

095301070000G323

混凝土中氯離子擴散基本試驗法探討

受委託者：國立台灣海洋大學材料工程研究所

研究主持人：葉世文 副所長

共同主持人：楊仲家 教授

協同主持人：卓世偉 助理教授

研究員：劉文欽 約聘助理研究員

研究助理：江慶堂、翁在龍

內政部建築研究所協同研究期末報告

中華民國 95 年 12 月

目 次

目次	I
表次	III
圖次	V
摘要	IX
ABSTRACT	XI
第一章 緒論	1
第一節 研究緣起與背景	1
第二節 研究目的	3
第二章 文獻回顧	5
第一節 混凝土孔隙結構	5
第二節 混凝土中氯離子之來源與存在型態	7
第三節 氯離子對鋼筋混凝土主要的危害	8
第四節 氯離子於混凝土中傳輸途徑與機制	9
第五節 氯離子傳輸相關試驗	11
第三章 實驗計畫	21

第一節 試驗設計	21
第二節 氯離子傳輸試驗方法	24
第三節 氯離子濃度分析試驗	29
第四章 試驗結果與討論.....	35
第一節 鹽池試驗結果.....	35
第二節 ACMT 試驗結果	43
第三節 ACMT 與 Ponding 試驗之關係	56
第五章 ACMT 試驗方法規範建構.....	59
第一節 ACMT 試驗過程相關數據之關係.....	59
第二節 ACMT 試驗過程簡化可行性.....	63
第六章 結論與建議.....	71
第一節 結論.....	71
第二節 建議.....	72
參考文獻.....	75
附件	79

表 次

表 3-1 材料之比重	21
表 3-2 粗骨材篩分析	22
表 3-3 細骨材篩分析	22
表 3-4 本研究之混凝土配比設計與抗壓強度	23
表 4-1 90 天鹽池試驗後不同深度下之氯離子含量 (C、F 組配比)	36
表 4-2 90 天鹽池試驗後不同深度下之氯離子含量 (S、 SF 組配比)	37
表 4-3 各配比之氯離子擴散係數 (D_p) 與混凝土表面氯離 子含量	41
表 4-4 各配比 28 天與 91 天材齡 ACMT 之穩態傳輸係數	45
表 4-5 各配比 28 天與 91 天材齡 ACMT 之穩態傳 輸係數.....	55
表 5-1 各配比 ACMT 初始電流、穩態階段起始時間、抵 達衰退階段時間、與穩態期維持時間估算值.....	60
表 5-2 各初始電流區段配比所對應的進入穩態階段最慢 時間與最快抵達衰退階段時間.....	66

混凝土中氯離子擴散基本試驗法探討

圖 次

圖 1-1 研究步驟流程圖	4
圖 2-1 混凝土孔隙結構與離子傳輸之間的關係	7
圖 2-2 傳統氯離子擴散試驗	12
圖 2-3 Nordtest 443 試驗機構	13
圖 2-4 NTBuild 492 試驗機構	16
圖 2-5 Andrade 非穩態氯離子擴散試驗方式	17
圖 2-6 壓力滲透試驗過程	19
圖 3-1 90 天鹽池試驗示意圖	25
圖 3-2 鑽取圓柱體示意圖	26
圖 3-4 ACMT 試驗設備示意圖	28
圖 3-5 ACMT 儀器照片	29
圖 3-6 典型的離子層析法試驗結果	30
圖 3-7 Metrohm MIC 模組式離子層析儀	31
圖 3-8 Metrohm 702 SM 型電位滴定儀	32
圖 4-1 不同水膠比混凝土氯離子含量與入深度關係圖 (a)	

C 組；(b) F 組；(c) S 組；(d) SF 組.....	39
圖 4-2 鹽池試驗氯離子擴散係數與水灰比關係圖	42
圖 4-3 氯離子累積濃度與時間關係圖（C55 配比）	44
圖 4-4 ACMT 穩態期氯離子傳輸係數與水灰比之間的關 係圖， (a) 28 天材齡； (b) 91 天材齡	46
圖 4-5 C55 配比 ACMT 累積濃度 0.009 mole/L 前氯離子 濃度與時間之關係.....	47
圖 4-6 氯離子在試體內沿著力量梯度移動前進至陽極槽 之示意圖	47
圖 4-7 氯離子於混凝土內部傳輸之實際狀況示意圖 ...	48
圖 4-8 過渡時期氯離子累積濃度與時間關係迴歸分析示 意圖	52
圖 4-9 過渡時期階段之累積氯離子濃度 (C 組配比) ..	52
圖 4-10 過渡時期階段之累積氯離子濃度 (S 組配比) ..	53
圖 4-11 過渡時期階段之累積氯離子濃度 (F 組配比) ..	53
圖 4-12 過渡時期階段之累積氯離子濃度 (SF 組配比)	54

圖 4-13 非穩態氯離子傳輸係數 (M_{nc}) 與穩態氯離子傳輸 係數 (M_s) 關係圖	56
圖 4-14 Ponding 試驗之氯離子擴散係數 (D_p) 與 ACMT 之穩態期氯離子傳輸係數 (M_s) 結果關係圖 ..	57
圖 4-15 Ponding 試驗之氯離子擴散係數 (D_p) 與 ACMT 之非穩態期氯離子傳輸係數 (M_{nc}) 結果關係圖	58
圖 5-1 ACMT 累積氯離子濃度穩態階段維持時間與累積 氯離子濃度抵達穩態階段時間關係圖.....	61
圖 5-2 ACMT 初始電流與水灰比之間的關係圖，(a) 28 天材齡；(b) 91 天材齡	62
圖 5-3 初始電流與穩態階段起始和抵達衰退階段時間之 關係 (0 ~ 40 mA)	64
圖 5-4 初始電流與穩態階段起始和抵達衰退階段時間之 關係 (40 ~ 70 mA)	64
圖 5-5 初始電流與穩態階段起始和抵達衰退階段時間之 關係 (70 ~ 190 mA)	65

圖 5-6 C 組配比於穩態期間陽極槽氯離子濃度與時間關係圖（28 天齡期）	67
圖 5-7 S 組配比於穩態期間陽極槽氯離子濃度與時間關係圖（28 天齡期）	67
圖 5-8 F 組配比於穩態期間陽極槽氯離子濃度與時間關係圖（28 天齡期）	68
圖 5-9 SF 組配比於穩態期間陽極槽氯離子濃度與時間關係圖（28 天齡期）	68
圖 5-10 ACMT 試驗法架構流程	69

摘要

關鍵字：氯離子傳輸行為、加速氯離子傳輸試驗、鹽池試驗

一、研究緣起

鋼筋腐蝕是造成混凝土結構物服務年限縮短的重要因素。而造成鋼筋腐蝕的主要原因為氯離子。由於混凝土為多孔的複合材料，因此探討氯離子於混凝土中的傳輸性質有其必要性。而目前國內外亦有許多種加速劣化試驗以探討混凝土抗氯離子穿透之性質。如典型的ASTM C1202的RCPT試驗或AASHTO T259貯鹽試驗，然而這些試驗均已巨觀的角度探討混凝土整體性質，且多有部分的缺點，如ASTM C1202雖然可在24小時試驗後（含試體前處理）獲得混凝土抗氯離子能力的定性評估，但此試驗容易受到礦物摻料（如飛灰或爐石）添加與系統產生熱的干擾。而AASHTO T259貯鹽試驗雖為極明確的量化試驗，且常常當RCPT試驗結果有疑慮時，被用來確認的驗證試驗方式，但試驗過程須至少耗費3個月，且過程繁複較不適用於實務中。因此本研究主要目的為開發混凝土中氯離子傳輸基本試驗法—加速氯離子傳輸試驗（accelerated chloride migration test, ACMT）。

二、研究方法與過程

本研究為建立加速氯離子傳輸試驗（ACMT）標準試驗法，因此製作多種變數之混凝土進行相關試驗。其配比變數設計分別為不同水膠比（W/B=0.35~0.65）與礦物摻料（爐石、飛灰、爐灰）。每組配比於製作硬固後，即於水中養護90天。待養護完成後依AASHTO T259進行鹽池試驗與本研究所開發之ACMT方法，以確立兩者之關係。

三、重要發現

由試驗結果可以發現ACMT非穩態傳輸係數與穩態傳輸係數有良好之線性關係，表示穩態傳輸係數可反應ACMT試驗過程中氯離子於試體內傳輸情形。而非穩態或穩態傳輸係數均與鹽池試驗結果有良好線性關係。並在試驗結果中發現ACMT穩態期開始時間可以藉由初始電流量測值進行判斷，且所有混凝土之穩態期均可維持超過72小時，由此關係可以簡化整個ACMT試驗方法，讓ACMT可成為快速評估氯離子於混凝土傳輸行為的試驗方法。

四、主要建議事項

本研究已完成本土化氯離子傳輸評估試驗法工作，並已草擬所內「混凝土氯離子傳輸快速評估試驗規範」，詳如附件。在研究試驗法架構上，建議先利用初始電流判斷穩態階段抵達時間，並於時間抵達後連續3次每隔12小時量測陽極槽氯離子濃度，與時間進行線性回歸後可得到穩態期氯離子傳輸係數。可大幅簡化相關試驗流程。後續與本研究有關之建議如下：

1. 立即可行之建議：

建議本試驗方法應與2年期以上之自然曝曬試驗進行比較，並推廣至更多相關之檢測單位機構，以建立多實驗室進行本研究之實驗誤差基準。

2. 長期性建議：

建議本試驗方法應推廣至更多混凝土相關業者與結構設計人員以尋求對試驗法的共識與認同，並朝向規劃擬訂中華民國CNS國家標準邁進。

ABSTRACT

Keyword : chloride transport behaviour 、 ACMT 、 Ponding test

This research is developed a standard and testing methods of chloride migration in concrete - Accelerated chloride migration test (ACMT). In this study, concrete containing different types of mineral admixtures (fly ash and slag) with different water-to-binder ratios (0.35, 0.45, 0.55, and 0.65) were produced and tested with Ponding test and ACMT. From the ACMT results, the non-steady-state migration coefficient and the steady-state migration coefficient has a good liner correlation. And migration coefficient obtained from ACMT has a good liner correlation with diffusion coefficient obtained from ponding test. From the current measurements of ACMT, it shows the start time of the steady state can be estimated with initial current, and the duration of the steady state up to 72 hours in all concrete mixes. It appears that ACMT process can be simplified and quickly to predict the chloride transport behaviour of concrete.

混凝土中氯離子擴散基本試驗法探討

第一章 緒論

第一節 研究緣起與背景

混凝土係以水泥漿體為基材，隨機置入於骨材漿體內的非均質材料。其生成經歷新拌時的流體狀態至水化反應完成後的硬固流程，當由流體轉換成固體過程時會造成體積改變，導致內部產生許多隨機分佈大小不一的孔隙，所以混凝土屬於多孔性的複合材料。另一方面，由於台灣屬於亞熱帶海島型氣候，致使混凝土結構物長年暴露於氯離子與高濕度的環境中，間接促使鋼筋腐蝕並造成混凝土結構物服務年限縮短，尤以鄰近海域環境各大工業區更加嚴重。

對混凝土材料而言，氯離子進入混凝土至鋼筋腐蝕的時間，除了受到保護層厚度與混凝土孔隙組織所控制外 [1]。因為氯離子在混凝土內部的傳輸必須藉由水作為媒介進行混凝土內部孔隙的濕度與酸鹼值也是主要的因素，在多種因素交雜下，導致氯離子於混凝土中的傳輸行為相當複雜。

保護層雖然藉由厚度可以延緩氯離子接觸鋼筋表面的時間，但由於施工因素導致部份保護層厚度不足，若使用品質較差或孔隙較高的混凝土，氯離子進入混凝土與鋼筋表面接觸的時間便會縮短。

以孔隙組織而言，水泥漿體各種孔隙中，以水化反應導致的毛細孔隙 (capillary pore) 所佔比例最高，且由於具連通性，因此成為氯離子入侵水泥漿體的主要路徑。另一道主要路徑為漿體與骨材之間的界面區域，即許多文獻所提及的界面過渡區 (interface transition zone, ITZ)。ITZ 是一層批覆在骨材外圍約 $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 寬度的稀疏區域，形成原因與水化過程中泌水 (bleeding) 現象有關 [2]。若由物理量度表示，孔隙連通率、孔隙尺寸的分布、與撓曲度 (tortuosity) 均是構成孔隙的主要架構。但對孔隙結構量測而言，由於混凝土孔隙結構太複雜，很難由一個簡單的試驗來完整架構，即使

使用壓汞孔隙儀(MIP)也很難去描繪整體孔隙結構，因為其樣品限制於 2.54 cm 的立方體。因此通常均以離子在孔隙中傳輸行為的量化來代表孔隙結構所反應的混凝土耐久性。

對孔隙濕度而言，當混凝土內部孔隙完全乾燥時，外界中的氯離子無法侵入。若暴露環境的濕度較高或直接與水接觸時，水氣會由吸附與毛隙吸收現象進入混凝土孔隙中，並因蕊絲現象(wick action)逐漸讓孔隙充滿水分。當連通孔隙呈現水飽和狀態後，外界氯離子會利用與孔隙水中氯離子濃度上的差異進行傳輸，此即擴散現象[3]。另一方面，由於水泥中氫氧化合物的因素，使得孔隙內部的水分呈現高鹼性狀態 ($\text{pH}>11$)，當鋼筋存在鹼性環境時，可以確保其表面鈍態保護膜的存在與受氯離子破壞後迅速再度形成的現象。但若受到大氣中二氧化碳的侵入，會使得孔隙水因為碳酸的形成導致 pH 值的降低。當氯離子濃度與氫氧根濃度 ($[\text{Cl}]/[\text{OH}]$) 大於 0.3 時，便有極高的腐蝕機率 [4]。

基於上述可知影響氯離子與混凝土中的傳輸現象極為複雜，且對鋼筋腐蝕影響的重要性，因此建立準確評估的試驗方法有其必要性。目前相關評估試驗並不多，最典型的以 AASHTO T259 規範的 90 天鹽池試驗(Ponding test)為代表，試驗方式主要利用量測不同深度的氯離子濃度，配合 Fick 第二定律計算擴散速率以評估其傳輸性質[5,6]。但 90 天以上的長試驗期與精度要求高的氯離子濃度量測，均使得鹽池試驗在實務上的使用率較低。因此近年來發展出許多試驗時間較短與分析簡易的評估方式。其中利用外加電場加速氯離子擴散是主要的一種方法。如 ASTM C1202 的 RCPT 方法，其評估方式係利用 60V 直流電壓在加速 24 小時過程中總通過的電荷量來表示混凝土抗氯離子穿透能力，為目前廣泛使用之試驗方法，我國 CNS 亦在去年將其列為試驗規範(CNS 14795)，但因其理論基礎較為薄弱，且近 10 餘年國內外相關研究均指出，ASTM C1202 試驗過程中容易受到封閉系統內部熱的影響，造成總電荷量的增加。或是混凝土礦物摻料(飛灰或爐石)的影響，導致試驗結果

的誤判等，因此歐洲地區已有部份國家不使用此方法進行混凝土耐久性的評估。而本研究團隊針對上述試驗優缺點研發加速氯離子傳輸試驗（accelerated chloride migration test, ACMT），針對 ASTM C1202 試驗法的其缺失加以改善，除避免試驗期間溫度所引起的焦耳熱效應，並利用試驗期間量測的氯離子濃度變化來計算混凝土的氯離子傳輸係數（migration coefficient），來評估氯離子傳輸行為。

所以本研究擬藉由所內耐久耐候實驗室相關設備進行混凝土中氯離子擴散基本試驗法原理的研究，並以鹽池試驗基本擴散結果驗證 ACMT 試驗法之可行性。

第二節 研究目的

本研究擬開發混凝土中加速氯離子擴散基本試驗法—（加速氯離子傳輸試驗；ACMT），以成為建研所耐久耐候實驗室的混凝土耐久性試驗法。本研究配合鹽池試驗（Ponding test）對 ACMT 進行驗證以建立氯離子於混凝土中的傳輸行為，作為混凝土氯離子傳輸快速評估試驗規範建立準備工作。相關研究方法與步驟主要分成四大部份。第一部分主要為文獻蒐集工作。第二部份為試驗部份，分別以不同配比設計之混凝土進行鹽池試驗、RCPT、與 ACMT 試驗。第三部分就試驗所得之結果探討氯離子於混凝土內之傳輸機理。第四部份建立混凝土氯離子傳輸快速評估試驗規範之草案。研究步驟流程如圖 1-1 所示，相關研究內容如下所述：

1. 各國混凝土中氯離子傳輸試驗方法文獻蒐集與試驗結果資料整理。
2. 使用各類混凝土（不同水灰比、礦物摻料比例（飛灰、爐石、爐灰）等配比變數）進行鹽池試驗、與 ACMT 等氯離子傳輸行為量測。
3. 驗證加速試驗與鹽池試驗結果。
4. 以實驗進行探討氯離子於混凝土內之傳輸基理。

