

验[4]所用的几种缓效钾肥包括一种硫包膜的氯化钾,其水溶钾量最低的仅为0.3%(K₂O),他认为只要难溶性钾源的颗粒很细,植物根系通过与这种钾源的许多接触点就可促进其钾的释放。浙江中部尤其是金华地区以及广西、云南等红壤地区蕴藏有大量硅酸盐含钾矿石,粉碎后就地施用在缺钾的田块上,以补充土壤钾素,也可以作为利用途径之一。

测定方法

土壤中钢电极极化电阻的野外测定

李成保

(中国科学院南京土壤研究所)

由线性极化方程式 $R_p = B/I_{corr}(1,2)$ 看出,当常数 B 相同时,即可用极化电阻 R_p 来比较腐蚀速度 I_{corr} 的相对大小。这就是用极化电阻来评价土壤腐蚀性的依据[3,4]。钢铁在土壤中的腐蚀快慢不仅与土壤类型有关,而且更重要的是与土壤的物理性质,如含水量、孔隙度、结构、质地等有关。这些决定土壤通气性的物理性质是影响土壤中钢铁腐蚀过程的主导因素[5]。同一土壤,由于这些性质的不同,钢铁腐蚀的控制机理会有明显变化,使腐蚀速度差别很大。因此,从这个意义上说,土壤腐蚀性的评价,应当是评价野外原状土壤的腐蚀性。为此,我们对土壤中钢电极极化电阻的野外测定进行了探索。

本文将介绍土壤中钢电极极化电阻的野外测定装置和测定方法,并结合实际例子对野外测定结果的计算整理予以说明。

一、测定装置

极化电阻的野外测定装置很简单,由一台上海新康厂制造的FC-腐蚀快速测试仪(下称FC-仪)和测试探头所组成。整个测试装置如图1所示。

(一)仪器

测量仪器是一台改装了的FC-仪。为适应野外测量的要求,将电源由市电220伏改换为 ± 15 伏直流电源。由于钢电极在一般土壤介质中达到稳态极化的时间较长,FC-仪的极化频率最低量限(0.01Hz)有时还嫌大。我们增设了0.005Hz档,以满足稳态极化的要求。

参 考 文 献

- [1] Edward H. Tyner, Soil Sci., 39 (6), 405-424, 1935.
- [2] Lewis, C. C. and Eisenmenger, W. S., Soil Sci., 65, 495-508, 1948.
- [3] 洪庆玉, 硅酸盐矿物风化的地球化学及其农业应用。土壤学报, 第3期, 363-368页, 1964.
- [4] Eitaro Miwa and kiyoshi Kurihara, Soil Sci., Plant Nutr., 20 (4), 403-411, 1974.



图1 极化电阻的野外测定装置

FC-仪的极化信号源是恒电流的交变矩形波。表头指针的读数是阴极、阳极极化电阻的平均值。仪器本身无介电电阻补偿器,在高阻介质中测量时会使得测值偏大。通过改进探头结构,使参比电极尽量靠近研究电极,介电电阻可减至很小。由于钢在高阻土壤介质中的极化电阻很大(约 $10\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上),介电电阻(数百 $\Omega\cdot\text{cm}^2$)引入的相对误差是比较小的,在本测定条件下,误差在10%以下。因此,对土壤腐蚀性分级来说,这一误差是可忽略的。

