

文章编号: 1673-2812(2010)05-0791-07

钢筋混凝土腐蚀的电化学检测研究现状

贾丙丽, 曹发和, 刘文娟, 张鉴清

(浙江大学化学系电化学与功能材料研究所, 浙江 杭州 310027)

【摘要】 综述了混凝土中钢筋腐蚀的几种重要的电化学检测技术, 主要包括线性极化电阻的测量、电化学阻抗谱的应用和电化学噪声的测量与分析, 重点介绍了电化学噪声技术在钢筋混凝土失效方面的应用, 并比较了各种方法的优缺点, 同时展望了钢筋混凝土腐蚀的电化学检测的发展方向。

【关键词】 钢筋; 混凝土; 腐蚀检测; 电化学技术

中图分类号: TB304

文献标识码: A

Review on Electrochemical Detection Techniques for Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete

JIA Bing-li, CAO Fa-he, LIU Wen-juan, ZHANG Jian-qing

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

【Abstract】 Several important electrochemical detection techniques for detecting the corrosion of the reinforcing steel embedded in concrete are reviewed, which include linear polarization resistance, electrochemical impedance and electrochemical noise, especially for the applications and analysis of the electrochemical noise detection techniques in the corrosion of steel in concrete. The advantages and disadvantages of these electrochemical detection techniques are also compared to each other. Meanwhile, the prospective points in future study on the corrosion of the steel in concrete are brought forward.

【Key words】 steel; concrete; corrosion detection; electrochemical technology

1 前言

钢筋混凝土是构造建筑物的主要材料, 因此钢筋腐蚀引起的混凝土结构失效以及如何提高其耐久性的问题必然成为腐蚀科学、材料科学工作的研究重点。引起钢筋混凝土失效的主要原因有钢筋腐蚀、混凝土碳化、碱骨料反应、冻融破坏等, 尤以钢筋腐蚀的危害最为严重。另外, 欧美国家在冬季对混凝土路面和桥面普遍采用除冰盐解冻, 从而增大了环境介质中的氯离子浓度, 而一些沿海国家和地区因常年经受海风, 这些地区的桥梁等建筑的混凝土遭受氯盐侵入。游离氯

离子主要通过扩散过程进入混凝土而到达钢筋表面, 其扩展速度与周围介质中的氯离子浓度及混凝土的渗透性有关。随着近些年基础建设规模的扩大, 钢筋混凝土的使用量越来越大, 对其耐久性、抗蚀性、抗渗透等性能的要求也越来越高。但是, 钢筋混凝土体系因为钢筋腐蚀、混凝土碳化产生的破坏给建筑物的安全服役带来威胁, 特别是在一些条件恶劣的环境中, 如海港、桥梁、大坝等, 混凝土的耐久性问题变得日益突出, 一旦这类建筑发生破坏, 造成的影响、损失将难以估量^[1-4]。世界各国多年来在拯救和防治钢筋混凝土结构过早失效方面做了大量工作^[5-8], 并取得了一定的效果。但是, 钢筋混凝土的破坏程度、破坏进程和修复后

收稿日期: 2009-12-19; 修订日期: 2010-01-27

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2007BA B27B04)

作者简介: 贾丙丽(1984-), 女, 硕士研究生, 研究方向为钢筋混凝土的腐蚀电化学检测。

通讯作者: 曹发和, 男, 副教授。E-mail: nelson_cao@zju.edu.cn.

的效果仅靠外表观察是远远不能满足要求的, 需要采用先进的物理、化学手段检测其所处的状态, 最大限度地避免或早期发现腐蚀的发生和发展, 对其进行“健康”评估, 预测其剩余寿命^[3]。同时, 有效的检测手段也可以为钢筋混凝土修复措施的选择提供依据^[9, 10]。

2 钢筋混凝土腐蚀检测的电化学方法

由于混凝土中钢筋的腐蚀是电化学过程, 阴极反应主要是溶解氧的还原反应, 阳极反应则是铁的溶解反应, 因此电化学测试技术在钢筋混凝土的失效监测中的应用具有重要的价值和意义。检测钢筋混凝土腐蚀的电化学方法主要有如下几种^[11]: ①线性极化法; ②电化学阻抗谱; ③电化学噪声; ④半电池电位测量, 包括手持便携式和镶入式参比电极, 都是应用最早、最广泛的钢筋腐蚀电化学检测方法; ⑤恒电流脉冲^[12]; ⑥扫描参比电极等。电化学测量是反映钢筋腐蚀本质过程的有力手段, 与其他物理方法相比, 它具有测试速度快、灵敏度高、可连续跟踪和原位无损等优点。目前, 实验室中已经能够成功地利用电化学技术检测混凝土试块中钢筋的腐蚀状态和瞬时腐蚀速度, 并开始尝试用于现场的长期跟踪监测^[2]。本文将重点总结线性极化技术^[13-15]、电化学阻抗谱技术和电化学噪声技术在混凝土钢筋失效检测中的研究现状。