5. 探討各種評估抗氯離子穿透能力試驗之關連性。
6. 建立本土化混凝土氯離子傳輸快速評估試驗規範。

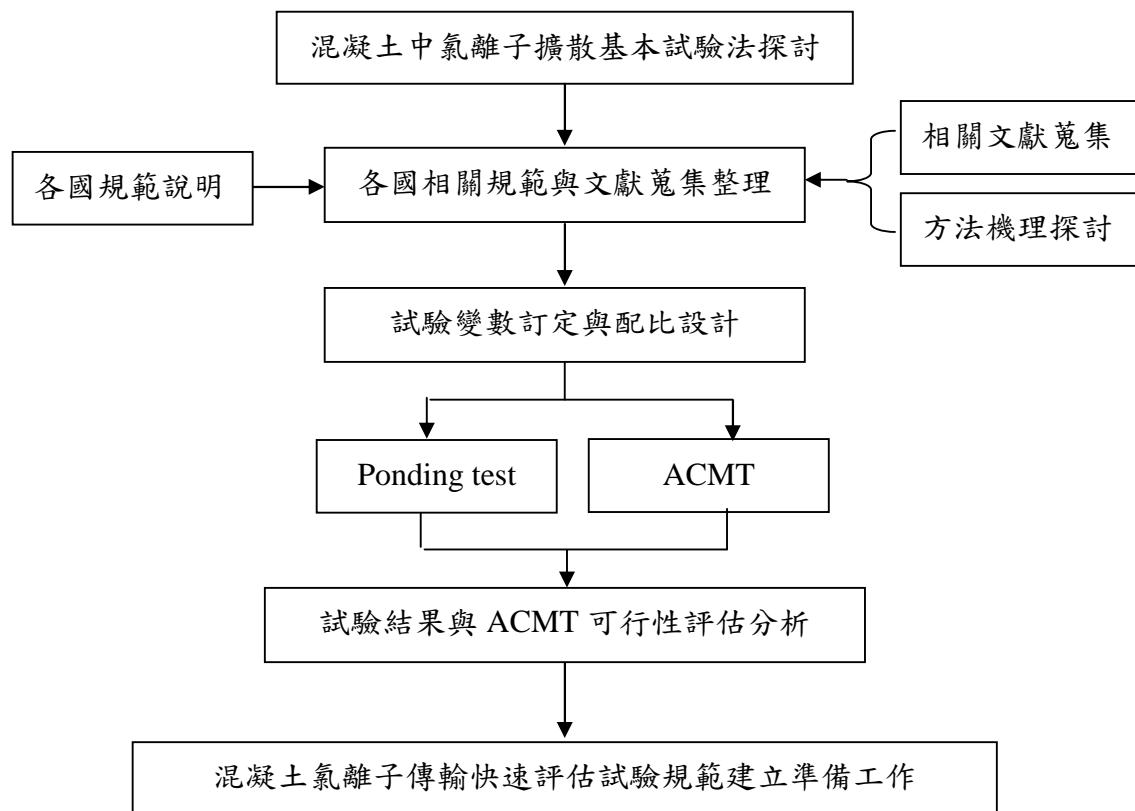


圖 1-1 研究步驟流程圖

第二章 文獻回顧

混凝土無法避免內部產生各種尺度的孔隙，並形成連通路徑，造成所處環境中有害離子藉由此路徑進入混凝土。瞭解混凝土孔隙結構便有助於耐久性之評估。然而混凝土孔隙結構往往受限於尺寸與隨機性，不易藉由微觀設備瞭解其完整架構。所以在工程實務上，一般均藉由相關傳輸試驗來評估孔隙結構抗外部有害離子侵入的能力。如本研究所進行的氯離子傳輸試驗。本章將就混凝土孔隙結構與氯離子傳輸行為之間的關係和目前各國常用的氯離子傳輸試驗進行介紹。

第一節 混凝土孔隙結構

混凝土的基本組成黏結基材為水泥與水。兩者混合時會進行水化反應，產生 C-S-H ($C_3S_2H_3$)、CH (CaOH，氫氧化鈣)、與 AFM (ettringite，calcium sulfoaluminate， $C_5AS_3H_{32}$ ，硫鋁酸鈣)等三種主要膠體。由於三種生成物並無法完全取代未水化前水與水泥的總合體積，且由於流體固化時由外界引入的空氣，使得水泥質漿體存在著部份孔隙，而這些孔隙的形成又與水化程度有關，其影響因素為水灰比、水化時間、與礦物摻料的使用 [5]。根據相關文獻的研究，一般而言混凝土中漿體的孔隙依其尺寸可分成四類 [6]：

1. 膠體孔隙 (Gel pores)：尺寸範圍約為 0.5~10 nm。
2. 毛細孔隙 (Capillary pores)：尺寸範圍約為 10~10000 nm。
3. 輸氣孔隙 (Entrained air pores)：尺寸範圍約為 0.05~1.25 nm。
4. 捱實孔隙 (Entrapped air pores)：尺寸大於毛細孔隙，且較無一致性。

上述中，膠體孔隙主要存在於 1.5~2nm，其分類為小、中孔隙，文獻[6]指出膠體孔隙存在於 C-S-H 之間的夾層空間，並非為影響混凝土抗壓強度主要因素，但對於乾縮潛變影響甚巨，另一方面由於其間並不連通，因此並非離子傳輸的主要路徑。毛細孔隙為參與水化反應之多餘游離水所產生。因此各毛細孔隙間大多互相連通進而形成網絡，造成外在離子侵入的主要路徑。而輸氣孔隙與搗實孔隙為拌合或施工時由外部所引入，雖然尺寸較大，但大多獨立。另一與骨材有關的孔隙為界面過渡區，其生成的主因係由於骨材表面的緻密性，當混凝土為新拌狀態時，拌合水會堆積在骨材表面上，使得與骨材接觸的漿體水灰比增加，形成界面過渡區。界面過渡區依文獻的定義約為 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 厚度 [7,8]，此區域內水灰比遠比基材水灰比高，因此其內部水化生成物所構築的孔隙尺寸與數量也遠大於基材 [8,9]，形成離子傳輸的快速路徑。

圖 2-1 為文獻中將混凝土孔隙結構與離子傳輸之間的四種可能形式進行說明 [10]。其中 a 圖表示各大小孔隙間有毛細孔隙串聯成與連通網絡，孔隙水必須藉由擴散或毛細現象才可使連通網絡飽和，造成離子可藉由水溶液中的濃度差進行擴散移動。此為典型水泥漿體內部的孔隙架構。b 圖為混凝土內有大型裂縫時，離子便很容易藉由孔隙大量且快速移動。c 圖為當較大的搗實孔隙或輸氣孔隙互相獨立不連續時，離子並無傳輸的路徑，所以滲透性低，甚至不會發生滲透的情形。d 圖為混凝土內部雖無較多的搗實孔隙或輸氣孔隙，但具多條連通的微裂縫，使得水分子容易流通整條路徑，導致離子快速移動。

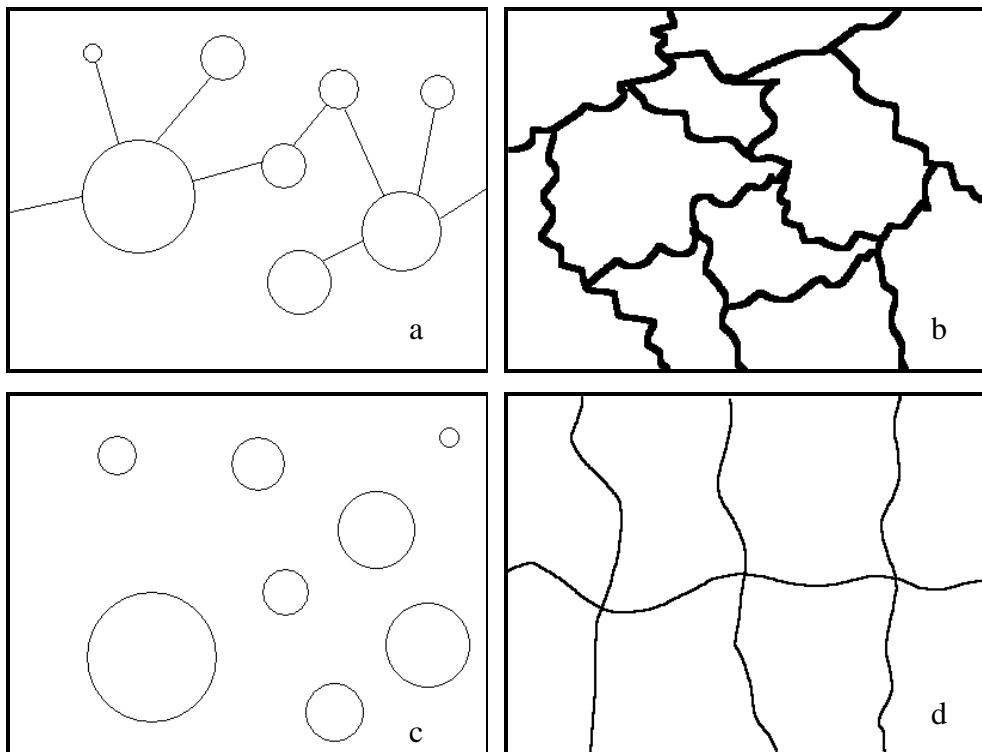


圖 2-1 混凝土孔隙結構與離子傳輸之間的關係 [10]

第二節 混凝土中氯離子之來源與存在型態

由於混凝土內部有許多微小之孔隙，當結構物位於海域環境時，海風會使海水引起海霧，吹至混凝土表面時，原本溶解於水中之氯離子便會利用毛細現象進入混凝土內部。或混凝土與海水接觸或混凝土浸泡於海水中，海水會藉著水壓力進入內部孔隙，使得氯離子擴散現象隨之發生。一般均認為混凝土中氯離子的主要來源大致可分為三個途徑：

1. 組成材料本身含有氯離子的成分，如含有氯離子的細骨材及拌合水。
2. 添加含有氯離子之化學藥劑，如早強劑。
3. 由外部滲透進入，如海域環境鹽類侵入混凝土或使用去冰鹽寒帶地區。

而氯離子存在於混凝土中的型態也有三種方式。分別為：化學鍵結型(Chemically bonded)、物理吸附型(PHysically absorbed)、游離型氯離子(Free chloride ion)。前兩者一般又稱為鍵結型氯離子(Bound chloride)。分述如下[11]：

1. 化學鍵結型(Chemically bonded)：化學鍵結型的氯離子，是拌合材料中所含的氯離子，與水泥中的 C₃A 起化學反應，形成難溶穩定的氯化鋁酸三鈣化合物(3CaO · Al₂O₃ · CaCl₂ · 10H₂O 或 3CaO · Al₂O₃ · 3CaCl₂ · 32H₂O)，即為較安定法拉第鹽(Friedel's salt)，此種鹽類於混凝土中是以穩定化合物的方式存在。
2. 物理吸附型(PHysically absorbed)：物理吸附型的氯離子，是由拌合材料中所含的氯離子，與水泥成分中的 C₃S，產生物理吸附的作用，進而附著於水化產物的表面，使之不易產生游離現象。
3. 游離型氯離子(Free chloride ion)：游離型氯離子的來源，除了拌合材料中所含有的氯離子，在經過上述兩種結合作用之後，尚未固結的氯離子之外，也包含外在環境污染滲入混凝土中的氯離子。這一型氯離子，可以自由游離於混凝土的孔隙溶液中。

上述三種不同型態氯離子中，許多學者普遍的認為僅有游離氯離子及物理吸附型氯離子為產生鋼筋腐蝕的主要因素。

第三節 氯離子對鋼筋混凝土主要的危害

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 [3]。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。由於氯對鐵及不鏽鋼有很大的親和力，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鏽。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 0.3 時，會開始破壞鈍態保護膜以及阻止其再形成 [4]。鋼筋腐蝕導致體積積膨脹，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。

第四節 氯離子於混凝土中傳輸途徑與機制

氯離子侵入混凝土與孔隙結構之連通性有相當影響，Wu et al. [12]提出氯離子侵入混凝土內部孔隙的三種傳輸途徑，其分別為 (1) 水泥漿體相互連通之孔隙；(2) 骨材相互連通之孔隙；(3) 水泥漿體與骨材間界面過渡區。對於離子的傳輸途徑，漿體的緻密性與孔隙體積會影響氯離子之擴散速率。若水化達到一定程度時，毛細孔隙體積會隨水灰比而改變，水灰比增加時，毛細孔隙體積也隨之增加，相對也影響骨材與漿體介面之鍵結強度與性質；若離子於骨材之滲透行為低於水泥漿體與骨材和漿體的界面時，會因水泥漿體內含有較多孔隙率，使得成為主要擴散途徑，導致混凝土對氯離子之抵抗降低與增加氯離子擴散係數。

氯離子於混凝土中傳輸，需以水為媒介，藉由水進入混凝土內部連通孔

隙中。混凝土結構物與水接觸，混凝土表面的水首先會藉由混凝土毛細管與液面之間的壓力差吸收進入混凝土內部，再藉由內外部的濕度差，導致進入孔隙的水利用水氣蒸發擴散至混凝土內部，當混凝土內外濕度逐漸相同時，孔隙間的含水狀態亦趨近飽和。此時若混凝土處於含有氯離子環境中，氯離子便容易伴隨著水氣進入混凝土中，而後氯離子在孔隙水中藉由濃度差的擴散機制在連通孔隙網絡中移動直至接觸鋼筋表面造成腐蝕。因此離子於混凝土材料中實際的傳輸行為，依順序分別為：(1) 離子以水為媒介被吸收進入混凝土；(2) 漸轉為離子由於孔隙水蕊絲現象隨著水氣的蒸發擴散；(3) 當孔隙水飽和時，轉由利用離子於水中濃度上的差異進行傳輸。對混凝土材料本身來說，連通孔隙結構（孔隙率、孔徑、蜿蜒度）與孔隙內部相對濕度（或含水量）均影響離子傳輸速率的快慢。而由傳輸型態區分，順序(1)與(2)均屬於非穩態傳輸行為。而影響離子傳輸的機制，依 Johannesson 分類可分為五大類 [13]：

1. 擴散機制：由於混凝土內部連通孔隙水所含的離子濃度較低，因此暴露環境中的離子可藉由重量濃度梯度的不同，造成離子由高濃度位置流向低濃度位置。
2. 外力對流機制：離子藉由外界的力量梯度導致移動。例如毛細管孔隙水的吸收現象。
3. 離子吸附與析出機制：孔隙管壁的電雙層作用 (electrical double layers) 或與漿體產生化學反應導致離子吸附於水化生成物表層（孔隙管壁）和析出於孔隙水中。
4. 內部電化學反應機制：因電化學的氧化還原反應所造成的移動，如鋼筋腐蝕。
5. 外加電場機制：藉由混凝土外部施加電場使得整個電解反應產生，造成離子流在陰陽極間游動。

第五節 氯離子傳輸相關試驗

2-1 節曾說明混凝土孔隙結構是影響耐久性的主要因素，但由於混凝土孔隙結構受到很多因素的影響，很難藉由單一試驗完整描繪混凝土結構。目前大多採用氯離子傳輸試驗，來評估混凝土抗氯離子侵入之性質。目前常進行的氯離子傳輸試驗主要可分成兩大類：一為以濃度擴散為機制，另一為以外加電場加速氯離子入侵混凝土的方式。

壹、以濃度擴散為機制的氯離子傳輸試驗

濃度法主要利用氯離子在水泥基複合材料孔隙水內部濃度梯度進行傳輸，雖然比較符合離子實際的傳輸現況，但試驗所耗費的時間過長，往往超過3個月以上，因此大多作為與其他快速試驗方式進行交互驗證。

雙槽擴散試驗

一般雙槽擴散試驗包括兩個試驗槽，分別置於水泥基複合材料試片的兩側（如圖2-2所示）。其中一槽包含高濃度氯離子溶液的試驗槽，另一側為不含氯離子的溶液。定期量測不含氯離子溶液的試驗槽，待氯離子穿過試片時，在此槽呈現氯離子累積的濃度會與時間呈線性正比之關係。由此可由 Fick's 第一定律計算擴散係數，如式（2-1）所示。

$$D_{cl} = \frac{V_1 L}{A C_1} \frac{\Delta Q}{\Delta t} \quad (2-1)$$

式中 D_{cl} 為氯離子擴散係數； V_1 為 Cell 1 的容積； ΔQ 為試驗時間內 Cell 2 所增加的氯離子濃度； L 為試體厚度； A 為試體接觸氯離子溶液的斷面積； Δt 為試驗時間； C_1 為 Cell 1 的氯離子溶液濃度 [4]。試驗所得的 D_{cl} 越小代表混

