

土壤中金属腐蚀的主要形态*

张道明

(中国科学院南京土壤研究所)

随着我国“四化”建设的不断发展,埋入土壤中的金属构件如输气(油)管线、电缆等日益增多。因此,金属的土壤腐蚀是环境腐蚀中不可忽视的一个方面。由于土壤腐蚀,会报废大量金属材料,造成巨大的经济损失;会引起原料和产品的流失,导致资源的耗损;还会污染环境,引起爆炸和火灾,造成人身事故。因此,了解土壤中金属腐蚀的主要形态,对研究埋地金属的腐蚀规律,选用合理的防护措施,节材防腐等均有一定意义。

土壤中金属的腐蚀过程主要是电化学溶解过程,形成各种腐蚀电池,致使金属构件的受损。金属在土壤中的腐蚀一般分为自然腐蚀和电腐蚀两类。前者是与土壤介质发生化学作用而形成的自发溶解。后者是因杂散电流而产生的强迫溶解。

表1 土壤腐蚀的分类

土壤 腐 蚀	自然 腐 蚀	微电池腐蚀	氧浓差电池 盐浓差电池
		电偶腐蚀	
		浓差电池腐蚀	
		长管线腐蚀	
		微生物腐蚀	
	应力腐蚀		
	电 腐 蚀	直流杂散电流腐蚀	
		交流杂散电流腐蚀	

自然腐蚀主要有微电池腐蚀、电偶腐蚀、浓差电池腐蚀、长管线腐蚀。此外,还有电化学和生物共同作用的生物化学腐蚀如微生物腐蚀,电化学和物理因素共同作用产生的应力腐蚀等形式。

电腐蚀是电化学腐蚀的一种特殊形式。它包括直流杂散电流腐蚀和交流杂散电流腐蚀。按上述的初步分类可列成下表(表1)。

一、自然腐蚀

土壤是一个由固、液、气三相组成的不均一的多相体系。埋地金属构件与性质不同的土壤相接触后,在不同部位的界面上就形成不同的金属电极电位。不同部位间的电位差通过土壤介质构成回路,形成腐蚀电池。由于土壤的不均匀,产生的金属腐蚀形式主要有下列数种。

(一)当金属管道穿越通气状况不同的土壤时,由于金属表面与通气状况不同的土壤接触,形成氧浓差电池腐蚀。土壤是由大小和成分不同的矿物颗粒组成。不同比例的砂粒、粉粒和粘粒组成土壤质地。土粒以不同的方式排列成性状各异的次生土粒团聚体即土壤结构。由于土壤质地和结构的差异,各种土壤的孔隙度与通气状况不同,形成氧的扩散速度和途径的差

* 本文承于天仁同志斧正,特此致谢。

异。如砂质土的通气性较好，保水性差，而粘土则相反。当管道通过性质不同的两种土壤时，与通气性较差的如粘土段接触的金属表面的电位较低，构成氧浓差电池的阳极而遭腐蚀损坏。而在通气较好的土壤中，金属表面局部为阴极区，不受腐蚀^[1,2]。

金属在两种性质不同的土壤中的混合电位的差别组成自身原电池。有时其阳极区和阴极区可能相隔数公里。这种情况的腐蚀是土壤中特有的，称为长管线腐蚀。这种以氧浓差电池为主的腐蚀是土壤腐蚀的一种主要类型。在江河岸边、水旱田交界处、池塘水泡边和地下水位附近等普遍存在这种情况。图1为金属管道在性质不同的土壤中形成的氧浓差电池的示意图。图中通气性差的粘性土壤中的金属构件遭到腐蚀。

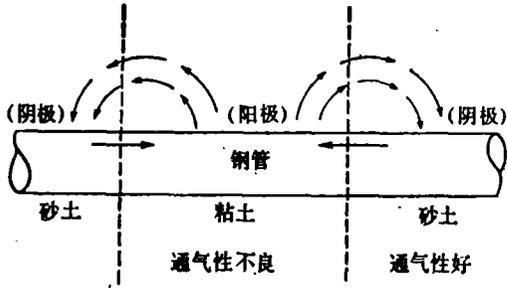


图1金属管道在性质不同的土壤中形成的氧浓差电池

(二)土壤剖面中由于土壤的松紧度和含水量^[3]等性质不同，致使氧的浓度有很大的差异。在通气性较差的管道底部产生腐蚀。据某管线腐蚀调查的统计，185次穿孔中有164次是在管道下部。而且穿孔地段集中在粘土地区。几条管线的腐蚀性调查的结果表明：在松紧度有一定差异的土壤剖面中钢