2.1 线性极化电阻技术

根据腐蚀电化学理论, 在腐蚀电位附近(约 ±10mV)测得的电位—电流对数关系图上具有近似于线性的关系, Stern 与 Geary 于 1957 年推导出著名的 Stern-Geary 公式^[16], 表示如下:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

式中 i_{corr} 是腐蚀电流密度。对于一个具体的腐蚀体系, R_p 是极化电阻, 即极化曲线在 E_{corr} 处的斜率。B 是常数, 它是由腐蚀过程中的阳极和阴极反应的 Tafel

斜率(b_a 和 b_c)大小决定的。

$$R_p = \left[\frac{dE}{dI} \right]_{E_{corr}} \quad (2)$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (3)$$

然而, Stern-Geary 公式并不是一个普遍公式, 它是在下列两个假设前提下导出的公式: (i) 腐蚀过程中只有一种阴极反应物; (ii) 腐蚀金属的阳极溶解反应和去极化剂的阴极还原反应的动力学都遵循 Tafel 公式^[17]。极化技术是最直接测量腐蚀速率的方法, 也是最容易被误用的技术之一。

线性极化法是一种较好的现场无损快速检测腐蚀的方法, 可以测定钢筋的瞬时腐蚀速度^[18, 19]。但是, 采用线性极化方法测量混凝土中钢筋的腐蚀速率, 除了需要满足 Stern-Geary 公式的两个假设前提外, 还有四个基本问题: (1) 当混凝土表面保护层太厚时, 测得的电位值会有较大的误差^[20], 影响数据的精确性, 所以必须扣除混凝土的 IR 降。(2) Stern-Geary 公式适用于均匀腐蚀体系, 而混凝土中钢筋的腐蚀以点蚀和局部腐蚀为主。(3) Stern-Geary 公式中的 B 值在 25 ~ 52mV 的范围内较适用, 这是在简单腐蚀体系下推导得出的。一般混凝土体系并不满足这个要求, 并且也不能通过简单测试 Tafel 曲线求得 B 值。G. L. Song 在文献^[21]中从理论上分析了这一问题, 他提出混凝土体系 B 值的范围应该在 8 ~ ∞mV, 而非一般体系的 25 ~ 52mV。图 1 表示的是混凝土中钢筋的四种极化行为下阴极、阳极 Tafel 斜率的变化情况, (A)图表示的是完全处于活性腐蚀状态下混凝土中钢筋的 Tafel 斜率的变化情况, 从理论上推导出此种情况下阳极、阴极 Tafel 斜率的变化范围: $13\text{mV} \leq |b_a| \leq 17\text{mV}$, $21\text{mV} \leq |b_c| \leq 65\text{mV}$ 。(B)图表示的是受阴极过程控制的 Tafel 斜率变化情况, 此时阴极 Tafel 斜率 $|b_c| \rightarrow \infty$, 因此 B 值的大小主要取决于阳极 Tafel 斜率 ($13\text{mV} \leq |b_a| \leq 17\text{mV}$)。(C)图是受阳极过程控制

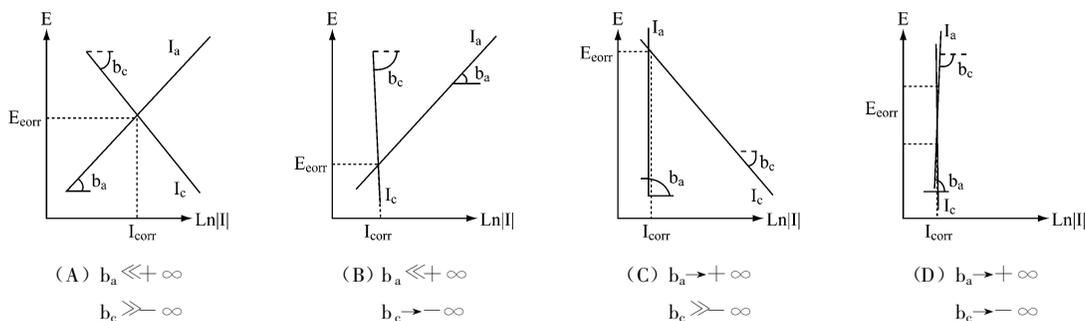


图 1 混凝土中钢筋的四种不同的可能极化行为

Fig. 1 Four possible polarization behaviors of reinforcing steel in concrete

的 Tafel 斜率的变化情况, 此时阳极 Tafel 斜率 $|b_a| \rightarrow \infty$, B 值的大小主要取决于阴极 Tafel 斜率 ($21\text{mV} \leq |b_c| \leq 65\text{mV}$)。值得注意的是 (D) 图中受阴极扩散控制的钝态钢筋, B 值将会变得相当大。因此, 在极化电阻 R_p 与腐蚀速率 I_{corr} 关系中, Stern-Geary 公式只是其中的一个特例, 对混凝土体系不一定适用。(4) 鉴于钢筋混凝土的结构特点, 混凝土中钢筋的真实极化面积不可能准确测量。为了解决这一难题, 研究者们提出了各种方案, 其中最为理想的方法就是在测量 R_p 的同时控制电流密度的分布, 使它沿着钢筋均匀分布。基于这一理论的一项技术就是护环传感器技术 (Guard ring technique)^[22], 它是目前最先进的技术之一。多数情况下, 它能够比较准确地测定极化面积。但是, 有些情况下, 如当混凝土包覆层太厚的时候, 仍不能很好地测定出有效的极化面积。

