

金屬與混凝土建築材料耐久耐候 試驗規範與方法手冊之建立

內政部建築研究所委託研究報告

中華民國九十四年十二月

金屬與混凝土建築材料耐久耐候試驗規範與方法手冊之建立
內政部建築研究所
九十四年度

094301070000G3009

金屬與混凝土建築材料耐久耐候 試驗規範與方法手冊之建立

受委託者：國立台灣海洋大學

研究主持人：丁育群

共同主持人：楊仲家

協同主持人：卓世偉

研 究 員：郭建源

研究助理：江慶堂、林賜福

內政部建築研究所委託研究報告

中華民國九十四年十二月

目次

表次	III
圖次	V
摘要	IX
第一章 緒論	1
1-1 研究背景	1
1-2 研究目的	2
第二章 金屬腐蝕與混凝土劣化	5
2-1 金屬大氣腐蝕機制	5
2-2 混凝土劣化原因	9
第三章 金屬與混凝土建材耐久性相關規範	11
3-1 金屬耐久性相關規範	11
3-1-1 金屬建材劣化規範	13
3-1-2 金屬腐蝕試驗相關配合分析試驗	37
3-2 混凝土耐久性規範	41
3-2-1 混凝土建材抗離子入侵評估相關規範	43
3-2-2 混凝土劣化相關規範	49
3-2-3 鋼筋混凝土鋼筋腐蝕速率評估	54
第四章 金屬與混凝土耐久性試驗	57
4-1 實驗計畫概述	57
4-2 鹽霧試驗	59
4-2-1 冷軋與鍍鋅鋼板中性鹽霧試驗實驗設計	60
4-2-2 試驗步驟	61
4-2-3 鹽霧劣化試驗結果	64
4-3 混凝土耐久性試驗結果	68
4-3-1 混凝土耐久性試驗設計	69
4-3-2 氯離子試驗結果	70
4-4 MIP 試驗結果	78
4-4-1 儀器簡介	79
4-4-2 以 MIP 量測水泥質材料孔隙分佈試驗方法之建立	80
4-4-3 水泥砂漿孔隙量測結果	93

第五章 實驗手冊.....	101
5-1 鹽霧複合耐候試驗機.....	101
5-2 壓汞孔隙量測儀實驗手冊.....	114
5-3 離子層析儀實驗手冊.....	126
第六章 結論與建議.....	141
參考書目.....	143

表次

表 1-1	研究計畫分項工作.....	4
表 3-1	金屬劣化試驗規範之彙總表.....	12
表 3-2	金屬劣化前後銹蝕評估試驗之彙總表.....	13
表 3-3	ISO 8565 規範規定須記錄之環境因子性質項目與頻率 [11]	16
表 3-4	大氣腐蝕性分類與相當金屬標準試片第一年腐蝕速率 [12]	19
表 3-5	ISO 9226 規範規定金屬標準試片純度 [13].....	20
表 3-6	三種鹽霧劣化試驗之差異性.....	25
表 3-7	混凝土耐久性相關規範彙整表.....	42
表 3-8	氯離子穿透性與 RCPT 總電荷量關係 [19].....	48
表 4-1	噴霧液取樣試驗結果.....	66
表 4-2	SPEC 級冷軋鋼板 96 小時劣化試驗結果.....	66
表 4-3	SPEC 級冷軋鋼板 672 小時劣化試驗結果.....	67
表 4-4	鍍鋅鋼板 672 小時劣化試驗結果.....	68
表 4-5	本計畫混凝土耐久性研究配比設計表 (kg/m ³).....	69
表 4-6	各配比 RCPT 試驗之 6 小時總電量.....	73
表 4-7	各配比貯鹽試驗之各深度氯離子濃度試驗值.....	74
表 4-8	壓碎取樣與模製試體 MIP 試驗的再現性分析.....	89
表 5-1	SUGA CTP96 功能可執行範圍.....	104
表 5-2	AutoPore IV 9520 壓汞式孔隙儀.....	115

圖次

圖 3-1	自然環境曝曬劣化試驗過程流程圖相關規範 [11].....	14
圖 3-2	量測空氣中含鹽量的濕式蠟燭示意圖 [12].....	18
圖 3-3	Mebon Prohesion 劣化試驗法	27
圖 3-4	MASTMAASIS 劣化試驗示意圖 (ASTM G85-02:A2)	28
圖 3-5	SWAAT 劣化試驗示意圖 (ASTM G85-02:A3)	29
圖 3-6	二氧化硫與鹽霧的複合劣化試驗示意圖 (ASTM G85-02:A4)	30
圖 3-7	稀釋電解液的循環噴霧劣化試驗 (ASTM G85-02:A5)	31
圖 3-8	SAE J2334 腐蝕循環劣化試驗示意圖.....	32
圖 3-9	GM 9540P 加速腐蝕劣化試驗示意圖	33
圖 3-10	鹽池試驗示意圖	44
圖 3-11	RCPT 試驗示意圖	48
圖 3-12	半電池電位量測裝置.....	55
圖 4-1	金屬建材耐久耐候試驗方法手冊建立流程圖.....	58
圖 4-2	混凝土建材耐久耐候試驗方法手冊建立流程圖.....	59
圖 4-3	鹽水補給桶與空氣飽和桶.....	62
圖 4-4	噴霧壓力旋鈕調整.....	63
圖 4-5	腐蝕生成物清除方式 (A: 浸在酸洗劑; B: 震盪方式) .	64
圖 4-6	冷軋鋼板經 96 小時劣化後的腐蝕情形.....	65
圖 4-7	672 小時劣化後腐蝕情形 (A: 冷軋鋼板; B: 鍍鋅鋼板)	65
圖 4-8	不同添加礦物摻料配比電流與時間關係圖 (W/B=0.35) ..	70
圖 4-9	不同添加礦物摻料配比電流與時間關係圖 (W/B=0.45) ..	71
圖 4-10	不同添加礦物摻料配比電流與時間關係圖 (W/B=0.55) ..	71
圖 4-11	不同添加礦物摻料配比電流與時間關係圖 (W/B=0.65) ..	72
圖 4-12	不同配比深度與氯離子濃度關係圖 (未添加礦物摻料) ...	75
圖 4-13	不同配比深度與氯離子濃度關係圖 (添加飛灰配比)	75

圖 4-14	不同配比深度與氯離子濃度關係圖 (添加爐石配比)	76
圖 4-15	不同配比深度與氯離子濃度關係圖 (添加爐灰配比)	76
圖 4-16	控制系統之儀器狀態畫面	81
圖 4-17	樣品管於分析完畢後以刷子與中性清潔劑刷淨	83
圖 4-18	MIP 樣品管與相關配件	83
圖 4-19	壓碎後取樣試體累積之水銀貫入量與孔徑關係圖	85
圖 4-20	壓碎後取樣試體水銀貫入量與孔徑關係圖	85
圖 4-21	累積貫入量關係曲線斜率與孔徑關係圖 (壓碎後取樣試體)	86
圖 4-22	模製試體水銀累積貫入量與孔徑關係圖	87
圖 4-23	模製試體水銀貫入量與孔徑關係圖	87
圖 4-24	累積貫入量關係曲線斜率與孔徑關係圖 (模製試體)	88
圖 4-25	兩組配比水泥砂漿之 MIP 試驗結果 (累積水銀貫入量)	89
圖 4-26	低壓埠固定旋鈕未鎖緊導致累積水銀貫入量關係曲線異常	90
圖 4-27	高壓埠內部情形 (凸點為香蕉插)	91
圖 4-28	香蕉插腐蝕導致累積水銀貫入量關係曲線異常	91
圖 4-29	樣品管選擇錯誤導致累積水銀貫入量關係曲線異常	92
圖 4-30	累積貫入孔隙體積與孔徑關係圖 (未添加礦物摻料配比, 28 天材齡)	93
圖 4-31	累積貫入孔隙體積與孔徑關係圖 (添加爐石配比, 28 天材齡)	94
圖 4-32	累積貫入孔隙體積與孔徑關係圖 (添加飛灰配比, 28 天材齡)	94
圖 4-33	累積貫入孔隙體積與孔徑關係圖 (添加爐灰配比, 28 天材齡)	95
圖 4-34	總水銀貫入量與水膠比間的關係圖 (28 天材齡)	96
圖 4-35	所有配比在各孔徑範圍的貫入孔隙體積量	96
圖 4-36	毛隙孔隙體積量 (10 nm 至 10000 nm) 與水膠比關係圖 (28 天材齡)	97
圖 4-37	累積貫入孔隙體積與孔徑關係圖 (未添加礦物摻料配比, 91	

天材齡)	98
圖 4-38 累積貫入孔隙體積與孔徑關係圖(添加爐石配比,91 天材齡)	98
圖 4-39 累積貫入孔隙體積與孔徑關係圖(添加飛灰配比,91 天材齡)	99
圖 4-40 累積貫入孔隙體積與孔徑關係圖(添加爐灰配比,91 天材齡)	99
圖 4-41 總水銀貫入量與水膠比間的關係圖 (91 天材齡)	100
圖 5-1 SUGA CTP96 鹽霧複合耐候試驗機正面照片	102
圖 5-2 SUGA CTP96 鹽霧複合耐候試驗機左側照片	103
圖 5-3 SUGA CTP96 鹽霧複合耐候試驗機右側照片	103
圖 5-4 SUGA CTP96 鹽霧複合耐候試驗機後側照片	105
圖 5-5 SUGA CTP96 鹽霧產生裝置.....	106
圖 5-6 浸漬溶液儲存槽排水閥門與標示牌.....	107
圖 5-7 觸控式螢幕開關與設備主開關.....	110
圖 5-8 控制系統浸漬試驗詢問視窗.....	110
圖 5-9 控制系統主畫面視窗.....	111
圖 5-10 控制系統設備設定畫面選單視窗.....	111
圖 5-11 控制系統設備設定試驗條件選單視窗.....	112
圖 5-12 控制系統設備設定試驗方法選單視窗.....	112
圖 5-13 MIP 試體與秤重情形.....	116
圖 5-14 塗抹真空油脂於樣品試管球部.....	118
圖 5-15 密封樣品試管.....	119
圖 5-16 塗抹真空油脂於樣品試管管部.....	120
圖 5-17 樣品管進入低壓埠.....	120
圖 5-18 離子層析儀架構與分析流程.....	127
圖 5-19 Metrohm MIC3 離子層析儀.....	128
圖 5-20 稀釋標準液配製情形.....	132
圖 5-21 MIC 3 與自動採樣器的搖動幫浦開關.....	133
圖 5-22 軟體開啟系統背景值量測.....	133
圖 5-23 軟體自動開啟系統背景值的電導度量測歷程圖.....	134
圖 5-24 由電導度量測歷程圖進入檢量線預定項目設定頁.....	135

圖 5-25	由檢量線預定項目設定頁進入濃度設定頁.....	135
圖 5-26	檢量線濃度設定頁.....	136
圖 5-27	樣本佇列開啟後所進入的對話視窗.....	136
圖 5-28	由樣本佇列對話視窗進入的設定視窗.....	137
圖 5-29	檢量線資料畫面.....	139

摘 要

關鍵詞： 耐久性、氯離子、標準試驗方法、建築材料

建研所於材料試驗群成立耐久耐候實驗室，初期已購置鹽霧複合耐候試驗機、壓汞孔隙儀、與離子層析儀，並已完成儀器訓練工作，目前暫置於台南風雨實驗室中，且已有多次操作經驗。鹽霧複合耐後試驗機可針對建築材料進行加速劣化之工作，壓汞孔隙儀與離子層析儀則可針對建材劣化前後物性（孔隙）與化性（成分）上的改變進行分析。若搭配建研所所新置之掃描式電子顯微鏡之微結構觀察，初步可著手進行各項建築材料耐久耐候之試驗研究或試驗規範研擬之工作。如易受環境影響而產生耐久耐候疑慮的金屬與混凝土建材等。且國內亦較缺乏此類之規範。因此可著手蒐集各國金屬與混凝土建築材料耐久耐候試驗規範與相關文獻，並藉由所內新置之設備可初步進行各類金屬與混凝土建材與氯離子入侵相關耐久耐候試驗方法。另一方面由於這些設備亦為目前國內較新之儀器，所以研究人員持續操作與管理為非常重要的工作，因此本研究亦擬建立各儀器標準操作方法與流程，以供人員研究或進行對外營運時有參考之依據。

金屬與混凝土建築材料耐久耐候試驗規範與方法手冊之建立

Abstract

Keyword : durability, chloride ion, standard test method, construction material

Architecture and Building Research Institute (ABRI) plan to build up a laboratory of durability and weather resistance in materials testing group. At the beginning, there is the combined cyclic salt spray test instrument, mercury intrusion porosimetry, and ion chromatography located at the wind and rain test building in Tainan. The combined cyclic salt spray test instrument could speed up failure velocity of the architectural materials. Mercury intrusion porosimetry and ion chromatography can analysis the physical (void) and chemical (component, or composition) properties variation before or after the failure of construction materials.

In this investigation, planning and design the handbook of durability tests of concrete and metal materials was created. The research includes two parts. The first will collect the standers and references from abroad, and utilize the experiment results to built a standard testing method for concrete durability. The second, the database on durability of construction materials of metals will be summarized from the technique reports, the papers and the durability specifications.

第一章 緒論

1-1 研究背景

近年來永續建築設計概念的推廣，使得建築師對於建築材料選擇的思維，漸由強度、美觀、與成本的主要考量中，加入了耐久性的元素，且其重要性有日亦增加的趨勢；結構體除在使用上超過力學極限或地震等外力因素外，可足以導致整體毀損的因素在於構成結構系統中主要構建材料建材耐久性不足，致使外在環境中有害因子藉由物理與化學機制進行侵蝕。而結構性建材並無法不像裝修建材一樣，可以使用一段時間後完全可更替換，因此當考量結構物整體服務年限時，除考量結構系統整體力學之可否承受使用靜載重或各種活載重能力外，其構築建材本身的耐久性亦為考量的重要因子。

建築物除木構造建築物外，無論所採取大部分結構系統的形式為何，以混凝土與金屬建材永遠佔大部份的結構體使用建材的大部份。一般而言，金屬建材對外在環境中的離子如水氣、氯、硫化物、鹵化物等具有一定的活性，可以立刻容易產生腐蝕的氧化與還原反應。而混凝土在設計概念中，除了承受各種荷重外，亦提供鹼性環境與一定厚度作為金屬建材（如鋼）的保護層，延長鋼材直接與外在環境中的離子直接接觸的時間。然而混凝土本身內部具有許多連通的孔隙結構（如毛細孔隙或界面過渡區等），因此混凝土的保護層的作用無法讓有害離子完全隔離於混凝土結構外，只是增加降低有害離子的傳輸路徑能力，以延長有害離子與鋼材接觸的時間。

由於我國屬於海島型地理與氣候環境，因此結構體所面對的氣候環境是屬於高溫潮濕的環境，加上國內高度經濟發展，都市或工業所造成的空氣污染亦較部分歐美國家嚴重，所以各種建築所面對的耐久性問題較部分亦遠大於歐美等國家嚴重。然而國內過去耐久性的考量與相關規範上大多僅考量在於可隨時替換的裝修建材上，如門窗、填縫、塗料、或防水建材上。且大多參考於歐美各國之標準訂定，與本土氣候環境能有些一段差距離。有鑑於此，內政部建築研究所為落實建材耐久性規範與檢測本土化，積極成立國家級耐久耐候實驗

室，目前已在台南風雨實驗室，初步先設置鹽霧劣化複合耐候試驗機、壓汞孔隙量測儀、與離子層析儀、與掃描式電子顯微鏡等設備。因此可初步進行部份混凝土與金屬建材耐久性相關試驗評估工作及研擬上述儀器之試驗手冊規範研擬之工作，如易受環境影響而產生耐久耐候疑慮的金屬與混凝土建材等。且因國內亦較缺乏此類之規範。因此可著手蒐集各國金屬與混凝土建築材料耐久耐候試驗規範與相關文獻，並藉由配合所內新置之設備，可初步進行各類金屬與及混凝土建材與氯離子入侵之相關耐久耐候試驗方法。因此本研究中亦將擬建立鹽霧劣化複合耐候試驗機、壓汞孔隙量測儀、與離子層析儀各儀器之標準操作方法與流程，以供人員研究或進行對外營運時有參考之依據。

1-2 研究目的

建研所擬於材料試驗群成立中耐久耐候實驗室，初期已購置之鹽霧複合耐候試驗機、壓汞孔隙儀、與離子層析儀，並已完成儀器訓練工作，目前暫置於台南風雨實驗室中，且已有具多次操作之經驗。鹽霧複合耐後試驗機可針對建築材料進行加速劣化之工作，壓汞孔隙儀與離子層析儀則可針對建材劣化前後物性（孔隙）與化性（成分）上的改變進行分析。若搭配建研所所新置之掃描式電子顯微鏡之微結構觀察，初步可著手進行各項建築材料耐久耐候之試驗研究或試驗規範研擬之工作。由於這些儀器僅是試驗研究過程中所使用的主要工具之一，因此無論對外營運或對內的研究仍須完全瞭解各試驗進行的程序與規範的要求，以及這些設備在試驗中所扮演的角色，因此須進行相關試驗規範蒐集與各設備的試驗手冊的建立。

材料試驗群中耐久耐候實驗室，初期已購置之鹽霧複合耐候試驗機、壓汞孔隙儀、與離子層析儀，已完成儀器訓練工作，且已具多次操作之經驗。但由於目前耐久耐候實驗室仍屬草創階段，部分設備仍待後續購置。因此本計畫在考量現有設備下，初步將研究分成三部份進行，分別為（1）試驗方法手冊建立、（2）試驗規範蒐集兩方面、（3）人員試驗訓練。試驗方法手冊方面主要

建立現有設備能夠進行與建材耐久性相關的試驗手冊。試驗規範蒐集方面則整理國內外相關建材耐久性之研究與規範，以供後續擴充設備後以進一步執行相關試驗研究工作。

在研究過程方面，金屬建材常用的為鋼或鋁的加工製品，而鋼或鋁的防蝕研究目前在國內與國外的研究均相當豐碩，但大多僅在原料本身的研究，對於金屬建材而言，若運用於鋼筋或鋼骨混凝土，則耐久性的關鍵在於混凝土抗外在離子侵蝕的特性。若以其他裝修用的金屬建材而言，則大部份目前相關的研究均在於防風抗雨的能力，對抵抗外在離子侵蝕的特性，如危害嚴重的氯離子則較無太多的研究，且因為目前耐久耐候實驗室仍屬於草創階段，可進行金屬建材的鹽霧劣化與重量損失的試驗分析研究，混凝土建材則可進行抗離子傳輸性質評估試驗。因此本計畫在考量現有設備下，初步將研究分成三部份進行，分別為（1）試驗方法手冊建立、（2）試驗規範蒐集兩方面、（3）進行試驗驗證與人員訓練。試驗方法手冊方面主要統合建立現有設備能夠進行建立與建材耐久性相關混凝土評估氯離子穿透特性的試驗方法手冊。而試驗規範蒐集方面則整理國內外相關建材耐久性之研究與規範，以供後續建研所設備擴充設備後可以進一步執行相關試驗研究工作。在人員試驗訓練方面，主要依據前述所建立的試驗手冊，對建研所參與研究人員進行訓練。訓練過程則以試體配合儀器實際操作進行。除讓所有人員熟悉儀器操作，亦考慮實驗室建置目的並不完全在於對外的委託試驗，仍需考量所內人員可自行利用儀器進行相關建材研發工作，故此部份重點主要在於讓所內人員可對試驗結果進行整理與分析工作。相關研究目的與內容如下：

1. 各國金屬與混凝土建築材料耐久耐候研究文獻蒐集。
2. 相關試驗規範資料庫的建置與整理。
3. 建立鹽霧劣化複合耐候試驗機、壓汞孔隙量測儀、與離子層析儀之試驗方法手冊。本土化之混凝土劣化耐久耐候標準試驗方法建立與驗證。
4. 藉由試驗實際進行，使研究人員充分熟悉儀器操作與原理。
5. 依各種試驗規範所規定的程序進行，藉由實際試驗所獲得之資料建立對實驗

數據整理與分析的能力。

本研究主要工作分三大部分；(1)蒐集相關試驗規範，(2)建立試驗手冊，(3)進行試驗驗證與人員訓練。除整理國內外相關研究與國外試驗規範外，並考量耐久耐候實驗室現有三大主要設備（鹽霧複合耐候試驗機、壓汞孔隙儀、與離子層析儀）之配合性，建立此主要設備之試驗手冊。並以試驗方式進行與現有設備相關之規範驗證。計畫之各分項工作如表 1-1，並列出於本報告之位置。

表 1-1 研究計畫分項工作

項目	細項	本報告之章節
規範整理	金屬建材	3-1-1 3-1-2
	混凝土材料	3-2-1
試驗工作	金屬鹽霧試驗	4-2
	RCPT	4-3
	Ponding	4-3
	混凝土孔隙	4-4
試驗手冊	鹽霧耐候試驗機	5-1
	壓汞孔隙儀	5-2
	離子層析儀	5-3

第二章 金屬腐蝕與混凝土劣化

對金屬與混凝土這兩種常用的結構建材而言，金屬建材主要面對的耐久性問題在於氧化與還原反應所產生的腐蝕問題。所以金屬建材相關耐久性規範與試驗方法，均與量測金屬在各種環境下的腐蝕速率與劣化後的改變有關。

鋼筋混凝土結構中，混凝土對鋼筋提供保護的環境。但混凝土屬非均質的複合材料，其本身具有許多連通的小毛細孔隙或組成材料間的界面孔隙。因此當外部的水氣藉由毛細現象進入混凝土內時，會使得內部孔隙的濕度增加，而外部環境中會造成金屬腐蝕的有害離子，也會藉由孔隙通路擴散至金屬表面。所以混凝土無法完全隔離有害離子於混凝土外。對混凝土材料而言，其主要的耐久性問題在於其內部連通孔隙的孔徑與長度對有害離子傳輸能力的影響。所以混凝土耐久性規範或試驗大部分以混凝土內部孔隙率或抗有害離子傳輸的能力為評估指標。因此本章將就金屬與混凝土建材主要面對的耐久性問題與相關研究進行整理。

2-1 金屬大氣腐蝕機制

金屬材料耐久性課題主要是由於暴露環境所造成的腐蝕。腐蝕的定義是金屬表面與其所接觸介質（液體或是氣體）發生氧化還原反應，而氧化反應使得表面金屬解離失去電子的過程便是腐蝕。由於大部分的金屬建材均暴露在大氣環境中，因此當金屬表面因為雨、雪、露水、或濕氣導致表面附著水膜時，腐蝕電化學的行為便開始逐漸產生。此時表面的水膜便是電解液，若大氣中部份對金屬有高度活性的離子存在水膜中，將成為電化學反應中的陰極，金屬則成為氧化反應的陽極，此即標準的電解電池。陰極的還原反應使得水中離子與電子結合；陽極的氧化反應會使金屬表面產生金屬的離子化並放出電子，其反應式如下所述 [1]。

陽極反應：



陰極反應：



此金屬離子化的過程為腐蝕現象。即便是水膜中沒有任何離子存在，大氣中氧的去極化作用會扮演還原的陰極過程。例如鐵銹的形成過程，其化學反應如下 [1,2,3]：

陽極氧化反應：



陰極還原反應：



由於鐵表面游離的二價鐵離子進一步與氫氧根離子形成 $Fe(OH)_2$ ，其反應式如下 [1,2,3]：



此為鐵銹最內層的組成。而二價鐵離子亦會與氧和水形成三價鐵，化學反應式如下：



三價鐵會進一步與氫氧根離子形成 $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ，此即鐵銹最外層的成分。其反應式如下：



一般常用的金屬建材原料為鋼筋、不銹鋼、鋁合金等，由於金屬跟很多大氣中的離子具有很大的活性，容易產生氧化與還原反應，因此所面對的耐久性問題主要為金屬建材所處的各種大氣環境下腐蝕情形。影響腐蝕速率快慢的因素則可分為大氣中離子種類、濃度、溫濕度、應力、與金屬表面水膜厚度等影響。

離子種類方面，會隨著建築物所處的地理環境而有所不同。一般而言大氣中除了氧之外，氯離子與硫酸根離子均是加速金屬腐蝕的主要因素。原因在於氯離子的離子半徑較小，很容易穿透金屬外層的鈍態保護膜，且氯離子的水合能小，容易吸附於金屬表面，阻止金屬與氧化劑間的作用，所以氯離子很容易造成金屬離子化，造成腐蝕速率加速 [3]。因此當建築物若處於海域環境中，金屬的腐蝕速率極高。相關研究指出建築物在海岸距離 25 公尺處的腐蝕速率是 250 公尺距離的 12 倍 [2]。硫酸根離子因為其在水中的溶解度比氧大（是水的 1300 倍），且非常容易吸收電子而被還原，所以當建築物處在空氣污染環境的區域，如大量燃煤的工業區、石化工業區、或埋在土壤內部，會加速金屬的腐蝕 [2,3]。

濃度方面，電解液的 pH 值直接影響氫氧根離子的陰極過程。以金屬建材使用較多的碳鋼為例，根據相關研究 [1]，當 pH 大於 10 以上時，因未擴散至表面的氧氣速率比金屬腐蝕速率大，促使金屬表面會形成三價的氧化鐵鈍化層，使得腐蝕速率迅速下降，當 pH 介於 4~10 時，氧的擴散成為陰極反應的控制步驟。但當 pH 小於 4 以下時，除了氧的擴散外，陰極的還原反應還包含了氫的還原，所以腐蝕速率更為增加。但對另一種常見的金屬建材-鋁金屬而言則有很大

差異性。鋁金屬在 pH 為 3~10 的電解液中，幾乎不會產生腐蝕，但當 pH 低於 3 和大於 10 以上時，因為氧化物會溶於強酸與強鹼中導致失去鈍態保護膜，因此腐蝕速率迅速增加 [1,2]。對氯離子濃度而言，當氯離子擴散至鋼筋鈍態保護膜表面，且氯離子濃度與氫氧根濃度 ($[Cl^-]/[OH^-]$) 大於一定值時，便會開始破壞鈍態保護膜以及阻止其再形成。對硫酸根離子而言，由於在水中溶解度比氧大 1300 倍。而空氣中氧的含量約為 20%，因此當空氣中的硫酸根離子含量大於 0.0154% 時，其腐蝕的效果便一定會大於氧對金屬的還原反應。而若以碳鋼和鋁來比較，相關研究亦指出當碳鋼遇到硫酸根離子時，其腐蝕速率會大於鋁類建材 [3]。

溫濕度方面，金屬表面電解液溫度的升高，會造成電極反應加強，離子的擴散交換機制更為增加，因此腐蝕速率會加快，但溫度超過 80°C 以後，由於電解液中氧的濃度與水膜面積的降低，其腐蝕速率或會下降。若考量濕度時，當空氣溫度在 5~50°C 範圍劇烈變化時，當相對濕度達到 65% 以上時，金屬的表面便很容易產生水膜的凝露現象。因此在晝夜溫差較大的季節或地區（如鄉村或山區），當其溫差大於 6°C 以上，且相對濕度在 70% 以上時，也會容易導致金屬的大氣腐蝕。

應力方面，當金屬建材暴露在腐蝕環境亦承受拉力同時，金屬會沿著晶界或應力方向產生裂痕擴大至破壞，此即應力腐蝕破裂（stress corrosion cracking, SCC）。應力腐蝕破裂所承受的拉力雖然仍在線性極限範圍內，但應為腐蝕因素導致有效面積縮小，雖然外部拉力未增加，但內部應力隨之增大，導致金屬構件突然破裂。而單純的應力破壞，則是外部拉力增加超過線性極限範圍導致破壞，因此會有一段明顯的塑性變形。而應力腐蝕破裂的發生必須在特定的環境中才會產生，如碳鋼必須在強酸、強鹼、或海水中才會產生。鋁合金則在氯化鈉溶液與大氣環境中誘發。不銹鋼則在氯化鈉與硫化氫溶液中發生。由此可以發現常用的金屬建材在海水中均會誘發應力腐蝕破裂 [5]。

金屬表面水膜厚度方面，由於水膜越薄代表氧的還原作用更容易進行，且若含有氯或硫酸根離子時，因為水膜越薄，代表其濃度越高，其腐蝕速率亦會

增加。相關研究指出含有 0.5 N 氯化鈉濃度水膜在厚度 200 μm 時，碳鋼的腐蝕速率是在同樣氯化鈉濃度電解液的 3 倍。也有研究指出氧在 0.1N 氯化鈉濃度電解液中的擴散係數，可以由下式說明其與水膜厚度之間的關係 [2,3]：

$$O_D \Delta = 0.191 \times 10^5 \quad (2-8)$$

式中 O_D 為氧的擴散係數， Δ 為水膜的厚度。由式中亦可以發現氧的擴散係數與水膜厚度呈現反比之關係。

若金屬建材處於乾濕交替的環境中（如潮汐帶上），則因為金屬表面吸收氧的次數增加，導致腐蝕速率的加速。如將碳鋼在 1 小時內做 12 次的乾濕循環，其腐蝕速率是浸漬在電解液中的 40 倍以上 [2,3]。

2-2 混凝土劣化原因

混凝土在鋼筋混凝土或預力混凝土中除了承受壓應力外，對結構物內部之鋼筋或鋼鍵也提供了一鹼性的保護層，以延緩暴露環境中有害離子的侵入，進而造成鋼筋或鋼鍵腐蝕。然而隨著結構物使用年限增加或是暴露的環境因素，可能導致混凝土劣化進而失去原有保護功能，甚且造成整體結構的毀壞。混凝土品質評估標準除抗壓強度外，耐久性亦是不可或缺之項目。影響混凝土耐久性的因素主要可以分為內部與外部的因素。內部的因素主要包括混凝土組成材料、配比設計、搗實過程、及養護等。而外部因素包括暴露環境及所承受的應力狀態等 [6]。對暴露環境中的有害離子而言，會造成鋼筋或鋼鍵腐蝕的主要因素即氯離子對鐵的親合力。由於氯對鐵及不銹鋼有很大的親和力，易使鐵金屬離子化，進而造成孔蝕（pitting corrosion），並促使部分鋼材因電位不同產生伽凡尼電偶（Galvanic couple），造成鋼材電動勢（electromotive force）提昇，因而腐蝕產生紅棕色鐵銹。因此當氯離子擴散至鋼筋鈍態保護膜表面，且氯離子濃度與氫氧根濃度（ $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ ）大於 0.3 時，便會開始破壞鈍態保護膜以及阻

止其再形成 [7]。鋼筋腐蝕導致體積膨脹，致使混凝土受擠壓應力，造成龜裂，進而保護層剝落，危害結構物安全。因此混凝土孔隙結構所構築的路徑是影響氯離子入侵速率的主要因素。若排除內部配比因素所造成的改變，則暴露環境中的二氧化碳與硫酸根離子會造成混凝土孔隙結構的改變。而這兩者均與水泥漿體中氫氧化鈣（ CaOH_2, CH ）水化生成物的化學反應有關。

二氧化碳改變孔隙結構的方式有兩種。分別為降低混凝土內孔隙水的 pH 值與將水泥水化生成物析出。在改變 pH 值方面，空氣中若含大量的二氧化碳，當滲透入混凝土內部時，會與孔隙水形成酸性的碳酸鹽類，導致避免鋼筋鏽蝕的混凝土鹼性環境喪失。因此部分文獻亦將此現象稱為中性化或碳化(carbonation) [8]。另一方面水泥水化生成物中的氫氧化鈣，極易溶於水，且會析出混凝土表面與空氣中的二氧化碳形成白色的碳酸鈣（ CaCO_3 ），並附著於混凝土表面上，相關文獻亦將此稱為白華（efflorescence） [9]。若白華現象持續發生時，會使混凝土局部裂縫產生。

硫酸根離子改變孔隙結構的方式亦有兩種方式，第一種係因硫酸根離子與水化生成物中的鈣礬石（ $\text{C}_3\text{ASH}_{12}$, ettringite）形成單鋁硫酸鹽化合物（ $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{12}$, monosulfoaluminate），並會增加 55% 的體積，所膨脹的體積會導致漿體內部產生擠壓應力而導致裂縫產生或孔隙加大。另一種方式則與水化生成物中的氫氧化鈣有關。由於兩者會產生膨脹的石膏（gypsum），相關文獻指出膨脹的體積為原本的 120% [10]。因此亦會對混凝土內部產生擠壓應力而導致裂縫產生或孔隙加大。對自然環境而言，氯離子與硫酸根離子會大量存在於海水內，其中氯離子高達約 32500 ppm，硫離子則約為 3300 ppm，因此混凝土若處於海域環境，則空氣中所夾帶的潮濕海霧會成為影響混凝土耐久性主要因素；而過量的二氧化碳主要由空氣污染或大量燃煤所造成，因此當混凝土位處高度污染工業區環境時，混凝土遭受碳化的情形便較為嚴重。由於台灣地理環境使然，使得氣候形態屬於潮濕的亞熱帶海島型氣候。加上台灣經濟高度發展，西部沿海地區大型工業區林立。因此沿海地區的鋼筋混凝土或預力混凝土結構體不僅單純面對氯離子與硫酸根離子的侵蝕，亦處於二氧化碳濃度較高的區域。

第三章 金屬與混凝土建材耐久性相關規範

美國於 1976 年時曾對腐蝕所造成的經濟影響進行評估 [1,2]。發現每年的腐蝕所耗掉的經濟成本可以高達國民生產毛額的 4.2%，而其中的 15% 可以藉由防蝕相關技術避免，這才使大眾開始正視金屬防蝕相關課題。混凝土結構物服務年限不如預期的狀況，促使大家對混凝土品質的評估，從力學上強度的判斷加入了混凝土耐久性的權重。本章就目前常用的金屬與混凝土建材耐久性的相關規範進行整理。

3-1 金屬耐久性相關規範

金屬建材若依使用用途分類可以分為結構性金屬建材與非結構性金屬建材。其中結構性建材以鋼材為主，如鋼筋混凝土、鋼構造所使用的型鋼等。非結構性建材，一般用於裝修或次結構使用，通常具有特殊的防銹性質與金屬光澤，如各種不鏽鋼，金屬帷幕或門窗所使用的鋁合金或銅合金等。因此鋼、鋁、與銅為目前最常使用的金屬建材。以耐久性而言，使用於結構性建材的鋼與其相關合金因其抗蝕性較差，且對結構有安全性的危害，導致所衍生的問題便需注意。

若將金屬建材直接暴露在大氣環境中，腐蝕情況會因各區域環境的落鹽量、溫濕度、硫化物等因素，有很大的差異性。如放在海邊的碳鋼可能在一星期之後就產生嚴重腐蝕，但若放在相對濕度 60% 以下的大陸型氣候時，銹蝕現象可能要到數年以後才可明顯辨識 [1,2]。雖然以此種方式進行金屬耐腐蝕行為的評估較為準確，但試驗評估所花費的時間太長，對工程設計者而言，並不符合經濟效益與時效，且因為地球氣候變遷與工業發展，無法很準確預估建築物在未來服務年限裡的腐蝕行為。因此目前相關金屬腐蝕行為的實際評估上大多以不同人工氣候環境加速金屬劣化來替代自然曝曬。利用短期的試驗時間推估相對應的自然環境劣化銹蝕過程。這些在較嚴苛氣候條件下所得到的銹蝕數

據，可提供建築物服務年限設計的參考。所以在金屬建材耐久性相關規範方面，不論評估鋼鐵類或鋁合金類金屬時，均分成兩個階段；分別為腐蝕劣化的環境設定相關規範與劣化前後銹蝕現象的評估方式。表 3-1 為目前常用之金屬劣化試驗規範之彙總表。表 3-2 則為常用之劣化前後銹蝕現象的評估方式。

表 3-1 金屬劣化試驗規範之彙總表

劣化環境	CNS (中國國家標準)	ASTM (美國材料試驗 學會標準)	其他國際組織相 關試驗標準
自然曝曬劣化環境	CNS 14123 CNS 13401 CNS 13754 CNS 13753 CNS 14122	ASTM G50 ASTM G1	ISO 8565 ISO 9223 ISO 9224 ISO 9225 ISO 9226 ISO 8407
鹽霧加速劣化環境	CNS 8866	ASTM B117	ISO 9227 ISO 21207
反覆循環鹽霧劣化環境		ASTM G85 ASTM D5894	NT Build 228 SAE J2334 GM 9540P
硫酸與二氧化硫劣化環境	CNS 4762 CNS 4763 CNS 4764 CNS 4765 CNS 4766	ASTM G85 : A4	ISO 3231
浸漬與濕潤劣化環境		ASTM D2247	ISO 6270 ISO 2812

表 3-2 金屬劣化前後銹蝕評估試驗之彙總表

金屬銹蝕評估試驗項目	CNS (中國國家標準)	ASTM (美國材料試驗學會標準)	其他國際組織相關試驗標準
重量損失法	CNS 14122	ASTM G1	ISO 8407
交流阻抗分析法		ASTM G3 ASTM G5 ASTM G59 ASTM G102	
塗料或鍍膜劣化後分析法	CNS 10757	ASTM D2244 ASTM D523	

3-1-1 金屬建材劣化規範

金屬建材劣化規範依劣化環境不同可以大致區分成四類，分別為 (I) 自然曝曬劣化環境、(II) 鹽霧劣化環境、(III) 反覆循環鹽霧劣化環境、(IV) 硫酸與二氧化硫劣化環境、(V) 浸漬與濕潤劣化環境。下述就目前各國對這些劣化環境的相關規範進行整理。

I、自然曝曬劣化環境

自然環境曝曬試驗 (atmospheric exposure testing) 之主要步驟乃是將金屬建材置於大氣環境中使其自然腐蝕。一般常用的曝曬方式，是將金屬建材試片以 45 度角曝曬架上，藉由與建築物類似的大氣環境評估金屬建材的銹蝕現象。此劣化過程與實際現況相符合，但缺點為試驗期間耗費時間過長，且銹蝕程度會隨著置放地點氣候環境的不同而有極大的差異性，不同種類金屬放置在不同地點時，就無法比較兩者之間抗銹蝕的能力。因此在進行試片自然曝曬試驗過程中，第一年需進行大氣環境腐蝕性分類量測，其進行分類的方法主要藉由曝曬開始後第一年大氣環境因子的資料蒐集與標準試片中氯離子速率之量測結果相互比對，推估暴露環境的大氣腐蝕性。當待測金屬試片曝曬劣化至一定時間後，

