

# 土壤理化性质对铝电极电位的影响\*

王开军 吴 洵  
(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

## 摘 要

本文系统研究了土壤的某些主要理化性质对铝电极电位的影响。结果表明,土壤水分、土壤松紧度、土壤盐分及土壤 pH 对铝电极电位都有明显影响。在土壤饱和和水后和饱和水前的一定含水量范围内,电位随含水量的增大变化不明显,但在土壤水饱和点附近的一定含水量范围内,则出现一个很大的电位突降。在同一含水量情况下,电位与土壤容重呈明显的线性反相关。土壤盐分浓度的增高能导致电位的负偏,同时在不同土壤中,盐分的作用也各不相同。可变电荷土壤中盐分的加入对电位的影响比较明显。从土壤 pH 的影响可以区分出三个不同的影响范围:酸性区、偏酸和中性区、碱性区。在酸性区和碱性区,铝电极电位随 pH 升高而变负,两者呈显著的线性关系;在偏酸和中性区,电位呈现一个平台, pH 的变化不能明显改变铝的电极电位,同时,不同土壤出现电位平台的 pH 范围也各不相同。

关键词 土壤性质, 腐蚀, 电极电位, 铝

铝是一种活泼的、标准电位很负的两性金属,它与酸、碱都能发生反应,和氧的亲合力很大,极易在铝表面形成一层致密的氧化膜,在空气中表现出良好的保护性能。但据一些铝试件的埋藏试验表明<sup>1)</sup>,铝在土壤中的腐蚀要比在空气中严重的多。因此,随着铝在地下应用的不断扩大,相应开展铝的土壤腐蚀研究具有很好的应用价值。

从土壤腐蚀基本理论可以看出,土壤中金属腐蚀的根本原因就在于电位差的形成<sup>[2]</sup>。因此,掌握金属电极电位随土壤性质的变化规律,对我们研究土壤腐蚀机理、判断腐蚀原因及制订防护措施等都有重要作用<sup>[6,7,9,10]</sup>。本工作就是以铝作为研究对象,选择对金属腐蚀影响较大的几个土壤理化性质,在实验室条件下,系统研究土壤理化性质对铝电极电位的影响。为进一步研究铝的土壤腐蚀机理和腐蚀防护提供可靠信息。

## 一、试验材料与方法

### (一) 试验材料

试片是用工业纯铝制成的直径 16mm、厚 5mm 的小圆片,用一根长 125mm、直径 2mm 的铝丝通过螺丝结构相连而成。铝丝外套一根管壁厚 1mm、长 105mm 的黑色塑料套管作绝缘,端口用复方环氧树脂密封。小试片的圆边及与管套的连接处也均涂一薄层复方环氧树脂作封闭,以避免试验过程中的棱边优先腐蚀现象。试验前先用 500# 金相砂纸打磨试片,使之露出新鲜的金属面,再用 1200# 砂纸仔细

\* 国家自然科学基金资助项目。

1) 邮电部第五研究所、中国科学院南京土壤研究所,1978: 电缆铝护套的土壤腐蚀与阴极保护试验总结。全国电化学防腐会议上的报告。

打磨平整,无水酒精清洗,滤纸吸干擦净后储于干燥器中备用。用这一工序制成的铝试片具有良好的电位重复性,个体差异小。根据在均匀介质中试片的电极电位数值,在有几百毫伏的电位读数时,试片电位读数的标准差小于 0.5%。

为使试验更具有应用性和研究意义,供试土壤均系我国主要土壤类型或采自个大油田的土壤。考虑到地下管道大都埋设在地下 1—1.5m 的深度,土壤采集深度也都在 1—1.5m 范围内。试验均是用通过 1mm 筛的风干土布置的。

## (二) 测试方法

由于金属在土壤中的电极电位是随时间而变化的,故试验中均采用电位-时间测量方法,取其亚稳态电位作为铝电极的电位值。测量时,利用多档波段开关多点连接装置将各试片连接好,配上高输入阻抗转换器( $10^{11}$  欧姆)和 PZ-8 型直流数字电压表,以饱和氯化钾甘汞电极作参比电极,铝试片为测量电极,每隔一定时间测量一次,直到电位达到相对稳定。

## (三) 方案设计

土壤 pH 对铝电极电位的影响试验是在水饱和的条件下进行,分 10 个处理,用  $H_2SO_4$  和  $NaOH$  溶液调制土壤的酸碱度,pH 的范围为 2—11。