2.2 电化学阻抗谱技术

电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 是研究电化学反应动力学过程、揭示反应机理的重要方法^[23]。通过实验结果与等效电路 (Equivalent Circuit, EC) 的拟合^[24, 25], 可以得到等效元件 (如电阻、电容及电感等) 数值的解, 并结合腐蚀电化学过程描述钢筋的腐蚀状态。由于 EIS 测量采用的激励信号幅度小, 通常不超过 20 mV, 一般为 5mV 或 10mV, 对研究体系只产生轻微的扰动, 很适合于对钢筋混凝土体系进行长期跟踪检测。自从 1978 年 Dawson 及其合作者第一次开始用 EIS 检测混凝土和水泥净浆中钢筋腐蚀^[26] 以来, EIS 在钢筋混凝土的腐蚀研究中已经得到广泛的应用^[27-29]。通过对腐蚀体系阻抗数据的解析, 可以定量描述腐蚀反应各步骤的动力学参数。G. L Song 建立了混凝土微观结构模型³⁰, 他在文献中主要提到三种通道: 连续导通通道 (CCPs)、不连续导通通道 (DCPs) 和完全不导通通道 (ICPs), 因此总的阻抗为:

$$Z = 1 / (1/Z_{\text{CCP}} + 1/Z_{\text{DCP}} + 1/Z_{\text{ICP}}) \quad (4)$$

式中 $Z_{\text{DCP}} = Z_{\text{CP}} + Z_{\text{DP}} \quad (5)$

在图 2 中, R_{mat} 比较大, 可以近似认为是断路, 那么等效电路可以简化成右图中的实线所示, 其中 R_{CCP} 是连续导通通道中的电阻, R_{CP} 是不连续导通通道中可导通部分的电阻, 而 C_{DP} 为不连续导通通道中水泥浆的电导电容, C_{mat} 为完全不导通通道中水泥的电导电容, 由此等效电路模拟出的 Nyquist 图 (如图 3 所示), 与实验结果具有很好的一致性。需要特别注意的是: 图 2 的等效电路中出现电阻和电容串联的行为, 这在一般的电化学过程并不常见, 而模拟的结果亦表明存在两个电化学容抗行为, 与一般两容抗弧并联无异。

这为依据 EIS 结果选择等效电路拟合增加了难度。

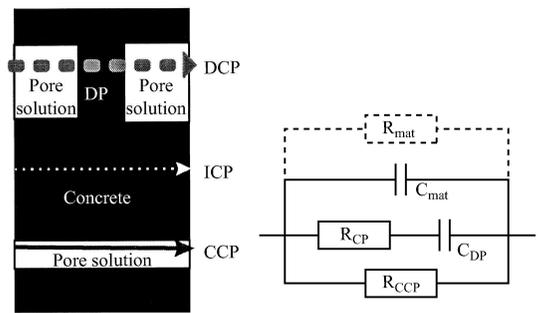


图 2 混凝土微观孔道简化图及其微观结构等效电路图

Fig. 2 Simplified microstructure of concrete and corresponding equivalent circuit

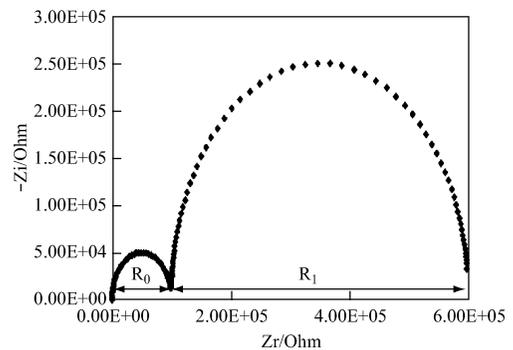


图 3 基于图 2 的等效电路从理论上模拟得到的 Nyquist 图

Fig. 3 Theoretical Nyquist EIS plot based on the equivalent circuit model as shown in Fig. 2

