

## 土壤中宏腐蚀电池参数的测定

### ——一种新的土壤腐蚀性测定方法

吴 沟

(中国科学院南京土壤研究所)

#### 一、引言

在与埋地金属的腐蚀与防护有关的工作中,土壤腐蚀性能是人们比较关心的一个问题,并且希望能有一种比较符合实际的土壤腐蚀性指标和测定方法,来对各种土壤进行腐蚀性评价和分级。

在这一方面,国外曾进行过许多工作[2,3,5],结果表明,土壤腐蚀性和土壤的许多物理化学性质有关。近年来,比较多地倾向于下一看法:由于土壤腐蚀的复杂性,应对各种与腐蚀有关的土壤性质进行综合性的评价,才比较妥当。但到目前为止,还没有一个得到大家公认的统一土壤腐蚀性综合指标。

国内,各石油和邮电部门,根据本地区的实践,参照国外资料,都曾拟订出一些本部门用的土壤腐蚀性分级标准。但同样缺乏一个公认的比较符合实际情况的土壤腐蚀性统一标准。

已有的土壤腐蚀性测定方法大致可分成二类,一类是单项指标法,即是测定土壤的某一项性质,譬如土壤电阻率或者土壤 Eh 作为土壤腐蚀评价的指标[4]。这种方法测定简便,但由于考虑因素太少,往往与实际情况不一定符合。第二类方法是测定与腐蚀有关的许多土壤性质,将结果用回归方程或者逐项打分后计总分的办法,对土壤腐蚀性进行评价[6]。这种方法比较综合,但由于测定项目繁多,工作量太大。这些方法,不管是第一类或第二类,都与土壤腐蚀的特点和机理结合得不够密切。

我们认为,土壤腐蚀性的测定方法,应该根据土壤腐蚀产生的根本原因和它的特殊条件,考虑到各方面的影响因素来加以制定。方法本身应便于在现场对土壤进行原位测定,这样才能比较接近于实际。本方法的提出就是在这方面的一个尝试。

#### 二、方法原理

土壤性质分布的不均匀性[1],是埋地金属结构物遭受腐蚀的一个很重要的原因。与性质不同的土壤相接触,在金属结构物的不同部位的界面上,就形成不同的金属电极电位。电位较正的是阴极区( $E^{\circ}_C$ ),较负的是阳极区( $E^{\circ}_A$ ),阴极区与阳极区电位差的存在( $\Delta E = E^{\circ}_C - E^{\circ}_A$ ),是土壤中腐蚀电池形成的根本原因。这一电位差 $\Delta E$ ,我们称之为腐蚀电动势。它可用两支结构相同的金属电极,分别插在土壤的不同部位,用电极电位仪来加以测得。两支金属电极间土壤介质的电阻 $R_S$ ,可用野外复用仪或野外电导仪直接测得。如将这两支金属电极短路,则这一腐蚀电池的起始瞬时腐蚀电流 $I_0$ ,可根据欧姆定律求得:

$$I_0 = \frac{E^{\circ}_C - E^{\circ}_A}{R_S} = \frac{\Delta E}{R_S}$$

但是随着电流的通过,在阴极表面和阳极表面,就各自产生一定的阴极极化电阻 $R_C$ 和阳极极化电阻 $R_A$ ,其总和称总极化电阻 $R_P$ 。由于在腐蚀电池回路中,除了土壤介质电阻 $R_S$ 外,又增加了总极化电阻 $R_P$ ,所以用零阻检流计实际测得的腐蚀电流 $I$ ,总是低于起始瞬时腐蚀电流 $I_0$ 。根据实测的 $\Delta E$ 、 $R_S$ 和 $I$ ,就可以算出总极化电阻 $R_P$ 。同时,根据测得的腐蚀电流 $I$ ,可以估算出金属的腐蚀速度 $K$ 。这样,腐蚀电动势 $\Delta E$ 、总极化电阻 $R_P$ 、腐蚀电流 $I$ 和腐蚀速度 $K$ 这几个重要的土壤宏腐蚀电池参数,都可以在一次测试中求得,这就是本方法的基本原理。

#### 三、仪 器

在本测定中,需用以下三种仪器:

1. FDO—2型电偶腐蚀计 天津第二分析仪器厂生产。基本上由零阻电流表和高阻电压表二部分组成。电流量程有0~10微安、0~100微安、0~1毫安、0~10毫安四档。设有乘3倍率转换,最大测定电流为30毫安。电压量程分0~0.1伏和0~1伏两档。倍率转换放在乘3时,最大测定电压为±3伏。电压测定时输入阻抗为 $10^7$ 欧姆。本仪器的电源为交直流两用,在无交流电源的条件下,可用四节4F45—2型6伏的干电池供电,适合野外使用。