凝土材料抗氯離子能力越佳，此試驗之缺點在於需耗費數月的時間才能於 Cell2 量測到氯離子濃度。

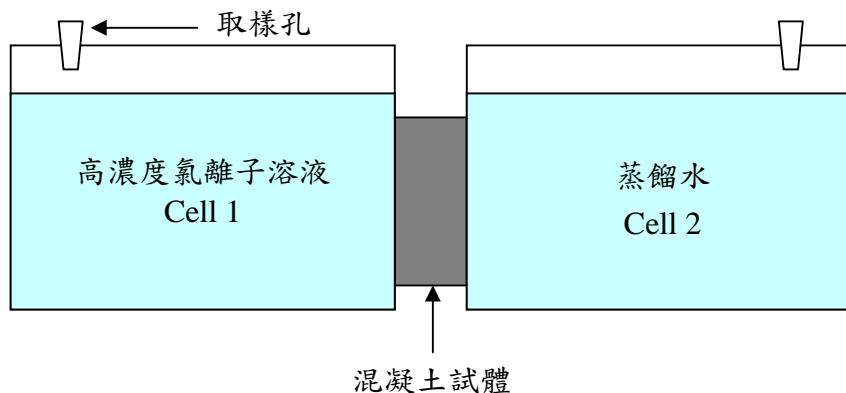


圖 2-2 傳統氯離子擴散試驗 [4]

鹽池試驗 (Ponding Test)

1980 年以前鹽池試驗就已成為 AASHTO 的試驗規範 AASHTO T259 [14]。在 2002 年 ASTM 也列入正式規範，即 ASTM C1543 [15]。此規範在適用範圍上，說明此方法主要計算 NaCl 溶液由混凝土縱面進入內部的氯離子含量。但試驗最少天數為 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，建議必要時需進行 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 [16,17] 將此試驗歸類為長期試驗與用來驗證其他加速試驗之準確性。

北歐容積擴散試驗

北歐容積擴散試驗為北歐國家所組成的北歐測試中心所建立的試驗方法，在 NTBuild 443 [18] 試驗規範內是一個標準化的容積擴散試驗法，與鹽池試驗在測試過程的差別是混凝土試體的最初含水狀態不同；鹽池試驗為 28

天氣乾狀態試樣，容積擴散試驗為飽和石灰水試樣，以防止最初之吸收作用影響。試驗機構為頂面浸泡於 2.8 M NaCl 溶液至少 35 天其餘四週及底面被密封，混凝土試體厚約 60 mm，如圖 2-3 所示。底面密封可避免如鹽池試驗底部暴露於大氣乾燥環境而產生乾濕吸收作用影響。大容積擴散可降低因溶液蒸發及滲透而減少之溶液壓力差影響。

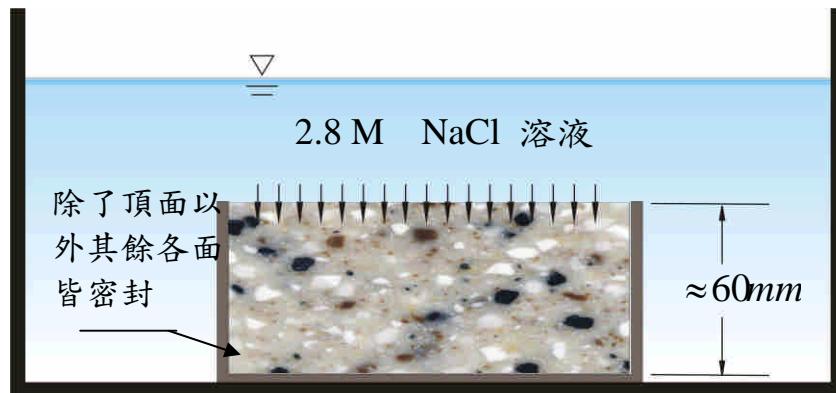


圖 2-3 Nordtest 443 試驗機構 [18]

為了評估氯離子含量，在試驗完成後之混凝土試體直接於鑽床上依垂直深度每增加 0.5 mm 磨粉取樣再依 AASHTO T260 [19] 試驗法滴定求得不同深度之氯離子重量百分濃度，用 Fick's 第二定律求得各試體之擴散係數，並可繪出深度與氯離子重量百分濃度的關係曲線圖。

Nordtest 容積擴散試驗雖然能依不同深度描繪出氯離子滲透歷程，但是仍然需要長期的試驗，對低品質混凝土來說，最少浸泡時間為 35 天；高品質混凝土至少浸泡 90 天或更多。

貳、以外加電場加速氯離子入侵為機制的氯離子傳輸試驗

外加電場法主要在水泥質試體兩側施加電壓，使得試體內部孔隙水產生導電，形成一典型電解系統。並在試體一側放置具待測離子之溶液，使其離子藉由電位梯度進入試體，如在陰極槽內放置高濃度的氯離子溶液，以評估水泥基複合材料抗氯離子傳輸特性。評估方式有以水泥基複合材料之電容，如 ASTM C1202 的 RCPT 法。或以濃度法擴散係數物理意義近似傳輸係數的評估方式，如屬於穩態型式的 Norwegian 試驗法，或非穩態型式，如 Andrade 等所發展的試驗法。

快速氯離子穿透試驗 (RCPT)

AASHTO T277 (ASTM C1202) 快速氯離子穿透試驗 (Rapid Chloride Permeability Test) [20, 21]，主要將飽和處理之試體嵌入兩個容量約為 250ml 的試驗槽之間，組合成一施加電壓單元。其中在一試驗槽中放入 0.3M 氯氧化鈉溶液作為陽極槽，另一試驗槽放入 3% 氯化鈉溶液做為陰極槽。並施加 60V 直流電壓來驅動離子，評估方式為將 6 小時試驗期間內所量測的電流值轉換成總電荷量，藉由總電荷量大小評估水泥基複合材料抗氯離子侵入能力。

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侵入能力的快速指標。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，但很多研究文獻 [22, 23, 24] 中指出 RCPT 尚有許多缺失，尤其是添加礦物摻料時常低估混凝土抵抗氯離子滲透的能力。

加速氯離子傳輸試驗 (ACMT)

本研究所研發的本土化氯離子傳輸試驗法—ACMT (accelerated chloride migration test)。試驗槽溶液與 RCPT 均採用相同濃度的溶液。而 ACMT 與 RCPT 兩者最大不同之處為試驗槽的體積與電壓。ACMT 試驗槽的容積約為 4500 ml，遠大於 RCPT 試驗槽的容積 (250 ml)，試驗槽容積的增加可避免試驗期間溫度所引起的焦耳熱效應而放熱，並可在試驗期間提供足夠試樣以量測試驗槽內氯離子濃度的變化。除可探討氯離子傳輸歷程外，亦可計算水泥基複合材料的氯離子擴散係數，藉此作為評估氯離子穿透能力的指標。試驗方法與分析詳如 3-2-2 節所述。

Norwigan 試驗法

Norwigan 試驗法主要由 RCPT 改良而來，1992 年由 Detwiler 等人所發表 [25]，現已為北歐國家試驗規範 Nordtest 355 [26]。與 RCPT 主要不同的地方有兩處。首先為所施加的電壓由 60V 變為 12V，低電壓使得通過的總電量降低，可以避免 RCPT 受爭議的熱焦耳效應。但會因此增加了試驗時間，且須避免電極所產生的極化 (polarization)。而由極化所造成的電位降 (voltage drop)，則與電極所使用的材料有關。Hooton [27]建議可在試體表面放置參考電極，以量測電位降的影響。Norwigan 試驗法以量測氯離子通過試體進入陽極槽的累積濃度為主，取代 RCPT 量測總電荷量方式，因此屬於穩態形式的一種。由氯離子的量測，可使用 Nernst-Planck 方程式計算氯離子傳輸係數。然而缺點也在於電壓較小，通過試體的氯離子量較小，因此量測氯離子濃度的精密度要求便相當高；且 Norwigan 試驗法試驗槽容積與 RCPT 相同僅約 250 ml，因此可供氯離子濃度量測的樣本有限。

北歐加速非穩態傳輸試驗

依據NTBuild 492規範 [28]試驗如圖2-4，利用氯離子的傳輸係數評估混

混凝土抵抗氯離子穿透能力，其試驗方法為施加30伏特之電壓，通電後將試體劈裂，噴灑0.1 N的硝酸銀溶液，可藉由試體的顏色變化而得氯離子的穿透深度，進而利用穿透深度計算氯離子傳輸係數，計算式如下：

$$D_{nssm} = \frac{RTL}{zFE} \frac{\chi_d - \alpha \sqrt{\chi_d}}{t} \quad (2-2)$$

式中 $\alpha = 2\sqrt{\frac{RTL}{zFE}} \cdot \text{erf}^{-1}\left(1 - \frac{2c_d}{c_0}\right)$ ， c_d 為產生變色之可溶性氯離子濃度 ($c_d \approx 0.07$ N, 0.07 N只適合應用於純混凝土)， c_d 陰極槽氯離子初始濃度。

此試驗最大的優點為可快速的得到氯離子傳輸係數，且可藉由顏色的變化很清楚的看到氯離子的穿透深度。由於(2-2)式提到 $c_d \approx 0.07$ N，只適合應用於純混凝土，如果使用擴物摻料取代部份水泥之混凝土，變色界面之可溶性氯離子濃度 c_d 可能就不能使用0.07 N，這或許需要後續的相關試驗來證明 [29, 30, 31]。此試驗方法提供了一個快速而準確的評估方法。

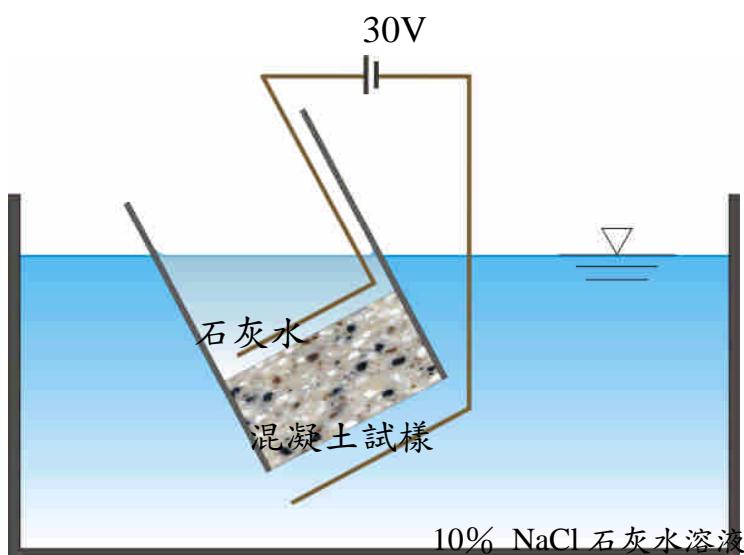


圖 2-4 NTBuild 492 試驗機構 [28]

Andrade 非穩態氯離子擴散試驗

Andrade 等 [32]於 1983 年亦發展出一種由 Ponding 試驗改良而來的試驗方式，如圖 2-5 所示，主要將試體上部如同 Ponding 試驗一般，將試體加上圍束，並放入 0.3N NaCl 溶液，以及銅網電極作為陽極。試體下方則放一片內含電極的濕海綿，作為陰極，並通入 12V 直流電壓，同樣的量測一段時間後進入試體內部的氯離子濃度，並依 Fick's 第二定律計算氯離子擴散係數。而此試驗最後亦被發展成移除混凝土內部氯離子之技術。

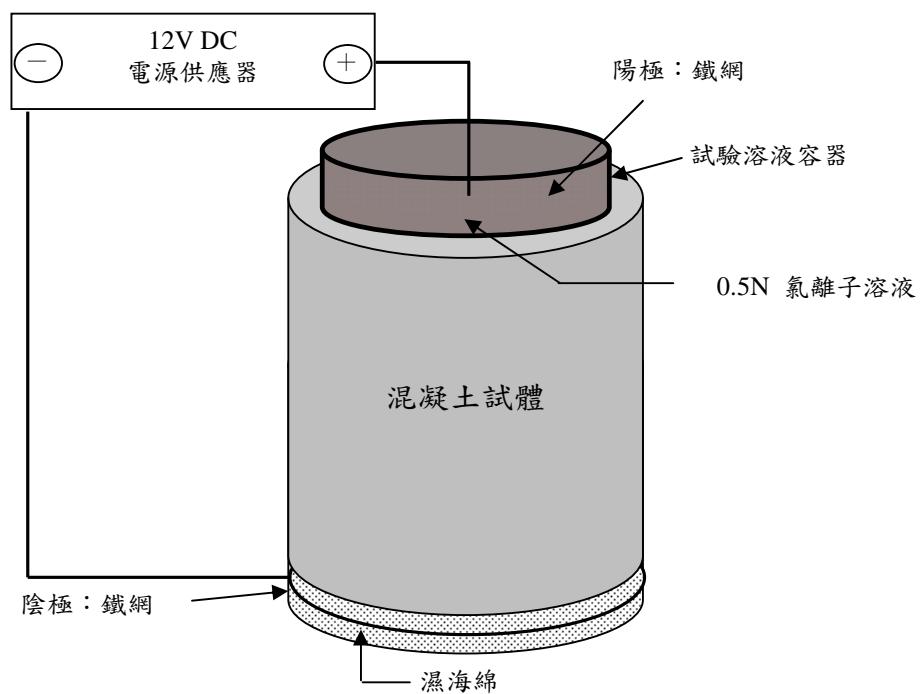


圖 2-5 Andrade 非穩態氯離子擴散試驗方式 [32]

壓力穿透法

壓力穿透法是一種加速氯化物進入混凝土的另一種方法，讓混凝土的頂面受壓力作用使含有氯化物溶液之氯化物會因擴散及壓力而進入混凝土，其傳輸速率將受下列微分方程的控制 [33]：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \bar{V} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2-3)$$

式中 \bar{V} 是流動速率的平均值如下：

$$\bar{V} = -\frac{k}{n} \frac{\partial h}{\partial x} \quad (2-4)$$

k 是水力滲透係數， n 是孔隙率， h 是壓力水頭，可由下式之微分方程求解：

$$\frac{C_{x,t}}{C_s} = 0.5 \left[erfc \left(\frac{x - \bar{V}t}{2\sqrt{Dt}} \right) + \exp \left(\frac{\bar{V}x}{D} \right) erfc \left(\frac{x + \bar{V}t}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (2-5)$$

假如在特定時間點之氯離子濃度已知，可由上式來求得氯離子之擴散係數。用壓力穿透方法讓氯化物穿透混凝土之試驗法類似水的滲透壓力槽如圖 2-6 所示，混凝土試樣預先處理成飽和狀態，然後放在滲透槽內，且槽的四周必須保證密封不漏水，混凝土試樣頂面接觸含有氯化物之溶液被加壓，試驗期間壓力需維持定值。試驗完成後，將試樣從試驗槽取出劈開，用硝酸銀噴塗劈開面，比較顏色變化來判斷穿透深度氯離子穿透之部分成白色，其餘成褐色。

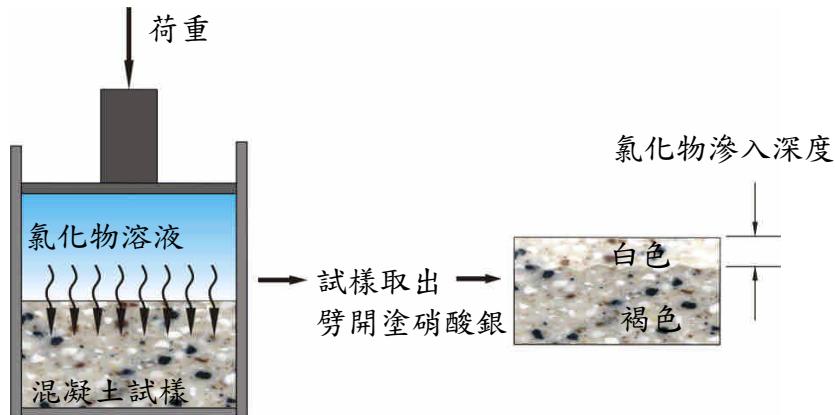


圖 2-6 壓力滲透試驗過程 [33]

用式(2-5)微分方程來解氯化物穿透之擴散係數較複雜，因為需要有氯離子穿透歷程之濃度資料，此資料不易測得且須龐大的數據計算。水力滲透係數可以下式來求得：

$$k = \frac{n l x_d}{t h} \quad (2-6)$$

式中 k 為水力滲透係數， n 為孔隙率， l 是試片長度， x_d 為氯離子穿透深度，由硝酸銀比色法測得， t 是被加壓的時間， h 為壓力水頭。

混凝土中氯離子擴散基本試驗法探討

第三章 實驗計畫

第一節 試驗設計

本計畫中試驗部份，主要利用不同組成的混凝土進行貯鹽試驗與 ACMT。藉由試驗法所得之結果，探討氯離子於混凝土傳輸性質，並比較相互之間的關聯性，作為驗證之參考，建立加速氯離子傳輸試驗(ACMT)之規範草案，相關試驗配比設計與主要進行之試驗方法如下所述。

