

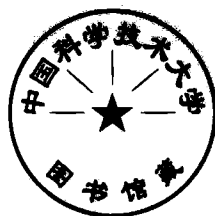
埋式通信電纜的 土壤腐蝕

郵電部設計院編

人民郵電出版社

內 容 提 要

本書收集了一些有关土壤对電纜腐蝕的資料, 对于腐蝕的原因、过程以及
一些防止電纜受土壤腐蝕的措施作了全面概要的介紹, 并且介紹了对電纜有腐
蝕作用的土壤的一般知識和我国土壤的概略情况, 可供从事電纜維護、施工工
作的技術人員参考, 書中并对于进行電纜防蝕工作时对土壤和水进行化学分析
的方法也作了較詳細的介紹。



埋式通信電纜的土壤腐蝕

編 者: 郵 電 部 設 計 院

出版者: 人 民 郵 電 出 版 社

北 京 東 四 條 13 號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第C四八號)

印刷者: 北 京 新 華 印 刷 廠

發行者: 新 華 書 店

開本 850×1168 1/32

1959 年 5 月北京第一版

印張 4 6/32 頁數 67 插頁 1

1959 年 5 月北京第一次印刷

印刷字數 113,000 字

印數 1—2,200 冊

統一書號: 15045 · 總 974—有 215

定價: (10) 0.67 元

序 言

随着通信事业的发展，长途及郊区的埋式电纜綫路，将会日漸增多。由于埋式电纜是直接埋設在土壤中，故土壤的物理和化学成分，对电纜鉛皮的腐蝕，有着很大的影响。电纜遭受腐蝕破坏，不仅会大大降低电纜的服务年限，而且会造成通信的中断，故在設計时，如何用簡便的方法来确定土壤对电纜的侵蝕性，以及用經濟有效的方法来防护电纜使免受土壤腐蝕，是目前急需要解决的問題。

本書是收集了一些有关土壤腐蝕的資料（主要是苏联資料）以及与土壤腐蝕有关的土壤一般知識和中国的土壤概況，加以整理，提供大家在研究这問題时的参考。

由于我們对腐蝕的知識了解不够，經驗缺乏，錯誤之处，在所难免。希望大家多予指正。

目 录

序言

第一章	鉛皮腐蝕的原因、过程及确定土壤腐蝕性的方法	1
第二章	土壤的一般知識	24
第三章	中国的土壤概况	41
	附:1 中国土壤概图	56
	2 中国土壤酸度及碳酸鈣概图	56
第四章	防止电綫遭受土壤腐蝕的措施	56
	1. 瀝青防蝕复盖层	57
	2. 电极防护	79
第五章	电綫防蝕中土壤及水的化学分析	95
	1. 样品的采集及处理	95
	2. 土壤样品及水样的測定項目与測定順序	98
	3. 測定方法	99
	(1) 有机質的測定 (2) 总硬度的測定 (3) 硫酸根离子的測定 (4) 氯离子的測定 (5) 硝酸根离子的測定 (6) PH 值的測定	
	4. 实验者須知	119
	(1) 天平的使用与保管 (2) 土壤浸提液的配制 (3) 試剂配制法 (4) 器皿的洗滌 (5) 关于分析結果精确度的規定及注意事項 (6) 实验室一般規則 (7) 附录: 原子量表	

第一章 鉛皮腐蝕的原因、过程及确定土壤腐蝕性的方法

土壤腐蝕是由于電纜鉛皮与周围介質（土壤）相互間的電化學作用而引起的，因为土壤一般是在潮湿状态，土壤中包含有各种可溶的盐类和酸碱物質，故土壤可当作是電解液，土壤腐蝕的过程也就是電化學反应的过程，可以用局部電池的理論來說明。

1. 金屬与溶液交界上發生的電化过程和電极电位

当金屬浸在含有該金屬陽离子的電解液中时。金屬会水化成陽离子进入溶液中，而溶液中的陽离子則自溶液中沉积在金屬表面，这两个作用的速度系依金屬表面状态和溶液中陽离子浓度而定。如第一个作用的速度比第二个大时，金屬表面附近溶液中因有过剩陽离子而带正电，金屬表面因有过剩电子而带負电，反之，則金屬表面带正电而溶液带負电。这样，在金屬和溶液交界上就产生了双電层（图 1.1）。生成双電层时，两个作用的速度相等了，金屬进一步溶解就停止了，因为电子和陽离子发生靜电引力，使陽离子不能离开金屬表面，变成了动的平衡状态。