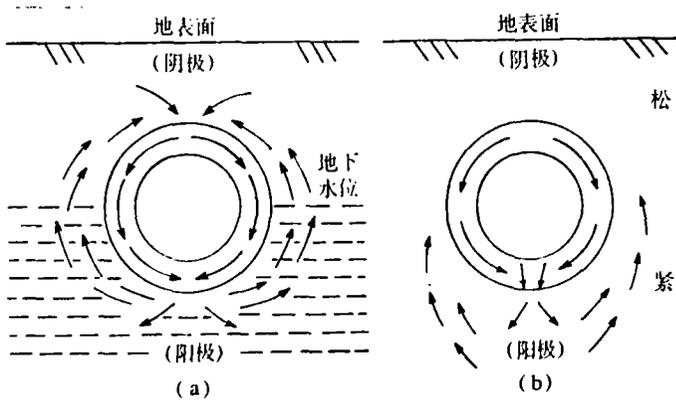


图2 土壤剖面中的氧浓差电池示意图

铁的自然电位差(ΔE)达数十毫伏，差异很大的土壤中可高达数百毫伏。图2为土壤剖面中的氧浓差电池示意图。

(三)当金属管线通过土壤与水泥的交界处时，由于两者的性质有较大差异，特别是pH值有可能相差较大。在金属—土壤和金属—水泥的界面之间会产生较大的电位差，而使与土壤接触一边的管道成为阳极区而遭受腐蚀。图3为土壤—水泥构成的腐蚀电池示意图。

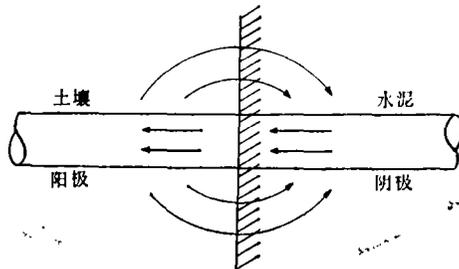


图3 土壤—水泥构成的腐蚀电池

(四)在盐渍土地区，由于水盐运行的特点，致使盐分在剖面中分布不匀。表2为几个盐渍土剖面中pNaCl的变异。这几个剖面的 $\Delta pNaCl$ 为0.25—2.20。其中H-14剖面中盐

表2 几个盐渍土剖面中pNaCl的变异

深度 (厘米)	剖面编号			
	L-3	H-16	H-14	L-2
10	0.01	0.07	0.40	1.74
20	0.15	0.15	0.47	1.98
40	0.58	0.37	2.60	2.09
60	1.52	0.59	2.02	2.04
80	—	0.95	1.78	1.96
$\Delta pNaCl$	1.51	0.88	2.20	0.25

分分布极不均匀, 10厘米处pNaCl为0.40, 而40厘米处高达2.60, 相差两个数量级。即两处的含盐量相差近百倍[4,5]。

试验结果表明: 在黄壤中, 当NaCl含量为0.1%时, 钢铁的电位为-733mV, 在本底黄壤中电位为-756mV*。这说明钢铁在含盐相对较少的土壤中的电位较低。这种盐浓差电池腐蚀在水平方向上也同样存在。在盐渍土地区, 如果金属管道保护层的质量较差, 金属腐蚀是相当严重的。图4为盐浓差电池示意图。

由于金属表面不均一而产生的腐蚀形式有下列几种。

(一) 由于金属构件表面的理化性质的差别, 致使金属表面存在微域电位差。如果金属局部的氧化膜破损, 在其表面形成微电池腐蚀。图5为金属表面氧化膜破损形成的局部电池腐蚀。

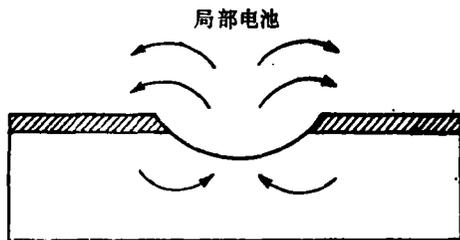


图5 金属表面氧化膜破损形成微电池

表3 金属的标准电动序 (EMF)

金属—金属离子平衡 (a)	电极电位 (NHE, 25°C, V)
↑ 惰性金属	Au—Au ³⁺ +1.498
	Pt—Pt ²⁺ +1.200
	Ag—Ag ⁺ +0.799
或阴极	Cu—Cu ²⁺ +0.337
	H ₂ —H ⁺ 0.000
活性金属	Pb—Pb ²⁺ -0.126
	Fe—Fe ²⁺ -0.440
	Zn—Zn ²⁺ -0.763
或阳极	Al—Al ³⁺ -1.662
↓	Mg—Mg ²⁺ -2.363

