S等の不純物も影響すると言われている。

これらの結果から考えると、本来は鉄器を製法，組織，化学組成で分類した上で腐食量を整理し，今日の材料の腐食特性と比較評価するべきであろうと思われる。しかし，こうした検討は出土鉄器に対する分析の制約を考えると，容易にできるとはいえない。

そこで，ここでは鉄の歴史から各年代の鉄材料を概観し，次いで，今日の炭素鋼と昔の鍛造品，鋳造品を比較することとした。

5.2.1 鉄の歴史

鉄の歴史については不明な部分もあるが，「たたら」²¹⁾，²²⁾を基に概要をまとめた。

(1) 鉄の使用

現在のところ，我が国で見つかった最も古い鉄器は，縄文時代晩期（紀元前 3 ～ 4 世紀）のもので，福岡県の石崎曲り田遺跡で出土した板状鉄斧とされている。これは，大陸から伝来した鍛造品と考えられている。

弥生時代に入ると鉄斧，ノミ，かんなどが増え，中期（紀元前後）になると鉄器は急速に普及する。この頃の門田遺跡（福岡県）からは鋳造品の有樋式鉄戈（てつか）が見つかった。

(2) 鉄の加工

鉄の加工は弥生時代中期に始まったと考えられている。この頃は，大陸から輸入したケラ（素鉄塊）や鉄を鍛造して用いていた。鉄滓の調査結果によれば，そのほとんどが鉄鉱石を原料とする鍛冶滓と判断されている。

(3) 製鉄

我が国で最も古い製鉄遺跡は古墳時代（5 ～ 6 世紀）とされている。それ以前に弥生製鉄法があったとの考えもあるが，あったとしても小型の炉を用い，少量の還元鉄を得て，主に鍛冶で鍛鉄に鍛えるというような小規模のものと考えられている。

6 世紀になると，鉄鉱石あるいは砂鉄を原料としたたたら製鉄法が生まれた。この頃の製鉄遺跡は中国地方に広く分布しており，山陽側の一部で鉄鉱石を使用していたが，山陰側を中心に多くは砂鉄原料であった。

その後，東日本，九州にも広まるが，中世（11 ～ 13 世紀）になると鉄の生産は中国地方に集中するようになり，原料もほとんど砂鉄となっている。砂鉄は，チタン磁鉄鉱あるいはフェロチタン鉄鉱の風化したものだが，前者は磁鉄鉱（ Fe_3O_4 ）とウルボスピネル（ Fe_2TiO_4 ）から成り，不純物が少なく，真

砂鉄として山陰に多い。後者は、ヘマタイト (Fe_2O_3) とイルメナイト (FeTiO_3) で、チタン分が多く赤目砂鉄などとして全国に広く分布した。

真砂鉄は玉鋼の鉄源として用いられ、赤目砂鉄は銑鉄の鉄源として用いられていた。玉鋼のC量は約 1.0～1.5%で、不純物は極めて少ない。組織は初析セメンタイトとパーライトから成り、日本刀、鉋、ノミ等の刃物原料となった。その他は半溶融状態まで加熱、鍛錬され、脱炭と同時に含有する滓を絞り出し、包丁鉄に仕上げられ出荷された。包丁鉄は日本刀の心金や刃物の刃以外の部分に用いられた。銑は鋳物用として供される他、脱炭され包丁鉄に造られた。包丁鉄のC量は 0.07～0.26%程度で、他の不純物は玉鋼と比較するとやや多い。銑はC量が 3.0～3.5%で、P, Si, S等の不純物がやや多くTiは少ない。ミクロ組織はパーライトをレーデブライトが埋めた組織である。

5.2.2 炭素鋼と埋蔵鉄器の比較

オーバーバック用のリファレンス材料としては、炭素鋼鍛鋼品 (SFVC など) が考えられており、腐食寿命評価のための試験では、Cを 0.1%程度含み類似の化学組成をもつ溶接構造用圧延鋼材 (SM400B など) が用いられている。この鋼は初析フェライトとパーライトから成る亜共析鋼である。本鋼種と埋蔵鉄器を比較する場合、C量で材料分類することが良いと思われる。今日、普通の鉄及び鋼中におけるC含有量は、概ね痕跡ないし 4.5%ぐらいで、工業上重要なのは痕跡～1.7%の炭素鋼と 2.4～4.5%の鋳鉄である。埋蔵鉄器のC量も概ねこの2つに分類される。弥生～古墳時代の鉄器の分析結果²³⁾によると、鍛造鉄器は半溶融状態まで加熱、鍛錬される過程で脱炭され、C量は 0.9%以下である。一方、鋳造鉄器のC量は 2.5～4.5%の範囲にある。

次に、C量と組織について述べる。痕跡～1.7%のCを含む炭素鋼の組織を分類すると、0.9%のCを含み組織が全部パーライトからなるものを共析鋼、0.9%以下で初析フェライトとパーライトから成るものを亜共析鋼、また、0.9%以上で初析セメンタイトとパーライトから成るものを過共析鋼と呼ぶ。0.9%以下のC量では、よく鍛錬に耐え、パーライトの量は實際上Cの含有量に比例する。鍛造鉄器は今日の構造用炭素鋼と化学組成、組織の観点で近似している。C量が 2.5～4.5%の鋳鉄では、Cはセメンタイト (Fe_3C) あるいは黒鉛として遊離しており、組織は冷却速度やSi量などによりフェライト、パーライト、レーデブライトが混じる。したがって、鉄器と今日の炭素鋼の腐食を論じる場合、対象鉄器が鍛造品か鋳造品かを明らかにする必要があると思われる。

5.3 腐食モデル式の基本設計

土壌腐食速度を腐食に強く影響を与える環境因子を把握することによって推定しようとの試みは、埋設配管を対象に古くから検討されてきた。しかし、土壌中の腐食は複数の腐食支配因子の相乗作用によって進行しているため、定量的に把握することは非常に難しいとされている。たとえば、各環境因子の腐食への影響度を定量的に捉えようとしている D V G W⁵⁾でさえ、環境因子ごとの影響度を単純に加算するという評価方法を用いており、最終評価は土壌環境の腐食性を4段階に分類するに留まっている。以下に、これまでの代表的な研究事例を述べる。なお、表 5.3-1 に各研究の概要をまとめた。

佐古²⁴⁾は腐食に関与する多数の因子のなかから、特に影響が大きい因子を見出すことを目的として腐食調査を行った。計測対象は埋設後 25 年経過した任意のガス配管 11 路線である。調査項目は環境因子と配管の管対地電位などである。いずれの因子も実測した最大孔食深さとの相関係数は 0.3 以下と小さく、特定の因子をもって土壌腐食性を定量的に推定することは出来ないと結論付けている。

笠原ら²⁵⁾は埋設配管を対象に簡易な腐食評価法の開発を試みた。その結果、ミクロセル腐食速度 d_m は、土壌抵抗率 ρ との間に次式の関係が成り立つことを見出している。

$$d_m = k / \rho^n$$

ここに、 $n = 1.95$

また、マクロセル腐食も対象土壌中に挿入した鋼片の腐食電位と管対地電位の2項目を加えることにより推定できるとしている。この方法に従うと、ミクロセル腐食速度は埋設期間によらず一定であり、マクロセル腐食速度も 20 年以降は一定になる。

片野ら²⁶⁾は海成粘土の存在する場所に埋設された鋳鉄管の腐食調査結果を統計的手法により解析し、最大腐食深さの推定式を求めた。解析に用いた指標は各環境因子及び過酸化水素で酸化した後の土壌 pH ($H_2O_2 - pH$)、地下水の存在有無、切土か盛土かの差異、土質、ANSI 基準法⁴⁾による土壌腐食性の評価点、並びに埋設期間である。海成粘土は他の土壌に比べて塩分や硫黄分が多いので、過酸化水素で酸化すると土壌の pH が 1 ~ 2 の強酸性になる。したがって、 $H_2O_2 - pH$ を指標に加えることにより、海成粘土か否かを判断することが出来る。調査の結果、最大腐食深さをその平均値で除した腐食指数 Y_0 (最大腐食深さ/最大腐食深さの平均) を ANSI 基準法による評価点、土壌抵抗率、 $H_2O_2 - pH$ 、含水率の4つの因子から推定できることを見出した。これらの環境因子の最大腐食深さに対する影響度を腐食性評価値 Y_c として定量化すると、腐食指数の予測値 Y_0 は次式で表せる。

$$Y_0 = 0.4 \cdot Y_c \cdot t^{0.4}$$

ここに， Y_0 ：腐食指数の予測値

Y_c ：環境の腐食性評価値

t ：埋設期間 [年]

腐食指数の実測値と本式による予測値の重相関係数は 0.742 であった。この結果によれば，埋設鉄管の最大腐食深さは数個の環境因子と埋設期間により実用的な水準で予測できることになる。

日本ガス協会²⁷⁾は全国 18 路線の埋設ガス鋼管の腐食調査を行った。1 路線の長さは 30m，埋設経過年は 16～38 年である。調査項目は，各環境因子と過マンガン酸カリウムの消費量，管対地電位，鋼管内を流れる電流，分極抵抗（矩形波分極法）プローブを用いて測定した鋼サンプルの分極抵抗，電位及び土壤抵抗率である。なお，過マンガン酸カリウムの消費量より土壤中に含まれる有機物の量を推定できる。調査の結果，各路線の平均腐食深さは，埋設経過年と土壤抵抗率，管対地電位から評価点を算出し，重相関係数 0.76 で予測できると述べている。

日本簡易ガス協会²⁸⁾は，日本ガス協会と同様に全国 171 路線の埋設ガス鋼管の腐食調査を行った。1 路線の長さは 10m である。調査の結果，路線最大腐食深さは管対地電位と土壤抵抗率の 2 因子またはそれに酸化還元電位を加えた 3 因子の重回帰式で表せることを見出した。

以上の研究から，土壤抵抗率が重要な因子であるものの，これ一つで腐食を評価することは難しく，また，他の特定因子を抽出することもできないことが理解される。したがって，土壤の腐食性評価の観点からは，他の複数因子の影響を電位という形で取り込むことで，この問題に答を見出そうとしている。しかし，さまざまな環境に置かれた鉄器の腐食調査の結果を信頼できる水準に高めるためのモデル化という立場からは，この方法は取りにくい。そこで，片野²⁵⁾が提示した評価式の水準を高めることが，本研究の目的にかなっていると思われる。炭山ら¹⁾も同様の考え方をとっている。この研究によると，淡水成粘土質土壤に数 10 年以上埋設された鉄管の最大孔食深さ H (mm) と埋設期間 Y (年) との間には次式の関係がある。

$$H = 0.298 Y^{0.502}$$

すなわち，腐食量 (m) は埋設期間 (t) を用いて次のように表すことができる。

$$m = a t^n$$

ここに，係数 a は環境に依存する係数であり， n は片野²⁶⁾によれば 0.4，炭山ら¹⁾に

よれば 0.5 であり，時間の経過とともに腐食速度が小さくなることを示唆している。

6. 結 言

イヨマイ 7 遺跡及び出雲大社境内遺跡から出土した中世の鉄器 16 点の腐食状況を調査した。内部構造は X 線 CT により、錆の形態、化学組成等については、X 線回折、原子吸光光度法、EDX により調べた。また、試料採取方法、腐食環境因子、腐食モデル式についても調査、検討した。以下に、その結果をまとめた。

- (1) イヨマイ 7 遺跡に 400～500 年間埋蔵されていた鉄器 9 個(いずれも鍛造品と推定)のうち、太刀 3 個に鉄の残存が認められた。埋蔵環境は含水率の高い弱酸性土壌で、塩化物イオン等のカチオン濃度は低い。錆は 2 層構造を呈している。外層はゲーサイトと土成分で構成され、多孔性かつ低密度で厚さは不均一である。内層は高密度で厚さは均一である。完全に錆化した試料の多くは内層錆の内部が空洞で、その形状は鉄器の原形に近いものと推定される。同様の空洞は残存鉄と内層錆の界面にも観察される。腐食量は鉄が残存した試料において 2～5mm と推定され、完全に錆化した試料においては 1～5mm であった。
- (2) 出雲大社境内遺跡に 730～750 年間埋蔵されていた鉄器 7 個のうち、鉄帯と釘の各 1 個に鉄の残存が認められた。埋蔵環境は通気、通水性ともに良い酸化性雰囲気であろうと推定される。錆はイヨマイ 7 遺跡と多少異なる構造で、鉄器の原形を推定させる均一な厚さの高密度な錆の外側に、低密度で厚さが不均一な外層錆(ゲーサイトと土の混成)が存在しているが、多くの試料で内層錆の内部に空隙とともに外層錆と同密度の錆が観察される。腐食量は鉄が残存した試料において 3～5mm と推定され、完全に錆化した試料においても 3～5mm であった。
- (3) 試料の採取方法に関しては、発掘調査手順に沿って取り上げられた鉄器であれば、錆の剥離、消失量は腐食評価に大きな影響を与えるほどではないと考えられる。
- (4) 腐食環境因子の測定、評価に関しては、特定の因子のみを抽出して評価することは難しく、総合的に判断できるよう、できるだけ多くの項目について分析、評価しておくことが望ましいと考えられる。
- (5) 土壌腐食は材料、環境の影響が多岐にわたることから、モデル評価式として確立したものはない。また、重回帰式の提案もあるが、適用条件が限定されており広く使えるものではない。したがって、データの蓄積により、腐食量(m)と埋設期間(t)との関係式($m = a t^n$)の信頼性を高めるのが良いと思われる。
- (6) 鉄器の組成、組織、製造履歴(鋳鍛造など)は腐食に大きな影響を与えられられる。しかし、遺物取り扱い上の制約から、各項目を分析によって明らかにすることは困難である。したがって、文献等の知見を基に、少なくとも鋳鍛造の区別を明かにしたうえで評価する必要がある。
- (7) 錆の空隙を含む多層構造の生成機構を明らかにすることは、腐食を評価するうえで極めて重要であり、還元雰囲気での腐食挙動も含めさらなる検討を要する。

謝 辞

本調査にあたり，鉄器の借用にご協力頂きました千歳市教育委員会，出雲大社，島根県教育庁埋蔵文化財センター，大社町教育委員会に深謝申し上げます。

また，錆層の剥離にあたりましては，吉田生物研究所にご協力頂きましたことに深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 炭山守男，他：“ベントナイト中の炭素鋼オーバーパックの腐食挙動に関するナチュラルアナログ研究”，材料と環境 '99 講演集, p.224,腐食防食協会(1999)
- 2) A.B.Johnson,Jr. and B.Francis：PNL-3198/JC-70, Battelle (1980)
- 3) 核燃料サイクル開発機構：JNC TJ8400 2000-007,”土壤中の考古学的金属製品の腐食に関する調査”(2000)
- 4) 米国規格協会：ANSI/AWWA C105/A21-5-82 (1972)
- 5) 西独ガス水道協会：DVGW GW9, DIN-50 929-Teil 3 (1985)
- 6) 土質工学会：“土の見分け方入門”(1980)
- 7) (社)地盤工学会編：“土の試験実習書”(1991)
- 8) 小林末子夫，他：“種々の条件下に土壤埋設したステンレス鋼の自然電位変化と腐食挙動”，防食技術, Vol.38,p.327 (1989)
- 9) 山陰中央新報：“出雲大社境内遺跡”，<http://www.sanin-chuo.co.jp/>
- 10) 島根県大社町教育委員会：“出雲大社境内遺跡”(2001)
- 11) 朝日新聞社：アサヒグラフ別冊“古代史発掘総まくり 2000”(2000)
- 12) K.Araki, et al.：ASME'89, p.601 (1989)
- 13) NACE：Corrosion Data Survey (1974)
- 14) 山本一雄，他：“鋳鉄管の黒鉛化腐食と強度劣化の関係”，防食技術, Vol.32,p.157 (1983)
- 15) 田中 裕：“土壤中の鋼管杭の長期腐食試験”，防錆管理, No.2,p.47 (1990)
- 16) 三澤俊平：“鉄鋼腐食科学の温故知新”，材料と環境，Vol.50,p.538 (2001)
- 17) 松島巖：“配管の土壤腐食”，防食技術，Vol.25，p.563(1976)
- 18) たとえば，D.N.Staicoplus：J.Electrochem.Soc., Vol.11, p.1121 (1963)
- 19) たとえば，F.N.Speller：“Corrosion, Causes and Prevention”，p.58, Mc Grow-Hill (1951)
- 20) 佐藤栄次：“鋳鉄の黒鉛化腐食”，防食技術，Vol.37，p.171(1988)
- 21) 日立金属：“たたら歴史”，<http://hitachi-metals.hbi.ne.jp/tatara>

- 22) 清永欣吾：“たたら製鉄とその金属学”，たたら製鉄, Vol.35, p.37 (1995)
- 23) 佐々木稔，村田朋美：“古墳出土鉄器の材質と地金の製法”，季刊 考古学, Vol.8, p.27(1984)
- 24) 佐古光聡：日本瓦斯協会誌, Vol.33, p.73 (1986)
- 25) 笠原晃明，他：“土壌埋設配管の腐食診断法”，防錆管理, No.9, p. 272 (1986)
- 26) 片野幸雄 ,他：“埋設管の腐食環境の解析と腐食予測”，防食技術, Vol.37, p. 205 (1988)
- 27) 日本ガス協会：“本支管維持管理ガイドライン” (1984)
- 28) 日本簡易ガス協会：“簡易ガス導管管理技術調査報告書” (1989)

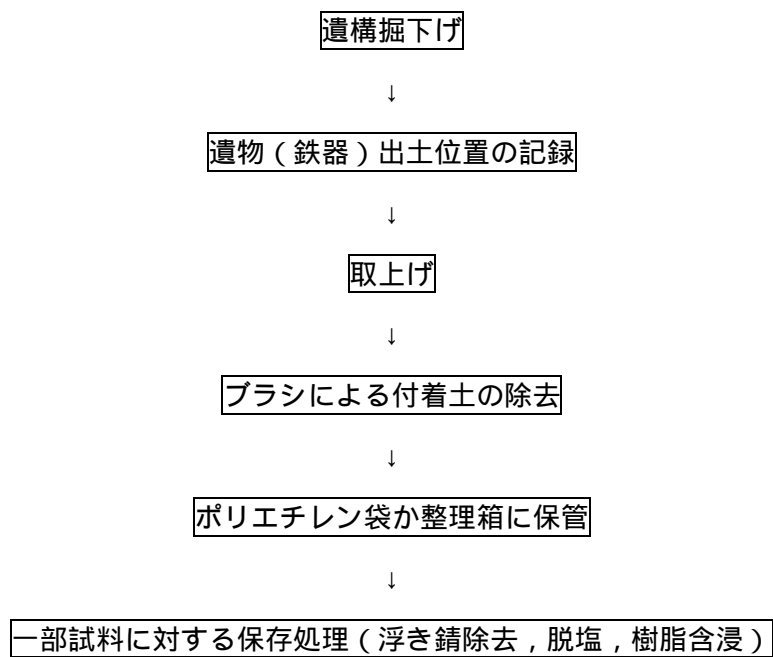
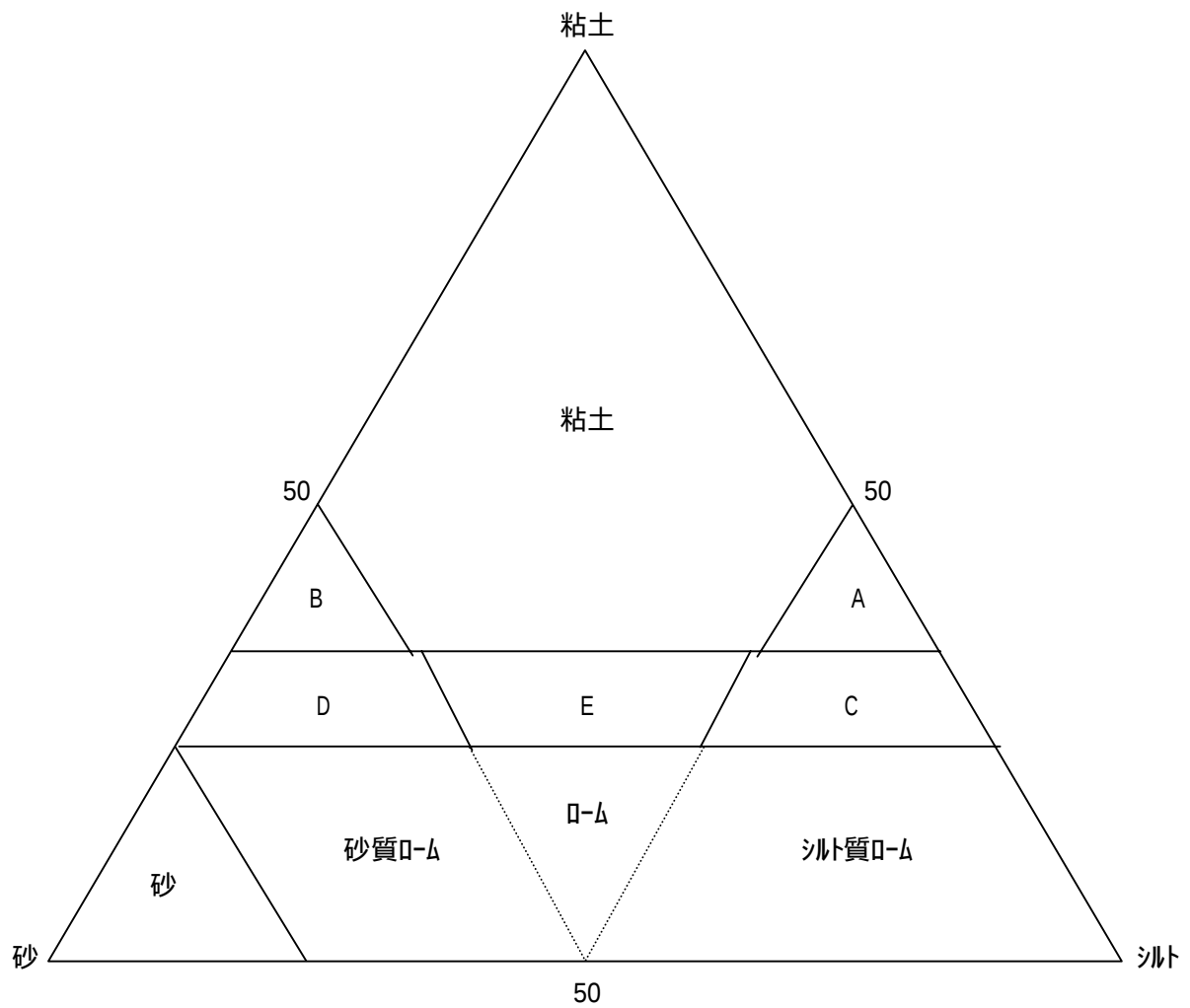


図 2-1 出土鉄器の処理工程

表 3.1-1 環境因子に基づく土壤腐食性の判定 (DVGW⁵⁾ による)

環境因子 \ 標点		+2	+1	0	-1	-2	-3	-4
土 質		石灰 石灰質泥灰 砂質泥灰 砂		ローム ローム質泥灰 ローム質砂 粘土質砂		粘土 粘土質泥灰 腐植土		泥炭土 泥土 泥沼土
土 埋設物の深さに の おける地下水 状 埋設物の周囲の 態 土壤				存在しない	存在する 変化する			
				自然土壤		置換土壤		
				同質土壤			異質土壤	
土壤抵抗率(Ω cm)				10000 以上	10000 ~ 5000	5000 ~ 2300	2300 ~ 1000	1000 以下
含水率(%)				20 以下	20 以上			
pH				6 以上	6 以下			
pH7 酸度 (mg 当量/kg)				2.5 以下	2.5 ~ 5	5 以上		
酸化還元電位(mV)		400 以上		200 ~ 400		0 ~ 200		0 以下
pH4.8 ㍻㍻度 (mg 当量/kg)		1000 以上	200 ~ 1000	200 以下				
H ₂ S 又は硫化物 (S ²⁻ -mg/kg)				なし		痕跡 0.5 以下		存在する 0.5 以上
石炭あるいは コークス分				なし				存在する
塩化物イオン(mg/kg)				10 以下	100 以上			
硫酸塩(mg/kg)				200 以下	200 ~ 500	500 ~ 1000	1000 以上	



A:シルト質粘土 , B:砂質粘土
 C:シルト質ローム , D:砂質粘土質ローム
 E:粘土ローム

図 3.1-1 土質区分 (土質工学会⁶⁾による)