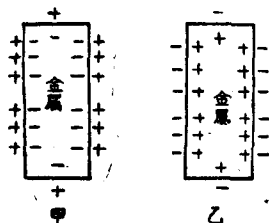


图 1.1

由于双電层的生成，在金屬与電解液的交界处发生电位的突变，此电位称为平衡電极电位。金屬的平衡電极电位的大小与其离子在溶液中的浓度有关，可近似的用奈尔恩斯特（NEPHCTA）公式来计算，

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C$$

式中 E_0 ——当溶液中該金屬离子浓度为单位。浓度时之金屬电位
(标准电极单位)；

R ——气体常数，等于 8.31 焦耳/摄氏；

T ——绝对温度；

n ——离子价数；

F ——法拉第常数，等于 96500；

C ——浓度

当 $T=273+25^{\circ}$ 时，把自然对数换算为常用对数时得：

$$E=E_0+\frac{0.059}{n}\log C。$$

按照金屬标准电极电位的大小依次排列可得出电动序，常用的
几种金屬的电动序的排列如表 1.1；

表 1.1

金屬	金	銀	銅	氢	鉛	鉄	鋅	鋁	鎂
标准电 位，伏	+1.42	+0.7995	+0.345	0.00	-0.126	-0.440	-0.762	-1.67	-2.34

負电性愈强的金屬愈活泼，轉入离子状态也愈容易，也就愈易
遭受腐蝕。

在实际腐蝕情况下，金屬与溶液交界处也发生电极电位，但这
电位是不平衡的，因为金屬在溶液中与其离子并非处在平衡状态，
这电位叫不平衡的电极电位，它的大小与溶液性質有关，只能用实
驗方法測定。

2. 土壤腐蝕产生的原因

电纜埋設在土壤中，当它的表面不同区域上的电位不一样时，就
会产生电池作用，电位較正的区域为阴极区，电位較負的地区为阳
极区，在阳极区电纜遭受腐蝕。电纜表面电位不一样是由于电化学
不均匀性而引起的，电化学不均匀性产生的原因是很多的，在土壤

腐蝕中常見的有以下几种情况:

(1) 金属本身不均匀: 鉛皮本身可能包含有金属或导电的非金属杂质, 这些杂质与鉛构成局部的微电池引起腐蝕(图 1.2), 这种类型的腐蝕会使鉛皮局部穿洞, 因为这与鉛皮制造的质量有关, 故在设计时, 无法考虑。

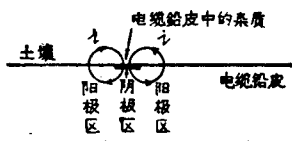
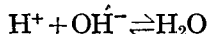


图 1.2 微电池腐蝕图

(2) 土壤含盐浓度不均匀: 電纜表面所接触的土壤含盐浓度不一样时, 会产生浓差电池, 土壤中所含盐类一般为氯盐和硫酸盐, 在含盐较浓的地区是阳极区, 鉛皮遭受腐蝕。

(3) 土壤中氢离子浓度的差异: 水不易解离成离子, 其中 H^+ 离子和 OH^- 离子与未解离的 H_2O 分子間建立了动的平衡。



这平衡的特征, 是在任何水溶液中氢离子和氢氧离子浓度的乘积为一常数, 室温时等于 10^{-14} , 即:

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}.$$

在純水中 H^+ 离子和 OH^- 离子数量相等, 故它們的浓度各为 10^{-7} 克当量/升, 这种溶液叫中性溶液, 在酸性溶液中 H^+ 离子增多, OH^- 减少, $H^+ > 10^{-7}$ 。在碱性溶液中 OH^- 离子增多, H^+ 减少, $H^+ < 10^{-7}$ 。溶液中氢离子浓度可用 pH 来表示:

$$pH = -\log[H^+]$$

故 $pH=7$ 时溶液为中性, $pH>7$ 时为碱性, $pH<7$ 时为酸性。

由于土壤的酸碱性不同, 其所含氢离子数量也有差异, 因而也会产生电池作用, 在電纜表面接触的土壤中, 氢离子較多 (pH 較低) 的区域为阴极区, 氢离子較少 (pH 較高) 的区域为阳极区。