必須利用化學或電解方式去除腐蝕生成物，再藉由試片劣化前後重量的差異性的得到待測金屬試片的腐蝕速率。相關試驗進行流程如圖 3-1 所示。

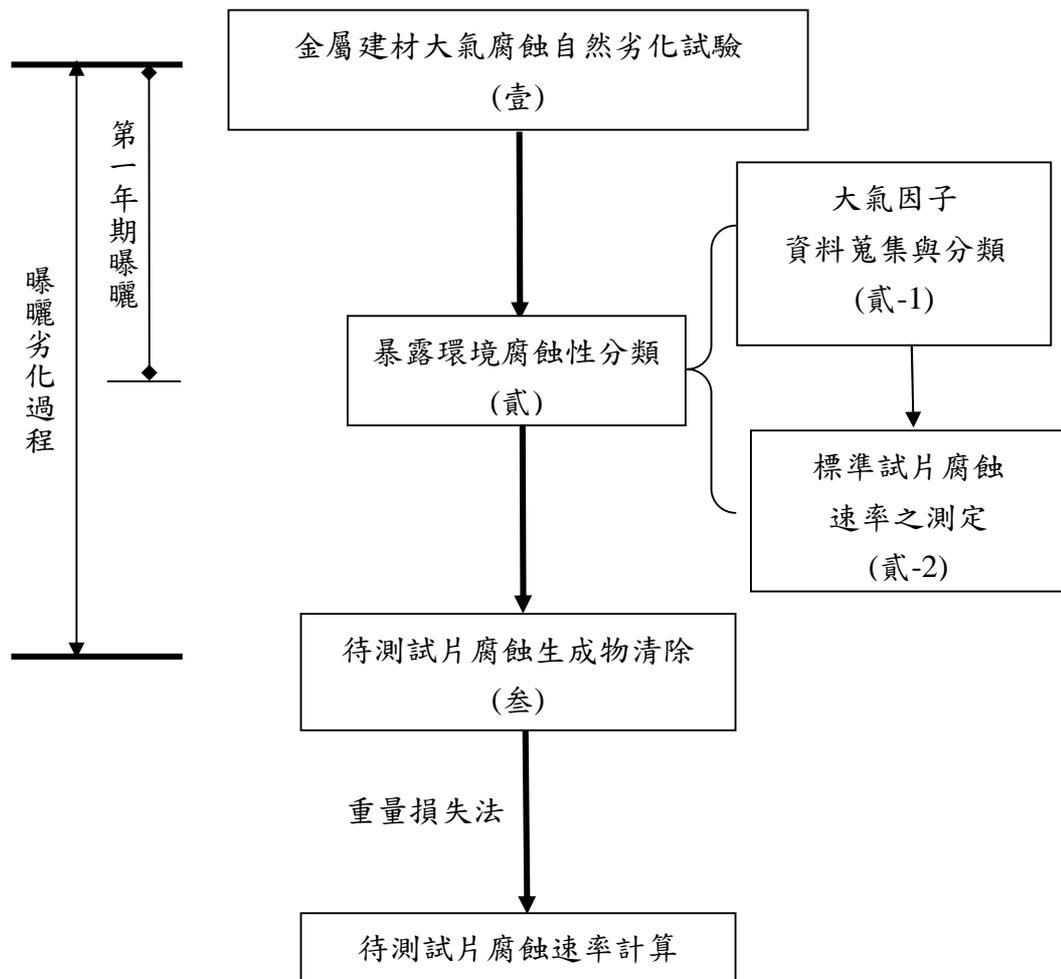


圖 3-1 自然環境曝曬劣化試驗過程流程圖相關規範 [11]

本節就相關自然環境曝曬劣化所需規範整理於下：

壹、金屬建材大氣腐蝕自然劣化試驗

參考規範：

ISO 8565-1992

Metals and alloys -Atmospheric corrosion testing -General requirements for field tests

ASTM G50-76

Standard Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Tests on Metals

CNS 14123

金屬及合金之腐蝕-大氣腐蝕測試（現場測試之一般要求）

上述規範適用範圍為金屬與金屬塗層於戶外或有遮蔽情況下進行大氣腐蝕測試的一般準則。其試驗結果可做為判定腐蝕形式與實驗室測試結果之關聯性。規範中試片條件通常為 150 mm× 100 mm，厚度 1 mm 至 3 mm 的平板試片。曝曬架的高度為避免雨水噴濺或積雪，須大於 0.75 公尺。戶外曝曬角度為 45 度或 30 度，遮蔽曝曬可分為 0、30、45、60、90 度等。ISO 8565 規範規定在自然劣化過程時需紀錄是驗過程中的溫濕度、降雨量、以及 ISO 9225 規範所要的二氧化硫污染量與空氣中含鹽量，相關資料蒐集的頻率則如表 3-3。而試片數量則規定每種型態需 3 個以上之試片。試驗後的分析則包含了外觀測試、金相測試、質量損失之測定、機械性質或材質的改變。其中的質量損失可以評估金屬建材在大氣環境下的腐蝕速率。

表 3-3 ISO 8565 規範規定須記錄之環境因子性質項目與頻率 [11]

環境因子	單位	測量方式與次數	報告項目
氣溫	°C	連續測試， 或一天至少 3 次	月平均溫度 年平均溫度
相對溼度	%	連續測試， 或一天至少 3 次	月平均溼度 年平均溼度
氣溫高於 0°C 且相對 溼度大於 80% 的潤溼 時間	h	---	月平均時數 年平均時數
降雨量	mm/d	每月一次	月總降雨量 年總降雨量
空氣中 SO ₂ 氣體濃度	mg/m ³	連續性--每月一次	月平均濃度 年平均濃度
空氣中 SO ₂ 沈積率	mg/(m ² .d)	連續性--每月一次	月平均沈積率 年平均沈積率
氯化物沈積率	mg/(m ² .d)	連續性--每月一次	月平均沈積率 年平均沈積率

規範亦說明在不同曝露時段評估腐蝕效應，並在必要時應與對比試片做比較。而對比組則是同時間將與曝露劣化試驗相同尺寸成分的金屬試片放入濕度低於 65% 以下不受腐蝕的環境裡。規範中亦提及大氣影響變數的關連性相當複雜，因此測試結果不能夠完全用來預測未來之腐蝕情況，僅可提供概略性的指標。而這個指標分類則又有相關規範，整理於(貳)節。

貳、暴露環境腐蝕性分類

參考規範：

ISO 9223—1992

Corrosion of metals and alloys -Corrosivity of atmospheres-Classification

ISO 9224—1992

Corrosion of metals and alloys -- Corrosivity of atmospheres -- Guiding values for the corrosivity categories

CNS 13401

金屬及合金之腐蝕—大氣腐蝕性之分類

此類規範指出影響金屬及合金腐蝕的大氣因子包括潤濕時間、二氧化硫污染量、空氣中含鹽量等。所謂濕潤時間為金屬表面披覆電解液水膜導致大氣腐蝕的時間，一般為相對濕度大於 80 度、溫度大於 0°C 的時間。並由此分成 τ_1 至 τ_5 等五個等級。其中海洋性大氣屬於 τ_5 。若無露點產生的乾燥狀態為 τ_1 。二氧化硫污染量則藉由大氣中的沉積率或體積濃度分成 P0 至 P3 等 4 個等級。P0 亦可定義為背景濃度，P3 為受到最大二氧化硫污染（90~250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 體積濃度）。S0 至 S3 的 4 個等級則用來評估空氣中含鹽量，其中 S0 亦定義為背景濃度，S3 為空氣中含鹽量最大值（300~1500 mg/m^2 沉積率）。大氣因子資料蒐集與分類及標準試片腐蝕速率的相關量測方式應參考下節(貳-1 及貳-2)之相關規範。

貳-1、大氣因子資料蒐集與分類

參考規範：

ISO 9225—1992

Corrosion of metals and alloys-Corrosivity of atmospheres-Measurement of pollution

CNS 13754

金屬及合金之腐蝕-大氣腐蝕性（污染之測定）

此規範利用由濾紙製成的硫酸化平板放置於曝曬架上收集二氧化硫沉積量，並由濁度法（turbidmetric method）計算沉積量。空氣中含鹽量則利用濕燭法量測，即利用燭心貫通的濕式蠟燭，使得帶有氯化物的濕氣經由燭心排入蠟燭底部的收集量瓶，如圖 3-2 所示，再藉由滴定方式得到氯化物沉積量。

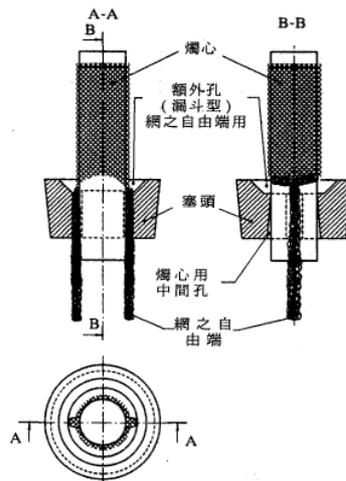


圖 3-2 量測空氣中含鹽量的濕式蠟燭示意圖 [12]

最後再藉由所得到的各種沉積量數據判斷 τ 、P、S 三個因子等級交集判斷此金屬建材在大氣環境中的腐蝕特性，分別為 C1 至 C5 共五個等級，如表 3-4 所示。而相關腐蝕特性之等級，則可對應碳鋼、鋅、鋁、銅等金屬標準試片的腐蝕速率，如表 3-3 所示。

表 3-4 大氣腐蝕性分類與相當金屬標準試片第一年腐蝕速率 [12]

腐蝕性 分類	腐蝕性	相當金屬標準試片第一年的腐蝕速率, γ_{corr}			
		碳鋼	鋅	銅	鋁
C1	非常低	≤ 10 (≤ 1.3)	≤ 0.7 (≤ 0.1)	≤ 0.9 (≤ 0.1)	省略
C2	低	10~200 (1.3~25)	0.7~5 (0.1~0.7)	0.9~5 (0.1~0.6)	≤ 0.6
C3	中等	200~400 (25~50)	5~15 (0.7~2.1)	5~12 (0.6~1.3)	0.6~2
C4	高	400~650 (50~80)	15~30 (2.1~4.2)	12~25 (1.3~2.8)	2~5
C5	非常高	650~1500 (80~200)	30~60 (4.2~8.4)	25~50 (2.8~5.6)	5~10

相關標準試片腐蝕速率的量測則可由下列規範進行。

貳-2、標準試片腐蝕速率之測定

參考規範：

ISO 9226-1992

Corrosion of metals and alloys-Corrosivity of atmospheres-Determination of corrosion rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity

CNS 13753

金屬及合金之腐蝕—大氣腐蝕性（測定標準試片之腐蝕速率以評估腐蝕性）

大氣因子資料蒐集與分類及標準試片腐蝕速率試驗均以一定純度的金屬（其純度要求如表 3-5）做成標準試片。依規範進行第一年大氣曝曬後，進行腐蝕生成物清除，利用金屬腐蝕前後重量的差異，由重量損失法推算腐蝕速率 γ_{corr} 。

表 3-5 ISO 9226 規範規定金屬標準試片純度 [13]

材質	純度
鋼	非合金碳鋼(Cu=0.03~0.1%, P<0.07%)。
鋅	98.5%以上之純度
銅	99.5%以上之純度
鋁	99.5%以上之純度

參、待測試片腐蝕生成物清除

參考規範：

ISO 8407-1991

Corrosion of metals and alloys -- Removal of corrosion products from corrosion test specimens

ASTM G1-03

Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens

CNS 14122

金屬及合金之腐蝕—大氣腐蝕—試片腐蝕生成物清除法

試片進行自然曝曬劣化後須將腐蝕生成物以清洗和化學或電解清理方式去除，去除後並量測其重量損失變化。以鋼鐵類金屬而言，試片不論經過任何劣

化方式後的腐蝕生成物之清除，主要以鹽酸酸洗方式為主，即以 500 mL 鹽酸加蒸餾水至 1000 mL(50%濃度)並加入 3.5 g 六甲基四銨(hexamethylenetetramine)的腐蝕抑制劑為化學清洗劑在 20~ 25°C 下將劣化後碳鋼試片浸漬 10 分鐘以上去除腐蝕生成物。不銹鋼則以 100 mL 的硝酸 (HNO₃) 與 20 mL 的氫氟酸加蒸餾水至 1000 mL 為清洗劑，並在 20~ 25°C 下將劣化後不銹鋼試片浸漬 5 至 20 分鐘去除腐蝕生成物，或在 60°C 且 10% 濃度的硝酸溶液中放置 20 分鐘去除生成物。鋁合金則以硝酸為清洗劑，在 20~ 25°C 下將劣化後鋁或鋁合金試片浸漬於內 1 至 5 分鐘去除腐蝕生成物。另外亦有多種化學與電解清除方式，可詳見規範說明。最後再依規範計算待測試片之腐蝕速率。

II、鹽霧加速劣化環境

參考規範：

ISO 9227

Corrosion tests in artificial atmospheres -- Salt spray tests

CNS 8886

鹽水噴霧試驗法

ASTM B117-03

Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus

ISO 21207-2004

Corrosion tests in artificial atmospheres—Accelerated corrosion tests involving alternate exposure to corrosion-promoting gases, neutral salt-spray and drying
(本規範提供重量損失量測)

鹽水噴霧試驗 (salt spray test) 是目前常用於金屬建材的加速劣化試驗。主

要原因在於劣化過程所耗費時間較短，且可明顯看到金屬建材腐蝕生成物的產生，可以讓工程設計人員迅速得到某金屬建材的抗腐蝕能力。其主要腐蝕因子僅考量海域環境中的氯離子。所產生的腐蝕行為是氯離子具較小離子半徑特性與一定之水合能的因素。因為其離子半徑小，很容易穿透金屬表面的氧化鈍態膜後，其所具的水合能可輕易的附著於金屬表面的小孔隙中，以取代氧化物中的氧，將不溶性的氧化物變成可溶性的氯化物，造成氧化鈍態膜無法生成，而造成腐蝕。鹽水噴霧試驗與自然曝曬試驗不同處在於鹽水噴霧試驗屬人工加速劣化試驗。將待測金屬建材放入包含噴霧室、溫濕度調節設施、鹽液儲存設備之鹽霧劣化試驗箱。其中噴霧室的容積至少為 0.2 m^3 ，並包含鹽水噴霧裝置與試片支架。而鹽霧劣化的產生主要由壓縮空氣以一定的壓力將鹽水輸送至噴霧裝置噴嘴，形成 $0.098 \pm 0.010 \text{ MPa}$ 的壓力，使鹽霧均勻噴灑在試片上。其試片大多採用 $70 \times 150 \text{ mm}$ 或 $60 \times 80 \text{ mm}$ 的平板試片，以 20 ± 5 度角放置在支架上。鹽霧劣化所使用的鹽液通常為 5% 的氯化鈉溶液，其濃度大於海水中氯離子的濃度，其試驗過程最多不超過 1000 小時，相對於自然曝曬劣化以年為計算周期，可以說是較為迅速。鹽霧劣化試驗一般可分為中性鹽霧劣化試驗 (neutral salt spray test, NSS)、醋酸鹽霧劣化試驗 (acetic acid salt spray test, AASS)、與含銅加速醋酸鹽霧劣化試驗 (copper-accelerated acetic acid salt spray test, CASS)。

規範中敘述三種典型鹽霧劣化試驗方法中的設備、試藥、程序、與判定方法等。並說明典型腐蝕生成物化學去除方式 (與 ISO 8407、CNS 14122、ASTM G1 相同)。判定方法建議採用面積法與重量法判定，其中面積法在附錄中說明相關判斷方式，主要利用不得小於 5000 mm^2 ($50 \times 100 \text{ mm}$) 的有效面積內銹蝕狀況比對標準圖後，取最接近式片狀況之標準圖數字，即為分級數字 RN，分級數字總共分成 0~10 級，其中 9~10 級間又包含 9.3、9.5、與 9.8 三級，共 14 個等級。RN0 代表腐蝕面積大於 50%，RN10 代表腐蝕面積為 0.01%。無論何種鹽霧劣化試驗均包含三個過程，分別為試驗設備性能的驗證、鹽霧劣化試驗劣化的進行、與腐蝕生成物的清除和判定等大三部份。其中試驗設備性能的驗證包含了噴霧液取樣與儀器再現性評估兩個過程。規範亦在附錄中說明鹽霧劣

化試驗機的構造。

規範中說明鹽霧劣化試驗設備的鹽水濃度在試驗過程中不能更動，且提供噴霧噴出的空氣，其相對濕度必須維持在 95% 至 98% 之間，空氣壓力為 0.098 MPa，空氣飽和器的溫度要保持在 $47 \pm 2^\circ\text{C}$ 內，且空氣飽和器內的水與空氣必須去除不純物。溫濕度測定設備必須離噴霧室內壁 100 mm 以上，長時間運轉時，設備建議需有鹽水自動補給設施。鹽霧劣化試驗方面，依 NSS、AASS、與 CASS 三種試驗方法之不同有大致的說明如下：

壹、中性鹽霧劣化試驗 (NSS)

中性鹽霧劣化試驗之鹽水溶液，使用化學試藥級的氯化鈉加入導電率低於 $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的去離子水。其濃度為 $50 \pm 5 \text{ g}/\text{L}$ ，比重在 1.029 至 1.036 之間，而 pH 必需維持在 6.5 至 7.2 間。試驗時噴霧室試片支架附近的溫度與鹽水儲存槽內的溫度需保持在 $35 \pm 2^\circ\text{C}$ 內。儀器設備性能驗證方面，需進行噴霧液取樣與再現性試驗。其中噴霧液取樣在設備充滿噴霧狀態下運轉 24 小時進行，其取樣筒的水平面積必須為 80 cm^2 ，每小時平均收集 1.5~0.5 mL 液體樣本，取樣後測試其濃度、比重、與 pH 值判斷是否合乎 NSS 試驗鹽液之規定。再現性方面則需以 4 塊 $70 \times 150 \text{ mm}$ ，厚度 $1 \pm 0.2 \text{ mm}$ 表面無缺陷之 SPEC 級冷軋鋼板為參考試片。參考試片於試驗前需量測質量至 1 mg 位數，並將參考試片放置於試驗槽內的四個象限，放置在支架上的角度為 20 ± 5 度。進行 96 小時的 NSS 試驗劣化過程。96 小時後，將參考試片以 50% 濃度鹽酸溶液（含 3.5 g 六亞甲四銨腐蝕抑制劑）清洗去除腐蝕生成物，並以清水沖洗與乾燥後秤取試片質量至 1 mg 位數，四片參考試片減少的質量均須為 $140 \pm 30 \text{ g}/\text{m}^2$ 。試驗裝置便滿足運轉再現性要求。而待測試片於劣化後的腐蝕判定可採用前述之面積法或依 ISO 8407、CNS 14122、ASTM G1 進行重量損失法量測。

貳、醋酸鹽霧劣化試驗 (AASS)

醋酸鹽霧劣化試驗與中性鹽霧劣化試驗之差別在於鹽霧劣化試驗溶液中添加冰醋酸，使得 5% 氯化鈉溶液的 pH 值由中性變為酸性 (pH=3.1~3.3)，溫度設定與 NSS 相同。此改變使得 AASS 劣化的腐蝕速率比 NSS 試驗快 3 倍左右。AASS 常用於鋁或不銹鋼的腐蝕劣化。相關規範與 CNS 8886、ISO 9227 相同。儀器設備性能驗證方面，同樣的須進行噴霧液取樣與再現性試驗。在噴霧液取樣方面與 NSS 相同；但其再現性試驗方面與 NSS 不同於參考試片的材質和試驗時間。AASS 參考試片的材質採用鋅板，試驗時間為 24 小時，腐蝕生成物去除方式則先浸漬在 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 的鉻酸水溶液(濃度為 300 g/L)中 3 分鐘，再浸入 80°C 的鉻酸水溶液中 1 分鐘，最後浸於 $40 \pm 5^\circ\text{C}$ 的溫水中洗淨後乾燥稱重。四片參考試片減少的質量均須為 $40 \pm 12 \text{ g/m}^2$ ，試驗裝置便滿足運轉再現性要求。

參、含銅加速醋酸鹽霧劣化試驗 (CASS)

含銅加速醋酸試驗也是由 NSS 改良，主要將 5% 鹽液加入 $0.205 \pm 0.015 \text{ g}$ 的氯化亞銅，並以冰醋酸將 pH 值由中性調整為 pH=3.1~3.3。試驗溫度則升高為 $50 \pm 2^\circ\text{C}$ ，鹽水儲存槽改為 $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 。這樣的改變使得 CASS 劣化的腐蝕速度比 NSS 試驗快 8 倍左右。此方法常用於鋁或不銹鋼的腐蝕劣化。規範包含在 CNS 8886、ISO 9227 內。儀器設備性能驗證方面及噴霧液取樣與 NSS 相同。再現性試驗方面與 AASS 採用相同材質的參考試片與試驗時間。但四片參考試片減少的質量均須 $95 \pm 25 \text{ g/m}^2$ ，試驗裝置才可達到再現性要求。

以下將中性鹽霧劣化試驗、醋酸鹽霧劣化試驗、含銅加速醋酸鹽霧劣化試驗等三種鹽霧劣化之噴霧液、溫度、參考試片、再現性試驗驗證標準、與腐蝕性的差異彙整如表 3-6。

表 3-6 三種鹽霧劣化試驗之差異性

項目	NSS	AASS	CASS
噴霧液成分	5%氯化鈉	5%氯化鈉	5%氯化鈉+0.205 g 氯化亞銅
噴霧液 pH 值	6.54~7.2	3.1~3.3	3.1~3.3
試片支架附近與鹽水儲存槽溫度	35°C	35°C	50°C
參考試片	冷軋鋼板	鋅板	鋅板
再現性試驗時間	96	24	24
再現性試驗標準	140±30 g/m ²	40±12 g/m ²	95±25 g/m ²
腐蝕性	—	約 NSS 3 倍	約 NSS 8 倍

III、反覆循環鹽霧劣化環境

參考規範：

Nordtest method NT Build 228-1992 (Prohesion 劣化試驗)

Building materials, coating systems on materials resistance and protective value

ASTM G85-02 Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing

Annex A1, acetic acid-salt spray test , continuous

Annex A2,cyclic acidified salt spray test

Annex A3, seawater acidified test, cyclic (SWAAT).

Annex A4, SO₂ salt spray test, cyclic

Annex A5, dilute electrolyte cyclic fog dry test

SAE J2334-2003

Laboratory Cyclic Corrosion Test (Cosmetic Corrosion Lab Test)

GM 9540P-97

Accelerated corrosion test

ASTM D5894-96

Standard Practice for Cyclic Salt Fog/UV Exposure of Painted Metal, (Alternating Exposures in a Fog/Dry Cabinet and a UV/Condensation Cabinet

鹽霧劣化加速試驗的相關研究中，學者指出 ISO 9227 所指的三種鹽霧劣化試驗（NSS、AASS、CASS）與自然環境曝曬劣化之間並無一定之關係 [14]。如同時將相同厚度鋅鍍層（Zinc coating）與鎘鍍層（Cadmium coating）的碳鋼進行中性鹽霧劣化與自然曝曬劣化試驗。中性鹽霧劣化試驗後的重量損失結果發現鋅鍍層抗腐蝕性較鎘鍍層高，但戶外自然曝曬劣化試驗卻發現相反的結果。以電化學的伽凡尼電位而言，鋅的電位高於鎘，因此鋅鍍層的抗腐蝕性應較低。若表面經紅丹漆處理的冷軋鋼板（painted cold rolled steel）與鍍鋅鋼板（electrogalvanized）在兩種劣化試驗中比較，同樣的也會發生相同矛盾的試驗結果。因紅丹漆在高濕度鹽霧中會迅速引起皂化分解。其中主要的差異性在於鹽霧劣試驗所使用的氯離子濃度為 5%，而一般海水中的氯離子濃度僅為 3.5%，沿海環境的大氣中，氯離子濃度更低於 1%。因此各種由中性鹽霧劣化試驗改良的反覆循環鹽霧劣化試驗相繼發展出來模擬戶外自然曝曬劣化。其中最常用的有 Prohesion 試驗、ASTM 循環鹽霧試驗、SAE J2334 試驗、與 GM 9540P 等。下述則就其試驗方式與規範加以介紹。

壹、Prohesion 劣化試驗（Nordtest method NT Build 228-1992）

Prohesion 劣化試驗最初是由英國鐵道公司與 Mebon 塗料公司所發展出來的人工劣化模式，而 Prohesion 這個詞彙主要是由 Protection is Adhesion 連結而來，即金屬建材保護（防蝕），主要與塗層或批覆材附著性有關。而最初由 Mebon 所發展的方法目前被北歐測試合作組織（Nordisk Innovations Center test methods,

nordtest) 列入規範。

規範中的Prohesion劣化試驗定義為Mebon Prohesion 劣化試驗法 (The Mebon Prohesion test method) 其內容為噴霧與乾燥過程的循環組合。採用的噴霧溶液為0.5 g/L的氯化鈉溶液與3.5 g/L的硫化銨溶液，試驗條件以6個小時為一個循環單位。分別為4個小時 $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的噴霧過程和2個小時 $35 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的乾燥過程。劣化試驗進行的過程一般均大於1000小時 (167次以上)。相關試驗流程如圖3-3所示。相關研究文獻均表示Mebon Prohesion 劣化試驗與自然環境曝曬劣化試驗結果關聯性較佳。Mebon Prohesion法經過一段時間發展之後被各國所採用，但其循環程序組合則有不同的改變，以符合各種大氣環境曝曬劣化所得到的結果。

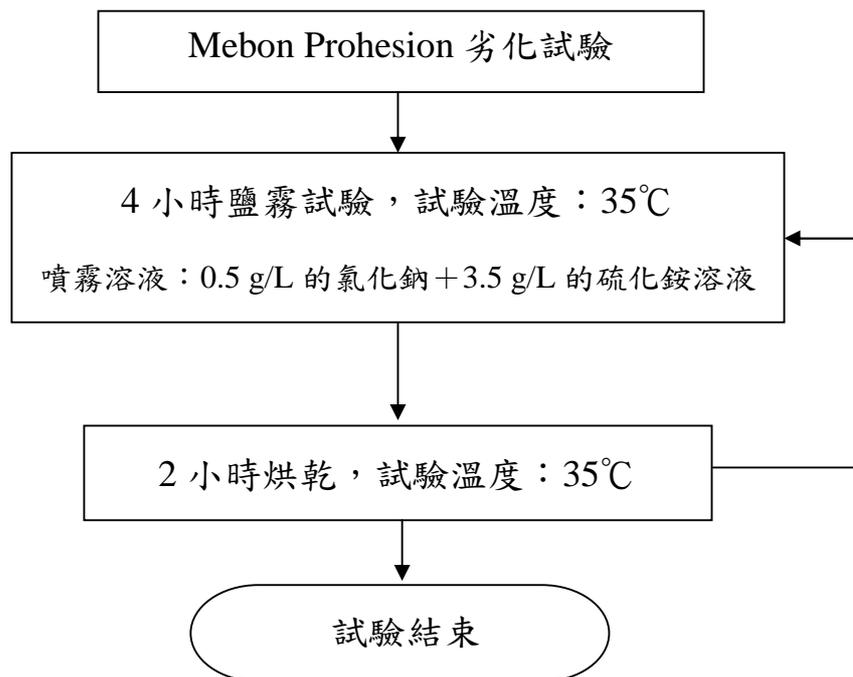


圖 3-3 Mebon Prohesion 劣化試驗法

貳、ASTM 循環鹽霧劣化試驗

ASTM採用Prohesion 劣化試驗的概念將鹽水噴霧試驗 (ASTM B117) 改良成五種循環鹽霧劣化試驗 (ASTM G85-02;A1~A5)。

A1 的試驗方式與 ISO 9227 及 CNS 8886 的醋酸鹽霧劣化試驗 (AASS) 相同，A2 為循環醋酸鹽霧劣化試驗，又稱為 MASTMAASIS 試驗，一般用於鋁或鋁合金的抗腐蝕性評估，試驗共 3 個部份的循環組合，分別為噴霧、乾燥、與高濕度環境。噴霧方面，此部份過程所進行的時間為 0.75 小時，噴霧液的成分與 AASS 試驗相同，試驗溫度為 49°C。乾燥部份為氣乾狀態，過程為 2 小時。高濕度環境是暴露在相對濕度 95% 的環境中 3.25 小時，總共循環過程共 6 小時。相關試驗流程如圖 3-4 所示。

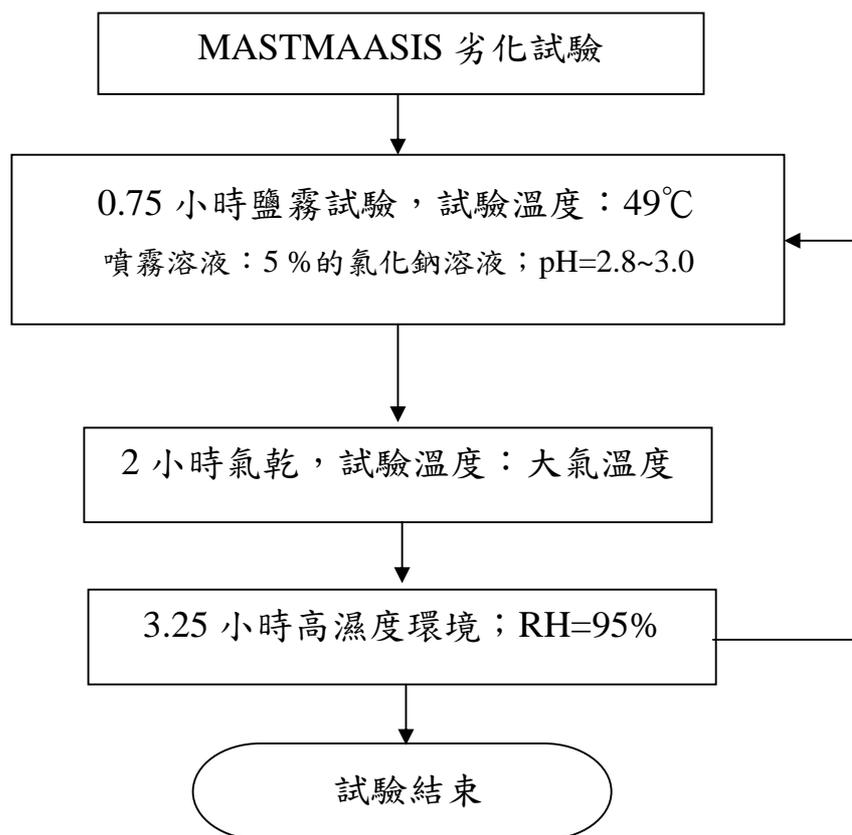


圖 3-4 MASTMAASIS 劣化試驗示意圖 (ASTM G85-02:A2)

A3 為酸性海水的循環鹽霧試驗，又稱 SWAAT 試驗，主要也常用於鋁或鋁合金抗腐蝕性評估，包含兩部分循環過程，分別為 0.5 小時的噴霧過程與 1.5 小時的高濕度環境（相對濕度大於 98% 以上）。噴霧液體則為經過酸化的人造海水（氯離子濃度 3.5%，pH=2.8~3.0），試驗溫度均維持在 49°C，用於評估金屬表面的有機塗層時（如油漆），可使用 24 至 35°C 之試驗溫度。相關試驗流程如圖 3-5。

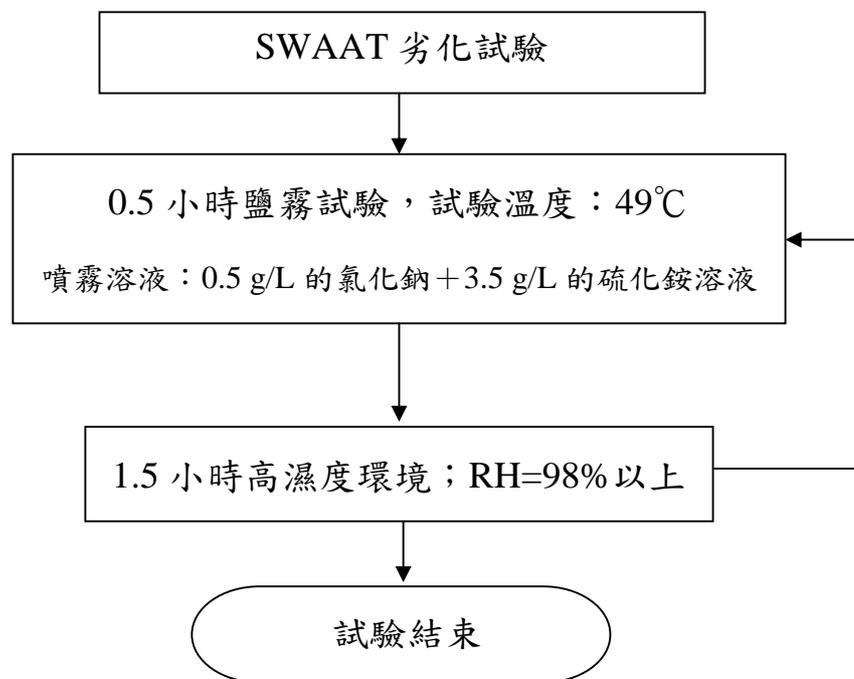


圖 3-5 SWAAT 劣化試驗示意圖 (ASTM G85-02:A3)

A4 試驗為二氧化硫 (SO₂) 與鹽霧的複合劣化試驗，用來模擬金屬建材對酸雨的抗蝕能力。循環方式共分成 2 種。第一種劣化方式，主要是噴霧與二氧化硫環境的劣化組合。其試驗方式是在試驗箱內持續進行中性鹽霧劣化 (NSS)，但在過程中將二氧化硫以每 6 小時 1 次的頻率，每次 1 小時的時間，

讓二氧化硫以 $35 \text{ cm}^2/\text{minute}/\text{m}^3$ 試驗箱容積的劑量，加入中性鹽霧劣化過程，使用的噴霧溶液與 NSS 相同，試驗溫度為 35°C 。第二種劣化方式為循環試驗，主要為噴霧、二氧化硫環境、與高濕度環境（相對濕度大於 98% 以上）。噴霧與第一種劣化方法相同為 NSS，階段時間為 0.5 小時，其後為 0.5 小時的二氧化硫暴露環境，其二氧化硫進入試驗箱內速率亦為 $35 \text{ cm}^2/\text{minute}/\text{m}^3$ ，最後則為 2 小時高濕度環境，總共一次循環過程需耗費 4 小時，試驗溫度則為 35°C 。相關試驗流程如圖 3-6 所示。

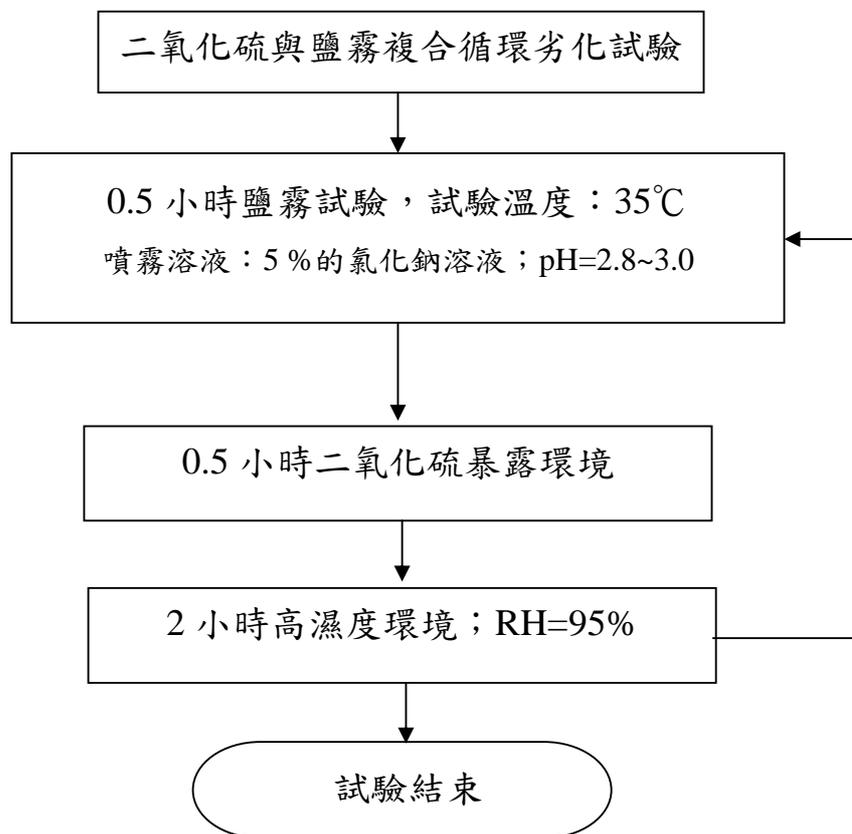


圖 3-6 二氧化硫與鹽霧的複合劣化試驗示意圖 (ASTM G85-02:A4)

A5 試驗為稀釋電解液的循環噴霧劣化試驗，所謂稀釋電解液即噴霧液為 0.05% 氯化鈉溶液與 0.35% 氯化銨溶液所組成，其 pH 值介於 5.0 至 5.4 之間。試驗過程包含噴霧與乾燥兩個循環過程。噴霧部分的歷程為 1 小時，試驗溫度為室溫狀態。烘乾過程以 35°C 溫度烘乾 1 小時。規範說明此試驗的劣化能力相當於 Mebon Prohesion 劣化試驗法。常用於鋼鐵金屬或塗料的抗蝕能力評估。相關試驗流程如圖 3-7 所示。

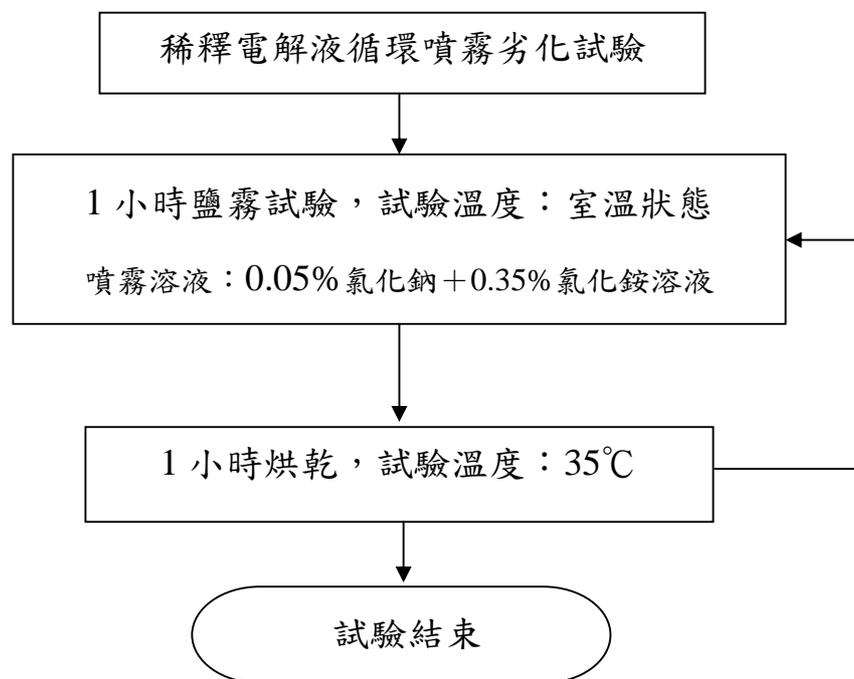


圖 3-7 稀釋電解液的循環噴霧劣化試驗 (ASTM G85-02:A5)

參、SAE 腐蝕劣化試驗法—SAE J2334

SAE 為國際車輛工程協會 (Society of Automotive Engineers, SAE International)，SAE J2334 為汽車工業廣為使用的腐蝕循環劣化試驗，一般認為 80 個循環 (80 天) 的 SAE J2334 劣化時間可以相當於 5 年的戶外曝曬劣化試驗 [15]。