* 吴均: 土壤中钢铁电极电位与土壤性质的关系(内部资料, 1982)。

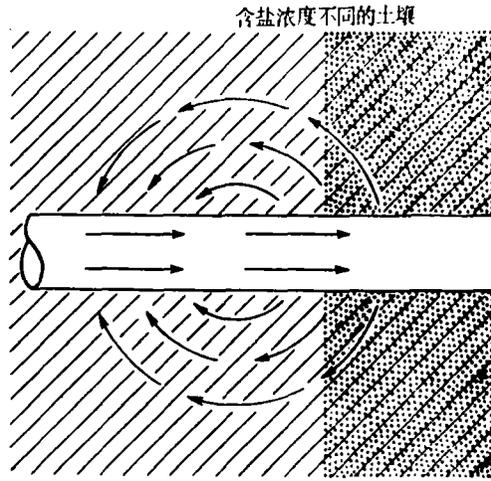


图4 盐浓差电池

另外, 金属的金相组织不均匀, 金属的化学成分的不均匀和金属物理状态的不均匀都会形成微电池腐蚀。

(二) 两种金属的接触处或新管线和老管线的连接处。由于两者性质或表面状况不同电位也不同, 而形成腐蚀电池。

当两种金属在土壤介质中接触时, 可能产生原电池腐蚀。其腐蚀速度基本上决定于这两种金属的表面反应。低电位的金属成为阳极区而腐蚀。电位较高的金属为阴极区, 这类腐蚀形态涉及电流和不同金属, 所以称为电偶腐蚀或双金属腐蚀。这种类型的腐蚀是由于两种金属的电位不同而引起的。金属的标准电动序(EMF)可预测这类腐蚀的倾向。表3为金属的标准电动序。在实际应用中, 电偶序比EMF更准确。但一般情况, 金属和合金在电偶序中的位置与它们组成元素在EMF中的位置非常吻合。

在新管线和老管线的接头处, 有时虽然

材料相同，当由于冶金和表面状况不同，接头处也有可能存在电位差而引起腐蚀。图6为新旧管线接头处形成腐蚀电池的示意图。一般在新管侧为阳极区。

(三)在阀门与本体管材的连接处，由于材料不同形成典型的双金属腐蚀电池。图7为这种腐蚀的示意图。一般本体管材为阳极而遭腐蚀。金属构件有时由不同金属构成，另外管道本体与焊缝，本体与锈蚀区都有可能形成电偶腐蚀。因此电偶腐蚀是一种比较普遍的腐蚀形态〔6〕。

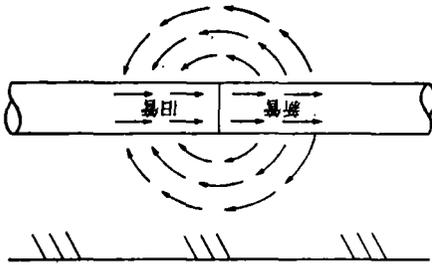


图6 新旧管道连接处的腐蚀电池

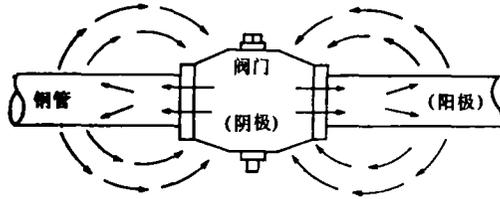


图7 金属接触腐蚀电池

(四)在地形复杂的地段铺设金属管线，如果施工不当，使管道的某些部位处于受应力的状态，这也将使金属的表面不均匀而形成腐蚀电池，见图8(a)。在管道受力较大的部位是能量较高的活泼部位，因此易发生阳极溶解，有时会导致突发性的破裂，这种腐蚀称为应力腐蚀破裂。在两根直径较小的管线连接处，有时用套管连接。由于部分应力的差异而形成腐蚀电池，见图8(b)。