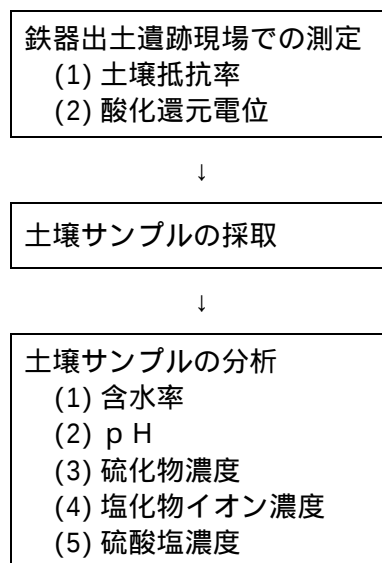


図 3.2-1 環境因子の測定手順

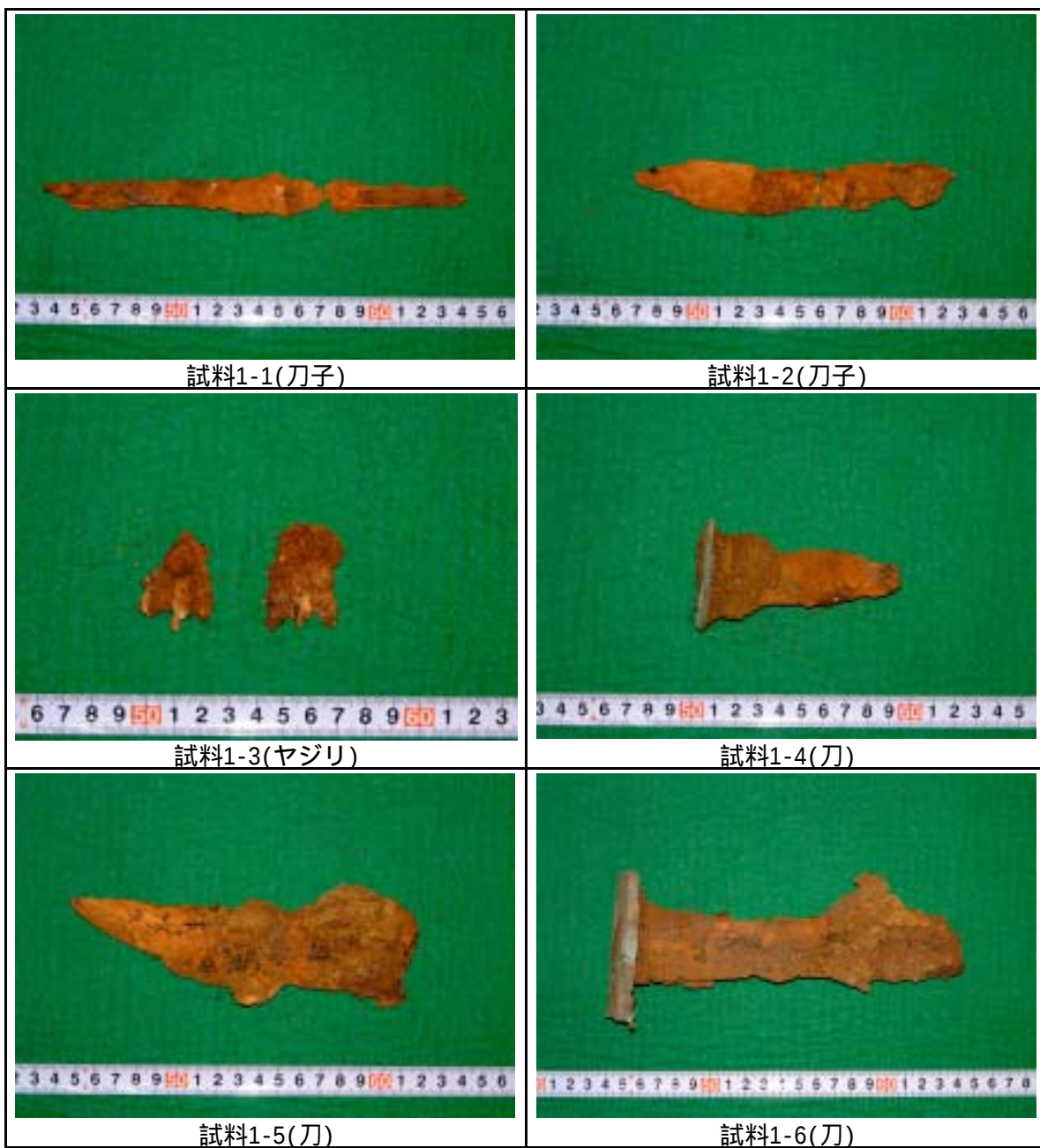
表 4.1-1 調査対象鉄器一覧

(1) イヨマイ 7 遺跡 (北海道千歳市)

No.	試料名	品名	出土時期	年代
1-1	刀子-1	刀子	2001 年 9 月	16 世紀頃
1-2	刀子-2	刀子	2001 年 9 月	16 世紀頃
1-3	鉄そく	鉄そく	2001 年 9 月	16 世紀頃
1-4	刀-1-1	刀(柄)	2001 年 9 月	16 世紀頃
1-5	刀-1-2	刀(刀身先端)	2001 年 9 月	16 世紀頃
1-6	刀-1-3	刀(刀身)	2001 年 9 月	16 世紀頃
1-7	刀-2-1	刀(柄)	2001 年 9 月	16 世紀頃
1-8	刀-2-2	刀(刀身先端)	2001 年 9 月	16 世紀頃
1-9	刀-2-3	刀(刀身)	2001 年 9 月	16 世紀頃

(2) 出雲大社境内遺跡 (島根県大社町)

No.	試料名	品名	出土時期	年代
2-1	南東側柱直上/鉄帯 A/平成 12 年 10 月 4 日	鉄帯	2000 年 10 月	1250 ~ 1270 年
2-2	南東側柱直上/鉄帯 C/平成 12 年 10 月 4 日	鉄帯	2000 年 10 月	1250 ~ 1270 年
2-3	南東側柱直上/鉄帯 B/平成 12 年 10 月 4 日	鉄帯	2000 年 10 月	1250 ~ 1270 年
2-4	宇豆柱南柱材上/平成 12 年 4 月 4 日	鉄釘	2000 年 4 月	1250 ~ 1270 年
2-5	宇豆柱北東柱材上/ 3 破片に分割	鉄釘	2000 年 4 月	1250 ~ 1270 年
2-6	南東側柱直上/鉄釘 B/平成 12 年 10 月 5 日	鉄釘	2000 年 10 月	1250 ~ 1270 年
2-7	南東側柱直上/鉄釘 C/平成 12 年 10 月 4 日	鉄釘	2000 年 10 月	1250 ~ 1270 年



出土遺跡：イヨマイ7遺跡（北海道千歳市）
 図4.1-1(1) イヨマイ7遺跡出土鉄器の外観(1)



試料1-7(刀)



試料1-8(刀)



試料1-9(刀)

出土遺跡：イヨマイ7遺跡（北海道千歳市）

図4.1-1(2) イヨマイ7遺跡出土鉄器の外観(2)

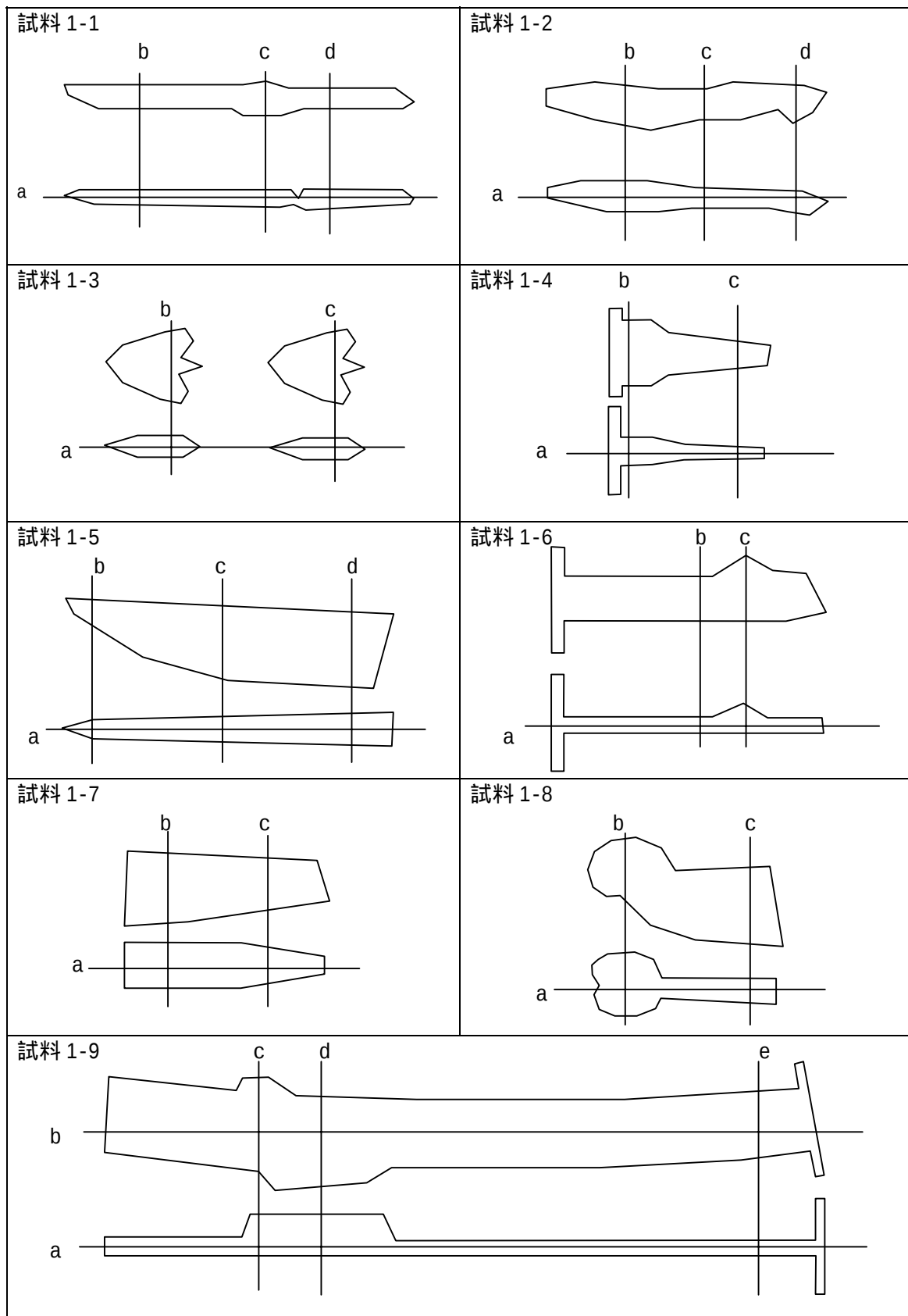


図 4.1-2 イヨマイ 7 遺跡出土鉄器の X 線 C T 撮像位置

表 4.1-2 X線CTの測定条件

X線	エネルギー	最大 6 MeV
	スライス厚	0.4mm
画像	画素サイズ	0.34 mm×0.34 mm , 0.2 mm×0.2 mm [*]
	画素数	900×900 , 2760×2760 [*]

^{*} : 試料 1-9 のみに適用



図4.1-3 イヨマイ7遺跡出土鉄器より採取した錆片の外観



試料2-1(鉄帯)



試料2-2(鉄帯)



試料2-3(鉄帯)



試料2-4(鉄釘)

出土遺跡：出雲大社境内遺跡（島根県大社町）

図4.1-4(1) 出雲大社境内遺跡出土鉄器の外観(1)



試料2-5(鉄帯)



試料2-6(鉄釘)



試料2-7(鉄釘)

出土遺跡：出雲大社境内遺跡（島根県大社町）

図4.1-4(2) 出雲大社境内遺跡出土鉄器の外観(2)