(二)探头

1. 探头的结构与制作:为适合野外原状土壤中直接测定的要求,我们试制了同材料的三电极探头(图2)。

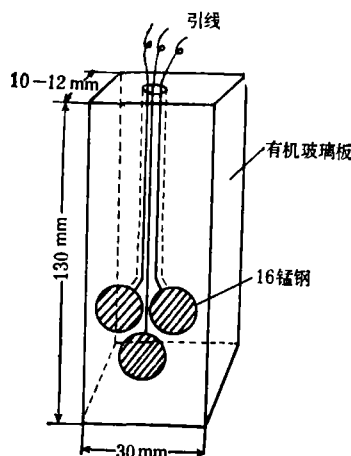


图2 探头结构示意图

选用厚为10—12mm的有机玻璃板作成探头的基板。在基板顶部板面正中画一边长为12.8mm的等边三角形，以每个角顶为圆心，钻一直径为11.3mm的圆孔，孔深3—4mm。由基板尾部截面中心沿着基板的纵轴方向钻一孔径为5mm的孔道，到头部时分岔成细孔道（孔径2mm），分别与三个圆孔相连。基板头部成锐角楔形，便于插入土中。电极材料选用16锰钢，车制成直径为11.3mm，厚为3—4mm的电极片。为使电极片与有机玻璃板密接不透水，在电极片嵌入圆孔之前，在电极片周围涂一层清漆，当漆膜干涸后将电极片嵌入圆孔内，电极片与有机玻璃板之间用环氧树脂填封。三个电极片分别与穿过孔道的三根导线保持良好的电接触。三个电极片邻间1.5mm，彼此绝缘。

2. 探头电极片的表面处理：电极表面处理的好坏，对测定结果的影响很大。为使测定结果能重现，必须选用合适的表面处理方法，使电极片的表面状况一致。我们采用4/0号刚玉砂布仔细磨光电极片，使表面均一光滑，然后用无水酒精擦洗干净。我们将表面处理好的四个16锰钢探头浸泡于1%NaCl溶液中，在相同测试条件下测定其极化电阻。测试结果(表1)表明，在两个浸泡时间下，用不同探头测得的 R_p 值均很一致。由此可见，这种表面处理方法，不仅简单易行，在野外条件下也能做到，而且处理效果好，可消除探头本身的差异性。

二、测定方法

(一)原位测定法

当测试探坑挖好后，将探头直接插入待测的原位土层中，从仪表上读取 R_p 值的方法，我们称之为极化

表1 不同探头测得的16锰钢在1%NaCl中的极化电阻 R_p^* ($K\Omega \cdot cm^2$)

探 头 号	浸 泡 时 间 (小时)	
	1.5	5
1	1.6	1.6
2	1.6	1.6
3	1.5	1.6
4	1.6	1.6

* 25℃下测定值。

电阻的原位测定法。具体步骤如下。

1. 选定测点与插入探头：探坑挖好后，根据土壤剖面特征和工程需要，确定待测土层的深度与层数。将预先表面处理好的探头从上往下按次插入待测土层中，使电极片埋深5—7cm以上。同一土层插入2—3个探头作重复。记下每个探头的插土时间。探头应插在探坑的背阴避风面，或者用物(柴草、塑料布等)遮盖待测土层，以减少土壤水分在测定过程中的蒸发。这对上层土壤的测定是特别需要的。否则，水分变化会给测定结果带来很大的影响。

2. 仪表读数：一般当探头插入土中半小时后可作首次测量。测量前15分钟将FC-仪电源接通预热，同时将研究电极、参比电极和辅助电极三个夹子与探头上对应的引线相夹牢，按仪器说明书使用仪器，读取 R_p 值。在不同极化频率下仪表读数是不同的。我们所需要的是稳态极化频率下的读数，据试验，钢电极在土壤介质中的稳态极化频率为0.01—0.005 H_z 。初测时一般选择0.03，0.01，0.005 H_z 三个频率档测量已足够，后次测量还可减少一档。这样可节约时间。在不同频率下仪表指针达到稳定的时间是不同的，0.03 H_z 时需2—3分钟，0.01 H_z 4—5分钟，0.005 H_z 8—10分钟。因此，在每一频率下测量时，必须耐心等待，让指针真正稳定不再上升后才读数，否则会引入严重的测量误差。

