

金属的土壤腐蚀

李成保

(中国科学院南京土壤研究所)

在周围介质的化学或电化学作用下,并且经常是在和机械因素或生物学因素的共同作用下,金属遭到破坏叫做腐蚀。金属腐蚀可分为化工腐蚀、大气腐蚀、水下腐蚀(海水腐蚀)和土壤腐蚀。埋在土壤中的金属构筑物,如油气管道,地下通讯电缆等等,在土壤介质的物理化学因素和生物因素的作用下,遭到锈蚀破坏称做金属的土壤腐蚀。

一、研究土壤中金属腐蚀的意义

全世界因腐蚀而报废的钢铁是十分惊人的。据估计,美国每年有4000万吨钢铁因腐蚀而报废,苏联因腐蚀而报废的钢铁约为全年钢产量的三分之一。

金属的土壤腐蚀是金属腐蚀的重要方面。它不但会报废大量金属材料,污染环境,而且常会引起爆炸燃烧等事故。

在我国虽还没有完整的金属腐蚀的统计数字,但大量的土壤腐蚀调查都表明:土壤腐蚀规律的研究和合理防护措施的制订与采用,在国民经济和国防建设中将有重要的意义。

我国随着四个现代化的实现,将有大量的油气管道埋入土中,将有大量的电缆埋设于地下,在工矿企业和城市中也埋设金属管道。

不研究土壤腐蚀规律,不发展土壤腐蚀理论,便不可能制订出防止金属土壤腐蚀的有效而经济的措施。

关于土壤腐蚀的研究,国外曾有些埋片试验方面的总结报告发表,但工作的深度远不及其他介质中的腐蚀研究。在国内刚开始接触这一工作,远不能适应生产建设的需要。

二、土壤腐蚀的电化学特征

土壤中金属腐蚀现象的大量观测结果表明,土壤中金属构筑物的腐蚀绝大多数是电化学反应的结果,并且对溶液介质所作的电化腐蚀的基本结论,对土壤腐蚀过程也是适用的。但是,由于土壤是一个不均一的,由气、液、固三相组成的多相体系,与单相的溶液介质比较起来复杂得多,因此,金属的土壤腐蚀还有它自己的特点。

由于金属本身结构的不均一性,更主要的是由于土壤性质的不均一性,致使土壤中金属表面的不同部位之间产生电位差。电位较负的是阳极区,电位较正的是阴极区。二者通过土壤介质和金属构件本身构成一个通电回路,即形成一个腐蚀原电池。此时有一个小电流即腐蚀电流从阳极区流出,经土壤介质流到阴极区。此时阳极区反应(以铁构筑物为例)为 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{e}$,即金属原子变成离子进入介质中,这就是金属的腐蚀过程。阴极区的反应主要为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}$,即 O_2 的去极化作用。阴极区由于电流是流进的,所以免遭腐蚀。

由此可知,腐蚀电池的形成必须具备两个条件:处于电性接触的两部位之间有电位差;两部位之间为导电介质所连通。但腐蚀电池的腐蚀速度还与阳极、阴极的电极过程的特征密切相关。

当阳极区和阴极区接成通电回路后,由于电流的通过,使阳极和阴极发生极化现象,阳极电位向较正的方向移动,阴极电位向较负的方向移动,阳极和阴极的电位互相靠近,一定时间后电极电位趋于稳定值,二者间的电位差大大变小。在土壤腐蚀中,阴极电位的负移一般要比阳极电位的正移大得多,阴极极化对腐蚀起控制作用。也就是说,在大多数土壤中,阴极反应的进行比阳极反应困难得多。因此,土壤腐蚀速度一般由阴极反应控制着。腐蚀电池的腐蚀电流可用下式来表示:

$$I = \frac{V_{\text{阳}}^{\circ} - V_{\text{阴}}^{\circ}}{R + P_{\text{阳}} + P_{\text{阴}}}$$

式中 $V_{\text{阳}}^{\circ}$ 、 $V_{\text{阴}}^{\circ}$ 分别为未通电流时阳极和阴极的初始电位, R 为通电介质的电阻, $P_{\text{阳}}$ 和 $P_{\text{阴}}$ 分别为阳极和阴极的极化电阻。由上式看出,由于产生极化作用,腐蚀电流变小,腐蚀程度减弱。因此极化作用会增强金属的抗腐蚀性。相反,去极化作用会增强金属的腐蚀性。产生去极化作用的物质称为去极化剂。土壤腐蚀中最普遍最主要的阴极去极化剂是氧,其次是酸性土壤中的氢离子。