EIS 在测量钢筋混凝土这种低电导物质方面具有比较明显的优势, 但是低频区的测量耗时较长, 长时间的极化将会对被测体系引入复杂的变化, 加之混凝土体系本身电介质的复杂性^[31], 导致 EIS 的测量结果很难解释。Keddarn 等人^[32] 对腐蚀 2 年的混凝土进行 EIS 测量结果表明: 1Hz 以上的数据主要反映的是混凝土的电导特性, 而非钢筋界面的电化学反应, 因此低频信号又是所必须关注和研究的。文献^[33] 中通过对波特兰水泥 (Ordinary Portland Cement, OPC) 制作的混凝土试样进行 EIS 测量, 从高频 (2MHz) 到低频 (2mHz) 之间, 出现了三段容抗弧 (如图 4 所示), 分别是由混凝土包覆层、钢筋/混凝土界面双电层和 O_2 的扩散所产生的。其中, 在没有 Cl 存在的情况下, 中频区的容抗弧不明显。复杂的混凝土结构和钢筋混凝土界面导致测得的 EIS 谱图偏离纯电容性质较远, 从而解析困难, 这也是 EIS 技术在钢筋混凝土体系应用的局限。另外, 传统电化学阻抗技术不可能在现场测量与应用, 而局部电化学阻抗 (LEIS) 的弱稳定性和高昂价格也使得 EIS 应用受到很大程度的限制。

2.3 电化学噪声技术

2.3.1 电化学噪声的发展 电化学噪声 (Electrochemical Noise, EN) 是指在电化学动力系统

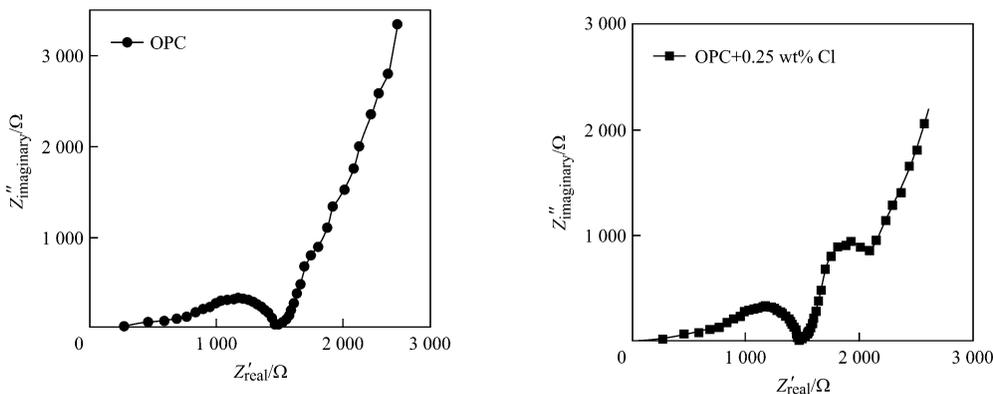


图4 不含 Cl⁻(左图)和含有 Cl⁻(右图)混凝土试块的 Nyquist 图

Fig. 4 Electrochemical Nyquist plots of OPC samples with and without Cl⁻ ions

演化过程中,其电学状态参量(如:电极电位、外测电流密度等)的随机非平衡波动现象^[34, 35]。腐蚀研究的电化学噪声测量由 Iverson^[36]于1968年第一次提出,同时, Tyagai 把噪声测量用于电化学工程^[37]。至今,电化学噪声技术已经作为一门新兴的实验手段在腐蚀与防护科学领域得到了很大发展。电化学噪声技术相对于一些传统的腐蚀检测技术(如:半电池电位法、极化曲线法和电化学阻抗谱等)具有明显的优良特性^[38]。首先,它是一种原位无损的监测技术,在测量过程中无须对被测电极施加可能改变电极腐蚀过程的外界扰动^[34];其次,在局部腐蚀的检测方面,它的灵敏度比其他传统的电化学检测技术有明显的提高^[39],可以给出局部腐蚀的早期信号,包括钝化膜的破裂和修复事件等^[40];最后,它能够很好地区分腐蚀体系的活化区和钝化区^[41]。因此,电化学噪声非常适用于钢筋混凝土的腐蚀检测,特别是在自然条件下的长期跟踪检测。电化学噪声的检测与分析,以及与腐蚀过程的对应关系是电化学噪声应用的最大的障碍,但这仍不能阻止电化学噪声技术在钢筋混凝土腐蚀中的应用。

2.3.2 电化学噪声采集 电化学噪声的测量方式有电流噪声(Electrochemical current noise, ECN)测

量、电位噪声(Electrochemical potential noise, EPN)测量以及电流和电位噪声同时测量,一般电位和电流噪声同时测量时需要在零电阻电流放大器(ZRA)模式下进行。噪声测量的一般方法是在混凝土中预埋探头,其中两个工作电极的尺寸、材质和表面状态完全相同,参比电极一般选用石墨电极、铅电极或 MnO₂ 电极,有时也会用到 Ag/AgCl 电极,测试系统应置于屏蔽箱中,以减少外界干扰。应采用无信号漂移的低噪声前置放大器,特别是其本身的闪烁噪声应该很小,否则将极大地限制仪器在低频部分的分辨能力^[34]。在进行具体测量时,又有外置和预埋参比电极两种方式(如图5所示),图5中的左图部分采用外置参比电极进行测量。由于混凝土的包覆层比较厚,会产生 IR 降,在混凝土表面测到的腐蚀电位是不准确的,并且由于两个工作电极是分别埋植的,势必会产生较大的 IR 降,所测得的噪声电流信号比较微弱。因此在实际测量中通常采用嵌入式参比电极,其中图5中的右图部分采用 Pt 丝作为内置准参比电极,因为 Pt 丝的稳定性较好,可以减小参比电极的电位漂移对测量值的影响,两工作电极之间的距离较近,可以减小 IR 降,得到较强的电流噪声信号。