其劣化循環過程為兩個大部份所組成，第一部分為三個階段的循環所組成，每完成 1 個第一部分的循環要 24 小時，其中包括 6 小時 100% 相對濕度的曝曬過程（溫度為 50°C），0.25 小時的噴霧過程（溫度為 25°C），與 17.75 小時的烘乾過程（溫度為 60°C，相對濕度 50%）。噴霧過程使用的噴霧液為 0.5% 氯化鈉溶液、0.1% 氯化鈣溶液、與 0.075% 重碳酸鈉溶液（NaHCO₃）所組成，相關試驗流程如圖 3-8 所示。第二部分則是每當遇到週末或假日時僅進行烘乾過程（溫度為 60°C，相對濕度 50%）。

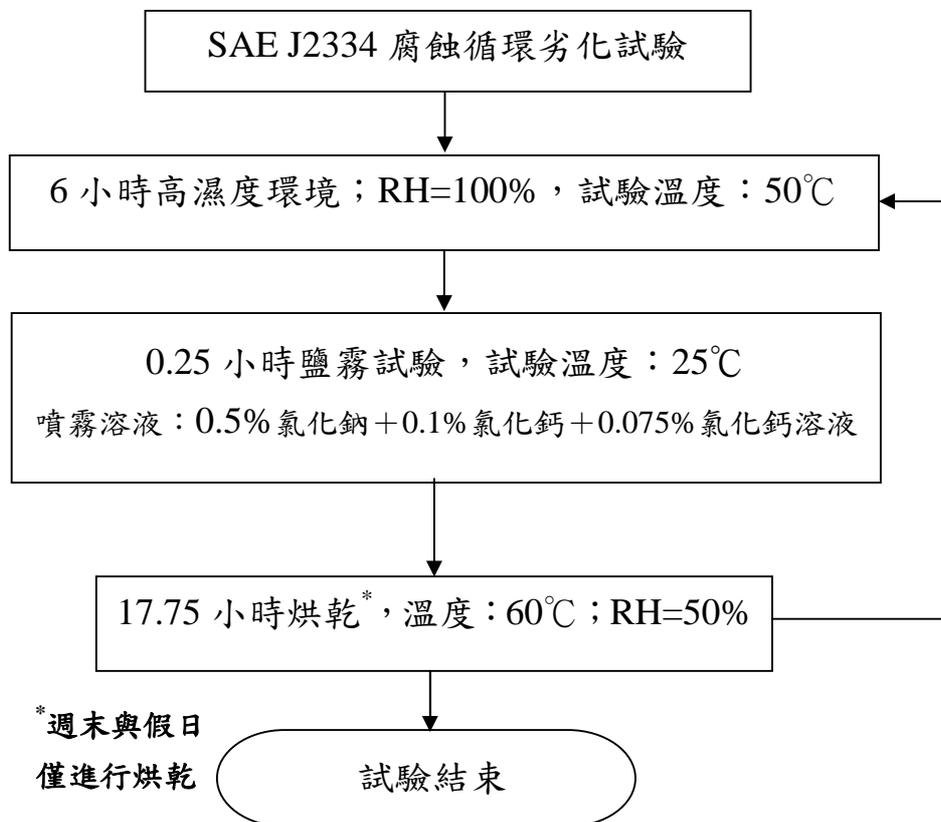


圖 3-8 SAE J2334 腐蝕循環劣化試驗示意圖

肆、GM 加速腐蝕劣化試驗法—GM 9540P

GM 為美國通用汽車公司（General Motors Company），GM 9540P 也是一

種廣泛使用的腐蝕循環劣化試驗。

劣化過程是由室溫環境暴露、水霧環境、與烘乾過程三個部份所組成的循環試驗。每進行一次循環需耗費 24 小時。其中室溫環境暴露過程歷時為 8 小時，試驗槽內的濕度要保持在 40% 到 50% 之間。但在這 8 小時內需進行 4 次的中性鹽水噴霧，噴霧時間的長短須視噴霧可否使得待測試片完全濕潤和間隔時間內是否可以讓試片表面乾燥而定，鹽霧液為 0.9% 氯化鈉溶液、0.1% 氯化鈣溶液、與 0.025% 重碳酸鈉溶液 (NaHCO₃) 所組成。其次則進行 8 小時水霧試驗，噴霧液則使用純水，試驗溫度維持在 49°C。最後 8 小時則進行 60°C 烘乾過程，而此時相對濕度必須低於 30%。此試驗亦有人稱為 CCT 試驗。相關試驗流程如圖 3-9 所示。

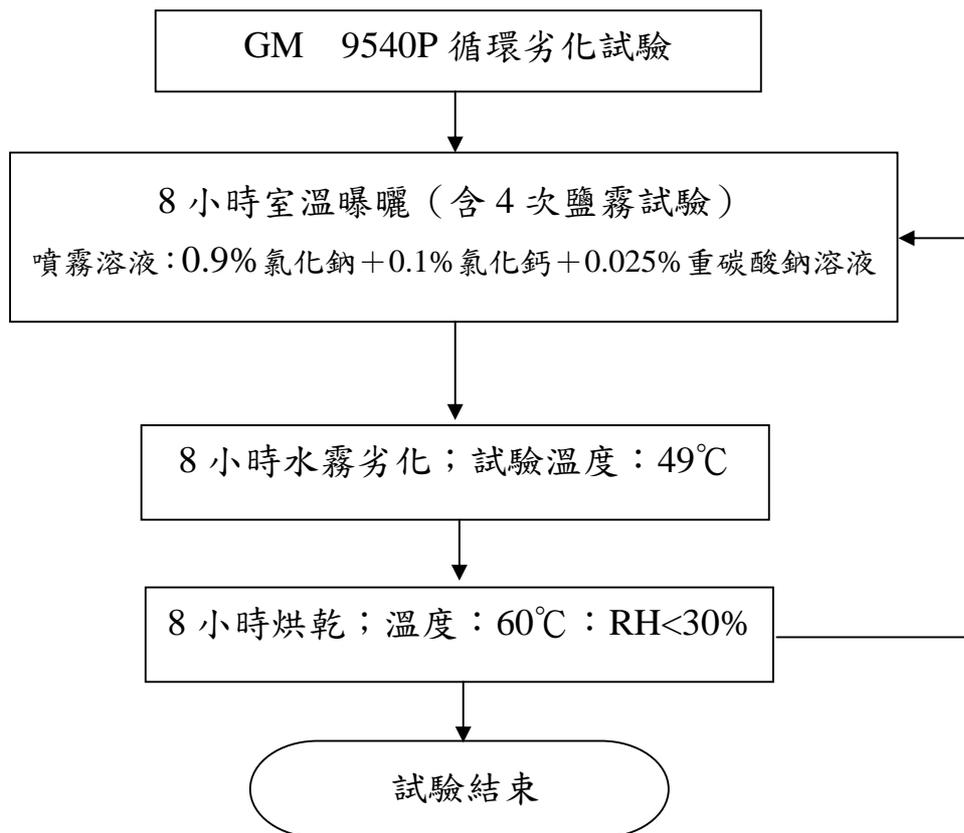


圖 3-9 GM 9540P 加速腐蝕劣化試驗示意圖

伍、鹽霧與 UV 光複合劣化試驗 (ASTM D5894)

由於一般的戶外大氣曝曬試驗包含了日照過程，因此有利用 UV 燈模擬日光的照射在加上中性鹽霧的複合劣化試驗方式。此試驗是 ASTM G85 Annex A5 與 ASTM G154 規範的綜合。ASTM G154 的名稱為「Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials」主要是說明利用 340nm 波長的紫外光燈管模擬日照。試驗過程共包括 2 個大部分的循環過程，每個過程循環過程為 2 週。1 週為 ASTM G85 Annex A5 的稀釋電解液循環噴霧劣化試驗，結束後再進行 1 週的紫外光燈管照射劣化過程，才完成整個 1 次循環過程。一般而言在鹽霧與 UV 光複合劣化試驗 1000 小時後的腐蝕行為會相當於 2 年的海域環境曝曬 [16]。

IV、硫酸與二氧化硫腐蝕劣化環境

參考規範：

CNS 4762

不銹鋼之 5% 硫酸腐蝕試驗法

CNS 4763

不銹鋼之硫酸-硫酸鐵腐蝕試驗法

CNS 4764

不銹鋼之 65% 硝酸腐蝕試驗法

CNS 4765

不銹鋼之硝酸-氫氟酸腐蝕試驗法

CNS 4766

不銹鋼之硫酸-硫酸銅腐蝕試驗法

ISO 3231-1993

Paints and varnishes-Determination of resistance to humid atmospheres containing sulfur dioxide (二氧化硫劣化試驗)

硫酸與二氧化硫腐蝕試驗主要用於不銹鋼、金屬鍍膜、或塗料的抗腐蝕特性之評估。由於不銹鋼屬合金鋼，內部摻有 10%~30%的鉻、與 0%~22%的鎳。其主要抗蝕機制是因為不銹鋼表面容易形成一層緻密的氧化鉻鈍態膜，阻止外在氯或氧離子直接接觸鋼鐵表面造成腐蝕。但硫會與氧化鉻行成可溶的硫化鉻，造成鈍態膜喪失，但若鉻、鎳、鉬含量提升或添加銅，則可抵抗各種濃度的硫酸。以耐蝕性極佳的鈦合金而言，硫酸根離子對鈦的腐蝕性極高。以二氧化硫氣體而言，由於它屬於一種強的陰極去極化劑，且溶解度較氧高 1300 倍，所以各種金屬鍍膜與塗料均需評估在二氧化硫暴露環境下是否可具保護金屬基材的能力 [1,2]。

壹、不銹鋼劣化試驗

規範中不銹鋼的劣化試驗試片放入各種濃度沸騰的強酸溶液內，浸漬 6 小時後，依規範去除腐蝕生成物方式，觀察其腐蝕損失量。

貳、二氧化硫劣化試驗

除 ASTM G85 A4 二氧化硫鹽霧複合劣化試驗以外，另一種評估塗料或金屬鍍膜在二氧化硫環境中的劣化方式，其試驗方式不包含鹽霧劣化試驗，而是在潮濕環境中含有二氧化硫的腐蝕成分。試驗主要在 0.5 m² 的試驗區域內，將最多 16 片 150×100 mm 試片吊掛起來，並在試片下方以加熱器加熱含有二氧化硫的溶液，二氧化硫溶液固定為 2 公升，其中含 0.2 公升的二氧化硫，將此溶

液加熱 40°C，產生一個帶有二氧化硫的潮濕大氣劣化環境。試驗循環過程包含兩個部分，第一部份是在緊閉的試驗槽中以二氧化硫加速劣化 8 小時；第二部份是打開試驗槽，並關閉加熱器，在與外部空氣相同的環境中 16 小時。一般而言，這項試驗要進行 10 次循環，若是塗料塗層或金屬鍍膜沒有明顯外觀改變或造成金屬基材腐蝕便認為通過此項試驗。在 10 次循環不產生外觀改變或基材腐蝕，此塗層或鍍膜之抗硫性極佳。

V、浸漬與濕潤劣化環境

參考規範：

ISO 2812-1993

Paints and varnishes-Determination of resistance to liquids-Part 2: Water immersion method (浸漬)

ISO 6270-1998

Paints and varnishes -- Determination of resistance to humidity -- Part 1: Continuous condensation (濕潤)

ASTM D2247-02

Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100% Relative Humidity (濕潤)

浸漬與濕潤試驗主要用於評估有機塗料對金屬基材的防護能力，一般而言如 NT Build-228 (Prohesion 劣化試驗) 規範中規定，試片在 96 小時試驗後塗料塗層沒有明顯的外觀改變或造成金屬基材腐蝕便認為通過此項試驗。這項試驗常配合塗層的光澤改變率和色差試驗同時進行。

壹、浸漬試驗

浸漬試驗是將 150 ×100 mm 試片浸入 23°C 或 40°C 的去離子水中，觀察於一定浸漬時間後試片塗層的外觀變化。

貳、濕潤試驗

濕潤試驗是將 150 ×100 mm 試片放入密閉式試驗箱中，其試驗條件為溫度 50°C，濕度 95% 之劣化環境，於一定劣化時間後觀察試片塗層的外觀是否有起泡或其他變化。

3-1-2 金屬腐蝕試驗相關配合分析試驗

金屬建材於腐蝕劣化後除由外觀瞭解其表面變化外，可以由重量損失法計算腐蝕速率。一些電化學設備亦可用來量測金屬建材劣化前後腐蝕速率的改變。建築物大部分直接與外在環境接觸，但用於建材的金屬材料大多不直接暴露於外部環境，而是擁有一層防蝕塗料或是金屬鍍膜，以阻隔或延緩腐蝕的發生，因此一些相關塗料或鍍膜的評估規範必須搭配腐蝕劣化試驗進行，因此本計劃將部分需配合的規範整理於下。

I、重量損失法

重量損失法係參考 ASTM G1 進行試驗。試驗時須將試片表面之雜質或油脂清洗乾淨，若探討塗料或鍍膜的抗蝕行為時，除塗料封層面或鍍膜表面外，其於金屬基材露出部份需以 Epoxy 塗封或防蝕膠帶包裹四周，只在試片表面部分留下一塊四邊形區域以供鹽霧腐蝕。試驗區域面積量測須達±1% 誤差內；並將試片秤重至±0.1 mg 誤差內以計算腐蝕速率。試片置於鹽霧環境中，至劣化時間後取出，依金屬基材種類與規範規定的方式進行腐蝕生成物的清除工作，清除後並量測酸洗後重量後計算腐蝕速率如下：

$$\text{Corrosion rate} = (K \times W) / (A \times T \times D) \quad (3-1)$$

式中 K 為單位常數，若以 mpy (mils per year) 為腐蝕速率單位，其值為 3.45×10^{-6} ，W 為劣化前後重量損失 (單位為公克)，A 為劣化溶液接觸面積 (單位為平方公分)，T 為劣化時間 (單位為小時)，D 為材料密度 (單位為 g/cm^3)。

II、交流阻抗分析法

參考規範：

ASTM G3-89

Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing

ASTM G5-94

Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements

ASTM G59-97

Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing

ASTM G102-89

Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements

腐蝕速率量測方法常使用的是重量損失法，此方法要將待測金屬試片進行劣化後，再以化學或電解方式清除腐蝕生成物，比較其重量損失後計算腐蝕速率。方法簡單但是試驗費時。所以近來亦常使用腐蝕電流或電位來判斷腐蝕速

率。最早發展時先由直流方法量測腐蝕電流，即直流極化法。此方法較適合沒有防蝕鍍膜或塗層的金屬基材腐蝕速率量測，其原因在於，若電解液的電阻太大（腐蝕大多在塗層與金屬界面進行），造成大部份電壓降發生在電解液內，所量測到的腐蝕電流較實際小。交流阻抗試驗方式是對某特定腐蝕環境下之金屬試片，通以一極小的交流訊號，以測定在不同頻率時之阻抗值，進而分析此系統中各不同元件之阻抗值（塗層與金屬基材），再經分離以評估材料之耐蝕性能。所以交流阻抗法比較適合分析具有防蝕塗料或是鍍膜的金屬建材。

腐蝕基本上是一種氧化與還原的電化學反應，牽涉到電荷在電極與電解液間的電荷轉移。電荷轉移的阻力為極化（Polarization）。當在金屬表面輸入極小的外加電流使其擾動，造成電荷轉移的極化現象，並使極化曲線處在線性階段，觀察此外加電流對半電池電位的影響。試驗儀器主要由一個半電池電位的飽和甘汞電極為參考電極、一白金電極為輔助電極、與一個恆電位電流儀所構成。試驗時先量測半電池的開路電位，當其穩定時，相對於甘汞電極的電位便是腐蝕電位（ E_{corr} ）。而後利用恆電位電流儀輸入擾動電流由白金電極流向工作電極（即待測金屬試片），將所得到的半電池電位變化量與電流值繪製成電位與電流關係圖，其斜率即極化電阻（ R_p ），其定義如下式：

$$R_p = \Delta E / \Delta i \quad (3-2)$$

由 ± 250 mV 所得到的電位與電流（對數座標）關係圖（Tafel plot），可得到兩條陽極與陰極的極化曲線，將兩曲線之切線與腐蝕電位的位置交會則可以得到腐蝕電流密度（ I_{corr} ）。或是利用 Stern-Geary 公式計算腐蝕電流密度，如下式所述：

$$I_{corr} = \left[\frac{\beta_a \beta_b}{2.303(\beta_a + \beta_b)} \right] \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{B}{R_p} \quad (3-3)$$

其中 I_{corr} 為 (A/cm^2)， R_p 為極化阻抗值 ($\Omega\text{-cm}^2$)， β_a 為陽極極化曲線， β_b 為陰極極化曲線， ΔE 為電位差 (volts)， Δi 為電流密度差 (A/cm^2)。腐蝕速率 (R_{corr}) 可由下式計算。

$$R_{corr} = \frac{[0.13I_{corr}(E_w)]}{A \times d} \quad (3-4)$$

其中 R_{corr} 為腐蝕速率 (mpy)， E_w 為待測金屬當量重 (g/eq)， A 為金屬暴露面面積 (cm^2)， d 金屬密度 (g/cm^3)。由於採用直流極化法所量測的極化阻抗除了金屬本身外，還包含電極電雙層、電解液、與防蝕塗料或是鍍膜的電阻。所以量測到的腐蝕速率會偏低。因此必須藉由交流阻抗法進行分離，得到較準確的金屬腐蝕速率。交流阻抗法利用通以一極小的交流訊號 (10 mV) 取代由恆電位電流儀輸入的擾動電流，在以不同頻率 (106 HZ~103 HZ) 求出阻抗值並經由 Nyquist plot 電路解析求出金屬基材本身的極化電阻 (R_p)，再藉由上述式 3-4 求得腐蝕速率 (R_{corr})。

III、塗料或鍍膜劣化後分析試驗

參考規範：

CNS 10757

塗料一般檢驗法 (有關塗膜之物理、化學抗性之試驗法)

ASTM D2244-02 (色差分析)

Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates

ASTM D523-89 (光澤分析)

Standard Test Method for Specular Gloss

塗料或鍍膜在各種大氣環境劣化前後需進行物性與化性分析試驗，以評估其防護能力。相關規範包括耐屈曲性、擠壓值、耐衝擊性、硬度、附著性、附著安定性、附著強度、抗拉強度及伸長率、耐磨耗性、耐污染性、耐洗淨性、塗膜之加熱安定性、耐過熱烘烤性、阻抗、透水度、水蒸氣透過度、氯離子透過度、耐水性、耐沸騰水性、耐酸性、耐鹽水性、與耐揮發油性、與不黏著性等試驗。除了上述試驗外，一般還會進行色澤與色差的分析，以分析劣化前後顏色的改變。

3-2 混凝土耐久性規範

混凝土對整體結構物的耐久性而言，通常扮演著避免鋼材與外在環境中離子直接接觸的角色。所以混凝土內的連通孔隙結構的多寡與變化是影響耐久性的主要因素。但由於混凝土的孔隙結構非常複雜，包含連通與獨立的孔隙結構，就尺度而言，可以由毫米級的搗實孔隙到奈米級的膠體孔隙。除了尺寸以外，混凝土內部分布孔隙的方向與位置並非均一性，因此除了連通孔隙的尺寸大小外，由連通孔隙所組成的離子傳輸路徑，本身的蜿蜒性 (tortuosity) 也會影響離子接觸到鋼筋的時間。也因為上述的眾多因素，所以目前各國文獻並沒有一個很明確的試驗方法或規範可以說明混凝土真正的孔隙結構。而是以其他方式，來表達混凝土孔隙結構或對鋼筋混凝土耐久性的影響。如由 2-1 與 3-1 節金屬的腐蝕機制可以發現水氣與氯離子均是影響鋼筋腐蝕的主要因素。而這兩大因素也會隨著混凝土內部的連通孔隙緩慢到達鋼筋表面，因此許多試驗與規範均以水滲入混凝土的飽和量或氯離子於混凝土中擴散速率的快慢來間接反應不同混凝土配比其內部通孔隙的特性。

對混凝土本身在建築物服務年限所遇到的劣化情形，主要在於混凝土建材

可承受的拉應力遠小於壓力，因此當內部因為物理或化學因素導致產生大於承受範圍的張應力時，並會形成比連通孔隙尺度大數倍的微裂縫，當個微裂縫長度成長至互相相連時，變成為水氣與氯離子入侵的快速路徑。而這些物理性因素包括混凝土表面因為沖刷、撞擊、或磨損等外力因素所導致劣化。亦或是溫度改變的體積變化（凍融與火害）所產生的內部開裂。而化學因素則為有害因子入侵、或水泥水化物水解或析出具膨脹性或吸水性的化合物。因此許多的試驗方式與規範便在評估不同組成的混凝土建材在這些物理或化學因素下的抵抗能力，如同金屬的人工加速劣化試驗。表 3-7 為混凝土耐久性相關規範彙整表。

表 3-7 混凝土耐久性相關規範彙整表

混凝土耐久性 試驗項目	CNS (中國國家標準)	ASTM (美國材料試驗 學會標準)	其他國際組織相 關試驗標準
抗氯離子穿透特 性評估規範	CNS 14702 CNS 14703 CNS 14795	ASTM C1543 ASTM C1202	AASHTO T259 AASHTO T260 AASHTO T277
混凝土透水試驗			CRD C48
混凝土鹼質與骨 材活性試驗	CNS 13618 CNS 13619 CNS 1167 CNS 9746	ASTM C289 ASTM C227 ASTM C88 ASTM C1012	
中性化試驗			RILEM CPC-18
鋼筋混凝土鋼筋 腐蝕速率評估		ASTM C876	

3-2-1 混凝土建材抗離子入侵評估相關規範

由於混凝土建材本身是由水泥與水經過化學機制（水化反應）產生的生成物黏結骨材所產生的複合材料，因此影響內部連通孔隙形成的因子非常複雜，加上孔隙的位置是隨機分布，所以目前並沒有相關規範可以直接描繪整個孔隙結構。而是藉由對水的進入量或抗氯離子穿透特性來間接說明混凝土連通孔隙對耐久性的影響。下述則就常用之規範加以說明。

I、抗氯離子穿透特性評估規範

目前常用的抗氯離子穿透特性規範主要有兩種，一為以電量大小氯離子穿透特性的快速氯離子滲透試驗，另一種則是實際量測氯離子在混凝土內部分布的濃度，計算氯離子的擴散速率來作為評估方式，最典型的是 ASTM C1543 鹽池試驗。相關規範說明於下。

壹、鹽池試驗（ponding test）

鹽池試驗主要利用濃度差作為氯離子傳輸的機制，將混凝土建材長期與高濃度氯離子溶液接觸後，再量測距混凝土表面各深度所分布的氯離子濃度，並計算擴散速率以評估混凝土抗氯離子穿透特性。相關規範如下。

參考規範：

ASTM C1543-02

Standard test method for Determining the Penetration of Chloride Ion into Concrete by Ponding

AASHTO T259-80

Resistance of Concrete to Chloride Ion Penetration

早在 1980 年以前鹽池試驗就已成為美國公路運輸協會（AASHTO）的試驗規範。而在 2002 年時美國材料試驗學會（ASTM）亦列入正式規範，即 ASTM

C1543，此規範除與 AASHTO T259 之試驗方法相近外，亦規定試驗時試體放置的溫溼度條件與鑽心取樣的尺寸。而在適用範圍上即已說明此方法主要計算從氯化鈉溶液鹽池進入混凝土內部的氯離子量。在應用與要義上亦說明本試驗法可直接建立與 RCPT 試驗結果之關聯性和在控制環境下真正的氯離子穿透特性。所需試驗時間最少 90 天（AASHTO T259 規定為 90 天，因此亦稱為 90 days Ponding test），ASTM C1543 亦將 90 天認為是最初的取樣時間，建議仍需進行 6 個月或 1 年浸泡的取樣間隔。由於試驗時間太長，因此相關文獻將此試驗歸類為長期試驗的方式 [17,18]。相關試驗主要將混凝土製作成製作 30×30cm 方形斷面，高 10cm 之試體。由於大部分水泥基複合材料於實際環境下僅表面會與空氣中惡劣因子接觸，除此以外為考量氯離子的擴散方向為單一方向，因此在試體上部加上約 2cm 高的壓克力圍束，並在其餘暴露面以具無法穿透特性的環氧樹脂（epoxy resin）塗封。之後將 3% 濃度的 NaCl 溶液注入圍束中約 1.5cm 深，並在圍束上方加蓋，於靜置一段時間後（通常至少為 90 天），利用鑽心方式將各種深度（距表面）之水泥基複合材料樣本取出，並以 AASHTO T260 規範，以酸溶法計算內部氯離子含量。而藉由各深度的氯離子含量可以判斷混凝土的品質，亦可利用 Fick 第二定律計算氯離子於混凝土的擴散係數（diffusion coefficient）。由擴散係數便可作為混凝土耐久性質的評估因子。其試體示意如圖 3-10 所示。

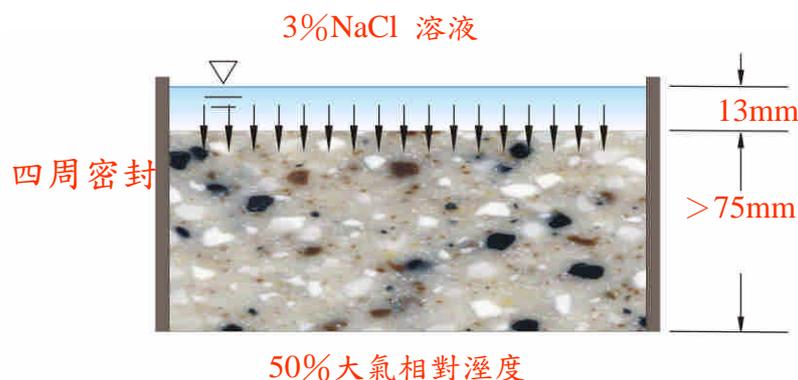


圖 3-10 鹽池試驗示意圖

而相關配合試驗方法則有混凝土內氯離子含量測試試驗，此方法主要是將氯離子由混凝土中萃取，並利用硝酸銀滴定或離子層析方式計算萃取液內氯離子數量，相關試驗規範名稱如下所示。

參考規範：

AASHTO T260-94

**Sampling and Testing for Total Chloride Ion in Concrete Raw Materials”,
Standard specification for transportation materials and methods of sampling
and testing**

CNS 14702

硬固水泥砂漿及混凝土中酸溶性氯離子含量試驗法

CNS 14703

硬固水泥砂漿及混凝土中水溶性氯離子含量試驗法

混凝土氯離子含量檢測方式主要分為兩種，分別為水溶性氯離子檢測法與酸溶性氯離子檢測法。主要差異在於水溶性氯離子檢測法在檢測水泥基複合材料中的自由氯離子，而酸溶性氯離子檢測法所檢測的氯離子則除自由氯離子外亦包含被水化生成物吸附的氯離子，即總氯離子含量。一般水泥基複合材料中自由氯離子含量的多寡較總氯離子含量受到注意，原因在於自由氯離子可以藉由各種機制抵達鋼筋表面，造成結構物鋼筋銹蝕損壞。在試驗步驟上主要將前述鹽池試驗後試體由曝露面以鑽心方式鑽取數個直徑 2.5 cm 之試體，並以鑽石鋸片切割機將每個鑽心試體由曝露面開始，每 0.5 cm 深度切取試片以量測內部氯離子濃度。在量測前分別以高速球磨機粉碎，取研磨通過 50 號篩之粉狀物為試樣。每次水溶性與酸溶性氯離子檢測法進行所需試樣為 10 g (AASHTO T260 規範圍 3g)。以精密天平秤取試樣後將試樣放入燒杯中，再水溶法方面則加入

50 ml 的去離子水後煮沸加熱，其後靜置 24 小時進行過濾萃取，萃取液於試驗前須加入 3 ml 硝酸與 30% 濃度的過氧化氫。酸溶法則加入 10 ml 熱水予以攪拌。攪拌過程中放入 3 ml 硝酸 (HNO₃) 使試樣被吸附之氯離子酸溶，最後再加入約 50 ml 熱水。同時間亦以甲基橙作為指示劑，確定溶液是否達到足夠酸性 (溶液顏色呈現粉紅或紅色)。之後將燒杯蓋上錶玻璃，並置於磁石攪拌加熱器上，邊攪拌邊加熱至沸騰，以促使試樣氯離子完全析出。加熱後以置放雙層濾紙的漏斗過濾 (Whatman #41 over Whatman #40)，並用熱水將燒杯內試樣完全洗入濾紙，使最後濾液達 150 ml 至 200 ml 左右。濾紙移開時需小心用熱水清洗乾淨，使殘餘於漏斗之氯離子洗入濾液中，最後則將濾液密封冷卻至室溫。再依前述電位滴定法或離子層析儀量測氯離子濃度。由氯離子濃度換算為氯離子重量，再將此重量除以試樣重，即混凝土試片中氯離子所佔的重量百分比。

貳、快速氯離子穿透試驗 (rapid chloride permeability test, RCPT)

基於鹽池試驗時間過長，且試驗手續繁複，1970 年 Whiting [19] 亦利用電化學的原理發展出一種快速評估混凝土抵抗氯離子滲透能力的試驗方法；其後美國公路運輸協會與美國材料試驗學會並依此先後建立試驗規範 (AASHTO T277, ASTM C1202)，我國亦於 2004 年公告為國家標準，相關規範名稱如下。

參考規範：

ASTM C1202-97

Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration

AASHTO T277-96

Electrical Indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration

CNS 14795

混凝土抗氯離子穿透能力試驗法-通過電荷量表示法

此規範在適用範圍上即說明本試驗主要以混凝土導電性的決定做為評估混凝土抗氯離子入侵能力的快速指標。而表現混凝土導電性質的方式則利用外加的 60V 直流電壓使得氯離子快速進入混凝土材料中，藉由量測得到的電流值計算 6 小時內總通過電量 (total charge passed)，用以評估混凝土抵抗氯離子滲透的能力。由於這個方法具有耗時較短與量測方式精簡等優點，因此目前廣泛應用於評估混凝土耐久性試驗中。但由於 RCPT 雖然具有快速與量測方式精簡等優點，因此目前較鹽池試驗常用於評估混凝土抗氯離子穿透特性。但 Whiting 發展此方法之初所使用的混凝土大多為未添加任何化學摻料與礦物摻料的混凝土，因此在後來規範中亦說明當混凝土摻有亞硝酸鈣類 (calcium nitrite) 抗腐蝕劑時，會獲致較高的庫倫值，顯示比相同配比但未摻用亞硝酸鈣的混凝土 (控制組) 具有較低的抗氯離子穿透能力。然而長期的氯離子貯鹽試驗顯示摻用亞硝酸鈣混凝土至少與控制組混凝土具有一樣的抵抗氯離子穿透能力。且於附註亦註明其他摻劑也可能會影響試驗結果。若懷疑摻劑會有影響，建議進行長期鹽池試驗。且其相關研究報告雖說明 RCPT 電量與鹽池試驗結果的判定係數 R2 達 0.92，但亦指出其量化誤差 (quantitative error) 高達 30% [20]。

試驗方法共包括試體前處理與試驗過程兩部份，試驗前處理主要將水中養護 90 天後之試體，以水冷式鑽石鋸片從中心部份切成 2 片直徑 10 cm 厚 3 cm 之試體。試體側面以速乾型環氧樹脂塗封。為使各試體孔隙中的含水狀態維持均一性，將塗封硬固後之試體置於真空容器中抽真空至 1 torr 以下，關閉抽真空設備後，於真空容器中維持 3 小時，於放入去氣水 (de-aerated water) 後再抽真空 1 小時。最後將試體浸於去氣水中 18 小時後始可進行 RCPT 試驗。其後將前處理後之試體放置在兩個壓克力槽之間。每個槽內均放置一片 20 號篩徑的銅網做為電極。為避免試驗過程中產生氯氣，在正極的試驗槽內置入 0.3 N 氫氧化鈉溶液，另一側試驗槽則為 3% 氯化鈉溶液做為負極。並在其間施加 60V 直流電壓，於 360 分鐘試驗期間內，以數據擷取器自動紀錄每分鐘通過試體之電流與試驗溶液之溫度。由電流與時間的關係，使用下式 3-5 計算總電荷量 (Q, total charged passed；單位：coulomb；庫倫)。

$$Q = 900(I_0 + 2I_{30} + 2I_{60} + \dots + 2I_t + \dots + 2I_{300} + I_{360}) \quad (3-5)$$

式中 Q 為總電荷量(coulombs)， I_0 為初始電流(amperes)， I_t 為在時間 t 時的電流(amperes)。藉由總電荷量與表 3-8 評估混凝土抵抗氯離子滲透的能力。RCPT 試驗則如圖 3-11 所示。

表 3-8 氯離子穿透性與 RCPT 總電荷量關係 [19]

RCPT 總通過電量 (coulombs)	氯離子穿透性
>4000	高
2000~4000	中
1000~2000	低
100~1000	極低
<100	可視為無

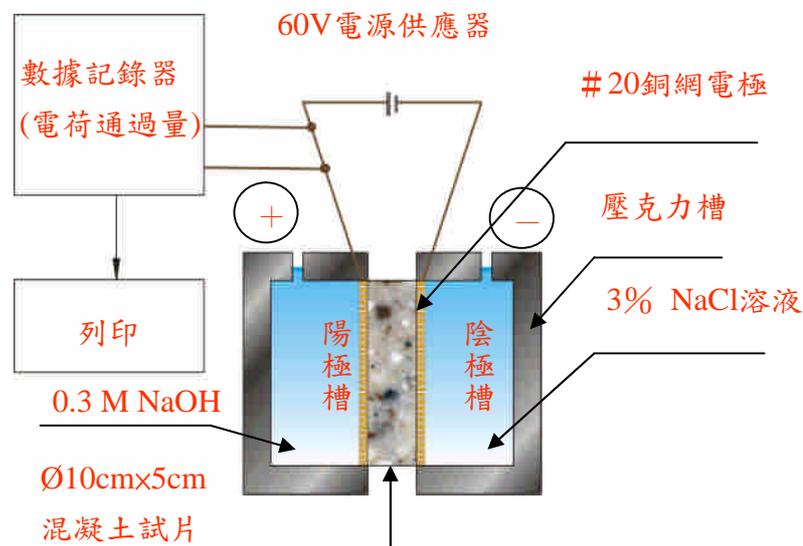


圖 3-11 RCPT 試驗示意圖

II、混凝土透水試驗

混凝土透水試驗大多採用定水頭滲透儀器進行，研究過程是設定一定流量（壓力），將水壓入混凝土內，並於混凝土出水位置以幫浦重新打回入流口的儲水區。維持固定流量情形一段時間後，兩邊水頭會形成一個穩定的落差，由得到的兩端水頭差與流量，帶入達西定律（Darcy's law）計算水的滲透係數。最典型的便是美國陸軍兵工署（CRD）試驗規範，其名稱如下。

參考規範：

CRD C48-92

Standard Test Method for Water Premeability of Concrete

此規範主要利用 200 psi 的壓力持續將水壓入混凝土試體內（通常為直徑 368 mm，高度 381 mm 的試體），並藉由量測水頭差與流量配合達西定律計算滲透係數。

3-2-2 混凝土劣化相關規範

I、混凝土鹼質與骨材之活性反應

由於水泥成分中含有鈉與鉀類的鹼金屬，因此當骨材內含有相當活性矽成分時，會結合成具吸水性的鹼矽膠體。當吸水後便會在混凝土產生膨脹的張應力，導致產生地圖狀的裂縫。而這個混凝土劣化因素並非混凝土遭受外部離子入侵所造成，而是內部組成材料產生化學反應的劣化過程。對水泥本身而言，通常其含鹼量均可以符合各國規範之要求（如 ASTM C150 規定），但骨材本身活性矽的含量卻因為產地母岩材質而有所不同，因此相關規範評估混凝土是否會因鹼矽反應所造成的劣化時，均已骨材本身活性檢測為主。相關試驗方法包含兩個方式，一為化學法，另一為水泥砂漿棒法，相關規範名稱如下。

壹、化學法評估骨材活性

參考規範：

ASTM C289-02

**Standard Test Method for Potential Alkali-Silica Reactivity of Aggregates
(Chemical Method)**

CNS 13618

粒料之潛在鹼質與二氧化矽反應性試驗法（化學法）

本試驗方法主要檢測骨材矽濃度（ S_C ）與氫氧化鈉消耗量（ R_C ）來判斷骨材活性是否為有害或潛在性有害。試驗部份則是利用氫氧化鈉將矽離子由骨材析出，並在酸性狀態（ $pH=1.2\sim 1.5$ ）與鉬酸銨產生黃綠色鉬酸矽，再藉由已知矽檢量線的分光光度計量測其濃度，並由鹽酸滴定了解氫氧化鈉消耗量。當 R_C 小於 70， S_C 大於 $R_C/2+35$ 時，表示此骨材樣本具有害的活性；若 S_C 大於 R_C 時，且 R_C 大於 70 則表示具潛在活性。

貳、水泥砂漿棒法評估骨材活性

參考規範：

ASTM C227-03

**Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement-Aggregate
Combinations (Mortar-Bar Method)**

CNS 13619

水泥與粒料之組合潛在鹼質反應性試驗法（水泥砂漿棒法）

此方法主要是針對水泥砂漿於指定養護條件下，對鈉與鉀類的氫氧化合物膨脹反應。試驗方法則是製作 25 mm × 25 mm × 285 mm 之矩形柱水泥砂漿試

體，其水泥砂漿則以水泥和細骨材 1:2.25 的比例拌合，並藉由用水量的控制使新拌砂漿的流度藉於 105 至 120 之間。拌合後進行標準養護 24 小時後脫模，並在溼潤狀態下以比長儀量測初始長度（需準確至 0.002 mm）。而後將試體以豎立方式移入儲存容器，並將儲存容器密封後放入 $37.8\pm 1.7^{\circ}\text{C}$ 之恆溫恆濕櫃內 12 天後，再將恆溫恆濕櫃的溫度調整成 $23.0\pm 1.7^{\circ}\text{C}$ 環境中儲存 16 小時後打開儲存容器，在等試體齡期達到 14 天後量測長度變化，之後再將試體放回 $37.8\pm 1.7^{\circ}\text{C}$ 之環境中，以針對更長的齡期（如 6 個月等）的長度變化量測。評估方式則可依 ASTM C33 規範之規定，即 6 個月齡期後其長度變化率超過 0.10% 時，辨認為具有害的活性。

II、抗硫酸鹽侵蝕評估

硫酸鹽主要會跟水泥中的矽酸鈣與骨材的碳酸鹽類結合成體積膨脹的硫酸鹽化合物，而體積膨脹的張應力會造成內部微裂縫的產生，由於硫酸鹽類在海水中的含量僅次於氯離子，因此在使用於浸漬海水或是地下結構的混凝土必須注意這類耐久性的問題，因此在重要的結構物，如核電廠或地下鐵在工程設計上便會將所使用的水泥以二型中抗硫水泥（type II cement）或五型水泥（type V cement）代替。而目前在規範上並沒有相關混凝土抗硫酸鹽侵蝕評估相關試驗方式，但在骨材與水泥砂漿上均有相關評估方式。相關規範名稱如下。

壹、骨材抗硫酸鹽侵蝕評估

參考規範：

ASTM C88-99

Standard Test Method for Soundness of Aggregates by Use of Sodium Sulfate or Magnesium Sulfate

CNS 1167

使用硫酸鈉或硫酸鎂之粒料健度試驗法

此試驗方法是將一定級配的骨材浸於飽和硫酸鈉或硫酸鎂溶液中 16~18 小時後，再烘乾 4 小時，經五次循環後量測其重量損失率。但其主要用意在於評估骨材是否遭到嚴重風化，一般而言浸泡於硫酸鎂溶液的的健度試驗，其五次循環後重量損失率要低於 18%（硫酸鈉溶液為 12%）。

貳、水泥砂漿抗硫酸鹽侵蝕評估

參考規範：

ASTM C1012-04

Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution

CNS 9746

卜特蘭水泥壩料暴露於硫酸鹽中之潛在膨脹檢驗法

這個試驗主要是要評估各種水泥或水泥中含有飛灰、爐石、矽灰等礦物摻料時的抗硫酸鹽侵蝕能力。評估方式是以一定比列的水泥和標準砂混合後，製作成一定流度水泥砂漿試棒，浸於硫酸鈉或硫酸鎂溶液 14 天或 6 個月，利用比長儀瞭解其長度變化的情形即膨脹率。而由膨脹率來評估抗硫酸鹽侵蝕的能力。

III、混凝土中性化評估方式

混凝土中性化主要是由於外在環境中的二氧化碳和水化生成物的 Ca(OH)_2 產生反應形成 CaCO_3 ，由於碳酸鈣的生成，因此中性化亦稱為碳化（carbonation）。中性化造成孔隙水中氫氧根離子的減少與碳酸根離子的增加，因而使孔隙水的 pH 值下降。對鋼筋混凝土而言，混凝土保護層除了藉由其厚度延緩外部離子與鋼筋表面鈍態鋼筋表面鈍態膜接觸的時間外，其內部孔隙水所造成的鹼性環境，會維持鋼筋表面鈍態保護膜的存在，因此鋼筋即使在混凝土

內部有氧氣的濕潤環境中也不會有銹蝕現象產生。若依 pH 值而言，中性化的混凝土孔隙溶液的 pH 值大多在 9 以下。中性化後的混凝土，會較原先略為緻密，且微裂縫有稍微減少，對混凝土本身的物理性質改變並不大。但若混凝土內部包含了氯離子則會加速鋼筋鏽蝕的進行。相關可供量測混凝土中性化的試驗方式則如下所述。

壹、酚酞試驗法

參考規範：

RILEM CPC-18-1988

Measurement of hardened concrete carbonation depth", TC14 – CPC.