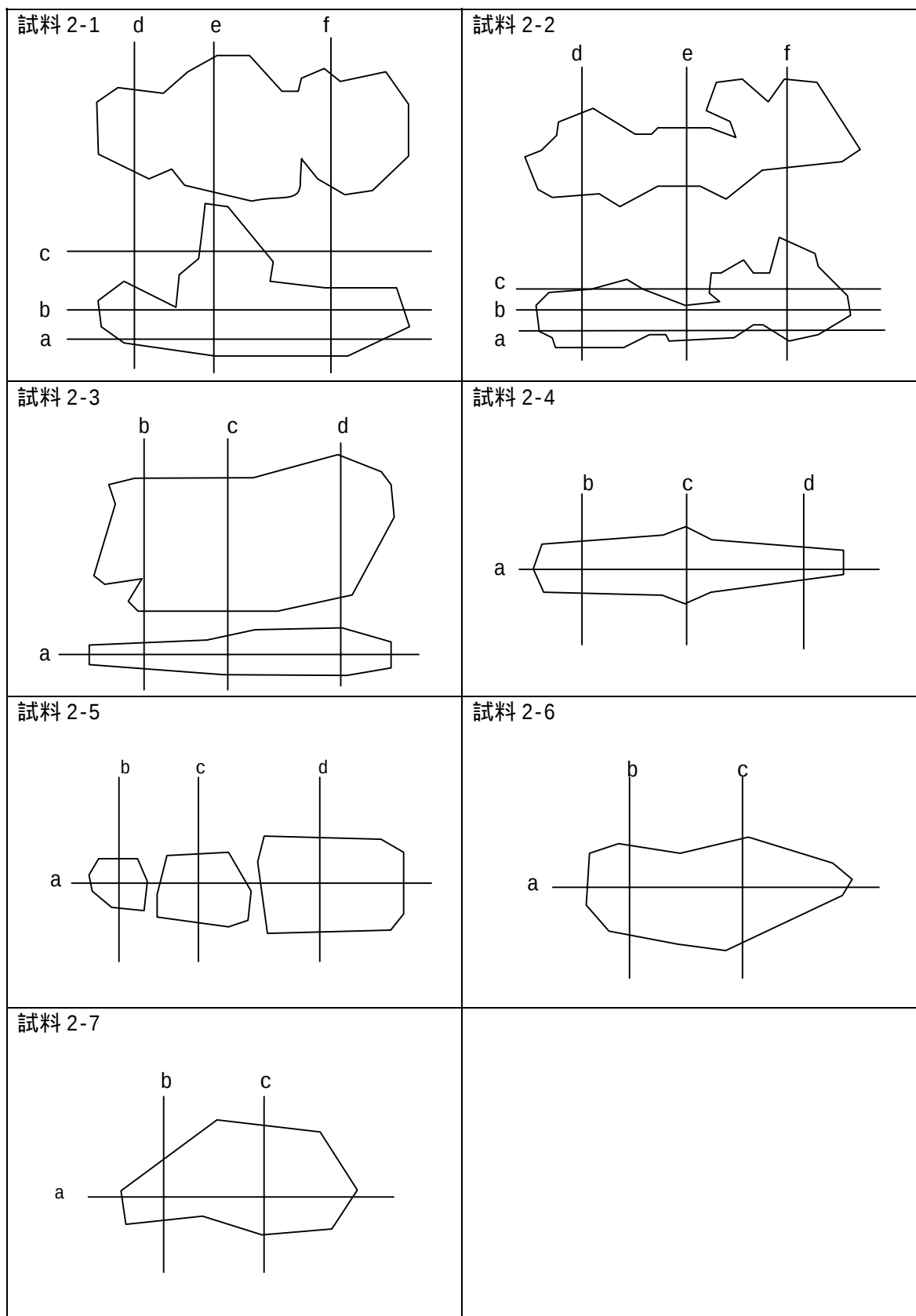


図 4.1-5 出雲大社境内遺跡出土鉄器のX線CT撮像位置

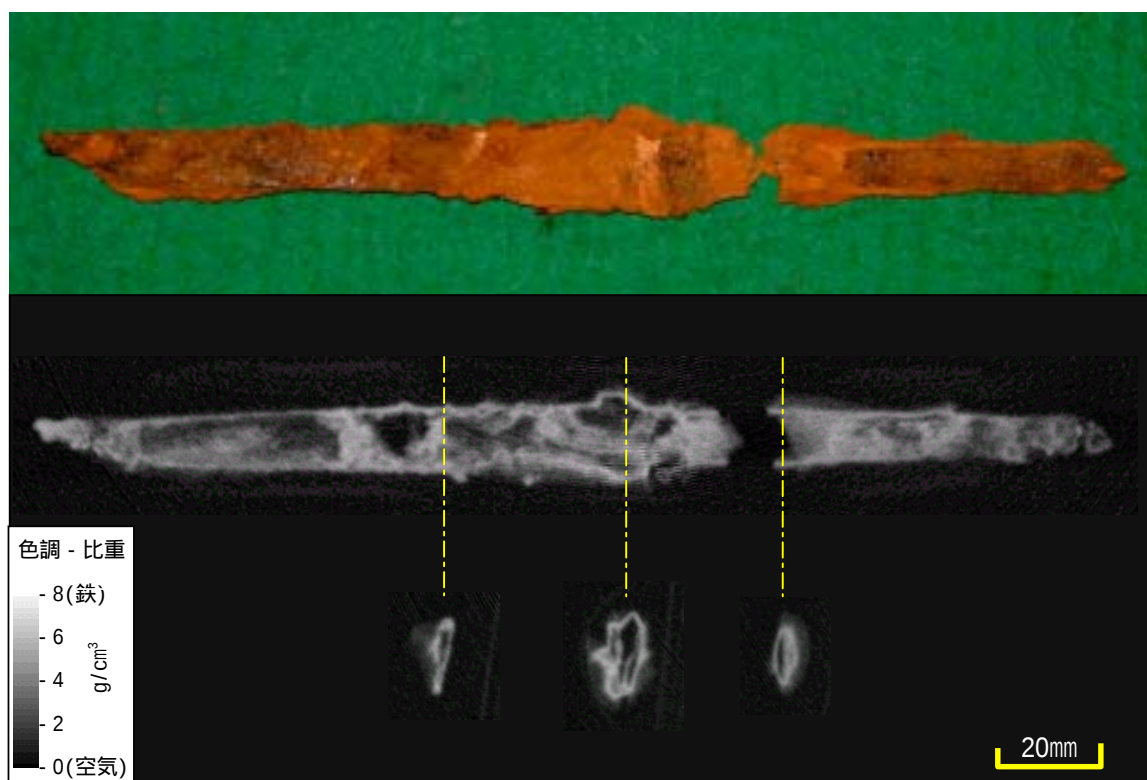


図4.2.1-1 X線C T撮像結果（試料1-1/刀子/全て錆化）

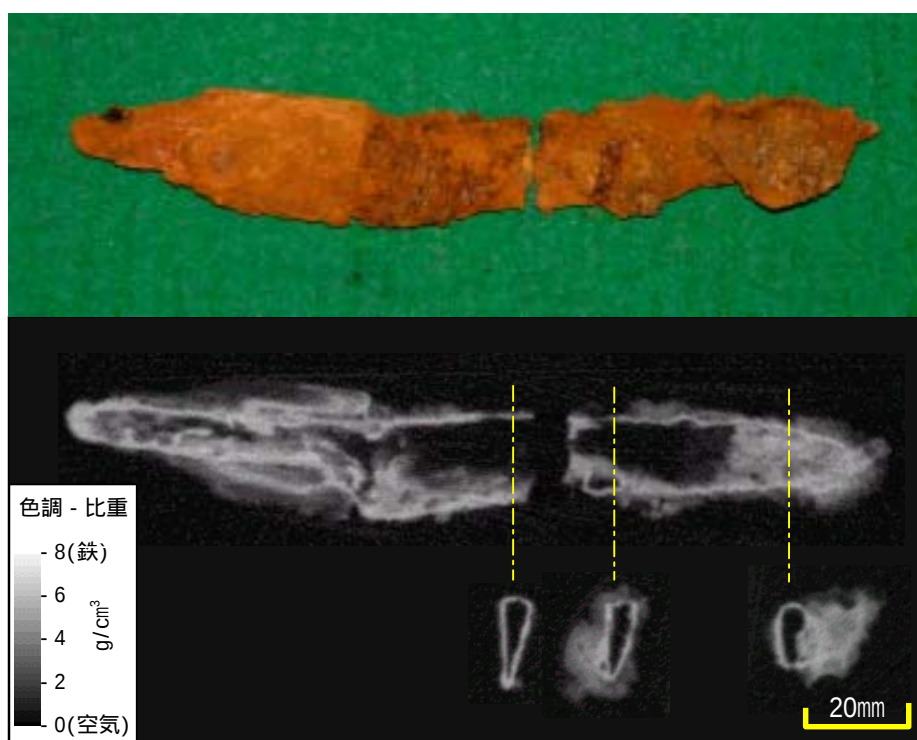


図4.2.1-2 X線CT撮像結果（試料1-2/刀子/全て錆化）

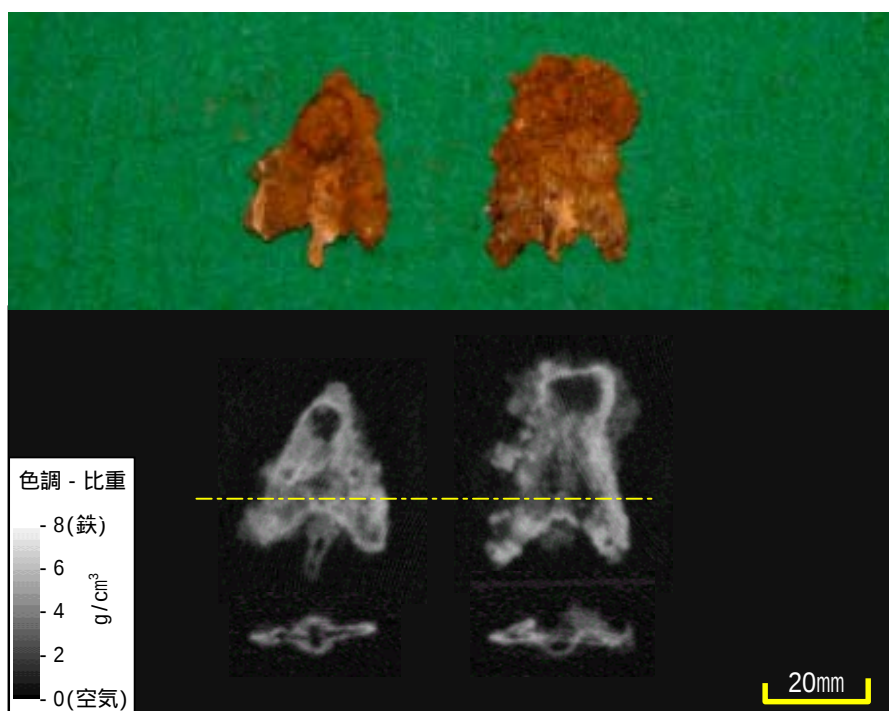


図4.2.1-3 X線CT撮像結果（試料1-3/鉄ぞく/全て錆化）

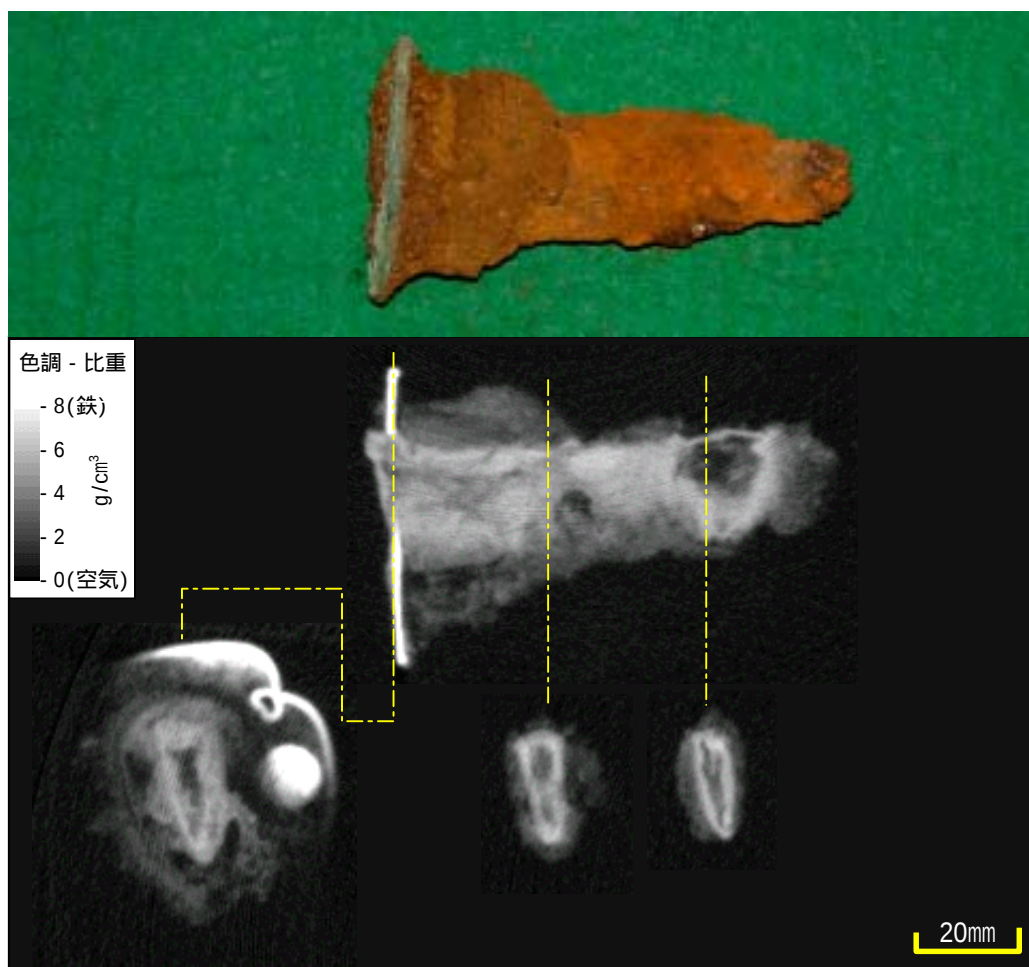


図4.2.1-4 X線CT撮像結果（試料1-4/柄/全て錆化）



圖4.2.1-5 X線C T撮像結果（試料1-5/刀身先端/鉄質残存）

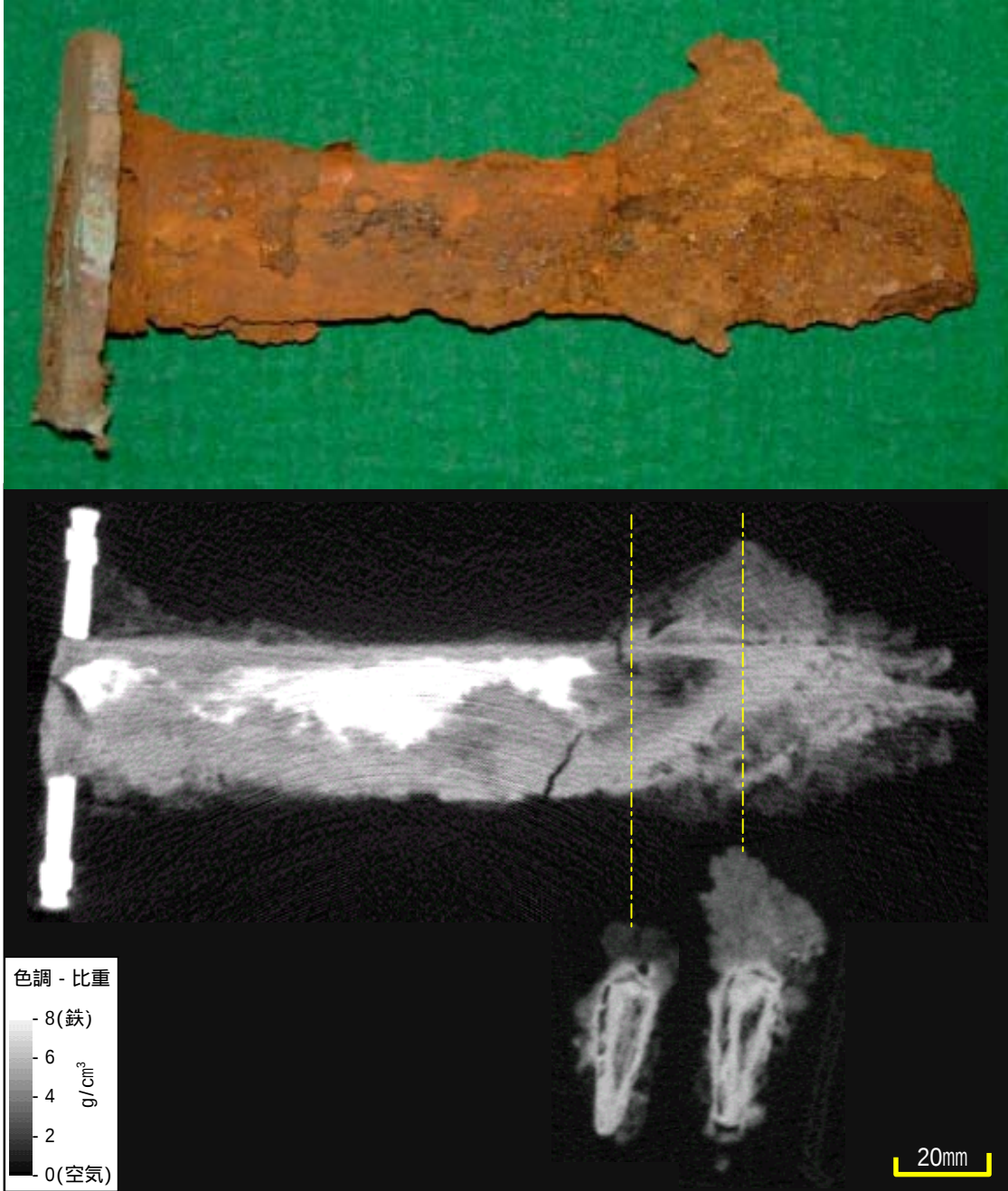


図4.2.1-6 X線CT撮像結果（試料1-6/刀身/鉄質残存）

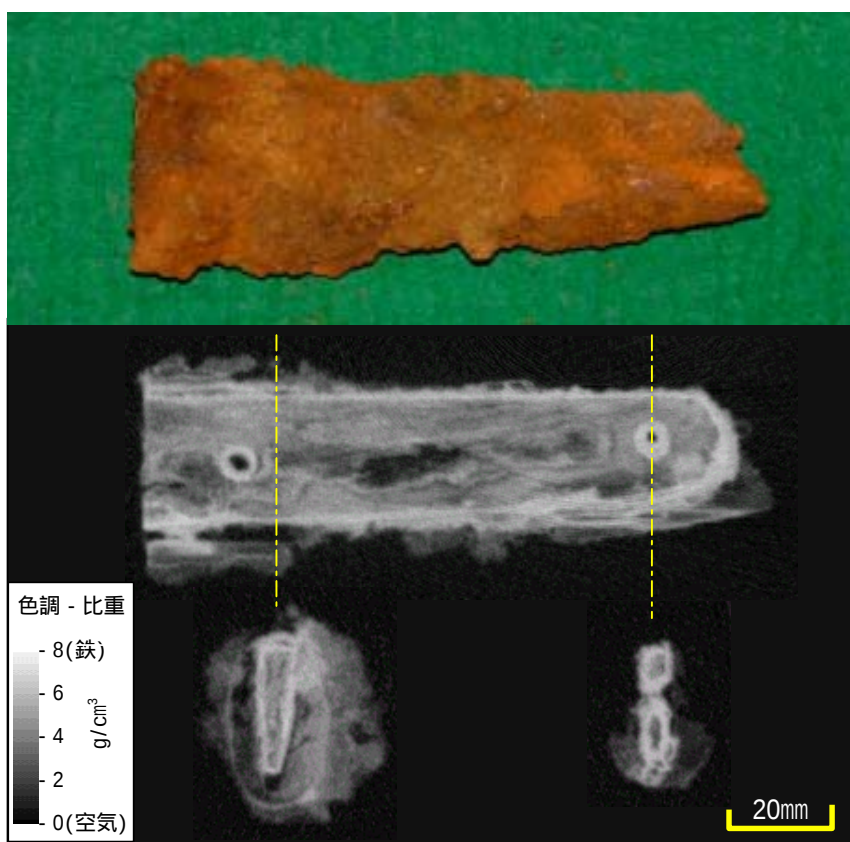


図4.2.1-7 X線CT撮像結果（試料1-7/柄/全て錆化）



図4.2.1-8 X線C T撮像結果（試料1-8/刀身先端/全て錆化）

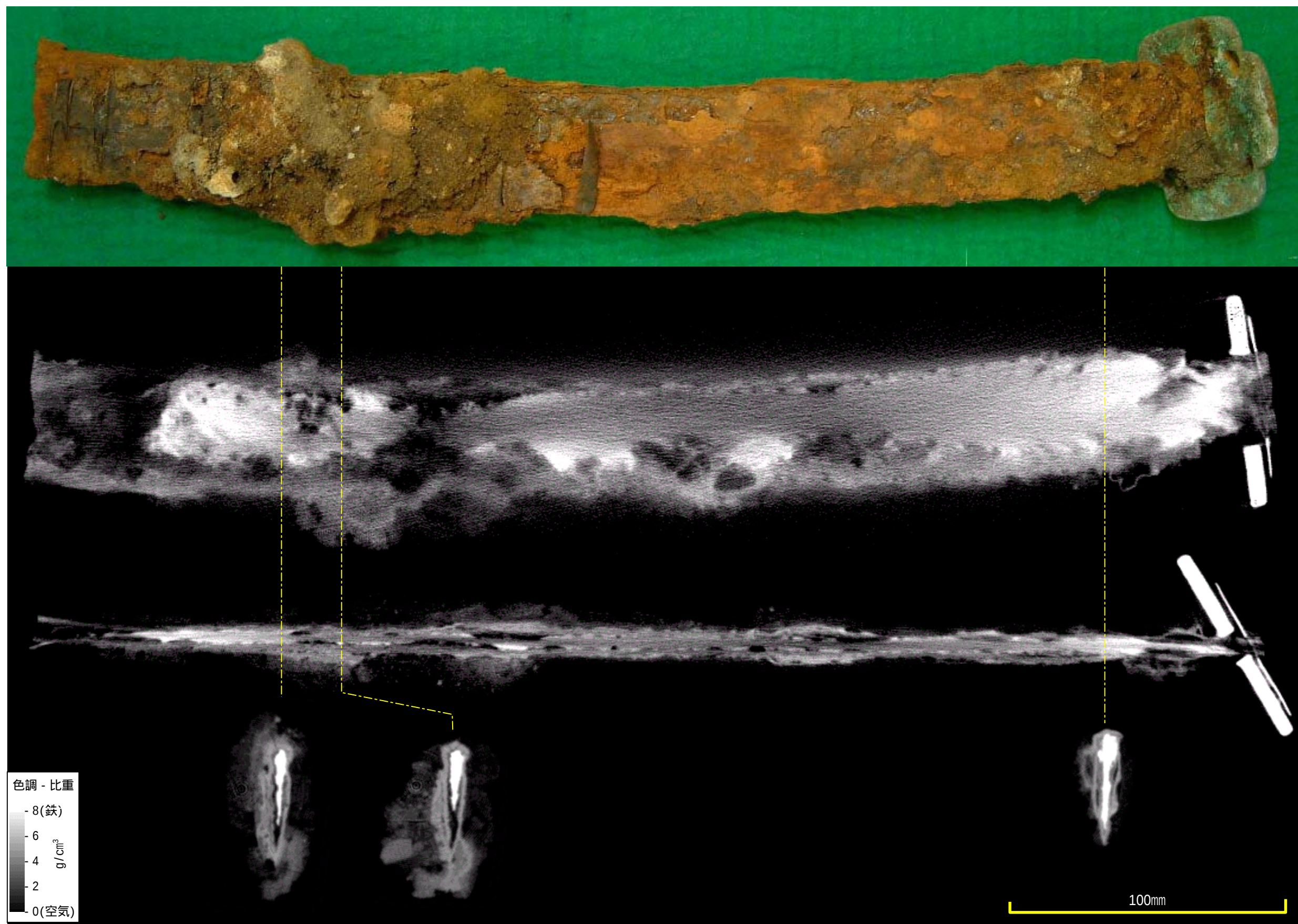


図4.2.1-9 X線CT撮像結果（試料1-9/刀身/鉄質残存）

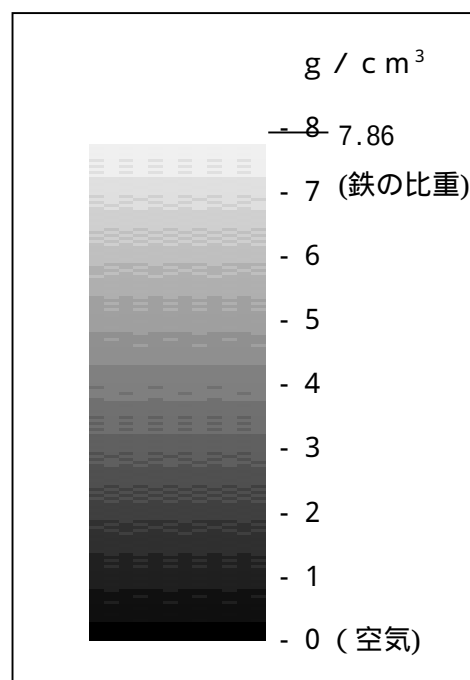


図4.2.1-10 X線CT像の画像濃度と物質密度との関係

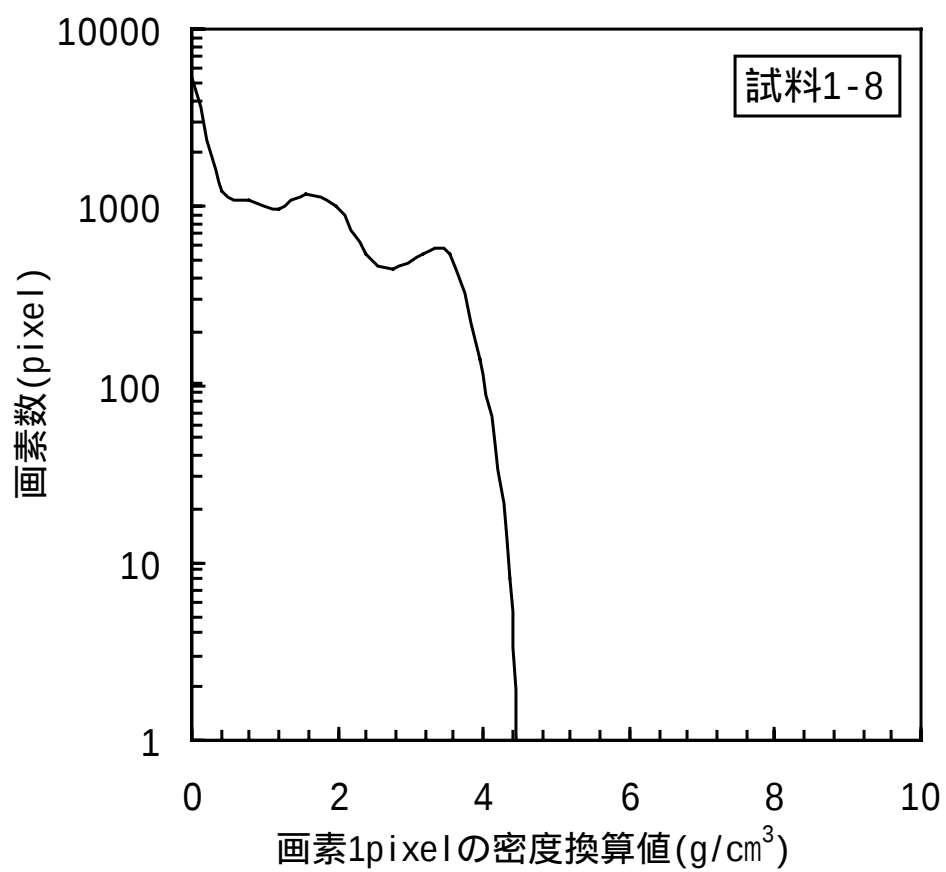


図 4.2.1-11 X線CT像における物質密度と画素数の関係（試料 1-8）

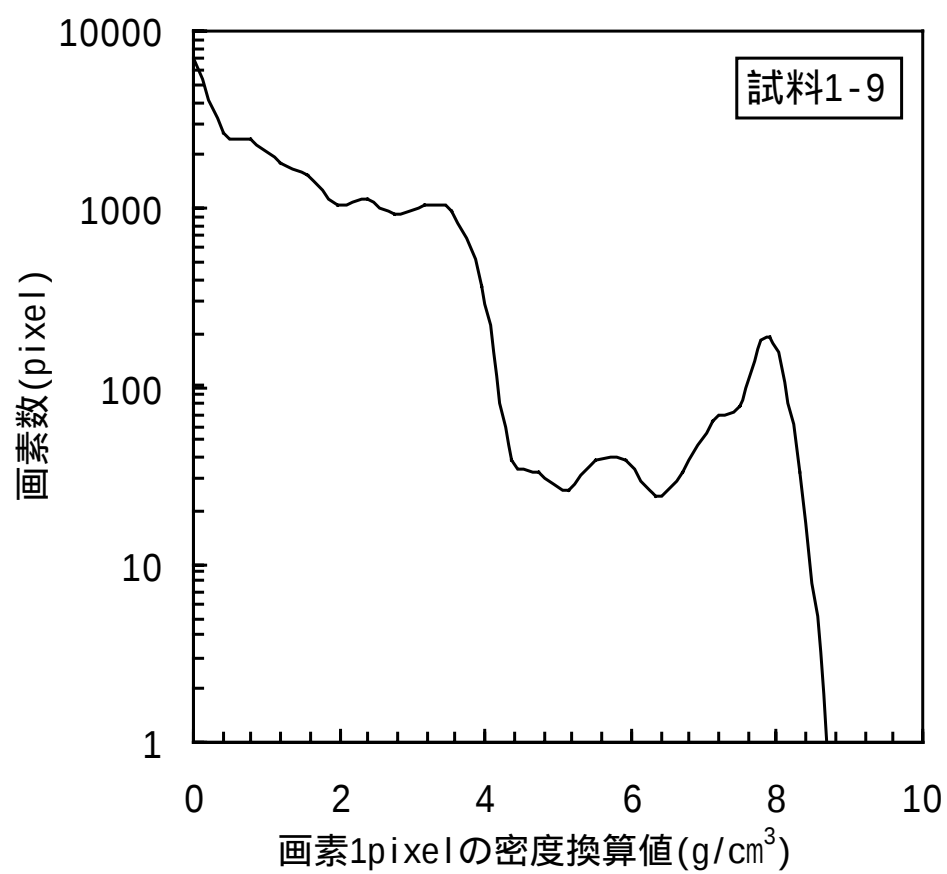


図 4.2.1-12 X線CT像における物質密度と画素数の関係（試料1-9）

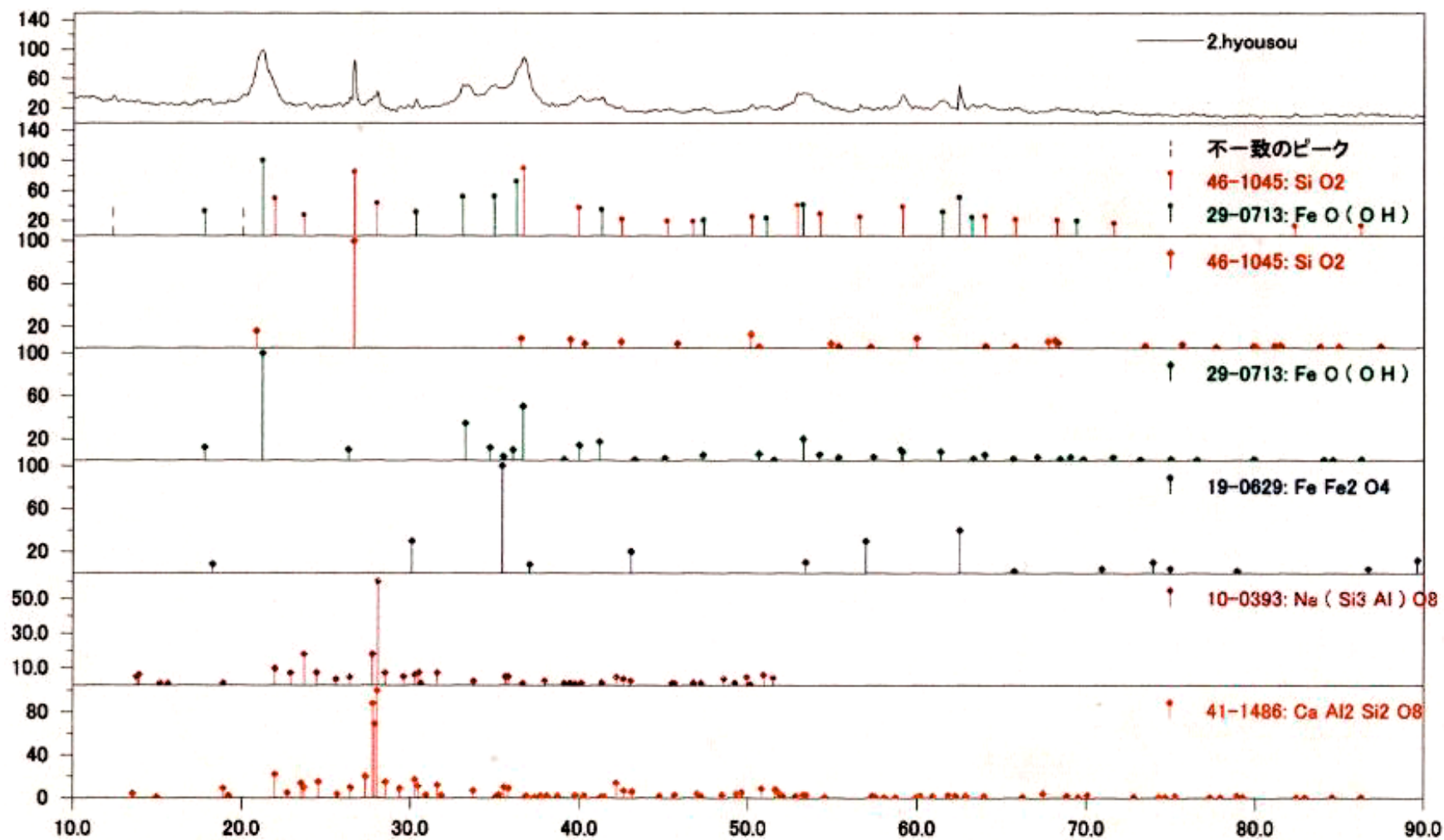


図4.2.2-1(1) 鍍層外側のX線回折結果(試料1-9)

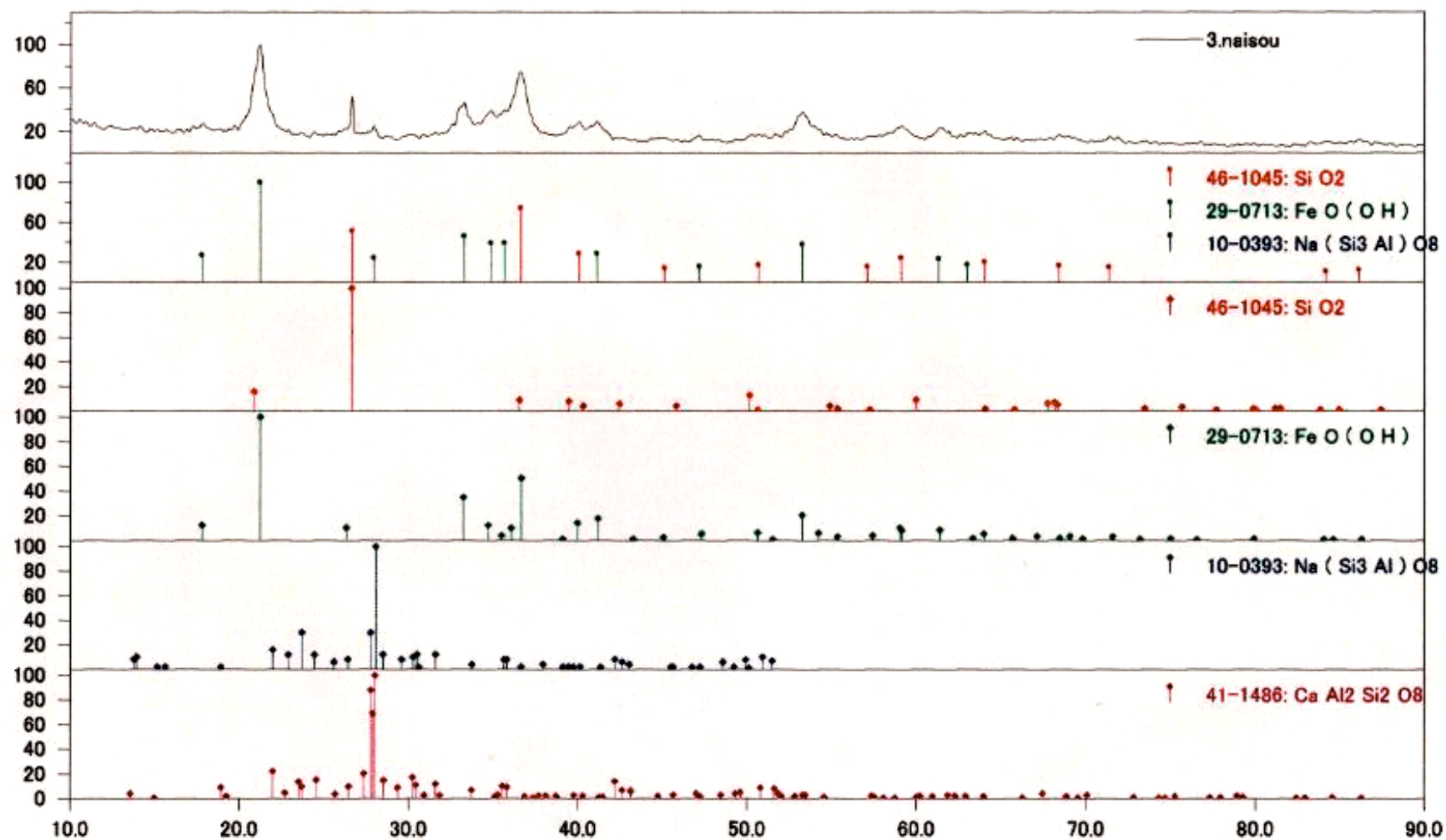


図4.2.2-1(2) 鍍層内側のX線回折結果 (試料1-9)

表 4.2.2-1 鍍層の F e 含有率 (試料 1-9)

