

三峡坝区土壤对钢铁的腐蚀性研究*

张道明 王开军 孙慧珍

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

孙嘉瑞 张淑泉 高 展

(大庆设计院)

(中科院腐蚀所)

(中科院微生物所)

STUDY ON STEEL CORROSION IN SOILS AT THNRE GORGES DAM AREA

Zhang Daoming Wang Kaijun Sun Huizhen

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

Sun Jiarui

(Daqing Oil Feild Construction Design and Research Institute)

Zhang Shuquan

(Institute of Corrosion and Protection of Metals, Academia Sinica, Shenyang)

Gao Zhan

(Institute of Microbiology Research, Academia Sinica, Beijing)

关键词 三峡坝区, 土壤腐蚀, 钢铁

长江三峡工程是当今世界上最大的水利工程, 具有防洪、发电、航运等巨大的综合效益。金属材料的土壤腐蚀是该工程建设中不可忽视的一个方面。因此三峡坝区土壤对钢铁的腐蚀性的研究是一个有意义的课题。

早在 1959 年, 全国土壤腐蚀网站为了配合三峡工程建设, 在三斗坪建立了土壤腐蚀试验站, 埋设了大量的钢铁试件, 埋设地点正在坝区。1993 年 10 月对埋设了 33 年的试件进行了全面的挖掘和现场测试。然后按专业分工, 分别对土壤和金属试件进行测试、分析和研究。本文将对三峡坝区土壤理化性质和钢铁试件的腐蚀状况, 钢铁试件腐蚀原因, 坝区土壤含水量对钢铁电极电位的影响进行研究和分析, 并对三峡工程埋地金属构件的防腐蚀问题提出建议。

* 国家自然科学基金资助项目。

收到修改稿日期: 1995-08-21

1 研究和实验方法

本研究采用长期埋设试验,现场测试和室内实验三结合的方法。埋件挖掘、现场测试和室内分析均按《材料土壤腐蚀试验方法》一书进行^[1]。

国内外一些学者研究表明,土壤含水量对钢铁的电极电位及土壤腐蚀性有很大的影响^[2,3,7,8],因此在室内布置了坝区土壤含水量对钢铁电极电位影响的模拟实验。具体方法如下,从野外采集三斗坪坝区土样,风干后过 10 目筛,装入一个管壁有等距预制孔的塑料管中,使土壤松紧度与野外土壤状况相近且上下容重一致。土柱中土壤的水分状况由管底一个加水装置调节,在管壁等距的小孔中插入钢实验电极。在管壁另一边中部的小孔中插入饱和甘汞电极,用高输入阻抗的毫伏计测定实验电极的电位,利用时间-电位法测量不同水分条件下钢铁实验电极的电极电位的变化。

钢铁试验电极选用 45[#]碳钢,车成小圆片,其直径 16mm、厚 5mm。用一根碳钢丝与小圆片连接,钢丝外套一塑料管,除保留试验电极的两个圆面外,其余部分均用防水涂料涂复。试验电极用细金相砂纸磨光,用有机溶剂清洗,擦干后备用。

2 结果与讨论

2.1 三峡坝区土壤理化性质及钢铁试件的腐蚀状况

表 1 三峡坝区的土壤理化性质与钢铁试件的腐蚀状况

坑号	地点	土壤	埋藏年数	可溶盐 (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	Cl ⁻ (%)	电阻率 Ωm.15℃	Eh ₇ (mV)
3	三斗坪	黄棕壤	33	0.0181	0.0048	0.0024	62	445
4	三斗坪	黄棕壤	33	0.0145	0.0039	0.0018	62	573
5	三斗坪	黄棕壤	33	/	/	/	/	/
6	三斗坪	黄棕壤	33	0.0133	0.0031	0.0014	62	582

坑号	pH	钢电极电位 差(mV)	含气率 (%)	土壤含水率 (重量%)	孔隙含水率 (体积%)	腐蚀率 (g / dm ² · a)	最大腐蚀速 度(mm / a)	腐蚀等级
3	7.1	77	~0	24.0	~100	1.49	穿孔	2
4	6.9	197	1.9	21.5	95	1.54	穿孔	2
5	/	/	/	/	/	1.30	穿孔	2
6	6.9	81	4.4	18.7	87.8	1.24	穿孔	2

