

土壤性质对钢铁电极电位的影响*

吴 沟

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文研究了土壤的某些物理、化学性质对钢铁在土壤中的电极电位的影响。试验结果表明,土壤水分、土壤松紧度、土壤盐分、土壤 pH 对钢铁电极电位影响十分明显。在水分非饱和的条件下,电极电位随着土壤含水量的增加而下降。在同一含水量的情况下,电位与土壤容重呈明显的线性反相关。土壤盐分浓度的增高引起电位的正偏。从土壤 pH 的影响可区分出三个 pH 范围,在土壤 pH 为 4.5—8.0 的范围内,影响不明显。在土壤 pH 为 2.0—4.5 及 8.0—9.7 的两个范围内,钢铁电极电位与土壤 pH 呈明显反相关,相关系数分别为 -0.953 及 -0.982 。

大量埋设在土壤中的油管、气管、水管、电缆等地下金属构筑物的腐蚀,与土壤性质关系极为密切^[1,2,8,16,18]。其中土壤的金属电极电位,则是一个重要的土壤腐蚀电化学特性,它对于阐明土壤腐蚀机理^[4,13]、分析腐蚀原因^[6,11]、检查杂散电流腐蚀有否存在^[5,7]、预测土壤腐蚀性的强弱^[4,12]、以及设计电化学保护参数^[3,9]等方面,都是很需要的。但是迄今有关这方面的研究,国内外只有一些零星报道^[10,14,15,17]。为此,本工作以主要的埋土金属—钢铁为对象,研究土壤中钢铁电极电位的影响因素及其变化规律。

一、试验材料及测定方法

(一) 试片 试片系以我国制造地下输油、输气管道常用的钢种材料制成,为直径 16 毫米、厚 5 毫米的小圆试片,用一根长 125 毫米、直径 2 毫米的钢丝通过螺丝结构与试片的圆边中部相连接,钢丝外面套一个管壁厚 1 毫米、长 100 毫米的透明塑料管套作绝缘,试片圆边及其与塑料管套连接处,均涂一薄层对钢铁和塑料均有良好粘结力的复方环氧树脂作封闭。固化后用一定粒度的金相砂纸将试片的两个工作面仔细打磨平整,用无水酒精清洗,在滤纸上擦净,贮于装有变色硅胶的玻璃干燥器中备用。用这一工艺制作的钢铁试片具有相当良好的电位重复性,在几百毫伏的电位值读数时,试片间的误差只有正负 1 毫伏。

(二) 土壤样品 选我国部份主要土壤类型,包括地下管道敷设较多地区的土壤类型为供试样本。同时考虑到今后地下管道深埋的规定,采土深度都在 1 米到 1.5 米的范围内。各试验均是用通过 1 毫米筛孔的风干土样按处理要求布置的。

(三) 测定方法 由于钢铁在土壤中的电极电位是随着时间而变化的,特别是在刚埋入土中后不久更是如此。所以本试验对各处理均采用电位—时间曲线的方法进行测定。取其暂稳态平衡电位作为

* 国家自然科学基金资助项目。

钢铁电极电位的指标来进行比较,平衡时间一般为 8 到 24 小时。试验与测定均在室温条件下进行。测定中采用了多档波段开关多点连接装置,事先将各试片分别连接好,配上高输入阻抗转换器(10^{11} 欧姆)和 pZ-8 型直流数字电压表作测试结果的自动显示,这样就能使每一试验各个处理的试片的电位值在较短时间内迅速测试完毕。

二、试验和结果

对各种不同类型的土壤所进行的试验表明,明显影响土壤中钢铁电极电位的,有含水量、松紧度、盐分浓度和 pH 等几种土壤基本理化性质。现将试验结果分别叙述如下。

(一) 土壤含水量对钢铁电极电位的影响

试验是用一种酸性土壤(第四纪红壤)、一种中性土壤(黄棕壤)和一种盐渍土壤(滨海盐土)