分析位置	外側	内側
F e (wt. %)	43	47

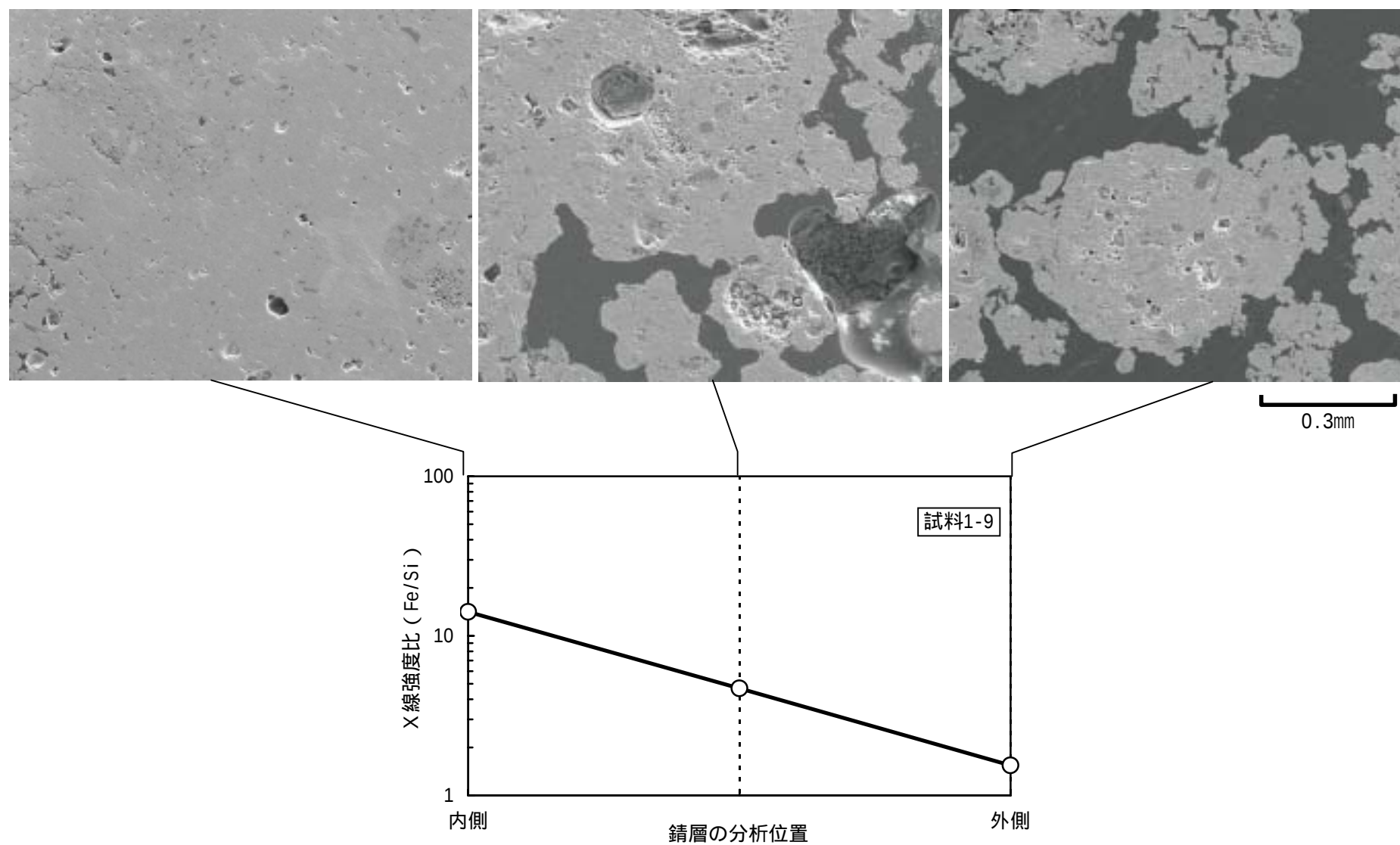


図4.2.2-2 鍍層のSEM/EDX分析結果 (試料1-9)

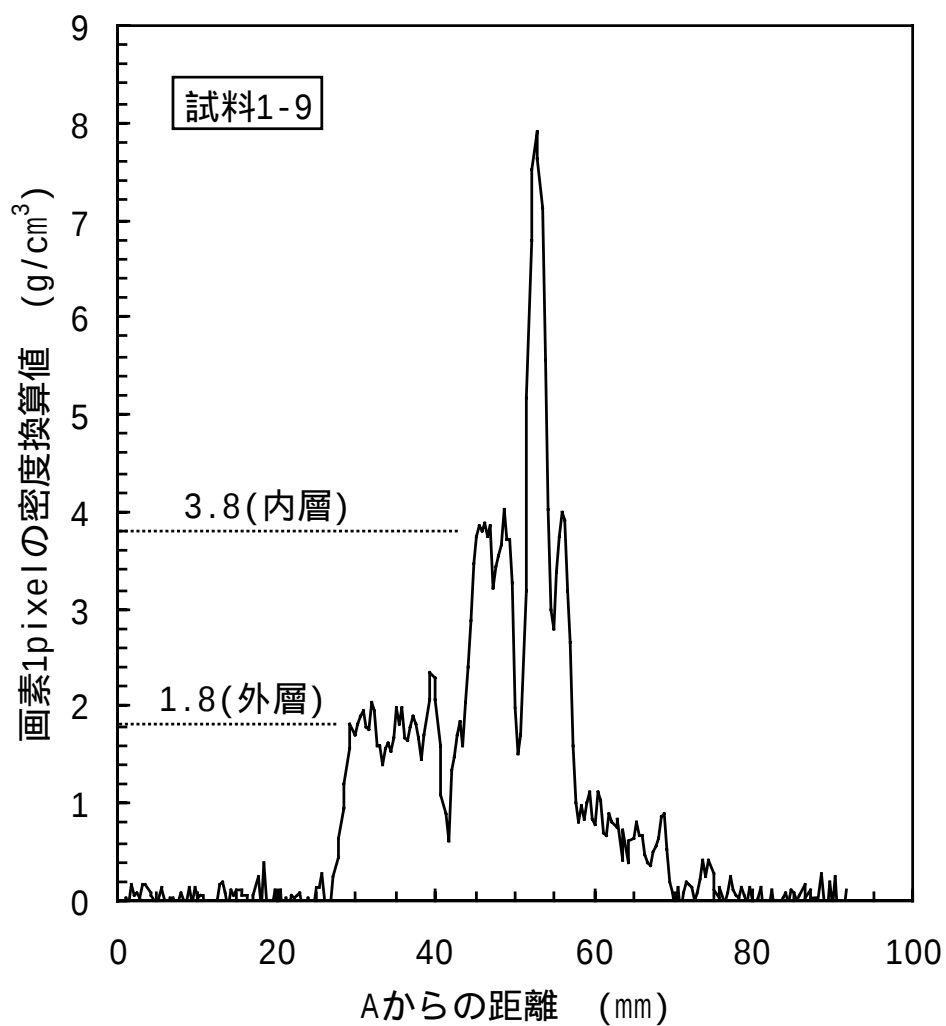
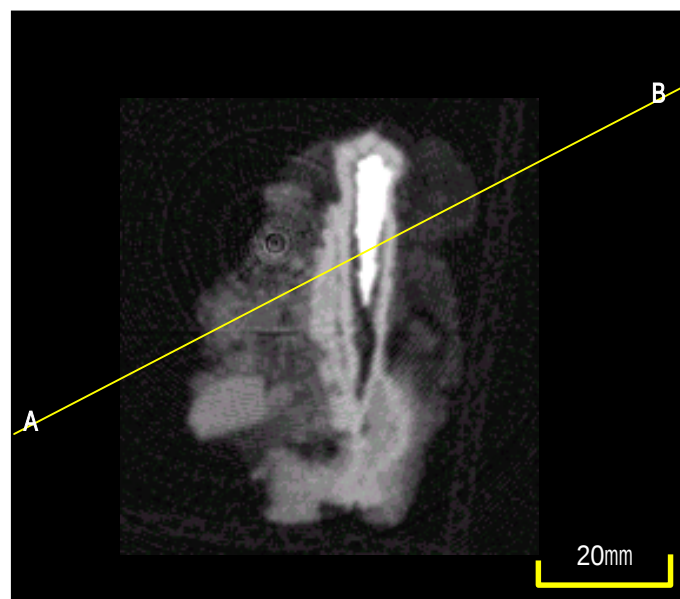


図4.2.2-3 X線CT像のラインプロファイルによる密度の検討（イヨマイ7遺跡）

表 4.2.3-1 鉄器の推定腐食量（イヨマイ 7 遺跡）

埋蔵期間 400～500 年

No.	品名	鍍層厚さ (mm)		腐食量 (mm)	状態
		内層	外層		
1-1	刀子	4	2	2	完全鍍化
1-2	刀子	3	12	2	完全鍍化
1-3	鉄ぞく	1	4	1	完全鍍化
1-4	刀（柄）	3	7	2	完全鍍化
1-5	刀（刀身先端）	3	5	2	鉄残存
1-6	刀（刀身）	7	22	5	鉄残存
1-7	刀（柄）	3	13	2	完全鍍化
1-8	刀（刀身先端）	2	35	5	完全鍍化
1-9	刀（刀身）	6	13	4	鉄残存

注 1) 鍍の Fe 含有率は、成分分析結果より外層を保守的に 50 (wt%) とし、内層については 70 (wt%) とした。

注 2) 鍍の密度は X 線 CT 測定結果より、外層を 1.8 (g/cm³)、内層を 3.8 (g/cm³) とした。

表 4.2.4-1 土壌の分析結果（イヨマイ 7 遺跡）

項 目		分析値
含水率（％）		150
p H		5.8（19.7 ）
硫化物(S^{2-}) (mg/kg)		< 2
塩化物(Cl^{-}) (mg/kg)		4.0
硫酸塩(SO_4^{2-}) (mg/kg)		230
陽 イ オ ン	N a $^{+}$ (mg/kg)	26.0
	K $^{+}$ (mg/kg)	82.0
	C a $^{2+}$ (mg/kg)	207
	M g $^{2+}$ (mg/kg)	29.0
	総和 (mg/kg)	344