(4) 氧或其他氧化剂浓度的差异: 電纜表面所接触的氧或其他氧化剂浓度的差异, 也能造成鉛皮腐蝕。在土壤腐蝕中常見的是充气不均而产生的腐蝕电池, 在接触氧較多的表面由于氧化較厉害, 电位向正的方向移动較接触氧較少的表面为多, 形成了电位差, 在接触

氧較少的表面为阳极区，电纜遭受腐蝕。这类腐蝕通常表现为下列几种形式：

1) 由于土壤結構或温度不同而引起的，当电纜表面接触的土壤的結構不同时，如一段为砂土，另一段为粘土，則在較結实的粘土地段上透过的氧气較松散的砂土地段为少，在粘土段上电纜表面产生阳极区受到腐蝕。电纜表面接触的土壤干湿程度不同时，由于透气程度不同，也会产生类似的现象(图1.3a)。

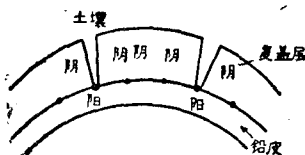
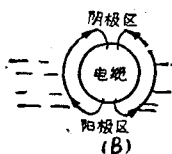
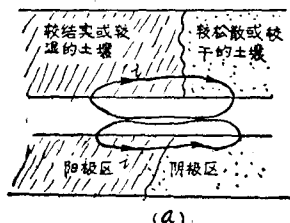


图 1.3 充气不均的腐蝕电池

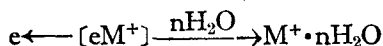
腐蝕繼續扩大(图1.3c)。

电纜在土壤中遭受腐蝕的原因是很复杂的，往往不只一个原因，例如因土壤結構不均匀而产生的大型腐蝕电池，也会伴随着其他原因产生的微电池腐蝕。

3. 腐蝕过程及腐蝕原电池工作情况

(1) 阳极和阴极过程：在金属电化学腐蝕反应中，可以分为二个在很大程度上相互独立进行的反应过程，就是阳极和阴极过程，阳极过程发生在阳极地段，即金属溶解的表面区域；阴极过程发生在阴极地段，即电解液中的阳离子在上面放电的区域。

阳极过程开始时，金属离子(M^+)进入溶液并水化：



在金属上留下当量的电子，由于电缆腐蚀时阴极和阳极区同在铅皮表面，可当作是直接的金属接触，故电子从阳极流动到阴极，这样使阳极不致生成双电层，金属离子能继续进入溶液，也就是使阳极过程能继续进行。

阴极过程是流到阴极的电子与电解液中的某种去极化剂〔可在阴极上被还原(吸收电子)的原子或离子〕的结合过程，也就是去极化的过程：

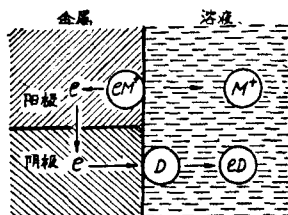
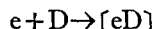


图 1.4 腐蚀原电池工作示意图

阴极过程的速度直接影响阳极过程的速度，也就是说直接影响金属腐蚀的速度，在土壤腐蚀中最重要的去极化剂为氢离子和氧。

从图 1.4 可以看出，腐蚀原电池电流的流动，在金属中是靠电子从阳极流向阴极，在电解液中是靠阳离子向阴极运动，阴离子向阳极运动来完成的。

(2) 极化和去极化现象：正在工作中的电池的电动势会比电路刚接通时电池的电动势要小，接通电路后电位差的变化是由于极化作用。极化时阴极电位向负方向移动，称为阴极极化，阳极电位向正方向移动，称为阳极极化。极化现象实质是由于电子迁移完成得较电极过程快的缘故，极化作用能使腐蚀速度减少。

阳极极化的原因是由于金属进入溶液并生成水化离子的过程困难，以及电子流动的速度快于溶液中金属离子扩散的速度和金属受溶液中氧化剂氧化生成保护膜等原因，使阳极电位向正的方向移动，在土壤腐蚀中，阳极极化很小，不是影响腐蚀速度的主要因素，故这里不作详细的叙述。

阴极极化的原因有二种：第一是因为去极剂 D 与电子结合反应

$e + D \rightarrow [eD]$ 过程进行困难, 另一是由于去极剂 D 进入阴极表面过程或是去极剂与电子结合的产物 $[eD]$ 离开阴极表面过程之阻滞, 这都能使阴极电位向负方向移动。