此試驗為目前最常使用於評估混凝土中性化的試驗方式，也是目前唯一被列為標準規範的試驗方法。主要是利用酚酞 (Phenolphthalein) 具有酸鹼指示的功能，將調配好的酚酞溶液 (1% 酚酞於 99% 乙醇溶液裡) 噴灑於混凝土橫斷面上，由於酚酞在 pH 大於 9 時為紫紅色，因此藉由混凝土橫斷面 (不含粉刷層等非結構體部分) 無色區域可評估中性化的深度或範圍。

貳、熱重分析法

此方法雖非規範規定之方法，實驗方式亦相當繁雜，所使用的設備亦較精密昂貴，但此方法精確性較高，可量測混凝土各種深度所含的 CaCO_3 濃度，因此可計算混凝土中性化的速率，此方法並不適於現場快速的評估作業，較適合用於實驗室研究分析使用。其試驗方式主要利用混凝土各種組成化學物質會在不同溫度下揮發之原理進行量測。所使用的儀器為熱重分析儀 (Thermo Gravity Analyzer, TGA)，此儀器可以量測待測物質於室溫加熱至 1200°C 時各溫度重量損失的情形；一般而言當溫度在 100°C 以上時，自由水開始蒸發，當 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 時氫氧化鈣開始脫水，當溫度達 650 至 900°C 時 CaCO_3 開始脫碳酸，藉由此現象與重量損失情形，可判讀 CaCO_3 在混凝土內的含量。實際運用上主要在於實

驗室內評估各種配比混凝土的中性化速度，因此會搭配加速劣化的機制，如將混凝土放在恆溫恆濕箱內，由外部導入濃度極高的二氧化碳，使混凝土在一定時間內加速中性化，其後將混凝土剖開，取橫斷面各深度的混凝土作為試驗樣本，在藉由熱重分析儀評估各深度的 CaCO_3 含量，由此藉由數學模式計算混凝土中性化的速率。相關設備目前所內已有具可變換溫溼度與外氣導入功能的鹽霧複合耐候試驗機可供進行混凝土加速中性化，但熱重分析儀則預計於台北景美材料試驗群成立後購置。

3-2-3 鋼筋混凝土鋼筋腐蝕速率評估

在鋼筋混凝土設計上，混凝土除力學上的考量外，亦提供一層物理與化學的保護層，使得結構物內部鋼筋可避免因外在環境因子所引起的腐蝕。物理的保護層主要利用厚度延緩外在有害離子接觸鋼筋表面的時間，化學的保護層係因為孔隙水的鹼性環境，使得鋼筋鈍態保護膜不受破壞。因此當評估鋼筋混凝土劣化程度時，除評估混凝土本身抵抗外在離子侵入的能力外，亦可藉由鋼筋本身腐蝕行為的評估來說明。而評估方法則與金屬腐蝕速率試驗機理相同，將鋼筋視為電解電池的電極，利用電化學的方式評估鋼筋腐蝕的機率或速率，下述則就其試驗方法加以說明。

I、腐蝕電位法

參考規範：

ASTM C876-91

Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete

腐蝕發生是一種隨機反應，只要屬於腐蝕端的陽極氧化反應和未腐蝕的陰極還原反應分別在金屬表面（如鋼筋）各個微小區域進行，就會在各微小區域產生腐蝕電流。半電池電位即利用一已知電位且不受環境影響的參考電極（如

硫酸銅電極) 為陰極，量測其與工作電極 (鋼筋陽極) 之間的電位差，藉由此值可得目前鋼筋之腐蝕電位，其量測裝置如圖 3-12 所示。根據 ASTM C876 的建議，當混凝土中的鋼筋開路電位大於 $-200\text{mV Cu/CuSO}_4(-120\text{ mV, SCE})$ 時，鋼筋發生腐蝕的機率低於 10%，而當開路電位值在 $-200\text{mV} \sim -350\text{mV, Cu/CuSO}_4(-120\text{mV} \sim -350\text{mV, SCE})$ 之間時，則無法判斷腐蝕的機率；當開路電位值小於 $-350\text{mV Cu/CuSO}_4(-270\text{mV, SCE})$ 時，則腐蝕的機率就高於 90%。由於此法之儀器設備與試驗原理較為簡單，故具有容易操作，試驗快速、且儀器便宜之優點。唯其所得之數據，只能依 ASTM C876 的建議，以統計方式粗略判斷鋼筋腐蝕機率，而無法由腐蝕機率精準的量化鋼筋腐蝕速率。若作為現場初步判斷混凝土鋼筋是否腐蝕之依據，則不失為一迅速之檢測方式。

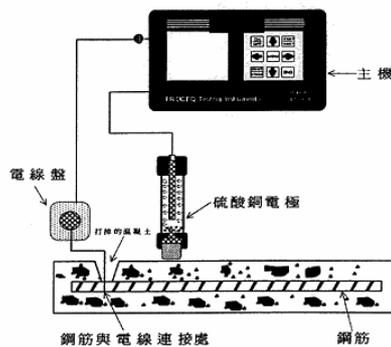


圖 3-12 半電池電位量測裝置

II、交流阻抗法

其試驗原理與 3-1-2 節金屬腐蝕試驗—交流阻抗分析法相同，因此當測定鋼筋的阻抗值時，對於電極電雙層、電解液與混凝土電阻等的影響均需考量在內。所以當以交流阻抗法分析鋼筋的腐蝕數率時，可利用等校電路利用一交流電流輸入此腐蝕系統中，然後再藉助電路解析的技巧，在一個極寬的交流訊號頻率內($1.0 \times 10^6\text{ Hz} \sim 1.0 \times 10^{-3}\text{ Hz}$)，測定不同頻率時此腐蝕系統的阻抗值，進而

利用等效電路原理，經由 Nyquist 圖將各電路元件分解，求出系統中鋼筋的阻抗值 (R_p) 經由計算後即可求出鋼筋的腐蝕速率。量測方法同樣是以飽和甘汞電極(SCE)為參考電極(Reference electrode，陰極)，鋼筋為工作電極(Working electrode，陽極)，白金電極為輔助陰電極(Counter electrode)，連接於恆電位恆電流儀和可測出增益、相位、波群延遲、與交直流阻抗的阻抗增益相位分析儀上，並且再和放大紀錄器相連接。其頻率範圍介於 10 μ Hz 至 32 MHz，電壓測定範圍介於 100 μ V 至 20 V；電流測定範圍介於 2 nA 至 2 A，電位掃描範圍介於 100 μ V/sec 至 100 V/sec。

第四章 金屬與混凝土耐久性試驗

由於試驗儀器僅是所有試驗規範所使用的主要設備，因此當研究人員無論進行對內研究或對外營運時，仍需對試驗過程所有的程序進行瞭解，且除主要設備外，其餘附屬設施配合情形仍需熟練操作，因此本研究除相關規範蒐集整理外，亦利用鹽霧複合耐候試驗機、離子層析儀、與壓汞孔隙儀三項主要設備可進行之規範方法進行試驗研究。在金屬建材耐久性實驗部分，考量現有設備因此進行相關金屬的中性鹽霧試驗，並利用重量損失法進行後續分析工作。混凝土建材亦配合現有的離子層析儀與壓汞孔隙儀，進行混凝土評估氯離子侵入能力的相關規範方法驗證，並利用 MIP 進行孔隙量測。由各種試驗進行，藉以培養研究參與人員可熟練儀器操作與建立各了解各種試驗程序，並對試驗所得的資料可進行整理與分析。

4-1 實驗計畫概述

本研究在金屬建材方面擬進行鹽霧試驗與重量損失法，進行驗證並建立標準實驗方法；混凝土建材部分以建立評估混凝土抗氯離子傳輸試驗方法為主，而離子層析儀是輔助上述兩試驗進行離子濃度分析使用。

金屬建材試驗

鹽霧複合耐候試驗機可依據 CNS 8866 模擬各種金屬建材的鹽霧劣化試驗。劣化後的分析方法，係考量現有設備，採用常用的重量損失法。並經由此經驗對後續相關電化學分析儀器的購置預做準備。實驗流程如圖 4-1。

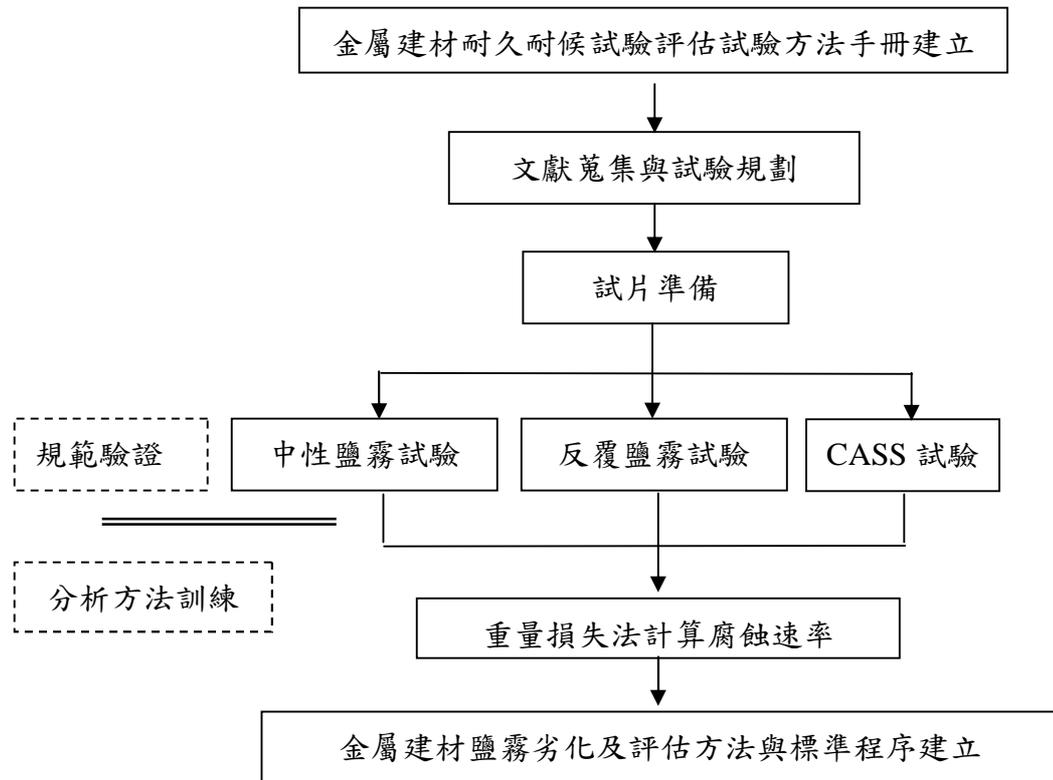


圖 4-1 金屬建材耐久耐候試驗方法手冊建立流程圖

混凝土建材試驗

國內外相關研究雖對氯離子於混凝土中的傳輸行為有相當之研究，但對於孔隙結構量測與耐久性之間的關係較少說明。部份試驗結果認為添加礦物摻料會影響 RCPT 的電量量測。若能建立孔隙結構量測與 RCPT 電量和鹽池試驗擴散係數之間的關係，可更準確評估混凝土抗氯離子傳輸行為。

本計畫擬以壓汞孔隙儀的孔隙分佈量測結果，建立 RCPT 與鹽池試驗之間的關係。圖 4-2 為其研究流程圖。

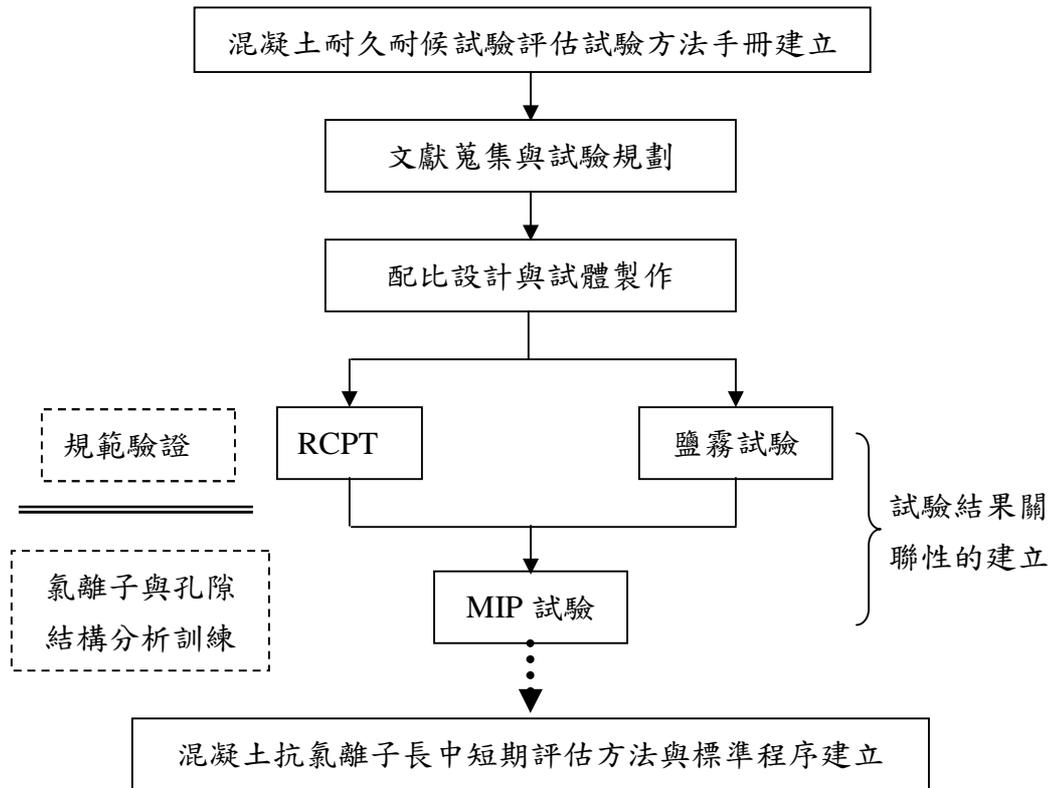


圖 4-2 混凝土建材耐久耐候試驗方法手冊建立流程圖

4-2 鹽霧試驗

為製作鹽霧試驗相關方法與試驗手冊，因此以常用的金屬建材進行 CNS 8886 中規定的三種試驗方式，分別為中性鹽霧試驗（NSS）、醋酸鹽霧劣化試驗（AASS）、與含銅加速醋酸鹽霧劣化試驗（CASS）。而後由試驗過程所獲取的經驗以作為後續試驗手冊訂定的參考。

試驗材料設計上以常用的金屬建材為主。擬選擇鍍鋅鋼板、304 不銹鋼板、3000 系列鋁合金（鋁錳合金）三種金屬材料。試體尺寸為配合鹽霧複合耐候機，設定為長 15cm×寬 7 cm 之平板試體。依據規範規定，使用 SPEC 級冷軋鋼板進行再現性試驗。由於冷軋和鍍鋅鋼板相較於不銹鋼板與鋁合金板很容易可以在

鹽霧試驗 24 小時後便看到銹蝕的情形。因此進行鹽霧試驗初期，擬先由 SPEC 級冷軋鋼板與市面上常用的鍍鋅鋼板進行中性鹽霧試驗，一方面在於驗證所設置之鹽霧複合耐候試驗機是否可以達到 ASTM B117 對鹽霧試驗設備的要求，另一方面由於規範有參考試片在 96 小時後的腐蝕損失量規定。藉由再現性試驗過程的經驗，檢驗鹽霧複合耐候機各裝置；如鹽水噴霧液濃度調整或腐蝕生成物清除作業等過程，是否有疏漏或試驗不精確之情形。AASS 與 CASS 試驗過程均與 NSS 大略相同，僅差別於噴霧液的酸性與內容物。此次冷軋與鍍鋅鋼板的中性鹽霧試驗，可供後續進行其他材質金屬建材之依據，且可以訓練研究人員對試驗的熟練度，避免產生人為誤差。

4-2-1 冷軋與鍍鋅鋼板中性鹽霧試驗實驗設計

鹽霧試驗進行金屬試片劣化之前，須進行儀器的再現性試驗，以驗證試驗設備的噴霧量與溫度設定是否可以符合 ASTM B117 對鹽霧試驗設備的要求。本試驗實驗設計與步驟部分為配合鹽霧複合耐候機手冊之製作，將以手冊製作模式之初稿方式敘述如下。

鹽霧環境溫度設定與噴霧液組成

A. 溫度設定：

試驗需於不受腐蝕的密閉試驗箱進行，試驗過程溫度均設定為 $35 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

B. 噴霧液組成：

1. 化學試藥級的氯化鈉。
2. 導電率低於 $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的去離子水。
3. 噴霧液濃度設定為 $50 \pm 5 \text{ g/L}$ 。
4. 比重在 1.029 至 1.036 之間，而 pH 必需維持在 6.5 至 7.2 之間。

C. 試驗時間設定與試體數量：

再現性試驗依據規範規定必須進行 96 小時的鹽霧劣化試驗，因此將 4 個冷軋鋼板試片進行再現性試驗。而為考量長期劣化試驗需求，亦設計 4 片冷軋鋼板試片另外進行 4 週（672 小時）的長期鹽霧試驗。同時放置 4 片鍍鋅鋼板試片進行 4 週長期鹽霧試驗。

4-2-2 試驗步驟

中性鹽霧試驗包含試驗前處理、劣化試驗、與試驗後試片處理三大過程，相關說明如下。

A. 試片前處理：

試片於進行前表面有油脂或不潔物須利用適當方法清除。試片處理後以清水沖洗與乾燥後，以電子天平秤重，秤重值須達到毫克之需求（0.001 g）。

B. 劣化試驗部份：

劣化試驗部份包括試片放置、噴霧液補充、空氣飽和桶、儀器設定、噴霧液取樣等過程，詳述說明於下。

1. 將上述前處理後的試片，放置於試驗箱內的支架上。依規範規定試片須與垂直線呈 $20 \pm 5^\circ$ ，需以量角器確認試片放置角度。參考試片所放置的位置須於四個象限角落處。
2. 噴霧液補充方面。每次鹽霧試驗，建議將先前鹽水補給桶內殘留的噴霧液完全洩出。使用的噴霧液濃度為 50 ± 5 g/L 的氯化鈉溶液。本鹽霧複合耐候機的鹽水補給桶容積為 20 公升，在鹽霧配置上，可使用 1 公斤的氯化鈉（化學試藥級）加入 19 公升的水中充分攪拌均勻後放入鹽水補給桶內（如圖 4-3）。並以精度 0.3 的 pH 試紙，觀察補給桶內溶液是否為中性（ $\text{pH}=6.5\sim 7.2$ ），若不在中性範圍，以 0.1 mol/L 的氫氧化鈉溶液或 0.1 mol/L 鹽酸水溶液進行

調整。而後以微量分注器取噴霧液樣本放入離心試管內稀釋 1000 倍，由離子層析儀分析其氯離子濃度，以判斷溶液製作的正確性，並檢驗先前的噴霧液是否殘留在補給桶。



圖 4-3 鹽水補給桶與空氣飽和桶

3. 空氣飽和桶主要功能是使送往試驗箱的空氣為濕潤狀況，因此空氣飽和桶是調整試驗箱濕度的主要工具。空氣飽和桶的構造為一個加熱器，藉由加熱蒸餾水產生的濕氣對壓縮空氣進行調整，所以每次試驗均需留意空氣飽和桶內的水位是否充足，如圖 4-3 所示。
4. 儀器設定方面。主要設定溫度與試驗時間，中性鹽霧試驗相溫度在開始與結束均設定為 35°C 。試驗時間為 672 小時。啟動後須留意噴霧壓力是否為 $0.098 \pm 0.010 \text{ MPa}$ ，否則需調整壓力旋鈕，如圖 4-4 所示。
5. 劣化試驗開始後 24 小時進行噴霧液取樣工作。此時需放入水平面積 80 cm^2 的容器進入試驗箱內進行取樣，放置取樣容器時，可先暫停試驗機劣化的進

行，此時累積試驗時間會凍結在停止的時刻，直至設備重新啟動才開始繼續累計試驗時間。

6. 劣化試驗開始後 96 小時，將放在四個象限的冷軋鋼板參考試片取出，取出後即開始進行腐蝕生成物去除。另一方面，必須將噴霧液取樣容器取出，量測其 pH 值與濃度變化情形，並藉由所收集的溶液量，評估噴霧設備功能。
7. 劣化 672 小時後將另外 4 個冷軋鋼板與鍍鋅鋼板試片取出，先由外觀判斷其腐蝕面積，而後隨即以化學方法清除其腐蝕生成物。



圖 4-4 噴霧壓力旋鈕調整

劣化試驗後處理

劣化試驗後處理主要是腐蝕生成物的清除。冷軋鋼板與鍍鋅鋼板均以 CNS 14122 規定的化學清除方式進行；即將劣化後的鋼板放入酸洗劑中（酸洗劑為 50% 濃度鹽酸溶液），並在每 1000 mL 溶液中加入 3.5g 腐蝕抑制劑（六甲基四銨）。為掌握酸洗過程所耗費的時間，本研究以兩種方式進行酸洗。一為直接將鋼板浸在酸洗劑中；另一個方式則是將鋼板浸在裝滿酸洗劑容器中後以超音

波震盪器進行加速清除作業（如圖 4-5）。



(A)



(B)

圖 4-5 腐蝕生成物清除方式（A：浸在酸洗劑；B：震盪方式）

4-2-3 鹽霧劣化試驗結果

鹽霧劣化後目視觀察腐蝕情形如圖 4-6 為 96 小時劣化後冷軋鋼板腐蝕情形，圖 4-7 為 672 小時劣化後冷軋鋼板與鍍鋅鋼板腐蝕的情形。若依規範判斷腐蝕結果的數字分級法，無論 96 或 672 小時的劣化腐蝕程度均為 RNO 等級，即腐蝕面積大於 50%。若以目視比對，可以發現 96 小時劣化後的冷軋鋼板，還可以看到部份鋼板，但 672 小時劣化後則全面腐蝕。若以鋼板種類來看，672 小時劣化後的鍍鋅鋼板還可以看到未腐蝕的部分面積。



圖 4-6 冷軋鋼板經 96 小時劣化後的腐蝕情形



(A)



(B)

圖 4-7 672 小時劣化後腐蝕情形 (A：冷軋鋼板；B：鍍鋅鋼板)

再現性試驗結果

再現性試驗主要驗證鹽霧試驗機的性能是否符合 ASTM B117 對鹽霧試驗設備的要求。評估標準則由 2 個指標進行。第一個為試驗 24 小時後進行噴霧液取樣。第二個則為 4 片 SPEC 級冷軋鋼板經 96 小時劣化後的重量損失率。其中

噴霧液取樣結果如下表 4-1 所示。

表 4-1 噴霧液取樣試驗結果

項目	噴霧液 氯離子濃度 (g/L)	pH 值	比重	噴霧液 收集量
劣化試驗開始前 噴霧液濃度	51	6.9	1.033	—
試驗 24 小時後至 96 小時過程的噴 霧液取樣	48	7.2	1.030	79.5 mL (1.1 mL/hour)
規範要求	50±5	6.5~7.2	1.029~1.036	1.5~0.5 mL/hour

由表 4-2 中得知試驗前後的噴霧液濃度、pH 值、與比重差異不大，均在規範規定範圍內。噴霧液量的收集量為 1.1 mL/hour，亦合乎噴霧量的要求。表 4-3 為 SPEC 級冷軋鋼板經 96 小時劣化後的試驗結果。由表中可以發現單位損失量均可符合規範要求。

表 4-2 SPEC 級冷軋鋼板 96 小時劣化試驗結果

項目	1	2	3	4
試驗開始前 重量 (g)	161.3996	162.0092	161.4925	161.5724
腐蝕生成物清除 後重量 (g)	159.8564	160.5147	159.8993	160.0015
重量損失 (g)	1.5432	1.4945	1.5932	1.5709
單位損失量 (g/m ²)	146.9714	142.3333	151.7333	149.6095
規範要求 (g/m ²)	140±30	140±30	140±30	140±30

劣化試驗結果

上述曾說明使用兩種腐蝕生成物的去除方式，一為浸漬在酸洗劑中自然去除，另一是利用超音波震盪酸洗劑。由結果可以發現，當冷軋鋼板劣化 96 小時後，以酸洗劑自然去除的方式約需 25~30 分鐘才可把腐蝕生成物去除。但超音波震盪方式只需 10~15 分鐘。若由 672 小時劣化後的試片目測觀察，發現冷軋鋼板的腐蝕面積與現象均大於鍍鋅鋼板，若將腐蝕生成物去除後秤重，可以由下式計算腐蝕速率。

$$\text{Corrosion rate} = 4212.5W / T \quad (4-1)$$

式中腐蝕速率單位為 mpy (mils per year)。W 為劣化前後重量損失 (單位為公克)，T 為噴霧時間 (單位為小時)。表 4-3 與表 4-4 將 SPEC 級冷軋鋼板與鍍鋅鋼板將 672 小時劣化試驗後的重量損失結果說明如下。

表 4-3 SPEC 級冷軋鋼板 672 小時劣化試驗結果

項目	1	2	3	4
試驗開始前重量 (g)	161.9982	161.3547	162.0364	161.9821
腐蝕生成物清除後重量 (g)	150.7847	149.9189	151.0368	150.6927
重量損失 (g)	11.2135	11.4358	10.9996	11.2894
單位損失量 (g/m ²)	1067.9524	1089.1238	1047.5810	1075.1810
腐蝕速率 (mpy)	70.2921	71.6856	68.9513	70.7679

表 4-4 鍍鋅鋼板 672 小時劣化試驗結果

項目	1	2	3	4
試驗開始前重量 (g)	161.8247	162.1088	162.0025	161.9642
腐蝕生成物清除後重量 (g)	159.6471	159.9641	159.5628	159.7602
重量損失 (g)	2.1776	2.1447	2.4397	2.2040
單位損失量 (g/m ²)	207.3905	204.2571	232.3524	209.9048
腐蝕速率 (mpy)	13.6503	13.4441	15.2933	13.8158

表中可以發現冷軋鋼板在中性鹽霧試驗 672 小時劣化過程後的腐蝕速率平均為 70.4242 mpy，鍍鋅鋼板則平均為 14.0509 mpy。由此量化的數據可以發現兩者腐蝕速率的差異約為 5 倍。

當考量不銹鋼板與 3000 系列鋁板時，由中性鹽霧試驗進行，發現直到 2400 小時（約 100 天）不銹鋼與鋁板均無腐蝕與起泡之現象，因此建議當進行不銹鋼板與鋁板建材試驗時，應進行含銅加速鹽霧劣化試驗（CASS test），腐蝕生成物的去除方式與重量損失法的進行方式與上述碳鋼和鍍鋅鋼板試驗方式相同。

4-3 混凝土耐久性試驗結果

本階段製作不同配比條件的混凝土試體，利用建研所已設置的壓汞孔隙儀與離子層析儀進行相關混凝土耐久試驗。藉以訓練研究參與的所內人員對各機器熟練程度，並由試驗結果，訓練研究參與人員對數據的分析與判斷，相關試驗結果如下所述。

4-3-1 混凝土耐久性試驗設計

在混凝土配比設計方面，本研究製作 16 種混凝土配比，其配比主要變數分別為水膠比與不同礦物摻料。水膠比設計為 0.35、0.45、0.55、與 0.65。礦物摻料設計上，分別為飛灰、爐石與爐灰（30% 爐石與 70% 飛灰），考量目前預拌廠常用的替代量，在飛灰部分主要以替代膠結粉料 20% 的重量比例加入混凝土內，爐石部分為 40% 替代量、爐灰部分則為 30% 替代量。相關配比設計如表 4-5 所示。表中配比編號分別以 C 代表未添加任何礦物摻料的混凝土，F 為添加飛灰的配比，S 為添加爐石，SF 為添加爐灰。配比編號最後兩位數字則代表水膠比 0.35~0.65。

表 4-5 本計畫混凝土耐久性研究配比設計表 (kg/m³)

配比編號	水膠比	水	水泥	粗骨材	細骨材	飛灰	爐石	強塑劑
C35	0.35	173	510	806	947	0	0	5
C45	0.35	199	443	806	946	0	0	0
C55	0.55	216	392	806	946	0	0	0
C65	0.65	228	351	806	946	0	0	0
F35	0.35	166	390	806	947	98	0	5
F45	0.35	190	341	806	946	85	0	2
F55	0.55	208	303	806	946	76	0	0
F65	0.65	221	273	806	946	68	0	0
S35	0.35	169	299	806	946	0	199	5
S45	0.35	191	260	806	946	0	174	4
S55	0.55	212	231	806	946	0	154	0
S65	0.65	225	207	806	946	0	138	0
SF35	0.35	167	345	806	947	41	104	5
SF45	0.35	191	301	806	946	39	90	2
SF55	0.55	210	267	806	946	34	80	0
SF65	0.65	224	240	806	946	31	72	0

耐久性試驗方面，考量現有台南已購置之設備與目前國內常見的混凝土耐久性問題，因此進行各種混凝土抗氯離子評估能力的試驗。主要進行之試驗為 ASTM C1202 的快速氯離子滲透試驗與 AASHTO T259 的貯鹽試驗。相關試驗流程可參考 3-2-1 節之說明。

因此在試體製作上，每組配比製作 20 個直徑 10 公分高度 20 公分的圓柱試體以供快速氯離子滲透試驗與貯鹽試驗使用，在此部份試驗中，主要藉由離子層析儀來量測氯離子濃度。而各配比拌合時，亦以 4 號篩將粗骨材篩除，以各配比水泥砂漿的部份配合壓汞孔隙儀進行孔隙結構量測。

4-3-2 氯離子試驗結果

上述各配比經快速氯離子滲透試驗後可得到其通過之總電量，圖 4-8 至圖 4-11 為不同水膠比在不同添加礦物摻料下，6 小時內時間與電流之間的關係圖。由圖中可以發現當配比加入礦物摻料後，其電流也有明顯下降的趨勢。

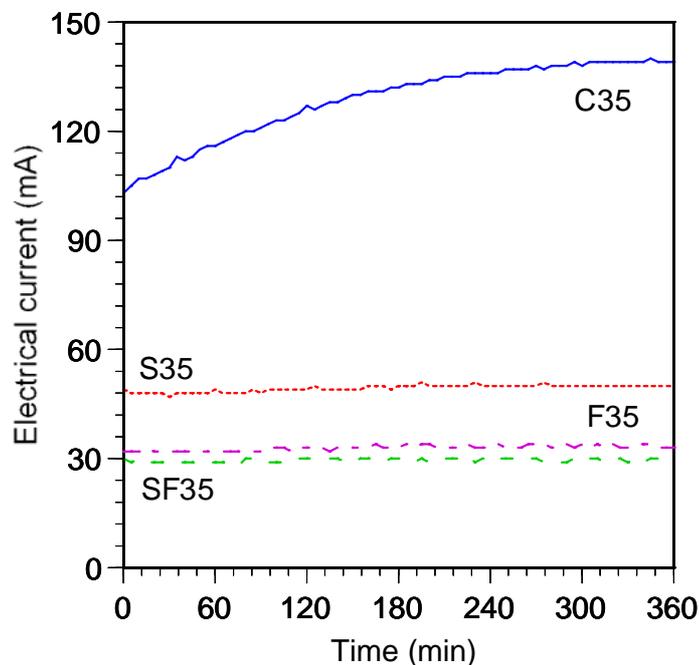


圖 4-8 不同添加礦物摻料配比電流與時間關係圖 (W/B=0.35)

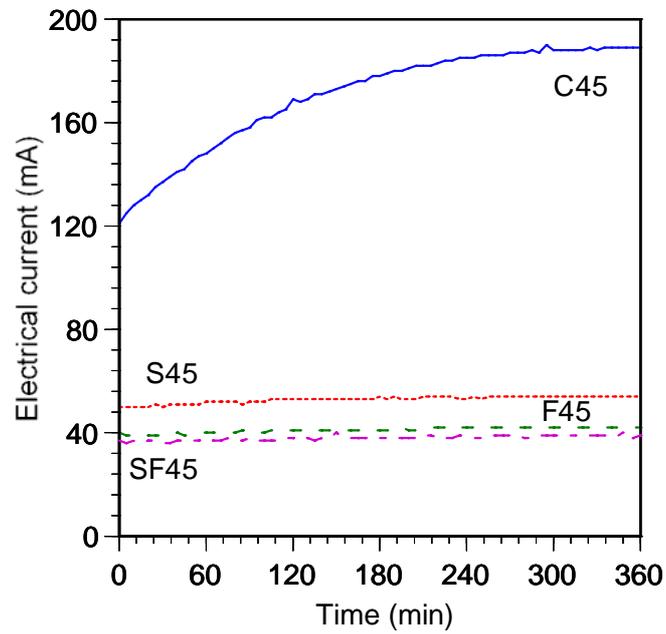


圖 4-9 不同添加礦物摻料配比電流與時間關係圖 (W/B=0.45)

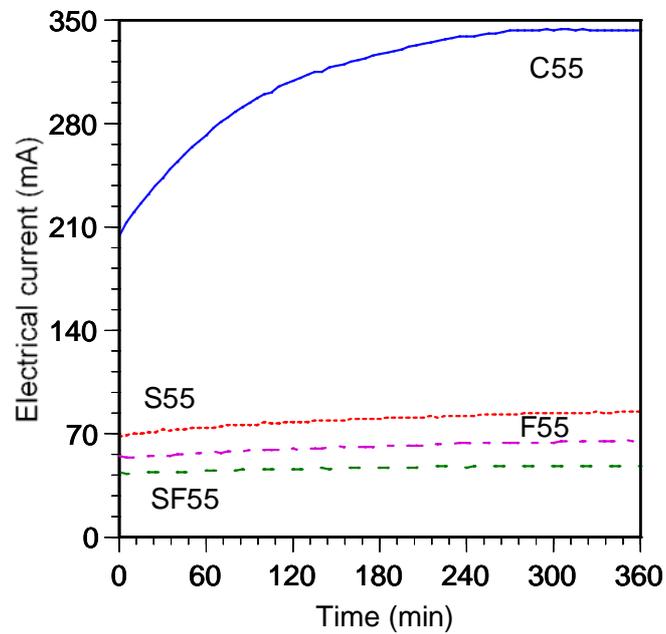


圖 4-10 不同添加礦物摻料配比電流與時間關係圖 (W/B=0.55)

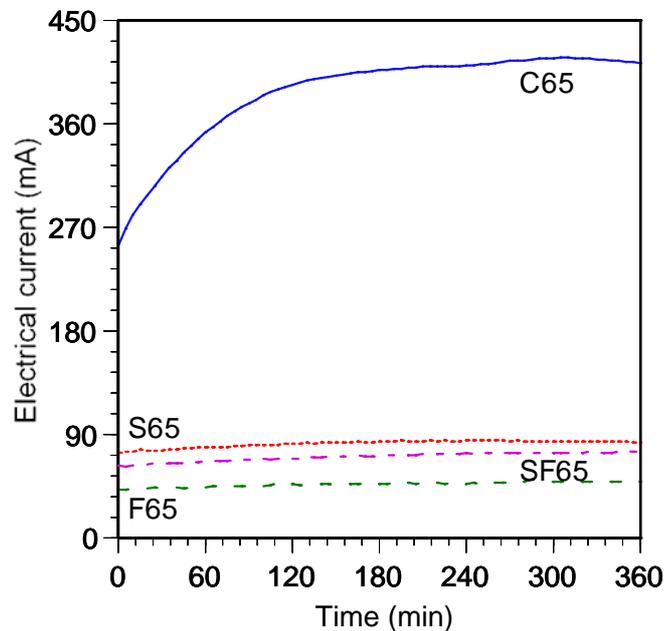


圖 4-11 不同添加礦物摻料配比電流與時間關係圖 (W/B=0.65)

若計算各配比的電量，則可如表 4-6 所示。由表中可以發現總電量有隨著水膠比而有增加的趨勢，如 C 組水膠比 0.35 約為 2600 庫倫，水膠比 0.65 約為 10840 庫倫。以 ASTM C1202 的穿透性分類來看，C 組的配比均屬於中或高穿透特性。添加礦物摻料的 F、S、與 SF 組則屬於低或非常低的穿透特性。

若考量 AASHTO T259 貯鹽試驗時，則將各配比依據 3-2-1 節說明的試驗方式進行，經 90 天貯鹽過程後，將每個試驗試體進行各深度鑽心取樣。取樣後利用 AASHTO T260 酸溶法之試驗方式，配合所上之離子層析儀，精確量測各深度之氯離子含量，其試驗結果如表 4-7 所示。若依添加礦物摻料總類，則各水膠比的氯離子濃度與深度之關係如圖 4-12~4-15 所示。

表 4-6 各配比 RCPT 試驗之 6 小時總電量

配比 編號	6 小時總電量				氯離子穿透性 依據 ASTM C1202-00 分類範圍[11]
	1	2	3	平均值	
C35	2779	2831	2059	2556	中等
C45	3690	3482	3144	3439	中等
C55	6741	6892	7012	6882	高
C65	8384	7856	11584	9275	高
F35	637	614	569	607	非常低
F45	886	837	1005	909	非常低
F55	1006	876	1184	1022	低
F65	1010	1231	1159	1133	低
S35	1066	1017	999	1027	低
S45	1142	1205	1278	1208	低
S55	1714	1279	1496	1496	低
S65	1774	1958	1812	1848	低
SF35	712	669	689	690	非常低
SF45	821	811	856	829	非常低
SF55	1317	1383	1137	1279	低
SF65	1527	1778	1564	1623	低