三、土壤腐蚀的表现形式

金属在土壤中的腐蚀过程主要是电化溶解过程,由于形成腐蚀电池而招致金属构件的锈蚀损坏。按腐蚀电池阳极区和阴极区间距的大小,可将土壤腐蚀分成微电池腐蚀和宏电池腐蚀两种形式。

(一)微电池腐蚀

当金属腐蚀是由相距很近,仅有数毫米甚至数微米的阳极和阴极所组成的微电池作用所引起时,称做微电池腐蚀。由于微阳极和微阴极相距非常近,所以微电池的腐蚀速度不依赖于土壤的电阻率,而仅决定于微阳极和微阴极的电极过程的特征。由微电池作用而引起的金属的腐蚀,其外形特征是十分均匀。例如土壤中小金属试样的腐蚀基本上可看成是微电池腐蚀作用的结果。

(二)宏电池腐蚀

当金属腐蚀是由相距较远,达数十厘米甚至数米的大阳极和大阴极所构成的宏电池作用而引起时,常称为宏电池腐蚀。由于大阳极和大阴极相距较远,土壤介质的电阻在腐蚀电池回路总电阻中占有相当大的比重,因此宏电池的腐蚀速度不仅与阳极和阴极的电极过程有关,还与土壤电阻率密切相关。土壤电阻率大,就能降低宏腐蚀电池所引起的腐蚀程度。在金属构件表面上出现的孔穴状腐蚀即是宏电池腐蚀的象征。孔穴腐蚀常见于油管、气管和地下电缆的腐蚀中,其危害性特别大。

按宏腐蚀电池产生的原因,又可将宏电池腐蚀分为通气差异电池腐蚀、盐分差异电池腐蚀、金属差异电池腐蚀和杂散电流腐蚀。

1. 通气差异电池腐蚀。埋在土壤中的金属构筑物,如油气管道、钢桩、通讯电缆等等,由于金属表面与通气状况不同的土壤相接触而引起的腐蚀就是通气差异电池(简称气差电池)作用的结果。这时与通气性差的土壤相接触的金属表面上的电位较负,构成气差电池的局部阳极区而遭受腐蚀;反之,电位较正的金属表面构成局部阴极区而免遭腐蚀。

在土壤中,通气状况的差异是普遍存在的,如在水旱田交界处、江河池塘岸边、地下水位上下,砂粘相间的土层中等等。地下构筑物埋设在这些位置上,就会形成气差电池(图1),致使位于水饱和的或通气性差的土壤中的金属表面产生严重腐蚀。

2. 盐分差异电池腐蚀。在盐渍土地区,由于水盐运行的特点,盐分在土壤剖面中的分布是不同的。在水平方向上,由于地形起伏不同,而使盐斑成插花形的分布。当金属构筑物埋于盐渍土地区,其表面将与盐

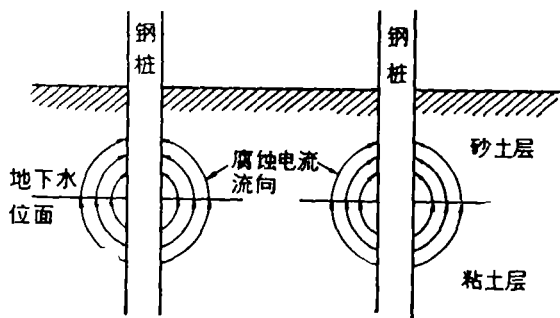


图1 土壤中两种气差电池示意图

分浓度不同的土壤接触,这时往往可以形成盐分差异电池(简称盐差电池),使与低盐浓度的土壤相接触的金属表面成为阳极区而遭受腐蚀。在盐渍土地区,有的金属管道埋下不到二、三年就锈蚀穿孔,往往与盐差电池的腐蚀作用有关。

3. 金属差异电池腐蚀(电偶腐蚀)。当不同金属埋在即使极为均匀的土壤介质中,由于金属本性的不同,使其界面电位(金属电极电位)互不相同(表1)。当高

表1 不同金属在土壤中的电极电位*(毫伏)

土 壤	紫 铜	铝	不锈钢	A ₃ F 钢	铅
紫色土	-180	-870	-280	-757	-568
红 壤	-87	-858	-230	-739	-560

* 对饱和甘汞电极,下同。

电位金属与低电位金属相接触时,后者就成为腐蚀电池的阳极而遭到锈蚀。如将表1中的紫铜与铝,或紫铜与A₃F钢等短接,铝或A₃F钢就变成阳极而遭腐蚀,而紫铜就构成阴极而得到保护。电偶腐蚀的腐蚀面一般是发生在与异种金属接触处附近的小范围内,并常呈现孔穴状的蚀斑。

