

土壤 pH 和 Eh 对金属材料腐蚀的影响^{*}

孙慧珍

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

朱荫湄

(浙江农业大学, 资源环境学院)

许晓峰

(浙江海盐秦山核电公司)

EFFECT OF SOIL pH AND Eh ON CORROSION OF METAL MATERIALS

Sun Huizhen

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing, 210008)

Zhu Yinmei

(College of Source and Environment, Zhejiang Agricultural University)

Xu Xiaofeng

(Qinshan Company of Nuclear Power, Hai Yan, Zhejiang Province)

关键词 土壤 pH, 土壤 Eh, 金属材料腐蚀

金属材料在土壤中的腐蚀状况与土壤性质有明显的关系^[1]。从已有的结果来看, 金属管道的腐蚀程度、穿孔数量主要与土壤的电阻率、含盐量有关, 如北方苏打盐土和滨海盐土就是如此^[2]。而对于南方酸性土壤或淹水还原性强的土壤则有所不同, 因此, 不能不考虑另外的腐蚀因素, 如 pH 和 Eh 的影响, 这两个因素虽已被能源部列为土壤腐蚀性指标之一^[3], 但由于过去这方面缺乏较为严格的对比实验, 指标定得比较粗略, 因此, 本工作就这方面做一点探讨, 同时也借此探索并评价金属材料腐蚀状况的土壤化学方法。

1 材料与方法

1.1 供试金属材料及其表面处理

A₃ 钢作为本腐蚀试验中的供试金属材料, 其化学成分见表 1, 其中 Fe 的含量超过 99.2%。

^{*} 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1995-06-09; 收到修改稿日期: 1996-09-16。

表 1 A₃ 钢的化学成分

元素	C	Si	Mn	P	S	F
重量(%)	0.22	<0.05	0.48	0.012	0.022	>99.26

1.1.1 试片的预处理 将 A₃ 钢材料加工成 4.5cm 的试片, 表面用 600 目砂纸磨光, 再用丙酮清洗, 干燥后称至恒重备用。

1.1.2 试片在土中腐蚀后的处理 从上中取出试片轻轻洗去附着的土粒, 然后放在 10% 柠檬酸铵溶液中, 在 80℃ 的恒温条件下作用 5—7 小时, 溶出表面腐蚀物(主要为铁锈物), 再用丙酮洗净, 置于干燥器中干燥后称至恒重。对于同一试片, 预处理后的称重减去腐蚀后的称重即为试片受腐蚀后的失重量, 以此换算成腐蚀率。

1.2 供试土样的性质及处理

供试土样五种, 其作为腐蚀介质的理化性质可见表 2。土样经风干磨碎, 通过 20 目筛备用。

表 2 供试土样的理化性质

土壤类型	采样地点	pH	电阻率 (Ω · M)	氯离子含量 (g /kg)	含盐量 (g /kg)	土壤活性铁量 (g /kg)
酸性硫酸盐土	广东茂名	3.10	6.6	0.015	2.77	19.5
赤红壤	广州北郊	4.92	66.7	0.036	0.45	44.8
黑潮土	辽宁沈阳	6.45	37.3	0.017	0.33	17.8
水稻土	江苏金湖	7.12	76.3	0.138	2.14	9.0
苏打盐土	黑龙江大庆	9.67	5.3	痕迹	0.47	11.8

1.3 土壤 pH 和 Eh 水平的调节方法

1.3.1 土壤 pH 的调节 在本实验中原土壤的 pH 用加入 30% 的水分来保持, 酸性土壤用 NaOH 调高 pH, 碱性土壤用 H₂SO₄ 调低 pH。由于土壤是一种胶体电解质, 具有一定的缓冲性能, 故要多次仔细调节才能完成, 一定要等 pH 值达到基本稳定后才可将试片放入, 进行有关实验。

1.3.2 土壤 Eh 的调节 在本实验中土壤未加入有机物者则基本上处于氧化状况, Eh > 400mV。虽然 Eh 值不像 pH 值那样容易调节至某个数值(0.03pH 单位), 但仍可调节到一定的等级水平, 这里用氧化、中度还原、次强还原和强度还原状况来表示。在调节过程中 Eh 会有一个较大的变动范围, 待较为稳定后测定 Eh 值, 并放入试片处理。