表 4-7 各配比貯鹽試驗之各深度氯離子濃度試驗值

配比 編號	各深度氯離子濃度 (%)					擴散係數 ($\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)
	0.0~7.5 (mm)	7.5~15.0 (mm)	15.0~22.5 (mm)	22.5~30.0 (mm)	30.0~37.5 (mm)	
C35	0.1490	0.0567	0.0121	0.0103	0.0000	3.89
C45	0.1646	0.0655	0.0136	0.0103	0.0000	4.06
C55	0.1794	0.0854	0.0149	0.0114	0.0100	4.79
C65	0.3083	0.1400	0.0441	0.0203	0.0185	5.05
F35	0.2098	0.0262	0.0094	0.0111	0.0000	1.75
F45	0.2380	0.0302	0.0109	0.0109	0.0000	1.77
F55	0.2906	0.0802	0.0192	0.0124	0.0000	2.90
F65	0.3031	0.0904	0.0194	0.0122	0.0000	3.08
S35	0.1594	0.0189	0.0109	0.0130	0.0000	1.72
S45	0.1819	0.0263	0.0092	0.0153	0.0000	1.89
S55	0.1901	0.0301	0.0130	0.0106	0.0000	2.00
S65	0.1966	0.0195	0.0106	0.0129	0.0000	2.23
SF35	0.1708	0.0158	0.0111	0.0098	0.0000	1.53
SF45	0.1777	0.0166	0.0151	0.0121	0.0000	1.54
SF55	0.2089	0.0248	0.0114	0.0109	0.0000	1.71
SF65	0.2433	0.0408	0.012	0.0147	0.0000	2.05

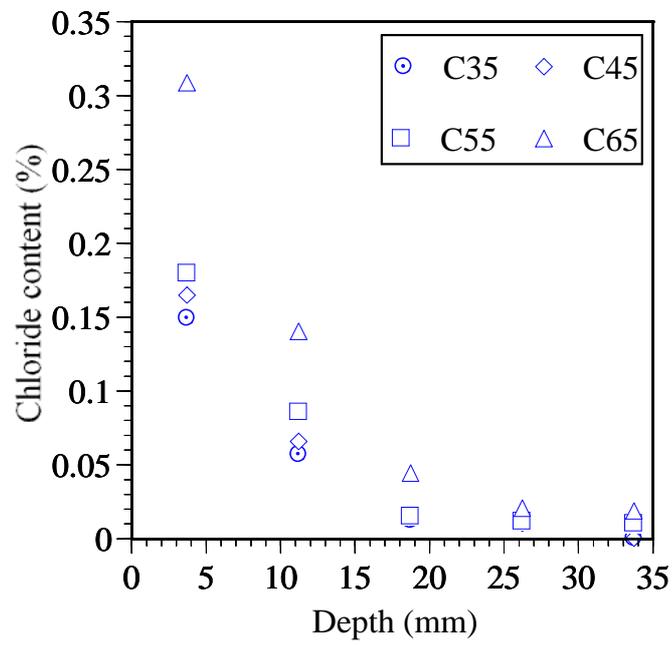


圖 4-12 不同配比深度與氯離子濃度關係圖（未添加礦物摻料）

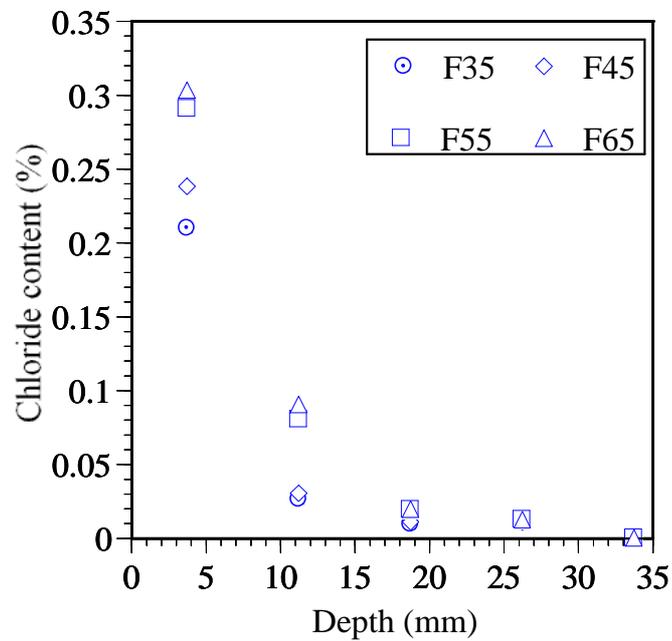


圖 4-13 不同配比深度與氯離子濃度關係圖（添加飛灰配比）

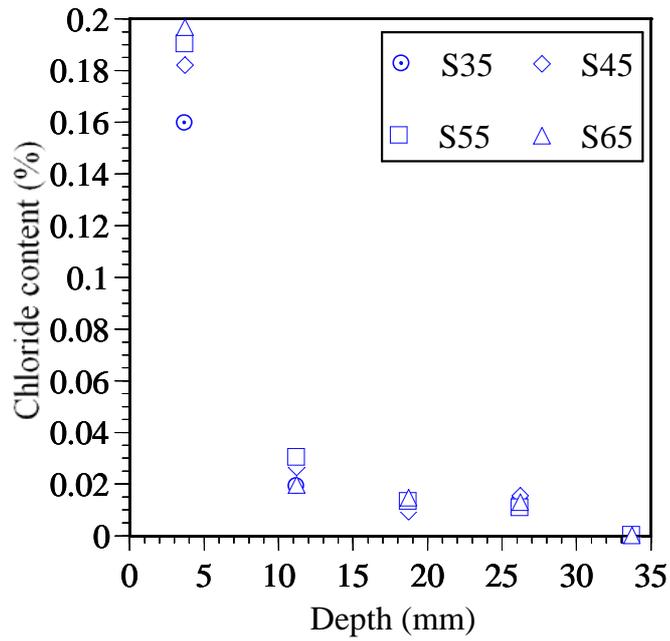


圖 4-14 不同配比深度與氯離子濃度關係圖（添加爐石配比）

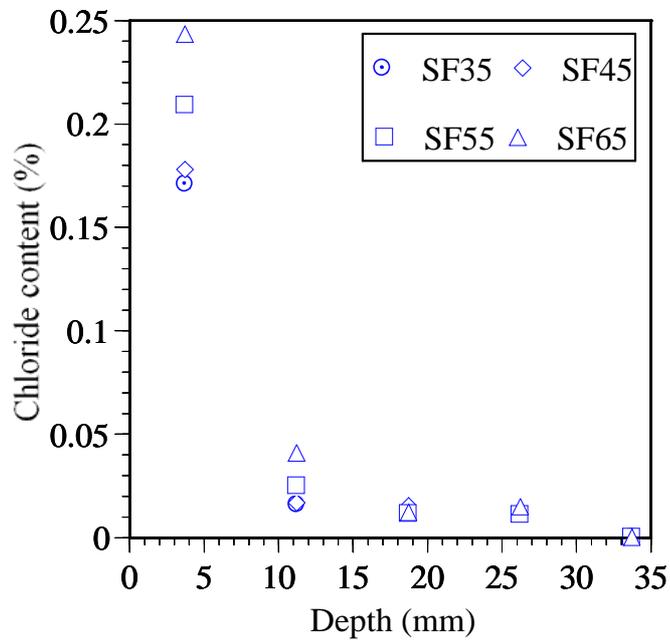


圖 4-15 不同配比深度與氯離子濃度關係圖（添加爐灰配比）

由於貯鹽試驗方式屬於非穩態氯離子傳輸方式，即離子傳輸速率為時間與距離的函數，因此亦可以由 Fick 第二定律計算氯離子於混凝土的擴散係數（diffusion coefficient）。由擴散係數便可了解混凝土抗氯離子耐久性質。相關分析模式如下。

Fick 第二定律屬於非穩態傳輸行為，試體各深度離子濃度與離子進入時間與距離有關，因此當離子在單位距離內兩平行面進出時，單元體內離子濃度將會隨著時間而有所變化，其變化量即 $\frac{\partial c}{\partial t} dx$ 。而由質量守恆定律上的定義可寫成

下式 4-2：

$$\frac{dC}{dt} dx = -\frac{dJ(x)}{dx} dx = \frac{d(D_p dC/dx)}{dx} dx \quad (4-2)$$

由式 (4-2) 可得下列擴散方程式：

$$\frac{dc}{dt} = D_p \frac{d^2 C}{dx^2} \quad (4-3)$$

此即 Fick 第二定律，適用於一維質量傳遞的非穩態擴散行為，式 4-3 中 C 為氯離子濃度為 x 位置的函數， t 為試驗時間， D_p 為氯離子擴散係數。當假設擴散的區域為半無限介質（semi-infinite medium），則假設擴散物質（氯離子）在未擴散入半無限介質中之間的總量為 m ，因此 m 為常數且可以由下式 4-4 來計算：

$$m = \int_0^{\infty} C dx \geq 0 \quad (4-4)$$

由邊界條件： $C_{(x=\infty, t \geq 0)} = 0$ ，初始條件： $C_{(x > 0, t = 0)} = 0$ ，無窮遠處條件： $C_{(x=0, t=0)} = \infty$ ，與式 4-4 可解出式 4-3 解析解：

$$C = \frac{m}{\sqrt{\pi D_p t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4D_p t}\right) \quad (4-5)$$

式 4-5 可以由混凝土氯離子濃度變化與深度的關係曲線經迴歸後獲得氯離子擴散係數，因此若將圖 4-12 至圖 4-15 各配比不同深度與氯離子濃度的關係進行統計迴歸，可得到表 4-7 的氯離子擴散係數。由表中亦可以發現氯離子擴散係數隨著水膠比而增加，且當加入礦物摻料後會有下降的情形。

4-4 MIP 試驗結果

對水泥質材料而言，相關規範對內部孔隙分布的量測，目前均沒有標準的試驗方法或規範規定。因此便有許多方式間接評估整體孔隙與混凝土耐久性之關係，如 3-2-1 節說明的 RCPT 試驗，利用量測通過電荷量評估混凝土整體孔隙抗氯離子入侵的能力。而在孔隙率架構與分佈的描述方面，目前常用的試驗方式是使用高倍率的電子顯微鏡（scanning electron microscope，簡稱 SEM）與壓汞孔隙試驗儀（mercury intrusion porosimetry，簡稱 MIP）進行量測。以 SEM 而言，雖然可以直接由影像的照片說明孔隙分布，但量測所涵蓋的範圍卻非常的小，且因為是平面的影像，因此對洞口小但孔洞內部口徑大的墨水瓶狀孔洞（ink bottle pore）並無法評估。而 MIP 利用惰性氣體加壓液態的汞進入材料連通孔隙中，因此在不同壓力下，汞液體可進入不同尺寸的孔隙，且所使用的試體尺寸可以大至直徑 1 英吋，高度 1 英吋的試體。所以目前有許多文獻以 MIP 研究水泥質材料孔隙分布。

本研究在進行 MIP 孔隙量測主要分成兩大部分，一為建立手冊的部份，另一為利用上述 4-3 節所製作的水泥砂漿試體進行試驗研究。在第一部份手冊

建立部分，由於進行孔隙量測均在 MIP 設備內進行，附屬設備僅需秤重天平，且此設備在國內較鮮少，用於水泥質材料的研究亦不多，因此本研究亦整理 MIP 在進行水泥質材料時常發生的問題與排除方式，以供後續研究人員操作設備時參考。

4-4-1 儀器簡介

MIP 在儀器原始的設計上主要是用來評估岩石或土壤的孔隙體積或孔隙分布情形，因此其儀器設計上可以分析固體與粉狀試樣相關規範名稱如下。

ASTM D4405-84

Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry

而耐久耐候實驗室所購置之設備可進行建築材料內平均孔隙尺寸、孔隙率、孔隙體積、材料比重、孔洞深度、孔隙撓曲性試驗，並至少可量測 0.003 μm ~350 μm 孔徑範圍的孔隙。儀器具有六個樣品分析埠，含四個低壓埠，二個高壓埠、1 個氮氣鋼瓶（99.9% ，5 m^3 ）、1 個調壓表、6 支樣品管。各分析埠可同時進行分析。壓汞孔隙試驗儀可進行分析材料孔隙結構變化與分佈。分析方式則利用不同壓力施加水銀進入混凝土孔隙內部。以 Washburn Equation 獲得各混凝土內部在各孔隙尺寸下分佈情形，如下式所述：

$$d_p = \frac{-4 * \sigma^{Hg} * \cos(\theta)}{p * k} \quad (4-6)$$

式 4-6 中 d_p 為孔隙尺寸 (μm)， σ^{Hg} 為水銀表面張力 (dynes/cm)， θ 為水銀跟混凝土試體表面的接觸角， p 為所施加的壓力 (psi)， k 為轉換常數

($10^{-4}\text{cm}/\mu\text{m} \times 68947 \text{ psi/dynes} \times \text{cm}^{-2}$)。因此可由水銀壓力 0~50 psi 量測孔隙尺寸 400~4 μm 的分佈情形,由大氣壓力至 60000 psi 量測孔隙尺寸 10~0.01 μm 的分佈情形。

4-4-2 以 MIP 量測水泥質材料孔隙分佈試驗方法之建立

本研究在 MIP 儀器研究目的中主要須進行兩部分工作,一為水泥質材料量測時之標準程序,另一為建立孔隙結構與混凝土抗氯離子入侵能力試驗(RCPT 與 Ponding Test) 結果之關連性。

MIP 在過去國內的使用經驗上較少用於水泥質建材上,因此對標準試驗進行方式較無一定之標準程序,所以至從去年 4 月購置驗收後,經過近一年來由國內各研究團隊針對許多種水泥質材料的量測,亦發現許多在儀器運用上之問題,因此本計畫針對過去各團隊所發現的相關問題,在經過與儀器廠商密切互動和自行予以突破,並建立標準試驗程序,以讓後續操作儀器人員能夠更迅速與精確的獲得實驗結果。

MIP 在過去使用經驗上常遭遇的問題主要包括三個部分,分別為試體前處理、試驗結果再現性、與水銀壓入量出現異常等之問題。下述則就這三部份產生問題之主要原因與解決過程說明如下。

試體前處理異常部分

試體前處理最主要發生的問題在於整體真空系統的真空度無法或很難快速下降至 50 μm 水銀汞柱。由於 MIP 量測是利用不同壓力下水銀貫入量來表示孔隙分佈與體積。而計算水銀貫入量的方式是利用水銀在樣品毛細管部 (penetrometer stem) 中電容的改變來計算體積。所以整之樣品管所含的空氣與水氣,甚至於試體內部孔隙所含的空氣與水氣均會影響到樣品管部電容的判讀,因此在試驗前,試體與整個樣品管的部分均需進行抽真空處理。而判斷是否達到真空狀態的依據則由其真空度是否低於 50 μm 水銀汞柱為依據。

在樣品前處理的抽真空過程中，可以藉由控制系統之儀器狀態畫面中所顯示的真空度值（如圖 4-16 標記部分所示）下降的速率觀察是否遇到試體前處理動作不正確的問題。根據多次試驗的經驗，處理妥當之試樣（ $\phi 1'' \times 1''$ 尺寸）由一大氣壓下降至 $300\mu\text{m Hg}$ 所需的時間約為 2~3 分鐘，而由 $300\mu\text{m Hg}$ 下降至 $50\mu\text{m Hg}$ 的時間則約為 5~15 分鐘；但若在一大氣壓下降至 $300\mu\text{m Hg}$ 時間若超過 5 分鐘以上或真空值呈現上下飄動狀態（ $\pm 3\mu\text{m Hg}$ 以上）時，則表示發生試體前處理異常之問題。

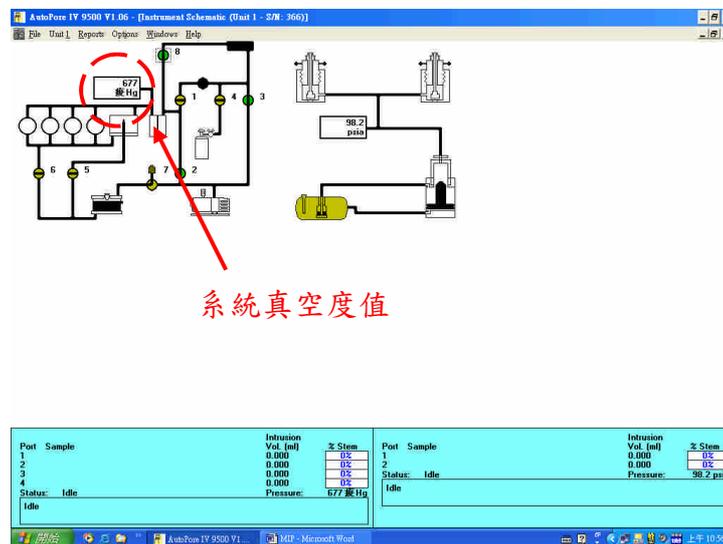


圖 4-16 控制系統之儀器狀態畫面

根據研究會發生無法迅速達到真空度要求之原因主要有三個部分，分別為試體本身含水量及粉塵量、樣品毛細管部未清理、與樣品管密封不確實所導致，其中以前兩者發生的次數最多。而這些原因雖對實驗最後結果不會造成影響。但卻因為影響抽真空效率所以導致試驗所耗費的時間增加。一般而言，試樣於低壓埠抽真空處理完畢後須進行約 5 至 10 分中的低壓分析（0~30 psi），而後

將樣品管移至高壓埠進行 1 至 2 小時的高壓分析（視分析點多寡而定）。所以當 2 個高壓埠進行時，可同時於低壓埠進行樣品前處理工作。因此若抽真空處理超過高壓埠分析時間，便會嚴重影響後續的分析工作。下述則就其發生原因與解決方式進行說明。

A. 試體本身含水量及粉塵量：

相對於石材或土壤，水泥質材料所含的孔隙遠大於前兩者，因此當試體本身乾燥度不夠，而必須藉由真空幫浦強制排除孔隙水時，則會發生真空處理效率不高的問題，原因在於真空幫浦主要功能僅在於抽氣而非除濕。而若試體表面材質脆弱無法抵抗真空吸力導致產生比樣品管部尺寸小的粉塵時便會導致問題。且粉塵產生或含水量變化會改變原樣品重量，導致試驗結果發生嚴重誤差。而相關解決方式，便是於試驗前須將試體表面材質脆弱部分去除（明顯可用手剝離的部份），而後進行烘乾至恆重的動作，烘乾時間則視溫度而定，若為 105°C 則建議為 24 小時以上，溫度約低則所需時間應更多。若採用甲醛等化學方式，則應在試驗前將試體預做抽真空處理，其目的在於將表面較細小的粉塵去除（烘箱的熱空氣具有同樣效果）。

B. 樣品管部未清理

通常最常發生試體前處理異常的原因便是樣品管部未清理確實。MIP 使用的樣品管包含球部（bulb）與毛細管部（stem）兩部份，其中球部為試體放置區域，管部則為水銀注入與電容量測區域。球部因為是透明玻璃的部份，潔淨度很容易判別。但管部外層披覆導電塗膜，且管徑低於 2 mm，所以當清潔不確實而殘餘水銀、高壓油、或水氣時就不易察覺，導致真空處理效率不高。處理方法便是當每次高壓埠分析完畢時，需將水銀完全由管部流出回收，而後並利用刷子與中性清潔劑（如洗碗精）徹底刷淨管部，如圖 4-17 所示。刷淨後並由清水沖洗後以壓縮空氣吹乾。於試驗前置於烘箱內乾燥，封裝試體前須注意空氣中水氣是否殘留在球部（bulb）與毛細管部（stem）交接的部份，如圖 4-18 標

示處，若有則再以壓縮空氣排除。並仔細注意毛細管部孔徑內是否有殘留物，若有則需重新刷洗。而當毛細管部的殘留物無法徹底清除時，則將樣品管浸於有機溶劑（如正己烷）內刷洗乾淨。



圖 4-17 樣品管於分析完畢後以刷子與中性清潔劑刷淨

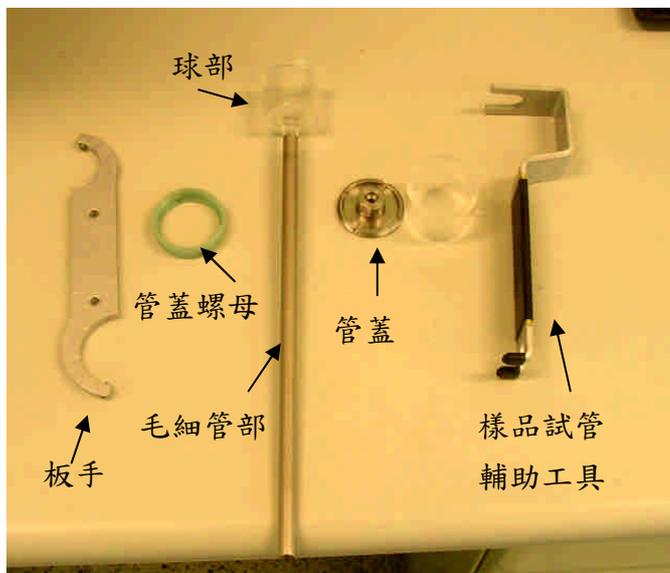


圖 4-18 MIP 樣品管與相關配件

C. 樣品管密封不確實

將試體放置於樣品管球部後，須在球部上緣之表面均勻塗抹適量真空膏後，塗抹時須小心注意油脂是否進入球部內側，最後再將管蓋以輔助工作密封，此部分主要是避免管蓋與球部間產生間隙。而樣品管進入低壓埠時，須在毛細管部外側底部 2 至 3 公分處再塗抹約 1 公分的適量真空膏，此動作在避免樣品管與固定旋鈕 (retaining knob) 間產生間隙。若這兩個動作不確實，亦會影響真空處理效率。而其影響較大，真空度值會即容易判斷 $\pm 50\mu\text{m Hg}$ 的範圍以上跳動，所以相當容易判斷。

試驗結果再現性

在試驗結果再現性不佳方面，主要發生的原因在於試體取樣的過程。由於 MIP 受限於樣品管最大容積 (15 mL)，其尺寸不可大於直徑 1 英吋，高度 1 英吋的試體。因此大多利用鑽心後裁切的方式或將混凝土壓碎後取得樣本。而這些外力破壞的方式均會導致試樣內部產生看不見的微裂縫。而這些水泥漿體所存在的微裂縫在高壓埠分析時可能會因為推送水銀的壓應力增加而導致裂縫迅速成長。如本研究在相同配比的條件下 (水灰比 0.35 水泥漿體)，以兩種方式取樣後進行 MIP 試驗，分別為壓碎後取樣、與由內徑 2 公分深度 1.5 公分試體模製作出來的試體進行比較。圖 4-19 為 4 個壓碎後取樣試體進行 MIP 後累積水銀貫入量與孔徑之間的關係圖。由圖中可以發現相同配比以壓碎後取樣的試體進行 MIP 試驗，其累積水銀貫入量與孔徑之間的關係曲線在孔徑 1000 nm 以下 (壓力約 85 psi 以上) 便有很大的差異性。圖 4-20 則為水銀貫入量與孔徑之間的關係圖。圖 4-20 則將個別尺寸孔隙所得到的水銀貫入量與孔徑繪製成關係圖，因此可以間接說明各尺寸孔隙的分布量，而由各條關係曲線的最高點可以評估何種尺寸孔隙量較高。但在圖中可發現有非常大的差異性。

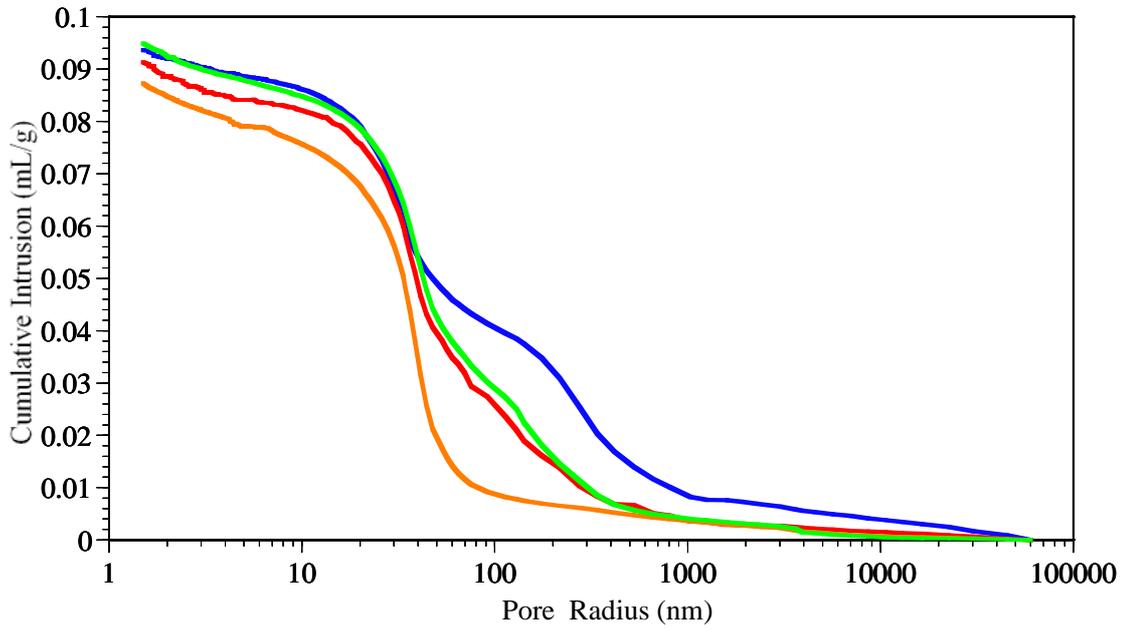


圖 4-19 壓碎後取樣試體累積之水銀貫入量與孔徑關係圖

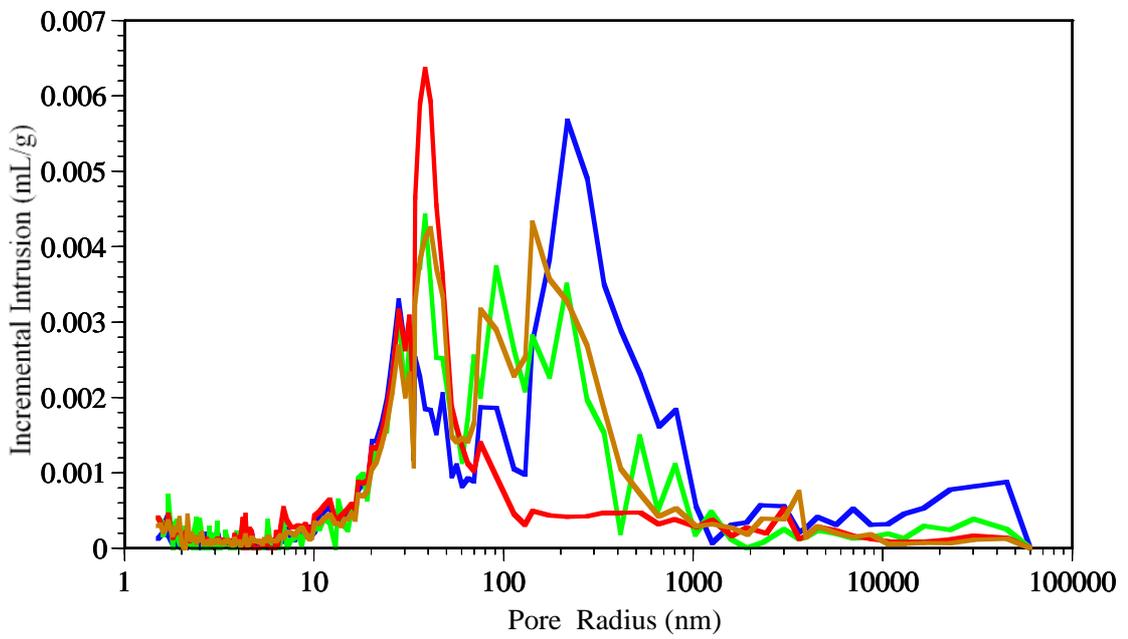


圖 4-20 壓碎後取樣試體水銀貫入量與孔徑關係圖

圖 4-21 則將 4 個試體水銀累積貫入量與孔徑的關係曲線進行每一點的斜率計算，並將斜率值以對數座標表示，繪製成與孔徑之間的關係曲線。圖中曲線最高點的位置便是臨界孔徑（critical pore size），臨界孔徑尺寸是由 Katz 與 Thompson 等人在 1986 年所定義，由於水銀進入聯通孔隙的程序，是先由較低的壓力將水銀推入連通孔隙，而後隨著壓力的漸增將水銀推入更深處細微孔徑的部份，因此臨界孔徑意義為連通孔隙所開始的孔隙尺寸，這個數值亦可以反應孔隙與傳輸性質的關係，通常臨界孔徑尺寸越大表示試體抗離子傳輸能力越低。圖中可以發現 4 個試體的臨界孔徑介於 20~40 nm，數值較為接近，主要原因是臨界孔徑相對的應力較小，此時孔壁或微裂縫較不會受到破壞。

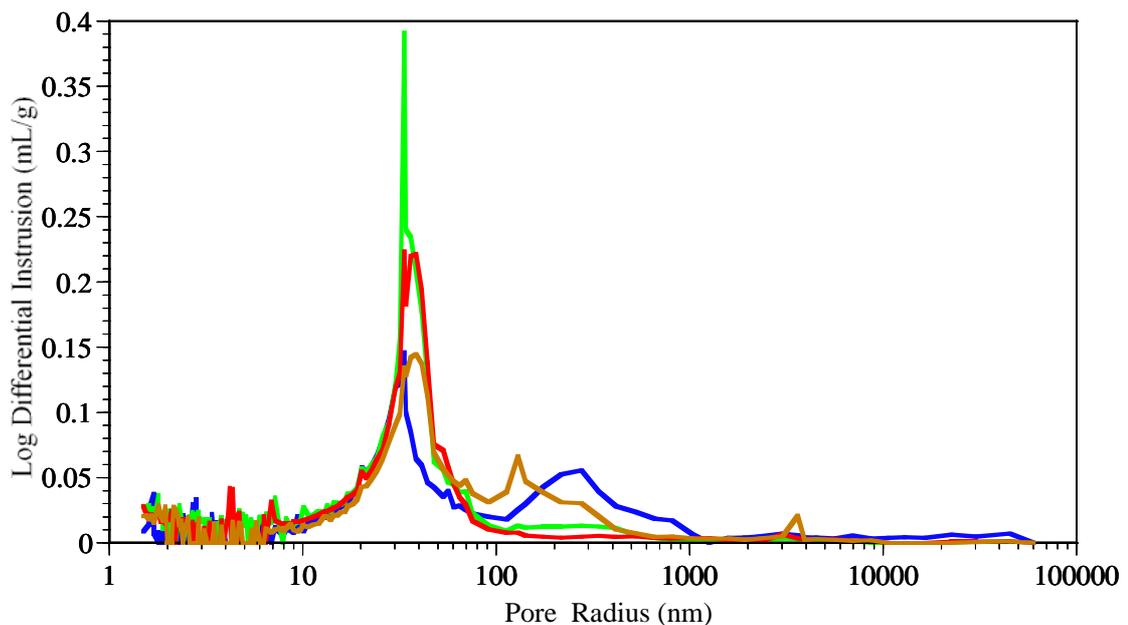


圖 4-21 累積貫入量關係曲線斜率與孔徑關係圖(壓碎後取樣試體)

而若試體以試驗模灌製，則圖 4-22 為 3 個試體 MIP 試驗後，累積水銀貫入量與孔徑之關係曲線，由圖中可以發現 3 次試驗結果相對於圖 4-20 壓碎取樣方式的試體試驗結果，可以說是幾乎接近。

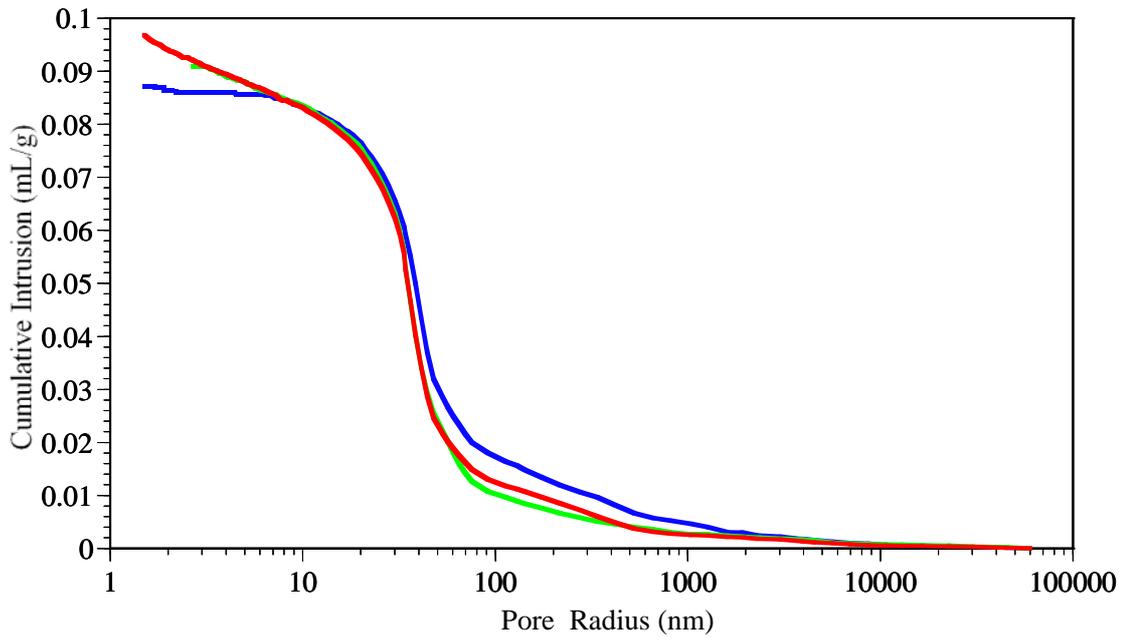


圖 4-22 模製試體水銀累積貫入量與孔徑關係圖

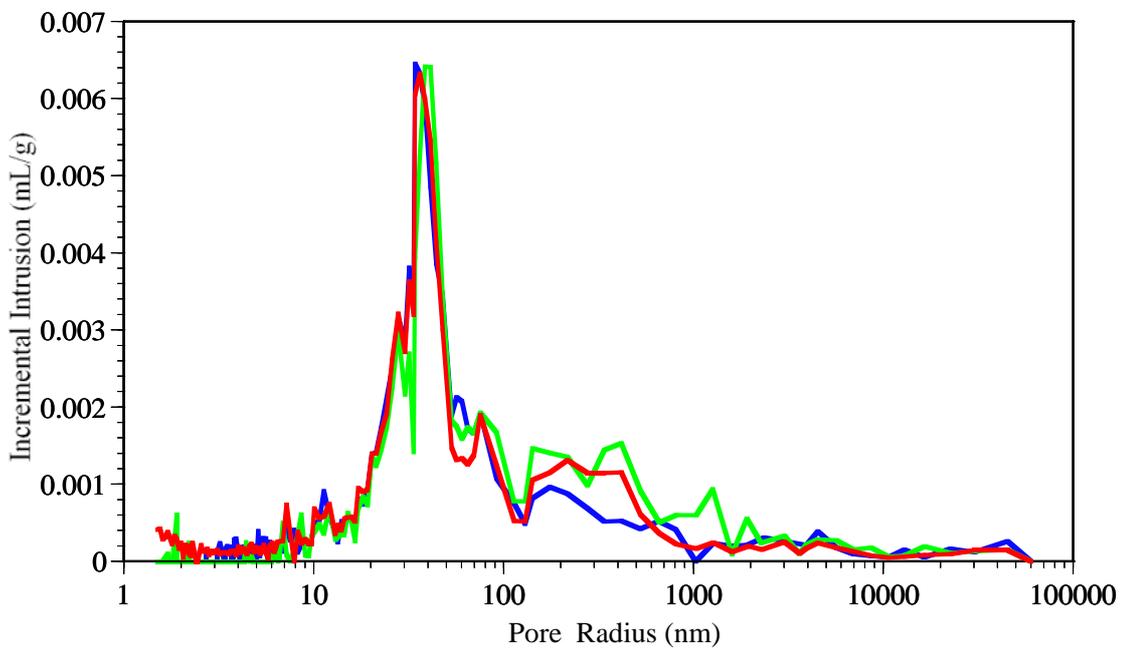


圖 4-23 模製試體水銀貫入量與孔徑關係圖

圖 4-23 則為 3 個模製試體水銀貫入量與孔徑的關係圖，由圖中亦可以發現最大貫入量的孔徑大約為 40 nm，且 3 個試體的試驗結果相當接近。圖 4-24 則將模製試體的累積水銀貫入量區線進行每一孔徑區域的斜率計算，並將斜率與孔徑的關係繪製成曲線，由曲線最高點對應 X 軸數值得到臨界孔徑值。若將兩種方法的試驗結果予以量化，則可初步整理如表 4-8 所示。由表中可以發現模製試體在總水銀貫入量的最高與最低值的差異為 0.0066 mL/g，而壓碎取樣為 0.00966 mL/g。最高水銀貫入量所對應的孔隙尺寸最大與最小值的差異上，分別是模製試體為 5 nm，壓碎取樣為 180.4 nm。臨界孔徑最大與最小值的差異則模製試體為 6 nm，壓碎取樣亦為 6 nm。由此亦可以發現模製試體的再現性會較壓碎取樣佳。因此若使用壓碎取樣為試樣時，建議需進行 5 次以上的 MIP 試驗。