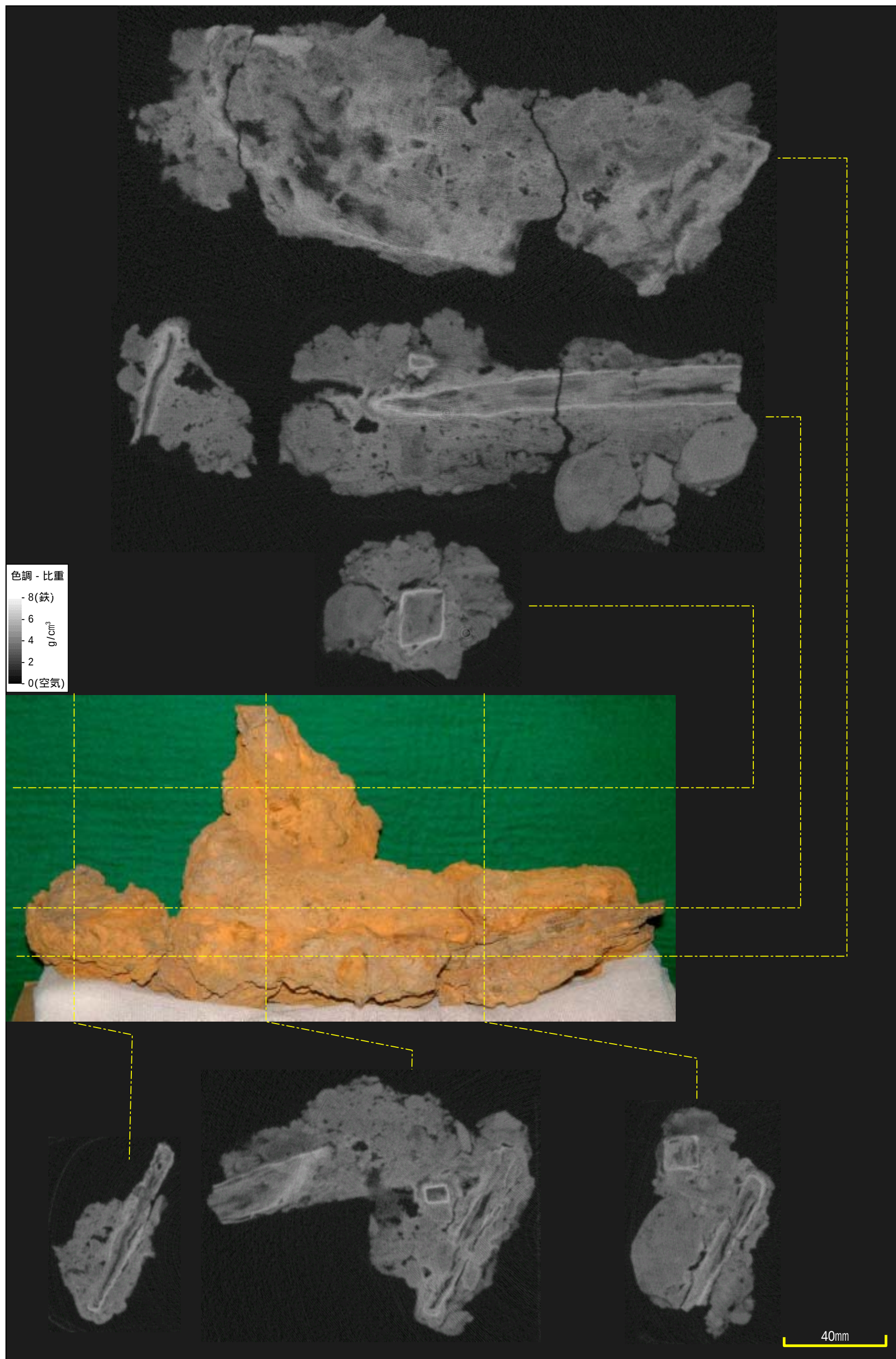


図4.3.1-1 X線CT撮像結果（試料2-1/鉄帯/全て鍍化）

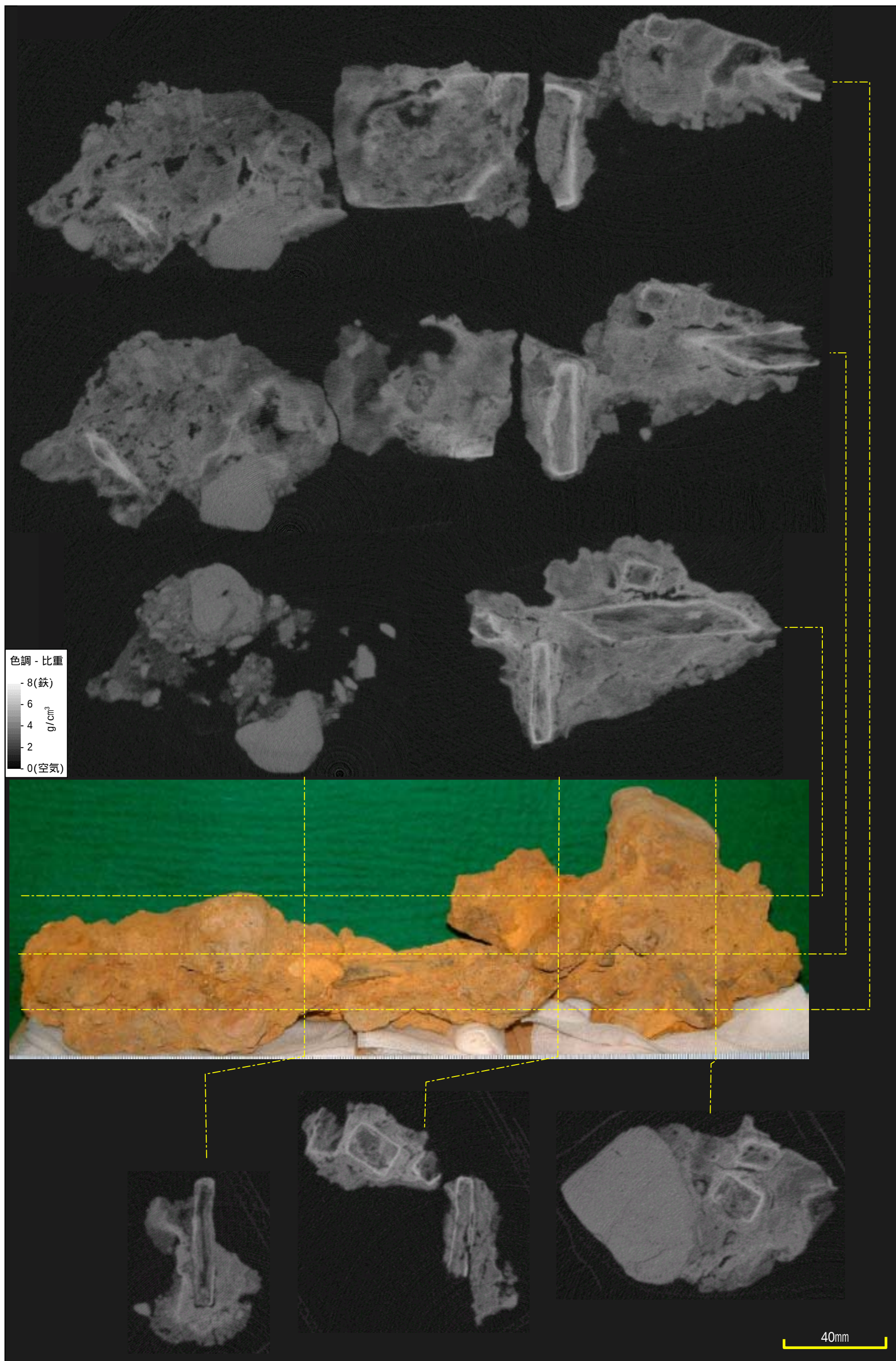


図4.3.1-2 X線CT撮像結果（試料2-2/鉄帯/全て鍍化）

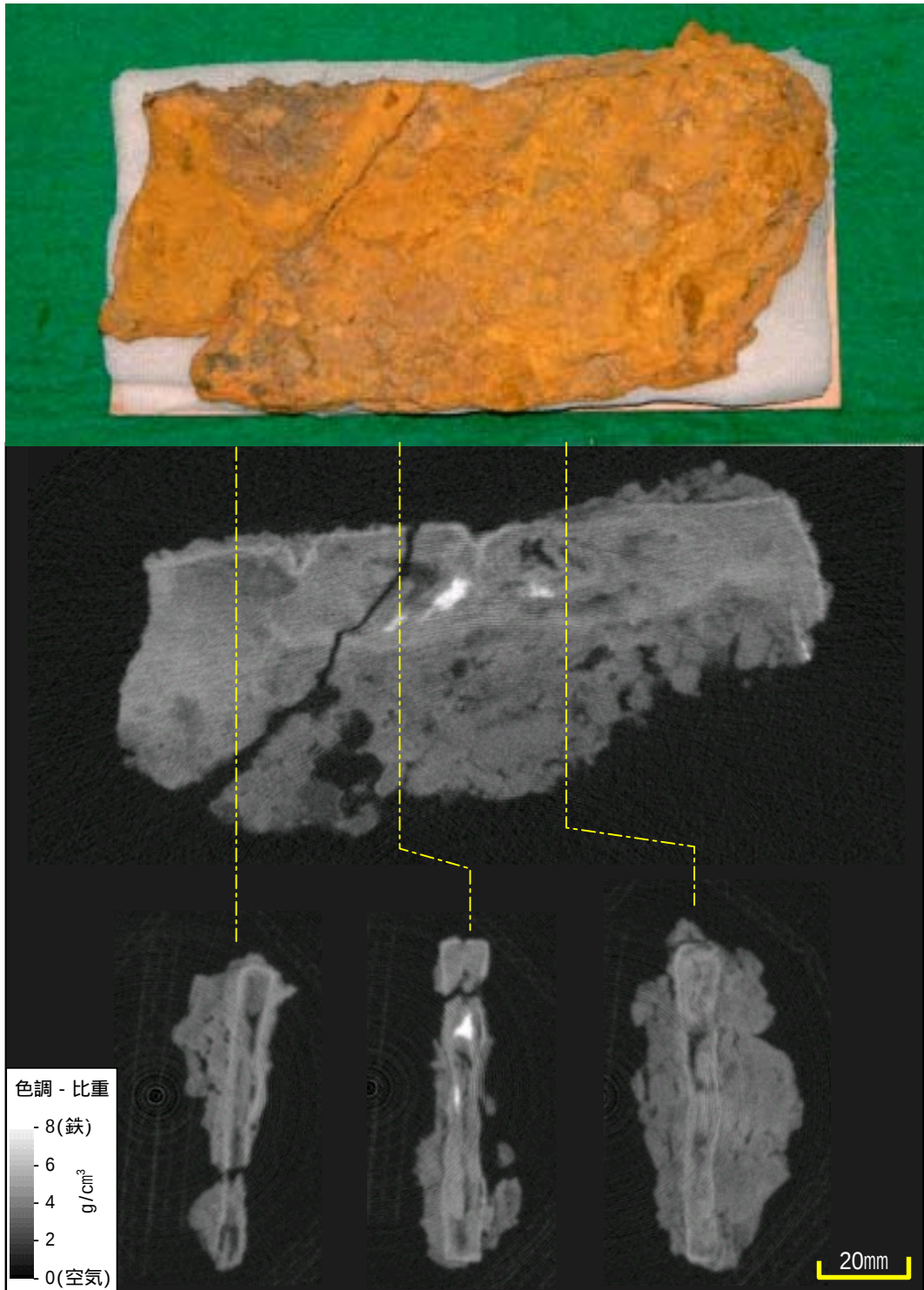


図4.3.1-3 X線CT撮像結果（試料2-3/鉄帯/鉄質残存）

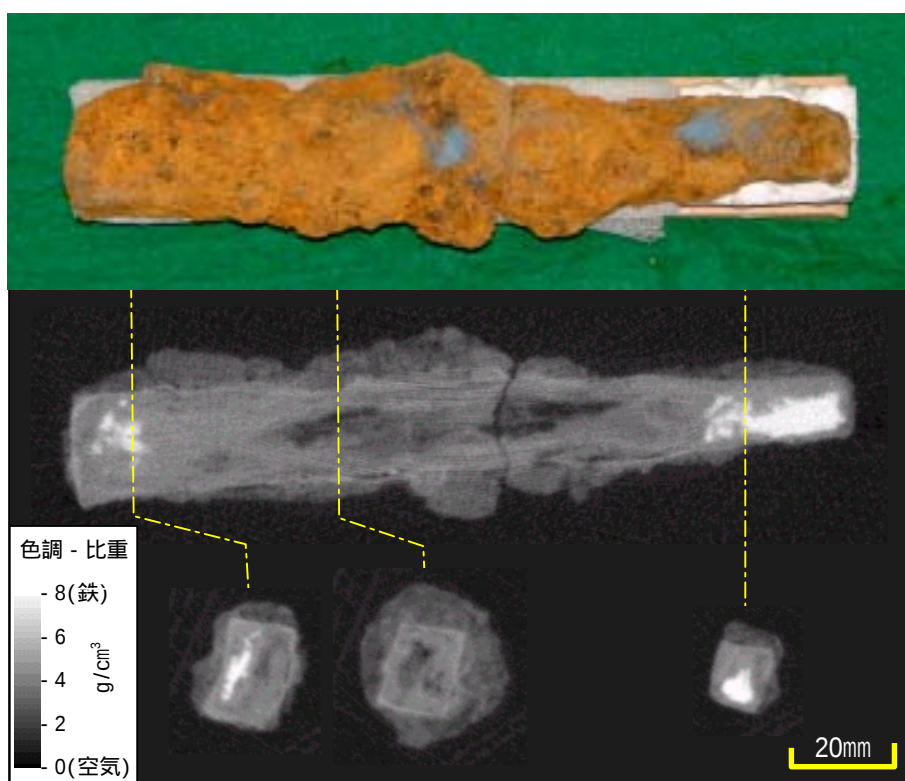


図4.3.1-4 X線C T撮像結果（試料2-4/鉄釘/鉄質残存）

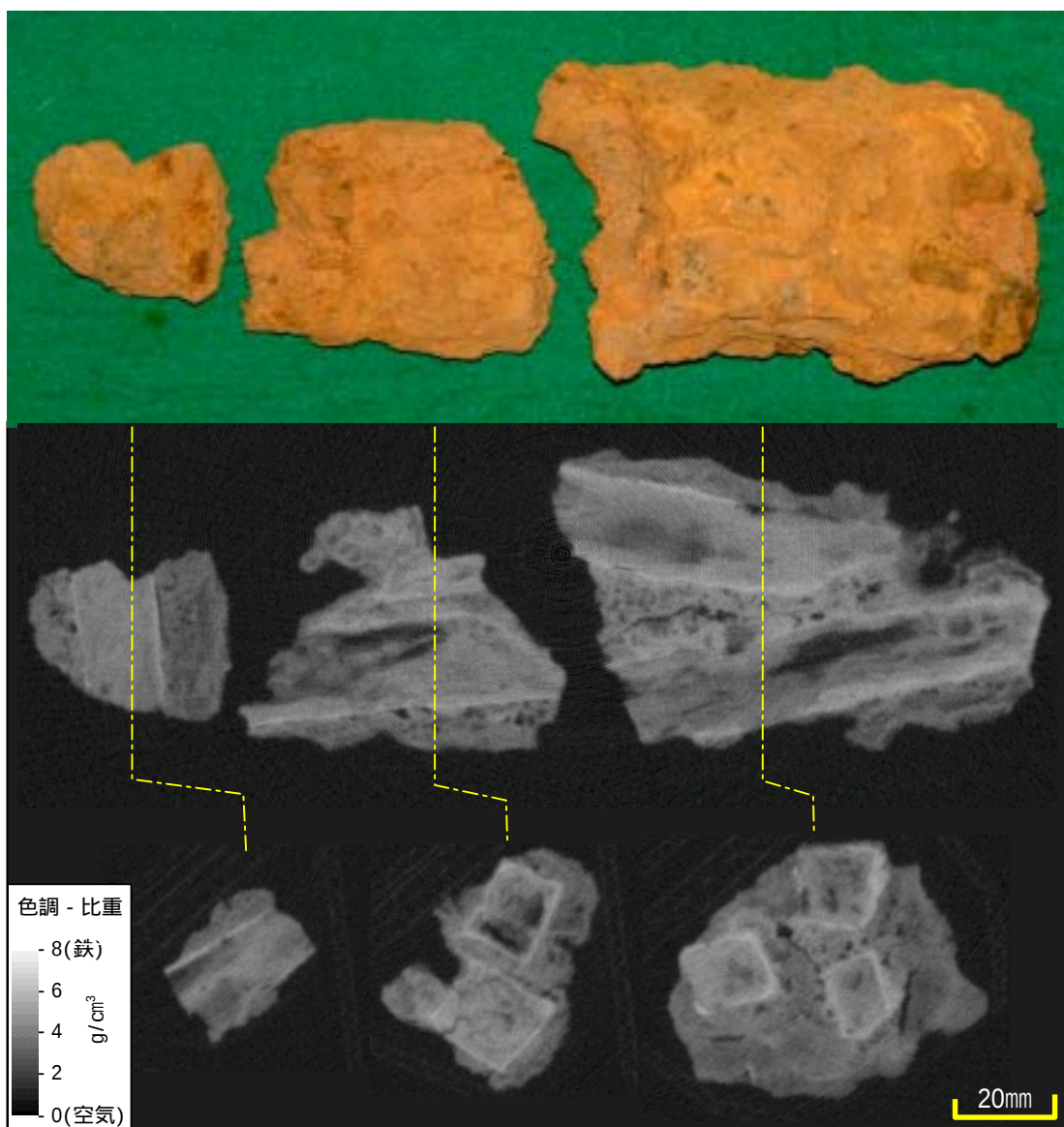


図4.3.1-5 X線CT撮像結果（試料2-5/鉄釘/全て錆化）

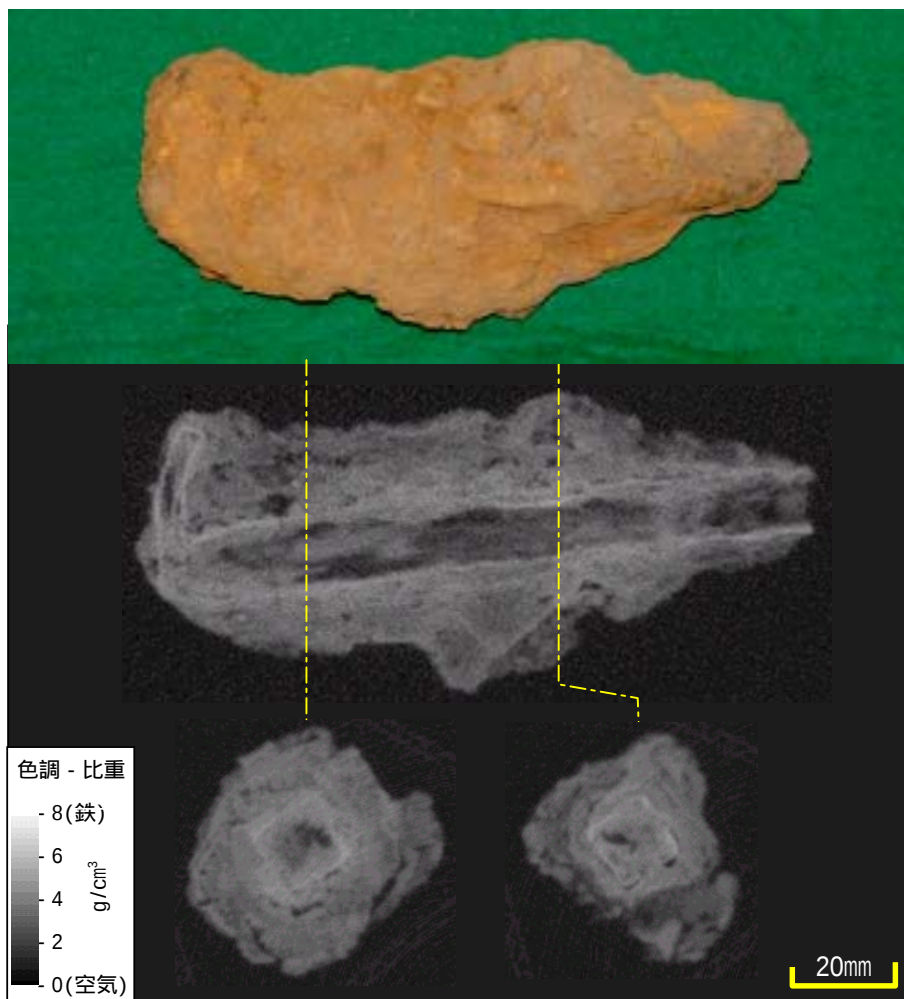


図4.3.1-6 X線C T撮像結果（試料2-6/鉄釘/全て錆化）

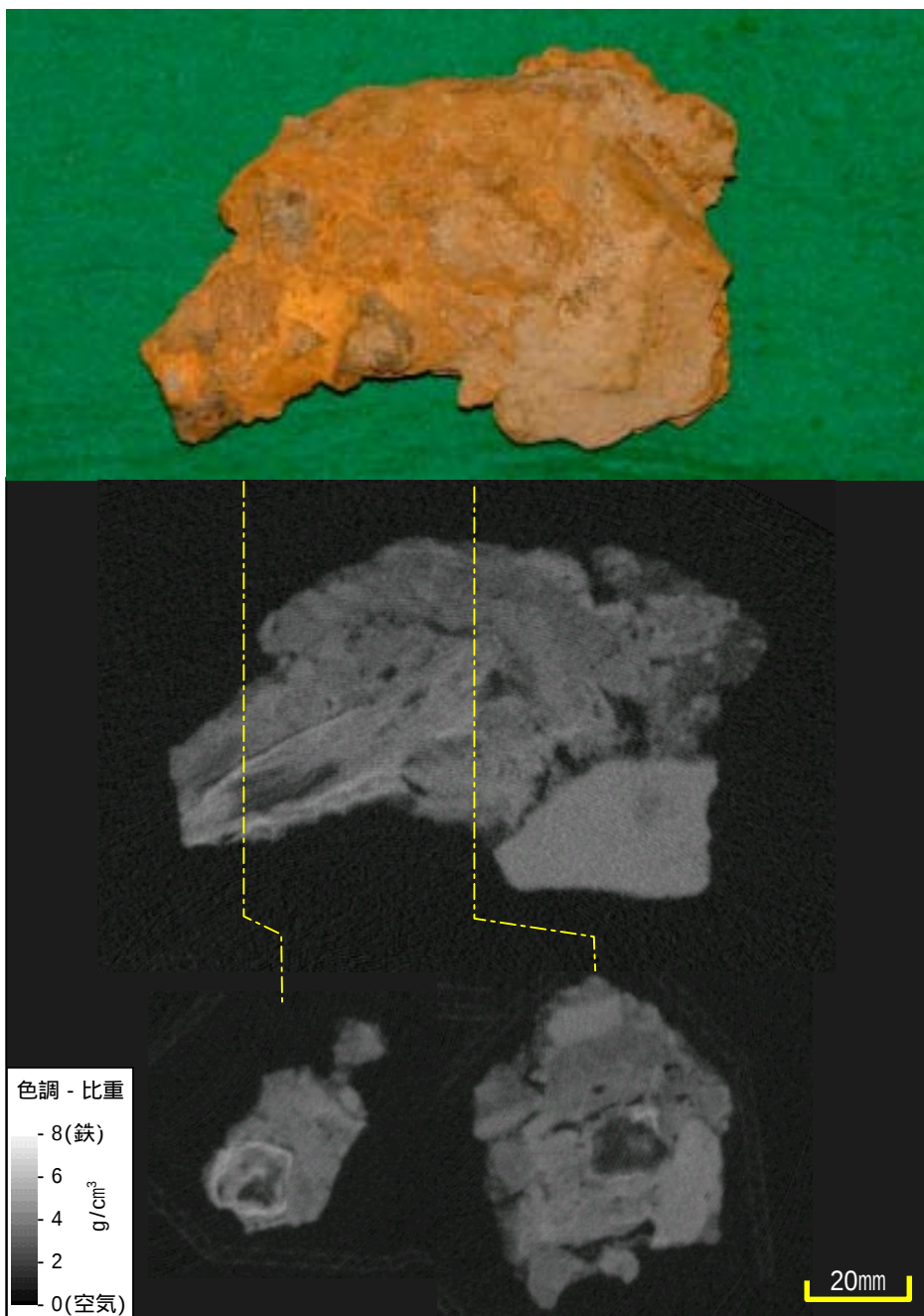


図4.3.1-7 X線CT撮像結果（試料2-7/鉄釘/全て錆化）

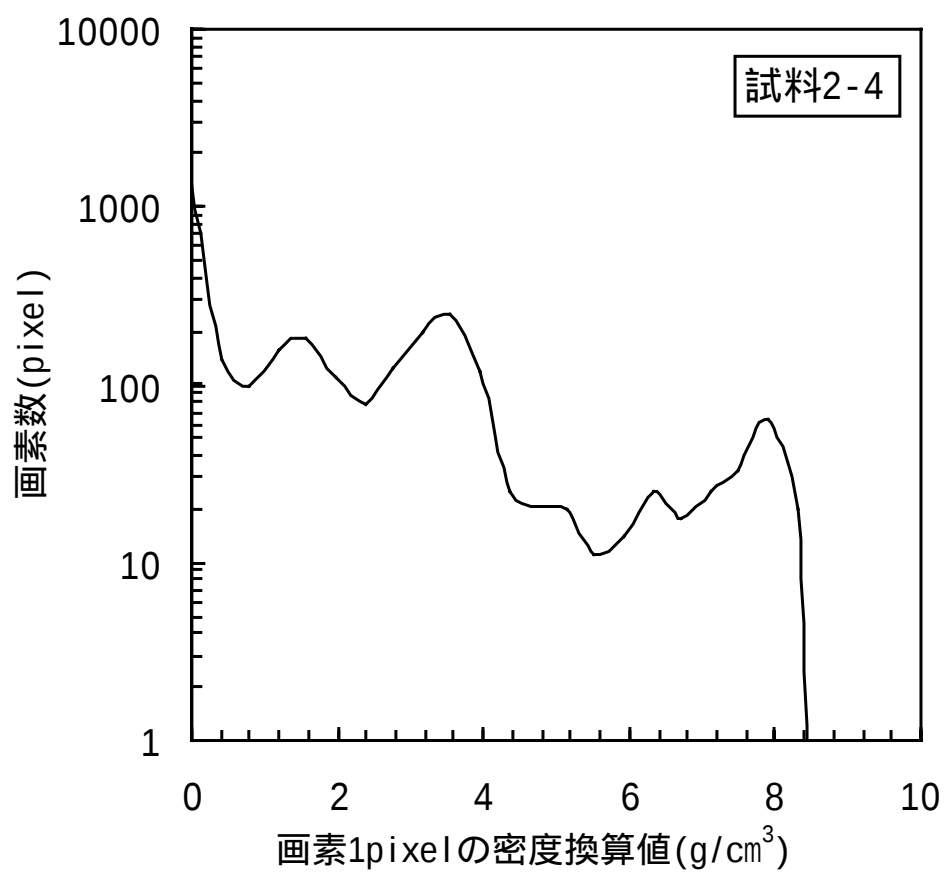


図 4.3.1-8 X線CT像における物質密度と画素数の関係(試料2-4)

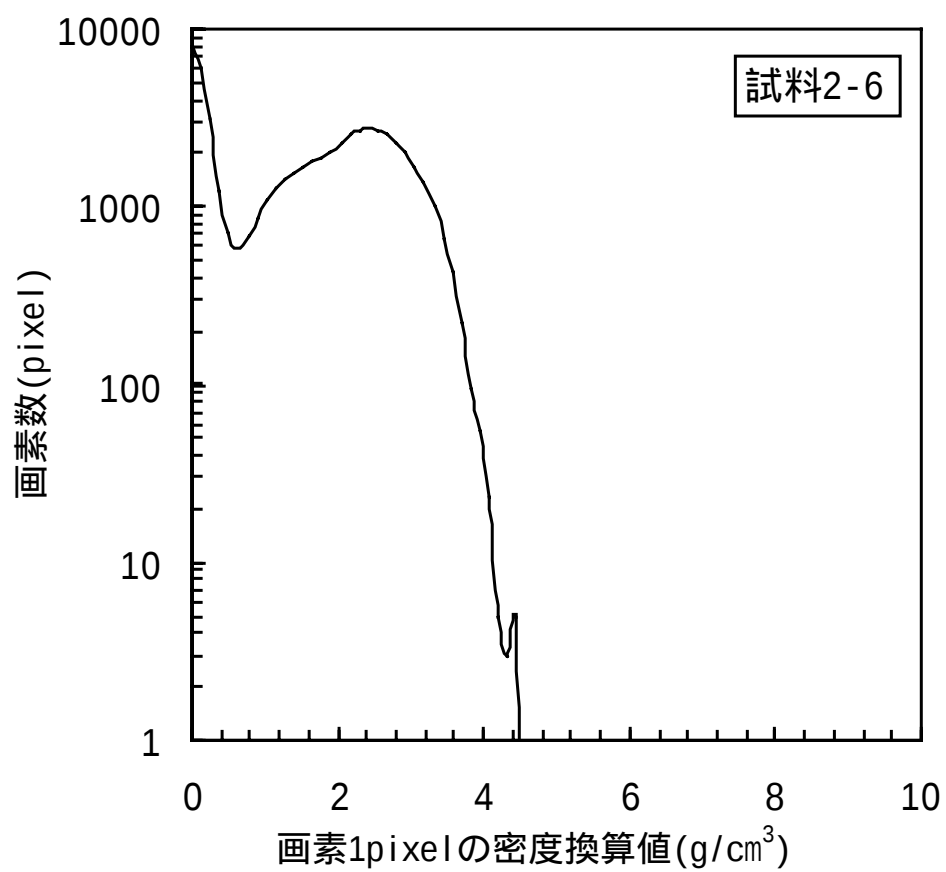


図 4.3.1-9 X線CT像における物質密度と画素数の関係（試料2-6）

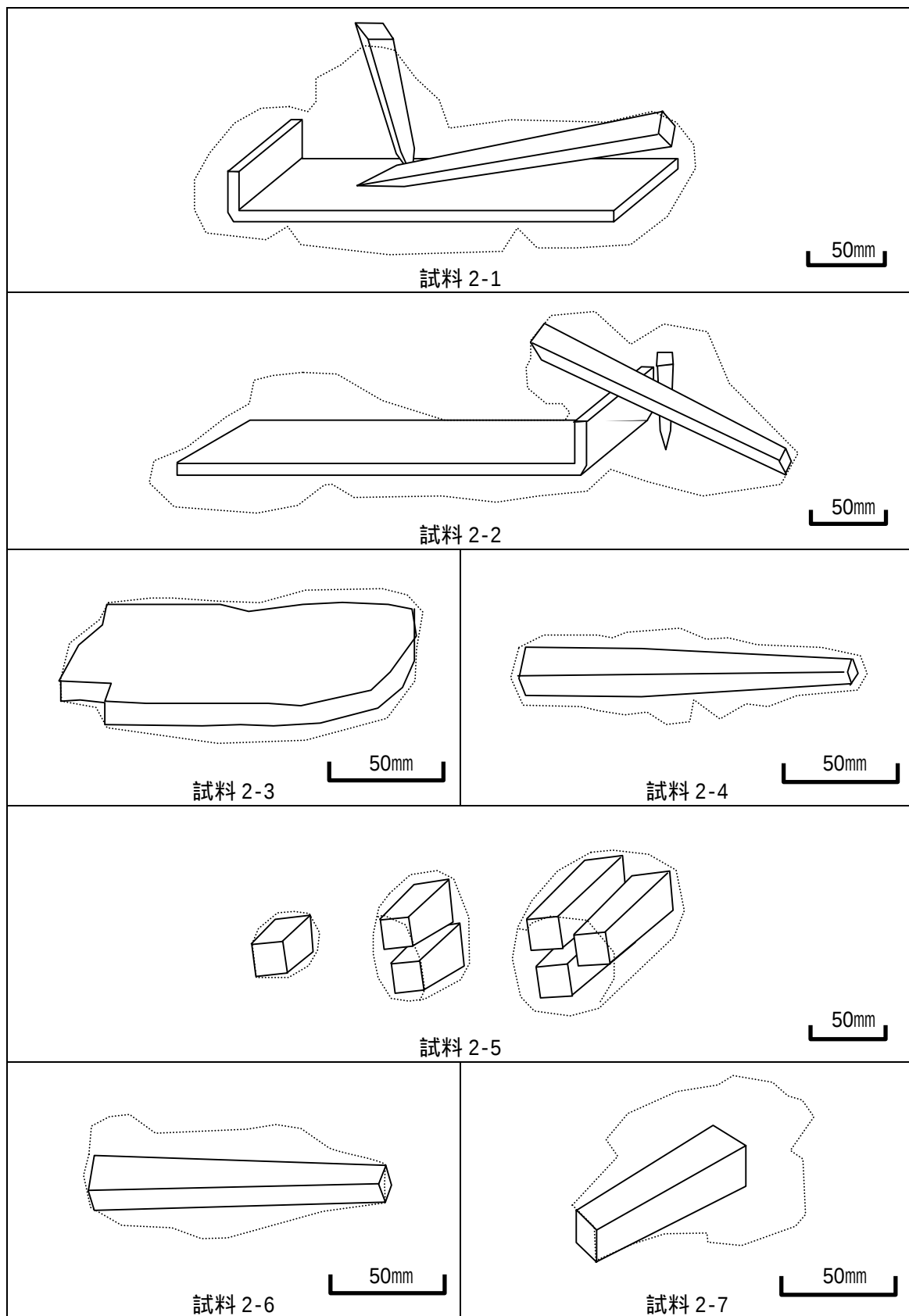


図 4.3.1-10 X線CT像から推定される試料原形の模式図

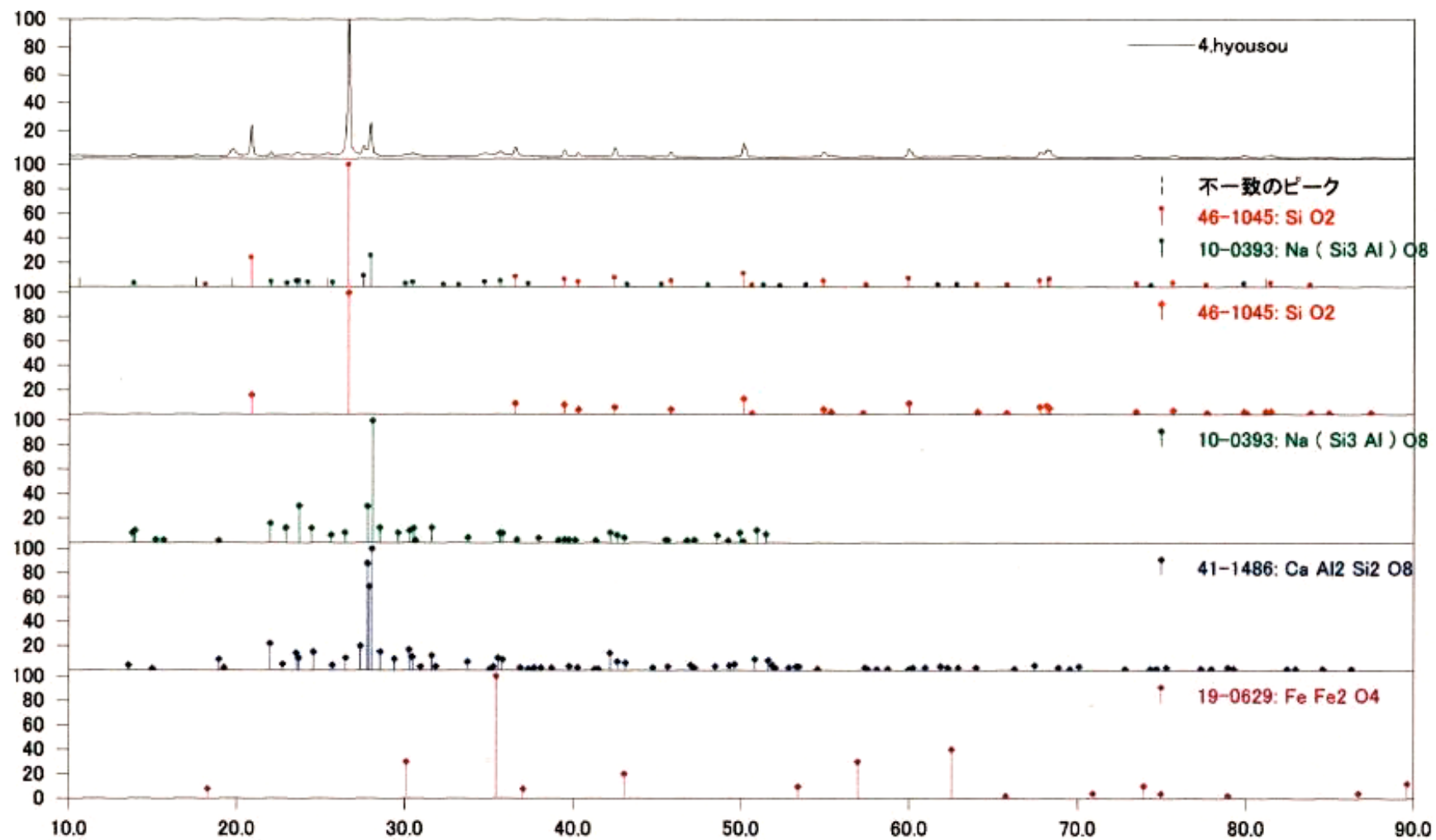


図4.3.2-1(1) 鍍層外側のX線回折結果 (試料2-2)

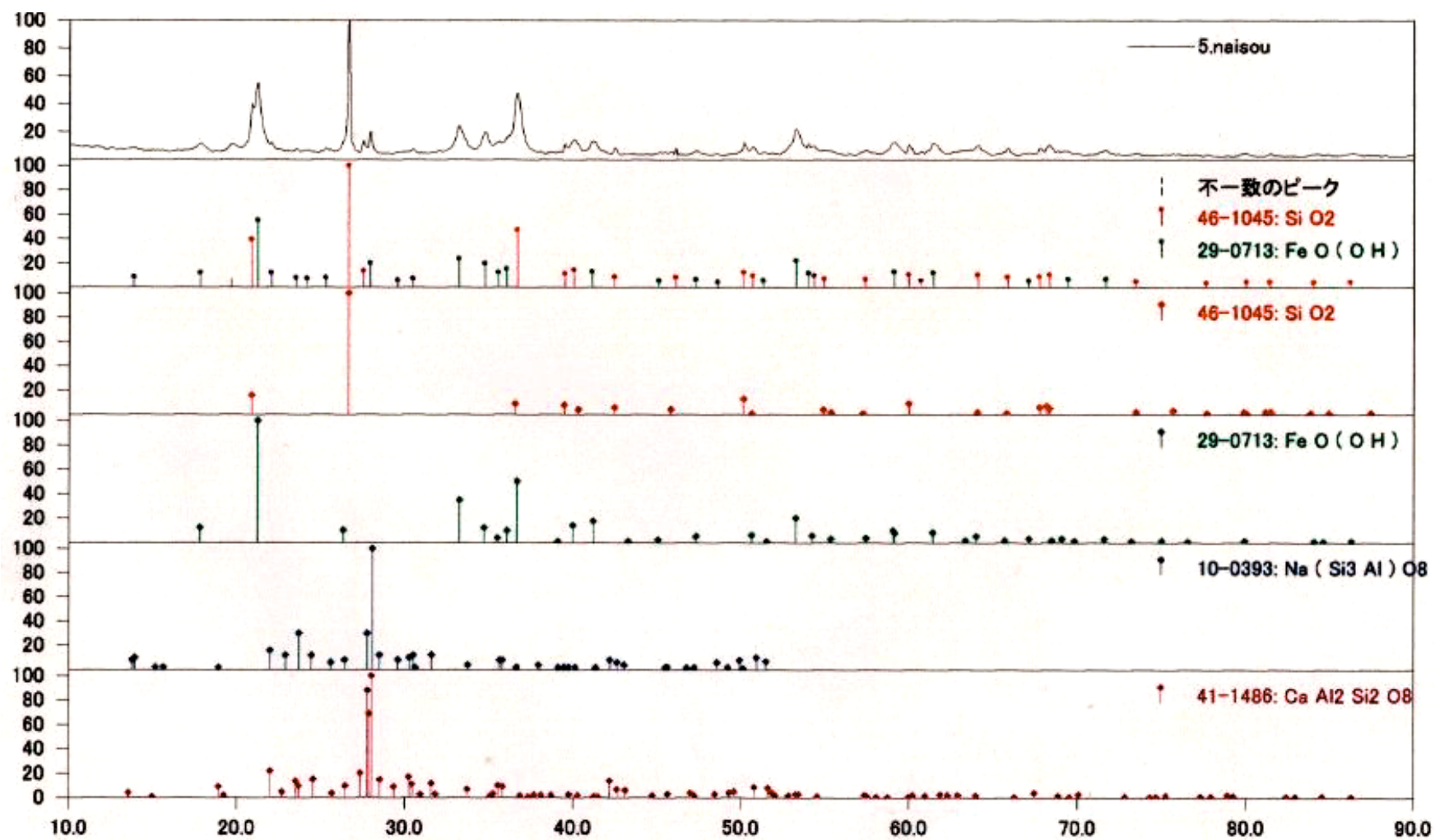


図4.3.2-1(2) 鍍層内側のX線回折結果 (試料2-2)

表 4.3.2-1 鍍層の F e 含有率 (試料 2-2)