土壤含盐量对电位的影响也是在水饱和的条件下进行,选用土壤中、特别是盐土中常见的  $NaCl$ 、 $Na_2SO_4$  两种盐来调节土壤的含盐水平,分 5—6 个处理,加盐量分别是 0、0.1%、0.5%、1.0%、3.0% 和 10.0%。

土壤含水量对电位的影响试验分 8—9 个处理,含水量范围为 5%—60%,试验是在同一容重条件下进行。

土壤松紧度对电位的影响试验是在相同土壤含水量条件下进行的,分 5 个处理。土壤松紧度以土壤容重来表示,范围为  $0.7—1.2g/cm^3$ 。

试验时,每项试验的各个处理均插入 5 个铝试片,作为 5 个重复。

# 二、试验结果与讨论

## (一) 土壤 pH 对铝电极电位的影响

在 10 个处理中,pH 为 2、3、9、10、11 的处理都有析氢现象。从腐蚀的表观状况看,在酸性条件下,pH 越低,铝电极表面颜色越暗,说明腐蚀愈严重;在中性和偏酸处理中,电极表面光洁,只有少量的白色蚀点;在碱性条件下,电极表面都粘有一层土壤颗粒,并且 pH 越高,电极表面腐蚀产物层愈厚,土壤颗粒在电极表面胶结得愈紧,这也说明在碱性条件下,pH 增高,腐蚀加剧。

土壤 pH 对铝电极电位的影响见图 1、2、3。结果表明,土壤 pH 对铝电极电位的影响可分为三个不同区段:酸性区、弱酸和中性区、碱性区。

在酸性条件下,铝电极电位随 pH 增高向负方向移动。在赤红壤 pH2—4、黄棕壤 pH2—5、苏打盐土 pH2—6 范围内,电位与土壤 pH 呈线性关系。回归方程为:

$$\text{赤红壤: } E = -543.5 - 64.2\text{pH} \quad r = 0.991^{***}(n = 14)$$

$$\text{黄棕壤: } E = -497.3 - 64.3\text{pH} \quad r = 0.996^{***}(n = 20)$$

$$\text{苏打盐土: } E = -461.0 - 73.7\text{pH} \quad r = 0.931^{***}(n = 25)$$

在中性和偏酸条件下,pH 变化并不能引起铝电极电位的明显变化,在相关曲线中呈现一个电位平台。不同土壤中铝电极电位平台的 pH 范围也各不相同。试验结果表明,

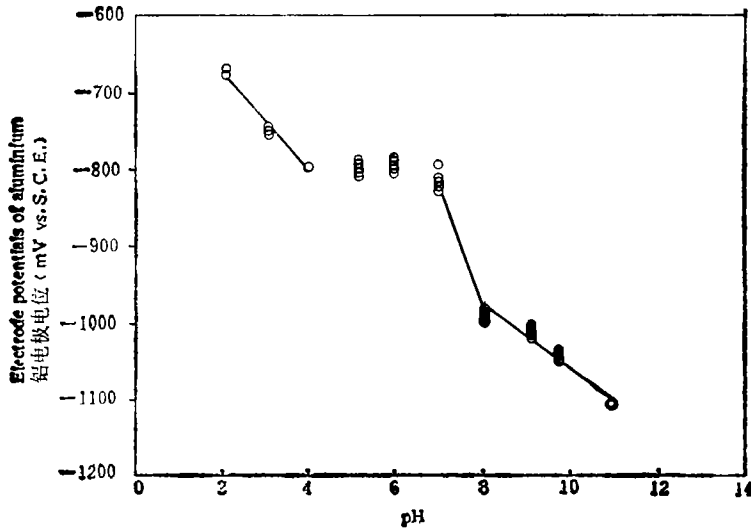


图1 赤红壤 pH 对铝电极电位的影响

Fig. 1 Effect of pH of red laterite soil on the electrode potentials of aluminium