本計畫混凝土配比設計變數為水灰比 ($w/c = 0.35, 0.45, 0.55, 0.65$)，每組漿體基材除採水泥外，並分別以 20% 之飛灰、40% 爐石、與 3:7 比例 30% 爐灰之重量取代部分水泥。其中所使用之水泥為台灣水泥公司所生產的波特蘭第一型水泥，飛灰取自台塑六輕廠，爐石來自中聯爐石，強塑劑用來調整拌合時所需之工作度，所使用之粗骨材為三分石，細骨材為河砂。相關組成材料之比重如表 3-1，粗細骨材篩分析如表 3-2 和表 3-3。混凝土配比設計如表 3-4 所示，表中亦將 28 天與 91 天強度列上以供參考。其中編號第一位代表礦物摻料添加種類，分別以 C 代表未添加、F 為添加飛灰、S 為添加爐石、SF 為添加爐灰。而第二位以後之數字代表水膠比。所有配比製作 2 種尺寸試體，分別為鹽池試驗所使用的直徑 20 公分高度 15 公分試體，以及直徑 10 公分高度 20 公分之試體供 ACMT 試驗使用，養護方式採水中養護 28 天、及 91 天材齡後進行相關試驗。

表 3-1 材料之比重 (g/cm^3)

材料	水	強塑劑	細骨材	粗骨材	水泥	飛灰	爐石
比重	1.00	1.21	2.73	2.74	3.15	2.12	2.79

表 3-2 粗骨材篩分析

篩號	累積停留百分率 (%)	累積通過百分率 (%)
3/2" (38.10 mm)	0	100
1" (25.40 mm)	0.31	99.69
3/4" (19.05 mm)	3.43	96.57
1/2" (12.70 mm)	36.30	63.70
3/8" (9.53 mm)	61.09	38.91
#4(4.75 mm)	95.55	4.45
#8(2.38 mm)	99.04	0.96
底盤	100	0

表 3-3 細骨材篩分析

篩號	累積停留百分率 (%)	累積通過百分率 (%)
3/8" (9.5 mm)	0	100
#4(4.75 mm)	0.07	99.93
#8(2.38 mm)	25.22	74.78
#16(1.18 mm)	48.60	51.40
#30(0.60 mm)	66.12	33.88
#50(0.30 mm)	82.32	17.68
#100(0.15 mm)	95.06	4.94
底盤	100	0

表 3-4 本研究之混凝土配比設計與抗壓強度

W/C	配比 編號	組成材料 (Kg/m ³)							抗壓強度 (MPa)	
		水	水泥	細骨 材	粗骨 材	飛灰	爐石	強塑劑	28 天	91 天
0.35	C35	178.3	509.4	945.7	805.6	--	--	--	48.8	73.4
	S35	174.0	298.3	945.7	805.6	--	198.9	--	52.4	67.4
	F35	165.7	389.8	946.5	806.3	97.5		4.9	41.0	68.5
	SF35	167.1	345.3	946.6	806.3	44.4	103.6	5.6	47.0	65.2
0.45	C45	199.3	443.0	945.7	805.6	--	--	--	37.3	55.5
	S45	195.2	260.2	945.7	805.6	--	173.5	--	46.1	60.4
	F45	189.6	340.8	946.1	805.9	85.2	--	2.1	33.0	57.4
	SF45	191.3	301.4	946.2	806.0	38.8	90.4	2.4	37.9	58.8
0.55	C55	215.6	391.9	945.7	805.6	--	--	--	31.5	46.3
	S55	211.6	230.8	945.7	805.6	--	153.9	--	33.7	47.6
	F55	208.2	302.8	945.7	805.6	75.7	--	--	28.2	47.2
	SF55	210.1	267.4	945.7	805.6	34.4	80.2	--	30.6	48.4
0.65	C65	228.4	351.4	945.7	805.6	--	--	--	29.0	38.5
	S65	224.6	207.3	945.7	805.6	--	138.2	--	25.1	36.3
	F65	221.4	272.5	945.7	805.6	68.1	--	--	19.7	39.3
	SF65	223.2	240.4	945.7	805.6	30.9	72.1	--	23.9	33.8

第二節 氯離子傳輸試驗方法

本研究主要使用之氯離子傳輸試驗方法分別為 AASHTO T259 貯鹽試驗與本研究擬開發的 ACMT 試驗法。其中貯鹽試驗屬於傳統擴散試驗中最主要的一種，評估方式為非穩態氯離子擴散係數。ACMT 以外加電場做為趨動力的加速試驗。ACMT 試驗分為試體前處理與試驗部分，試體前處理步驟主要在使試體內部孔隙呈現飽和濕潤狀態。下述就各試驗方法加以說明。

壹、AASHTO T259 鹽池試驗

鹽池試驗為典型非穩態擴散機制的氯離子擴散試驗，主要將上述配比達試驗齡期的混凝土試體，以水冷式鑽石鋸片將混凝土表面2 cm處切除，此做法為避免因浮水現象導致試驗結果偏差。再依據 ASTM C1543進行90天 3%濃度NaCl 溶液浸泡，混凝土浸泡90天後，分別量測混凝土各深度所分布的氯離子含量，其試驗步驟可分為浸泡過程與取樣和氯離子分析過程，相關試驗步驟說明如下。

浸泡過程

1. 將試體放置空氣中至少 1 hr，待表面乾燥後以環氧樹脂塗封其側面。試樣側面之環氧樹脂凝固後，以內徑 21 cm 直徑之塑膠環內塗上矽利康樹脂（Silicon）使塑膠環與試體緊密結合，為防止其漏水，在試體與塑膠環接縫處再塗上矽利康樹脂，使其乾燥緊密接合。如圖 3-1 所示。
2. 試體乾燥後，以混凝土縱面至塑膠環標示 1.5 cm 記號，在塑膠環內倒入 3% NaCl 水溶液，直至 1.5 cm 標示記號為止，為了使溶液不被蒸發影響濃度，以保鮮膜將塑膠環密封。

3. 密封後試體放置於溫度 23 ± 5 °C 空氣流通之房間，而後每二星期將溶液更換一次。一直持續到浸泡所需天數。

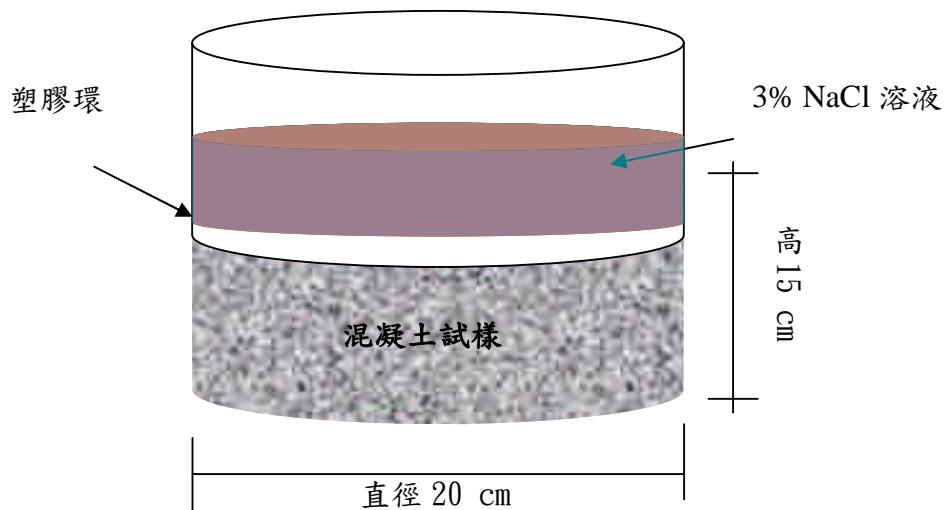


圖 3-1 90 天鹽池試驗示意圖

取樣和氯離子濃度分析過程

1. 將試體上的塑膠環除去，利用鑽孔機在其垂直面鑽出 3.3 cm 直徑的圓柱體。如圖 3-2 所示。
2. 使用鑽石切刀將直徑 3.3 cm 的圓柱體以乾式切割成 0.5 cm 厚度大小之試樣，由於考慮每片試片於切割時約磨耗 0.25 cm，所以在計量上厚度以 0.75 cm 表示之。
3. 再將直徑 3.3 cm 厚度 0.75 cm 之試樣，以研磨機將其磨碎，使其通過 50 號篩混凝土粉末。
4. 參照 AASHTO T260 之酸溶法，秤取 3 g 之混凝土粉末倒入燒杯中，加

入 10 mL 之沸騰之去離子水；加入約 3 mL 之 HNO_3 ，待 HNO_3 將混凝土粉末溶解後，再加沸騰之去離子水到 60 mL。以 350~450 °C 加熱平板將其加熱到沸騰；待沸騰 1 分鐘後，再將其放置到陰涼處使溶液溫度降至室溫。

5. 放置至室溫後，將溶液倒入放置有 Whatman #41、#40 之濾紙澆杯，使其雜質濾除，並利用沸騰之去離水將溶液稀釋到 150 mL。
6. 量取氯離子溶液體積後，取 0.5 mL 氯離子溶液以 4.5 mL 去離子水稀釋 10 倍，並由離子層析儀來量測氯離子之含量。

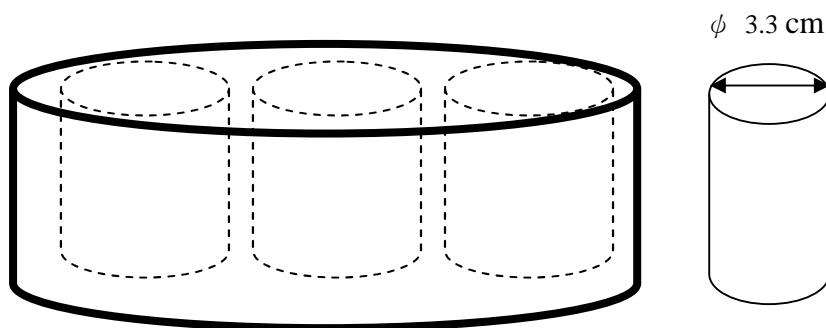


圖 3-2 鑽取圓柱體示意圖

貳、加速氯離子傳輸試驗（ACMT）

ACMT 為本研究擬開發的本土化氯離子傳輸試驗法，其試驗過程分為試體前處理與試驗過程兩部分。將其步驟詳述於下。

ACMT 試驗前處理

ACMT 試體係將前述所製作之直徑 10 公分高度 20 公分試體以水冷式鑽石鋸片中心部份切割成厚度 3 公分的試體。所進行的試體前處理與 RCPT 法相同，主要在使試體內部孔隙呈現飽和濕潤狀態。其方法與步驟如下：

1. 試體放入真空系統設備的真空容器內。並啟動真空泵浦，使泵浦抽至 1 mmHg (133 pa) 以下時，打開抽真空之閥門，維持數分鐘，讓真空度量儀表維持在 1 mmHg (133 pa) 以下，且呈穩定狀態，關閉抽真空之閥門與泵浦，維持真空度 3 hr (其目的是因為真空鋼桶內混凝土試體之內部壓力較外部大，所以讓試體內部之空氣向外跑)。
2. 打開止水閥門讓預先煮沸且冷卻的去離子水淹沒試體高度，當其水面完全蓋過試體，關閉入水閥門，持續抽真空 1 hr。1 hr 後，關閉所有閥門與真空泵浦，將試體移至相對溼度 95% 的容器中靜置 18 ± 2 小時。

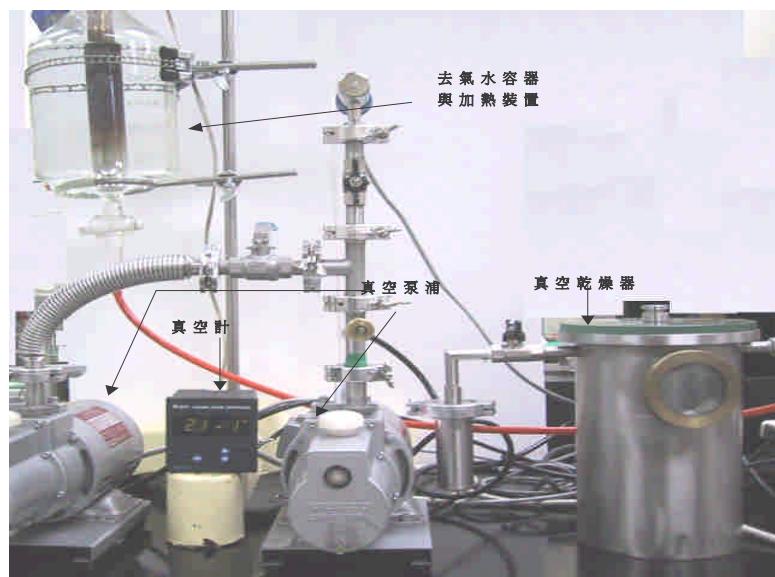


圖 3-3 ACMT 試體前處理抽真空設備

ACMT 試驗過程

經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。陽極的試驗槽內置入 0.3N 氢氧化鈉溶液，另一側試驗槽為 3% 氯化鈉溶液做為負極。與 RCPT 不同處在於試驗槽容積與外加電壓伏特數。其中試驗槽溶液由 250 mL 放大為 4500 mL，試驗槽容積的增大可避免試驗期間溫度所引起的熱焦耳效應，並可同時量測氯離子穿過混凝土到陽極試驗槽中的氯離子濃度，以計算氯離子擴散係數。而為避免長期施加高伏特電壓下對試體孔隙結構破壞與改變，ACMT 將外加電壓由 60 V 降至 24 V。其試驗設備示意圖，如圖 3-4 所示，相關照片如圖 3-5 所示。所需試驗時間依混凝土之緻密性而定，約為 7~15 天。試驗期間於每五分鐘以數據擷取器記錄通過試體之間的電流與氫氧化鈉溶液的溫度。氯離子濃度約每 8 小時量測 1 次，並利用電位滴定法以 0.01N 標準硝酸銀溶液進行濃度滴定。

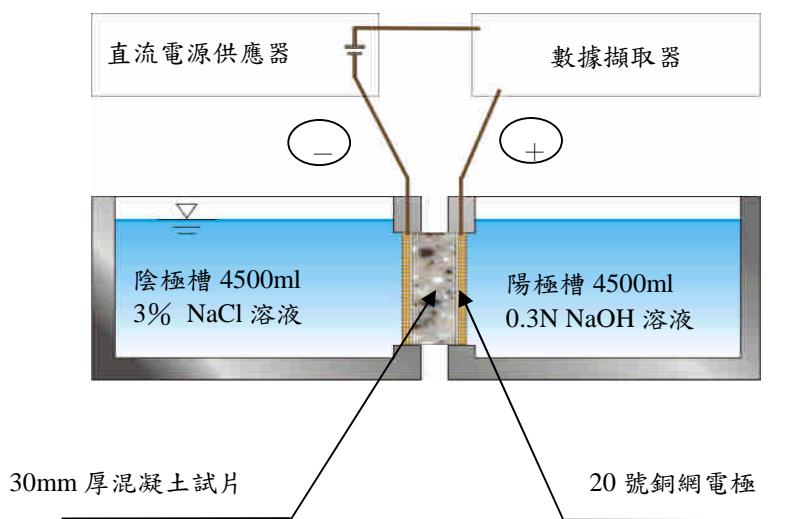


圖 3-4 加速氯離子傳輸試驗 (ACMT) 試驗設備示意圖

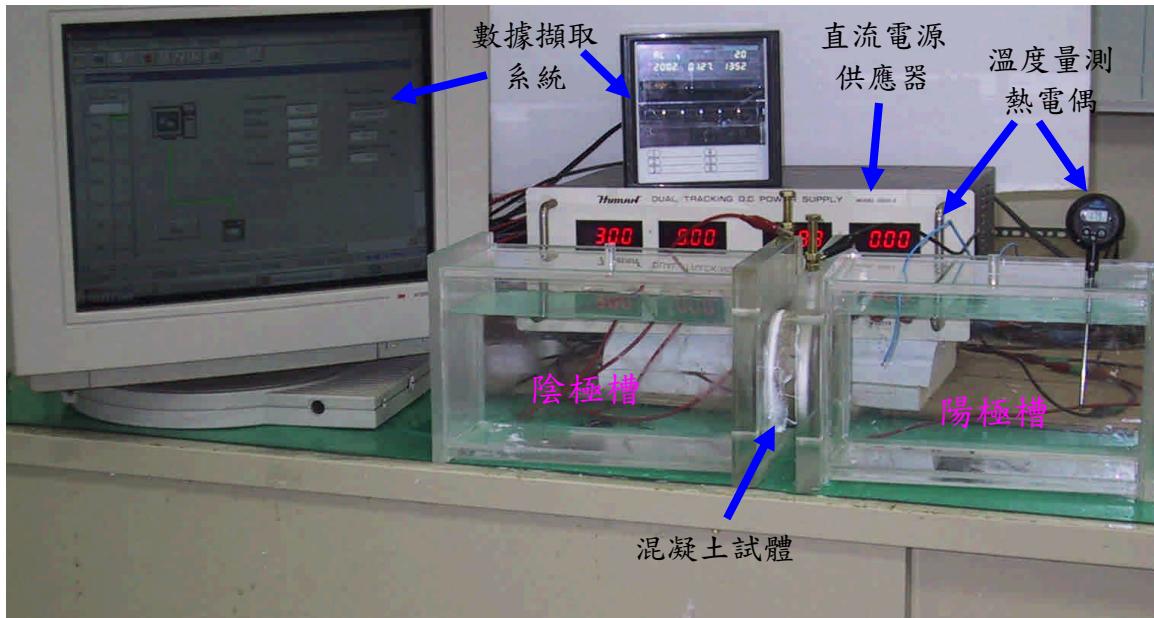


圖 3-5 加速氯離子傳輸試驗（ACMT）儀器照片

第三節 氯離子濃度分析試驗

本研究在鹽池試驗所使用的氯離子濃度分析係利用可以量測較為小濃度但試驗成本極高的離子層析法；而 ACMT 因為試驗次數較多，所以採用速度較快且成本較低的硝酸銀電位滴定法。相關試驗方法如下所述。