去极化作用就是电极极化作用的消除或减小, 去极化作用能使腐蚀加强。阴极过程就是去极化的过程, 故现在着重研究阴极去极化过程的现象。

1) 氢的去极化作用: 在阴极上阳离子的放电是按电动序依次进行的, 较高的离子先放电, 如在酸性溶液中存在有银和铜离子, 则首先放电的是银离子, 然后是铜离子和氢离子。在土壤溶液中很少有比氢较高的离子, 故在阴极上首先是氢放电, 也就是氢的去极化, 氢的去极化过程如下:

a 水化的 $H^+ \cdot H_2O$ 扩散至阴极,

b 氢离子去水: $H^+ \cdot H_2O \rightarrow H_2O + H^+$,

c 氢离子放电: $H^+ e \rightarrow H$,

d 氢原子结合成氢分子: $H + H \rightarrow H_2$

e 氢原子或分子从阴极扩散或生成氢气泡离开。

在这过程中对于大多数金属来说最受阻滞的是第三步, 故引起阴极电位向负方向移动, 形成了氢的超电压, 在铅的阴极上氢的超电压等于氢的析出电位与同一情况下氢的平衡电极电位之差。超电压愈大时, 氢在金属上析出愈困难。为了在阴极上析出氢(氢的去极化作用), 必须使铅的电位比在该情况下阴极放出氢时的电位更负, 为了这个目的可将氢在阴极反应的平衡电位与铅的平衡电极电位来比较。

在酸性介质中, ($pH=0$), 氢的阴极反应为 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$, 反应的平衡电位为 ± 0 伏。在中性介质中 ($pH=7$), 阴极反应为 $H^+ + H_2O + 2e \rightarrow H_2 + OH^-$, 反应的平衡电位为 -0.414 伏。铅的平衡电极电位, 当溶液中铅本身的离子为单位浓度时, 等于标准电极电位 -0.126 伏, 反应为 $Pb \rightarrow Pb^{++} + 2e$, 在中性和酸性溶液中这反应与 pH 无关, 故铅的电位可当作是固定的。从这二者的比较可看出,

鉛的电位比 $\text{pH}=7$ 时氢的平衡电位 -0.414 伏要正，再加上氢析出时的超电压，故在中性介质中鉛的腐蚀过程不会析出氢。在 $\text{pH}=0$ 时鉛的电位比氢的平衡电位土 0 要负，故在酸性介质中鉛的腐蚀过程会析出氢。因此可以得出这样推论：当介质酸度愈大时（ pH 减小小时）氢的去极化作用愈大（由于析出氢），鉛腐蚀愈严重。

2) 氧的去极化作用：在阴极上不单是氢离子的去极化作用，还有氧的去极化作用，这是在鉛腐蚀中最普遍的现象。氧在阴极上去极化的反应如下：

在中性介质中（ $\text{pH}=7$ ），反应为： $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^-$

反应的平衡电位为 $+0.815$ 伏；

在碱性介质中（ $\text{pH}=14$ ），反应为： $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$

反应的平衡电位为 $+0.401$ 伏；

在酸性介质中（ $\text{pH}=0$ ），反应为： $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

反应的平衡电位为 $+1.229$ 伏。

从以上反应的平衡电位看来，无论是在中性、碱性或酸性的介质中都比鉛的标准电极电位 -0.126 伏要正，也就是说在鉛的腐蚀过程中理论上都可以发生氧的去极化过程。在酸性介质中氢和氧的去极化过程可以同时进行。氢和氧的去极化过程有下列不同的特点：

