

## Effects of FFC Ceramic Water on Corrosion Behavior of Iron 鉄さびの進行に及ぼす FFC セラミック水の効果



Jun Takada

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University  
Jun Takada, Tatsuo Fujii, Eri Baba, and Makoto Nakanishi



Tatsuo Fujii

岡山大学大学院自然科学研究科  
高田 潤、藤井 達生、馬場 絵里、中西 真

### 1. はじめに

水や土壌の改質を目的に FFC セラミックスは、農業や水産業、食品産業などの多くの産業分野で広く活用されており、生物の機能や活性を高め、酸化や腐敗を抑制する作用があると報告されている。加えて FFC セラミック水を日常的に散布している赤塚植物園の温室棟では、鉄骨の表面が黒色に不動態化しており、鉄さびの進行が抑制されたように見える。すなわち FFC セラミック水は無機物である鉄に対しても錆化、すなわち酸化や腐敗を抑制する効果を持つ可能性がある。そこで本研究では、FFC セラミック水中の鉄釘の腐食挙動を、水道水や蒸留水と比較し、その相違を科学的に解明することを試みた。

### 2. 実験

実験に使用した FFC セラミック水は、赤塚植物園の手順書に従い、蒸留水または水道水 1L に対して 20g の FFC セラミックボールを浸漬したものである。以下簡単のため、蒸留水から調製した FFC セラミック水を FFC 蒸留水、水道水から調製したものを FFC 水道水と記す。鉄釘の腐食実験は、蒸留水、水道水、FFC 蒸留水、FFC 水道水の 4 種類の試験水に対し実施し、ビーカーに入れられた各試験水 200ml に対し鉄丸釘 (38 mm) をそれぞれ 2 本ずつ投入し、その腐食挙動を比較した。腐食実験では、まず、鉄釘が入った 4 種類のビーカーについて、一ヶ月間の目視による状態観察を行ない、溶液中の溶存元素を ICP 発光分光法により分析した。そして一ヶ月経過後、各ビーカーの底に堆積した褐色の沈殿物をデカンテーションにより回収し、自然乾燥の後、沈殿物の化学状態や微細構造を電子顕微鏡 (SEM) 観察、X 線回折 (XRD) 法およびメスバウアー分光法により測定した。

### 1. Introduction

FFC ceramics are widely utilized by agriculture, fishery, and food industry, because the creatures seem to improve their function and activity to restrain oxidation and corruption process. Moreover, steel frames of greenhouses in Akatsuka botanical garden, where the FFC ceramic water is scattered everyday, have the passive surface in black spontaneously, and iron rusting seems to be restrained. In other words the FFC ceramic water may have an effect to control the oxidation and corruption of the inorganic materials as well. In this study, we investigate the corrosion behavior of an iron nails soaking in the FFC ceramic water, compared with those in tap water and distilled water.

### 2. Experimental

The FFC ceramic water was prepared to put 20g of FFC ceramic balls in 1 L of distilled water (DSW) or tap water (TPW) following the Akatsuka standard procedure. The FFC ceramic water made of distilled water and tap water are abbreviated here to FFC-DSW and FFC-TPW, respectively. For the corrosion experiment two pieces of iron nails (38mm) were dropped into the glass beakers containing 200ml of four sample waters; DSW, TAP, FFC-DSW, and FFC-TPW. The progress of the iron rust in each beaker was observed for one month and brown precipitations formed in beakers were collected by decantation. The chemical analysis of impurity elements in solutions was performed by ICP method. Microstructures and chemical states of naturally dried precipitants were analyzed by electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Mössbauer spectroscopy.