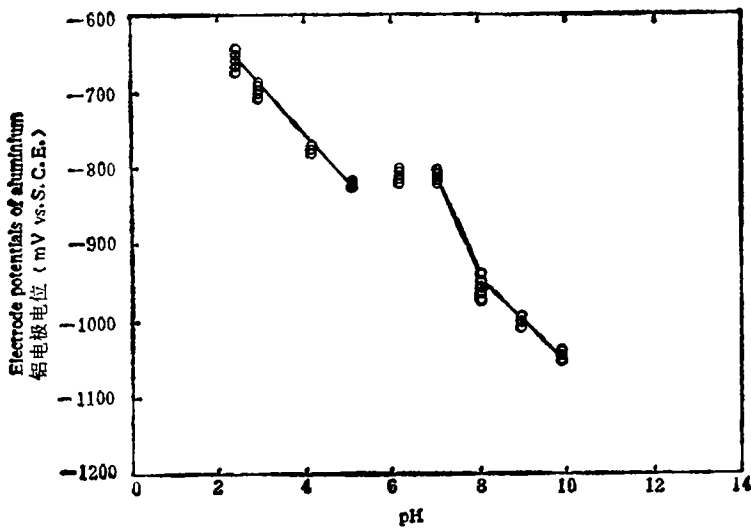


图2 黄棕壤 pH 对铝电极电位的影响

Fig. 2 Effect of pH of yellow brown earth on the electrode potentials of aluminium

赤红壤在 pH4—7、黄棕壤在 pH5—7、苏打盐土在 pH6—7 的范围内，铝电极电位没有明显变化。电位平台的 pH 范围不同可能是由于土壤本身理化性质的差异所引起。

在碱性条件下，铝电极电位也是随 pH 的增高向负方向偏移。当 pH > 8 时，电极电位与 pH 呈直线关系：

赤红壤：  $E = -643.1 - 41.5\text{pH}$       $r = 0.976^{***}(n = 20)$

黄棕壤：  $E = -487.9 - 57.0\text{pH}$       $r = 0.994^{***}(n = 15)$

苏打盐土：  $E = -770.5 - 31.5\text{pH}$       $r = 0.986^{***}(n = 20)$

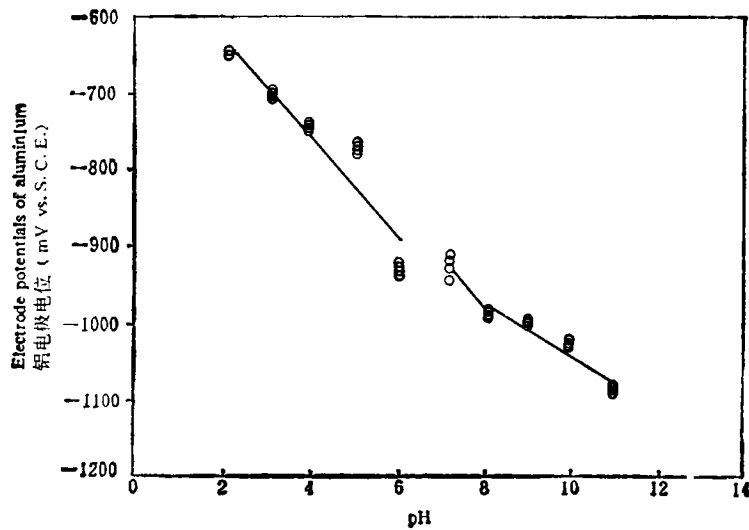


图3 苏打盐土 pH 对铝电极电位的影响

Fig. 3 Effect of pH of soda-saline soil on the electrode potentials of aluminium

表1 盐分对铝在土壤中电极电位的影响

Table 1 Effect of salt content on the electrode potentials of aluminium in soils

加入盐分浓度 (%) Concentrations of added salts	红壤 Red soil (mV)		赤红壤 Red latosol (mV)		黄棕壤 Yellow brown earth (mV)	
	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0	-754	-748	-725	-730	-795	-786
0.1	-777	-790	-762	-789	-800	-786
0.5	—	—	—	—	-801	-810
1.0	-833	-789	-834	-811	-805	-804
3.0	-845	-783	-856	-807	-810	-806
10.0	-847	-770	-860	-806	—	—

在 pH7—8 范围内,铝在土壤中出现了一个比较明显的电位突降现象。三种土壤中铝在 pH7—8 间的电位变化率分别为: 158.3(赤红壤)、138.5(黄棕壤)和102.2(苏打盐土)。电位变化率明显大于 pH > 8 时的变化率。我们知道,在土壤中  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-$  只在 pH > 8 的条件下才能进行<sup>[4]</sup>,因此这种现象的发生,正是反映了铝电极表面腐蚀状态的变化。当 pH 在 7 附近时,氧化膜稳定,电极处于钝态;当 pH 达到 8 后,氧化膜被溶解,腐蚀反应变为铝的活性溶解。这样,从 pH7 到 8,铝电极表面状态由钝态变为活性状态,腐蚀机理发生了变化,因而表现出较大的电极电位降。