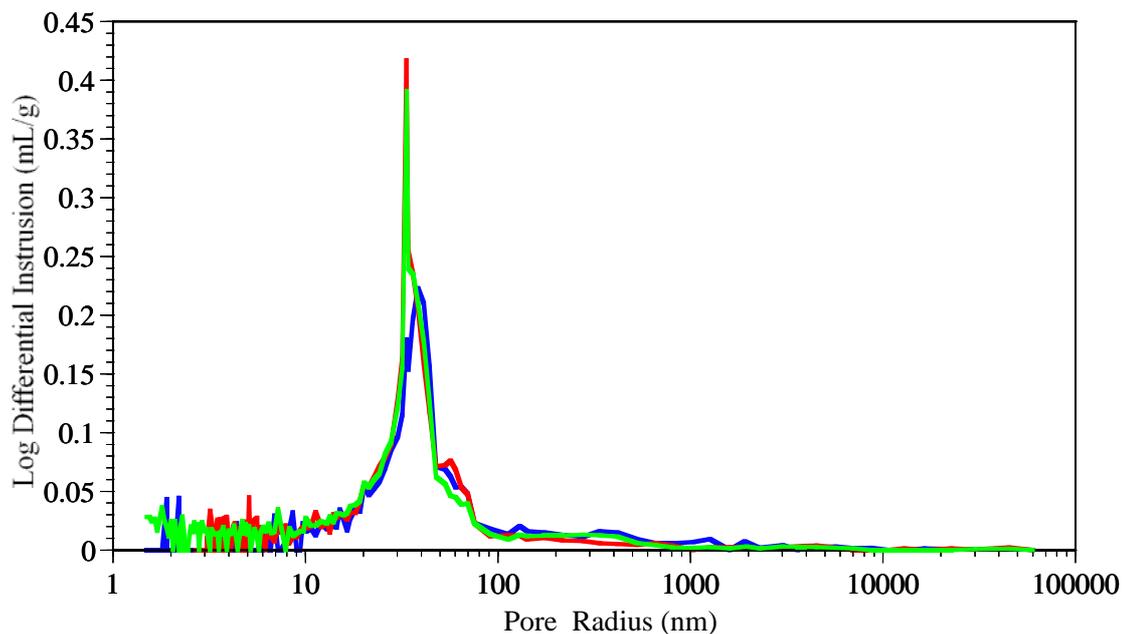


圖 4-24 累積貫入量關係曲線斜率與孔徑關係圖（模製試體）

表 4-8 壓碎取樣與模製試體 MIP 試驗的再現性分析

試樣編號	試體製作方式	總水銀貫入量 (mL/g)	最高水銀貫入量所對應的孔隙尺寸 (nm)	臨界孔徑 (nm)
A0-1	模製	0.0871	38.50	38.50
A0-2	模製	0.0909	33.50	33.50
A0-3	模製	0.0937	36.25	33.55
A1-1	壓碎後取樣	0.0969	218.90	33.50
A1-2	壓碎後取樣	0.0913	38.50	33.50
A1-3	壓碎後取樣	0.0873	38.55	33.55
A1-4	壓碎後取樣	0.0949	141.75	38.55

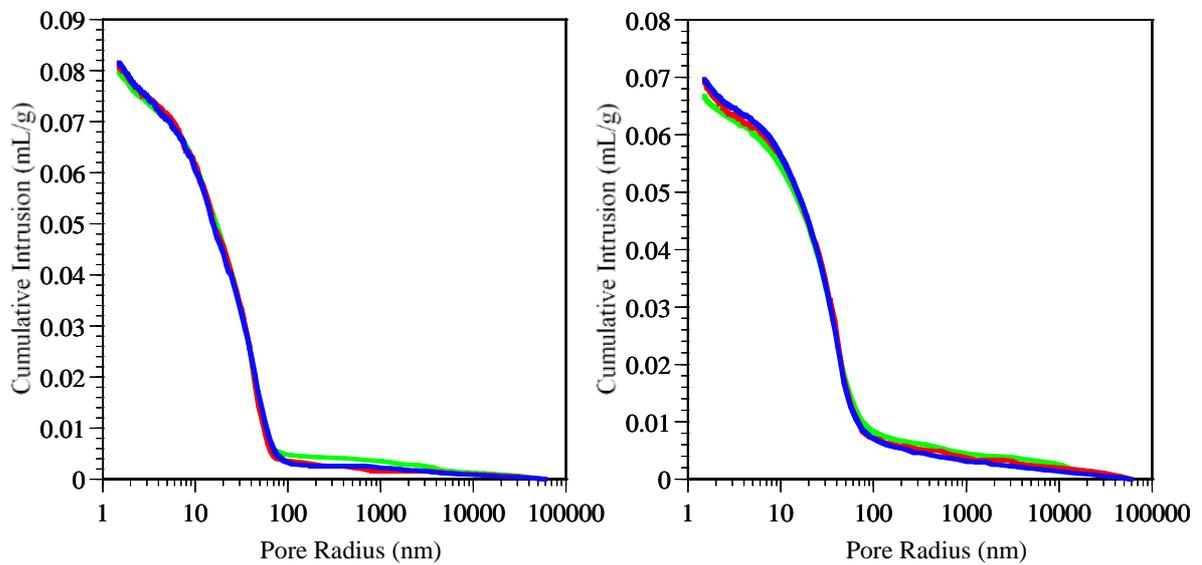


圖 4-25 兩組配比水泥砂漿之 MIP 試驗結果 (累積水銀貫入量)

圖 4-25 則為另外兩組水泥砂漿配比的 MIP 試驗結果，兩組配比試驗的 3 個試體均已試體模製成，由圖中各試體的累積水銀貫入量與孔徑之關係圖可以發現其試驗的再現性非常的良好。

水銀壓入量異常

低壓埠固定旋鈕未鎖緊、高壓埠香蕉插 (banana plug) 腐蝕與樣品管選擇錯誤是最常發生水銀壓入量異常的原因。而這些異常現象僅需更換耗材後，試驗即可恢復正常。下述則就其發生原因與改善方式進行說明。

A. 低壓埠固定旋鈕未鎖緊

低壓埠固定旋鈕未鎖緊，會導致水銀貫入試品管的過程中發生水銀未充滿試品管的情形。原因在於判斷水銀是否灌滿的增檢器會接觸不良，並發生低壓埠無法加壓至 30 psi 的情形。造成累積水銀貫入量與孔隙關係曲線有異常的情形，如圖 4-26 所示。

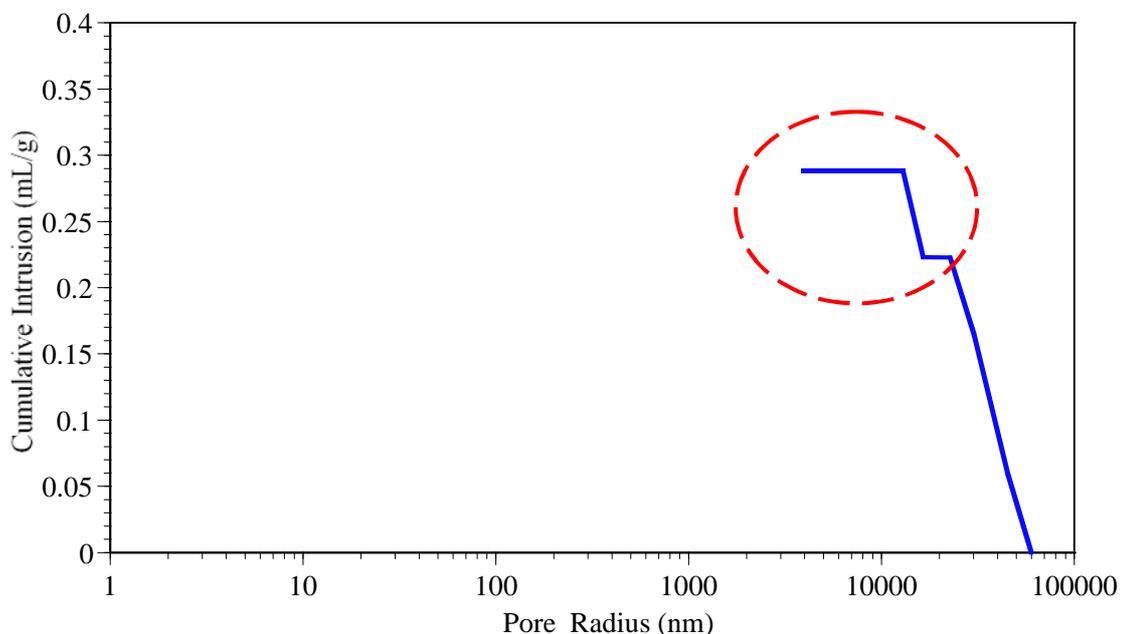


圖 4-26 低壓埠固定旋鈕未鎖緊導致累積水銀貫入量關係曲線異常

B. 高壓埠香蕉插腐蝕

香蕉插除於高壓埠內，如圖 4-27 內部的凸點便是香蕉插。香蕉插主要功能在於增測樣品管電容的改變，因此若造成腐蝕則需更換，否則在高壓埠量測時，電容量側的數值會上下不穩定，如圖 4-28 為香蕉插腐蝕嚴重時所發生的情形。圖中可以發現累積水銀貫入量與孔隙關係曲線並不是呈現圓滑的線型，而呈階梯狀的上昇，如圖 4-28 標記的部份。



圖 4-27 高壓埠內部情形（凸點為香蕉插）

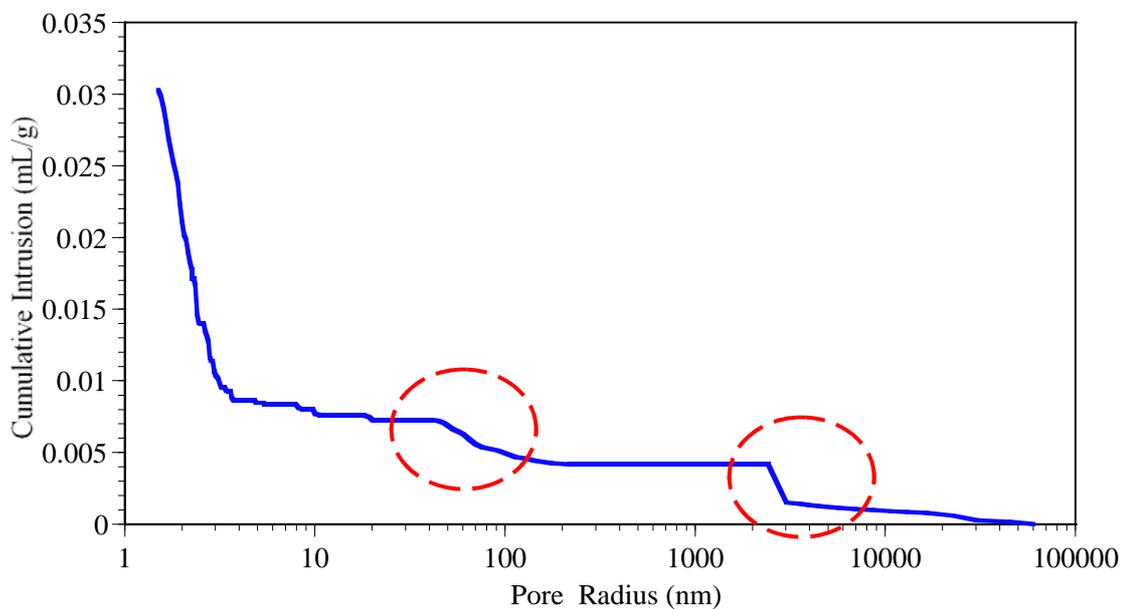


圖 4-28 香蕉插腐蝕導致累積水銀貫入量關係曲線異常

C. 樣品管選擇錯誤

樣品管管部的壓入容積依據管徑的不同大致可以區分成3種較常用的規格，分別為 1.76 cm^3 、 1.06 cm^3 、與 0.36 cm^3 ，貫入量若試驗時樣品管選擇不當，如孔隙量大的試樣選擇 0.36 cm^3 規格的樣品管，則會在高壓醫定壓力後增測不出來任何水銀貫入量，圖 4-29 是典型的樣品選擇錯誤所導致的情形。兩條曲線分別是輕質骨材 MIP 試驗的結果。圖中下方的線段採用 0.36 cm^3 規格的樣品管，上方的線段則採用 1.76 cm^3 規格的樣品管。圖中在 900 nm 以上的大孔徑，其累積水銀貫入量曲線大略接近，可是當 900 nm 以下的小孔隙，使用壓入容積較小規格的樣品管關係曲線卻呈現平行的趨勢，亦即隨著壓力的增加，水銀累積貫入量並未增加，這表示此時已經達到樣品管可偵測的最大限值。

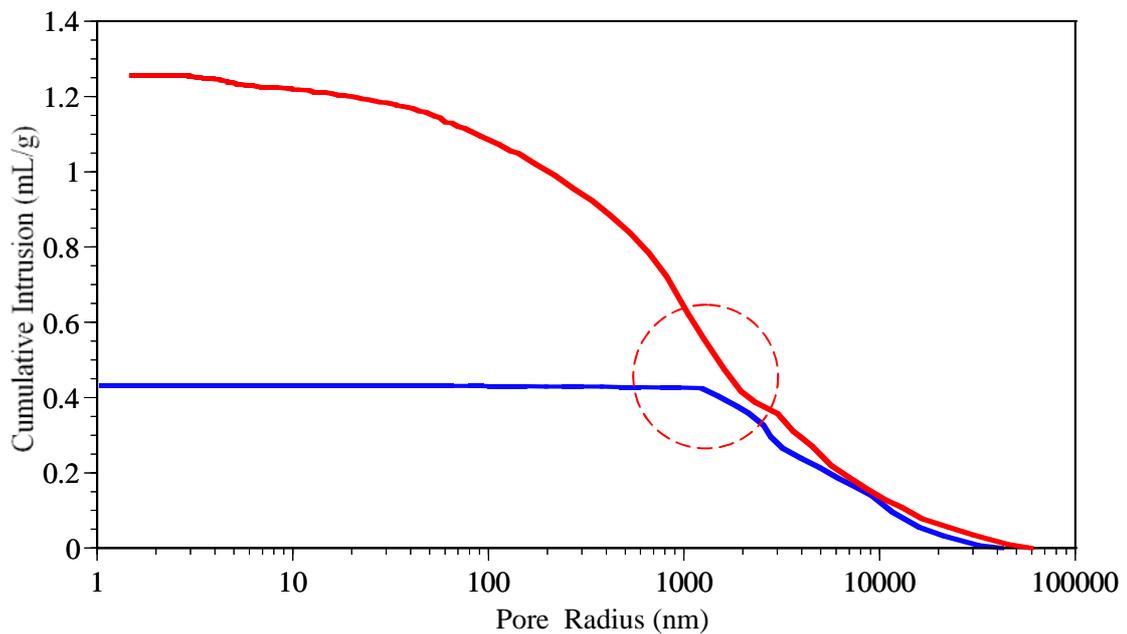


圖 4-29 樣品管選擇錯誤導致累積水銀貫入量關係曲線異常

4-4-3 水泥砂漿孔隙量測結果

本計畫將上述 4-2 節所製作的混凝土配比將粗骨材以 4 號篩去除，去除之後的水泥砂漿試體以 MIP 進行孔隙量測。若將每組配比 28 天材齡時，試體 MIP 孔隙量測的結果繪製成累積貫入孔隙體積與孔徑關係圖，如圖 4-30、圖 4-31、圖 4-32、圖 4-33。

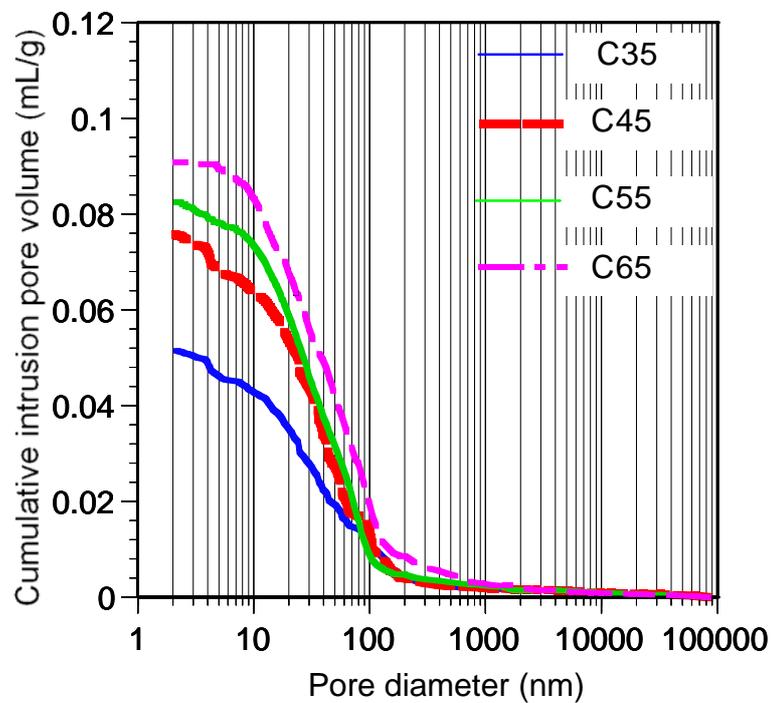


圖 4-30 累積貫入孔隙體積與孔徑關係圖
(未添加礦物摻料配比，28 天材齡)

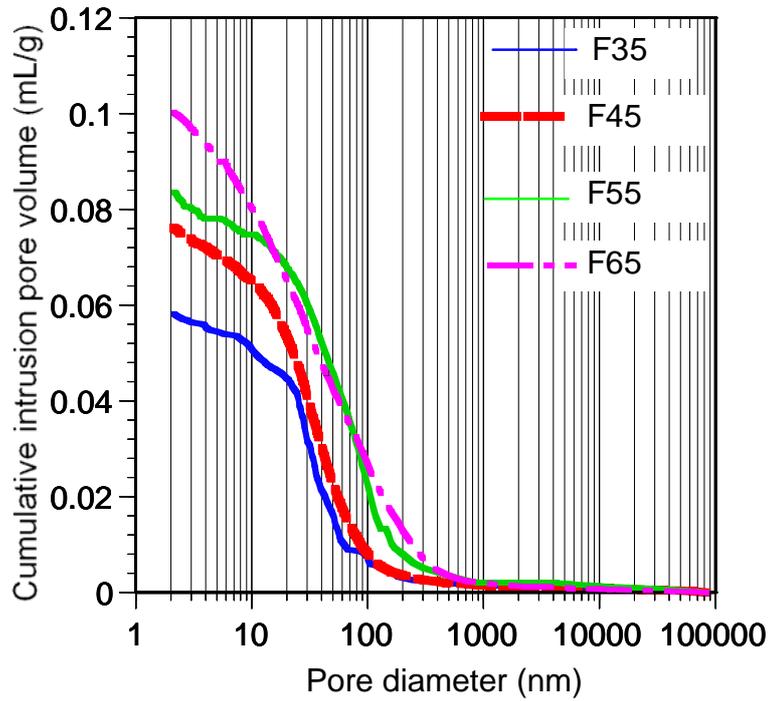


圖 4-31 累積貫入孔隙體積與孔徑關係圖(添加爐石配比, 28 天材齡)

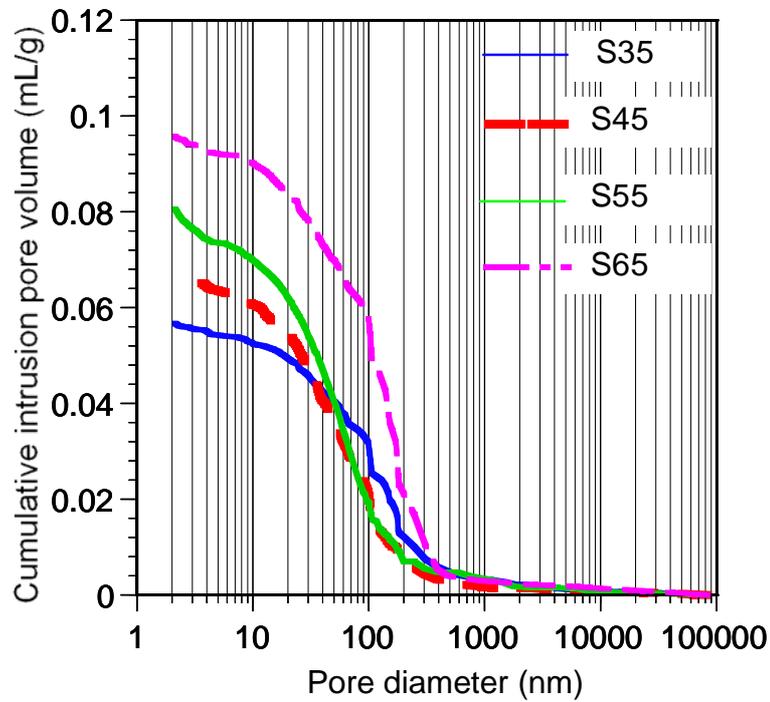


圖 4-32 累積貫入孔隙體積與孔徑關係圖(添加飛灰配比, 28 天材齡)

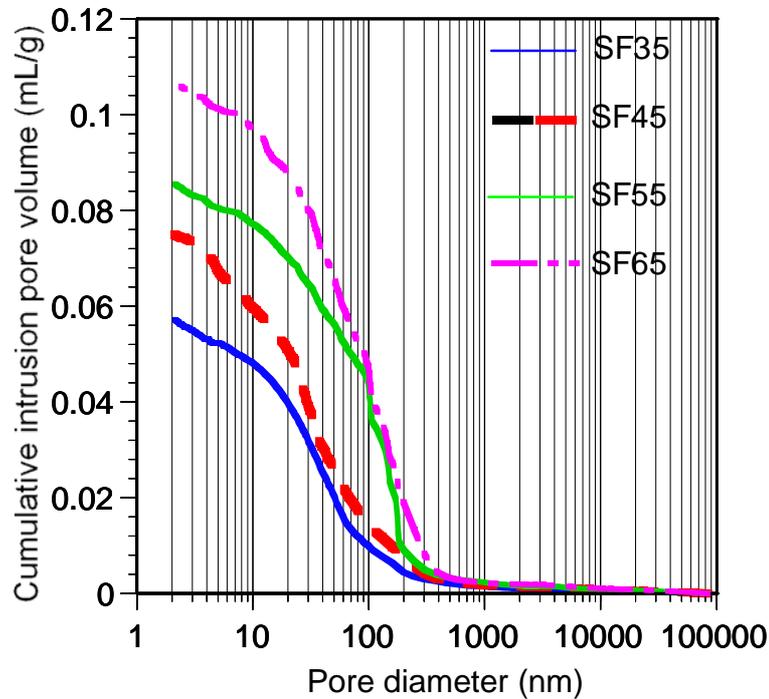


圖 4-33 累積貫入孔隙體積與孔徑關係圖(添加爐灰配比, 28 天材齡)

由於累積貫入孔隙體積可反應試體內部的連通孔隙量，因此將每組試體 28 天 MIP 試驗得到總貫入體積量與水膠比之間的關係，則可如圖 4-34 所示。圖中可以發現無論有無添加任何礦物摻料，總貫入體積量會隨著水膠比增加而升高。而添加礦物摻料之後，當水膠比為 0.35 時，其總孔隙量均大於未添加的 C 組配比。而水膠比為 0.45 與 0.55 時，添加爐石配比其孔隙率最小，添加爐灰之配比孔隙率最大。水膠比 0.65 則 C 組配比孔隙率最小，添加爐灰之配比孔隙率最大，且與 C 組配比的差距相對於其他水膠比有擴大的情形。若將各配比的累積貫入孔隙體積與孔徑關係曲線加以區分成各種孔徑尺度範圍的分類，則可細分為 >10000 nm、5000~10000 nm、2000~5000 nm、1000~2000 nm、500~1000 nm、200~500 nm、100~200 nm、50~100 nm、30~50 nm、10~30 nm、與 <10 nm 共 11 種的孔徑範圍區間，則各配比在各孔徑範圍的貫入孔隙體積如圖 4-35 所示。

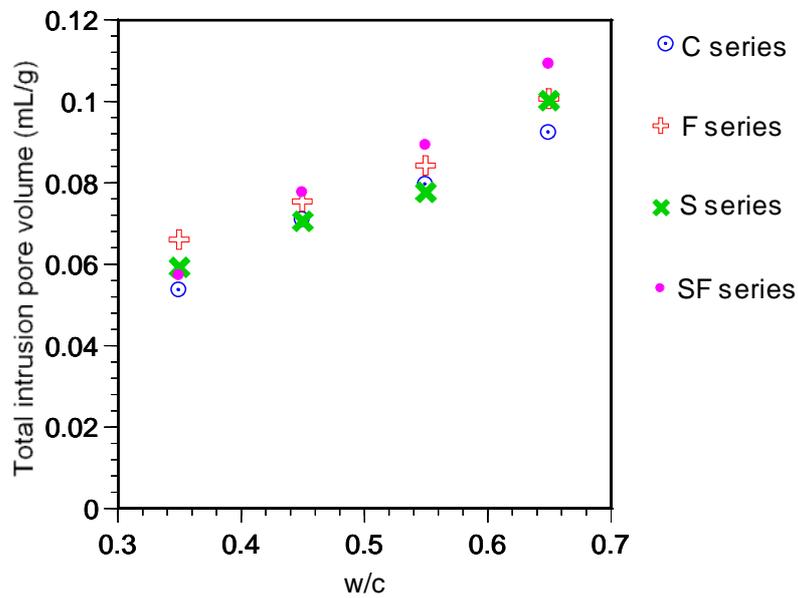


圖 4-34 總水銀貫入量與水膠比間的關係圖（28 天材齡）

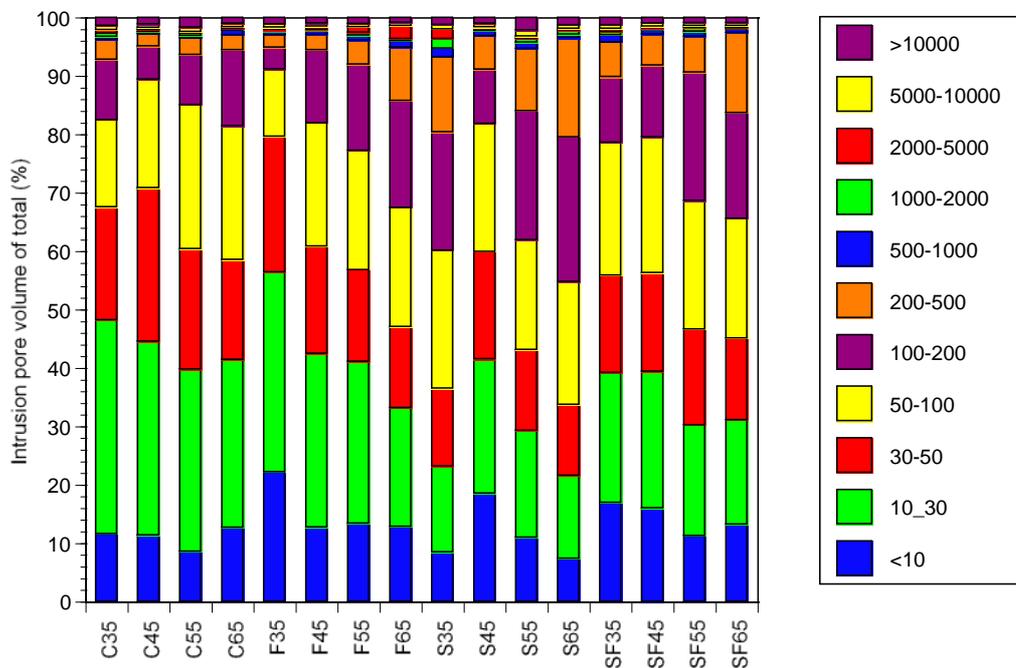


圖 4-35 所有配比在各孔徑範圍的貫入孔隙體積量

一般均認為孔徑在 10 nm 至 10000 nm 的孔隙範圍可以視為毛細孔隙。而毛細孔隙通常又與水泥質材料的離子傳輸行為有關，所以將圖 4-35 整理之後，可以得到毛細孔隙體積量與水膠比之間的關係繪圖，如圖 4-36 所示。圖中亦可以發現會隨著水膠比增加而升高。當添加礦物摻料之後，水膠比為 0.35 時，其毛細孔隙體積量均大於未添加的 C 組配比。而水膠比為 0.45 與 0.55 時，添加爐石配比其孔隙率最小，添加爐灰之配比孔隙率最大。水膠比 0.65 則 C 組配比孔隙率最小，添加爐石之配比孔隙率最大。此與水膠比 0.45 與 0.55 之狀況相反。

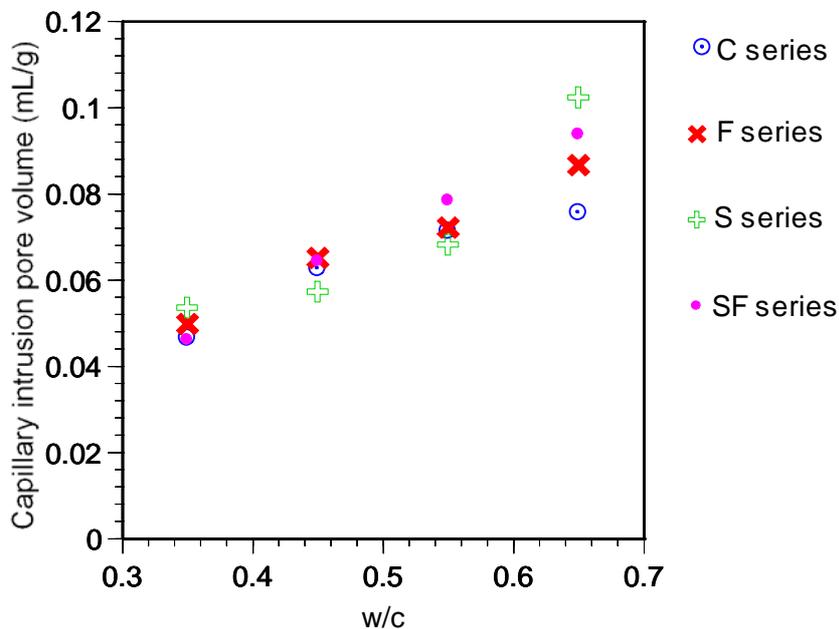


圖 4-36 毛細孔隙體積量 (10 nm 至 10000 nm) 與水膠比關係圖 (28 天材齡)

圖 4-37 至圖 4-40 係將每組配比 91 天材齡時，試體 MIP 孔隙量測的結果繪製成累積貫入孔隙體積與孔徑關係圖。由圖中可以發現各試體的水銀總貫入量相對於圖 4-30~圖 4-33 已有明顯下降之趨勢。因此若探討各組 91 天材齡試體 MIP 試驗得到水銀總貫入量與水膠比之間的關係，則可如圖 4-41 所示。由圖中可以發現各配比水銀總貫入量已低於 0.08 mL/g 以下。

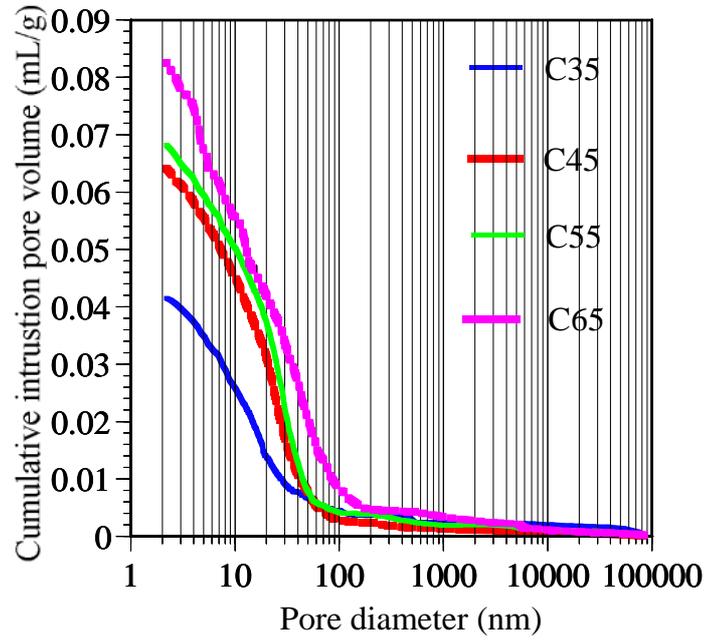


圖 4-37 累積貫入孔隙體積與孔徑關係圖
(未添加礦物摻料配比，91 天材齡)

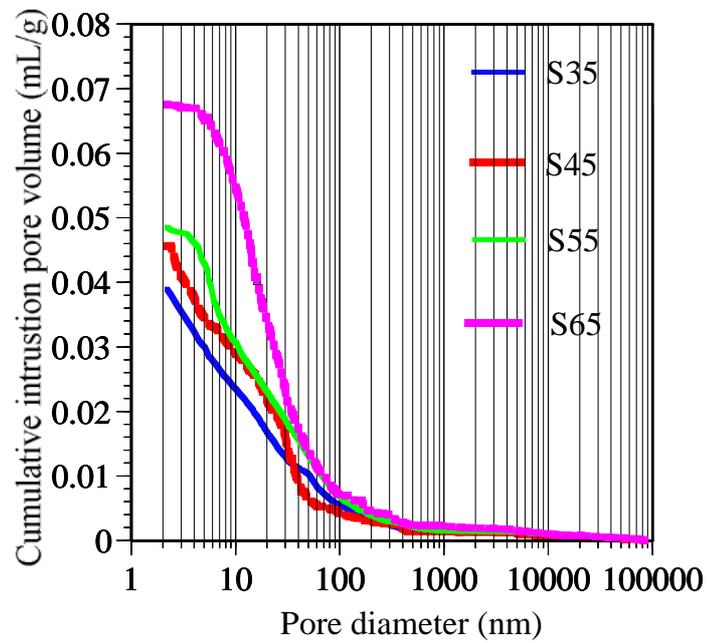


圖 4-38 累積貫入孔隙體積與孔徑關係圖 (添加爐石配比，91 天材齡)

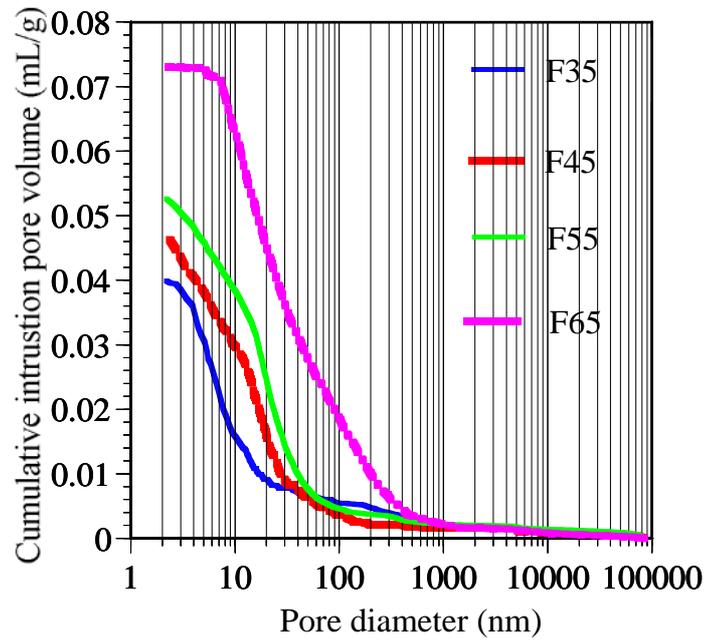


圖 4-39 累積貫入孔隙體積與孔徑關係圖（添加飛灰配比，91 天材齡）

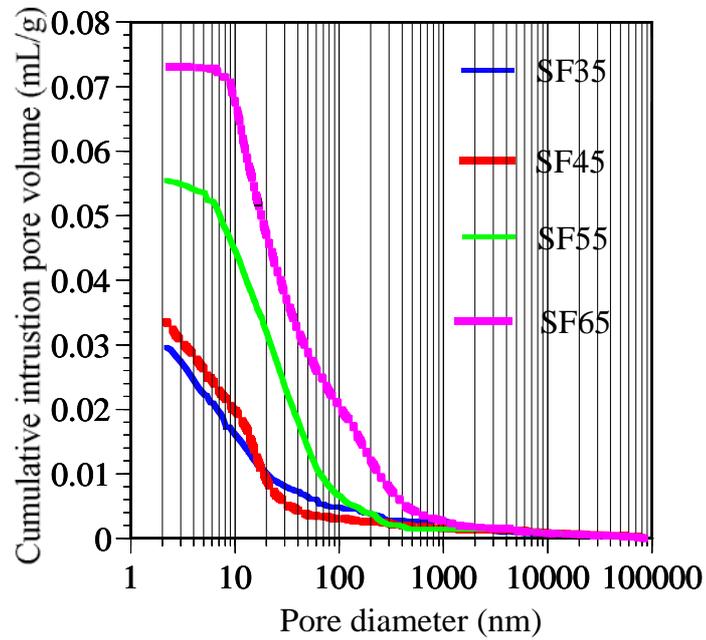


圖 4-40 累積貫入孔隙體積與孔徑關係圖（添加爐灰配比，91 天材齡）

由圖 4-41 可以發現所有配比在添加礦物摻料後，總水銀貫入量有下降之趨勢，此與圖 4-36 有所差異，表示 91 天材齡後應水化反應較成熟，反應了孔隙結構受到礦物摻料影響的改善。

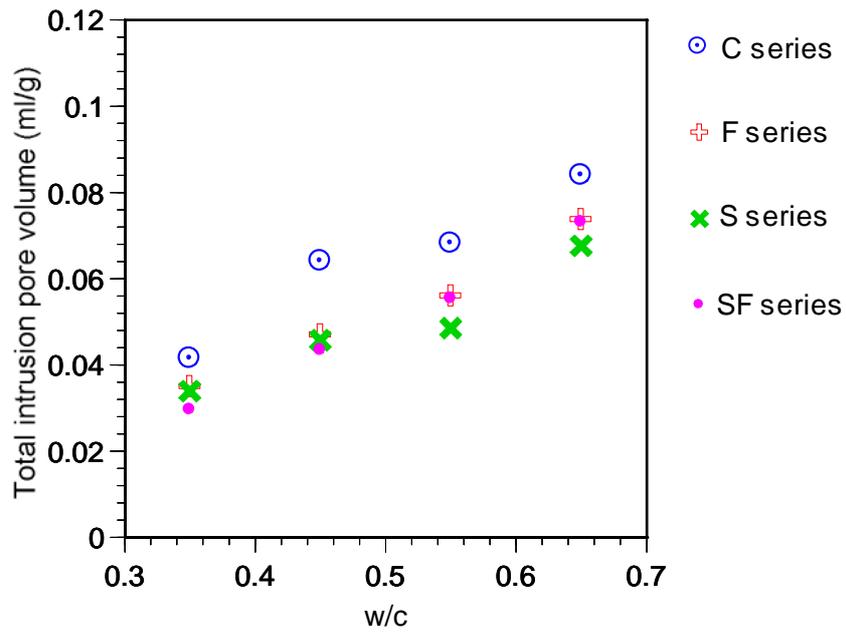


圖 4-41 總水銀貫入量與水膠比間的關係圖（91 天材齡）

第五章 實驗手冊

本計畫擬定建立已購置之鹽霧複合耐候試驗機、壓汞孔隙儀、與離子層析儀之實驗手冊，目前已完成壓汞孔隙儀、與離子層析儀之實驗手冊，分別敘述於 5-1、5-2、及 5-3 節。

5-1 鹽霧複合耐候試驗機

適用範圍：

本實驗手冊適用於應用鹽霧複合耐候試驗機（combined cyclic salt spray tester）來進行各種材料在多重人工氣候下的加速劣化。人工加速劣化可供材料評估耐久性參考，相關劣化行為與實際情形之關聯，仍須待後續自然曝曬試驗結果比較後方可建立。

原理：

鹽霧複合耐候試驗機為各種材料劣化試驗中最主要設備。其功能以模擬海域氣候環境劣化材料為主。因此在設備規格設定上需具備鹽水噴霧功能、乾燥功能、濕潤功能、浸漬功能、與外氣導入等之試驗功能。在鹽水噴霧功能上主要利用幫浦加壓方式將鹽水已持續壓力輸入噴霧塔中，藉由噴霧塔微小噴嘴與高度，形成具備一定落鹽量的鹽霧。乾燥功能則利用鼓風機將外部空氣導入試驗槽內，並具精密溫控型加熱器將空氣加熱烘乾。濕潤功能主要利用空氣飽合器於試驗槽內產生之水蒸氣配合精密溼度計進行調整。浸漬功能係將設備儲存槽的鹽水直接抽入試驗槽內，進而可淹沒試片或模擬試片在潮汐帶的情形。外氣導入則利用鼓風機將特定空氣如硫化氫或二氧化碳導入試驗槽內。因此設備控制要求上必須可用電腦系統設定或觸控式螢幕任意順序排列整合而自動循環運轉。設備單元上之要求則鹽霧噴出量之鹽霧粒子和鹽霧於試片在表面分佈