表 2 三峡坝区土壤颗粒组成

地点	深度	石砾			各种土壤颗粒含量(%)						物理性粘 粒 <0.01 (mm)	质地
		5—3	3—1	1—0.25	0.25—	0.05—	0.01—	0.005—	粘粒			
		(mm)	(mm)	(mm)	0.05	0.01	0.005	0.001	<0.001			
					(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)			
三斗坪	80—140	0.6	8.0	45.9	19.2	16.7	4.3	8.5	5.4	18.2	砂壤土	

从表 1 可见,三峡坝区土壤的含盐量极低,且 Cl^- 、 SO_4^{2-} 含量很低,土壤 pH 为中性,土壤电阻率较大,土壤氧化还原电位均大于 400mV。如果仅从这几个土壤性质和一般的经验来评价三峡坝区的土壤腐蚀性,该区的腐蚀性是很弱的。但事实上三峡坝区土壤腐蚀性还是比较强的。钢铁试件埋设 33 年后的腐蚀状况是,每个试坑都有试件腐蚀穿孔。埋设在 3、4、5 和 6 号坑的钢铁试件的腐蚀率分别为 1.49、1.54、1.30 和 $1.24\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{a}$ 。3 和 4 号坑试件的腐蚀状况比 5 和 6 号坑的严重。这可能是 3 和 4 号坑接近农舍和水井所致。因此我们采用 5 和 6 号坑的平均腐蚀率 $1.27\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{a}$ 作为坝区土壤的腐蚀率,这样较符合三斗坪坝区埋点的自然状况。三峡坝区土壤钢铁试件的腐蚀状况在全国土壤腐蚀网 15 个站点中居第七位。三峡坝区土壤的腐蚀性在腐蚀等级为 II 级的五个站中居首位^[4]。

三峡坝区土壤成土母质为花岗岩的半风化物,在试件的埋层土壤中存在不少半风化物如颗粒较大的长石,还有少量的黑云母和石英存在。它们不均匀的分布在土体中。表 2 为坝区土壤的土壤颗粒组成。从表中可见,土壤中有 8% 以上的砾石,土壤粘粒含量仅 5.4%,质地为砂壤土。这种土壤排水性较好且具有一定的持水性能。当土壤中的石砾或半风化物颗粒与金属试件接触,易形成局部阳极,发生严重的点蚀,如坝区土壤对 30 号裸钢管和 77 号车光管上部的严重腐蚀穿孔可能是上部金属表面与石砾或半风化物接触而形成宏电池腐蚀的结果。

2.2 三峡坝区土壤对钢铁试件腐蚀原因分析

2.2.1 宏电池腐蚀的形成 从表 1 中钢电极电位差的结果可见,三峡站几个埋点土壤剖面中不同层次的土壤钢电极电位都有一定差异,3、4 和 6 号坑分别为 77、197 和 81mV。从图 1 可见,不同剖面同一层次的钢电极电位也有不同,如 3、4 和 6 号坑的 80cm 处钢电极电位分别为 758、814 和 674mV。同一剖面同一层次水平方向钢电极电位也有一定差别,如 4 号坑 120cm 处钢电极电位分别为 809 和 746mV, $\Delta E = 63\text{mV}$ 。这些测试结果表明,三峡站土壤垂直方向和水平方向土壤性质均有一定差异。当金属埋设在这种不均匀的土层中,金属与性质不同的土壤界面接触就会产生不同的界面电位,使金属不同部位存在电位差,它通过土壤形成回路构成危害性较大的宏腐蚀电池,即使是小试件同样存在宏电池腐蚀。在三峡坝区土壤中,同一剖面中由于含水量和松紧度不同使氧的浓度有差异,形成氧浓差电池^[5]。试件经 33 年的埋设后,3 号坑中 6 个裸钢管的最大腐蚀率为 $2.03\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{a}$,最小为 $0.89\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{a}$ 。只有两个试件处于较均一的土壤中,为均匀腐蚀,其他 4 个试件均有较大的蚀坑,其中有一试件腐蚀穿孔,面积只占试件的 2%。这均由于宏电池腐蚀所致。