1.4 实验中的测量方法

土壤 pH 测定用 pH 玻璃电极电位法; 土壤 Eh 用铂电极直接电位法(平衡时间延长到 10—20 分钟); 土壤活性铁测定用 pH3.2 的草酸—草酸铵提取法; 测铁用邻菲罗啉比色法。

2 结果与讨论

2.1 试片在土壤的不同 pH 条件下的腐蚀状况

2.1.1 酸性赤红壤 随着 pH 的调低或调高, 对金属材料的腐蚀率发生明显的影响

(表3)。从表3结果可见, 赤红壤 pH 调至 2.95 时其平均腐蚀率几乎为原来的 2.5 倍, 即腐

表3 在酸性土壤的不同 pH 条件下 A₃ 钢的腐蚀率

土壤类型	试样序号	土壤 pH	土壤调节后的 pH	试片原始重量(g)	腐蚀后试片重量(g)	失重量(g)	平均失重量(g)	腐蚀率(g/dm ² ·y)	平均腐蚀率(g·dm ² ·y)
	1			2.5277	2.5138	0.0139		3.81	
	2	4.92	7.56	2.5791	2.5684	0.0107	0.0114	2.92	3.09
	3			2.9155	2.9059	0.0096		2.55	
赤红壤	4			2.9225	2.8237	0.0988		25.94	
	5	4.92	4.92	2.8826	2.8014	0.0812	0.1009	21.32	26.55
	6			3.0065	2.8839	0.1226		32.38	
	7			2.4125	2.0675	0.3450		65.42	
	8	4.92	2.95	2.7766	2.3298	0.4468	0.3616	78.03	65.41
	9			2.6838	2.3909	0.2929		52.77	
酸性硫酸盐土	1			2.5038	2.4003	0.1035		27.32	
	2	3.10	3.10	2.8425	2.7577	0.0848	0.1087	22.36	28.59
	3			2.9861	2.8560	0.1301		34.38	
	4			2.7934	2.6916	0.1162		30.84	
	5	3.01	5.15	2.7652	2.6919	0.0736	0.0824	19.54	21.94
	6			2.8436	2.7524	0.0912		24.33	

蚀量增加了 1.5 倍; 而 pH 调高至 7.56 时, 则平均腐蚀率大大下降, 仅为原来的 11.6%。表中另列的酸性硫酸盐土也有类似的情况, 总的趋势是, pH 愈低, 腐蚀率愈大, pH 在 5.5 以下时, 腐蚀率大于 20g/dm²·y。

2.1.2 中性和碱性土壤 随着 pH 的调低腐蚀率随之增加, 但影响程度不明显(表4)。如苏打盐土 pH 即使调低至 5.28 时(与原来的 pH9.67 相差约 4.5pH 单位), 腐蚀率仅增加了约 40%。在水稻土和黑潮土中腐蚀率均较低, 显然与其 pH 较高有关, 这和表3的结果相一致。苏打盐土的腐蚀率偏高, 这可能与盐分影响有关。但总的来讲, 中性和碱性土壤一般腐蚀率均小于 20g/dm²·y。

2.2 试片在土壤的不同 Eh 条件下的腐蚀状况

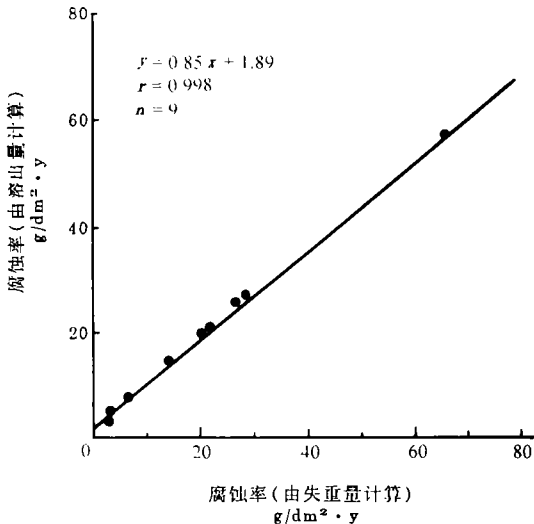
在还原条件下, 尤其是 Eh 小于 50 毫伏时, 腐蚀率随 Eh 的下降而增大, 由表5可见, 在次强还原或强还原状况下, 水稻土和黑潮土中试片的腐蚀作用要强得多, 其平均腐蚀率可为氧化状况时的 2.2—8.1 倍。试片表面的产物多为黑色、疏松状, 用酸处理时