上需一致。試驗槽內的各點溫度的分布精度為各試驗安定時再試片安裝的任一位置溫度在 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 以內；濕度為分布精度在各試驗安定時再試片安裝的任一位置溫度在 $\pm 7\%$ RH 以內。

實驗儀器與試藥：

1. 鹽霧複合耐候試驗機

建研所購置之鹽霧複合耐候試驗機為日本 SUGA（日本須賀試驗機株式會社）之 CTP96 鹽霧複合耐候試驗機。SUGA CTP96 鹽霧複合耐候試驗機主要由數類設備所組成而來，分別為控制系統部份、鹽霧產生與調整設施、濕度產生與調整設備、溫度調整設備、浸滯溶液儲放設備、密閉試驗槽、與安全裝置等設施。圖 5-1 為設備正面照片，正面部分主要為試驗槽、控制系統、溫度記錄系統、主開關等設施。圖 5-2 為設備左面側視照片，左面則為浸滯溶液儲放設備與安全裝置。圖 5-3 為設備右面側視照片，右面為鹽霧溶液儲放槽與度產生與調整設備。圖 5-4 為設備後面側視照片。分別為水處理設備、外氣導入設備、與廢水輸送管路。



圖 5-1 SUGA CTP96 鹽霧複合耐候試驗機正面照片

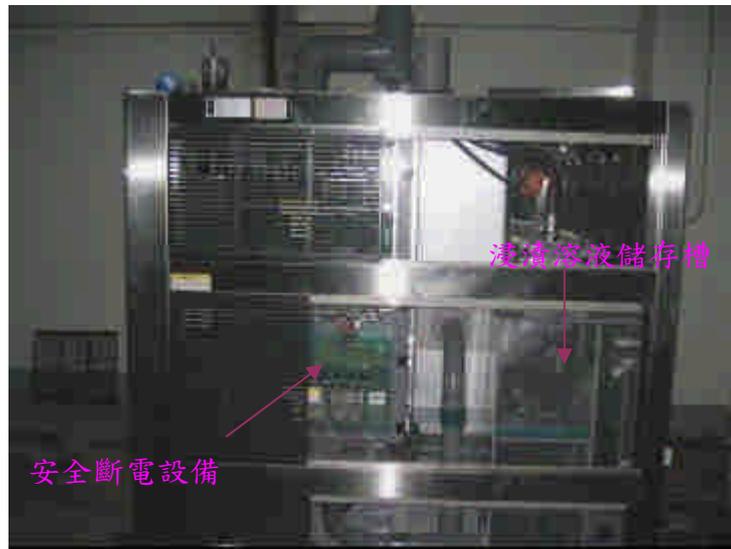


圖 5-2 SUGA CTP96 鹽霧複合耐候試驗機左側照片



圖 5-3 SUGA CTP96 鹽霧複合耐候試驗機右側照片

在控制系統部份採用觸控式螢幕控制方式，可程式控制試驗機所有功能(鹽水噴霧、乾燥、濕潤、浸漬、與外氣導入等功能)，各功能間並可循環搭配使用。而各功能之溫濕度範圍與試驗時間均可由觸控式螢幕設定控制。鹽霧產生與調整設備上採用噴霧塔方式，其噴霧量可由噴霧塔自由調整，如圖 5-5 所示，而噴霧塔內有管路與幫浦系統連接鹽霧溶液儲存槽（位於試驗機左側），其儲存槽容量為 20 公升，附有溶液上下限標示線，噴霧溶液鹽水即由此處調製儲存，如圖 5-6 所示。SUGA CTP96 具有噴霧壓力調整設備，通常依據規範鹽霧壓力必須設定為 0.098 MPa。試驗槽部份則以不鏽鋼構成，內部容量為長 96 × 寬 61 × 高 86 公分，具有不鏽鋼鐵架與壓克力棒以放置並支撐試體重量，試驗槽有一附觀察窗之試驗門，可於試驗進行時完全密封試驗槽。

濕度產生與調整設備與溫度調整設備主要在試驗槽內安置溫濕度感應設備，並由儀器左側中的空氣飽和器、加熱系統、與冷凍系統控制試驗槽內溫濕度。浸滯溶液儲放設備位於試驗機右側，其容量為 300 公升，並有溶液上下限標示線以利浸製溶液泡製。而在試驗槽正下方亦有儲放槽與浸滯溶液儲放設備相連通，並有幫浦系統將浸滯溶液抽入與帶出試驗槽。相關設備可試驗範圍整理如表 5-1 所示。

表 5-1 SUGA CTP96 功能可執行範圍

功能名稱	功能可執行範圍
鹽水噴霧	噴霧能力：1~2 ml/80cm ² /h (5% 濃度鹽水) 噴霧壓力：可持續維持 0.098±0.0025 MPa 噴霧溫度可調節範圍：室溫~70 °C
乾燥	乾燥溫度可控制範圍：室溫~70 °C
濕潤	溫度可調節範圍：室溫~70 °C 濕度範圍：在 50°C 時可程式控制濕度範圍為 60~100 %，精度±5% RH 以內。

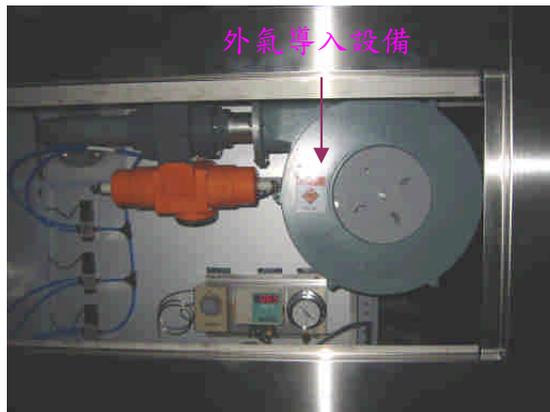


圖 5-4 SUGA CTP96 鹽霧複合耐候試驗機後側照片



圖 5-5 SUGA CTP96 鹽霧產生裝置

2. 氯化鈉試藥

氯化鈉（Sodium Chloride）為鹽霧噴霧與浸漬試驗調配腐蝕溶液時所使用之主要化學藥品。其成分必須符合 CNS 1958—化學試藥（氯化鈉）之要求，純度必須高達 99.5% 以上，不純物含量需低於標準規定以下。

3. 試劑用水

主要用於鹽霧噴霧溶液製作與空氣飽和筒之補充。一般為去離子水或蒸餾水，並經由 0.2 μm 或 0.45 μm 薄膜過濾，導電度在 0.1 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下者。

4. 計量設備

由於鹽霧噴霧溶液儲存槽和浸漬液儲存槽必須分別製作 20 公升與 300 公升各種濃度之鹽水試劑，因此必需準備可精確量測氯化鈉試藥與試劑用水容量的天平秤量設備。一般而言建議天平秤量需至少可秤重 6000 g，最小秤重範圍為 0.1 g；試劑用水容量量測可以由 5000 mL 之燒杯經秤重得到其精確容量後進行。

劣化試驗前處理

使用鹽霧複合耐候試驗機進行材料裂化試驗前，需先進行試驗機各溶液儲存槽與試驗槽清潔、安全開關與排水閥門檢查工作。相關進行方式敘述於下。

1. 儲存槽與試驗槽清潔工作

試驗進行前應無任何前次試驗之噴霧或浸漬溶液於儲存槽內，若有殘留或儲存槽不潔淨時，因打開各儲存槽下方紅色閥門，並用清水進行沖刷洗淨作業。試驗槽若不潔時亦須進行清潔工作。清潔工作進行同時，亦將空氣飽和筒內之殘留蒸餾水去除。

2. 安全開關與排水閥門檢查工作

在上述清潔工作進行完畢後，須關閉各儲存槽排水閥門，而後檢查設備各種水路閥門，是否按照閥門上標示牌指示之開關情形動作，如圖 5-6 標示部分為浸漬溶液儲存槽排水閥門，上面標示牌指示試驗進行前為關閉狀態；確認完畢後，檢查鹽霧複合耐候試驗機左側之所有安全跳電開關是否跳脫，若有跳脫須排除。



圖 5-6 浸漬溶液儲存槽排水閥門與標示牌

劣化試驗溶液補充

鹽霧複合耐候試驗機所需補充的試驗溶液共有三處，分別為噴霧溶液儲存槽（容量約為 20 公升）、浸漬溶液儲存槽（容量約為 300 公升）、與空氣飽和筒（容量約為 10 公升）。其中若無進行浸漬試驗，則可僅放置霧溶液。噴霧溶液儲存槽與浸漬溶液儲存槽所需之鹽水溶液，可於試驗前配製後分批置入，或將氯化鈉與蒸餾水分別稱量加入儲存槽內，試驗開始後，會因為儲存槽本身的強制對流作用而充分攪拌。空氣飽和筒則必須加入符合上述規定的去離子水或蒸餾水，為避免管路阻塞不可加入一般之自來水。

控制系統設定

控制系統為觸控式螢幕設定方式，當開啟設備正面的主要開關後。按下觸控式螢幕螢幕開關已開啟螢幕，如圖 5-7 所示。開啟後，螢幕會顯示是否進行浸漬試驗（dipping test），如圖 5-8 所示。若要執行鹽水浸漬試驗選擇”YES”，若不執行浸漬試驗選擇”NO”。接著按 “PRE OPERATION” 進入測試主畫面內，如圖 5-9 所示。主畫面顯示上次劣化試驗設定的相關資料，按下畫面中的”NEXT”鍵則顯示上次試驗設備運轉情形。若要重新設定試驗參數則按上畫面上方的“PROGRAM MENU”，進入設備系統設定畫面選單，如圖 5-10 所示。選單中最上頭為目前所設定試驗條件與程序的名稱。若要改變則需按下表單中的”PROGRAM CHANGE”以改變試驗名稱。選項中的”CONFIRM”為確認試驗所設定條件，”SET”為重新設定試驗條件與程序，”BACK TO THE FIRST STEP”，為開始試驗的時候是從程序中的第一個步驟開始執行。”OPERATION DISPLAY”為再回到圖 5-9 的主畫面。若要重新設定試驗程序，則按下”SET”後進入圖 5-11 的畫面中。其中 STEP 1 右下方之名稱代表試驗程序第一步驟所進行之工作。按下旁邊的”+”，可增加一個新的步驟 STEP 2 接續第一步驟完成的工作。按下名稱旁的”ITEM”鍵可更改此步驟所進行之工作，如圖 5-12 所示。其

中包含可進行鹽霧功能的”SPRAY”鍵、乾燥功能的”DRY”鍵、濕潤功能的”HUMID” 鍵、濕潤功能的”HUMID” 鍵、浸漬功能的” DIPPING” 鍵、與外氣導入的” OPENING AIR” 鍵。可依實際試驗設計狀態按下選擇。倒數第二個的” JUMP” 鍵則為進行循環試驗時，當各步驟依序執行完畢後須跳回第一步驟時之設定鍵。”END”鍵為循環試驗達到循環次數時要終止的設定鍵。按下擬設定之試驗功能後再按下” CLOSE” 鍵，回到圖 5-11 之設定試驗程序畫面。畫面中” TEMP/HUM”鍵為設定或更改試驗槽內溫濕度使用，” TEMP/HUM”鍵旁的數字代表目前的設定值。”TEST MODE”鍵為試驗由上個步驟跳入此步驟的條件設定，共有兩種選擇，一為”MOMENT”，係認為當前一步驟執行完畢則立刻開始執行著個步驟。其次選擇則為”CONDITION”， 即達到試驗設定條件後（如溫溼度）才開始計數本次步驟執行時間。”DURATION”鍵為設定本步驟所進行之時間。”CYCLE”鍵則僅在此步驟的”ITEM”欄選擇 JUMP 才可使用，主要在於設定循環試驗的迴圈次數。最下方的左邊”CLEAR”鍵則為清除所有設定，中間的”NAME”鍵則是更改本次劣化試驗的名稱。若一切設定完畢則按下”EXIT”鍵後出現如圖 5-11 之畫面，此時可更改空氣飽和筒與浸漬溶液儲存槽之溫度。更改後按下”SET”，再回到圖 5-10 之設備系統設定畫面選單。若為新執行之試驗須從第一個步驟開始，因此這時需按下”BACK TO THE FIRST STEP”鍵，確認後按下”OPERATION DISPLAY”鍵再回到圖 5-9 的主畫面中。此時剛剛所進行的所有設定便會記錄到記錄器中。



圖 5-7 觸控式螢幕開關與設備主開關

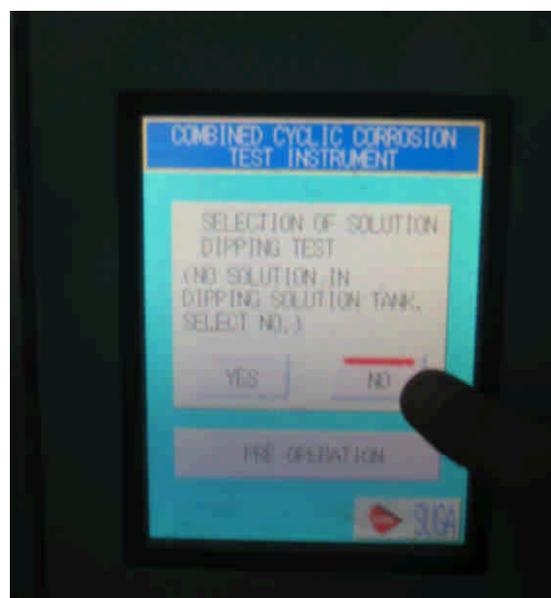


圖 5-8 控制系統浸漬試驗詢問視窗

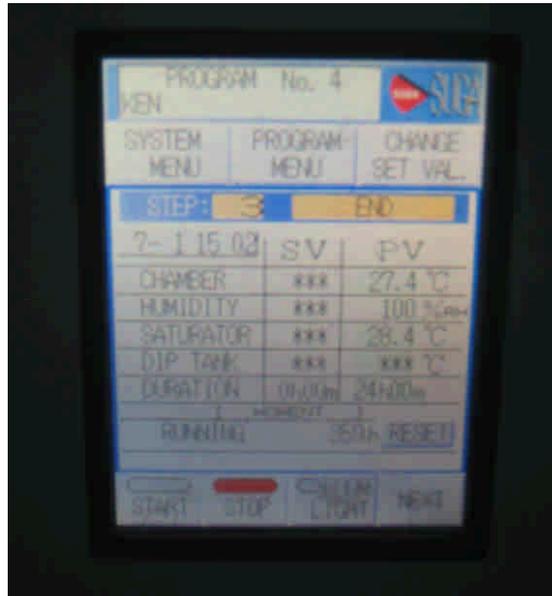


圖 5-9 控制系統主畫面視窗

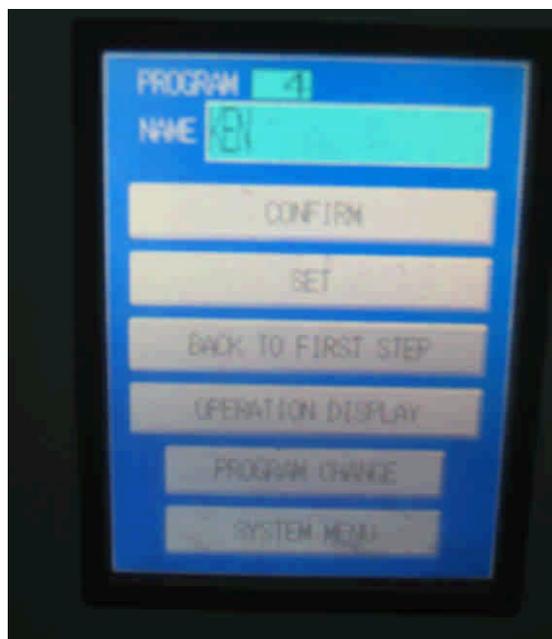


圖 5-10 控制系統設備設定畫面選單視窗

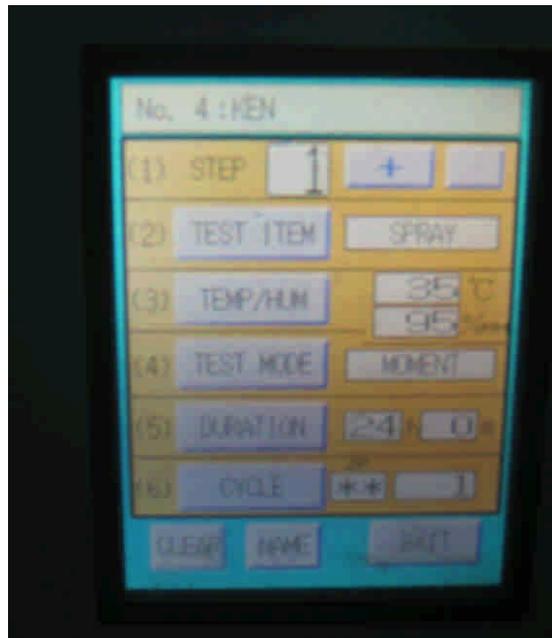


圖 5-11 控制系統設備設定試驗條件選單視窗



圖 5-12 控制系統設備設定試驗方法選單視窗

劣化試驗進行

在上述試驗步驟程序設定完成後，便可開始劣化試驗。當試片放入試驗槽內前，可先按下圖 5-9 的主畫面下方有”ROOM LIGHT”鍵，可打開試驗槽內之燈光以方便試片置放。當試片放置妥當後隨即關閉試驗槽，而後開啟試驗機背後的冷卻水處理設備之閥門（如圖 5-4 所示）。再按下主畫面中的”RESET”鍵，將試驗時間歸零，最後再按下”START”鍵，即可開始進行劣化試驗。劣化試驗過程若超過 100 小時，則約每星期需補充各溶液儲存槽之鹽水溶液，以及空氣飽和筒的蒸餾水，以免各儲存槽水位低於下限，導致安全裝置啟動。若進行鹽霧試驗需注意噴霧壓力是否維持在 0.098 ± 0.0025 MPa 之間，弱無則利用旋扭進行調整（如圖 4-4 所示）。劣化試驗所進行時間均會表示於主畫面上。若中間因為試片取出而暫時中止試驗，若未按下主畫面中的”RESET”鍵，則重新按下”START”鍵，便會接續暫時中止前的步驟，試驗時間也會接續累積。

劣化試驗後處理

長期劣化試驗結束後，在開啟試驗槽前，為避免內部空氣造成研究人員呼吸道的危害，因此需先將試驗槽內部抽氣機打開，抽氣機之開關設置於變電箱旁，將試驗槽空氣強制抽出室外後方可開啟試驗槽拿取試片已進行後續腐蝕速率試驗的量測（可參考 4-2-2 節之說明）。試片拿出後，需將所有溶液儲存槽之試驗溶液由排水閥門卸除，並以清水沖洗，以免溶液中的氯化物長期腐蝕試驗機本體。

5-2 壓汞孔隙量測儀實驗手冊

適用範圍：

1. 本實驗手冊適用於應用壓汞式孔隙儀(mercury intrusion porosimetry)來決定水泥基材料的孔隙體積與孔隙體積分布之試驗法。
2. 壓汞式孔隙儀僅能有效的量測試體內部孔隙與表面有相互連通之孔隙體積；對於試體內部被固體物質完全包覆之孔隙，壓汞式孔隙儀並無法量測其孔隙體積。因此本實驗方法僅能提供孔隙可被水銀侵入之孔隙體積與試驗儀器可施加壓力範圍內，其相對應於壓入壓力的近似孔隙直徑。

原理：

1. 當一種液體不會使多孔隙固體造成受潮，此時液體將不會藉由毛細作用而進入固體的孔隙內。此種不使固體受潮(non-wetting)之液體(在本實驗方法中為水銀)可以藉由外加壓力而強制侵入固體孔隙內。被侵入之孔隙尺寸與外加壓力係成反比。在假設孔隙為圓柱形的模式之下，外加壓力與孔隙尺寸的關係可以表示如下式：

$$d = -4\gamma(\cos\theta)/P \quad (5-1)$$

其中 d = 近似孔隙直徑， γ = 水銀的表面張力， θ = 水銀與孔隙壁的接觸角度， P = 壓入的絕對壓力

2. 被侵入的孔隙體積係以量測在不同壓力下壓入孔隙的水銀量來決定。
3. 實驗儀器

表 5-2 AutoPore IV 9520 壓汞式孔隙儀

特性	規格
低壓：	
測量：	0 ~ 50 psia (345 kPa)
解析度：	0.01 psi (69 Pa)
孔隙直徑：	360 ~ 3.6 μ m
轉換器精度：	\pm 1% full scale (轉換器製造商規格)
高壓：	
測量：	1 大氣壓 ~ 60,000 psia (414 MPa)
解析度：	0.3 psi (2070 Pa) 5,000 psia (34 Mpa)~60,000 psia (414 Mpa) 0.1 psi (689 Pa) 1 大氣壓~5,000 psia (34 MPa)
孔隙直徑：	6 ~ 0.003 μ m
轉換器精度：	\pm 1% full scale (轉換器製造商規格)
壓入：	
解析度：	優於 0.1 μ L
精度：	\pm 1% 樣品試管管部容積

實驗前注意事項：

1. 使用者在使用本儀器前務必詳細研讀本手冊，並在充分瞭解各項內容後，始可操作儀器。
2. 使用者在使用過程中如果遇到儀器異常情況，應立即停止操作並通知專業維修人員。

3. 非熟悉本儀器或專業人員，切勿執行手動操作與校正動作。
4. 水銀為有毒性物質，使用者務必做好回收保管，如果有水銀洩漏務必全數予以回收避免造成污染。
5. 試驗完畢之含有水銀的試體，請務必集中回收，統一處理。

試體準備：

1. 取樣

將達到養護齡期之水泥基材料試體，用鑽心取樣的方式隨機取出至少 6 個 [22]約直徑 1 cm，高 1 cm 的小圓柱型試體，如圖 5-13 所示。並予以秤重，其精度需至 0.0001 g。



圖 5-13 MIP 試體與秤重情形

2. 試體前處理

取樣後的小圓柱型試體，在必須再經過前處理以除去試體孔隙內與孔隙壁的所有雜質，常用前處理的方法說明如下：

A. 冷凍乾燥法 [23]

首先將試體在液態氮(liquid nitrogen)之中浸泡 5 分鐘，此快速激冷的方法可以避免在較大的孔隙形成大的冰晶，同時避免在未完全冷凍的比較細微孔隙區域產生壓應力。

將冷凍後的試片放入冷凍乾燥機*並保持溫度在 -40°C 與抽真空壓力為 10^{-1} Pa 。

*目前無此設備。

B. 烘乾法 [24]

將試體放在 105°C - 110°C 烘箱中烘乾 24 小時或更久，一直到試片達到常重為止進行前處理。

C. 溶劑置換法 [25]

將試體放入裝有異丙醇(isopropanol)溶劑的容器內浸泡 10 天，其中異丙醇溶劑的量必須大於試體的大小，使異丙醇溶劑能完全滲透進入試體內。試片取出後，立即進行抽真空並加熱至 100°C ，此過程維持 20 小時。

3. 處理後，試體應存放在密封設備儘量避免與空氣接觸。開始進行分析前，試體再置於 150°C 烤箱中乾燥至少 1 小時；減少低壓槽抽真空步驟的時間。

實驗步驟：

1. 試體檔案輸入

A. 使用者在開始進行分析試體之前，必須先建立試體資料檔案(sample information file)。有關試體資料檔案的建立，請使用者自行參閱”AutoPore IV9520 壓汞式孔隙儀中文使用說明書，第三章” [26]。

2. 試驗前預備工作

- A. 在持取樣品試管時，使用者必須穿戴乳膠手套，以避免樣品試管沾染皮膚油脂影響試驗準確性。
- B. 試體在置放入樣品試管球部(bulb)前，必須先秤取試體重量。
- C. 試體在置放入樣品試管球部(bulb)後，必須在試管球部之上緣表面均勻塗抹適量的真空油脂(Apiezon H)，以減少試管球緣上緣的粗糙度，如圖 5-14 所示。塗抹真空油脂時必須注意不可將油脂塗入試管球部的內、外側，如果有此情形應仔細予以擦除。



圖 5-14 塗抹真空油脂於樣品試管球部

- D. 完成 6.2.3 步驟後，將樣品試管朝上，置放管蓋(seal)於試管球部上，將管蓋轉動一圈半至定位。將螺母(nut)穿過樣品試管管部與球部，用手指將螺母鎖緊。
- E. 將樣品試管輔助工具(penetrometer tool)置放在螺母上，把扳手(wrench)開口端插入螺母凹槽，依順時針方向轉動扳手鎖緊螺母，詳如圖 5-15 所示。

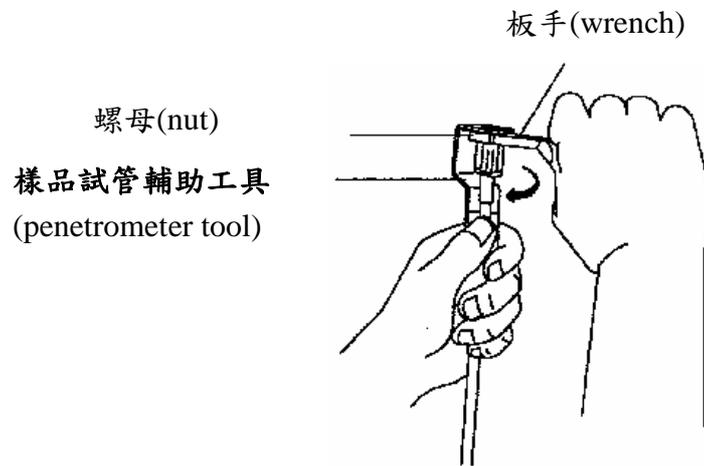


圖 5-15 密封樣品試管

- F. 完成上述步驟，在將樣品試管裝入低壓系統前，必須先秤取樣品試管重量。
 - G. 用分析天平秤取組合完成後的樣品試管重量(樣品試管+試體)，並且記錄於 Sample Data Worksheet 之 Sample + Penetrometer 重量。
 - H. 將組合的樣品試管重量(樣品試管+試體)減去試體重量，並且記錄於 Sample Data Worksheet 之 Penetrometer 重量。
3. 低壓分析
- A. AutoPore IV9520 容許同時進行四個試體的低壓分析，如果分析少於四個試體，則未使用的低壓槽內之圓鋼棒請勿抽出，並應保持在關閉狀態。否則將無法進行分析運轉。
 - B. 樣品試管完成第四章敘述之步驟後，在把樣品試管插入低壓槽內前，可以在試管管部下緣外側約 2~3cm 處，輕抹真空油脂，約 1cm 寬，如圖 5-16 所示。如此可以獲得比較好的密合度。

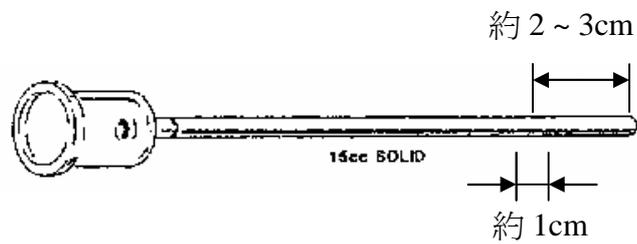


圖 5-16 塗抹真空油脂於樣品試管管部



圖 5-17 樣品管進入低壓埠

- C. 逆時針方向轉動並取出低壓埠的電容檢知器(capacitance detector)放在儀器上方；逆時針方向轉動固定旋鈕(retaining knob)直到放鬆為止，但不要將它取出。取兩個間隔片(spacers)從樣品試管管部底端穿過直到球部底端，然後抽出預定使用之低壓槽的圓鋼棒，再將樣品試管管部緩慢推入低壓槽內，並且盡可能地推入到底，如圖 5-17 所示。
- D. 樣品試管插入低壓槽後，順時針轉動固定旋鈕(retaining knob)鎖緊，直

到樣品試管確實固定為止。請勿過度用力鎖緊保護旋鈕，避免損害樣品試管。

- E. 裝上電容檢知器(capacitance detector)，並且順時針方向轉動到定位。
4. 移出樣品試管
 - A. 確認低壓槽已經回覆到一大氣壓力。
 - B. 確認水銀排放燈號已經點亮。
 - C. 抓住固定旋鈕(retaining knob)防止旋轉，然後逆時針方向轉動電容檢測器(capacitance detector)直到鬆脫並將之取出。
 - D. 逆時針方向轉動固定旋鈕(retaining knob)，然後小心地抽出樣品試管。

注意：

 - 不要拉管帽部位(cap)。
 - 當抽出樣品試管時，應讓樣品試管球部(bulb)朝下，管部(stem)朝上，避免水銀從管部(stem)開口端流出。
 - E. 取出間隔片(spacer)。
 - F. 如果沒有要立即繼續進行高壓分析，請樣品試管保持在管部朝上狀態，以免水銀溢出。低壓分析完成與繼續高壓分析之過渡時間請勿過長，因為水銀可能氧化而且影響分析結果。
5. 高壓分析
 - A. 打開高壓槽前請先確認系統在無加壓狀態。
 - B. 逆時針方向緩慢地轉動排氣閥(vent valve)釋放既存的壓力。然後逆時針方向轉動高壓槽栓塞(chamber assembly)把手(arms)將之鬆脫，接著向上拉起高壓槽栓塞直到門鎖裝置(latching device)自動閉鎖為止。
 - C. 樣品試管球部朝下，小心地斜放入高壓槽內。然後管部朝上，向上推入高壓槽栓塞中。
 - D. 拉起門鎖釋放把手放鬆高壓槽栓塞，然後放下高壓槽栓塞至離高壓槽面約5~7公分處，接著小心的移動樣品試管進入高壓槽直到它接觸到

槽底的香蕉插(banana plug)為止。將樣品試管下推以確保完整的接觸，但是注意不要讓樣品試管移出高壓槽栓塞。

- E. 檢查高壓液位，正常高壓液位應在顯示窗內。如果液位低於顯示範圍，則應補充高壓油至顯示窗液位；如果液位高於顯示範圍，則應抽出高壓油至顯示窗液位。
6. 密封高壓槽
 - A. 將高壓槽栓塞推入槽內，直到接觸到高壓槽緣，保留高壓槽栓塞些許螺紋在外。
 - B. 確認排氣閥已部份開啟。順時針方向緩慢轉動高壓槽栓塞壓迫槽內空氣，持續轉動直到高壓液體出現在排氣閥上方的透明蓋內。透明蓋內液體不應太滿，如果太滿的話，慢慢打開高壓槽並重新檢查液位。
 - C. 緩慢的開/關高壓槽栓塞，約轉動半圈數次。如此，可以將大的氣泡排出，微小的氣泡將不影響分析。
 - D. 當完全閉鎖高壓槽，而如果高壓液體並未出現在透明蓋內，則應打開高壓槽重新檢視液位並添加高壓油。
 - E. 自高壓槽移出樣品試管
 - F. 當分析結束，確認高壓系統 PRESSURIZED 燈號已經熄滅。
 - G. 放鬆排氣閥約 1/8 轉(逆時針方向)。
 - H. 逆時針方向旋轉鬆開高壓槽栓塞，接著向上拉起高壓槽栓塞，稍候幾秒鐘，讓高壓油自排氣閥回流到高壓槽。
 - I. 抽出樣品試管，並在高壓槽上方靜置一會兒讓高壓液體滴回高壓槽。
 - J. 清潔樣品試管。
 - K. 請勿使用超音波(ultrasonic bath)清洗樣品試管，因為超音波會造成試管披覆金屬損壞與除掉試管序號。
 - L. 將預定回收水銀用之容器放置於較大之淺碟子中間，以免水銀濺出。把樣品試管朝上並放在回收容器上方，讓試管中的水銀流入容器。
 - M. 將預定回收水銀用之容器放置於較大之淺碟子中間，以免水銀濺出。

把樣品試管朝上並放在回收容器上方，讓試管中的水銀流入容器。在移除端蓋過程中，請勿傾倒樣品試管，保持樣品試管朝上避免水銀濺出。

- N. 反轉樣品試管，將試體倒入回收容器內。
- O. 樣品試管浸入添加 Alconox®(或其他適合的清潔劑)用水稀釋過後的清潔溶液中，再用刷子清洗試管外面；用較小的刷子清洗試管內部。然後將樣品試管朝上，用熱水清洗，最後再用 isopropyl alcohol 清洗樣品試管。
- P. 將不銹鋼管帽與尼龍閉鎖零件浸入清潔溶液中，用適當的刷子清潔再用熱水清洗。
- Q. 如果清潔溶液中發現有任何的水銀，清潔溶液請務必做適當之處理。
- R. 完成上述步驟之後，最後再用氮氣將樣品試管、不銹鋼管帽與閉鎖零件乾燥。

實驗報告：

1. 絕對壓力利用式 (5-1) 可轉換為近似孔隙直徑，其中表面張力建議採用 0.484 N/m (484 dyne/cm) [26]；水銀與孔隙壁的接觸角度依據試體前處理乾燥採用方式的不同，一般為 117° (烘乾法)，130° (冷凍乾燥法或溶劑置換法) [25]。
2. 實驗報告應包括下列資訊
 - A. 試體說明
 - B. 試體質量
 - C. 試體去氣或乾燥程序
 - D. 計算用之接觸角度

試體資料表

利用本資料表可協助使用者收集試體資料以建立樣品檔案。

使用單位： _____ 實驗日期： _____ 年 _____ 月 _____ 日

使用人員： _____

	Port 1	Port 2	Port 3	Port 4
樣品檔案名稱：				
樣品試管編號：				
試體重量 (g)：				
試體 + 樣品試管重量 (g)：				
樣品試管重量 (g)：				
高壓槽編號：				
組合重量 (g) 試體 + 樣品試管重量 + 水銀重量				

實驗報告

使用單位： _____ 實驗日期： _____ 年 _____ 月 _____ 日
 使用人員： _____

試體檔案名稱：	
試體說明：	
試體密度：	g/cm ³
試體重量：	g
試體乾燥(去氣)方法：	<input type="checkbox"/> 冷凍法 <input type="checkbox"/> 烘乾法 <input type="checkbox"/> 溶劑法
最大壓入壓力：	psia
最大壓入體積：	cm ³
低壓平衡：	<input type="checkbox"/> Time : _____ sec <input type="checkbox"/> Rate : _____ ml/s
高壓平衡：	<input type="checkbox"/> Time : _____ sec <input type="checkbox"/> Rate : _____ ml/s <input type="checkbox"/> Pressure-controlled scan <input type="checkbox"/> Intrusion-controlled scan
水銀性質	
Hg 密度：	g/cm ³
Hg 接觸角度：	degree
Hg 表面張力：	N/m (dyne/cm)

5-3 離子層析儀實驗手冊

適用範圍：

本手冊說明利用離子層析儀量測水溶液中陰性與陽性的無機離子濃度。而離子層析儀就是利用離子交換能力的不同，使溶液中的離子經過離子交換樹脂所充填的管柱(separation column)予以分離，以達到定性、定量分析離子的目的。

原理：

離子層析法主要原理係將待測水溶液注入交換樹脂管柱後，溶液中的離子便會受到交換樹脂中帶離子交換基的樹脂所吸附（如陽離子被磺酸根交換基所吸附；陰離子被胺基根交換基所吸附），而後利用流洗液(eluent)的沖提，使其脫離交換基，變成自由離子，不斷重複此一吸附—沖提循環作用，如圖 5-18 所示。由於溶液中離子電荷數，離子半徑及質量等因素，對樹脂之親和力會產生差異，親和力越大越容易吸附，且越難沖提，因此造成通過分離管所需之時間不同，各自形成離子群將其從分離管中分離，並由檢測器 (detector) 得到流存時間 (retention time) 內的電導度值 (conductivity) 變化，由於不同時間時流洗液沖提的離子種類不同，經與標準品層析圖比對進行離子定性分析。流存時間內電導度對時間積分所得到的面積經比對標準品檢量線內插，可得到定量濃度。在陰離子濃度量測時，由於流洗液為強電解質，其濃度也大於待測溶液中離子的濃度，因此經檢測器量測後會產生很高的背景值，並大於欲分析離子的導電度，待測溶液所得到的 S/N (訊號/雜訊比) 很小，所以無法分析。因此必須利用抑制管將背景值去除。如圖 5-18 的陰離子量測流程，當陰離子由管柱分離後進入抑制器內將流洗液轉為低導電度的碳酸。陰離子由管柱分離後進入抑制器內將帶有鈉離子流洗液轉為低導電度的碳酸。抑制器為填充高容量帶有 H⁺ 的陽離子交換樹脂所構成，因此也是一個小型填充管柱。使用時需要 6~8 小時再生，以稀硫酸將交換樹脂轉換成原來含 H⁺ 狀態。因此抑制器模組內是由交換樹脂、再生劑、與清洗水的通路三通閥所組成。