氢的去极化

a) 去极剂是带电荷的氢离子，具有很大的扩散能力，在电场中有相当大的迁移速度。

b) 相当大的氢离子浓度（在酸溶液中）。

c) 氢离子可以放电并生成氢气而除去。

氧的去极化

a) 去极剂是溶解的中性氧分子，仅靠扩散和对流来传送。

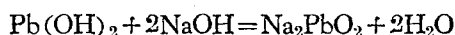
b) 因氧的溶解度不大，氧的浓度较低。

c) 反应产物必须靠扩散或迁移离开阴极。

从以上特点可看出，在一般情况下氧去极化过程的主要阻碍是氧到达阴极表面和反应产物离开阴极表面的过程。故在土壤腐蚀中

土壤透气程度是影响腐蚀速度的一个因素。但是如大量透过空气时，由于氧的氧化作用，会使铅氧化生成氧化铅的钝态保护膜，使铅免受腐蚀，因此氧的作用是有二面性的。

(3) 腐蚀的二次过程：腐蚀电池在工作时，靠近阳极和阴极区域旁的电解液组成是变化的。在阳极区附近，由于金属离子转移到溶液中，故溶液中金属离子增多了。在阴极区附近，当氢去极化时，由于氢离子的放电变成气泡离去，故溶液中氢离子浓度减少了，因而pH值增大。当氧去极化时，由于直接生成了 OH^- ，故pH值也增大。这样，阴极附近的介质如是酸性的话，酸度就会降低一些，如是中性的话，就会变成碱性。由于局部化学成分的不同， OH^- 和 Pb^{++} 向外扩散，当这二种离子相遇时，如 $\text{pH} > 6$ 的话则会产生 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的沉淀，这通常发生在阴极和阳极交界的地点，在这地点的铅皮上会形成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的保护膜，这过程叫电化学腐蚀的二次过程， $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 为腐蚀的二次产物。在铅的腐蚀中 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 保护膜一般不易产生，因为 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 在碱性介质中可继续与碱性物质反应生成易溶的亚铅酸盐，如：



因此在碱性介质中二次过程的腐蚀产物 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 一般在铅皮上不起保护作用。

腐蚀的二次过程中，阳极的 Pb^{++} 还可和溶液中的阴离子如 Cl^- 、 SO_4^{--} 、 CO_3^{--} 等结合，生成各种的腐蚀二次产物，对铅的腐蚀起着各种不同的影响，下面再详细讨论。

(4) 腐蚀过程的控制因素：从法拉第定律 $Q = kI$ 可以知道，金属腐蚀量 Q 是与通过电流 I 成正比的，因此电流的大小是控制金属腐蚀速度的主要因素。根据欧姆定律，腐蚀电池开始的电流为：

$$I_{\text{始}} = \frac{V_K^\circ - V_A^\circ}{R}$$

式中 V_K° ——在该情况下阴极物质的电位（ K 是俄文字阴极 Катод 的字头）；

V_A° ——在該情況下阳极物質的电位(A 是俄文字阳极 Анод 的字头);

R ——局部电池的总电阻。

但由于电池的极化現象, 使阴极和阳极間的电位差减小, 故实际的腐蝕电流 I 应为:

$$I = \frac{V_K - V_A}{R}$$

式中 V_K 和 V_A 为在該情況下阴极和阳极的有效电位, 即起始电位加上由于极化現象引起的电位变化。

在大多数情況下 V_K 及 V_A 与电流密度是对数关系, 当电流密度非常小时是直綫关系。現为了簡單起見, 把 V_K 及 V_A 与电流密度間当作是直綫关系, 并假設欧姆电阻 R 与电流无关, 則

$$V_K = V_K^\circ - k_1 i_K; \quad V_A = V_A^\circ + k_2 i_A,$$

由于阳极与阴极面积不同, 而腐蝕电池电流是同一的, 故阴极电流密度(i_K)和阳极电流密度(i_A)可以不同, 可用电流 I 和阴极面积 F_K 及阳极面积 F_A 来表示:

$$i_K = \frac{I}{F_K}; \quad i_A = \frac{I}{F_A}$$

故阴、阳极的有效电位为:

$$V_K = V_K^\circ - k_1 \frac{I}{F_K}; \quad V_A = V_A^\circ + k_2 \frac{I}{F_A}$$

把 V_K 和 V_A 代入电流 $I = \frac{V_K - V_A}{R}$ 的式中得到:

$$I = \frac{V_K^\circ - V_A^\circ}{R + \frac{k_1}{F_K} + \frac{k_2}{F_A}}$$

式中 $\frac{k_1}{F_K}$, $\frac{k_2}{F_A}$ 为阴极和阳极在单位电流下的极化性能。从上式中可看出, 影响腐蝕电流大小的因素为金屬电极的起始电位差, 欧姆电阻及阴、阳极的极化性能。在土壤腐蝕的情況下, $V_K^\circ - V_A^\circ$ 值是一