4. 杂散电流腐蚀(电蚀)。大地是个巨大的导体,当土壤中由于种种原因(常见的是使用直流电的电气铁轨)而存在的杂散电流流过地下金属构筑物时,在电流流出的地方就会产生腐蚀。杂散电流腐蚀是来自外部电源的杂散电流作用而引起,不是原电池作用的结果。但它与一般的宏电池腐蚀一样,也具有局部腐蚀的特征。

电蚀的典型例子如图2所示。从铁轨漏入大地的直流电在变电站附近流入铁轨,铁轨上流出电流的部位就是腐蚀区。当流出的漏电流流入邻近的金属构筑物(如油气管道)时,在其流出部位也会产生电蚀。

当地下的各种金属构筑物交错分布时,杂散电流选择电阻小的路由流动,此时在流出电流的地方就有

产生电蚀的可能。

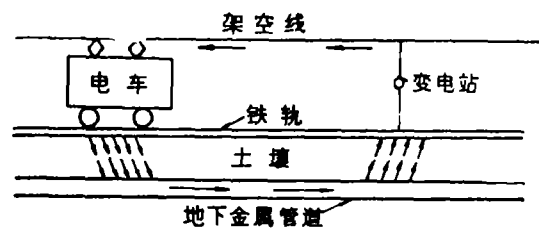


图2 杂散电流引起埋管电蚀

四、影响土壤腐蚀性的土壤因素

土壤是由固、液、气三相组成，固相部分是由粒径不同的颗粒组成。在土壤孔隙中充满着水和空气，二者所占的体积成反相关。土壤气相中的氧气对金属腐蚀有特别重要的意义。土壤水分中溶有一定数量的可溶盐，也有少量氧气。不同土壤的水分中可溶盐的数量和组成有很大的差异，土壤的酸碱度也有很大的变化。南方的酸性土pH可在4以下，北方的碱土，pH可达10以上。以下介绍对腐蚀性有影响的几个土壤因素。这些因素也是彼此影响的。

(一)土壤电阻率

在盐渍土中，电阻率主要取决于可溶盐的含量、组成及土壤的水分状况。非盐渍土的电阻率则与土壤的

质地、结构和水分状况有密切关系。每一地区的土壤电阻率有明显的季节差异，因为土壤中特别是上层土壤的水盐状况及温度是随季节而变化的。土壤电阻率随土壤的不同而有极大差异。盐渍土常在5欧姆·米以下，最低的只有0.35欧姆·米。一般土壤的电阻率多为数十欧姆·米。黄壤多在100—500欧姆·米之间，花岗岩发育的红壤高达1000—3000欧姆·米。

当宏腐蚀电池形成以后，土壤是它的回路介质。土壤电阻小，宏电池的腐蚀电流就大，腐蚀就严重。因此土壤电阻率已被普遍作为重要的腐蚀性指标。各国都有自己的腐蚀性分级指标，我国各大油田也都针对本地区的具体情况暂拟了分级标准(见附表1)。要指出的是，单一的土壤电阻率指标有其局限性。因为有一些情况表明，电阻率较大的土壤的腐蚀性反而比电阻率较小的土壤更大些。

一般说，电阻率在一百欧姆·米以上的土壤中的腐蚀性是轻微的，在10欧姆·米以下的土壤中，腐蚀性是大的；对于10—100欧姆·米的土壤，因有其他因素影响，不能一概而论。

(二)土壤水分

土壤水分主要影响土壤的通气性，还影响土壤溶液中的可溶盐数量及其导电性。

从表2可以看出，几种供试土壤在潮湿时，钢电极电位在-300—-440毫伏之间，当土壤为水分饱和

表2 土壤水分对钢电极电位的影响
(土壤紧实时)

土 壤	比 电 导 (微姆欧/厘米)	电 位 (毫 伏)			瞬 间 电 流 (微 安)
		水 分 潮 润	水 分 饱 和	差 值	
红 壤	6	-300	-810	510	3.4
紫 色 土	211	-434	-783	349	30
石灰岩黄壤	99	-366	-785	419	26
淡紫色土	65	-440	-752	312	13