2.2.2 土壤微生物参与土壤金属腐蚀 埋设在三峡坝区的试件周围土壤均有一定数量的厌氧腐蚀菌(SRB)存在,含菌量为 10^1 — 10^4 之间,其中 3 号坑和 5 号坑的钢铁试件含 SRB 高达 1.1×10^4 ,且有 FeS 存在。并使土壤 pH 有所降低,分别由 6.5 和 6.7 下降到 5.7 和 6.0,这些都证明该菌参与了金属腐蚀。

我们对 3 号坑腐蚀产物的分析也确认存在 FeS。这些材料均说明三峡站土壤中的 SRB 菌确实参与金属腐蚀过程。试件周围 pH 的降低还会导致酸浓差电池腐蚀。

2.2.3 电腐蚀影响三斗坪地区的土壤腐蚀性 土壤中电腐蚀是电化学腐蚀的一种特殊形态,其中杂散电流对埋地金属的危害性较大^[6]。通过土壤电位梯度的测定可了解杂散电流的危害程度。三峡埋点土壤电位梯度东西向为 $0.80\text{mV}/\text{m}$;南北向为

0.25mV/m, 这结果说明东西向存在一定的杂散电流, 按分级标准为杂散电流危害中等 ($>0.5\text{mV/m}$)。在三峡工程建设过程中还可能增加杂散电源, 因此在防腐蚀设计中应考虑到杂散电流腐蚀的影响。

2.3 三峡站土壤水分状况对钢铁电极电位的影响

图2为室内模拟试验的结果, 从图中可见, 在不同含水量的坝区土壤中的钢电极电位有明显的变化, 其规律也很明显, 即当土壤含水量为19.8—28.4%之间时, 钢电极电位随水分的增加而负偏, 电极电位与土壤含水量的对数呈极显著的线性关系。

$$E_{\text{Corr}} = 1775 - 1736 \log W \quad r = -0.945^{***} (n=8)$$

实验结果表明, 当土壤处于较低的含水状态时, 钢电极电位会随土壤含水量的增加而明显负偏; 当土壤处于较高含水状态时, 提高土壤的含水量对钢电极电位的影响较小。在模拟试验最上部和底部土壤中的钢电极电位最大差值为309mV。土壤含水量大于28.4%时, 土壤水分已达饱和, 这时钢电极的电位基本不变。

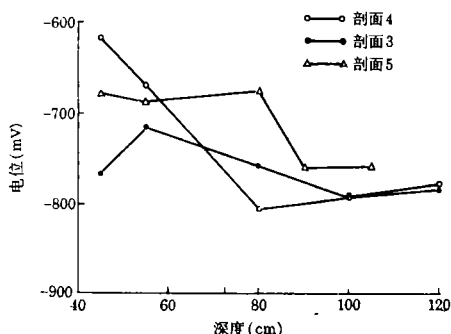


图1 土壤剖面中钢电极电位的变化

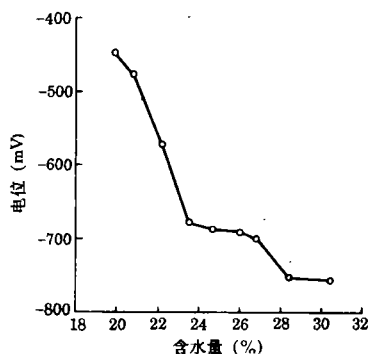


图2 土壤含水量与钢电极电位的关系

从室内模拟实验可以证明, 当钢铁试件埋设在地下水变化范围内, 距水位线较远的构件部位的电位较正, 而在水位线附近的构件部位的电位较负, 这样埋地构件有明显的阴极区和阳极区, 将导致宏电池腐蚀。土壤剖面中水分含量的变化愈大, 埋地构件的不同部位上的电位差也愈大, 形成的腐蚀电池的强度也愈大。

三峡坝区是湿润的亚热带气候, 温暖湿润, 雨量充沛且季节变化极不平衡。坝区夏季降雨量占全年的52.4%, 春秋两季分别为24.1%和17.1%, 冬季约占6%。因此, 长期埋设在坝区土壤中的试件, 处于干湿交替和不干不湿状态之中, 土壤水分的很大变化致使试件遭受较重的土壤腐蚀。