分析位置	外側	内側
F e (wt. %)	7	38

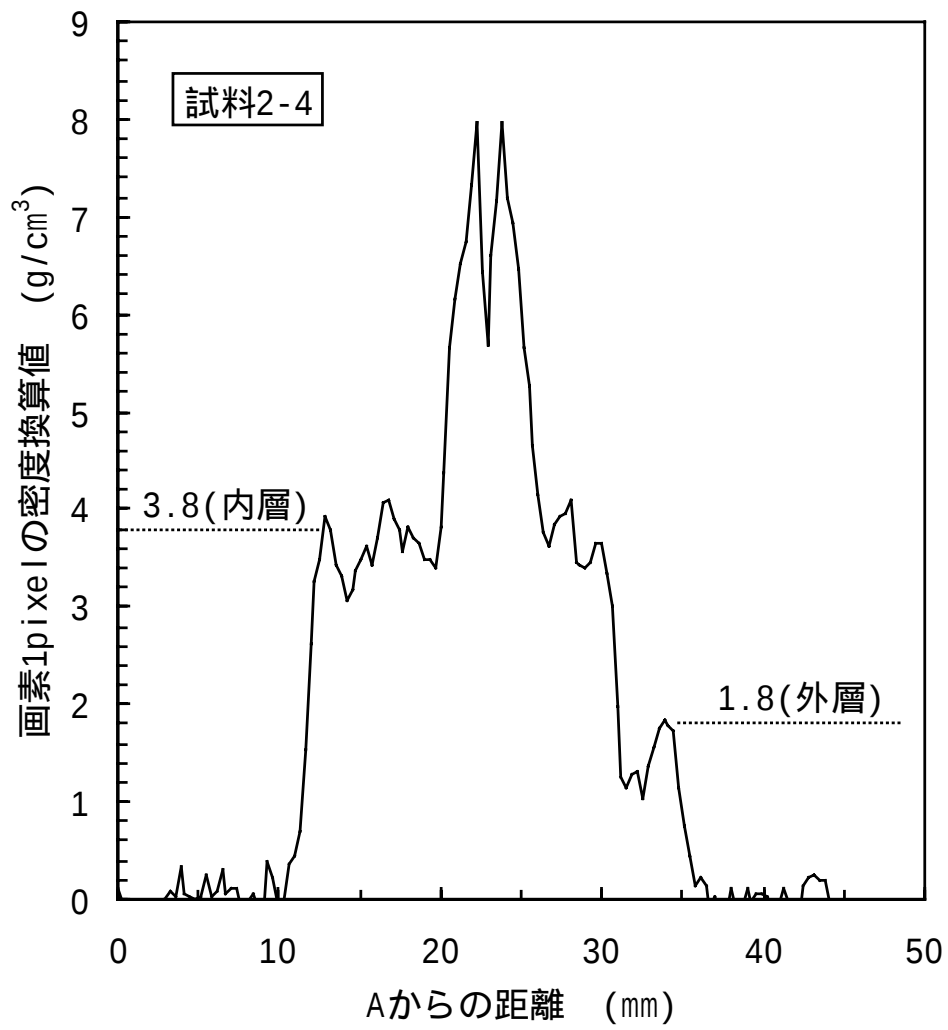
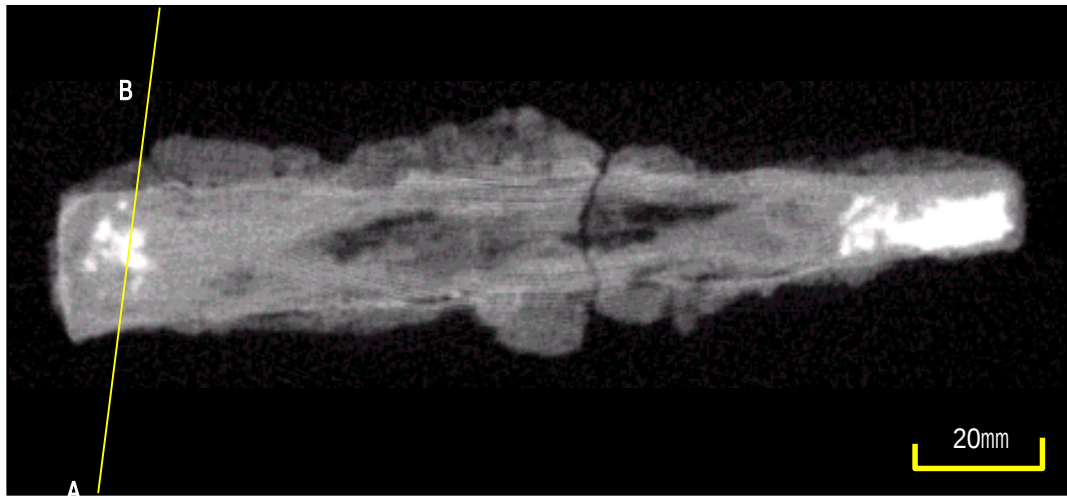


図4.3.2-2 X線CT像のラインプロファイルによる密度の検討（出雲大社境内遺跡）

表 4.3.3-1 鉄器の推定腐食量（出雲大社境内遺跡；島根県大社町）

埋蔵期間 730 ～ 750 年

No.	品名	錆層厚さ (mm)		腐食量 (mm)	状態
		内層	外層		
2-1	鉄帯	2	50	5	完全錆化
2-2	鉄帯	2	50	5	完全錆化
2-3	鉄帯	4	20	3	鉄残存
2-4	鉄釘	10	15	5	鉄残存
2-5	鉄釘	2	20	3	完全錆化
2-6	鉄釘	2	20	3	完全錆化
2-7	鉄釘	2	30	3	完全錆化

注 1) 錆の F e 含有率は、成分分析結果より外層を保守的に 40 (wt %) とし、内層については 70 (wt %) とした。

注 2) 錆の密度は X 線 C T 測定結果より、外層を 1.8 (g / cm³) , 内層を 3.8 (g / cm³) とした。

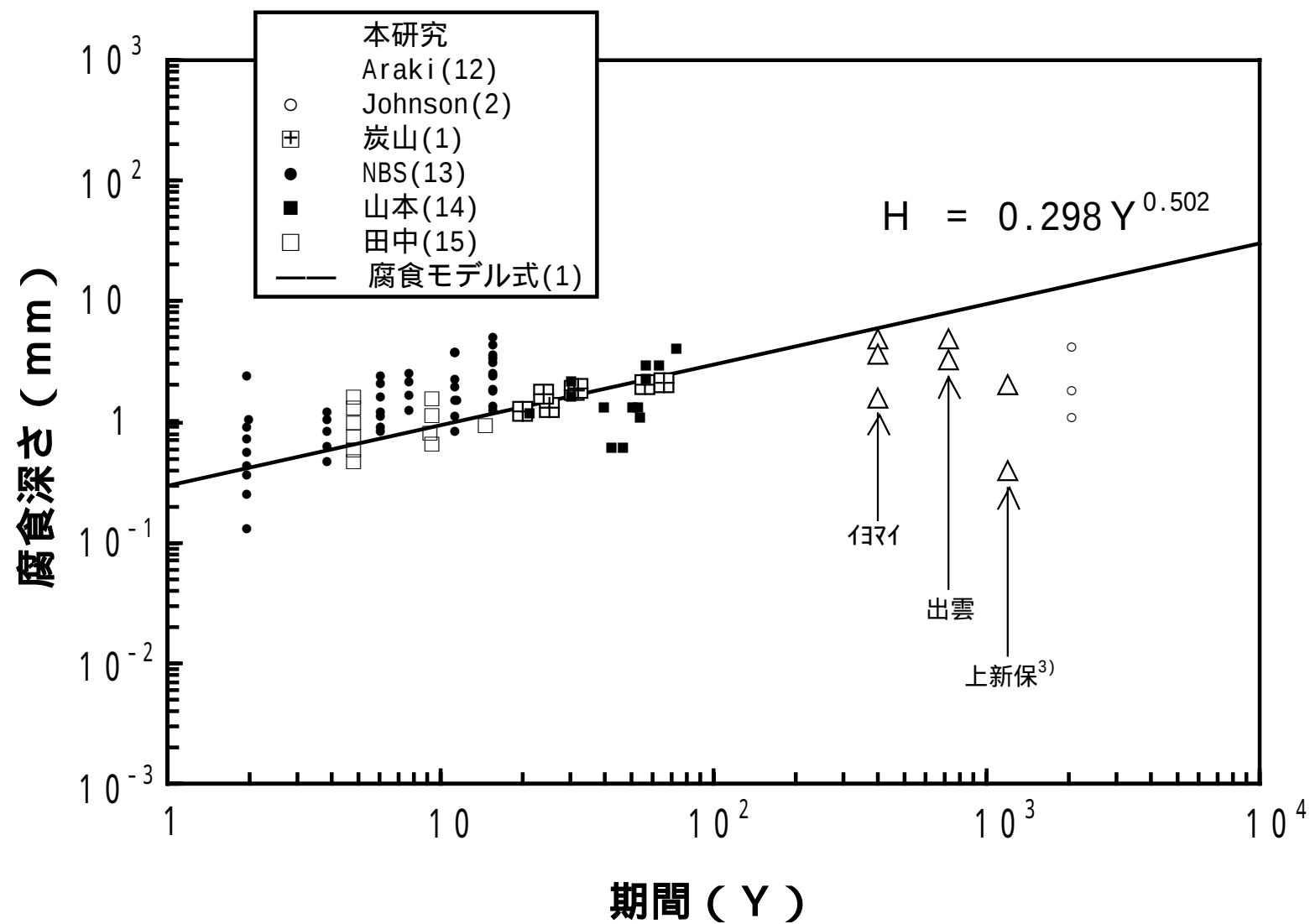


図 4.4-1 腐食深さの経年変化

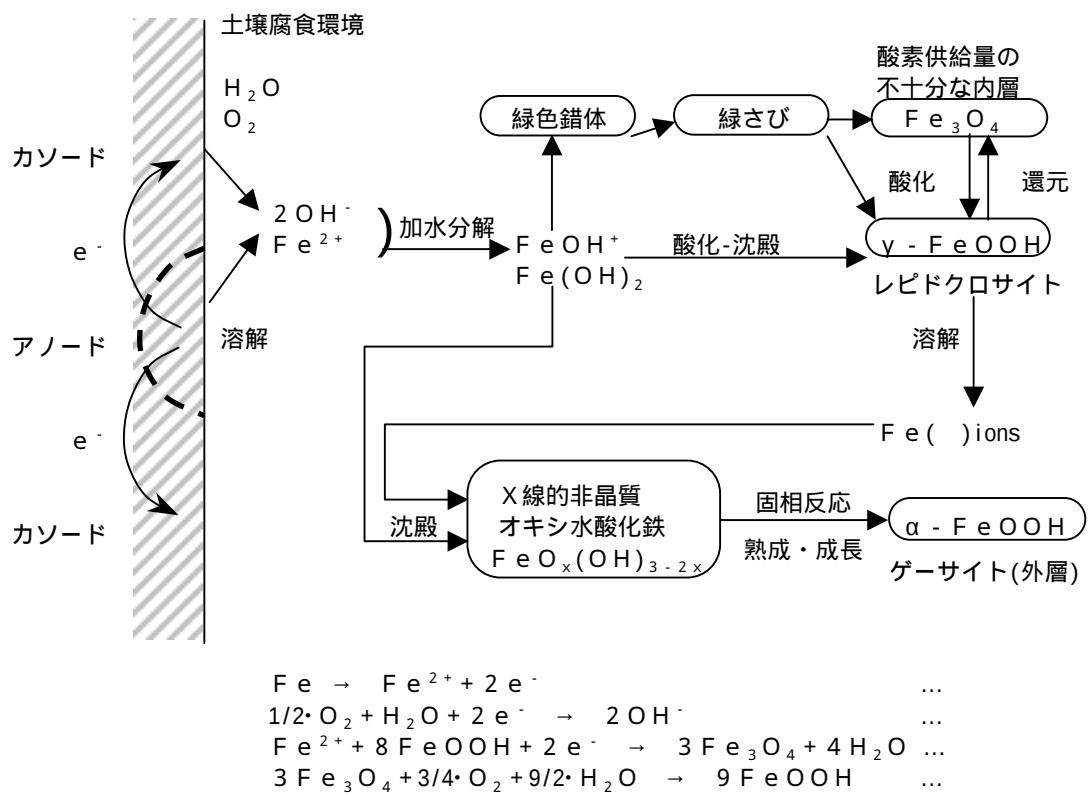


図 4.4-2 酸化雰囲気における土壌腐食反応機構（三澤¹⁶⁾に基づく）

表 5.3-1 土壌腐食モデル式の研究事例

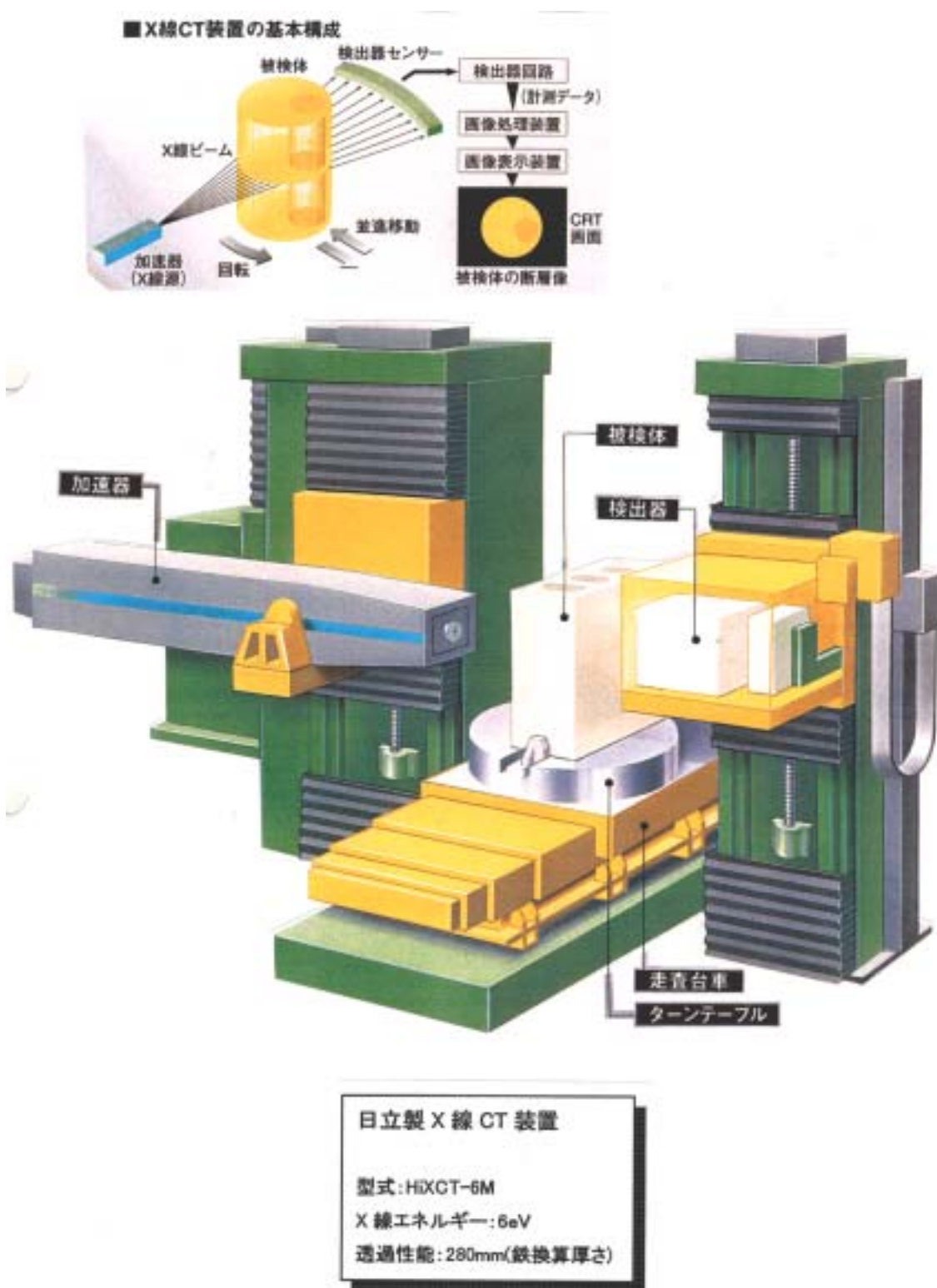
報告者	文献	対象	埋設期間	評価結果
佐古	24	ガス配管 (11 本)	25 年	最大孔食深さは，環境因子，管対地電位， 電流などの特定因子と相関性なし
笠原	25	ガス配管 (275 本)	-	・ ミクロセル腐食速度 (d_m) $d_m = k / \rho^n$ ここに， $n = 1.95$ ・ マクロセル腐食 (d_M) $d_M = f (E_{corr} , P/S , \rho)$
片野	26	水道管	-	$Y_0 = 0.4 \cdot Y_c \cdot t^{0.4}$ ここに， Y_0 : 環境指数の予測値 Y_c : 環境の腐食性評価値 [環境因子] A N S I ，土壌抵抗率， H_2O_2 - p H ，含水率
日本ガス 協会	27	ガス配管 (18 本)	16 ~ 38 年	・ 平均腐食深さ (H_R) $H_R = f (\rho , P/S , t)$
日本簡易 ガス協会	28	ガス配管 (171 本)	-	・ 最大腐食深さ (H_M) $H_M / \sqrt{t} = f (\rho , P/S , E h)$

ρ : 土壌抵抗率， E_{corr} : 腐食電位， P/S : 管対地電位

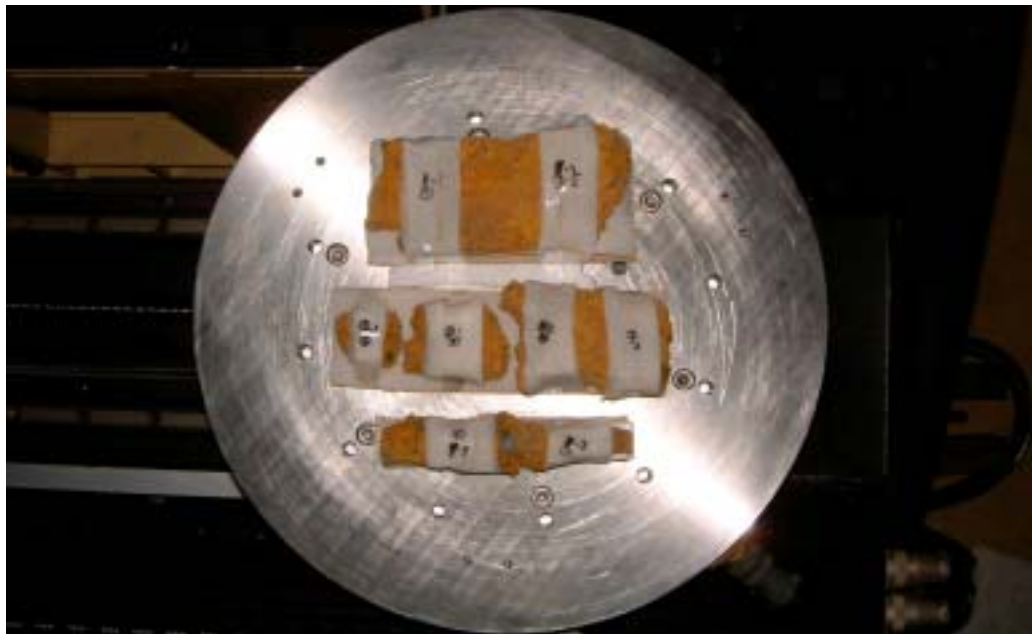
$E h$: 酸化還元電位， t : 埋設期間 (年)

付 録

(1) X線CT装置

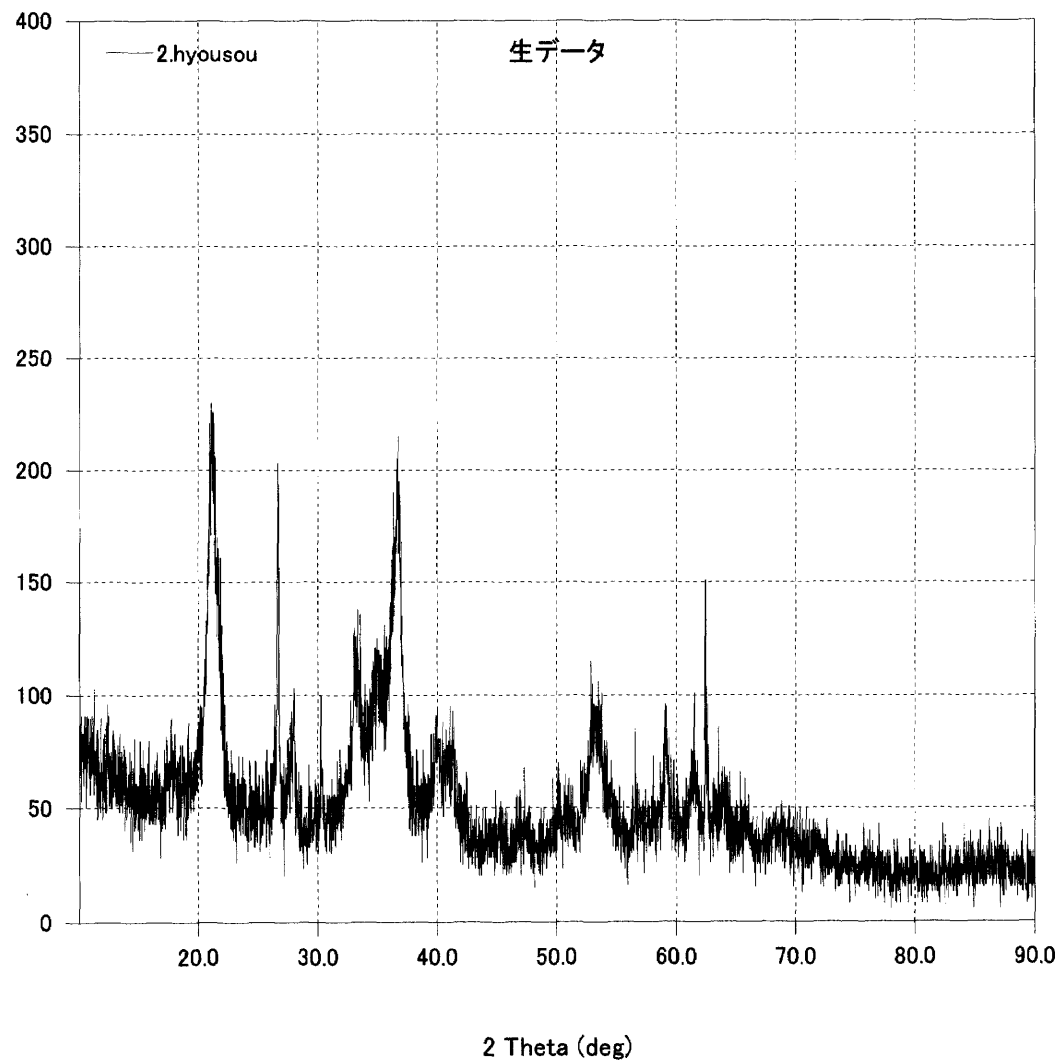


(2) X線CT撮像状況



I (cps)

kimu/82F14608 [19]

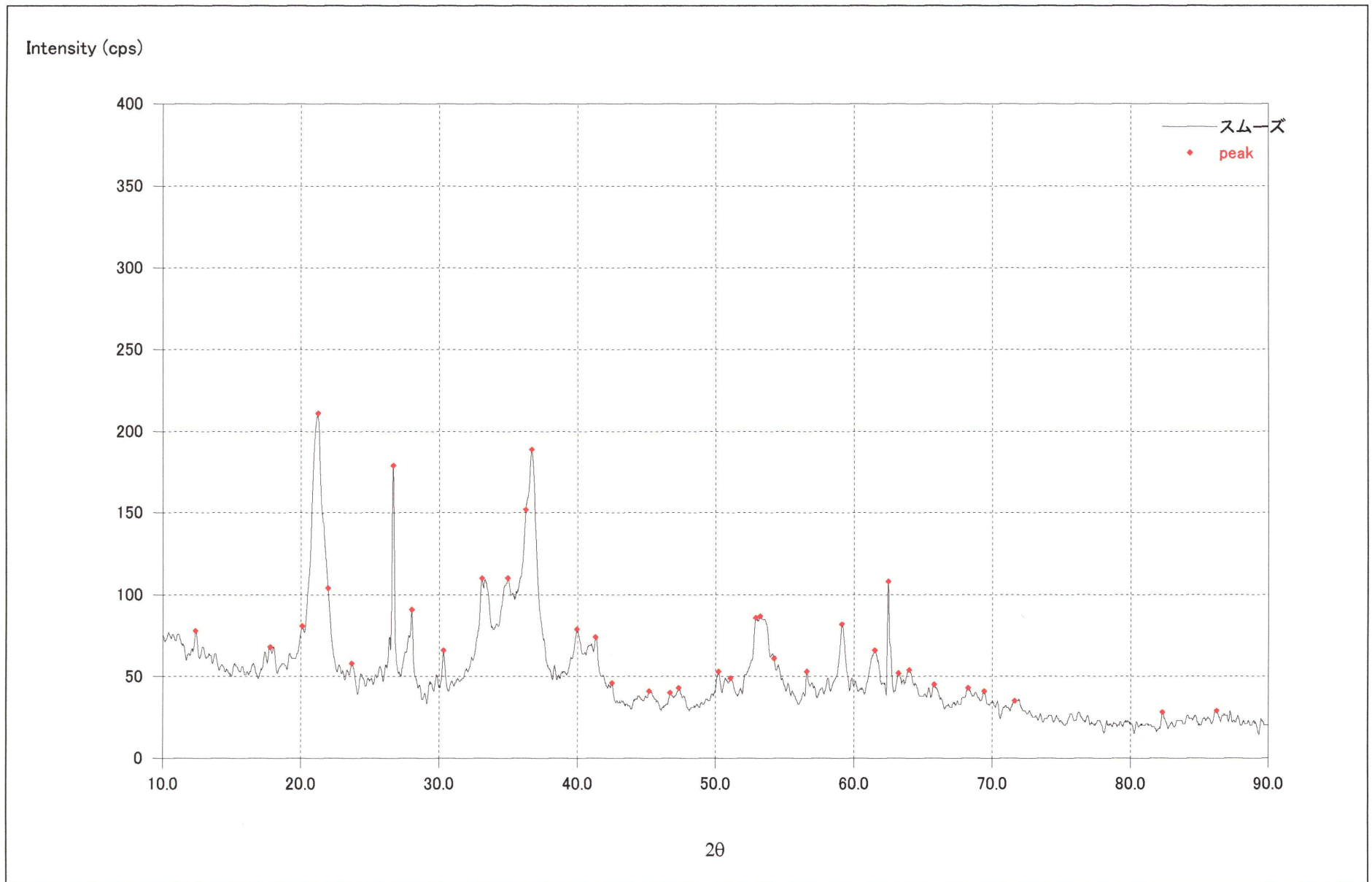


データ

ファイル名: kimu/82F14608
データ番号: 19
データ種別: 生データ
試料名: 2.hyouousou
オペレータ名: T.Kimura
データ作成日: 2002/01/28 14:53
備考: Example Condition
一世代前データ: なし