## (二) 土壤含盐量对铝电极电位的影响

试验选用赤红壤、红壤和黄棕壤三种含盐很低的土壤作供试土壤。结果表明,随加入盐分浓度的增高,铝电极电位负偏,并在盐分浓度达到一定值时,电极电位达到平稳。从

表 1 可以看出,对红壤和赤红壤,盐分的加入能较明显地改变铝的电极电位;但对黄棕壤,NaCl 和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的加入对铝电极电位的影响作用较小,加盐量从 0 变到 3.0% 时,电位差也只有十几毫伏。

盐分导致铝电极电位负偏的原因可能有两个:一是在土壤溶液中盐浓度的增大会使氧的溶解度下降,从而引起电位负偏;二是盐分阴离子  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  可能直接参与了腐蚀反应过程。 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  都具有特性吸附能力,它们的吸附显然对金属的阳极溶解过程有影响<sup>[9]</sup>。另外阴离子还可能与腐蚀溶解产物形成络合物。如  $\text{Cl}^-$  在铝腐蚀过程中可能形成  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}^+$ 、 $\text{AlCl}_2^+$  等可溶性络合物<sup>[10]</sup>。络合物的形成影响到腐蚀反应中的阴阳极极化,从而对电位产生影响。阴离子浓度愈高,这种影响就越明显,电位变化也就愈大。红壤、赤红壤的 pH 较低,因此在土壤中铝表面的氧化膜的稳定性差,盐分对电位的影响较明显。另外, $\text{Cl}^-$  的活性对土壤 pH 的变化较敏感,pH 越低  $\text{Cl}^-$  的活性越大,对铝电极电位的影响愈强烈,故在红壤和赤红壤中,随加盐量的增大,土壤 pH 大幅度下降,由  $\text{Cl}^-$  所引起的电位变化明显大于  $\text{SO}_4^{2-}$  的作用。而在 pH 近中性的黄棕壤中,盐分的加入虽然也能改变土壤 pH,使  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的活性产生差异,但土壤 pH 的变幅较小,加之各处理的土壤 pH 仍都在 5 以上,铝表面的氧化膜较稳定,盐分引起的电位变化不明显。

### (三) 土壤松紧度对铝电极电位的影响

试验是在含水量一定的条件下进行的(红壤、赤红壤为 25%,黄棕壤、滨海盐土为 20%,内陆盐土为 14%)。试验表明(图 4),在相同含水量条件下,铝电极电位与土壤容重(d)呈显著线性反相关。在试验容重范围内,容重愈大,电极电位越负。两者之间的回归方程为:

$$\text{红壤: } E = -139.6 - 267.5d \quad r = 0.829^{***}(n = 25)$$

$$\text{赤红壤: } E = -114.2 - 236.6d \quad r = 0.904^{***}(n = 23)$$

$$\text{黄棕壤: } E = -372.2 - 96.1d \quad r = 0.625^{***}(n = 23)$$

$$\text{滨海盐土: } E = -632.1 - 44.5d \quad r = 0.742^{***}(n = 24)$$

$$\text{内陆盐土: } E = -572.2 - 57.3d \quad r = 0.500^{**}(n = 23)$$

一般来说,土壤松紧度改变时,土壤孔隙度和透气性也发生变化,氧的扩散和渗透会受到影响。土壤中氧含量的变动又会引起金属电极电位和阴、阳极极化的波动。在通气较好的土壤中,金属腐蚀受阳极过程的控制。对铝来讲,由于电极表面形成的氧化膜及腐蚀产物的保护作用,在一定程度上阻碍了阳极反应的进行,所以在疏松土壤中,腐蚀电极可能产生明显的阳极极化,使电极电位变正。而当容重加大时,土壤含气率下降,电阻率减小,与疏松土壤相比,腐蚀反应中阳极极化程度降低;另外,当氧含量降低到一定程度时,又可能产生阴极极化,故容重加大时,铝电极电位负偏。