2. DD—2型电极电位仪 江苏泰县无线电厂生产。输入阻抗为 $10^{11}$ 欧姆。共有十档量程扩展,测量范围为-2100毫伏到+2100毫伏。表头满刻度读数为100毫伏,每一小格为1毫伏。用八节6F22型的9伏干电池作电源。由于钢电极在土壤中的电极电位多在负几百毫伏(对饱和硫酸铜电极),在FDO—2型电偶腐蚀计上只能用0~1伏的一档,此时表头一小格即代表20毫伏,不够精密,因此需要输入到DD—2型电极电位仪上进行读数,这样可测得精度为±1毫伏的结果。

3. 野外复用仪 我们使用的是江苏无线电研究所研制的D—1型野外土壤复用仪。在本测定中,是利用复用仪的电导部分来测定两支钢电极之间的土壤电阻。此仪器用四节1号干电池和十节2号干电池作电源。除本仪器外,南京土壤所附属工厂研制的野外电导仪和上海新海农场仪器厂生产的SWD—01型三用表都可以应用。

#### 四、电 极

1. 参比电极 可用市售的212型饱和甘汞电极或饱和硫酸铜电极。

2. 金属电极 用同一材料、同一工艺加工成同一规格的一批金属电极,事先在实验室中进行检验。方法是将各支金属电极插在一均匀的土壤泥糊中,平衡一小时后测定其电极电位,测值彼此相差低于1%时方可认为合格。测定土壤对钢的腐蚀性时用钢作电极,测定土壤对铝的腐蚀性时用铝作电极。我们用的是16锰钢制成的锥形钢电极,构造如图1。有机玻璃部件与钢部件的连接,采用螺丝结构,并用少量704胶封闭。电极引出线采用钢导线。这种结构,可以减少异金属接触、焊接、土壤压实和空气等因素给测定结果带来的误差。

#### 五、操作方法

土壤剖面挖掘好后,将两组用金相细砂纸打擦过

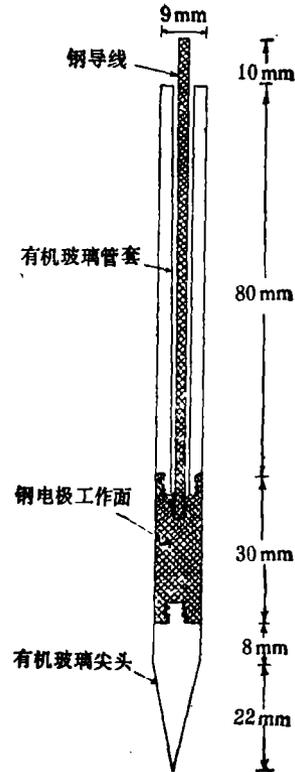


图1 钢电极结构图

的金属电极,分别插入剖面的上部和下部或其他相应位置的土层中。每组电极一般为3~5支,两组电极的位置应上下对称。在附近不远处插一参比电极。金属电极插入土壤中平衡一小时后开始测试,将已预热20分钟的FDO—2型电偶腐蚀计的“ $E_{K1}$ ”和“ $E_{K2}$ ”夹子,分别接在被测的一对金属电极上,“参比”夹子接参比电极。电压输出夹子接在DD—2型电极电位仪上。仪器经过调零校正后,将“工作选择”放在测量档上,按下“测量选择”的 $E_{K1}$ 键,选择合适的电压量程和倍率,在DD—2型电极电位仪上进行读数,即可测得一支金属电极的电极电位。再按下 $E_{K2}$ 键,同样可测得另一金属电极的电极电位。电位测量完毕后,从大到小,选择合适的电流量程和倍率,按下 $I_g$ 键,电偶腐蚀计上平衡后表头的读数,即为由这两支金属电极和土壤介质所组成的宏腐蚀电池的腐蚀电流 $I$ 。用同样的方法,再测定其余几对金属电极的电极电位和腐蚀电流。

电位和电流测定完毕,取下各夹子,各金属电极继续留在原土层中。移去腐蚀计和电极电位仪。把经过调零校正的野外电导仪的两个测量夹子,分别接在一对被测的金属电极上。电导仪表头的读数,即为这两

支金属电极间土壤介质的电导值,取其倒数,即为其电阻值 $R_s$ 。如电导仪表头同时具有电阻值刻度,则直接可读出两支金属电极间土壤介质的电阻值 $R_s$ 。用同样方法,测定其余各对金属电极间土壤介质的电阻值。