时，电位在-750—-810毫伏之间。水分状况不同引起的电位差小者310毫伏，大者可达510毫伏，瞬间电流与比电导成正相关。由此可见，对一般土壤说，土壤

水分可以通过改变土壤的通气性使金属电极电位发生变化，引起气差腐蚀电池的形成。

表3为钢电极在含水量不同的盐土中的电位，可

表3 土壤水分对盐土中钢电极电位的影响

土 号	比 电 导 (微姆欧/厘米)	电 位 (毫 伏)			瞬 间 电 流 (微 安)
		含 水 15%	含 水 25%	差 值	
F ₄	8200	-526	-702	176	34
P ₄	760	-528	-662	134	6

见水分多者电位较负。

由此可见,由宏电池引起的土壤腐蚀性随着土壤的含水量而变化。对一般土壤来说,腐蚀性随着含水量的增加而提高,直至达到某一临界湿度时为止。再进一步增加湿度时,土壤的腐蚀性将会降低,这是由于当土壤的湿度很低时,土壤的电阻已大到使阳极和阴极过程不能无阻碍地进行下去;在过分潮湿时,阴极去极化过程所必须的氧就减少了。

(三)土壤通气性(氧化还原状况)

有许多学者企图把土壤的腐蚀性和通气性简单的联系起来,认为通气性差是土壤腐蚀性高的标志。但有时这种见解不仅不能被证实,而且甚至会有相反的关系。有人指出,在土壤腐蚀过程中透气作用是必需的。

土壤腐蚀性和通气性等单一因素之间没有简单关系的主要原因,是在于没有区分地下金属构筑物腐蚀时微电池和宏电池的作用。

在同一湿度下,紧实的、不通气的粘土与疏松的、通气性良好的土壤比较起来,微电池的腐蚀性是比较小的。相反,由宏电池可能引起破坏时,埋在紧实粘土中的金属是宏电池的阳极,因而遭到最强烈的腐蚀;而在比较透气的部分,构件是阴极,因而不遭腐蚀。

土壤的通气性受土壤的质地、结构、松紧度、水分等因素的影响。金属构筑物穿过通气性不同的土壤时可以形成气差腐蚀电池。我们的试验表明(表4),在水分状况相同(指饱和含水量以下)时,土壤松紧度即通气性的不同,使钢电极的电位也有所不同,较松的土中电位较正。在试验条件下,二者的电位差为数十毫伏,当由水分状况不同,使通气性产生差异的情况下,可有数百毫伏之差(表2)。因此当金属构筑物通过相邻的通气性不同的二种土壤时,将会产生气差电池。此时处于粘性的或紧实的土壤中,特别是水分较多的土壤中的金属表面是阳极区,将遭受腐蚀。这是地下金属管道和通讯电缆遭受腐蚀的最主要的原因。

表4 土壤的松紧度对钢电极电位的影响
(水分潮湿时)

土 壤	电 位 (毫 伏)		
	松 散	紧 实	差 值
红 壤	-262	-300	38
紫 色 土	-390	-434	44
石灰岩黄壤	-312	-366	54
砂 岩 黄 壤	-392	-444	52

土壤的氧化还原电位(Eh)在很大程度上反应土

壤的通气状况,通气性好,Eh就高,通气性差,Eh就低。

在含有硫酸盐的不通气土壤中,由于硫酸盐还原细菌的作用,硫酸盐被还原成 S^{2-} : $SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-} + 2O_2$ 。反应生成的氧一部分消耗于微生物的新陈代谢,一部分消耗于铁腐蚀的阴极反应中。这就是铁构筑物完全处在缺氧的还原性土壤中时,其腐蚀作用得以进行的可能原因。因此在土壤腐蚀性指标中,常用实测的土壤氧化还原电位值来表示细菌腐蚀的可能程度(见附表2)。当土壤pH在5.5—8.5之间,Eh越低,细菌腐蚀的可能性越大。

(四)土壤含盐量及其组成

土壤含盐量的不同会使导电性不一样,可溶盐对导电性的影响还受水分状况所制约。水分很少的盐渍土电导很小,随着含水量的增加,电导也增加,达到一最大值后,由于可溶盐的稀释作用,电导又减小。土壤含盐量对腐蚀性的影响,主要是通过改变土壤的电导率来影响宏电池的腐蚀电流而表现出来。当土壤水分过饱和时,由于稀释作用的不同使土壤中可溶盐浓度有着局部差异,可能导致盐差腐蚀电池的形成。这里再简单说一下盐分组成对金属腐蚀的影响。

盐土中含有的氯化物和硫酸盐,一般会促进金属的腐蚀。特别是 Cl^- 会生成可溶性的腐蚀产物,因而会妨碍钝化膜的形成。 SO_4^{2-} 对钢铁的危害次于 Cl^- ,对铅反而会抑制腐蚀。