在不同土壤中,由容重改变而引起的铝电极电位变化有着明显差异,这表现在回归关系式中斜率的不同上。在酸性的红壤和赤红壤中,容重对铝电极电位的影响较大;在偏碱性的滨海盐土和内陆盐土中,容重对电位的影响较小;而对近中性的黄棕壤,影响程度则居其中。至于引起这种差异的主要原因究竟是土壤 pH 还是其它土壤理化性质,还需进一步探讨。

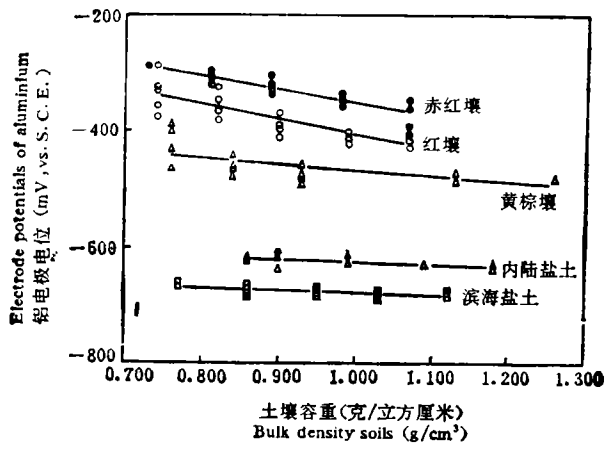


图4 土壤松紧度对铝电极电位的影响

Fig. 4 Effect of soil compactness on the electrode potentials of aluminium

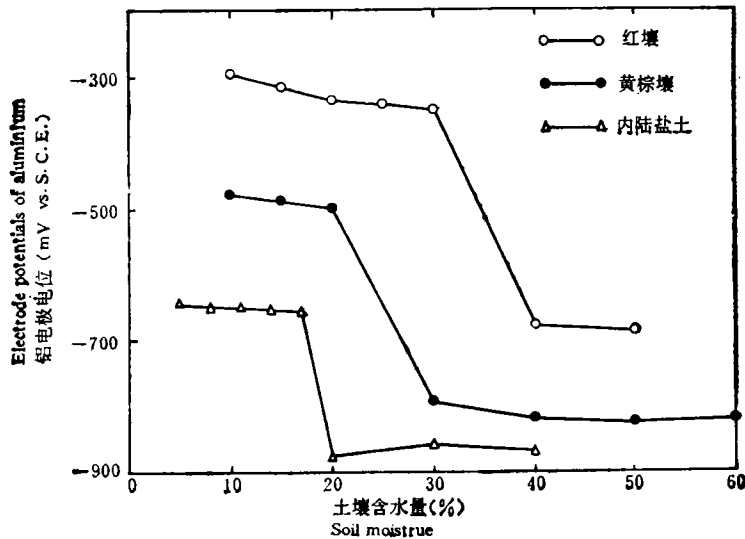


图5 土壤含水量对铝电极电位的影响

Fig. 5 Effect of soil moisture on the electrode potentials of aluminium

#### (四) 土壤含水量对铝电极电位的影响

试验是在相同松紧度条件下进行的(各种土壤的容重约为  $1.0\text{g/cm}^3$ )。当土壤加水量小于10%时,在红壤和黄棕壤中铝电极电位随时间波动很大且大小无常,重复之间差异很远;而内陆盐土在加水量5%时铝电极电位就比较稳定,重复之间差异较小。土壤含盐量显然是导致这种现象的主要原因。红壤、黄棕壤含盐量很低,含水量低时土壤电阻很大,使电极电位的测量受外界感应干扰明显<sup>[1]</sup>。内陆盐土含盐量高,即使含水较少时,土壤仍具有相当的电导能力,在测试中能得到稳定的电极电位。从铝试片腐蚀状况上也可看出,红壤、黄棕壤在加水小于10%时,试片表面光洁,无任何腐蚀现象;而内陆盐土在加水5%时,试片表面就出现腐蚀。

图5显示,铝在土壤中电极电位随含水量的变化有一个很明显的变化规律。随土壤

含水量的增加,铝电极电位逐渐负偏,但这种变化并不明显;当土壤含水量达到一定值时,电位发生突降。试验证明,红壤在含水量 30—40%、黄棕壤在含水 20—30%、内陆盐土在含水 17—20% 范围内,电位都急剧下降。土壤饱和和水后,铝电极电位也没有明显变化。