壹、離子層析法

本研究鹽池試驗經 90 天浸泡後，經由混凝土萃取的氯離子濃度極低，且試驗溶液易受到其他離子（如鎂離子）的干擾造成誤差。因此較不適用傳統使用的硝酸銀電位滴定法。而離子層析法使用物理吸附與沖提機制，較不受到干擾，且可量測至 ppb 級之濃度，因此本研究擬採用此法進行混凝土中氯離子的分析工作，但其缺點在於無法直接量測濃度高於 100 ppm 之樣品，以及受制於分離管柱使用次數與費用，因此單次試驗成本較高。

離子層析法主要參考規範為 CNS 14918 [34]，其原理是使待測溶液通過充填樹脂之分離管，離子與樹脂產生交換作用而吸附於樹脂交換基之上，此時加入流洗液沖提，使其脫離交換基，再度變成自由離子，再不斷重複此一吸附—沖提循環作用。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，並且各自形成離子群，此時再測量其溶液總導電率，並藉由軟體繪製時間與溶液總導電率之關係曲線，在藉由比對不同濃度標準溶液導電值所製成的檢量線，即可做材料加速劣化後化學成分的定性與定量分析，如圖 3-6 所示，為典型的離子層析試驗結果。

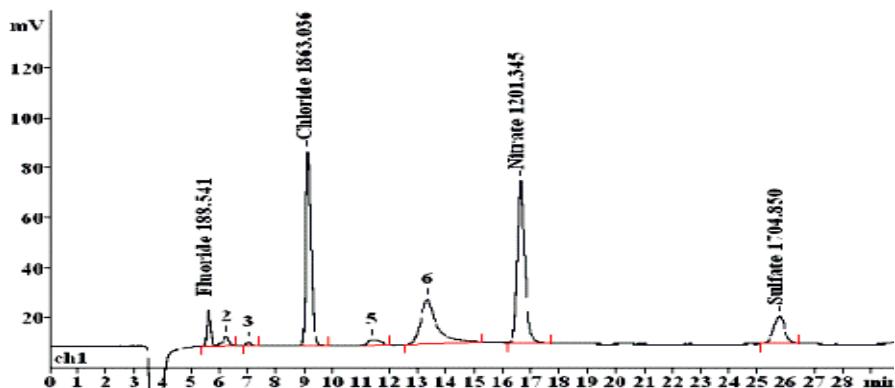


圖 3-6 典型的離子層析法試驗結果

所使用的離子層析儀為建研所於風雨風洞實驗室設置之 Metrohm MIC 模組式系列之離子層析儀。設備可同時量測陰陽離子濃度，並可自動連續量測多管試樣。本套設備照片如圖 3-7 所示。



圖 3-7 Metrohm MIC 模組式離子層析儀

貳、硝酸銀電位滴定法

ACMT 試驗過程中可以從陽極槽定期抽取溶液量測其氯離子濃度。由於為每日進行之多次試驗，且氯離子溶液不需經由混凝土萃取，因此採成本較低且速度較快的傳統硝酸銀電位滴定法進行。由於在 ACMT 中氯離子是以次氯酸根狀態存在於氫氧化鈉溶液中，所以樣本滴定前必須進行酸化處理，將次氯酸根還原成氯離子以供量測。所採用的方式則參考 ASTM D512 [35] 或 CNS 5858 規範 [36] 中所規定之硝酸銀電位滴定法進行。主要利用 0.01 N 標準硝酸銀溶液滴定含有氯離子的溶液使其產生白色氯化銀沉澱，其方程式如下所示：



滴定進行時，首先需利用硝酸將樣本酸化。溶液酸化的原因有兩個，第一個原因會把氫氧化鈉溶液中的次氯酸根還原成溶於水的氯離子，其方程式

如下：



另一原因由於氫氧化鈉溶液屬於高鹼性，為避免硝酸銀與溶液中氫氧根結合產生 $AgOH$ ，造成誤判，因此需將存在於氫氧化鈉中的氯離子溶液酸化。

本研究所使用的儀器為 Metrohm 702 SM 型電位滴定儀，如圖 3-8 所示，此儀器之量測精度可達 10 ppm，且可由電腦連線記錄試驗資料。參考電極為銀/氯化銀複合電極。主要藉由電極量測滴定過程中氯離子的氧化電位，當電位突然巨幅變化時，則是為滴定終點 (equivalence point, EP)，如圖 3-9 所示。

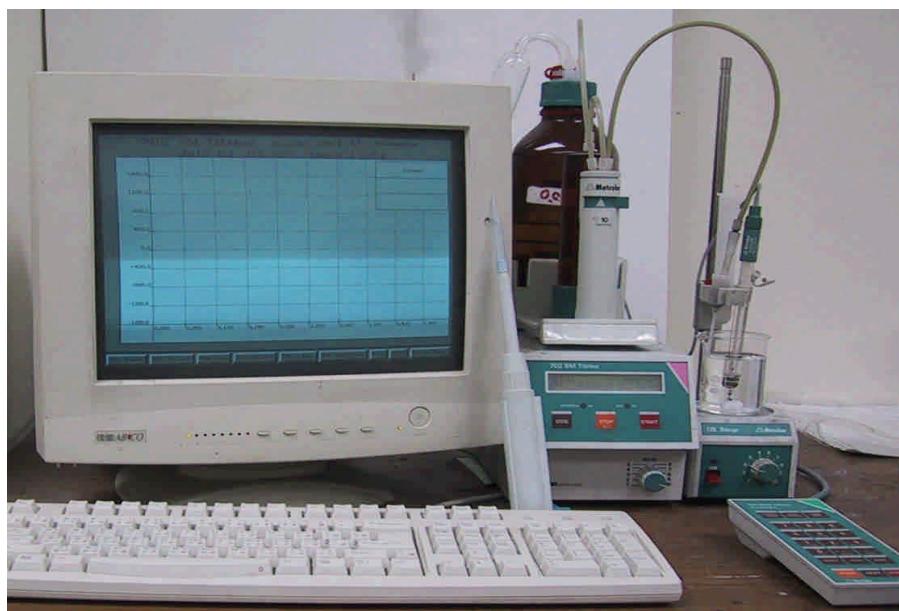


圖 3-8 Metrohm 702 SM 型電位滴定儀

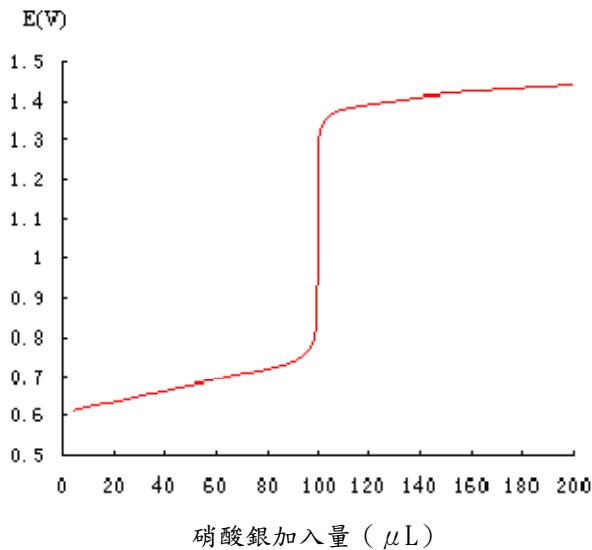


圖 3-9 滴定過程電位變化與硝酸銀加入量關係 [36]

藉由滴定終點所得之硝酸銀溶液滴定量與已知濃度，可以計算滴定溶液中氯離子含量，其計算式如下：

$$N_{cl} = \frac{N_{AgNO_3} V_{AgNO_3}}{V_{cl}} \quad (3-3)$$

式中 N_{cl} 為氯離子濃度 (mole/L)； N_{AgNO_3} 則為 0.01 N 標準硝酸銀溶液，由於硝酸銀溶液極易受光線干擾，因此試驗前需以標準 0.1 N 標準氯化鈉溶液標定； V_{AgNO_3} 滴定終點硝酸銀溶液滴定量 (mL)； V_{cl} 則為氯離子溶液滴定樣本數 (mL)。

混凝土中氯離子擴散基本試驗法探討

第四章 試驗結果與討論

本研究以不同礦物摻料與水膠比變數之混凝土進行氯離子傳輸行為研究，除了使用目前常見的 ASTM C1543 鹽池試驗（Ponding test）與 ASTM C1202 氯離子快速滲透試驗（RCPT），亦進行本研究擬開發的加速氯離子傳輸試驗（ACMT）。並藉由數據的分析比較鹽池試驗與 RCPT 之間的差異性，以及開發方法 ACMT 與鹽池試驗間的相關性。最後則對 ACMT 試驗過程中所獲得的數據進行交互關係的分析，並由分析的過程簡化 ACMT 試驗步驟以使試驗法更符合實際使用之現況，作為建立研所混凝土氯離子傳輸快速評估試驗規範建立之準備工作。

第一節 鹽池試驗結果

90 天 Ponding test 是將混凝土長期以氯離子溶液浸泡後，利用氯離子進入混凝土的深度，評估其抵抗氯離子入侵之能力。各配比於 91 天浸泡後，進入各深度之氯離子含量如表 4-1 與 4-2 所示。為避免取樣與淬取過程的人為誤差，因此表中各深度混凝土氯離子含量為三個樣本之平均值，若無數據顯現，則表示此深度氯離子含量極低或無，已低於儀器可量測濃度之下限。由表中得知各組配比之混凝土氯離子含量均隨著深度而減少。當控制組（C）水膠比為 0.35 與 0.45 時，氯離子進入混凝土深度約為 2.25cm 以內，而水膠比在 0.55 與 0.65 時，約可進入 3.75cm，添加礦物摻料之混凝土（F、S、SF），不同水膠比下氯離子進入混凝土深度約為 1.5cm~2.25cm，顯示添加礦物摻料能有效抵抗氯離子侵入，其滲透深度較控制組（C）減少 0.75cm~1.5cm。

表 4-1 90 天鹽池試驗後不同深度下之氯離子含量 (C、F 組配比)

Depth (cm)	Mix	Chloride content (% conc.mass)				Mix	Chloride content (% conc.mass)			
		1	2	3	average		1	2	3	average
0~0.75	C35	0.2328	0.2428	0.2005	0.2254	F35	0.2277	0.2331	0.2198	0.2269
0.75~1.5		0.0335	0.0335	0.0315	0.0328		0.0143	0.0143	0.0162	0.0149
1.5~2.25		0.0133	0.0121	0.0143	0.0132		0.0132	0.0132	0.0132	0.0132
2.25~3		0.0080	0.0096	0.009	0.0089		0.0087	0.0111	0.0111	0.0103
3~3.75		0.0085	----	----	0.0085		----	----	----	----
0~0.75	C45	0.2350	0.2412	0.2382	0.2381	F45	0.2535	0.2553	0.248	0.2523
0.75~1.5		0.0996	0.1006	0.1013	0.1005		0.0262	0.0262	0.0302	0.0275
1.5~2.25		0.0200	0.0171	0.0186	0.0186		0.0098	0.0093	0.0109	0.0100
2.25~3		0.0119	0.0119	0.0122	0.012		0.0103	0.0102	0.0108	0.0104
3~3.75		0.0112	0.0103	0.0086	0.01		0.0108	----	----	0.0108
0~0.75	C55	0.2478	0.2523	0.2485	0.2495	F55	0.2536	0.2551	0.2606	0.2564
0.75~1.5		0.1023	0.1092	0.1008	0.1041		0.0693	0.0693	0.0712	0.0699
1.5~2.25		0.0474	0.0424	0.0454	0.045		0.0166	0.0266	0.0211	0.0214
2.25~3		0.0212	0.0249	0.0247	0.0236		0.0113	0.0113	0.011	0.0112
3~3.75		0.0093	0.009	0.0112	0.0098		0.0146	0.0146	0.0124	0.0139
0~0.75	C65	0.2715	0.2683	0.2783	0.2727	F65	0.2577	0.2612	0.2635	0.2608
0.75~1.5		0.1406	0.1452	0.1602	0.1487		0.0787	0.0786	0.0811	0.0795
1.5~2.25		0.0711	0.0711	0.0671	0.0698		0.0183	0.0194	0.0214	0.0197
2.25~3		0.0331	0.0331	0.0203	0.0288		0.0168	0.0168	0.0122	0.0153
3~3.75		0.0114	0.0114	0.0200	0.0143		0.0166	0.0135	0.0106	0.0136
3.75~4.25		0.0111	0.0102	0.0102	0.0105		----	----	----	----

表 4-2 90 天鹽池試驗後不同深度下之氯離子含量 (S、SF 組配比)

Depth (cm)	Mix	Chloride content (% conc.mass)				Mix	Chloride content (% conc.mass)			
		1	2	3	average		1	2	3	average
0~0.75	S35	0.2105	0.2179	0.2208	0.2164	SF35	0.2414	0.2408	0.2392	0.2405
0.75~1.5		0.0106	0.0108	0.0110	0.0108		0.0176	0.0158	0.0186	0.0173
1.5~2.25		0.0082	0.0109	0.0102	0.0098		0.0065	0.0111	0.0084	0.0087
2.25~3		----	0.0098	0.0086	0.0092		0.0102	0.0098	0.0076	0.0092
3~3.75		----	----	----	----		0.0088	----	----	0.0088
0~0.75	S45	0.2218	0.2251	0.2195	0.2221	SF45	0.2421	0.2415	0.2433	0.2423
0.75~1.5		0.0138	0.0136	0.0163	0.0146		0.0187	0.0202	0.0219	0.0203
1.5~2.25		0.0115	0.0115	0.0101	0.0110		0.0092	0.0151	0.0184	0.0142
2.25~3		0.0093	0.0093	0.0093	0.0093		0.0121	0.0121	0.0097	0.0113
3~3.75		0.0124	----	----	0.0124		0.0086	----	----	0.0086
0~0.75	S55	0.2280	0.2303	0.2317	0.2300	SF55	0.2419	0.2429	0.2420	0.2423
0.75~1.5		0.0185	0.0201	0.0190	0.0192		0.0366	0.0348	0.0311	0.0342
1.5~2.25		0.0112	0.0130	0.0112	0.0118		0.0100	0.0114	0.0087	0.0100
2.25~3		0.0109	0.0106	0.0109	0.0108		0.0105	0.0109	0.0081	0.0098
3~3.75		0.0098	----	----	0.0098		0.0089	----	----	0.0089
0~0.75	S65	0.3065	0.2966	0.3096	0.3042	SF65	0.2433	0.2444	0.2427	0.2435
0.75~1.5		0.0574	0.0569	0.0606	0.0583		0.0408	0.0458	0.0422	0.0429
1.5~2.25		0.0176	0.0146	0.0181	0.0168		0.0120	0.0093	0.0100	0.0104
2.25~3		0.0165	0.0129	0.0146	0.0147		0.0098	0.0110	0.0147	0.0118
3~3.75		0.0176	0.0110	0.0131	0.0139		0.0147	0.0093	0.0132	0.0124
3.75~4.25		----	----	----	----		----	----	----	----