由于金属在土壤中的腐蚀是个复杂的电化动力学过程，腐蚀参数是随时间而变化的。一般随着埋土时间的延长，钢电极的极化电阻 R_p 先是变化明显，后是渐趋稳定。因此，要在不同的埋土时间下测读对应的 R_p 值，直至2—3次相邻读数基本上不变为止。相邻读数的时间间隔宜前短后长。

原位测定法虽有原位直接测定的优点，但受天气影响，阴雨天不好测定，即使天晴，连续观测的时间也不能太长，一般得在一天内完成。对于观测土壤中钢电极极化电阻 R_p 的变化来说，一天时间是颇为短暂的，一般反映不出 R_p 的变化趋势。为了克服这种缺

点,能连续观测 R_p 的变化情况直至 R_p 基本稳定为止,我们建立了极化电阻的移位测定法。

(二)移位测定法

将待测土层原状移位到一定容器中,带回到室内把探头插入其中,然后由仪表读数来测量 R_p 的方法,我们称之为移位测定法。

移位测定法的关键是待测土层的原状移位。当测试土层选定后,用大环刀或剖面刀小心挖取一圆土柱,土柱的直径(大于8 Cm)与高度(大于10Cm)跟盛土容器(如大塑料杯)的尺寸要一致,使土柱装入塑料杯时大小吻合,不破裂变形。其余测定步骤与原位法同。

移位测定法由于可在室内进行,所以不受天气的影响,可连续地观测下去,直至 R_p 值大体上没有变化为止。当要连续观测数十小时以上,为了防止土壤水分蒸发引起土面龟裂,可在烧杯内的土面上覆盖一张用蒸馏水浸润的湿滤纸。

(三)待测土层基本性状的测估

为了使极化电阻 R_p 值与土壤性状联系起来,除了要记录探坑的地址和土层深度外,还要对待测土层的基本性状予以测定或估算。

1. 水分状况:条件允许可用铝盒取土测定含水量。粗略一点可概分为水饱和、潮湿和潮润三级。对于含水量很少的、在钢电极表面不能形成连续水膜的土层不予测定。

2. 紧实度:有条件可用小环刀法测定土壤孔隙度。在野外一般可根据触觉分成极紧、紧、较紧、松等四级来表示。

3. pH:可用混合指示剂或精密pH试纸来比色测定土壤pH。

4. 土温:在每次测记 R_p 值时,得记下此时待测土壤的温度。

(四)结果整理

1. 温度校正:在野外,不同地带的土温是不一样的。同一地点的土温也随气温而变。由于土温不同会影响 R_p 值,所以对 R_p 测定值要作温度校正,以便测定结果的相互比较。 R_p 的各次测定值(由于探头电极片的面积为 1Cm^2 ,所以 R_p 值即等于指针读数乘以倍率),可按下式校正到同一温度(如 20°C)下之值 $R_{p,20}$ [4]。

$$R_{p,20} = R_{p,t} / [1 + \alpha(t - 20)] \dots \dots \dots (1)$$

式中 t ——测量时被测点的土温, $^\circ\text{C}$;

α ——极化电阻 R_p 的温度系数,可采用 $-2\%/^\circ\text{C}$ 。

2. 极化电阻时间变化曲线的绘制:同一探头在不同埋土时间下测得的 R_p 值,经温度校正后,可对埋土时间作图即得被测点土极化电阻的时间变化曲线。

由曲线形状可看出 R_p 的变化趋势。

3. 积分平均极化电阻 \bar{R}_p 的求算与极化电阻稳定值 R_{ps} 的确定:积分平均极化电阻 \bar{R}_p 的求算有两种方法,一是由极化电阻的时间变化曲线用图解法求得;另一是公式计算法*

$$\bar{R}_p = \frac{1}{2(t_n - t_1)} \left\{ R_{p1}(t_2 - t_1) + R_{p2}(t_3 - t_1) + R_{p3}(t_4 - t_2) + \dots + R_{pn-1}(t_n - t_{n-2}) + R_{pn}(t_n - t_{n-1}) \right\} \dots \dots \dots (2)$$