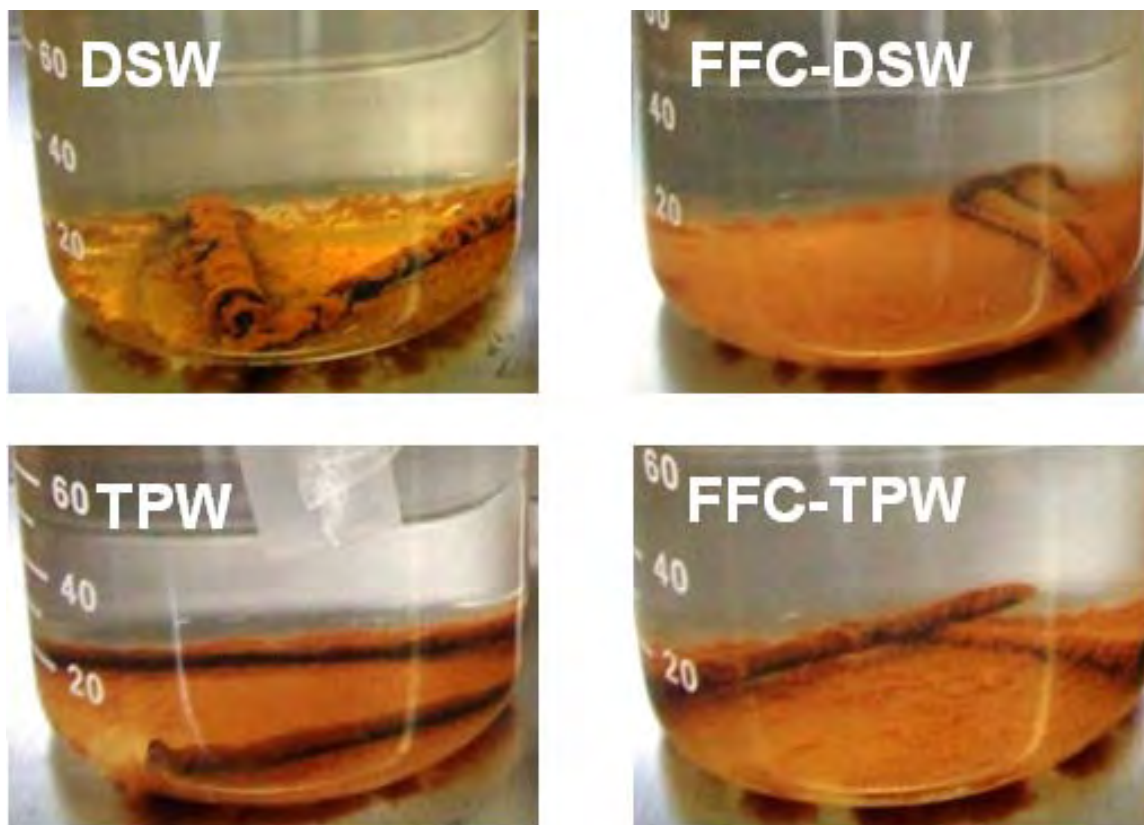


図1. 一週間経過後の鉄釘の様子（左上：蒸留水、左下：水道水、右上：FFC 蒸留水、右下：FFC 水道水）  
Fig.1. Corroded nails in four sample waters after 1 week soaking.

### 3. 結果および考察

鉄釘を水中に投入すると、全てのビーカーにおいて鉄釘の周囲に赤褐色のコロイド状の沈殿がただちに出現し、その濃度は時間とともに増加した。その一例として、図1に一週間経過後のビーカーの写真を示す。これら赤褐色の沈殿に、外観上の相違はほとんど見られず、鉄釘の表面に不動態化した黒色の沈殿が出現することはなかった。この理由として、今回の実験ではビーカーに蓋をしておらず、鉄錆の進行にあたり大気中から十分な量の酸素が供給可能であったためと考えられる。また溶液の元素分析の結果、水道水の塩素濃度は7.2 ppmであり、一方、FFCセラミックスからはFFC蒸留水、FFC水道水ともに高濃度(>1000 ppm)に硫酸カルシウムが溶出していることが判明した。

### 3. Results and discussion

Immediately after dropping the nails in beakers, colloidal deposition of reddish-brown precipitates appeared in all beakers, and their density increased with increasing the time. The typical view of corroded nails after 1 week soaking is shown in Fig. 1. There was no difference in appearance of reddish-brown precipitates formed in four beakers. The black deposition of passive iron oxides did not occur on the nail surfaces. This is probably because that the sample beakers were not sealed against air and sufficient oxygen required to corrode the nails was easily supplied from atmosphere. According to the chemical analysis, the TPW contained 7.2 ppm of chlorine and FFC ceramics waters contained a large amount (>1000 ppm) of calcium sulfate minerals.