圖 4.1 (a、b、c、d) 顯示不同配比之混凝土 (C、F、S、SF) 於不同水膠比之深度-氯離子含量關係圖，在試驗過程中，因每 0.75cm 切割一試片，考慮每片試片於切割時約磨耗 0.25cm，故 0~0.75cm 試片之深度扣除其磨耗以平均值 0.25cm 表示，0.75~1.5cm 之試片以 1cm 表示，以下各試片中氯離子含量之深度均以此方式表示，每個深度皆使用 3 個不同試體試片。圖 4.1.a 得知 C 組在混凝土表層 0.25cm 內，氯離子含量隨著水膠比增加而改變，但隨著深度增加，在深度 1cm 處，高水膠比之氯離子含量較低水膠比大，C65 之氯離子含量約為 C35 的 4~5 倍。在深度 1.75cm 處時，C65 之氯離子含量約為 C35 的 5~6 倍；圖 4.1.b、c、d 顯示礦物摻料之混凝土 (F、S、SF) 之氯離子含量變化，在混凝土表層 0.25cm 內，高水膠比與低水膠比氯離子含量變化差異不大，但在深度 1cm 處，F55、F65 之氯離子含量為 F35、F45 的 6~7 倍；S65 之氯離子含量為 S35 的 5 倍；SF55、SF65 濃度約為 SF35、SF45 的 3~4 倍。

由以上論述得知，因低水膠比 (0.35) 中孔隙結構較為緻密，造成氯離子不易侵入混凝土至更深深度，使得氯離子含量在表層持續累積。隨著水膠比提高，混凝土結構較不密實，氯離子容易由連通之孔隙侵入混凝土，造成混凝土在較深深度的氯離子含量仍較低水膠比高，因此混凝土表層未有累積效應的發生，由結果顯示在相同深度下，高水膠比之氯離子含量大於低水膠比；而添加礦物摻料 (F、S、SF) 因改變混凝土中孔隙大小與形狀，並於混凝土中形成 C-S-H 膠體，而 C-S-H 膠體會吸附氯離子與形成阻擋氯離子的屏障。所以由試驗結果顯示添加礦物摻料之混凝土抵抗氯離子入侵能力比控制組佳。

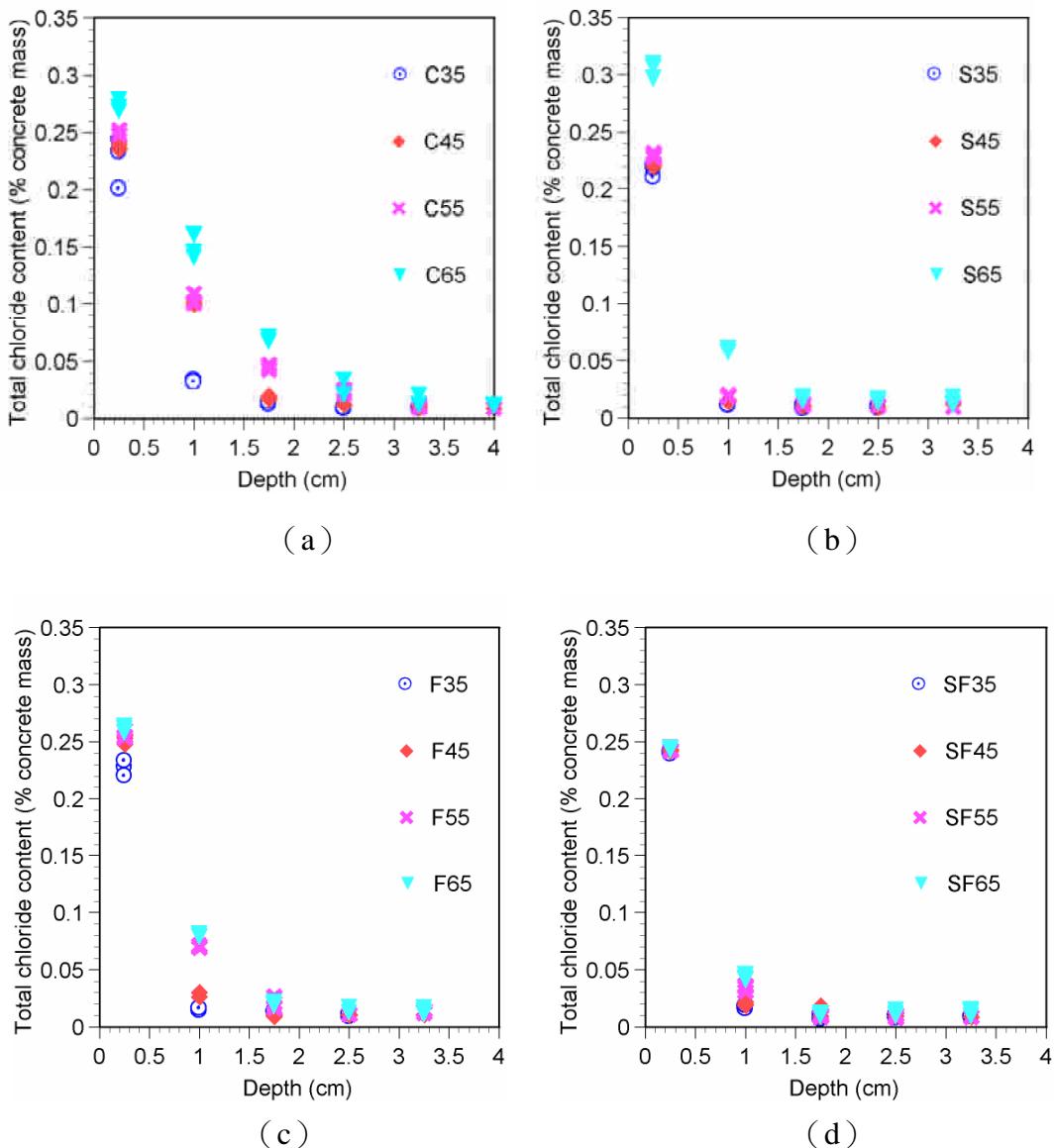


圖 4-1 不同水膠比混凝土氯離子含量與侵入深度關係圖 (a) C 組 ;(b) F 組 ;
(c) S 組 ;(d) SF 組

由於鹽池試驗中氯離子是以擴散方式進入混凝土內部，因此是典型的非穩態傳輸行為，即試體各深度之離子濃度與離子進入時間和距離有關，因此可由 Fick's 第二定律求混凝土中氯離子之擴散係數 D_p 。當離子在單位距離內兩平面進出時，單元體內離子濃度將會隨時間而有所變化，其變化量為 $\frac{\partial C}{\partial t} dx$ 。若以單一方向之擴散方程式其敘述如下：

$$\frac{dC}{dt} = D_p \frac{d^2 C}{dx^2} \quad (4-1)$$

式中 D_p (m^2/sec) 為擴散係數， C 為氯離子之濃度， x 為擴散所到達之距離 (cm)， t 為擴散所使用之時間 (sec)。假定擴散方程式是單一方向的擴散趨動方式，利用一個半無限積分，並設定 m 為總體氯離子擴散量；擴散過程中沒有任何物質來提供擴散之來源，在由邊界條件： $C_{(x=0,t>0)} = C_o$ ；初始條件： $C_{(x>0,t=0)} = 0$ ；無窮遠處條件： $C_{(x=\infty,t=0)} = 0$ 之條件。

與式 (4-1) 可求得下列方程式

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

式中 m 為總體氯離子擴散量，以下式計算

$$m = \int_0^\infty c dx ; t \geq 0 \quad (4-3)$$

將圖 4-1 以式 (4-2) 進行迴歸，則可得氯離子擴散係數 (D_p) 與總體氯離子含量 (m)。其中混凝土表層之氯離子含量，是將把式 (4-3) 將 x 項

代0，可求出混凝土表層氯離子含量，並列於表 4-3。

表 4-3 各配比之氯離子擴散係數 (D_p) 與混凝土表面氯離子含量

Mix	Diffusion coefficient D_p ($\times 10^{-12}$ m ² /s)				Surface chloride content (%)			
	1	2	3	Average	1	2	3	Average
C35	1.57	1.53	1.65	1.58	0.26	0.28	0.23	0.26
C45	3.63	3.51	3.61	3.58	0.25	0.25	0.25	0.25
C55	4.29	4.32	4.15	4.25	0.25	0.26	0.25	0.26
C65	6.61	6.90	6.51	6.68	0.27	0.27	0.28	0.27
F35	1.09	1.08	1.16	1.11	0.27	0.28	0.26	0.27
F45	1.33	1.33	1.44	1.37	0.29	0.30	0.29	0.29
F55	2.39	2.44	2.42	2.42	0.28	0.28	0.28	0.28
F65	2.63	2.61	2.67	2.64	0.28	0.28	0.28	0.28
S35	1.01	1.01	1.01	1.01	0.26	0.27	0.27	0.26
S45	1.09	1.08	1.16	1.11	0.27	0.27	0.26	0.27
S55	1.20	1.24	1.21	1.22	0.27	0.27	0.27	0.27
S65	1.82	1.85	1.88	1.85	0.34	0.33	0.34	0.34
SF35	1.15	1.11	1.18	1.15	0.29	0.29	0.28	0.29
SF45	1.18	1.22	1.26	1.22	0.29	0.28	0.29	0.29
SF55	1.61	1.56	1.48	1.55	0.27	0.28	0.28	0.28
SF65	1.71	1.82	1.74	1.75	0.27	0.27	0.27	0.27

若比較 D_p 與水膠比之關係，如圖 4-2 所示。由圖中顯示 D_p 隨著水膠比

增加而有略呈線性上昇的趨勢。其中 C 組水膠比由 0.35 至 0.65 時，氯離子擴散係數之平均值由 $1.58 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{sec}$ 升高至 $6.68 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{sec}$ ；F 組水膠比則由 $1.11 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{sec}$ 升至 $2.63 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{sec}$ ；S 組與 SF 組則由 $1.00 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{sec}$ 升至 $1.85 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{sec}$ 及 $1.14 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{sec}$ 升至 $1.75 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{sec}$ 。

由以上結果得知未添加礦物摻料之控制組（C 組）氯離子擴散係數隨水膠比升高的趨勢較添加礦物摻料之混凝土明顯，其可能為添加礦物摻料後，所產生之水化衍生物可能堵塞混凝土中的孔隙，使孔隙結構更為緻密，造成氯離子擴散係數較控制組小。

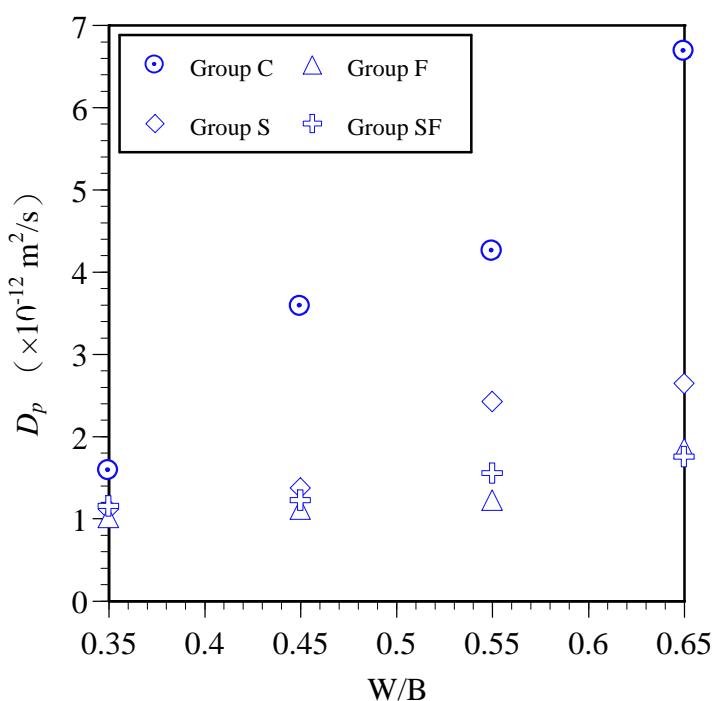


圖 4-2 鹽池試驗氯離子擴散係數 (D_p) 與水灰比之關係圖

第二節 ACMT 試驗結果

壹、ACMT 穩態期氯離子傳輸係數

在 ACMT 試驗過程中，可定時量測陽極槽所累積的氯離子濃度，因此可繪製各配比氯離子累積濃度與時間關係圖，如下圖 4-3 為水灰比 0.55 未添加控制組配比之關係圖。由圖中可以發現當氯離子穿過試體之後，其氯離子累積濃度濃度與時間會呈現線性關係。由穩態期線性段斜率 K_{cl} (mole/cm³/sce) 可計算氯離子通量，如下式 4-4 所述：

$$J_{cl} = \frac{K_{cl} \bar{V}_{anode}}{A} \quad (4-4)$$

式中 \bar{V}_{anode} 為陽極槽液體體積 (cm³)， A 為試體斷面積 (cm²)。由氯離子通量 (J_{cl}) 可以代入 Nernst-Planck 方程式求得氯離子傳輸係數：

$$M_s = \frac{J_{cl} RTl}{Z_{cl} FC_{cl} \Delta E} \quad (4-5)$$

式(4-5)中 M_s 為混凝土試體之氯離子傳輸係數(cm²/sec)， R 為氣體常數(8.31 J×mole/K)， T 為絕對溫度， l 為試體厚度 (cm)， Z_{cl} 為氯離子電價數， F 為 Faraday 常數。 C_{cl} 為陰極槽的氯離子濃度 (mole /cm³)， ΔE 則為兩電極間所施加之電壓 (Volt)。

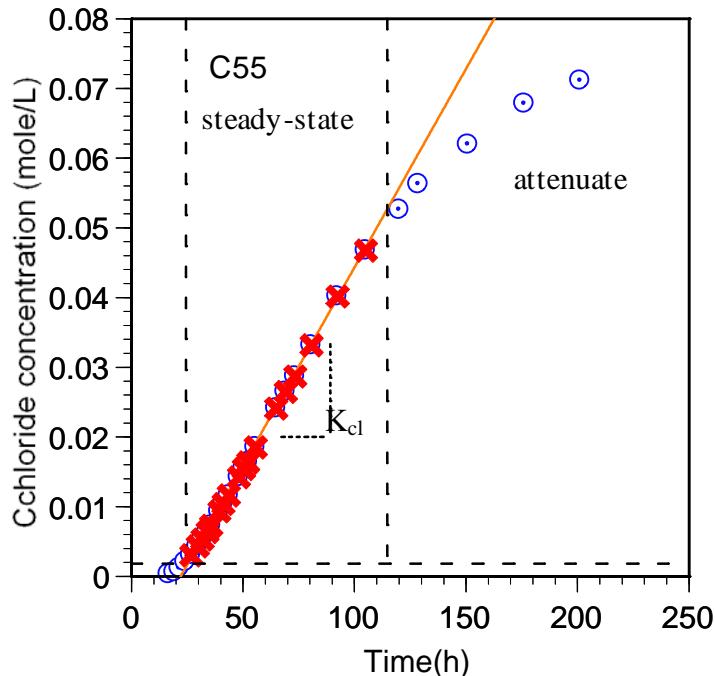


圖 4-3 氯離子累積濃度與時間關係圖（C55 配比）

各配比 28 天與 91 天材齡 ACMT 試驗結果經式 (4-4) 計算後，將氯離子穩態傳輸係數計算於表 4-4。若與水膠比比較，可如圖 4-4 所示。圖 4-4 (a) 代表 28 天材齡 M_s 與水膠比之關係，由圖中可看到 M_s 均隨著水膠比增加而有略呈線性上升的趨勢。91 天結果則如圖 4-4 (b) 所示，所有配比均較 28 天材齡結果下降。但由圖中可以發現添加礦物摻料的混凝土，其傳輸係數結果均大幅下降，下降幅度遠大於控制組 C 組配比。

表 4-4 各配比 28 天與 91 天材齡 ACMT 之穩態傳輸係數

配比 編號	28 天齡期			91 天齡期		
	穿透速率 K_{cl} ($\times 10^{-5}$ mole/m ³ /s)	通量 J_{cl} ($\times 10^{-5}$ mole/m ² /s)	穩態傳輸 係數 M_s ($\times 10^{-12}$ m ² /s)	穿透速率 K_{cl} ($\times 10^{-5}$ mole/m ³ /s)	通量 J_{cl} ($\times 10^{-5}$ mole/m ² /s)	穩態傳輸 係數 M_s ($\times 10^{-12}$ m ² /s)
C35	8.043	4.608	2.806	5.801	3.324	2.058
C45	12.967	7.429	4.478	9.276	5.315	3.367
C55	16.228	9.298	6.175	14.660	8.399	5.509
C65	23.866	13.674	8.187	20.017	11.469	7.500
S35	3.833	2.196	1.346	3.352	1.921	1.142
S45	4.936	2.828	1.82	3.880	2.223	1.367
S55	6.487	3.717	2.256	5.283	3.027	1.917
S65	7.552	4.327	2.714	5.938	3.402	2.086
F35	5.320	3.048	1.900	3.474	1.990	1.261
F45	6.655	3.813	2.486	4.421	2.533	1.553
F55	8.456	4.845	3.148	4.733	2.712	1.718
F65	9.634	5.520	3.587	5.328	3.052	1.971
SF35	3.854	2.208	1.453	3.112	1.78	1.130
SF45	5.326	3.052	2.052	3.840	2.201	1.430
SF55	8.773	5.027	3.081	5.194	2.976	1.855
SF65	11.558	6.622	3.748	5.977	3.424	2.141