式中 $R_{p1}, R_{p2}, \dots, R_{pn}$ ——分别在埋土后 t_1, t_2, \dots, t_n 小时测定的极化电阻。

在原状土壤中,即使是同一土层,土壤性质的局部差异仍然存在,在几个探头的重复测定值之间不会很好重现是预料中的,这在潮润土层中特别明显。因此建议,最好用同一土层中几个探头测得的 \bar{R}_p 值之平均值 $\bar{R}_{p,m}$ 来表示该土层的积分平均极化电阻。

试验结果表明,土壤中的16锰钢电极随着埋土时间的增加,极化电阻 R_p 一般渐趋于一个稳定值 R_{ps} 。 R_{ps} 可从极化电阻的时间变化曲线上来估定,其值等于变化曲线稳定区的各个测定值(2—3个)的算术平均值。

当 R_{ps} 值确定后,可估算出较长埋土时间内的积分平均极化电阻,计算公式为:

$$\bar{R}_p = \frac{1}{2(t_s + t - t_1)} \left\{ R_{p1}(t_2 - t_1) + R_{p2}(t_3 - t_1) + \dots + R_{ps}(t_s + 2t - t_{s-1}) \right\} \dots \dots \dots (3)$$

式中 t_s ——极化电阻 R_p 达到稳定值 R_{ps} 时的埋土时间;

t —— R_{ps} 的积分时间。

三、测定举例

我们采用FC-仪和同种材料三电极探头,在鲁宁输油管线的六合、泗洪等泵站和上海石油化工总厂地下原油管道的几个跨越处,对16锰钢在土壤中的极化电阻进行了野外测定。关于待测土层的基本性状列于表2。

(一)FC-腐蚀快速测试仪极化信号源稳态频率的确定

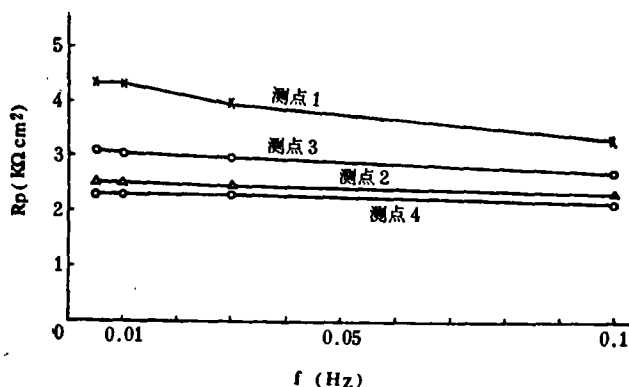
FC-仪采用交流矩形波作极化信号源。要能用来准确测量极化电阻 R_p ,首先得确定稳态极化频率。我们测定了不同土层中16锰钢在不同极化频率下的极化

* $t = 0$ 时的极化电阻 R_{p0} 无法实测,当 $t_1 \rightarrow 0$ 时,则 $R_{p1} \rightarrow R_{p0}$,故式(2)中略去了 $t = 0 \sim t$ 间的 R_p 值。

表2

测试土层的基本性状

坑 址	土 壤	测点号	深 度 (Cm)	水 分 状 况 (或含水率%)	pH	紧 实 度	土 温 (℃)
江苏六合县马集	岗 坡 黄 土	1	25	湿 润	6.7	极 紧	12—18
江苏六合县马集	低位水稻土 (黄泥土)	2	70	水 饱 和	6.4	较 紧	15—16
江苏泗洪县双沟	缓坡黄沙土	3	35	湿 润	6.5	紧	17—22
		4	65	水 饱 和	6.6	较 紧	17—22
安徽泗县墩集	砂 姜 黄 土	5	280	28	8.0	紧	23—26
浙江平湖县黄姑	冲积水稻土	6	60	22	7.1	较 紧	26—27
浙江平湖县全塘	冲积水稻土	7	120	24	8.5	紧	27—29
		8	180	30	9.0	极 紧	27—29
浙江平湖县黄姑	冲积水稻土	9	40	24	8.2	较 紧	28—30
		10	160	28	8.4	较 紧	28—30