測定条件

X線発生装置:
線源: Cu
波長: 1.54056 Å
ゴニオメータ: 横型ゴニオメータ
モノクロメータ: 使用
補助装置: なし
管電圧: 40.0 kV
管電流: 35.0 mA
測定方法: 連続法
: 通常法
データ範囲: 10.0200 ~ 90.0000 deg
データ点数: 4000
スキャン軸: $2\theta / \theta$
 θ 軸角度: 設定なし
サンプリング間隔: 0.0200 deg
スキャン速度: 2.000 deg/min
重量%: 0.00
発散スリット: 1.00 deg
散乱スリット: 1.00 deg
受光スリット: 0.15 mm



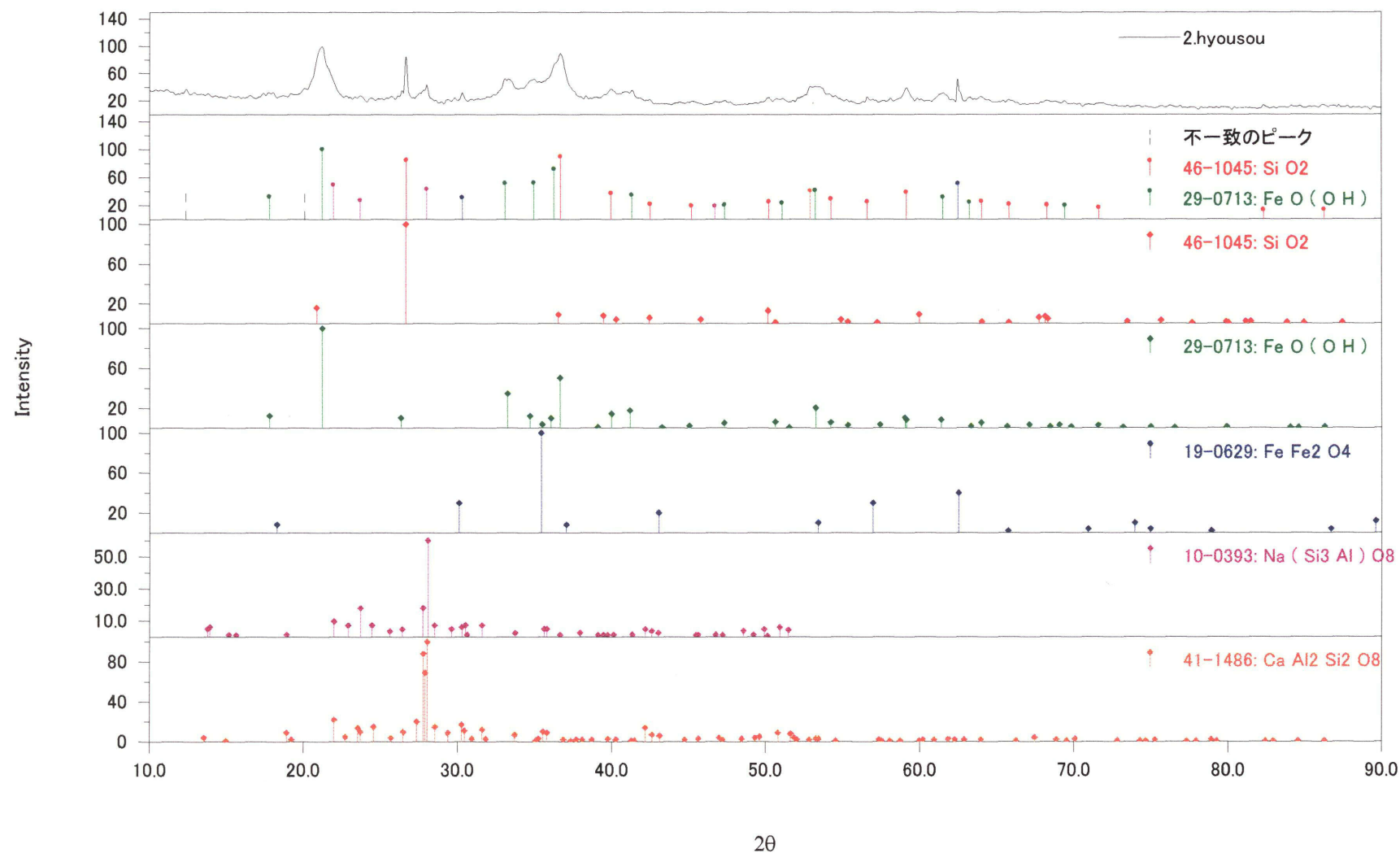
処理パラメータ

ファイル名: /C=/home/mac/kimu/.82F14608.21
 試料名: 2.hyousou
 データ種別: ピーク
 ピークサーチ: 10.0200 -- 90.0000
 微分点数: 25
 しきい値係数: 3

ピーク リスト

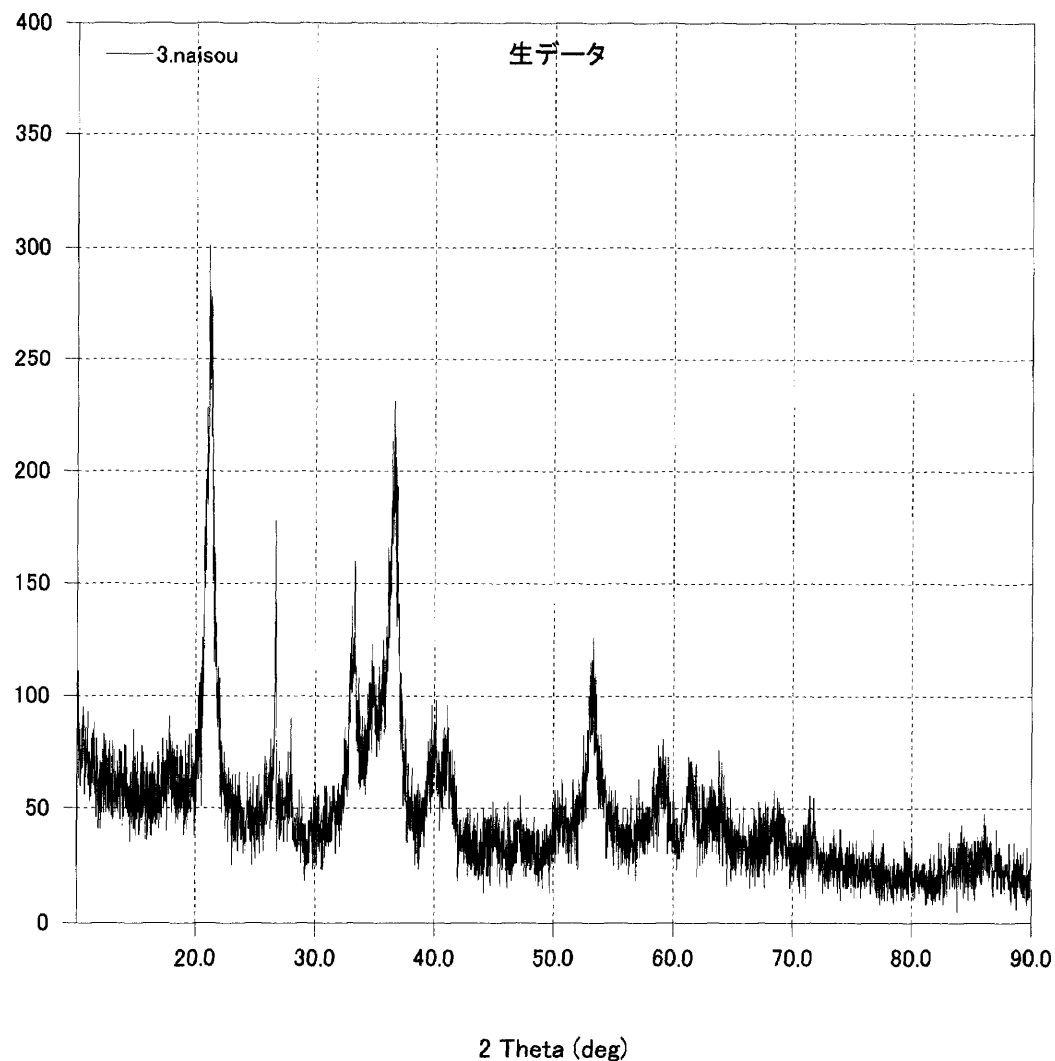
2Theta	d	Int	I/Io	FWHM	2Theta	d	Int	I/Io	FWHM
1: 12.3600	7.1553	78	36.9	0.0000	19: 47.3200	1.9194	43	20.3	0.0000
2: 17.7800	4.9844	68	32.2	0.0000	20: 50.2000	1.8158	53	25.1	0.0000
3: 20.0798	4.4184	81	38.3	0.0000	21: 51.0600	1.7873	49	23.2	0.0000
4: 21.2200	4.1836	211	100.0	0.5800	22: 52.8800	1.7300	86	40.7	0.2800
5: 21.9400	4.0478	104	49.2	0.0600	23: 53.2000	1.7203	87	41.2	0.6200
6: 23.6800	3.7542	58	27.4	0.0000	24: 54.2200	1.6903	61	28.9	0.0000
7: 26.6600	3.3409	179	84.8	0.2800	25: 56.5800	1.6253	53	25.1	0.0000
8: 28.0000	3.1840	91	43.1	0.3000	26: 59.1200	1.5614	82	38.8	0.3800
9: 30.3000	2.9473	66	31.2	0.2800	27: 61.5000	1.5065	66	31.2	0.6800
10: 33.0800	2.7057	110	52.1	0.6600	28: 62.4800	1.4852	108	51.1	0.2800
11: 34.9400	2.5658	110	52.1	0.0000	29: 63.2200	1.4696	52	24.6	0.0000
12: 36.2600	2.4754	152	72.0	0.2000	30: 64.0000	1.4536	54	25.5	0.0000
13: 36.6800	2.4480	189	89.5	0.4000	31: 65.8000	1.4181	45	21.3	0.0000
14: 39.9600	2.2543	79	37.4	0.0000	32: 68.2600	1.3729	43	20.3	0.0000
15: 41.3000	2.1842	74	35.0	0.0000	33: 69.4200	1.3527	41	19.4	0.0000
16: 42.5000	2.1253	46	21.8	0.0000	34: 71.6200	1.3165	35	16.5	0.0000
17: 45.1800	2.0052	41	19.4	0.0000	35: 82.3199	1.1703	28	13.2	0.0000
18: 46.7000	1.9434	40	18.9	0.0000	36: 86.2600	1.1267	29	13.7	0.0000

検索結果照合図



I (cps)

kimu/82F14608 [1]

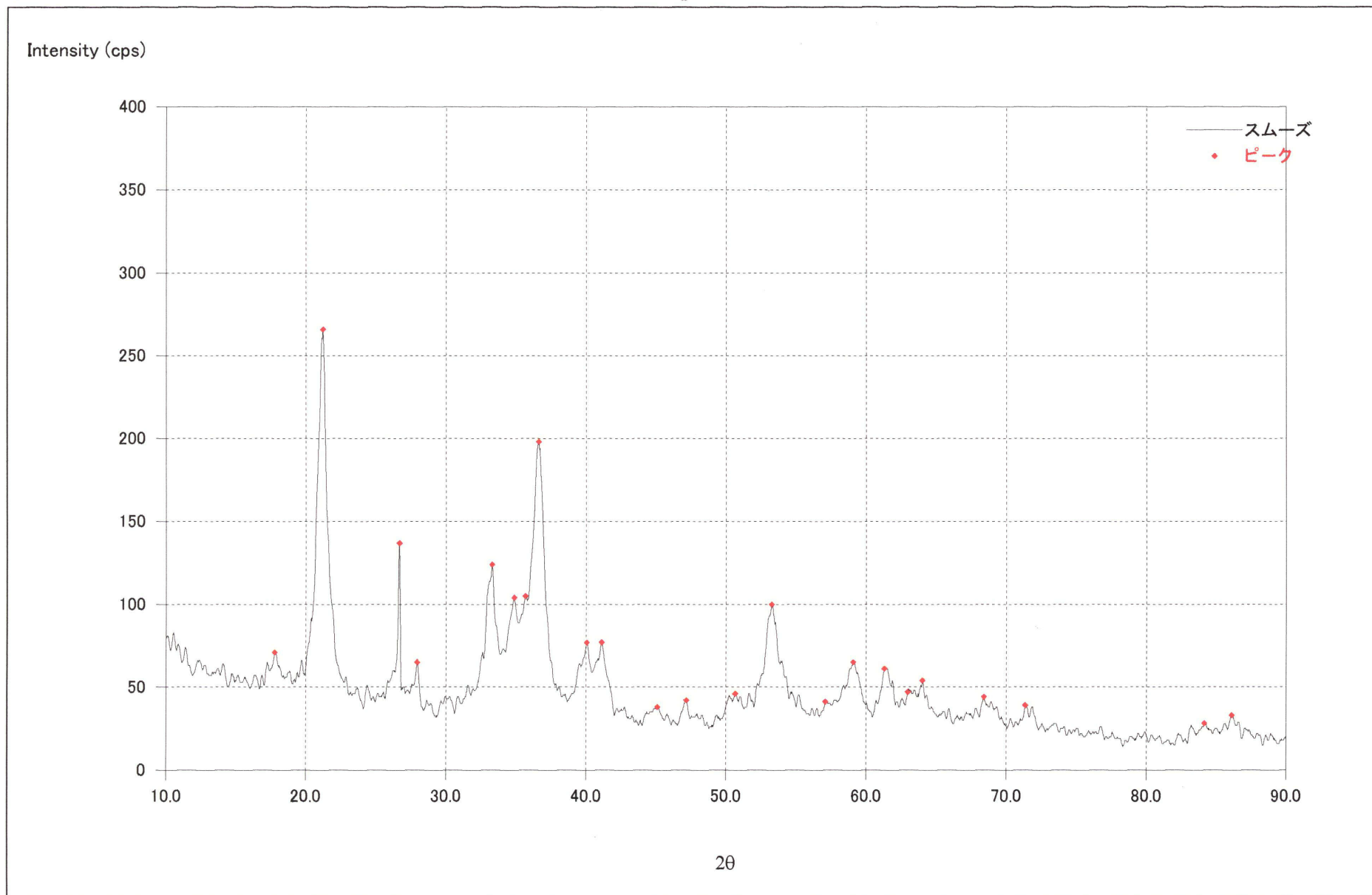


データ

ファイル名: kimu/82F14608
データ番号: 1
データ種別: 生データ
試料名: 3.naisou
オペレータ名: T.Kimura
データ作成日: 2002/01/25 14:16
備考: Example Condition
一世代前データ: なし

測定条件

X線発生装置:
線源: Cu
波長: 1.54056 Å
ゴニオメータ: 横型ゴニオメータ
モノクロメータ: 使用
補助装置: なし
管電圧: 40.0 kV
管電流: 35.0 mA
測定方法: 連続法
: 通常法
データ範囲: 10.0200 ~ 90.0000 deg
データ点数: 4000
スキャン軸: $2\theta / \theta$
 θ 軸角度: 設定なし
サンプリング間隔: 0.0200 deg
スキャン速度: 2.000 deg/min
重量%: 0.00
発散スリット: 1.00 deg
散乱スリット: 1.00 deg
受光スリット: 0.15 mm



Data Management: パラメータと結果

処理パラメータ

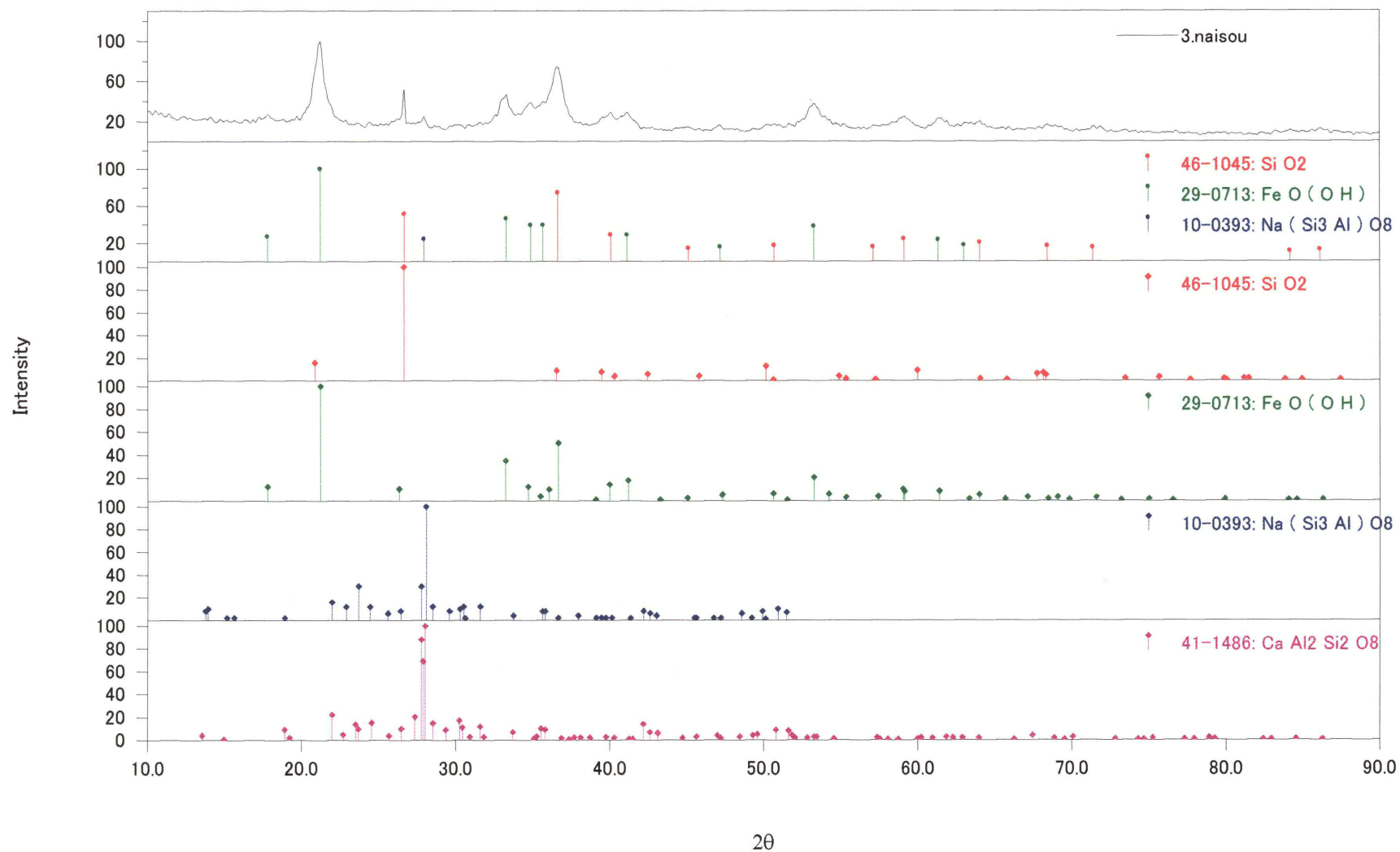
ファイル名: /C=/home/mac/kimu/.82F14608.1
試料名: 3.naisou
データ種別: 生データ
スムージング: 10.0200 -- 90.0000
半価幅: 0.4000 (degree)
ノイズレベル係数: 1.0000
ピークサーチ: 10.0200 -- 90.0000
微分点数: 25
しきい値係数: 3

ピーク リスト

2Theta	d	Int	I/Io	FWHM		2Theta	d	Int	I/Io	FWHM	
1:	17.7800	4.9844	71	26.6	0.0000 Added	13:	50.6599	1.8004	46	17.2	0.0000 Added
2:	21.2000	4.1874	266	100.0	0.4200	14:	53.2400	1.7191	100	37.5	0.7600
3:	26.6600	3.3409	137	51.5	0.2600	15:	57.0800	1.6122	41	15.4	0.0000 Added
4:	27.9400	3.1907	65	24.4	0.2800	16:	59.0800	1.5623	65	24.4	0.8800
5:	33.2800	2.6899	124	46.6	0.5400	17:	61.3000	1.5110	61	22.9	0.4800
6:	34.8600	2.5715	104	39.0	0.0000 Added	18:	62.9800	1.4746	47	17.6	0.0000 Added
7:	35.6599	2.5157	105	39.4	0.0000 Added	19:	64.0200	1.4532	54	20.3	0.0000 Added
8:	36.6200	2.4519	198	74.4	0.5600	20:	68.4000	1.3704	44	16.5	0.0000 Added
9:	40.0600	2.2489	77	28.9	0.3200	21:	71.3600	1.3207	39	14.6	0.0000 Added
10:	41.1200	2.1934	77	28.9	0.3400	22:	84.1600	1.1494	28	10.5	0.0000 Added
11:	45.1000	2.0086	38	14.2	0.0000 Added	23:	86.1200	1.1282	33	12.4	0.0000 Added
12:	47.1599	1.9256	42	15.7	0.0000 Added						

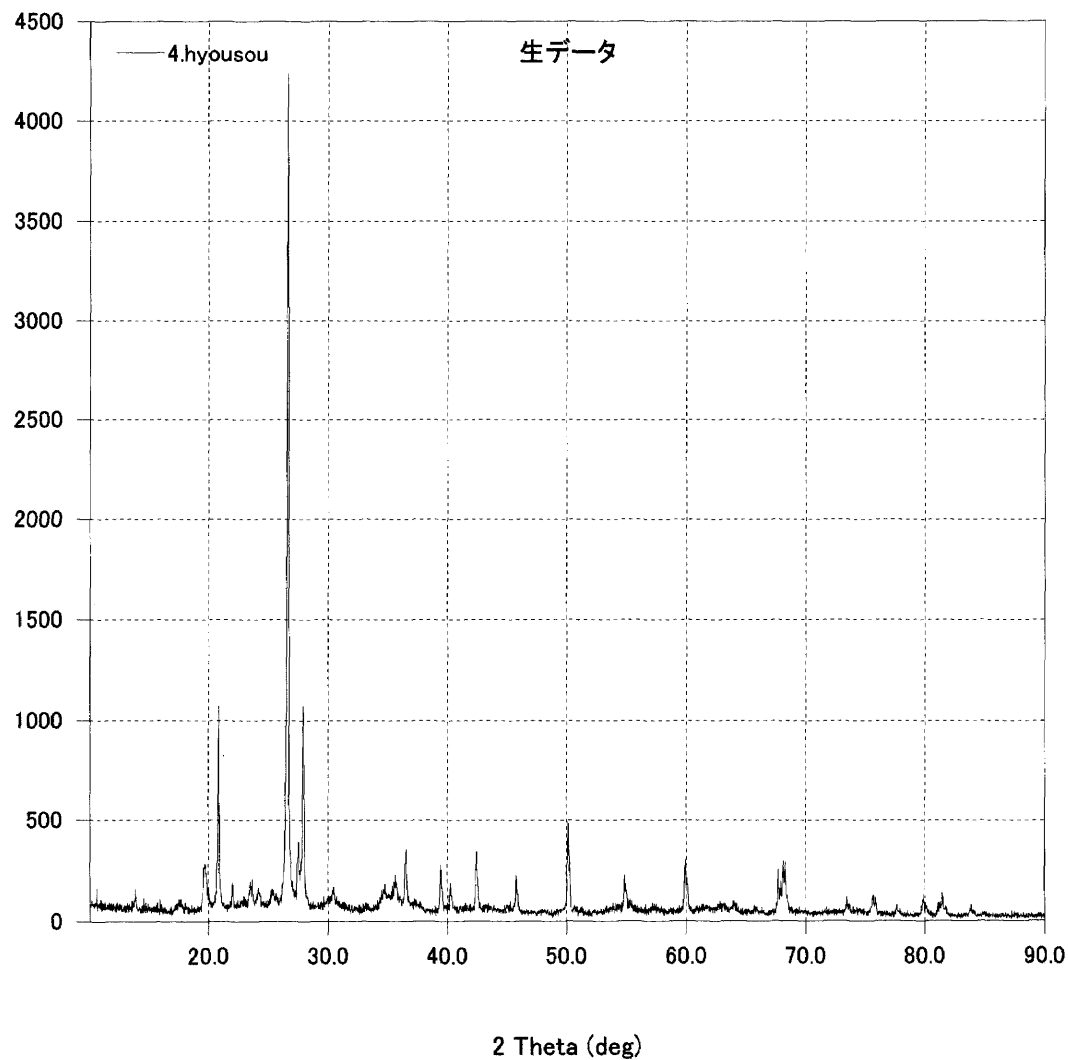
X線回折結果 7 (試料 1-9 錆層内側)