3 三峡坝区埋地金属构件的防腐蚀问题

地下金属管道和构件是隐蔽工程, 一旦腐蚀穿孔会带来很大的经济损失, 并会污染环境。鉴于三峡地区土壤腐蚀性较强, 金属地下埋设工程一定要采取防腐蚀措施以减少或防止金属腐蚀。埋地管线及构件应选择耐蚀材料, 一定要重视防护层的质量, 必须采用与金属有良好的粘结性、防水、电绝缘性好且有较高机械强度的防腐绝缘层, 使金属表面与恶劣的土壤环境隔离, 防止和减轻微生物腐蚀和电腐蚀。靠近埋地金属构件的土壤应有

一定的均匀性,减少宏电池腐蚀的形成。如埋设在地下水位变化范围内的管道、钢桩和其它设备建议用环氧富锌底漆和厚浆型环氧沥青漆。在涂装前金属表面应除锈,并提供稍微粗糙度的表面使漆膜与之有良好的附着力。比较大型的埋地构件必须选择良好的涂层作第一道防线,再辅之阴极保护才能保证地下构件长期正常运行。防腐工作是一个系统工程,从选材、施工、运输、修补、埋设、安装、调试直至管理,每一个环节都要高质量完成,才能保证三峡工程这个百年大计长期正常的运行,为我国经济建设作出应有的贡献。

4 小结

1.全国土壤腐蚀网三峡站金属试件经 33 年长期埋藏试验结果表明,三峡坝区土壤腐蚀性较强,平均腐蚀速度为 $1.27\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{a}$,最大腐蚀速度为穿孔,腐蚀等级为 2 级,在全国土壤腐蚀试验网 15 个站中占第七位。在 5 个腐蚀等级为 2 级的试验站中土壤腐蚀性最强为第一位。

2.三峡地区土壤腐蚀比较严重的原因主要是由于土壤不均匀性和水分状况的变化易形成腐蚀性较强的宏电池腐蚀—氧浓差电池腐蚀;该地区存在微生物腐蚀和电腐蚀;气候温暖湿润,降雨季节变化大也增强了三峡坝区的土壤腐蚀性。

3.长期埋设试验、现场测试和室内模拟试验均证实,三峡地区土壤水分状况的变化对钢铁电极电位有很大的影响。土壤水分状况对钢电极电位的影响是引起金属腐蚀的重要原因。土壤中水分状况的变化对钢铁腐蚀有明显的影响,因此在土壤腐蚀等级评价时仅用土壤含水量是不全面的,应将土壤中水分含量变化和分布状况全面考虑才较合理。

4.鉴于三峡地区土壤腐蚀性较强,需要采用合理的防蚀措施。埋地金属应选耐蚀材料,一定要十分重视防护层的质量,大型埋地构件还要辅之阴极保护系统。防蚀工作是一个系统工程,要制定一系列措施和规范,保证各个环节高质量完成,才能保证三峡工程长期正常安全运行。

参 考 文 献

1. 全国土壤腐蚀网站编,1990:材料土壤腐蚀试验方法。121—163页,科学出版社。
2. 吴沟,1991:土壤性质对钢铁电极电位的影响。土壤学报第28卷2期,117—103页。
3. 翁永基,1990:土壤湿度对管道钢腐蚀速度的影响。腐蚀与防护11(6):285—288页。
4. 吴沟、张道明、孙慧珍,1992:土壤腐蚀性研究。全国土壤腐蚀网站资料选编,第二集,90—99页,上海交通出版社。
5. 张道明,1988:土壤中金属腐蚀的主要类型和影响因素。土壤通报19(5):208—210页。
6. 张道明、吴沟、孙慧珍,1993:土壤中的电腐蚀。土壤,25(3):165—169页。
7. Gupta, S. K., *et al.*, 1979: The critical soil moisture content in the underground corrosion of mild steel. Corrosion Science, 19: 171—179.
8. Murry, J. N., *et al.*, 1989: Influence of moisture on corrosion of pipeline steel in soils using in situ impedance spectroscopy. Corrosion, 45(1): 34—43.