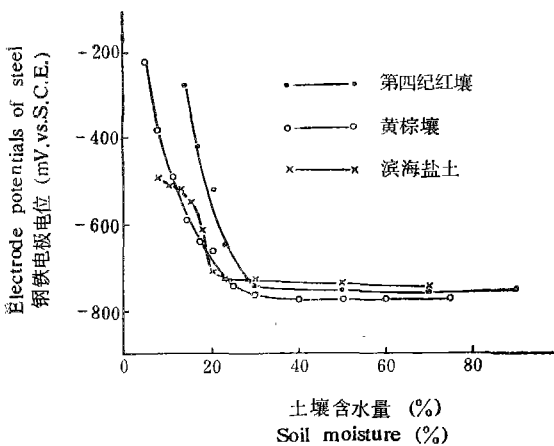


图 1 土壤含水量对钢铁电极电位的影响

Fig. 1 Effect of soil moisture on electrode potentials of steel

由上图可见,开始时随着土壤含水量的不断增加,钢试片的电极电位明显下降(负偏),到达一定含水量后,曲线即变得十分平缓,即含水量再增加,电位值下降甚少或几乎保持不变。这一电位-含水量曲线的转折点,实际上是饱和与非饱和两种水分状况的交界,这一规律对三种土壤均是共同的。转折点的含水量对滨海盐土为 20%,黄棕壤为 25%,第四纪红壤为 30%。转折点含水量的不同以及非饱和状态下曲线位置与形状的差异,反映了不同土壤的特性。联系到这三种土壤的颗粒组成(第四纪红壤的粘粒含量为 45%,黄棕壤为 30%左右,滨海盐土的粘粒含量比上两者都低),可见图 1 曲线转折点的含水量实际上与土壤的粘粒含量密切相关。

(二) 土壤松紧度对钢铁电极电位的影响

试验分别用黄棕壤、滨海盐土和内陆盐土三种土壤进行。土壤松紧度处理分“很松”、“松”、“稍紧”、“紧”和“很紧”五级。用容重作为土壤松紧度的数量指标。土壤不同容重对钢铁电极电位的影响试验是在同一含水量的条件下进行的。一定量的土壤样品,加入一定量的蒸馏水、混合均匀后,密闭放置 24 小时使平衡,次日,湿润土样全部通过 2 毫米的筛孔,再混匀,移入事先安放好试片的塑料容器中,均匀震击容器底部,使达到该处理容重

所要求的土体体积,对“紧”和“很紧”的处理还需要分层压紧,用导线连接好试片,1小时后按上节同样方法进行测定。试验结果示于图2。

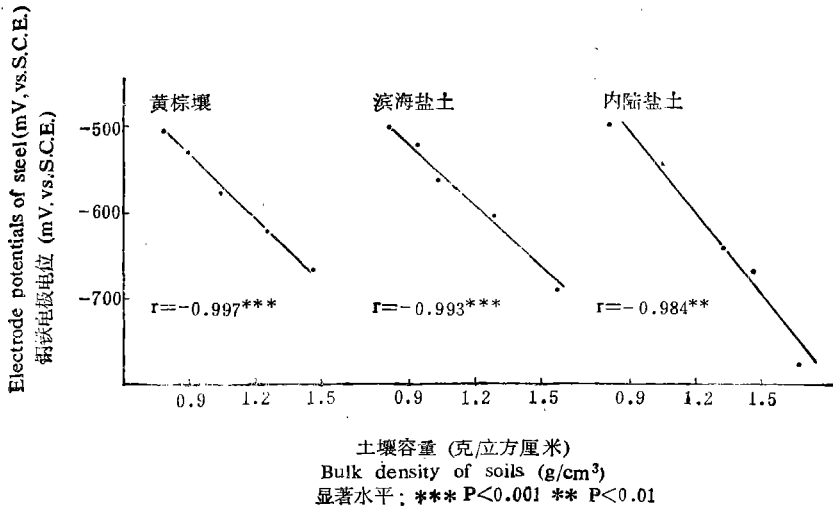


图2 土壤松紧度对钢铁电极电位的影响

Fig. 2 Effect of soil compactness on electrode potentials of Steel

图2结果表明,在同一含水量的条件下,钢铁电极电位与土壤容重呈线性反相关,容重愈大,亦即土壤愈紧实,电位愈低。黄棕壤、滨海盐土和内陆盐土三种土壤中钢铁电极电位(E)与土壤容重(d)的回归方程分别为:

$$E = -325 - 234d,$$

$$E = -306 - 240d,$$

$$E = -240 - 305d,$$

相关系数 r 分别为 -0.997 、 -0.993 及 -0.984 , 显著水平均为 $p < 0.01$ ($n = 5$)。回归方程中斜率与截部的不同,主要反映了三种土壤本性上的差异。