定的，随土壤性質而变化。影响腐蝕电流 I 大小的因素为欧姆电阻 R 和阴、阳极极化性能，起主要影响的是 R 和阴极极化性能 $\frac{k_1}{F_K}$ ，故地下電纜遭受土壤腐蝕时，腐蝕速度的控制因素是欧姆电阻和阴极极化性能，也就是电阻与阴极过程的混合控制。

4. 影响腐蝕过程的外界因素

这里所研究的外界因素主要是電纜鉛皮所接触的土壤和地下水的化学成分对鉛皮腐蝕的影响，了解了这些因素后可大概的評定土壤对鉛皮的侵蝕性：

(1) 介質的 pH 值：pH 对鉛皮腐蝕的影响可分为二方面，一是对电极反应过程的直接影响，另一是非直接影响。

1) pH 对电极反应的直接影响：改变了介質的 pH 会影响氢和氧在阴极上去极化的有效电位。从上面述及的計算电位公式可知道，pH 每改变一个单位，氢和氧的电极电位就随之改变 0.059 伏，pH 减小时氢电极电位变得更正，因此，借氢和氧的去极化作用而进行的阴极过程变得容易，腐蝕速度随之而增大。

在阳极过程中因为没有 H^+ 和 OH^- 参加，故介質 pH 发生变化时对阳极过程没有影响。

2) pH 对腐蝕非直接的影响：这种影响是随着 pH 改变而改变了腐蝕产物的溶解度和生成保护膜的可能性。

鉛是两性物質，它的盐类在酸和碱中都会溶解，其溶解度与溶液的 pH 有关，故鉛在酸和碱中都会受到腐蝕，鉛化合物在水中的溶解度如表 1.2 所示：

表 1.2 的溶解度是随着 pH 的变化而有所改变的。

在碱性介質中，鉛可以生成氢氧化鉛，氢氧化鉛繼續与碱作用，可生成亚鉛酸盐和鉛酸盐，例如 Na_2PbO_2 和 Na_2PbO_3 ，它們都易溶于水，在鉛皮上不会生成保护膜。另一方面由于生成了鉛离子 PbO_2^{--} 和 PbO_3^{--} ，使在阳极区鉛皮与溶液交界附近 Pb^{++} 离子的浓度减少了，阳极电位向負极方向移动，因而腐蝕过程加剧。

表 1.2

鉛化合物名称	溫度 (攝氏)	每 100 克水中的溶解度(克)
硝酸鉛 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	20	34.3
硝酸鉛 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	20	30.7
氯化鉛 PbCl_2	20	0.971
溴化鉛 PbBr_2	20	0.835
氟化鉛 PbF_2	18	6.41×10^{-2}
氧化鉛 PbO	20	2.06×10^{-2}
氫氧化鉛 $\text{Pb}(\text{OH})_2$	25	1.47×10^{-2}
硫酸鉛 PbSO_4	20	4.25×10^{-3}
碳酸鉛 PbCO_3	20	1.75×10^{-4}
硫化鉛 PbS	13	8.6×10^{-5}
二氧化鉛 PbO_2	—	2.3×10^{-5}

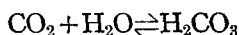
鉛可氧化为一氧化鉛 PbO , PbO 溶于弱酸和碱的溶液, 在碱性溶液中可繼續氧化为鉛丹 Pb_3O_4 和二氧化鉛 $\text{PbO}_2 \cdot \text{PbO}_2$ 不溶于中性和弱酸性介質, 小量溶于酸性介質, 很易溶于强碱性介質, 这是由于生成了偏鉛酸鈉 Na_2PbO_3 。

由以上所述可知 PbO , PbO_2 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的溶解度决定于介質的 pH 值。

硝酸与鉛作用会生成溶解度大的硝酸鉛 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 不会在鉛皮上生成保护膜。同时硝酸是一个强氧化剂, 在酸性介質中, 还起去极化作用, 如当 $\text{pH}=0$ 时, $\text{NO}_3^- + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的阴极反应的平衡电位为 $+0.94$ 伏, $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ 的阴极反应平衡电位为 $+0.99$ 伏, 而鉛的标准电极电位为 -0.126 伏, 上述反应的电位都比 -0.126 伏要正, 故在酸性介質中硝酸可以起强烈的去极化作用, 使鉛皮腐蝕加剧, 因此, 在酸性土壤或地下水中硝酸离子的含量对鉛皮腐蝕有很大影响。