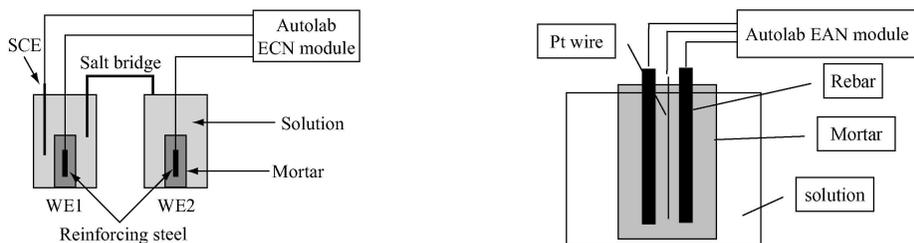


图5 电化学电位电流噪声同时测量的两种可能模式

Fig. 5 Two possible methods for measuring electrochemical potential and current noise

2.3.3 电化学噪声数据的解析 常见的电化学噪声数据分析方法主要有两种:时域分析和频域分析。

2.3.3.1 时域分析 在电化学噪声的时域分析中,

标准偏差(Standard Deviation)σ,噪声电阻 R_n 和点蚀指标 PI 等是最常用的几个基本概念^[45, 46],它们也是评价腐蚀类型^[47, 48]与腐蚀速率大小的依据。

① 电化学噪声标准偏差 (σ)

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=0}^{N-1} (x_i - \bar{x})^2} \quad (6)$$

② 噪声电阻 (R_n)

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I} \quad (7)$$

③ 点蚀指标 (PI)

$$PI = \frac{S_I}{I_{RMS}} \quad (8)$$

公式中 S_I 为电流噪声的标准偏差, I_{RMS} 为电流的均方根。一般认为, PI 取值接近 1.0 时, 表明点蚀的产生; 当 PI 值处于 0.1-1.0 之间时, 预示着局部腐蚀的发生。 PI 值接近于零则意味着电极表面出现均匀腐蚀或保持钝化状态^[34]。

对于腐蚀研究来说, 一般认为随着腐蚀速率的增加, 电流噪声的标准偏差 σ_I 随之增加, 而电位噪声的标准偏差 σ_E 随之减小。由同步测量得到的电流和电位噪声信号计算出的噪声电阻 R_n 反比于腐蚀电流密度 i_{corr} , 所以可以作为度量均匀腐蚀的腐蚀速率的指标之一。电化学噪声数据的时域分析方法可以从最原始的数据中归纳出电极过程的信息, 但是由于电化学噪声信号具有较强的随机性与非稳定性, 属于非线性信号, 仅仅采用传统的数据解析手段很难全面反应电化学噪声信号的本质特征。因此, 人们开始引入频域分析法。

2.3.3.2 频域分析 常见的时频转换技术有快速傅立叶变换 (Fast Fourier Transform, FFT)、最大熵值法 (Maximum Entropy Method, MEM)、小波变换 (Wavelets Transform, WT)^[42-44]。前两种方法在分析稳态信号方面有很大的优势, 但是对于非稳态信号的分析还是具有局限性。而小波变换是一种分析具有非稳定特征信号的有效工具, 它既保留了傅立叶变换的优点又能克服其不足, 可以用它来区分腐蚀类型, 研究腐蚀过程机制等。

对于电化学噪声信号 $f(t)$, 其连续小波变换定义为:

$$W\Psi_f(a, b) = 1/\sqrt{a} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \overline{\Psi\left(\frac{t-b}{a}\right)} dt \quad (9)$$

式中 $\Psi(t)$ 为母函数, a 为伸缩因子, b 为平移因子。

但是, 在计算机上实现其小波变换时, 连续小波也必须加以离散化处理, 即连续小波和连续小波变换的离散化。把连续小波变换中伸缩因子 a 和平移因子 b 的离散公式分别记作 $a = a_0^k$; $b = ka_0^k b_0$, 则其对应的离散小波变换为:

$$C_{m,n} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \Psi_{m,n}(t) dt \quad (10)$$

式中 $\Psi_{m,n}(t)$ 为离散小波函数。

引起电化学系统电位、电流波动的因素很多, 如试样表面发生的电化学反应、因反应产生的气泡逸出而导致电极反应面积变化、表面保护膜层的破裂等。混凝土浸泡在 3.5% NaCl 溶液中, 由于 Cl 破坏钢筋表面钝化膜而导致钢筋腐蚀时, 将引起其电位信号的突变。小波变换可用于信号突变点的检测, 主要是通过表征信号特征的小波系数模极大值的检测来完成。