应该指出,土壤容重不同时,虽然土壤水分的重量百分比一样,但其土壤水分的容积百分比或水占孔隙占总孔隙量的百分比是不同的,同样,土壤空气占据的孔隙占总孔隙量的百分比也是不同的。例如,容重为每立方厘米 0.79 克和 1.26 克的土壤,在土壤水分重量百分比为 18% 时,其土壤水分的容积百分比分别为 14.2% 及 22.7%, 或水占孔隙占总孔隙量的百分比为 20.9% 和 43.3%, 钢铁电极电位对此作图,其图形与图1的曲线(水分非饱和部分)相似。图1的这部分试验结果,是在土壤容重相同但土壤水分重量百分比不同时测得的,同样也是土壤水占孔隙占总孔隙量的百分比不同时测得的,所以图1与图2的结果共同说明一个问题,即土壤水分与土壤空气的相对含量,是影响土壤中钢铁电极电位的一个很重要的因素。水多气少电位低,水少气多电位高,大量野外测试结果均服从这一规律。

(三) 盐分对土壤中钢铁电极电位的影响

本试验在水饱和条件下进行,所用盐分为盐渍土壤中常见的氯化钠和硫酸钠。一定

量的蒸馏水,置于试验用的塑料容器中,按处理要求加入不同量的盐分,溶解后逐渐加入一定量的风干土样,试验所用黄壤的土水比为 1:1,其他土壤的土水比为 1:0.75,充分搅匀后放置平衡 24 小时,再充分搅匀,再放置平衡 24 小时后,插入试片,均匀轻击容器底部,使试片全部被泥糊埋没,连接好试片,按前法进行测定(表 1)。

表 1 盐分对钢铁在土壤中的电极电位的影响

Table 1 Effect of salts on electrode potentials of steel in soils

加入盐分浓度(%) Concentrations of added salts	黄棕壤 Yellow brown earth	褐土 Cinnamon soil	黄壤 Yellow earth	
	氯化钠 NaCl	氯化钠 NaCl	氯化钠 NaCl	硫酸钠 Na ₂ SO ₄
0	-774	-758	-756	-755
0.1	-759	-754	-733	-752
1.0	-748	-738	-698	-719
3.0	-740	-734	-686	-704
10.0	-727	-734	-675	-702

表中数据表明,随着加入盐分浓度的增高,钢铁电极电位不断上升(正偏),盐分浓度达到 3% 以后,电位上升速度明显减缓,或甚至不再上升。从表 1 可见,氯化钠浓度从 0% 增高至 3% 时,供试土壤的电位上升幅度是:黄壤(70mV) > 黄棕壤(34mV) > 褐土(24mV)。硫酸钠的加入,也会使钢铁电极电位正偏,但正偏的幅度比氯化钠要小一些。

一般认为,在纯溶液中,盐浓度的增大会使氧溶解度下降,因而导致金属电极电位的负偏。本试验的结果正与此相反。看来这是由于土壤不同于纯溶液所致。土壤都带有交换性阳离子,包括氢和铝离子。当氯化钠或硫酸钠加入后,由于置换反应释放出氢、铝离子而使体系的 pH 下降,引起电位变化的效应(见下节)超过氧的作用,因而最终导致钢铁电极电位的正偏。上述供试土壤电位上升的顺序与其土壤酸度大小是一致的,就表明了这一点。所以可以认为,pH 的改变是盐分使钢铁电极电位正偏的重要原因之一。

(四) 土壤 pH 对钢铁电极电位的影响

试验是在水饱和的条件下进行的。用二种酸性土壤(第四纪红壤和酸性红砂土)和一种中性土壤(黄褐土),分别加入少量的碳酸钙、碳酸钠、稀盐酸和稀硫酸,以调节成不同的 pH,然后测定其对钢铁电极电位的影响。经处理后的土样混合均匀,加盖放置平衡 4 天以上,试验前一天土壤泥糊再充分搅匀一次,次日小心插入试片,均匀轻击容器底部,使试片全部被泥糊埋没,按前已叙述的方法测定其电位-时间曲线,测试完毕后,取出试片,立即测定土壤泥糊的 pH 值。三种土壤的试验结果见图 3。