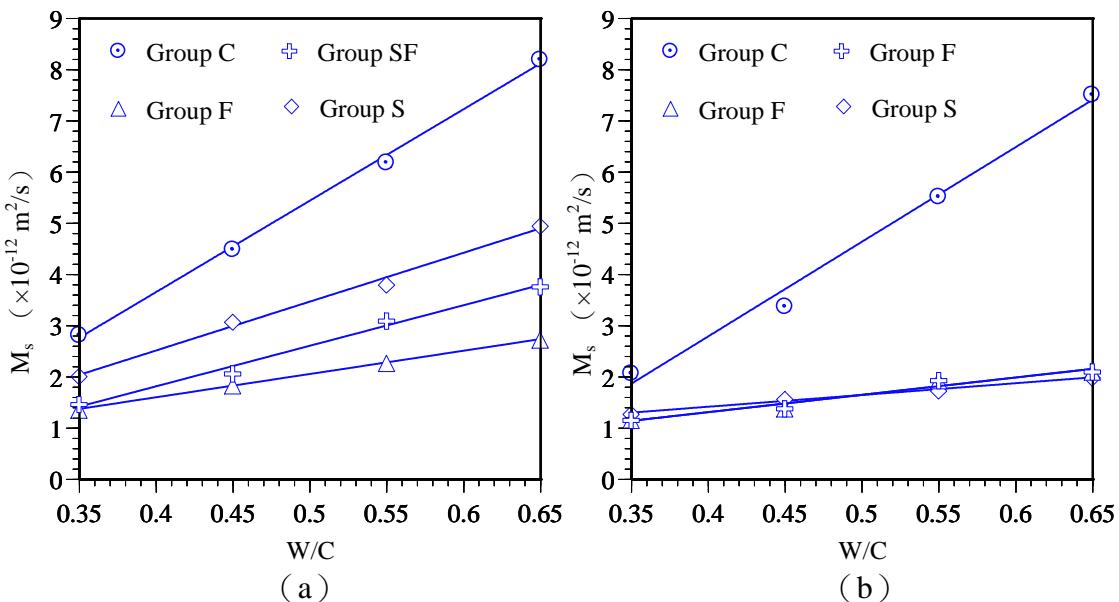


圖 4-4 ACMT 穩態期氯離子傳輸係數與水灰比之間的關係圖，(a) 28 天材齡；(b) 91 天材齡

貳、ACMT 非穩態期氯離子傳輸係數

圖 4-3 定義氯離子穿透試體後一段時間，呈現穩定增加趨勢，此部份為穩態期之部分。但若考量穩態期前之情形，圖 4-5 將圖 4-3 陽極槽累積濃度在 0.009 mole/L 前之氯離子濃度與時間之關係截取放大觀察。由圖中可以發現在約 0.003 mole/L 以上還是屬於穩態線性的範圍，但在此以下所呈現曲線為非線性增加的情形。以氯離子傳輸行為而言，施加的 24V 電壓提供一個單一方向的驅動力，並在試體內部造成力量梯度 (gradient)，可以當做是一個在單位體積溶液下推動離子前進的一個力量。使得氯離子在混凝土內沿著力量梯度移動前進至陽極槽，其示意如圖 4-6 所示。

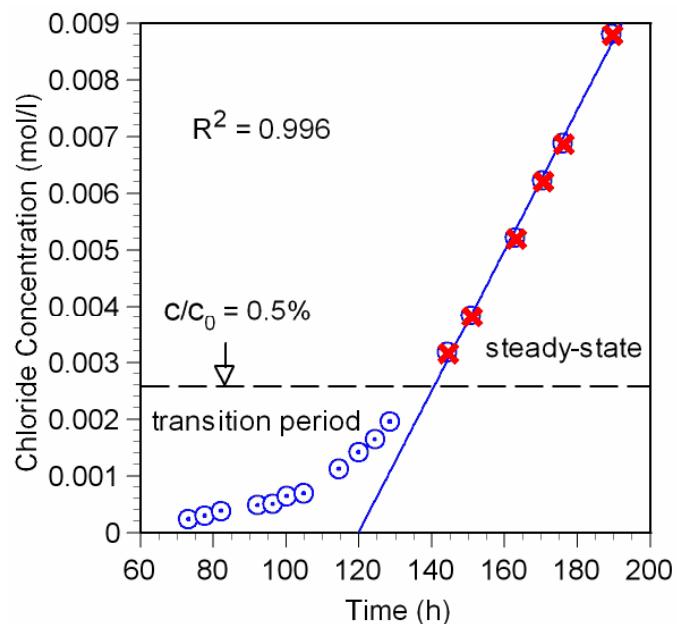


圖 4-5 C55 配比 ACMT 累積濃度 0.009 mole/L 前氯離子濃度與時間之關係

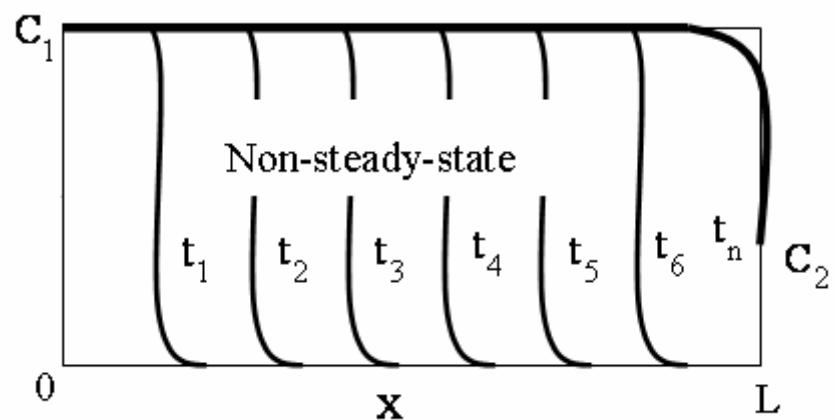


圖 4-6 氯離子在試體內沿著力量梯度移動前進至陽極槽之示意圖

圖 4-6 中陰極槽氯離子隨著電壓外力梯度在 X 長度之混凝土中前進，當離子通過試體進入陽極槽，並非如圖 4-6 是全面進入混凝土之情形。而是如圖 4-7 之情形，原因在於混凝土非均質材料，其內部孔隙為崎曲尺寸不一的情形，所以離子依著電壓外力梯度在混凝土內移動的速度實際狀況並非一致。所以導致圖 4-5 的在 0.003 mole/L 以下時曾現曲線而非線性增加的情形。但當試體內部孔隙完全充滿氯離子時，由於外加電壓相同，此時氯離子進入陽極槽的速度才趨向一致，此時便進入了穩態階段。

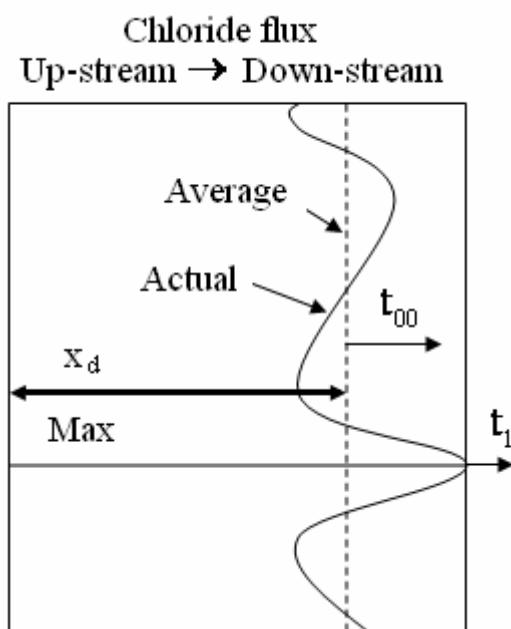


圖 4-7 氯離子於混凝土內部傳輸之實際狀況示意圖

相關學者如 Halamickova 與 Detwiler 說明圖 4-6 與圖 4-7 氯離子於試體內的傳輸現象 [37]。並定義氯離子穿過試體時的初始濃度大約為 $C/C_0=0.5\%$ ， C 為氯離子剛通過混凝土試片到達陽極槽時之溶度， C_0 為陰極槽之初始

氯離子濃度，本研究則採 0.00261 mole/L。由圖 4-5 來觀察，本研究陽極槽累積濃度在 0.003 mole/L 以前仍可以量測到微量氯離子濃度，而且是呈現曲線增加之情形。且最小量測值可達到 0.00026 mole/L，即 $C/C_0=0.05\%$ ，所以本研究將此部份稱為穩態與非穩態間的過渡時期（transition period），並定義 $C/C_0=0.05\%$ 濃度所對應的時間為穿透時間，利用此時間與過渡時期的累積濃度，即可依修正的 Fick's second law 計算 ACMT 非穩態氯離子傳輸係數。其計算是推導如下所述。

如圖 4-6 示意圖的說明，離子會受到外加電壓驅動力延著力量梯度在混凝土內移動，而這個驅動力可由式 (4-6) 描述：

$$f = -RT \frac{dc}{dx} + zFE \cdot c \quad (4-6)$$

式中 μ 為化學電位， R 為氣體常數， T 為絕對溫度， c 為於 x 距離時之離子濃度， z 為離子價數， F 為法拉第常數。根據文獻[40]假設離子的流通量 J 與推動離子前進之力量是相對稱，因此流通量 J 可用下式來表示：

$$J = \frac{M_{nc}}{RT} \left(-RT \frac{dc}{dx} + zFE \cdot c \right) \quad (4-7)$$

式中 M_{nc} 為非穩態傳輸係數。因為傳輸是隨著時間進行下之一種過程，於是依據 Fick's second law，可以得到下式：

$$\frac{dc}{dt} = \frac{dJ}{dx} = M_{nc} \left(\frac{d^2c}{dx^2} - \frac{zFE}{RT} \cdot \frac{dc}{dx} \right) \quad (4-8)$$

假設傳輸方式為一種半無窮域區間（semi-infinite），其邊界條件：

$$c = c_0 ; \quad x = 0 ; \quad t > 0$$

起始條件：

$$c = 0 ; \quad x > 0 ; \quad t = 0$$

無窮點 (infinite-point) 條件：

$$c = 0 ; \quad x \rightarrow \infty ; \quad t = t_M$$

式中 c_0 為混凝土試體表面氯離子濃度， t_M 為氯離子到達無窮域的時間，根據(4-8)可得下式[15]:

$$c = \frac{c_0}{2} \left[e^{ax} \operatorname{erfc} \left(\frac{x + aM_{nc}t}{2\sqrt{M_{nc}}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{x - aM_{nc}t}{2\sqrt{M_{nc}t}} \right) \right] \quad (4-9)$$

式中 $a = \frac{zFE}{RT}$ ， $\operatorname{erfc} = (1 - \operatorname{erf})$ ， c_0 為陰極槽初始氯離子濃度，當電場強度 E 增加時，穿透深度 X_d 也隨之增加 ($X_d > aM_{nc}t$)，則式(4-9)中 $e^{ax_d} \cdot \operatorname{erfc}(x_d + aM_{nc}t) / 2\sqrt{M_{nc}t} \rightarrow 0$ ，因此可再簡化如下：

$$\frac{x_d - aM_{nc}t}{2\sqrt{M_{nc}t}} = \operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{2c_d}{c_0} \right) \quad (4-10)$$

式中 C_d 為氯離子剛穿過混凝土試片到達陽極槽之微量濃度； erf 為誤差函數；令 $\zeta = \operatorname{erf}^{-1}(1 - (2c_d / c_0))$ ，則式(4-10) 式修改如下：

$$M_{nc} = \frac{1}{at} \left[\frac{2\zeta^2}{a} + x_d - \frac{2\zeta}{\sqrt{a}} \sqrt{\frac{\zeta^2}{a} + x_d} \right] \quad (4-11)$$

將式(4-11)式整理，非穩態傳輸係數之計算可如式(4-12)所示[7, 9, 16]：

$$M_{nc} = \frac{RTL}{zFE} \frac{x_d - \alpha \sqrt{x_d}}{t} \quad (4-12)$$

式中 $\alpha = 2\sqrt{\frac{RTL}{zFE}} \operatorname{erf}^{-1}\left(1 - \frac{2c_d}{c_0}\right)$ 。因此若明確得知氯離子穿透時之時間與濃

度，即可由式 4-12 計算 ACMT 的非穩態氯離子傳輸係數。而此時間即上述所定義當 $C/C_0=0.05\%$ 濃度所對應的時間。此時間的計算可由過渡時期曲線增加的氯離子濃度迴歸分析計算而得，如圖 4-8 所示。將 $C/C_0=0.05\%$ 與 $C/C_0=0.5\%$ 這階段氯離子濃度與時間藉由下式進行迴歸。

$$C = a \times t^b \quad (4-13)$$

式中 C 為過渡時期階段之累積氯離子濃度； t 為累積氯離子到達過渡時期階段所需之時間； a 與 b 試驗常數。根據迴歸結果，可得到離子到達陽極槽之初始微量氯離子濃度 $C/C_0=0.05\%$ （即本研究之 0.000261 mole/L）所對應的時間，亦為氯離子穿透 30 mm 厚試體至陽極槽之時間。再將此結果代入式 (4-11) 即得到非穩態傳輸係數，可用來評估氯離子進入混凝土內部尚未到達陽極槽時之傳輸性質。圖 4-9 至圖 4-12 為各組配比過渡時期氯離子累積濃度與時間關係圖。圖中亦藉由式 (4-13) 進行迴歸分析。

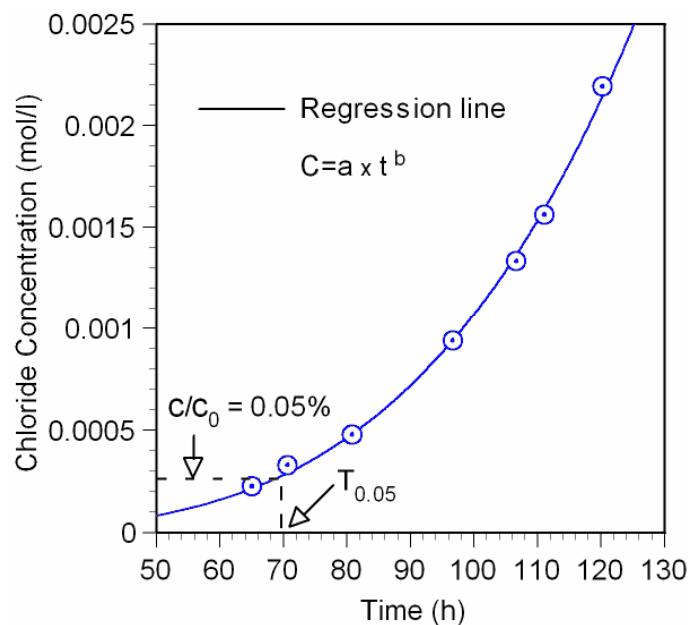


圖 4-8 過渡時期氯離子累積濃度與時間關係迴歸分析示意圖

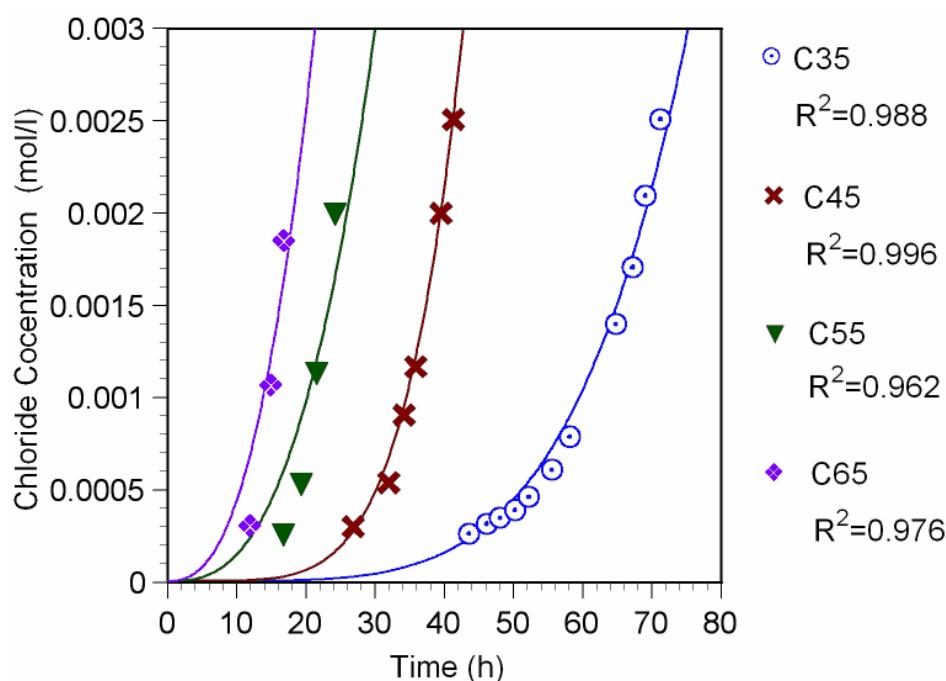


圖 4-9 過渡時期階段之累積氯離子濃度 (C 組配比)