表 4 在中性碱性土壤的不同 pH 条件下 A₃ 钢的腐蚀率

土壤类型	试样序号	土壤 pH	土壤调节后的 pH	试片原始重量(g)	腐蚀后的试片重量(g)	失重量(g)	平均失重量(g)	腐蚀率 (g/dm ² ·y)	平均腐蚀率 (g/dm ² ·y)
苏打盐土	1			3.0387	2.9666	0.0721		18.92	
	2	9.67	9.67	3.039	2.9802	0.0588	0.0572	15.32	15.01
	3			2.7921	2.7515	0.0406		10.78	
苏打盐土	4			2.9244	2.8097	0.1147		20.03	
	5	9.67	5.28	2.7061	2.5754	0.1307	0.1147	23.23	20.86
	6			2.5265	2.4197	0.1068		19.33	
水稻土	1	7.12	7.12	2.4252	2.4122	0.013	0.0118	3.61	3.22
	2			2.7351	2.7245	0.0106		2.83	
黑潮土	1	6.45	6.45	3.0048	2.9814	0.0234	0.0313	6.17	8.26
	2			3.045	3.0059	0.0391		10.34	

会产生刺鼻的 H₂S 臭味。从我们的分析结果来看,即使在次强还原状况下,土壤中的硫酸盐还原菌的数量可超过 4410 个/克干土。这是由于强还原条件(实测 Eh 为 -61 毫伏)下,土壤中的硫酸盐还原细菌使土壤中的硫酸盐还原所致^[4]。这种强烈的微生物腐蚀作用,也可使中性土壤中的腐蚀率高达 26.09 g/dm²·y。

2.3 用溶出的总 Fe 量计算的腐蚀率与用失重量计算的腐蚀率的比较

图 1 按失重计算的平均腐蚀率 (g/dm²·y)

根据试片埋在五种土壤中腐蚀后溶入土壤的 Fe 量与试片表面腐蚀物溶出的 Fe 量之和求得的平均腐蚀率,列于表 6、7 中,它与表 3、4 中列出的按失重量求得平均腐蚀率之间应有一定的相关性,其相关性见图 1。根据两者之间的线性关系可计算出 $r=0.998$, 可见相当吻合。线性公式为: $y=0.85x+1.89$, 式中 y 代表按溶出量计算的平均腐蚀率, x 代表按失重量计算的平均腐蚀率。由此可以想到,如果表面腐蚀产物累积不多或表面腐蚀状况比较一致,则可以直接测定被腐蚀金属材料附近土壤中的活性铁增加量来获知,或由此来相对比较该金属材料腐蚀程度的大小,这样就不需要破

坏钢管来进行采样, 从而有可能提供一种运行线路的无损检测方法, 特别对酸性土壤更为合适。

表 5 在两种土壤的不同 Eh 条件下 A₃ 钢的腐蚀率

土壤类型	试样序号	土壤 Eh (mV)	土壤氧化还原状况	试片原始重量 (g)	腐蚀后试片重量 (g)	失重量 (g)	平均失重量 (g)	腐蚀率 (g dm ⁻² · y)	平均腐蚀率 (g dm ⁻² · y)
水稻土	1	540	氧化	2.4252	2.4122	0.0130	0.0118	3.61	3.22
	2	520		2.7351	2.7245	0.0106		2.83	
	3	130	中度还原	2.8781	2.8606	0.0175	0.0171	4.63	4.69
	4	150		2.3918	2.3752	0.0166		4.74	
	5	35	次强还原	2.5048	2.4538	0.0510	0.0471	14.24	13.08
	6	50		2.3149	2.2718	0.0431		11.92	
7	-61	强度还原	3.0361	2.9372	0.0989	0.0989	26.09	26.09	