图3 土壤中16锰钢的极化电阻 R_p 与极化信号源频率 f 的关系

电阻 R_p 。图3是探头插入土中1小时后的测定结果。可见,极化电阻 R_p 随着极化频率 f 的减小而增大,但当 f 由 0.01Hz 再往下减小到 0.005Hz 时,测点2和4的 R_p 不再增大,测点1和3者略有增加。在其它埋土时间下的测定结果也具有同样的变化规律。这些结果表明,当极化信号源频率小到 $0.01\text{—}0.005\text{Hz}$ 时,16锰钢电极在这些土壤介质中已达到稳态极化。换言之,稳态极化的信号源频率为 $0.01\text{—}0.005\text{Hz}$ 。

(二)原状土壤中16锰钢极化电阻的时间变化

在野外条件下,我们用原位测定法和移位测定法测定了10个原状土层中16锰钢极化电阻的时间变化曲线。由图4可见,16锰钢在土壤中的极化电阻的变化,是随土壤性质而异的,趋于稳定值所需要的时间也因土壤性质而不同。在测试时间内,除了测点3和8外,其余八个测点的 R_p 值均呈现稳定的趋势, R_p 值趋于稳定所需要的时间,可从10小时变化到50小时以上。

(三)原状土壤中16锰钢的积分平均极化电阻的求算

探头插入原状土层中后,于不同埋土时间下测定

表3 16锰钢在不同原状土层中的积分平均极化电阻 \bar{R}_p ($\text{K}\Omega\cdot\text{Cm}^2$)

测点号	按式(2)算 积分时间 (小时)	按式(3)算*			$\frac{\bar{R}_{p,1} - \bar{R}_{p,2}}{\bar{R}_{p,2}}(\%)$
		$\bar{R}_{p,1}$	$R_{p,2}$	$\bar{R}_{p,2}$	
1	85	6.0	6.5	5.6**	7.1
2	36	3.4	3.7	3.5	-2.9
3	75.5	7.6			
4	75.5	15.8	18.7	14.3**	10
5	33	5.0	5.3	5.1	-2.0
6	20	1.7	1.7	1.7	0
7	20.5	4.3	4.7	4.6	-6.5
8	21	4.8			
9	44.5	2.4	1.6	2.3	4.3
10	45	2.6	2.2	2.6	0