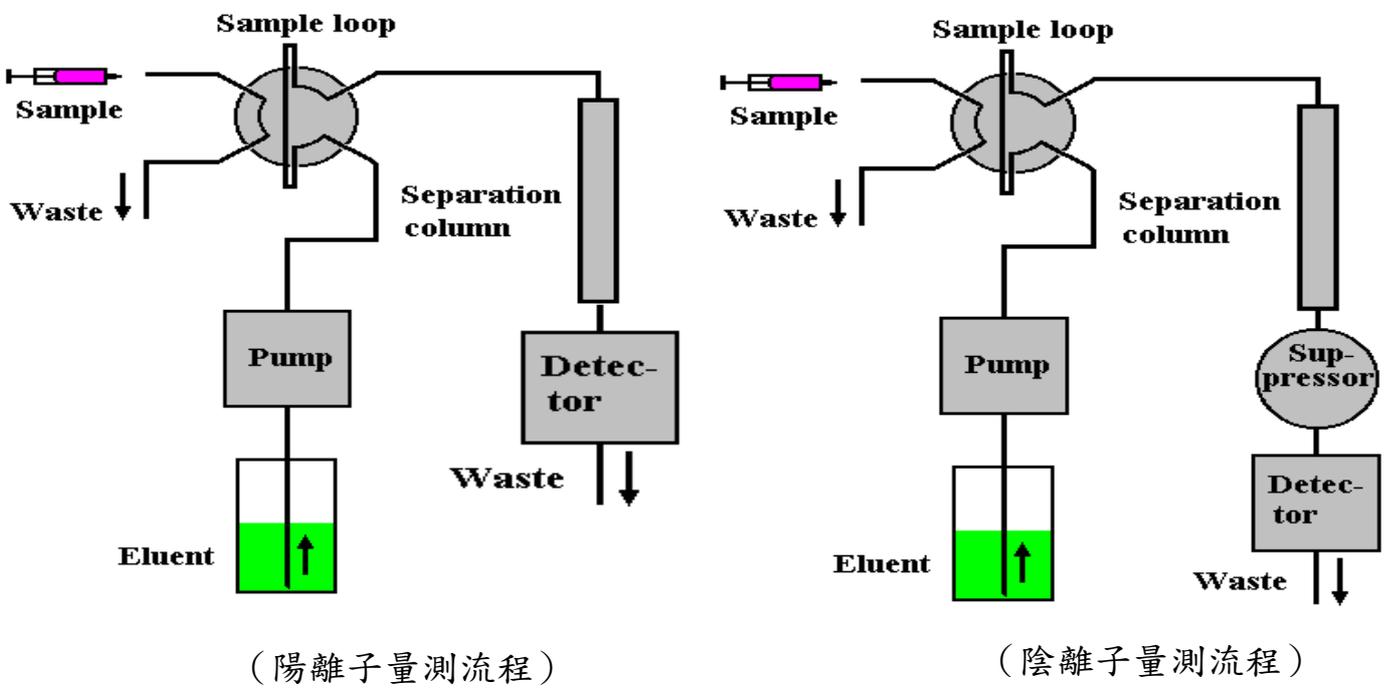
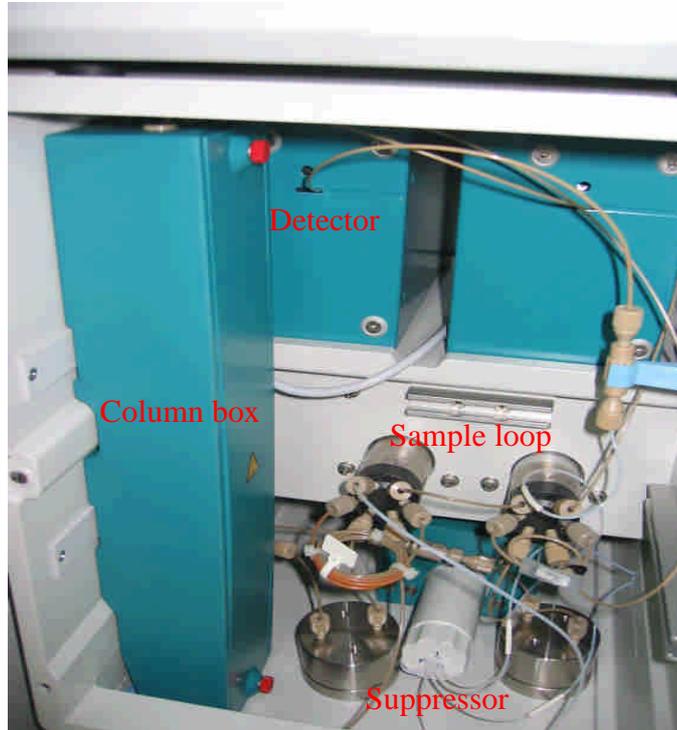


圖 5-18 離子層析儀架構與分析流程

實驗儀器與試藥：

1. 離子層析儀

建研所購置的離子層析儀為瑞士 Metrohm MIC3 模組，可同時分析陰陽離子而不需更換管柱。並具自動採樣設備，可自動連續進行 130 次不同樣品分析工作，設備如圖 5-19 所示。本套設備包含雙電導度偵測器 2 台、分析幫浦 2 台、化學抑制系統(suppressor)1 台、分析管柱箱 1 台、流洗液除氣器 1 台、自動採樣器 1 台、陽離子管柱 1 支、陽離子保護管柱 1 支、陽離子濃縮管柱 1 支、陰離子管柱 1 支、陰離子保護管柱 1 支、陰離子濃縮管柱 1 支、流洗液置放架 2 組、流洗液瓶 2 支、再生瓶及清洗液瓶各 1 支、自動控制系統及數據處理系統 1 組。試驗設備可分析至 1 ppb ($1 \times 10^{-7} \%$) 或 100 ppm (在未稀釋下) 的離子濃度值。



圖 5-19 Metrohm MIC3 離子層析儀

2. 超音波震盪器 (ultrasonicator)

不同濃度之稀釋標準液配置使用。設備的容量至少為 2 公升以上，振盪頻率 40KHz 以上,具定時器與斷電保護裝置。

3. 微量分注器 (Micropipette)

稀釋標準液配置或待測液稀釋定量使用。檢量線製作時須以不同濃度稀釋標準液進行，必須具備兩種不同容量微量分注器。分別為可變範圍至少在 2~50 μL 的分注器 (2 μL 最小誤差為 $\pm 0.02 \mu\text{L}$)，與較大容量之可變分注器 (可變範圍在 1~10 mL，1 mL 最小誤差為 $\pm 3 \mu\text{L}$)。

4. 離心試管 (centrifuge tubes)

10 ml 容量的有蓋 PE 材質錐形試管。盛裝稀釋標準液或待測液使用，最好具備管蓋，亦可以封口膜 (parafilm) 替代。

5. 標準離子溶液 (Ion standards for Ion chromatography)

離子層析儀檢量線製做需由已知濃度的稀釋標準液進行，稀釋標準液須以符合 CNS 12983 (容量分析用標準試藥) 的標準離子溶液。考量本所購置之分離管柱，至少需準備下列標準離子溶液。

- A. 氟離子標準液 (Fluoride standard solution)：氟化鈉 (NaF) 加入水中製成 1000 mg/L 濃度陰離子標準液。
- B. 氯離子標準液 (Chloride standard solution)：氯化鈉 (NaCl) 加入水中製成 1000 mg/L 濃度陰離子標準液。
- C. 亞硝酸鹽離子標準液 (Nitrite standard solution)：亞硝酸鈉 (NaNO₂) 加入水中製成 1000 mg/L 濃度陰離子標準液。
- D. 硝酸鹽離子標準液 (Nitrate standard solution)：硝酸鉀 (KNO₃) 加入水中製成 1000 mg/L 濃度陰離子標準液。

- E. 溴離子標準液 (Bromide standard solution) : 溴化鉀 (KBr) 加入水中製成 1000 mg/L 濃度陰離子標準液。
- F. 磷酸鹽離子標準液 (Phosphate standard solution) : 磷酸二氫鉀 (KH_2PO_4) 加入水中製成 1000 mg/L 濃度陰離子標準液。
- G. 硫酸鹽離子標準液 (Phosphate standard solution) : 無水硫酸鈉 (Na_2SO_4) 加入水中製成 1000 mg/L 濃度陰離子標準液。
- H. 鈉標準液 (Sodium standard solution) : 氯化鈉 (NaCl) 加入水中製成 1000 mg/L 濃度陰離子標準液。
- I. 銨標準液 (Ammonium standard solution) : 氯化銨 (NH_4Cl) 加入水中製成 1000 mg/L 濃度陰離子標準液。
- J. 鉀標準液 (Potassium standard solution) : 氯化鉀 (KCl) 加入水中製成 1000 mg/L 濃度陰離子標準液。
- K. 鎂標準液 (Magnesium standard solution) : 氯化鉀 (MgCl_2) 加入水中製成 1000 mg/L 濃度陰離子標準液。
- L. 鈣標準液 (Calcium standard solution) : 碳酸鈣 (CaCO_3) 加入水中製成 1000 mg/L 濃度陰離子標準液。

6. 試劑用水

稀釋標準液配置、待測液稀釋、流洗液配置、與清洗抑制管使用，一般為去離子水或蒸餾水，並經由 $0.2\ \mu\text{m}$ 或 $0.45\ \mu\text{m}$ 薄膜過濾，導電度在 $0.1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下者。

7. 稀硫酸

稀釋 15 mL 之 1 M 硫酸溶液 (60 mL 硫酸徐徐注入 500 ml 水中，待其冷卻後，加水至 1 L)，並以試劑用水定容至 1 L。主要是供抑制管再生使用。而原廠 Metrohm 公司有販售相關配置完成的再生液。

8. 流洗液

依據本所購置之分離管柱，流洗液應以下列方式配置。而原廠 Metrohm 公司亦有販售相關配置完成的流洗液。

A. 陰離子流洗液

以 1.7 mmol/L 碳酸氫鈉 (sodium hydrogencarbonate) 和 1.8 mmol/L 碳酸鈉 (sodium carbonate) 水溶液組成。

B. 陽離子流洗液

以 4.0 mmol/L 酒石酸 (tartaric acid)，0.75 mmol/L 吡啶二羧酸 (dipicolinic acid) 水溶液組成。

檢量線製作步驟：

檢量線製作前須進行稀釋標準液配製工作，而後才可藉由以知濃度的稀釋標準液建立各離子的檢量線。

1. 稀釋標準液配製

檢量線主要由 5 個以上不同濃度稀釋標準液層析後，對各濃度相對應的電導度積分面積作線性迴歸線。而 5 個以上不同濃度稀釋標準液建議為 1、5、10、25、與 50 ppm 離子濃度。本設備所購置之管柱可以對氟 (F^-)、氯 (Cl^-)、溴 (Br^-)、亞硝酸根 (NO_2^-)、硝酸根 (NO_3^-)、磷酸 (PO_4^{2-}) 根、硫酸根 (SO_4^{2-}) 等陰離子定量。陽離子部分則為鈉 (Na^+)、鉀 (K^+)、鈣 (Ca^{2+})、鎂 (Mg^{2+})、銨 (NH_4^+) 等離子。因此須由上述 1000 ppm (mg/L) 的標準溶液配製。下述以 1 ppm 濃度陰離子稀釋標準液配製方式進行說明。

A. 由於擬建立氟、氯、亞硝酸根、溴、硝酸根、磷酸根、硫酸根共 7 種離子 1 ppm 的檢量線，因此將 1~10 mL 可變範圍的微量分注器調整成 9.930 mL 的抽取容量。並將 9.930 mL 的試劑用水注入離心試管中。

B. 將 2~50 μ L 的微量分注器調整成 10 μ L 的抽取容量。由各離子 1000 ppm 的標準溶液中抽取 10 μ L 進入已注入 9.930 mL 試劑用水的離心試管中，如圖

5-20 所示。使其總量為 10.000 mL 的 1 ppm 稀釋標準液。並將離心試管封蓋或封膜後以超音波震盪器混合均勻。



圖 5-20 稀釋標準液配製情形

2. 量測流洗液的背景值

由於流洗液本身具有電導度值，因此在進行試驗前需量測流洗液通過管柱後的穩定背景值。在 MIC 3 上面進行方式如下。

- A. 將 MIC 3 與自動採樣器的搖動幫浦開關打開，使得流洗液經由幫浦壓送至管柱內，如圖 5-21 標記所示。以 ASUPP 5 管柱為例，其標準流速為 0.7 mL/min（不可大於 0.8 mL/min），壓力不可大於 15 MPa。
- B. 以軟體開啟系統背景值量測，如圖 5-22 標記所示。由軟體 Control 選項下之 startup hardware 選項。軟體隨後會顯示電導度量測數據與時間的歷程圖，如圖 5-23 所示。當歷程曲線呈水平時，則達到穩定背景值。一般而言需耗費 15 分鐘以上，因此可同時進行暖機工作。



圖 5-21 MIC 3 與自動採樣器的搖動幫浦開關

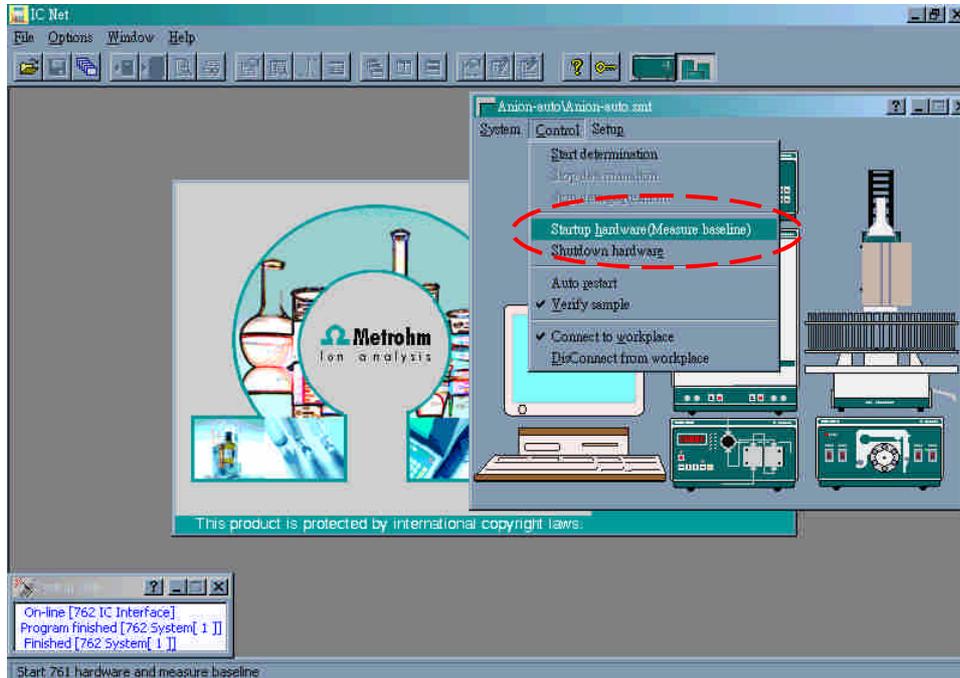


圖 5-22 軟體開啟系統背景值量測

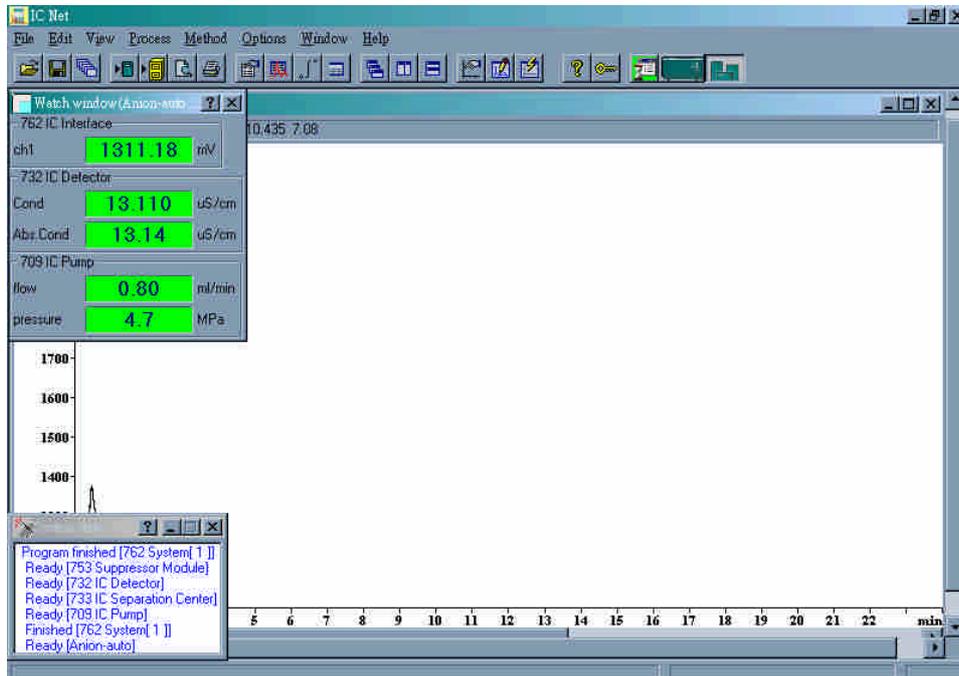


圖 5-23 軟體自動開啟系統背景值的電導度量測歷程圖

- C. 建立檢量線預定項目與濃度，如圖 5-24 標記處由軟體的 Calibration 選項中選擇 Components。隨後出現待測離子項目與電導度尖峰 (peak) 出現時間的設定畫面，如圖 5-25 畫面出現 Time 為試驗開始至電導度尖峰出現的時間又稱為滯留時間。Wind 則為時間出現的誤差值。Name 為待測離子的品名，可參考管柱所附標準圖譜，將離子依滯留時間快至慢，由第一項輸至第七項。輸入後再按下 Concentration>>選項進入濃度設定畫面，如圖 5-26 所示。圖中 Level 1、Level 2 為待測稀釋標準液濃度，如待測稀釋標準液濃度分別為 1、5、10、25、50 ppm，可在 Level 1 所有濃度填上 1，Level 2 填 5，Level 3 填 10、Level 4 填 25、Level 5 填 50。未在內的離子便填上 0。設定後進行儲存工作。

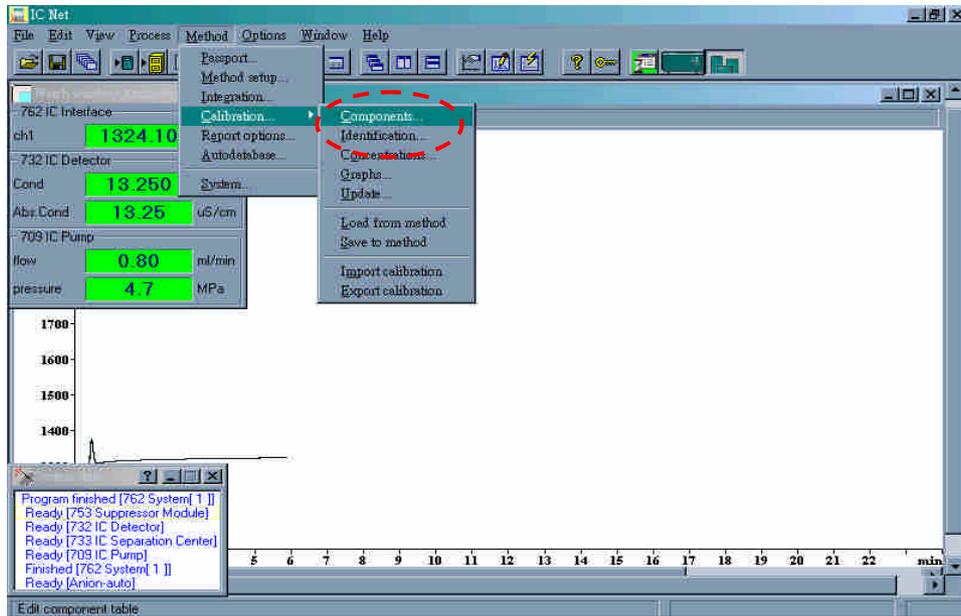


圖 5-24 由電導度歷程圖進入檢量線預定項目設定頁

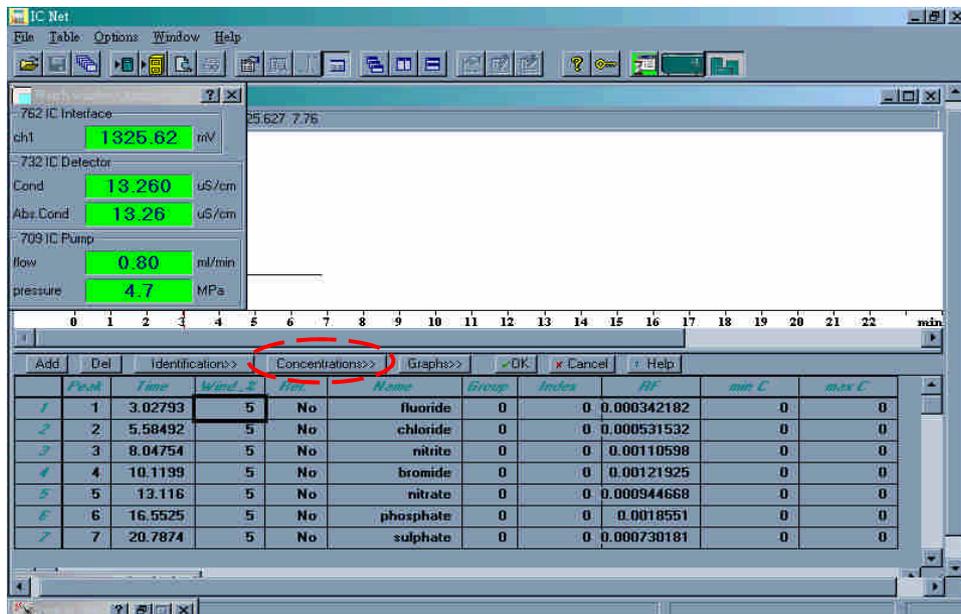


圖 5-25 由檢量線預定項目設定頁進入濃度設定頁

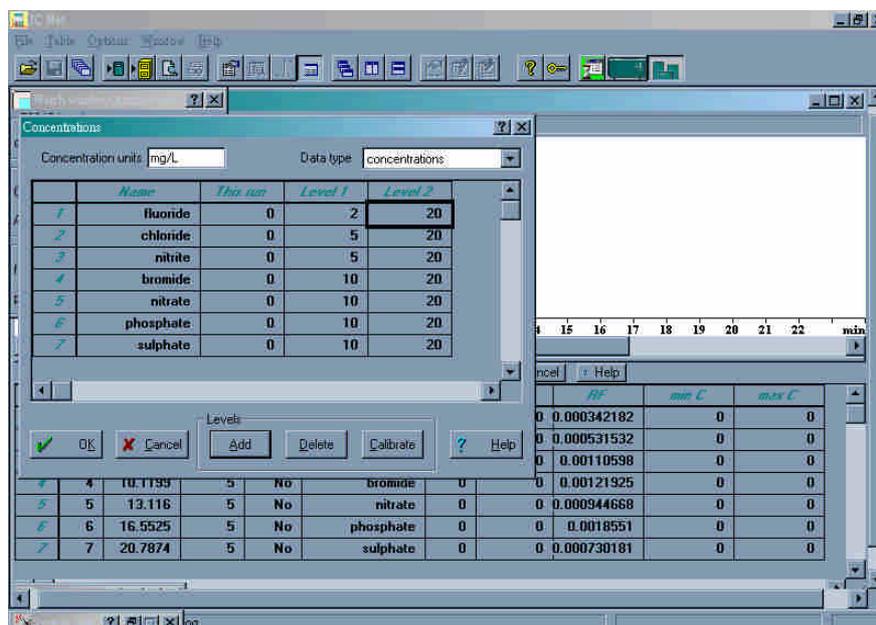


圖 5-26 檢量線濃度設定頁

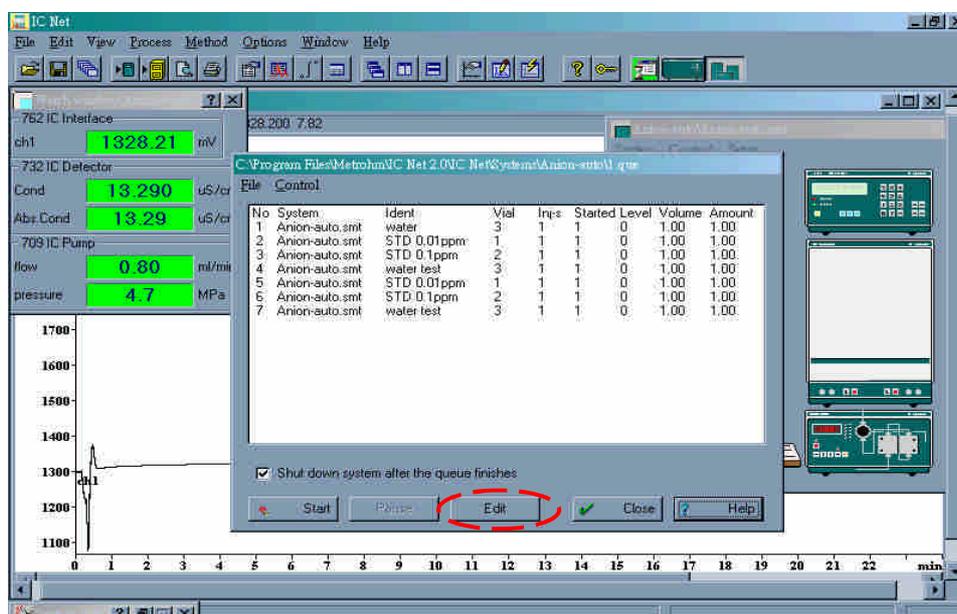


圖 5-27 樣本佇列開啟後所進入的對話視窗

- D. 設定自動採樣器的樣本佇列 (Sample queue)，佇列便是多個樣品進行試驗的先後順序，其軟體啟動方式是在控制列 File 選項下之 System 中，開啟後會先詢問檔案設定名稱，而後出現對話視窗畫面，如圖 5-27 所示。若先前已有檔案，則對話視窗內會出現相關設定內容，若為新檔案則無任何內容顯示。其後再選取 Edit 後進入如試算表的設定畫面，如圖 5-28 所示。若按下 Reset 鍵則已建立資料會清除。試算表中第一列的 1、2、3、4、5.....表示樣品試驗的先後順序，第二列 system 則可由控制列的 File 尋找先前設定的 Calibration 方法，第三列 Ident 為自行鍵入的樣品摘要，第三列 Vial 為離心試管在自動採樣器的位置、第四列至第七列則是溶液樣品濃度太大進行稀釋時的相關資訊、由水平捲軸移至第八列為 Level，Level 則為先前所設定的濃度等級。第十列 Done 則由系統自行產生，分別以 0 帶表為待測樣品，1 為測畢樣品。而後按下右上角 ✓ 按鍵後，系統便離開此畫面回到圖 5-27 畫面。

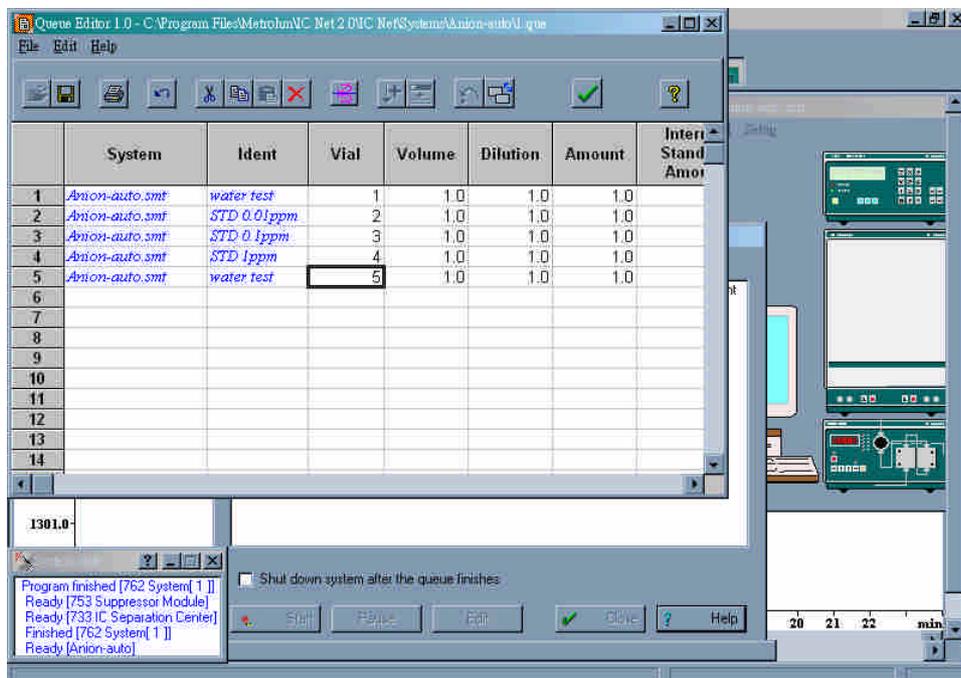


圖 5-28 由樣本佇列對話視窗進入的設定視窗

- E. 將震盪器混合均勻的離心試管依 Vial 位置放在自動採樣器轉盤上。在按下圖 5-27 畫面的 Start 鍵後，整個系統便會自動進行層析工作。完畢後各樣品管之電導度歷程圖譜會依位置自動儲存於電腦內。
- F. 檢量線建立。當所有層析工作結束後，按下控制列上的 File 選項，由下拉式選單選擇 Open 選項，再選擇 Chromatogram，即可讀取過去試驗資料，開啟進行最後一個 Level 層級（如本次範例為 Level 5）的試驗結果檔案，則出現此次試驗電導度歷程圖譜，再依圖 5-24 的方式進入檢量線預定項目的設定頁（即圖 5-25），此時畫面的上層為此次試驗的電導度歷程圖譜，再按下 Graph>>按鍵，可以出現檢量線的畫面，如圖 5-29 所示。圖的左側可以看到某個離子的檢量線，圖中 1、2、3.....各點分別代表每個 Level 層級試驗所得到的電導度積分面積，圖中為這些點的線性迴歸曲線，圖上方為迴歸統計資料，其中 Corr（即為 R2）越接近 1，則表示這條檢量線的可信性越高，一般經驗是在五種不同濃度試驗點下此值必須大於 0.995。下方為各 Level 點的電導度積分面積與圖譜檔案名稱，附近的 Exclude point 按鈕可選擇某 Level 點是否列入線性迴歸的樣本中。圖 5-29 右上方 Componet 則為選擇其他離子檢量線的下拉式選單，下方統計分析方法。若檢量線無異常則按 Ok 選項離開後並存檔，即可進行樣本分析作業。若迴歸分析之 R2 經迴歸點調整後仍太低，需再依圖 5-25 濃度設定方式，建立更多不同濃度 Level 層級進行層析，以增加迴歸分析參考點數。

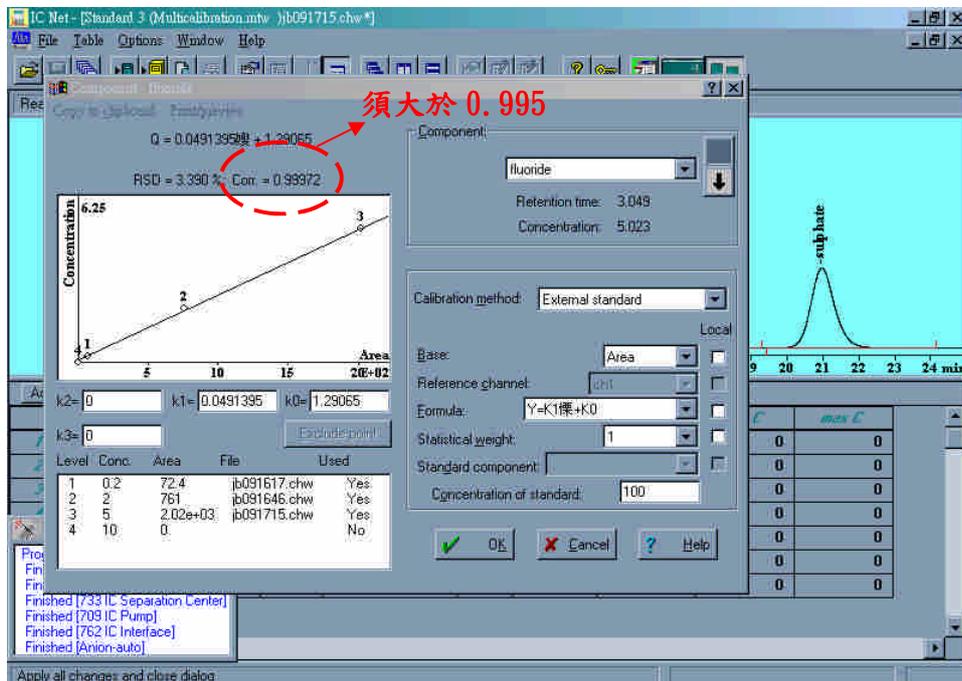


圖 5-29 檢量線資料畫面

待測樣本分析步驟：

檢量線建立後便可分析未知液體樣本之離子總類與濃度值，而分析工作分成樣本前處理與樣本層析兩方面。

1. 待測樣本前處理

待測樣本在試驗前須進行過濾與稀釋的前處理，過濾主要在於去除液體的雜質，因為若雜質注入系統中，會導致管路堵塞，使得流洗液無法壓送。通常待測液以 $0.2\mu\text{m}$ 孔徑的濾紙先行過濾。離子層析儀中最貴的耗材為陰或陽離子的管柱，而管柱使用次數與分析液體濃度有關，一般而言若進行 50 ppm 以下的濾液量測時，約可進行 1500~2000 次的試驗。因此通常待測樣本均需稀釋在 50

ppm以下後，才可進行層析作業。稀釋作業可參考前述的稀釋標準液配製進行。

2. 樣本層析進行

- A. 層析工作進行時，同樣依圖5-21進行背景值量測與設備暖機工作。
- B. 打開圖5-27樣本佇列設定，重新設定自動取樣器樣本資訊。圖5-28中第四至第七列溶液樣品稀釋資訊需加以設定，若無設定則層析完成後需自行乘上稀釋倍率，才為待測樣本真正濃度。第8列的Level值需設為0，因為並不是檢量線迴歸參考點。最後按下右上角✓按鍵後進入圖5-27畫面，按下Start鍵開始層析工作。
- C. 層析結束後由控制列上的File選項，以下拉式選單選擇Open選項，再選擇Chromatogram，讀取過去試驗資料。

注意事項：

- A. 若流洗液背景值量測與原廠所附圖譜或過去經驗有所差異，則表示流洗液濃度已改變。滯留時間若差異太大，同樣表示現象流洗液濃度已改變。
- B. 未知濃度樣本量測時，不可冒然進行離子層析試驗，會導致管柱可用次數減少。正確方式應以滴定或其他方式先行了解其濃度範圍，或先進行高倍率（大於1000倍）稀釋液的層析工作後再決定正確稀釋倍率。
- C. 搖動幫浦於試驗後應扳下開關，避免導致幫浦內部彈簧鬆弛。
- D. 圖5-21所示的圓形濾膜（在自動採樣器搖動幫浦下方）需留意由白變黃情形，變黃表示濾孔產生阻塞，需進行更換工作。而自動採樣器清洗取樣針的試劑用水亦須定期更換。
- E. 每進行10~20次量測後，必需以已知濃度的稀釋標準液檢驗檢量線之正確性。

第六章 結論與建議

本計畫主要在於建立金屬與混凝土建築材料耐久耐候試驗規範與方法手冊。除蒐集各國金屬與混凝土建築材料耐久耐候試驗規範與文獻外，亦利用耐久耐候實驗室設置之鹽霧複合耐候試驗機、壓汞孔隙儀、與離子層析儀實際驗證與儀器相關的耐久性規範與試驗方法。而在試驗過程方面亦分為金屬建材與混凝土建材兩大部分。研究於今年3月開始執行至今，雖為期僅9個月，但在建研所充分協助下，業已初步完成部份工作，並已獲致下列研究成果。下述則為本研究結論與建議。

(1) 耐久耐候試驗規範蒐集與整理

金屬建材部分

本計畫此部分主要針對金屬建材規範進行蒐集。而除規範蒐集整理外，亦對國內外相關文獻在金屬腐蝕機理之研究，與影響金屬腐蝕的各種因子做一整理說明。在金屬建材耐久性規範蒐集方面，主要分成四大部份進行蒐集。分別為自然曝曬劣化部份、人工加速劣化部份、劣化前後的分析方法、與金屬披覆塗料或鍍膜時的耐久性評估規範。

目前自然曝曬劣化的部份已完成各國規範相關整理，並簡述相關試驗方法，與劣化後評估腐蝕性的試驗與分級方法。人工加速劣化部份也分為三個部份。分別是只有單一程序的標準鹽霧試驗、多重程序複合的循環鹽霧試驗、與二氧化硫劣化試驗。截至目前為止，針對上述三種主要金屬劣化方式初步完成規範蒐集與相關試驗說明。而塗料與鍍膜的耐久性評估方面，除蒐集相關濕潤劣化試驗規範，亦整理各種物理與化學特性的評估方法。劣化前後分析方法的部份則說明腐蝕生成物的清除方式，以及利用重量損失法與交流阻抗分析法量測腐蝕速率的規範、原理、與方法。

混凝土建材

混凝土則由相關文獻說明影響混凝土劣化的因素。在規範蒐集方面，目前已完成混凝土評估抗氯離子與硫酸根離子入侵能力的相關規範與試驗方法說明。並介紹常用於評估防水材料成效的透水試驗。

(2) 試驗手冊建立

目前藉由這幾個月來對儀器進行多次的試驗經驗，已完成壓汞孔隙儀與離子層析儀試驗手冊。

(3) 規範與試驗方法驗證

本研究配合耐久耐候實驗室之現有設備，配合先前所蒐集之規範與試驗方法，進行實際驗證工作。在金屬建材部分，目前已進行冷軋鋼板與鍍鋅鋼板的中性鹽霧試驗研究，由試驗結果確定鹽霧試驗的相關程序與腐蝕生成物的清除過程，並由 96 小時冷軋鋼板的劣化實驗確認所內之鹽霧複合式驗機可符合試驗規範之要求。

在研究過程中亦與台南實驗室人員密切互動，除將各種試驗研究過程中所遇到困難與解決方式予以傳承外，亦使計畫參予人員能更對相關儀器操作更加熟練。而耐久耐候試驗規範的整理亦可使研究人員在後續規劃耐久耐候實驗室發展時能有所依據。

參考書目

1. 柯賢文, "腐蝕及其防治", 全華科技圖書股份有限公司, 2003.
2. 劉富雄, "防蝕技術", 全華科技圖書股份有限公司, 1999.
3. 陳克忠、李榮福, "腐蝕與防蝕技術", 傳聖出版社, 1999.
4. P. Schiessl, "Corrosion of Steel in Concrete", Rilem, 1998.
5. D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Prentice Hall, 2nd Edition, 1996.
6. V. G. Papadakis, N. M. Fardis, and G. C. Vayenas, "Physicochemical processes and mathematical modeling of concrete chlorination", Chemical Engineering Science, Vol. 51, pp.505-513, 1996.
7. K. Thangavel, and N. S. Rengaswamy, "Relationship between Chloride/hydroxide Ratio and Corrosion Rate of Steel in Concrete", Cement and Concrete Composite, Vol. 20, pp.283-292, 1998.
8. R. Zdenek, "Carbonation of Porous Concrete and Its Main Binding Components", Cement and Concrete Research, Vol.6, pp.645-662, 1971.
9. F. Yan, D. Jian, Ding, and J. J. Beaudoin, "Effect of different calcium aluminate hydrates on ettringite formation and expansion of high alumina cement-based expansive cement pastes", Cement and Concrete Research, Vol.26, pp.417-426, 1996.
10. S. M. Mindess, J. F. Young, D. Darwin, "Concrete", second edition, Prentice Hall, pp.305, 2002.
11. ISO 8565-1992, Metals and alloys -Atmospheric corrosion testing -General requirements for field tests, 1992.
12. ISO 9223-1992, Corrosion of metals and alloys -Corrosivity of atmospheres-Classification, 1992.

13. ISO 9226-1992, Corrosion of metals and alloys-Corrosivity of atmospheres-Determination of corrosion rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity, 1992.
14. Corrosion engineering information, “www.corrosion-doctors.org”.
15. ASCOTT, “<http://www.ascott-analytical.com/CorrStdsMain.htm>”.
16. PRA Coatings Technology Centre, “<http://www.pra.org.uk/pr/>”.
17. J. Arsenault, J. P. Bigas, J. P. Ollivier, “Determination of chloride diffusion coefficient using two different steady-state methods: influence of concentration gradient”, Chloride Penetration into Concrete, Proceedings of the International RILEM Workshop, pp.150-160, 1995.
18. C. C. Yang, S. W. Cho, “An electrochemical method for accelerated chloride migration test of diffusion coefficient in cement-based materials”, Materials Chemistry and Physics, Vol.80, pp.116–125, 2003.
19. AASHTO T277, “Electrical Indication of concrete’s ability to resist chloride ion penetration, Standard specification for transportation materials and methods of sampling and testing”, 1996.
20. A. A. Ramezani pour “Effect of Curing on the Compressive Strength, Resistance to Chloride-Ion Penetration and porosity of Concretes Incorporating Slag, Fly Ash or Silica Fume”, Cement and Concrete Composites, 17, pp.125-133 , 1996.