表 6 试片在酸性土壤中腐蚀后按溶出的总铁量计算的腐蚀率

土壤类型	试样序号	土壤 pH	土壤原有活性铁量 (g/kg)	试片腐蚀后土壤活性铁量 (g/kg)	土壤活性铁增加量 (g/kg)	土壤中试片表面洗下铁量 (g)	试片腐蚀后溶出总铁量 (g)	按溶出量计算腐蚀率 (g dm ⁻² · y)	平均值	
赤红壤	1	7.56	4.48	5.18	0.70	0.0023	0.0109	0.0132	3.62	
	2		4.48	5.60	1.12	0.0037	0.0068	0.0105	2.86	3.02
	3		4.48	5.48	1.00	0.0033	0.0064	0.0097	2.57	
赤红壤	4	4.93	4.48	16.40	11.92	0.0391	0.0625	0.1016	26.81	
	5		4.48	12.60	8.12	0.0267	0.0553	0.0820	21.61	25.77
	6		4.48	16.45	11.97	0.0393	0.0703	0.1096	28.89	
赤红壤	7	2.95	4.48	46.78	42.3	0.1396	0.1463	0.2859	49.92	
	8		4.48	81.78	77.30	0.2551	0.1571	0.4122	73.26	56.61
	9		4.48	40.57	36.09	0.1191	0.1446	0.2637	46.64	
酸性硫酸盐土	1	3.10	1.95	12.20	10.25	0.0509	0.0510	0.1019	26.88	
	2		1.95	6.95	5.00	0.0215	0.0605	0.0820	21.64	26.93
	3		1.95	13.50	11.55	0.0703	0.0438	0.1141	30.22	
酸性硫酸盐土	4	5.15	1.95	13.15	11.20	0.0481	0.0610	0.1091	28.96	
	4		1.95	6.57	4.62	0.0272	0.0500	0.0772	20.49	20.92
	5		1.95	8.22	6.27	0.0318	0.0486	0.0804	21.34	

表 7 试片在中性、碱性土壤中腐蚀后按溶出的总铁量计算的腐蚀率

土壤类型	土样序号	土壤 pH	土壤原有	试片腐蚀后土	土壤活性	土壤中	试片表	试片腐蚀	按溶出量计算	
			活性铁量 (g/kg)	壤活性铁量 (g/kg)	铁增加量 (g/kg)	铁增加 量(g)	面洗下 铁量(g)	后溶出总 铁量(g)	腐蚀率	平均值
苏打	1		1.18	3.05	1.87	0.0066	0.0615	0.0681	17.96	
盐土	2	9.67	1.18	4.20	3.02	0.0133	0.0460	0.0593	15.64	14.63
	3		1.18	5.31	4.13	0.0185	0.0203	0.0388	10.30	
苏打	4		1.18	14.17	12.99	0.0604	0.0480	0.1084	18.93	
盐土	5	5.28	1.18	12.85	11.67	0.0505	0.0751	0.1256	22.33	19.65
	6		1.18	12.37	11.19	0.0533	0.0445	0.0110	17.70	
水稻 土	1	7.12	0.90	3.73	2.83	0.0101	0.0009	0.0110	2.65	2.61
	2		0.90	3.38	2.48	0.0090	0.0008	0.0098	2.57	
黑潮 土	1	6.45	1.78	3.55	1.77	0.0077	0.0181	0.0258	6.76	7.20
	2		1.78	3.52	1.74	0.0076	0.0215	0.0291	7.72	

参 考 文 献

1. 孙慧珍, 1989, 地下金属构件腐蚀因素的研究, 土壤学进展, 14(4): 1—7。
2. 孙慧珍 张道明 吴沟, 1992, 地下金属管道在我国几类主要土壤中的腐蚀状况及其与土壤性质的关系, 土壤学报, 29(3): 265—271。
3. 石油工业部部颁标准, SYJ7-84, 石油工业出版社。
4. Romanoff, M., 1957: Underground corrosion, 1—13. NBS Circular 579.