検索結果照合図



I (cps)

kimu/82F14608 [2]



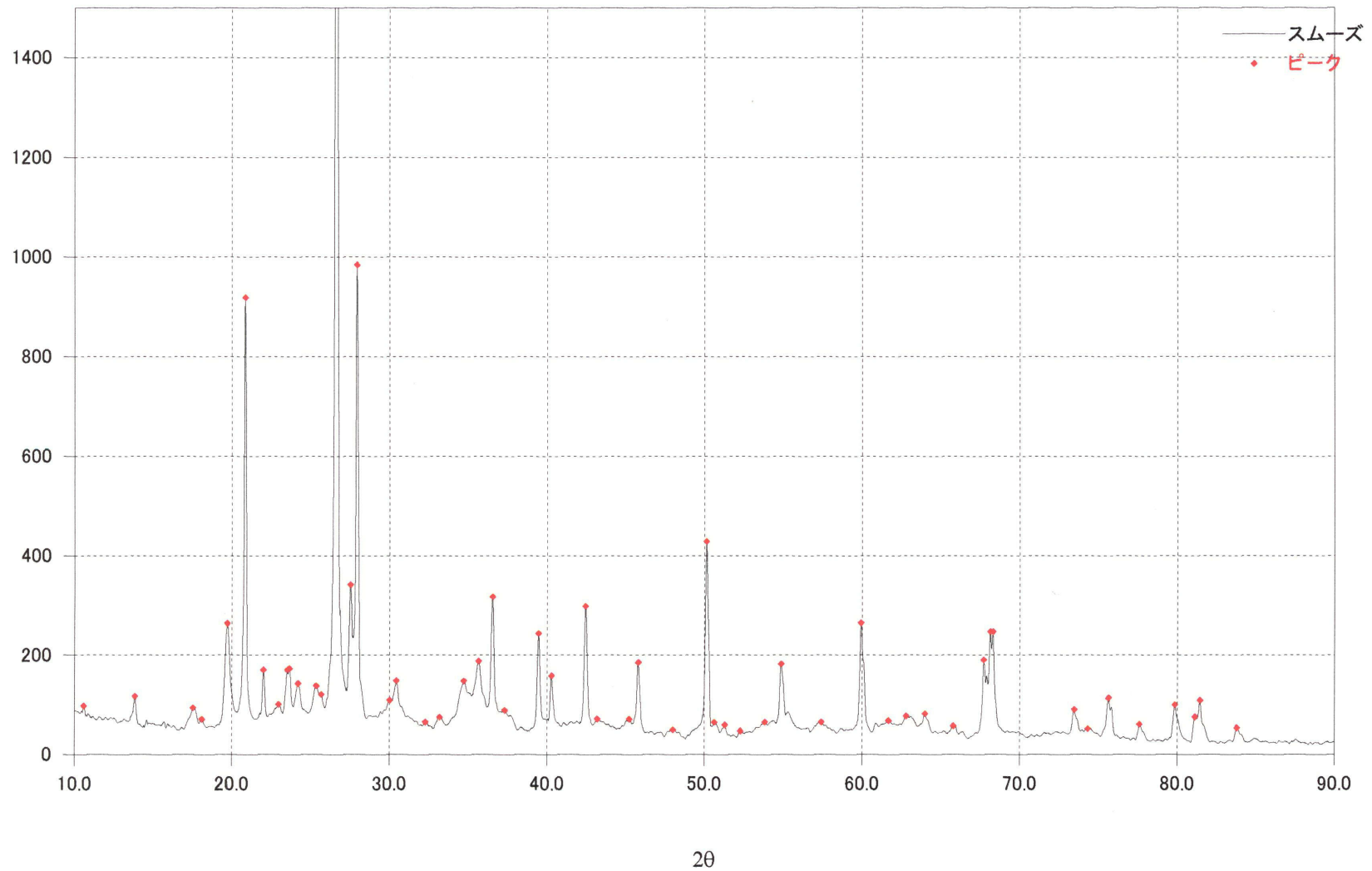
データ

ファイル名: kimu/82F14608
データ番号: 2
データ種別: 生データ
試料名: 4.hyousou
オペレータ名: T.Kimura
データ作成日: 2002/01/25 15:04
備考: Example Condition
一世代前データ: なし

測定条件

X線発生装置:
線源: Cu
波長: 1.54056 Å
ゴニオメータ: 横型ゴニオメータ
モノクロメータ: 使用
補助装置: なし
管電圧: 40.0 kV
管電流: 35.0 mA
測定方法: 連続法
: 通常法
データ範囲: 10.0200 ~ 90.0000 deg
データ点数: 4000
スキャン軸: $2\theta / \theta$
 θ 軸角度: 設定なし
サンプリング間隔: 0.0200 deg
スキャン速度: 2.000 deg/min
重量%: 0.00
発散スリット: 1.00 deg
散乱スリット: 1.00 deg
受光スリット: 0.15 mm

Intensity (cps)



Data Management: パラメータと結果

処理パラメータ

ファイル名: /C=/home/mac/kimu/.82F14608.2
試料名: 4.hyousou
データ種別: 生データ
スムージング: 10.0200 -- 90.0000
半価幅: 0.4000 (degree)
ノイズレベル係数: 1.0000
ピークサーチ: 10.0200 -- 90.0000
微分点数: 25
しきい値係数: 3

ピーク リスト

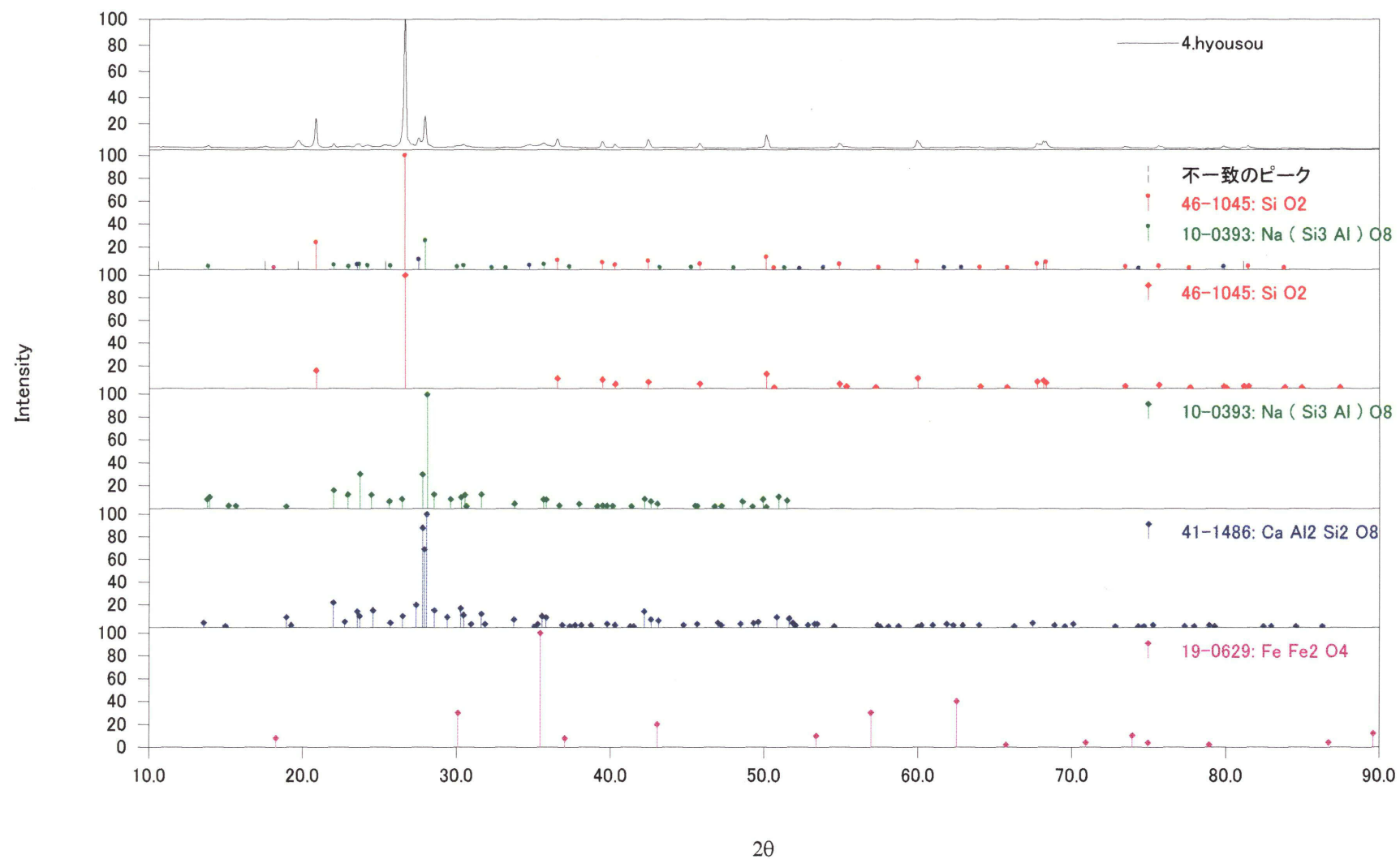
2Theta	d	Int	I/Io	FWHM		2Theta	d	Int	I/Io	FWHM	
1:	10.6000	8.3390	97	2.5	0.0000 Added	24:	37.3200	2.4075	89	2.3	0.0000 Added
2:	13.8400	6.3930	117	3.0	0.2800	25:	39.4600	2.2817	244	6.3	0.2600
3:	17.5400	5.0520	94	2.4	0.3600	26:	40.2800	2.2371	158	4.1	0.2600
4:	18.1000	4.8970	71	1.8	0.0000 Added	27:	42.4400	2.1282	299	7.8	0.2600
5:	19.7000	4.5027	264	6.9	0.3400	28:	43.2000	2.0924	71	1.8	0.0000 Added
6:	20.8400	4.2589	919	24.0	0.2600	29:	45.2400	2.0027	71	1.8	0.0000 Added
7:	22.0000	4.0370	170	4.4	0.2600	30:	45.8000	1.9795	185	4.8	0.2800
8:	22.9600	3.8703	101	2.6	0.0000 Added	31:	48.0000	1.8938	50	1.3	0.0000 Added
9:	23.5200	3.7794	170	4.4	0.0000 Added	32:	50.1200	1.8186	429	11.2	0.2800
10:	23.6600	3.7573	173	4.5	0.3400	33:	50.6200	1.8018	65	1.7	0.0000 Added
11:	24.2000	3.6747	142	3.7	0.3000	34:	51.3000	1.7795	59	1.5	0.0000 Added
12:	25.3600	3.5091	138	3.6	0.3200	35:	52.2800	1.7484	47	1.2	0.0000 Added
13:	25.6800	3.4662	121	3.1	0.0000 Added	36:	53.8200	1.7019	65	1.7	0.0000 Added
14:	26.6200	3.3458	3821	100.0	0.2600	37:	54.8600	1.6721	182	4.7	0.2800
15:	27.5200	3.2385	342	8.9	0.2000	38:	57.4200	1.6035	65	1.7	0.0000 Added
16:	27.9400	3.1907	984	25.7	0.2400	39:	59.9200	1.5424	265	6.9	0.3000
17:	30.0200	2.9742	109	2.8	0.1800	40:	61.6800	1.5026	68	1.7	0.0000 Added
18:	30.4400	2.9341	148	3.8	0.2800	41:	62.8000	1.4784	77	2.0	0.0000 Added
19:	32.2800	2.7709	65	1.7	0.0000 Added	42:	64.0000	1.4536	82	2.1	0.4000
20:	33.1800	2.6978	75	1.9	0.0000 Added	43:	65.8000	1.4181	57	1.4	0.0000 Added
21:	34.7200	2.5816	148	3.8	0.4600	44:	67.7200	1.3825	190	4.9	0.2200
22:	35.6599	2.5157	188	4.9	0.3200	45:	68.1400	1.3750	247	6.4	0.3400
23:	36.5400	2.4571	318	8.3	0.2800	46:	68.3000	1.3722	247	6.4	0.0000 Added

X線回折結果 11 (試料 2-2 錯層外側)

ピーク リスト(続き)																					
2Theta						d	Int	I/Io	FWHM			2Theta						d	Int	I/Io	FWHM
47:	73.4800	1.2877	90	2.3	0.3400							51:	79.8600	1.2001	100	2.6	0.3400				
48:	74.3400	1.2749	52	1.3	0.0000	Added						52:	81.1400	1.1844	75	1.9	0.1800				
49:	75.6400	1.2562	113	2.9	0.4000							53:	81.4599	1.1805	108	2.8	0.2800				
50:	77.6200	1.2290	61	1.5	0.3000							54:	83.8000	1.1534	53	1.3	0.5000				

マッチ・メーカー: 照合図

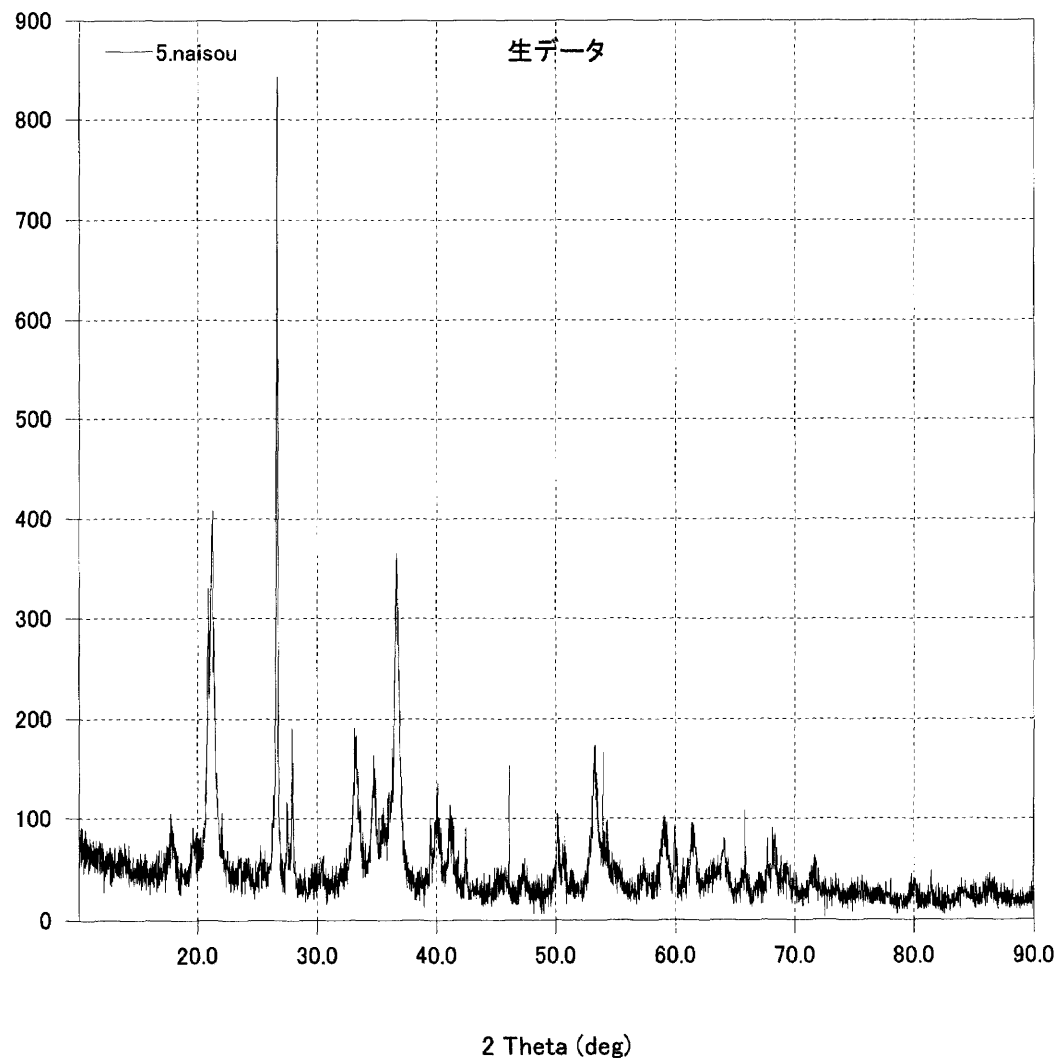
検索結果照合図



X線回折結果 13 (試料 2-2 錆層外側)

I (cps)

kimu/82F14608 [3]



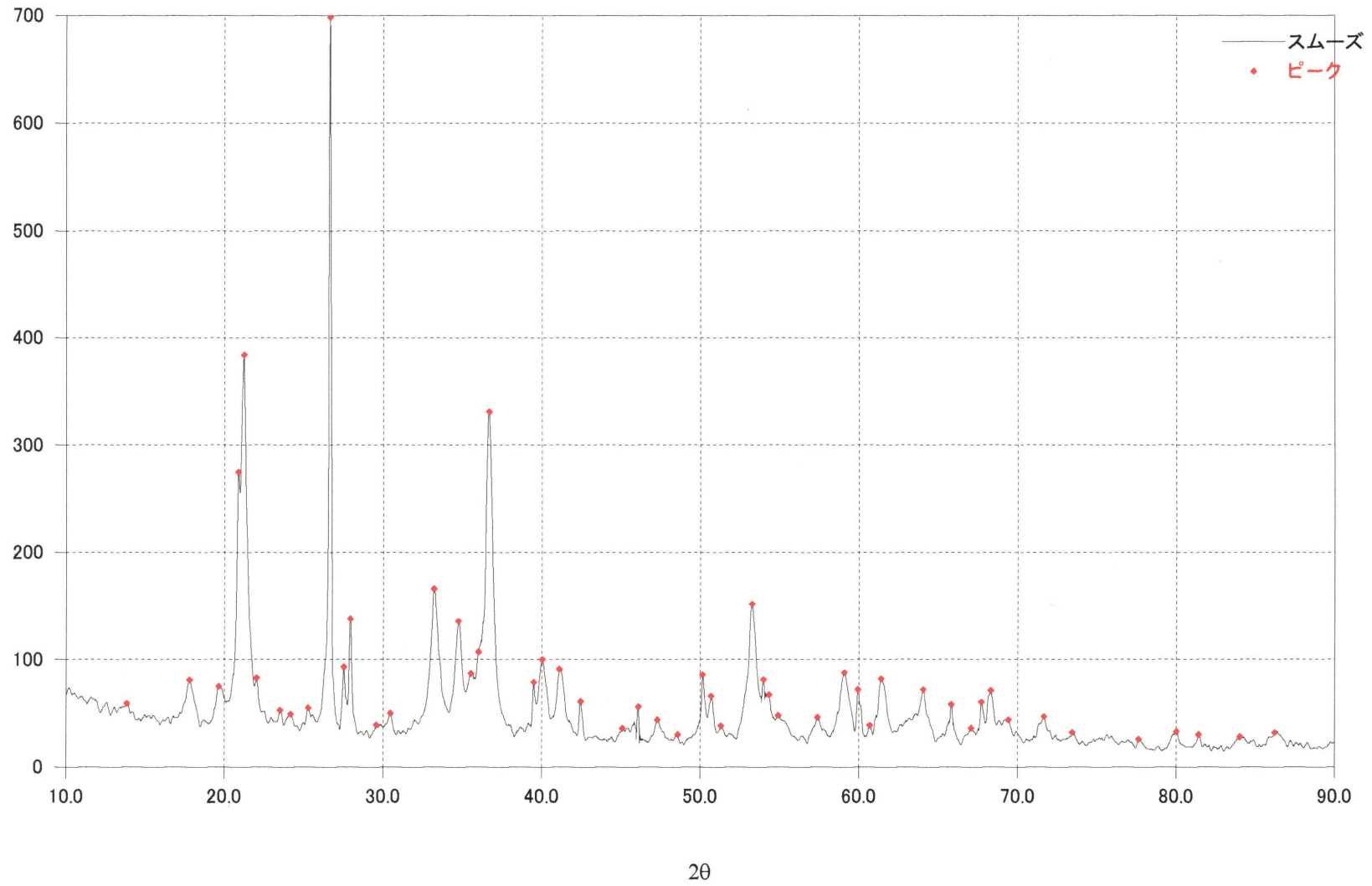
データ

ファイル名: kimu/82F14608
データ番号: 3
データ種別: 生データ
試料名: 5.naisou
オペレータ名: T.Kimura
データ作成日: 2002/01/25 16:06
備考: Example Condition
一世代前データ: なし

測定条件

X線発生装置:
線源: Cu
波長: 1.54056 Å
ゴニオメータ: 横型ゴニオメータ
モノクロメータ: 使用
補助装置: なし
管電圧: 40.0 kV
管電流: 35.0 mA
測定方法: 連続法
: 通常法
データ範囲: 10.0200 ~ 90.0000 deg
データ点数: 4000
スキャン軸: $2\theta / \theta$
 θ 軸角度: 設定なし
サンプリング間隔: 0.0200 deg
スキャン速度: 2.000 deg/min
重量%: 0.00
発散スリット: 1.00 deg
散乱スリット: 1.00 deg
受光スリット: 0.15 mm

Intensity (cps)



Data Management: パラメータと結果

処理パラメータ

ファイル名: /C=/home/mac/kimu/.82F14608.3
試料名: 5.naisou
データ種別: 生データ
スムージング: 10.0200 -- 90.0000
半価幅: 0.4000 (degree)
ノイズレベル係数: 1.0000
ピークサーチ: 10.0200 -- 90.0000
微分点数: 25
しきい値係数: 3

ピーク リスト

	2Theta	d	Int	I/Io	FWHM			2Theta	d	Int	I/Io	FWHM		
1:	13.8400	6.3932	59	8.4	0.0000	Added		24:	45.0800	2.0095	36	5.1	0.0000	Added
2:	17.8000	4.9788	81	11.6	0.4400			25:	46.0800	1.9682	56	8.0	0.2600	
3:	19.6400	4.5163	75	10.7	0.4600			26:	47.2800	1.9209	44	6.3	0.3400	
4:	20.8600	4.2550	275	39.3	0.2000			27:	48.5800	1.8725	30	4.2	0.0000	Added
5:	21.2200	4.1836	384	55.0	0.3000			28:	50.1400	1.8179	86	12.3	0.2800	
6:	22.0200	4.0332	83	11.8	0.1800			29:	50.6800	1.7998	66	9.4	0.2600	
7:	23.5000	3.7825	53	7.5	0.0000	Added		30:	51.3000	1.7795	38	5.4	0.0000	Added
8:	24.1600	3.6807	49	7.0	0.0000	Added		31:	53.2400	1.7191	152	21.7	0.4000	
9:	25.2800	3.5201	55	7.8	0.0000	Added		32:	53.9800	1.6973	81	11.6	0.2000	
10:	26.6400	3.3434	698	100.0	0.2600			33:	54.3200	1.6875	67	9.5	0.2000	
11:	27.5200	3.2385	93	13.3	0.2000			34:	54.9200	1.6704	48	6.8	0.0000	Added
12:	27.9200	3.1930	138	19.7	0.2400			35:	57.3800	1.6045	46	6.5	0.3200	
13:	29.5600	3.0194	39	5.5	0.0000	Added		36:	59.0800	1.5623	88	12.6	0.4600	
14:	30.4600	2.9322	50	7.1	0.0000	Added		37:	59.9400	1.5420	72	10.3	0.2800	
15:	33.2000	2.6962	166	23.7	0.3800			38:	60.6800	1.5249	39	5.5	0.0000	Added
16:	34.7400	2.5802	136	19.4	0.3800			39:	61.4000	1.5088	82	11.7	0.4600	
17:	35.5400	2.5239	87	12.4	0.0000	Added		40:	64.0600	1.4524	72	10.3	0.3000	
18:	36.0200	2.4913	107	15.3	0.1200			41:	65.8199	1.4177	58	8.3	0.3000	
19:	36.6800	2.4480	331	47.4	0.3800			42:	67.0800	1.3941	36	5.1	0.0000	Added
20:	39.5000	2.2795	79	11.3	0.2000			43:	67.7200	1.3825	60	8.5	0.2400	
21:	40.0400	2.2500	100	14.3	0.4600			44:	68.3199	1.3718	71	10.1	0.3400	
22:	41.1200	2.1934	91	13.0	0.4400			45:	69.4200	1.3527	44	6.3	0.0000	Added
23:	42.4600	2.1272	61	8.7	0.2600			46:	71.6600	1.3159	47	6.7	0.5200	

X線回折結果 16 (試料 2-2 鏡層内側)

Data Management: パラメータと結果

ピーク リスト(続き)													
2Theta						d							
Int						I/Io							
FWHM													
47:	73.4400	1.2883	32	4.5	0.0000	Added	50:	81.4200	1.1810	30	4.2	0.0000	Added
48:	77.6400	1.2288	26	3.7	0.0000	Added	51:	84.0200	1.1509	28	4.0	0.0000	Added
49:	80.0200	1.1981	33	4.7	0.5200		52:	86.2200	1.1271	32	4.5	0.0000	Added

X線回折結果 17 (試料 2-2 銅層内側)

マッチ・メーカー: 照合図

検索結果照合図