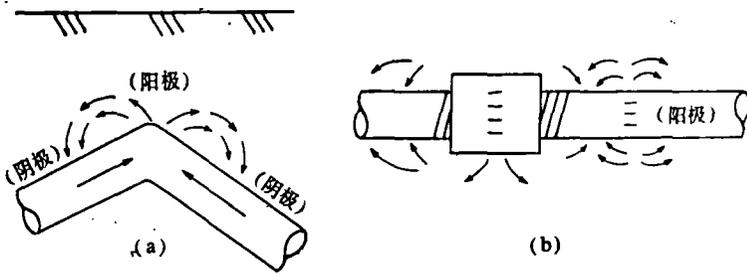


图8 应力腐蚀电池

上述种种腐蚀电池，是由于土壤或金属的不均匀性而产生。它们是土壤中金属的自然腐蚀的主要形式。另外生物腐蚀如微生物腐蚀等就不一一列举。

二、电腐蚀

杂散电流是指非固定通路上流动的电流，它可分直流杂散电流和交流杂散电流。这些电流通过埋地金属构件产生的腐蚀作用称为杂散电流腐蚀或干扰腐蚀，也可简称为电腐蚀。

(一)直流杂散电流腐蚀。直流杂散电流对金属腐蚀情况类似电解原理，即阳极为正极为腐蚀区，阴极为负极为非腐蚀区。

直流杂散电流通过土壤进入埋地金属构件的区域为阴极区，该电流从构件的另一处流出，这一区域为阳极区，遭受严重腐蚀，如图9所示。其腐蚀损耗量可按法拉第定律计算。一安培的电流一年能腐蚀约9公斤铁或10公斤铜。这个数值是按电化当学量的计算值，实际的损耗

量还要看电流效率的大小。由此可见，直流杂散电流造成的腐蚀危害是很严重的，应该引起人们的足够重视。

直流杂散电流的来源主要是直流电气化铁道、地下电车轨道、有轨电车、无轨电车的接地装置、直流电焊机、电解和电镀车间等。大地也存在少量的散杂电流称为地电流。这是由于太阳的紫外线和高能粒子的辐射，将大气中的分子离解为带电的正、负离子，在地磁场的作用下，带电离子沿一定的方向流动，在地球表面形成感应电流。在我国广大地区的电场强度一般都比较小（10—20毫伏/公里）。地下除了大地电场外，还有自然电场和离散电场等，其成因较为复杂。它们对腐蚀的影响一般比较小。

(二)交流杂散电流腐蚀。交流杂散电流一般为工频杂散电流，它主要来源于交流电气化铁道、二线一地制输电线路、高压和超高压输电网等。一般交流腐蚀的危害性要比直流腐蚀小，在同样的电流密度下交流腐蚀量比直流的要小(表4)。但交流腐蚀的集中腐蚀性强。因此在这种情况下防腐绝缘层的泄漏面积愈小，腐蚀穿孔的危险性愈大。

综上所述，土壤中金属构件的腐蚀大多为电化学腐蚀。电腐蚀也是电化学腐蚀的一种特殊形式。土壤中金属构件的腐蚀经常在生物因素和机械因素的共同作用下进行。土壤是个复杂的三相体系，土壤腐蚀与溶液介质中的腐蚀行为比较起来要复杂得多。因此金属在土壤中的腐蚀有它的特点。由于土壤理化性质的不同和金属本身的不均一性，在各种不同条件下形成多种腐蚀电池，也就形成了土壤金属腐蚀的多种形态。

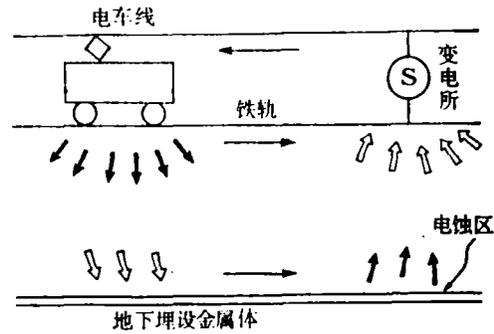


图9 埋地金属构件直流杂散电流腐蚀

表4 铁的电腐蚀(7)

电 流 密 度 mA/dm ²	介 质 10 ⁻⁴ N NaCl	介 质 土 壤
0	0.04~0.12	0.88~1.00
直流1.2	2.40~2.60	3.64~3.72
交流1.2	0~0.04	1.04~1.36
直流1.2+交流1.2	2.48	3.98~4.11

注：本试验为3个月的失重量 g/dm²；

交流频率：50Hz

参 考 文 献

- [1] C. A. Smith, et al., Anti-Corrosion, 28: 4-8, 1981.
- [2] 田玉林, 异性土壤中钢质管道的腐蚀。油气储运, 第1期, 1985.
- [3] M. Berger, Chemical Engineering, 28: 109-112, 1982.
- [4] 于天仁等编, 电化学方法及其在土壤研究中的应用, 298-301页, 科学出版社, 1980.
- [5] 张道明等, 土壤电化学研究VII. 土壤氯化钠的平均活度的田间测定。土壤学报, 16(4):362-371, 1979.
- [4] B. Husock, Plant Engineering, 15: 67-68, 1982.
- [7] 电气学会编(日), 电蚀。土壤腐蚀手册, 第26页, 1977.