电化学数据的频域分析还可以得到一些电极过程信息, 如腐蚀类型、腐蚀倾向等, 但是很难得到腐蚀速率的确切大小, 并且许多有用信息会在变换过程中消失。这也迫使研究者不得不将注意力转移到时频谱的分析上, 从最原始的数据中归纳出电极过程的信息。

目前, 应用电化学噪声技术可以检测到混凝土中钢筋腐蚀的各个阶段的特征: 亚稳态点蚀, 点蚀和缝隙腐蚀, 均匀腐蚀以及应力腐蚀^[49]。通过对腐蚀过程中电流波动及电位波动的研究, 判断混凝土中钢筋腐蚀的类型^[44, 50]和腐蚀速度。文献^[49]中由电流噪声数据分析得到了混凝土中钢筋腐蚀可以分为三个阶段: 点蚀的形成和再钝化的竞争期; 点蚀的发展期以及钝化膜的破坏和活化腐蚀期。在零电阻电流放大器 (Zero Resistance Amplify, ZRA) 模式下测得的电流和电位噪声, 应用统计分析方法^[51], 可以得到不同时间下的电位和电流噪声的标准偏差, 以此来反映不同阶段的腐蚀强度。也可以通过电位和电流噪声的标准偏差的比值, 即电化学噪声电阻 R_n ^[52] 来表示电化学过程的电阻。通过 R_n 可以获取腐蚀速率的定量信息, 也可以区分活化区和钝化区, 在特定的条件下, 它与线性极化电阻 R_p 相等^[39]。L. Mariaca 等人^[41]的研究表明 R_n 与 R_p 的变化是保持一致的, D. Nieves-Mendoza 等^[53]用 R_n 来代替 R_p 通过 Stern-Geary 公式计算腐蚀电流密度 i_{corr} , 此种方法在混凝土这种复杂的体系中是不适用的。文献^[54]中分析了浸泡在 3.5% NaCl 砂浆中 Q235 碳钢的电流和电位噪声图谱 (如图 6 所示), ECN 与 EPN 的波动频率都较大。从小图给出的瞬态峰可以看出, EPN 的瞬态峰的典型特征是瞬态下降、缓慢恢复。而在 ECN 中, 由于负号表示的是电流方向为名义上的辅助电极到工作电极, 它的增加是从正号转变为负号, 所以 ECN 的瞬态峰的特征也为瞬间增加、缓慢恢复, 这种电流和电位的瞬态峰的产生是由钢筋表面点蚀的形成所造成的。在土木工程中, Cl 存在的环境下空间跨度较大的配筋上产生稳定的点蚀的几率比较高, 稳态点蚀的扩散速率为均匀腐蚀的几倍甚至几十倍, 所以, 一旦产生稳定的点蚀, 其对钢筋的损伤是相当严重的。

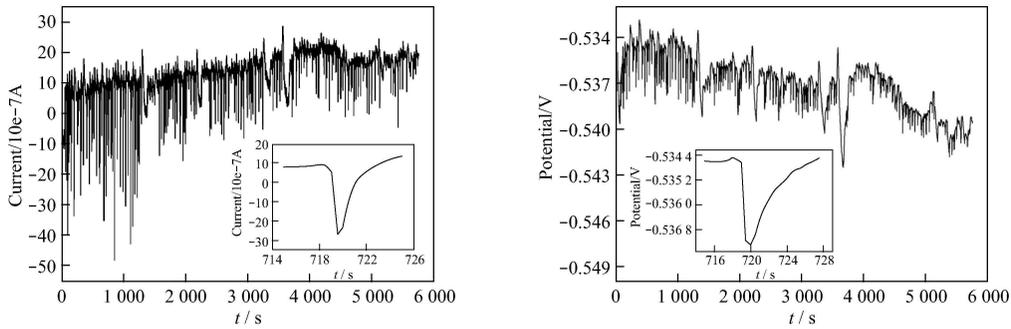


图6 Q235碳钢浸泡在3.5%NaCl砂浆中的电流和电位噪声
Fig.6 ECN and EPN of Q235 steel in 3.5% NaCl solution

3 结论

电化学检测技术在钢筋混凝土的腐蚀研究领域备受关注,但是目前多数方法仍只是在实验室中小规模地进行,难以用于现场跟踪测量。电化学噪声技术最有可能应用于钢筋混凝土的现场测量,并能够实现长期监测,特别需要注意的是高效稳定的参比电极的制作、腐蚀数据的自动处理和腐蚀状况评价软件的开发,这将是电化学噪声研究的重点。