## 六、计算及实例

1. 腐蚀电动势 由于土壤物理、化学性质在垂直方向分布的不均匀性,在一般情况下,下层土壤中金属电极的电位较负,为阳极区( $E^{\circ}_A$ ),上层土壤中金属电极的电位较正,为阴极区( $E^{\circ}_C$ ),两者之差,即是这两支金属电极和土壤介质构成的宏腐蚀电池的腐蚀电动势 $\Delta E$ ;

$$\Delta E = E^{\circ}_C - E^{\circ}_A$$

2. 总极化电阻 由测得的腐蚀电动势 $\Delta E$ 、极间土壤电阻 $R_s$ 和腐蚀电流 $I$ ,根据电化学腐蚀的基本公式,即可求得这一腐蚀电池的总极化电阻 $R_p$ ;

$$\because I = \frac{E^{\circ}_C - E^{\circ}_A}{R_s + R_C + R_A} = \frac{\Delta E}{R_s + R_p}$$

$$\therefore R_p = \frac{\Delta E}{I} - R_s$$

总极化电阻 $R_p$ 与电极表面积 $S$ 成反比:

$$R_p \propto \frac{1}{S}, \text{ 或 } R_p = r_p \cdot \frac{1}{S}。r_p \text{ 为比例}$$

常数,称总极化电阻率,即电极单位面积上的总极化电阻,是金属在土壤中腐蚀时极化电阻大小的一个尺度。由上述可见 $r_p = R_p \cdot S$ 。

3. 腐蚀电流密度和腐蚀速度 由实际测得的腐蚀电流 $I$ 与电极表面积 $S$ ,可求出腐蚀电流密度 $i$ ;

$$i = \frac{I}{S}$$

它是一个很重要的腐蚀指标。根据法拉第定律,还可算出单位时间内单位面积阳极上的腐蚀量,即腐蚀速度 $K$ ;

$$K = \frac{i t A}{n F}$$

其中:  $A$ —金属的原子量,克;  
 $F$ —法拉第常数,96500库仑;  
 $n$ —金属溶解为离子的价数;  
 $t$ —时间。

对钢铁在土壤中的腐蚀而言, $A = 55.85$ 克, $n = 2$ ,如时间 $t$ 以年计算,腐蚀电流密度 $i$ 以微安/平方厘米计算,则:

$$K = \frac{i \times 3600 \times 24 \times 365 \times 55.85}{2 \times 96500} \times 10^{-6}$$

化简后得:

$$K = 0.0091i \text{ 克/年} \cdot \text{平方厘米}。$$

如以单位时间内金属腐蚀的深度、即侵蚀度 $K'$ 来表示腐蚀速度,则:

$$K' = \frac{K}{d} \times 10 \text{ 毫米/年}$$

其中 $d$ 为金属的密度, $K$ 为以 $\frac{\text{克}}{\text{年} \cdot \text{平方厘米}}$ 为单

位的腐蚀速度。在钢的密度为 $7.8 \frac{\text{克}}{\text{立方厘米}}$ 时,则:

$$K' = 1.28K \text{ 毫米/年}$$

今以上海市青浦县白鹤公社青紫泥土壤中一对钢电极的测定结果作为实例计算如下。钢电极在其上部土层中的电极电位测得为 $-699$ 毫伏(对饱和甘汞电极),在下部土层中为 $-770$ 毫伏。极间土壤电阻测得为 $540$ 欧姆,实测腐蚀电流为 $65$ 微安,钢电极工作面积为 $8.5$ 平方厘米,根据本节的计算公式可求得:

$$\text{腐蚀电动势 } \Delta E = -699 - (-770) = 71 \text{ 毫伏}$$

总极化电阻:

$$R_p = \frac{\Delta E}{I} - R_s = \frac{71 \times 10^{-3}}{65 \times 10^{-6}} - 540 = 550 \text{ 欧姆,}$$

总极化电阻率:

$$r_p = R_p \cdot S = 550 \times 8.5 = 4675 \text{ 欧姆} \cdot \text{平方厘米} \\ \approx 0.47 \text{ 欧姆} \cdot \text{平方米,}$$