由图 3 可见,钢铁电极电位与土壤 pH 的相关性可以分三个 pH 范围来进行分析:在 pH 为 2.0—4.5 的范围内,电位随着 pH 的升高而下降(负偏),数据统计处理表明,此时电位(E)与 pH 的回归方程为:

$$E_{(\text{毫伏})} = -537 - 44.6\text{pH}$$

相关系数 $r = -0.953^{***}$,相关性极显著。在土壤 pH 为 4.5—8.0 的区段,点的分布接近于水平直线,pH 对电位的影响不明显,相关系数 r 只有 -0.103 。在 pH 为 8.0—9.7 的范

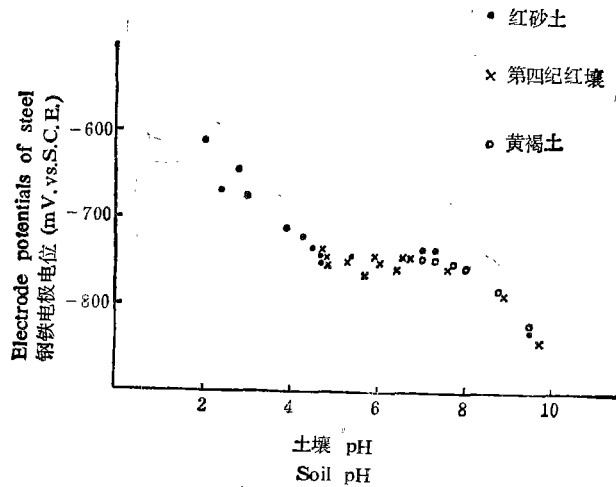


图3 土壤 pH 对钢铁电极电位的影响

Fig. 3 Effect of soil pH on electrode potentials of steel

围内, 电位又随着 pH 的升高而明显下降, 其回归方程相应地为:

$$E_{(\text{毫伏})} = -355 - 49.7\text{pH}$$

相关系数 $r = -0.982^{***}$, 相关性达极显著水平。以上这种钢铁电极电位随着土壤 pH 而变化的原因, 可能是由于在不同的 pH 条件下, 钢铁的电极反应以及腐蚀产物等方面的差异所致。应指出的, pH 2.0—4.5 是我国南方强酸性土壤包括强酸性盐渍土所常见的; pH 4.5—8.0 则是中国主要土壤的常遇 pH 范围, 因此图 3 所示, 虽然是模拟的, 但具有较大的代表性。

三、讨 论

根据国内已有资料和我们各地区的大量测试结果, 我国地下钢铁结构物对土壤的电位差异幅度相当大, 在没有外来电场干扰的自然条件下, 可以从 -300 多毫伏到 -700 多毫伏(对饱和硫酸铜电极), 其原因往往被笼统地归结为土壤的不同, 缺乏具体的数据来加以说明。通过本试验的结果可以看出, 这主要是由于土壤的某些物理、化学性质的影响所造成的。

有关生产部门根据实践发现, 在土壤电阻率急剧变化的交替地段, 土壤对地下管道的腐蚀特别严重(因而提出防护等级应相应提高一个级别)。这一现象可用本试验的结果来加以说明: 由于土壤 pH、含水量、含盐量和土壤松紧度是土壤电阻率的主要决定性因素, 所以电阻率急剧变化的地段, 也是这些土壤理化性质变异强烈的地段, 因此该地段内钢铁电极电位的差异也应该是很大的, 电极电位差异大, 说明对地下金属结构物威胁最大的宏腐蚀电池的腐蚀电动势也大, 所以在这类地段内地下管道的腐蚀严重是可以理解的。在地下金属结构物的防腐设计及日常维护工作中, 对这类土壤地段是应该予以特别注意的。