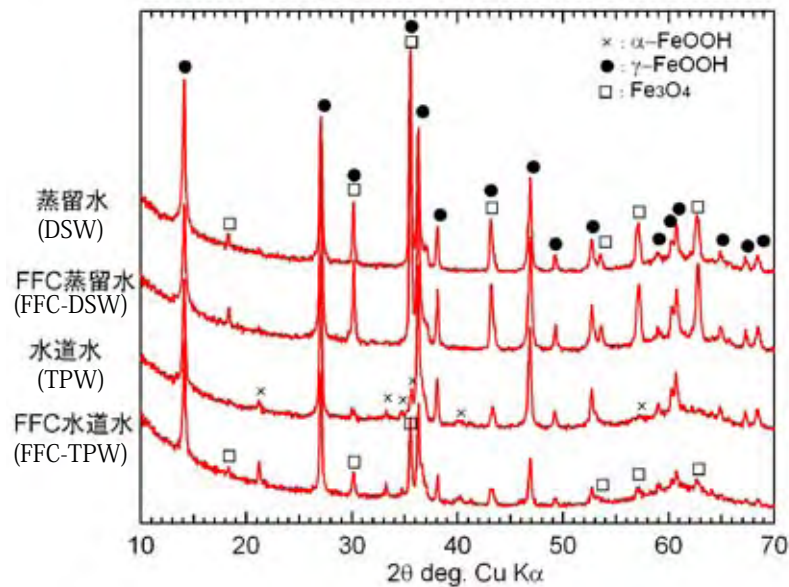


図2. 沈殿物の XRD パターンと同定された化合物相

Fig.2. XRD patterns of dried precipitates formed in four sample waters.

次に、各ビーカーで生成した沈殿物を分離し、沈殿中に含まれる化合物相を XRD により解析した結果を図 2 に示す。いずれの試料水においても、沈殿物の主たる構成相は、鉄を水中で錆びさせた場合に一般的に出現する水酸化鉄である  $\gamma$ -FeOOH 相であった。しかし、第二相として、蒸留水および FFC 蒸留水から生成した沈殿物には鉄の黒錆として知られる  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相が含まれていたのに対し、一方、水道水から生成した沈殿物には、鉄の赤錆の前駆体となる  $\alpha$ -FeOOH 相が大量に含まれていた。これは、水道水中に含まれる塩素イオンが、鉄の赤錆の進行を促進させるという従来知見と一致している。しかし、FFC 水道水の場合は、第二相として、沈殿物中に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相と  $\alpha$ -FeOOH 相の両方が出現しており、水道水中に含まれる塩素イオンの酸化力が、FFC セラミックスにより弱められたことがわかる。また、メスバウアー分光法により沈殿物の化学状態を解析したところ、水道水から生じた沈殿物は全て  $\text{Fe}^{3+}$  の状態であったのに対し、蒸留水、FFC 蒸留水および FFC 水道水から発生した沈殿では、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相の生成が XRD 測定で確認されたことから期待されるように、 $\text{Fe}^{3+}$  の状態に加えて  $\text{Fe}^{2+}$  の状態に還元されている鉄イオンの存在が確認された。すなわち、水道水のもつ酸化力を FFC セラミックスは低減する効果を持つことが明らかとなった。

Fig.2 shows the XRD patterns of dried precipitates formed in four sample waters. The XRD patterns clearly indicated that the all precipitates were mainly composed of  $\gamma$ -FeOOH, which was a common phase of iron hydroxides formed by iron corrosion in water. However the second phase of precipitates in DSW and FFC-DSW was assigned to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , which was well-known as black rust of iron. While the one formed in TAP was identified with  $\alpha$ -FeOOH, precursor to red rust of iron. The chlorine ions in TPW accelerated the corrosion process of iron. But the precipitate in FFC-TPW contained  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  as well as  $\alpha$ -FeOOH. FFC ceramics seemed to reduce the oxidant nature of TPW. Moreover, Mössbauer analysis clearly confirmed that the valence states of iron ions in TPW rust were fully oxidized to  $\text{Fe}^{3+}$ . But those in DSW, FFC-DSW, and FFC-TPW were mixture of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions as expected from the formation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . The FFC ceramic water restrained the oxidation of the iron nails than the tap water.