硫酸与鉛作用会生成难溶于水的硫酸鉛 PbSO_4 ，在鉛皮上形成較緊密的保護膜，防止了鉛皮繼續受到腐蝕。 PbSO_4 的形成与介質的 pH 有关，在 pH 由 3—9 范围内才能形成，当 $\text{pH} < 3$ 时会生成易溶于水的酸性硫酸鉛 $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ ，当 $\text{pH} > 9$ 时則生成容溶于水的亚鉛酸盐，当 $\text{pH} = 10$ 时 PbSO_4 不再产生固相，变成其他易溶的化合物。因此， PbSO_4 只在 pH 由 3—9 的范围内起保护作用。

空气中的二氧化碳溶于水产生碳酸



在水溶液中，碳酸和二氧化碳間平衡大大趋向左方，因此在溶液中約有 99% 的 CO_2 ，只有 1% 的 H_2CO_3 。碳酸有两个解离度，即逐次解离成离子，在溶液中构成了可移动的平衡：



当氢离子增大时，将平衡移向左方，使 HCO_3^- 及 CO_3^{2-} 轉变成 H_2CO_3 ；反之减低 H^+ 的含量引起 H_2CO_3 分解成 HCO_3^- 及 CO_3^{2-} 。在酸性反应 $\text{pH} > 4$ 时，实际上沒有 HCO_3^- ，pH 为 6—10 时， HCO_3^- 是碳酸的主要形式。在 $\text{pH} = 8.4$ 时，溶液中几乎只有 HCO_3^- ，在弱碱反应时，溶液中出现 CO_3^{2-} ，其含量随 pH 增大而增加，当 $\text{pH} > 10.5$ 时， CO_3^{2-} 是碳酸化合物的主要形式。故鉛皮只有在碱性溶液中才可能生成碳酸鉛 PbCO_3 ， PbCO_3 不易溶于水，在鉛皮上可产生保護膜，有一定的保护作用。但通过空气中的 CO_2 时会将 PbCO_3 变为易溶于水的 $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$ ，



在弱碱的介質中 ($\text{pH} = 8$)， CO_2 将 PbCO_3 轉变为 $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$ 的作用很弱，故在这情况下有一定的保护作用。因此，二氧化碳的作用决定于介質的 pH，在中性和弱酸性介質中它使鉛的腐蝕增强（当一定浓度时），而在弱碱介質中則有某些保护作用。

土壤及地下水中包含的有机質，大部份为植物和动物的遺体，有机質中成份很复杂，其中包含有溶于水的有机酸和腐植質酸等。鉛在大部份有机酸中都遭受腐蝕，由于有机酸的鉛盐大部份都易溶

表 1.8

牌号为 C-O 的铝的重量损失 (毫克/公寸²·一天) 与介質 pH 值的关系

介質のpH値	試樣 編号	時 間									(天 数)
		4	9	13	17	22	26	30	34	38	
1.1	1	703	1490	1652	2296	2948	3671	4107	4431	5036	
	2	804	1282	1665	1846	2242	2713	3481	4051	4456	
2.1	3	451	1016	1222	1537	2056	2611	2932	3220	3767	
	4	649	963	1118	1469	1794	2174	2800	3302	3605	
	5	18.0	28.0	28.5	30.0	32.0	38.0	45.7	49.7	53.7	
5.2	6	18.5	27.0	29.5	29.0	34.0	37.5	45.6	49.6	55.6	
5.4	7	2.0	12.0	30.0	32.0	35.5	40.7	41.4	43.4	49.4	
	8	—	9.0	29.25	30.5	33.0	39.5	40.5	43.5	50.5	
	9	—	10.5	12.00	14.50	18.00	28.70	25.00	25.05	26.50	
5.8	10	—	8.0	9.00	9.50	12.75	17.40	17.75	19.75	23.25	
	11	—	8.50	10.50	11.75	14.00	22.20	23.90	24.90	20.9	
8.3	12	3.2	9.25	11.25	14.75	17.25	21.75	23.25	24.75	22.75	
	13	29.80	39.55	39.55	40.05	43.55	48.75	57.05	60.61	57.11	
10.2	14	28.50	39.00	39.50	40.00	48.25	50.25	62.75	65.95	64.45	
	15	475.0	603.5	1012.0	1475.0	2061.0	2955.7	3126.0	3547	3854	
12.6	16	425.0	844.0	1085.0	1274.0	1699.0	2075.0	2703.0	3228	3534	