土壤中含有一定量的硝酸盐和亚硝酸盐时,使钢铁和铜有形成钝化膜的倾向,但会引起铅的腐蚀。

(五)土壤的酸度

在pH很低的土壤中,除了氧去极化作用外,还有氢的去极化作用,即有析氢的阴极反应发生: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$,此外,在氧的去极化反应中所产生的 OH^- 被酸性土壤中的 H^+ 所中和,会加速氧的去极化反应,这样就使腐蚀速度增大。拿钢铁来说,与 $pH < 4$ 的无机酸相接触,就会析氢,出现剧烈的腐蚀。除了强酸性土壤外,含有多量有机酸的强缓冲性土壤即使pH值接近7,其总酸度仍是很高的,对铁和铅具有相当大的腐蚀倾向。因此,在考虑土壤的腐蚀性时,不宜采用土壤pH值,而宜代之以土壤的交换性酸度。

按土壤交换性酸度划分的土壤腐蚀等级如下:

交换性酸度	腐蚀等级
(毫克当量/百克土)	
<4.0	弱
4.1—8.0	中
8.1—12	较强

附录 土壤腐蚀性分级的若干指标

到目前为止,在土壤的腐蚀性和土壤的任一理化性质之间还没有建立起简单的对应关系。关于用间接的实验方法来确定土壤的腐蚀性问题,也还没有得到彻底的解决。因此,根据土壤的某些个别的理化性质作为土壤腐蚀性的分级指标具有很大的局限性。

附表 1 土壤腐蚀性的电阻率指标
美、苏、日、英、法各国土壤腐蚀性的
电阻率指标(概要)(欧姆·米)

国 别	很 大	大	中	小
美 国	< 1	1—10	10—60	> 60
苏 联	< 5	5—20	20—100	> 100
日 本	< 20	20—45	45—60	> 60
英 国	< 9	9—23	23—100	> 100
法 国	< 5	5—15	15—25	> 25

我国某些油田土壤腐蚀性的
电阻率指标(概要)(欧姆·米)

油 田 号	特 强	强	中	弱
I		< 20	20—50	> 50
II	< 5	5—50	50—100	> 100
III	< 5	5—10	10—50	> 50

书 评

中国科学院南京土壤研究所主编的《中国土壤》

菅 野 一 郎

本书是自新中国成立以来包括全国土壤的一本著作,由中国科学院南京土壤研究所主编,参加编写的单位有辽宁省林业土壤研究所,西北水土保持生物土壤研究所,中国科学院地理研究所,中国科学院综合考察组、兰州冰川冻土沙漠研究所,山西省农业科学院,山西省水利科学研究所,山西农学院以及南京林学院。1975—1976年经过集体讨论,于1976年11月脱稿,在此期间吸取了土壤科学工作者以及许多有实践经验农民

附表 2 土壤的细菌腐蚀与氧化
还原电位(Eh)标准

Eh* (对 氢 电 极) (毫 伏)	细 菌 腐 蚀 性
< 100	强
100—200	中
200—400	弱
> 400	无

* 表中Eh系指25°C时校正至pH 7 时之值。

附表 3 土壤腐蚀性的含盐量(%)等级

油田号	特 强	强	中	弱
I		> 1.2	1.2—0.2	0.2—0.05
II	> 0.75	0.75—0.05	0.05—0.01	< 0.01

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所金属腐蚀组,地下金属管道的腐蚀及其防护措施与土壤性质的关系。(资料), (1975)。
- [2] 日本学术振兴会编,金属防蚀技术便览, 223—229, (1972)日刊工业新闻社。
- [3] 佐佐木英次,防食技术(日), 27, 37, 1978。
- [4] H.H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, 176—181, (1971) John Wiley, N.Y.
- [5] M. Romanoff, Underground Corrosion, NB Circular 579, 1957.
- [6] Н.Д.Томашов, (华保定等译, 1964), 金属腐蚀及其保护的理。272—307页(1964), 中国工业出版社

的意见。本书的哲学基础是唯物辩证法。所谓农业学大寨是以大寨农民的精神和“八字宪法”(土、肥、水、种、密、保、工、管)为基础。这些在“前言”(X v i i)和序(1—4页)中都有比较详细的叙述。

本书由三篇组成,第一篇“土壤的利用改良”(7—222页)分为16章,第二篇“土壤的基本性质和肥力特性”(225—437页)分为15章,第三篇“土壤的类型和分布”(441—719页)分为16章。书中附有中英土壤名词对