腐蚀电流密度:

$$i = \frac{I}{S} = \frac{65}{8.5} = 7.6 \frac{\text{微安}}{\text{平方厘米}},$$

腐蚀速度:

$$K = 0.0091i = 0.0091 \times 7.6$$

$$= 0.069 \frac{\text{克}}{\text{年} \cdot \text{平方厘米}},$$

侵蚀度:

$$K' = 1.28K = 1.28 \times 0.069 = 0.088 \frac{\text{毫米}}{\text{年}}。$$

## 七、讨 论

钢铁等金属在土壤中的腐蚀速度,是随着时间而变化的。在通常条件下,开始时腐蚀速度最快,随后逐渐降低,经过一定时间后,渐渐趋向于一个比较稳定的腐蚀速度。由本法测得的腐蚀电流计算出的腐蚀速度,只能反映测定当时的腐蚀情况,所以带有暂态的性质。这一腐蚀速度与实际的腐蚀速度之间相关性的探讨,是值得今后进一步研究的一个问题。虽然如此,作为一个相对比较土壤腐蚀性的方法,本测定有它的特点:首先,它是以土壤腐蚀的基本原理作为理论依据的,并把影响土壤腐蚀速度的几个最重要的参数都包

括在内,而且是在现场条件下对土壤进行原位测试,因此可说是比较接近于实际情况的。其次,与其他土壤腐蚀性综合评价方法相比,本方法较为简便可行,测定的结果虽然是暂态的,但可直接与土壤中金属的腐蚀速度相联系。所以,土壤中宏腐蚀电池参数的测定,看来可能是一个较为有希望的土壤腐蚀性测定方法。

### 参 考 文 献

- [1] 于天仁等编著,土壤的电化学性质及其研究法,465~480页,科学出版社,1976。  
 [2] 中国科学院南京土壤研究所土壤腐蚀组,土壤对金

属的腐蚀性能及其野外测试方法,全国电化学防腐会议上报告,1978。

- [3] 托马晓夫著(华保定等译),金属腐蚀及其保护的理  
 论,271~308页,工业出版社,1964。  
 [4] 日本电气学会编,印,电蚀、土壤腐蚀手册,31~35  
 页,193~198页,1977。  
 [5] Romanoff, M., Underground Corrosion,  
 149-167, NBS Circular 579, USA, 1957.  
 [6] W. Baeckmann, W. Schwenk, Handbuch  
 des Kathodischen Korrosionsschutzes, 54-56,  
 Verlag Chemie GmbH, 1971.

## 简 报

# 对稻田青泥层问题的几点认识\*

冯 恭 衍

(上海市宝山县农科所)

近年来,随着麦一稻一稻一年三熟制的发展,稻田渍水时间的延长,水稻土的次生潜育化问题已引起了人们的密切注意<sup>1,2)</sup>。作者最近在青浦县参加了一段时间的土壤详查工作,在野外工作中发现,有相当一部分土壤,在坚实的犁底层上面,出现了一层厚度为5—10厘米,土性粘闭、颜色青黑、还原性强的层次(群众称之为青泥层),剖面构型为 A—Pg—P—W—G,按龚子同等<sup>2)</sup>的划分标准,属犁底层潜育型。这一层次的发生,严重地阻滞了作物根系的生长,从而影响到产量的提高,本文想结合详查的结果,谈谈对于这一障碍层次的认识。

### 一、发生和分布

植稻土壤中,青泥层的发生和分布是比较广泛的,就我们所调查的六个大队来看,各个大队都有不同数量的分布,这六个大队共有耕田约16000亩,其中有青泥层发生的有5500亩,约占全部耕田面积的34%,不同的大队,因地形高低,土壤种类和耕作管理的不同,青泥层发生和分布的比率也有所不同,在17%—49%之间。

### 二、对作物生长的影响

凡有青泥层的土壤理化性状不良。首先耕作层变

浅,一般只有11.58厘米,而且比较紧实(表1,2)。

第二,土壤还原势增强。据测定,青泥层的氧化还

表1 青泥层的发生对耕作层深度的影响

青泥层	剖面数	耕作层深度 ( $\bar{x} \pm S$ 厘米)
有	104	11.58 ± 2.34
无	49	14.18 ± 2.11

表2 青泥层的出现对土壤紧实度的影响

土壤	测定剖面数	层 次	容重(克/厘米 <sup>3</sup> )	空隙率%
青黄泥	5	A(耕作层)	1.13	56.56
		pg(青泥层)	1.35	49.46
		p(犁底层)	1.47	45.50
沙底青黄土	4	A(耕作层)	1.11	57.44
		pg(青泥层)	1.20	54.57
		p(犁底层)	1.44	46.30

注:用环刀法测定,每一层段重复三次。

\* 参加工作的有应鸿兴、朱跃忠、沙根昌等同志,承李正毅同志审阅并提供意见。

1) 熊毅等,太湖地区水稻土肥力研究论文集。

2) 龚子同等,关于水稻土次生潜育化问题,1979。