参 考 文 献

[1] 陈澜涛, 张三平, 邹国军, 韩春鸣, 文伟.[J]. 材料保护, 2007, 40: 52~55.
 [2] 耿欧, 李果, 袁迎曙.[J]. 混凝土, 2005, 184: 20~23.
 [3] 吴建华, 赵永韬.[J]. 腐蚀与防护, 2003, 24: 421~431.
 [4] 赵永韬, 赵常就.[J]. 材料开发与应用, 2000, 15: 9~12.
 [5] A. Husain, S. Al-Bahar, S. A. Salam, O. Al-Shamali.[J]. Desalination, 2004, 165: 377~384.
 [6] A. M. Hassanein, G. K. Glass, N. R. Buenfeld.[J]. Cement and Concrete Composites, 2002, 24: 159~167.
 [7] A. M. Vaysburd, P. H. Emmons.[J]. Construction and Building Materials, 2000, 14: 189~197.
 [8] J. Xu, W. Yao.[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23: 2220~2226.
 [9] J. A. González, J. M. Miranda, S. Feliu.[J]. Corrosion Science, 2004, 46: 2467~2485.
 [10] J. A. González, J. M. Miranda, E. Otero, S. Feliu.[J]. Corrosion Science, 2007, 49: 436~448.
 [11] K. Videm.[C]. CORROSION 98, March 22-27, 1998 San Diego Ca.
 [12] J. A. González, A. Cobo, M. N. González, S. Feliu.[J]. Corrosion Science, 2001, 43: 611~625.
 [13] Z. T. Chang, B. Cherry, M. Marosszky.[J]. Corrosion Science, 2008, 50: 357~364.
 [14] Z. T. Chang, B. Cherry, M. Marosszky.[J]. Corrosion Science, 2008, 50: 3078~3086.
 [15] S. Feliu, J. A. González, M. C. Andrade, V. Feliu.[J].

Corrosion Science, 1989, 29: 105~113.
 [16] M. Stern, A. L. Geary.[J]. Journal of Electrochemical Society, 1957, 104: 56~63.
 [17] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
 [18] B. Elsener.[J]. Corrosion Science, 2005, 47: 3019~3033.
 [19] C. Andrade, C. Alonso, J. Gulikers, R. Polder, R. Cigna, O. Vennesland, M. Salta, A. Raharainivo, B. Elsener.[J]. Materials and Structures, 2004, 37: 623~643.
 [20] M. F. Montemor, A. M. P. Simões, M. G. S. Ferreira.[J]. Cement and Concrete Composites, 2003, 25: 491~502.
 [21] G. L. Song.[J]. Cement & Concrete Composites, 2000, 22: 407~415.
 [22] H. Wojtas.[J]. Corrosion Science, 2004, 46: 1621~1632.
 [23] D. D. Macdonald.[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 1376~1388.
 [24] 胡融刚, 杜荣归, 林昌健.[J]. 电化学, 2003, 9: 189~195.
 [25] 刘晓敏, 史志明, 许刚, 宋光铃, 林海潮, 曹楚南.[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11: 161~164.
 [26] D. G. John, P. C. Searson, J. L. Dawson.[J]. British Corrosion Journal, 1981, 16: 102~106.
 [27] N. Asrar, A. U. Malik, S. Ahmad, F. S. Mujahid.[J]. Construction and Building Materials, 1999, 13: 213~219.
 [28] M. A. Pech-Canul, P. Castro.[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32: 491~498.
 [29] S. Feliu, J. C. Galván, S. Feliu Jr, J. M. Bastidas, J. Simancas, M. Morcillo, E. M. Almeida.[J]. Corrosion Science, 1993, 35: 1351~1358.
 [30] G. L. Song.[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30: 1723~1730.
 [31] V. Feliu, J. A. González, C. Andrade, S. Feliu.[J]. Corrosion Science, 1998, 40(1998) 995~1006.
 [32] M. Keddari, H. Takenouti, X. R. Nova, C. Andrade, C. Alonso [C]. Symposium on Electrochemical Methods of Corrosion Research, University of Trento, Italy, August, 1997.
 [33] C. Y. Rha, W. S. Kim, J. W. Kim, H. H. Park.[J]. Applied Surface Science, 2001, 169~170: 587~592.
 [34] 张鉴清, 张昭, 王建明, 曹楚南.[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 5: 310~320.
 [35] R. A. Cottis.[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2006, 42: 497~505.

(下转第 800 页)