当土壤结构一定时,土壤含水量与土壤含气率呈反比,含水量增高,含氧量降低,土壤电阻减小,土壤电解质溶液中离子活性及腐蚀产物的迁移都增强。因此,随土壤含水量的增加,铝电极电位有负偏的趋势。但为什么土壤含水量达到一定程度时,电位会出现突降现象? 我们知道,在铝的土壤腐蚀过程中氧具有双重作用: 阴极去极化作用和阳极钝化作用。在土壤含气率较高时,氧足以使铝表面钝化,有效地抑制了腐蚀的进行,但当氧浓度降到一定程度时,在数量上不足以维持铝表面的氧化膜,却只起阴极去极化的作用。试验中,随土壤含水量增大到一定程度,土壤含氧量达到它的临界值,此时含水量的变动对铝电极电位就会有极大的影响。从实验结果还可以看出,在土壤饱和和水前,铝在各土壤中的电位都很正,这与土壤松紧程度对铝电极电位的影响结果(图 4)相一致,而在土壤饱和和水后,铝在各土壤中的电位则变得很负,这又与图 1、2、3 中的结果相近。

从这个试验我们可以认识到,当铝构件埋设在地下水水位附近时,在远离水位土壤中的构件部分将具有较正的电位,而处于地下水水位以下或靠近地下水位的土壤中的构件部分则具有很负的电位,这样在构件上就形成较大的电位差值,有可能发生强烈的腐蚀电池反应,使构件遭受严重腐蚀。这能使我们更清楚地了解为什么埋在干湿交替区域内的铝构件一般腐蚀都很严重的原因<sup>[3]</sup>。

### 参 考 文 献

1. 于天仁、季国亮编著,1991: 土壤和水研究中的电化学方法。科学出版社。
2. 吴涛,1981: 土壤腐蚀性及其评价的研究概况。土壤学进展,第 4 期,1—10 页。
3. 徐应麟,1978: 铝包通讯电缆的腐蚀与防护。人民邮电出版社。
4. 曹盘铭著,1991: 土壤化学。科技出版社。
5. 曹楚南编著,1985: 腐蚀电化学原理。化学工业出版社。
6. Barlo, T. J. and R. R. Fessler, 1983: Interpretation of true pipe to soil potential on coated pipelines with holidays. Corrosion 83/292, NACE.
7. Bernard Housock, 1980: The use of potentials measurements in analyzing corrosion of concentric neutrals on URD cables. Materials Performance, 19(1):15—18.
8. Bockris, J. O'M, Ralpho E. White, B. E. Conway, 1989: "Modern Aspects of Electrochemistry", No. 20. Plenum press. New York and London.
9. Kajikawa, O. et al., 1984: Relation between corrosiveness of soil and pipe/soil potential. Corrosion Abstracts, 23(2):89.
10. Power, G. P. and I. M. Ritchie, 1981: Mixed potential measurements in the elucidation of corrosion mechanisms. part. 1—Introductory theory. Electrochimica Acta, 26(8): 1073—1078.

## EFFECTS OF SOIL PROPERTIES ON THE ELECTRODE POTENTIAL OF ALUMINIUM IN SOILS

Wang Kaijun and Wu Jun

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

### Summary

The effects of some physical and chemical properties of soil on the electrode potential of aluminium in soils were studied. Results demonstrate that the soil pH, soil salts, soil moisture and soil compactness affect the electrode potential of aluminium in soils apparently. Three regions can be divided according to the effect of pH. The electrode potential of aluminium is negatively correlated with the soil pH in acid and alkaline regions. And there is a voltage-plateau under nearneutral pH, indicating that in this region the effect of the soil pH on the electrode potential of aluminium can be neglected. Different soils have special pH ranges of voltage-plateau, own to their different characteristics. Increasing soil salt content causes a shift of electrode potential to negative direction, especially in variable charge soils. Three regions are also found concerning the influence of soil moisture on the electrode potential of aluminium, which went down to the negative direction as soil moisture increased and showed little change after saturation. However, in a narrow range of moisture near saturation point of soil, a large voltage-drop appeared. At the same level of soil moisture, a negative correlation was observed between the electrode potentials and bulk density which is an index of soil compactness.

**Key words** Soil properties, Corrosion, Aluminium, Electrode potential