* 积分时间为50小时, ** 由实测曲线求得。

极化电阻 R_p 的系列值。这样,就可按式(2)求算在测定时间内的积分平均极化电阻,以 $\bar{R}_{p,1}$ 表示(表3)。

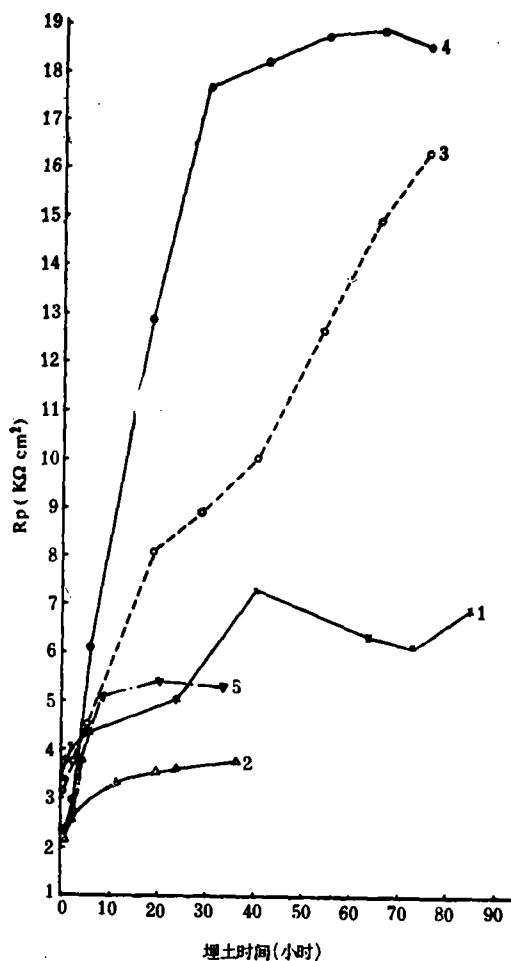
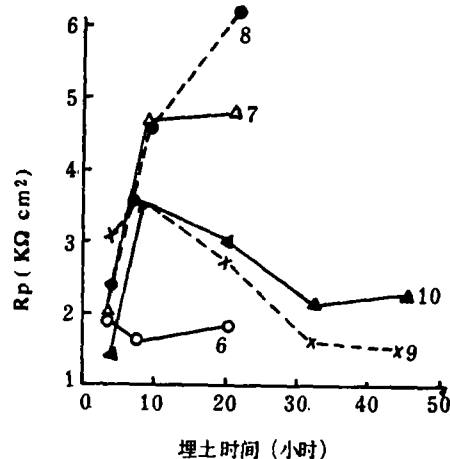


图4 不同原状土层中16-锰钢极化电阻 R_p 的时间变化曲线

很明显, 16-锰钢在不同原状土层中的积分平均极化电阻 $\bar{R}_{p,1}$ 是不同的, 从 $1.7\text{K}\Omega\cdot\text{Cm}^2$ 变化到 $15.8\text{K}\Omega\cdot\text{Cm}^2$, 可有 9 倍之差。

如要采用相同的积分时间来计算 \bar{R}_p , 可先由极化电阻的时间变化曲线求取 R_{ps} 值, 然后按式(3)求得 16-锰钢在不同土层中一定埋土时间(如 50 小时)内的积分平均极化电阻值, 以 $\bar{R}_{p,2}$ 表示之(表 3)。可见, $\bar{R}_{p,2}$ 值从测点 6 的 $1.7\text{K}\Omega\cdot\text{Cm}^2$ 变化到测点 4 的 $14.3\text{K}\Omega\cdot\text{Cm}^2$, 后者比前者大 7 倍以上。

由表 3 看出, 当极化电阻 R_p 基本上趋于稳定后, 用以上两种计算方法求得的积分平均极化电阻 \bar{R}_p , 有着很好的一致性。 $\bar{R}_{p,1}$ 对 $\bar{R}_{p,2}$ 的相对误差范围为 $\sim 7\% - 10\%$ 。显然, 这与极化电阻时间变化曲线的形状有关。一般说来, 当积分时间等于或稍大于极化电阻趋于稳定值的时间时, 按式(2)或式(3)来计算都可以。可以预期, 当积分时间远大于极化电阻趋于稳定值所需要的时间时, 宜按式(3)来计算 \bar{R}_p , 或者直接



用 R_{ps} 来表征 \bar{R}_p 值。后法既简便又相当正确。关于这些计算方法的适用与取舍, 此处不予演算说明了。

参 考 文 献

- [1] Stern, M. & Geary, A. L., J. Electrochem. Soc., 104, 56-63, 1957.
- [2] Mansfeld, F., Polarization resistance measurements—experimental procedure and evaluation of test data, in Electrochemical Techniques for Corrosion (ed. R. Baboian), 18-34, NACE, 1977.
- [3] 李成保, 线性极化技术及其在管道防腐中的应用。油气管道技术, 第 3 期, 21—29, 1981。
- [4] 李成保、周关明, 用极化电阻 R_p 评价土壤对铅腐蚀性的研究。材料保护, 第 3 期, 7—15, 1981。
- [5] 李成保, 从土壤中钢电极的弱极化数据直接求算钢腐蚀速度的初步研究。油气管道技术, 第 2 期, 41—46, 1980。