- 2003, 23; 251~283.
- [2] Stark, Philip. PCM-impregnated polymer microcomposites for thermal energy storage [J]. SAE (Society of Automotive Engineers) Transactions, 1990, 99; 571~588.
- [3] 肖敏, 龚克成. 良导热、形状保持相变蓄热材料的制备及性能 [J]. 太阳能学报, 2001, 22(4); 427~430.
- [4] I. Kupa, G. Miková, A. S. Luyt. Polypropylene as a potential matrix for the creation of shape stabilized phase change materials [J]. European Polymer Journal, 2007, 43; 895~907.
- [5] 李军, 朱冬生, 张立志, 等. 纳米技术在蓄热材料中的应用 [J]. 材料导报, 2003, 17; 135~137.
- [6] 方晓明, 张正国. 硬酯酸/膨润土复合相变储热材料研究 [J]. 非金属材料, 2005, 28(4); 23~24.
- [7] S. M. Hasnain. Review on sustainable thermal energy storage technologies. Part I: Heat storage materials and techniques [J]. Energy Conversion & Management, 1998, 39; 1127~1138.
- [8] 张正国, 王学泽, 方晓明, 石蜡/膨胀石墨复合相变材料的结构与热性能 [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2006, 34(3); 1~5.
- [9] Zhang Zhengguo, Fang Xiaoming. Study on Paraffin/expanded graphite composite phase change thermal energy storage material [J]. Energy Conversion and Management, 2006, (47); 303~310.
- [10] Karaipekli A, Sari A, Kaygusuz K, et al. Thermal conductivity improvement of stearic acid using expanded graphite and carbon fiber for energy storage applications [J]. Renewable Energy, 2007, 32; 2201~2211.
- [11] Hwang Y J, Ahn Y C, Shin H S, et al. Investigation on characteristics of thermal conductivity enhancement of nanofluids [J]. Current Applied Physics, 2006, 6; 1068~1071.
- [12] Cao Y, Faghri A. A study of thermal energy storage systems with conjugate turbulent forced convection [J]. Journal of Heat Transfer, 1992, (114); 101~1027.
- [13] Shansunder N, Sparrow E M. Analysis of multi-dimensional conduction phase change via the enthalpy model [J]. AMSEJ Of Heat Transfer, 1975, (97); 333~340.
- [14] 管春华, 朱华. 储冰球相变传热数值计算及分析 [J]. 浙江大学学报, 1993, 33 (1); 85~89.
- [15] 李海梅, 顾元宪. 平面相变热传导问题等效热容法的有限元解 [J]. 大连理工大学学报, 2000, 40(1); 45~49.
- [16] Kamal A. R. Ismail and M abruk M. Abugberah. Performance of a thermal Storage system of the vertical tube type [J]. Energy Conversion & Management, 2000, (41); 1165~1190.
- [17] Cao Y, Faghri A. Performance Characteristics of a Thermal Energy Storage Module: a Transient PCM/Forced Convection Conjugate Analysis. Int [J]. Heat Mass Transfer. Pergamon Press Plc., 1991, 34(1); 93~101.
- [18] Steinmann W D, Tamme R. Latent Heat Storage for Solar Steam Systems [J]. Journal of Solar Energy Engineering, 2008, 130; 01100421~01100425.
- [19] Athienitis A. K., Liu C., et al. Investigation of the Thermal performance of a passive solar test-room with wall latent heat storage [J]. Building and Environment, 1997, 32(5); 405~410.
- [20] 张东, 吴科如. 相变储能复合材料的研究和应用 [J]. 节能与环保, 2004, (1); 17~19.

(上接第 796 页)

- [36] W. P. Iverson. [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1968, 115; 617~618.
- [37] V. A. Tyagai. [J]. Electrochimica Acta, 1971, 16(10); 1647~1654.
- [38] R. A. Cottis. [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52; 7585~7589.
- [39] B. Zhao, J. H. Li, R. G. Hu, R. G. Du, C. J. Lin. [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52; 3976~3984.
- [40] M. Tullmin, C. M. Hansson. [C]. Proceedings of the Corrosion, 1998, San Diego, CA, NACE, Houston, TX, 1998, paper 372. 107.
- [41] L Mariaca, A. Bautista, P. Rodriguez. [J]. J. A. Gonzalez, Materials and Structures, 1997, 30; 613~617.
- [42] F. Mansfeld, Z. Sun, C. H. Hsu, A. Nagiub. [J]. Corrosion Science, 2001, 43; 341~352.
- [43] F. Mansfeld, Z. Sun, C. H. Hsu. [J]. Electrochimica Acta, 2001, 46; 3651~3664.
- [44] H. A. A. Al-Mazedi, R. A. Cottis. [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49; 2787~2793.
- [45] R. A. Cottis, M. A. A. Al-Awadhi, H. Al-Mazedi, S. Turgoose. [J]. Electrochimica Acta, 2001, 46; 3665~3674.
- [46] A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos. [J]. Electrochimica Acta, 1999, 44; 4805~4816.
- [47] A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos. [J]. Electrochemistry Communications, 1999, 1; 266~270.
- [48] F. H. Cao, Z. Zhang, J. X. Su, Y. Y. Shi, J. Q. Zhang. [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51; 1359~1364.
- [49] A. Legat, M. Leban, Z. Bajt. [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49; 2741~2751.
- [50] J. M. Sanchez-Amaya, R. A. Cottis, F. J. Botana. [J]. Corrosion Science, 2005, 47; 3280~3299.
- [51] A. M. Lafont, W. Zhang, S. Jin, R. Tremblay, D. Dubé, E. Ghali. [J]. Electrochimica Acta, 2005, 51; 489~501.
- [52] Y. Puget, K. Trethewey, R. J. K. Wood. [J]. Wear, 1999, 233~235; 552~567.
- [53] D. Nieves-Mendoza, F. Almeraya-Calderon, J. Uruchurtu-Chavarin, et al. [J]. Corrosion, 2008, 64; 920~928.
- [54] G. F. Qiao, J. P. Ou. [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52; 8008~8019.