我们在野外进行的大量现场电位测试的基础上, 通过不同土壤理化性质条件下钢铁

电极电位变化的室内试验, 得出钢铁在土壤中的电极电位可以从 -200 多毫伏到 -800 多毫伏, 这一钢铁在土壤中的电极电位数值范围资料, 以及前述电位值随着土壤理化性质不同而变化的规律, 为根据地下管道电位对正常值的偏离来判断有无杂散电流腐蚀存在, 以及为地下钢铁结构物电化学保护参数指标的设计, 提供了有用的科学依据。

参 考 文 献

- [1] 叶炳, 崔洪波, 郭绍仪, 1985: 石油管道腐蚀与防护的初步研究。石油腐蚀与防护学术论文选集, 第2集, 18—31页。
- [2] 张子英, 冉文秀, 王永红, 甘新元, 李雅琴, 1987: 电缆试件腐蚀的分析研究。全国土壤腐蚀试验网站资料选编, 第1集, 33—47页。
- [3] 大庆石油设计院, 1984: 钢质管道及储罐防腐蚀工程设计规范, 中华人民共和国石油部标准, 石油工业出版社。
- [4] 吴洵, 1981: 土壤腐蚀性及其评价的研究概况。土壤学进展, 第4期, 1—10页。
- [5] 吴洵, 张道明, 孙慧珍, 1985: 一起地下管道严重腐蚀穿孔实例的分析。天然气与石油, 第1期, 13—18页。
- [6] 吴洵, 1988: 地下管道腐蚀穿孔原因的分析。材料保护, 第6期, 30—32页。
- [7] 日本电气学会, 1977: 电蚀、土壤腐蚀手册。
- [8] Ashworth, V., Goodan, C. G. and Jacob, W. R., 1986: Underground corrosion and its control. Corros. Australas, 11(5): 10—13.
- [9] Barlo, T. J. and Berry, W. E., 1984: An assessment of the current criteria for cathodic protection of buried steel pipelines. Materials Performance, 23(9): 9—16.
- [10] Hildebrand, H. and Schwenk, W., 1978: Investigations on corrosion of unprotected steel in soils with and without cell formation. Werkstoffe und Korrosion, 29(2): 92—97.
- [11] Husock, B., 1980: The use of potential measurements in analyzing corrosion of concentric neutrals on URD cables. Materials Performance, 19(1): 15—18.
- [12] Kajikawa, O. et al., 1982: Relation between corrosiveness of soil and pipe/soil potential. J. Soc. Mat. Sci. Jap., 31(349): 83—89.
- [13] Power, G. P. and Ritchie, I. M., 1981: Mixed potential measurements in the elucidation of corrosion mechanisms. Electrochem. Acta, 26(8): 1073—1078.
- [14] Romanoff, M., 1957: Underground Corrosion. NBS Circular 579.
- [15] White, W. E. and King, R. J., 1983: Preliminary observations on corrosion of carbon steel in permafrost. Corrosion, 39(9): 346—353.
- [16] Аллахвердиев, Г. И. и Негреев, В. Ф., 1969: Коррозия стали в солончаковых почвах. Азерб. Гос. Издательство.
- [17] Глазов, Н.П. и др., 1978: Расчет распределения потенциалов по поверхности трубопроводов в неоднородных грунтах. Тр. ВНИИ по Стро-ву Магистральн. Трубопроводов. № 42: 21—32.
- [18] Стрижевский, И. В., 1986: Подземная Коррозия и Методы Защиты. М. Металлургия.

EFFECTS OF SOIL PROPERTIES ON ELECTRODE POTENTIAL OF STEEL IN SOILS

Wu Jun

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Summary

The effects of some physical and chemical properties of soil on the electrode potential of steel in soils were studied. Results demonstrate that the soil moisture, soil compactness, soil salts and soil pH affect the electrode potential of steel in soils apparently. Under unsaturated condition the electrode potential of steel in soils went down as the soil moisture increased. At the same level of soil moisture a negative correlation was observed between the electrode potential and the bulk density which is an index of soil compactness. Increasing in salt concentration caused a shift of electrode potential to the positive direction. Concerning the effect of soil pH three regions could be divided. In the region with a pH from 4.5 to 8.0 the influence was inappreciable. In the region with a pH from 2.0 to 4.5 and from 8.0 to 9.7 the electrode potential of steel was negatively correlated with soil pH, and the correlation coefficients equalled -0.953 and -0.982 respectively.