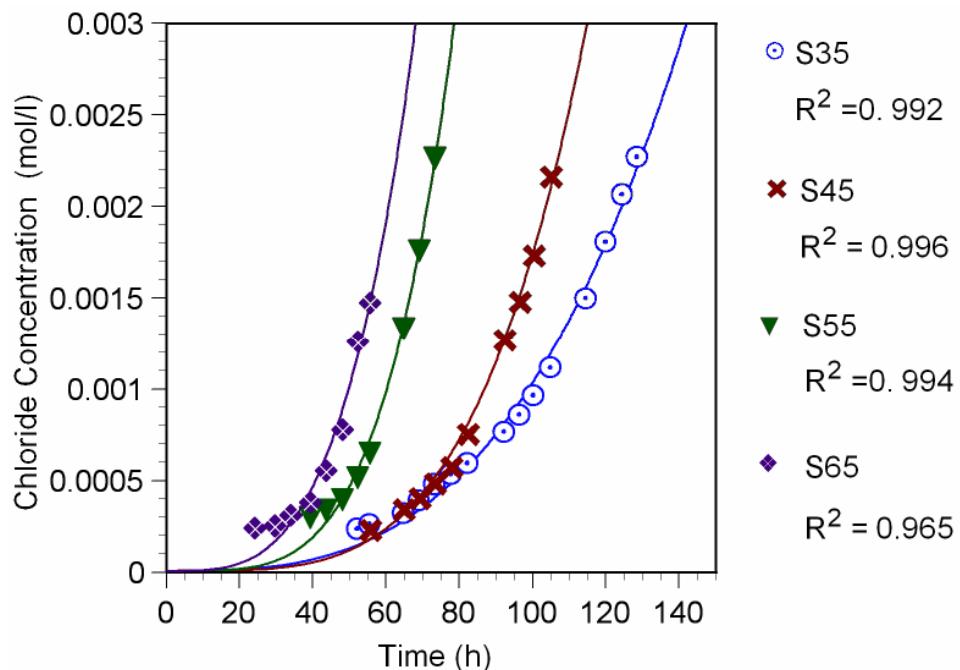


圖 4-10 過渡時期階段之累積氯離子濃度 (S 組配比)

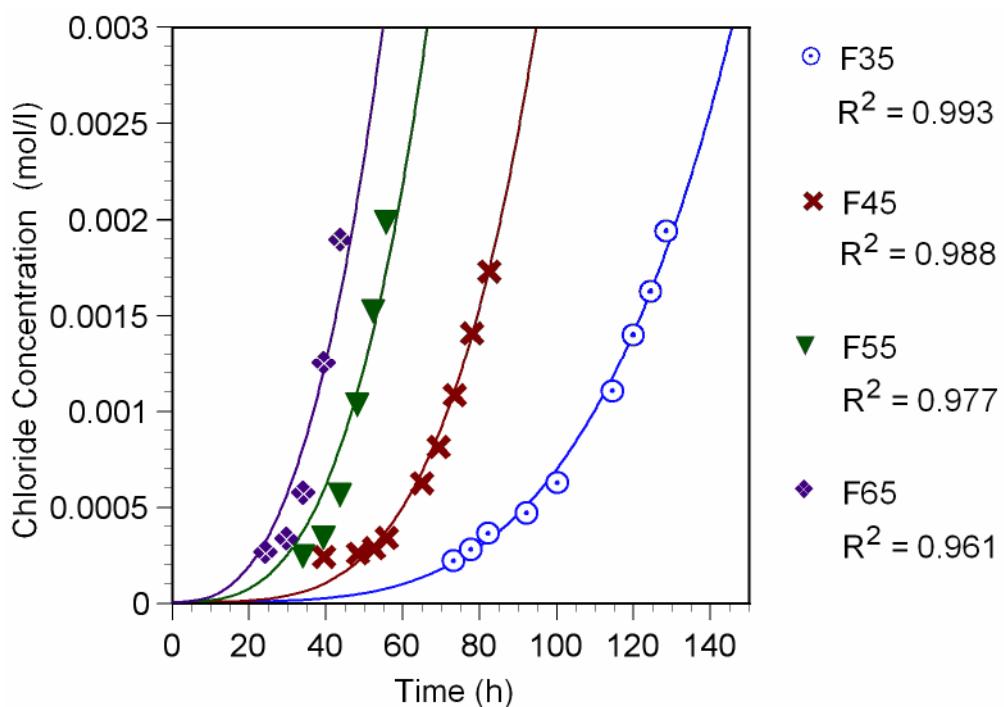


圖 4-11 過渡時期階段之累積氯離子濃度 (F 組配比)

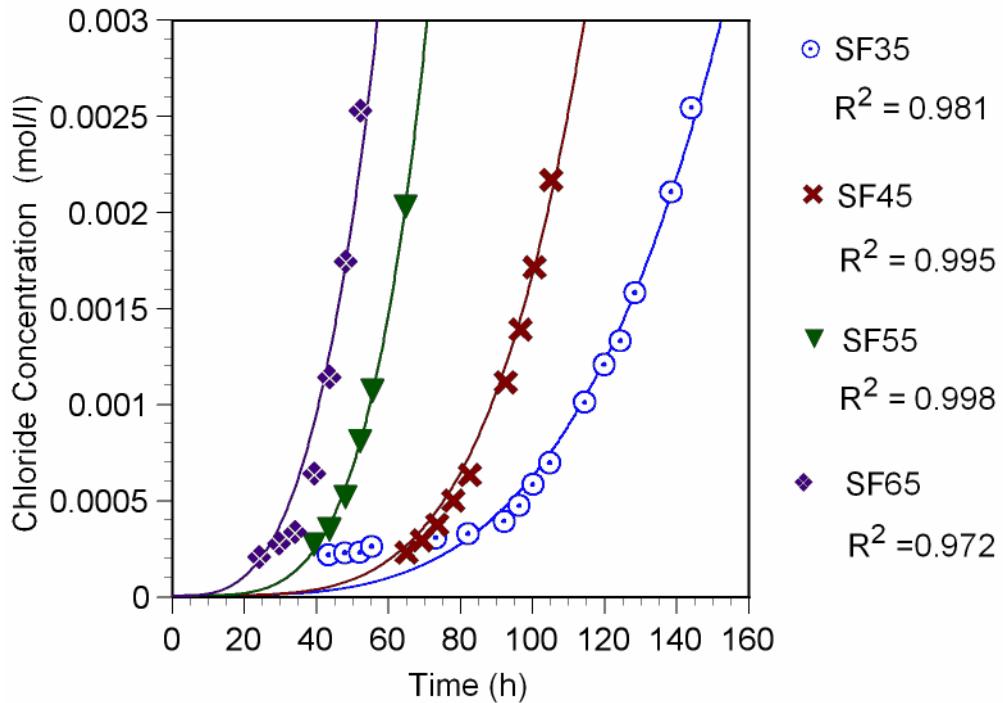


圖 4-12 過渡時期階段之累積氯離子濃度 (SF 組配比)

相關配比依式 (4-13) 進行迴歸分析所計算之氯離子穿透時間與利用式 (4-11) 所計算的非穩態氯離子傳輸係數如表 4-5 所示。由表中可以當非穩態氯離子傳輸係數越小時，穿透混凝土進入陽極槽時間就越長。由表中發現各配比非穩態氯離子傳輸係數會隨著水膠比的增加而上升。當混凝土內添加礦物摻料後則會與控制組 (C 組配比) 有明顯下降之趨勢。而以齡期來看，則所有混凝土均隨著養護齡期增加，非穩態氯離子傳輸係數有下降之趨勢。其中以添加飛灰之混凝土最明顯，如以水膠比 0.65 來看，添加飛灰之 F65 配比 91 天材齡之非穩態氯離子傳輸係數相對於 28 天下降近 75%，而 C65 則為 14%。以穿透時間而言，F65 配比 91 天材齡相較於 28 天多了 36.43 小時才穿透混凝土，而 C65 指多了 3.62 小時。

表 4-5 各配比 28 天與 91 天材齡 ACMT 之穩態傳輸係數

配比 編號	28 天齡期		91 天齡期	
	穿透時間 (hour)	M_{nc} ($\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	穿透時間 (hour)	M_{nc} ($\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)
C35	25.91	8.584	47.53	4.837
C45	18.74	11.630	25.65	9.379
C55	15.42	17.158	18.20	14.178
C65	9.30	23.118	12.92	19.848
S35	58.89	3.828	84.94	2.833
S45	48.94	5.078	69.57	3.261
S55	37.18	5.942	57.00	4.221
S65	31.81	7.469	51.02	4.417
F35	37.16	6.352	127.81	1.883
F45	23.52	10.233	81.93	2.751
F55	17.14	14.958	65.05	3.699
F65	11.69	20.593	48.12	5.196
SF35	78.07	3.326	128.46	1.873
SF45	46.51	5.828	73.39	3.450
SF55	23.56	9.567	56.13	4.150
SF65	15.21	12.632	49.86	4.702

若比較非穩態與穩態期間的氯離子傳輸係數，則圖 4-13 為 91 天材齡之關係圖，由途中可以發現兩者具有良好相關性。因此可以說明以穩態期間於陽極槽量測的氯離子濃度所換算之氯離子傳輸係數也可充分反應氯離子在孔隙結構中的傳輸行為。

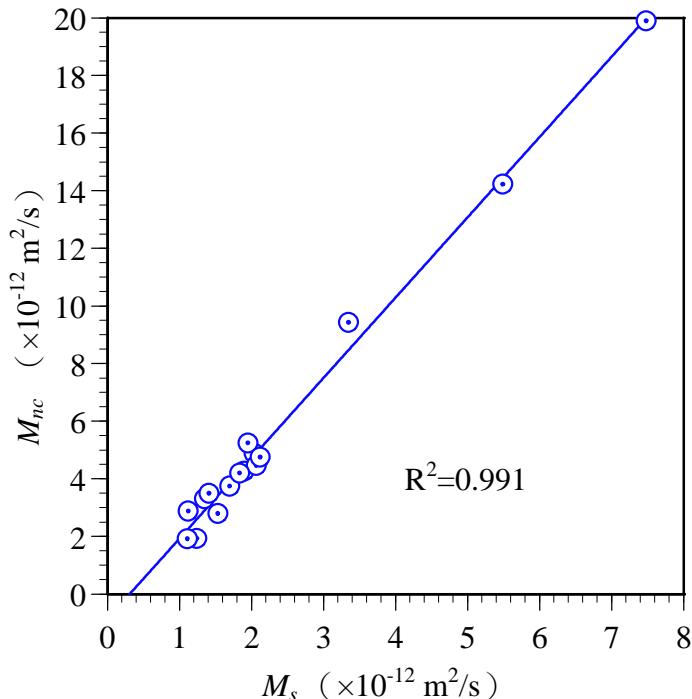


圖 4-13 非穩態氯離子傳輸係數 (M_{nc}) 與穩態氯離子傳輸係數 (M_s) 關係圖

第三節 ACMT 與 Ponding 試驗之關係

Ponding 試驗主要利用氯離子自然擴散作為傳輸機制以評估混凝土抗氯離子穿透特性，因此相關文獻與規範認為此方法比較符合實際狀況。所以當其他方法對於試驗結果有疑慮時，通常需藉由 Ponding 試驗做交互驗證之工作。如 ASTM C1202 之 RCPT 試驗規範，在說明中表示若混凝土添加腐蝕

抑制劑或其他摻料時有可能會造成結果誤判，因此規範備註中亦說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 Ponding 試驗。ACMT 穩態期氯離子傳輸係數與 Ponding 之氯離子擴散係數試驗結果比較，其關係如圖 4-14 所示，圖 4-15 為非穩態氯離子傳輸係數與 Ponding 之擴散係數關係圖。由圖中可以發現兩種擴散係數均與鹽池試驗有線性關係。由此可說明 ACMT 在各種試驗變數或添加任何礦物摻料下，可用於評估混凝土抗氯離子穿透特性。

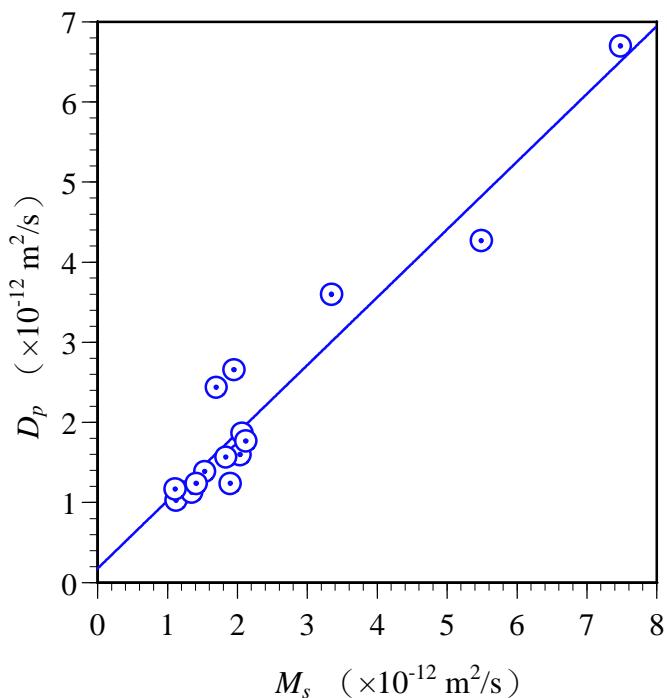


圖 4-14 Ponding 試驗之氯離子擴散係數 (D_p) 與 ACMT 之穩態期氯離子傳輸係數 (M_s) 結果之關係圖

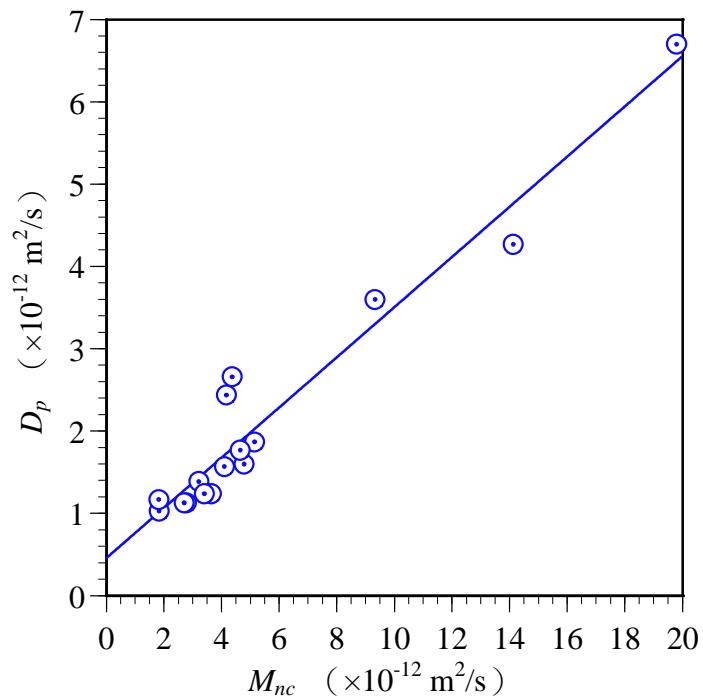


圖 4-15 Ponding 試驗之氯離子擴散係數 (D_p) 與 ACMT 之非穩態期氯離子傳輸係數 (M_{nc}) 結果之關係圖

第五章 ACMT 試驗方法規範建構

由上述各試驗結果分析比較，ACMT 足以用來評估混凝土之耐久性。為到 ACMT 之實用性，本部分擬由 ACMT 試驗過程中所獲至數據之關聯性尋找一快速量測方法，以建構本土化氯離子傳輸性質評估試驗法。

第一節 ACMT 試驗過程相關數據之關係

由圖 4-13 曾說明 ACMT 穩態期與非穩態傳輸係數有良好之線性關係，因此可以充分反應氯離子在孔隙結構中的傳輸行為。由於試驗法的建立應將過程中讓操作人員所產生的人為誤差降至最低，所以因避免極低濃度氯離子的精密量測工作，故本研究在建立本土化氯離子傳輸試驗法時考量的是利用 ACMT 穩態期傳輸係數評估氯離子於混凝土內傳輸行為。

前述圖 4-3 為典型的 ACMT 試驗過程中陽極槽氯離子累積濃度與時間關係圖，由圖中可以發現穩態階段之累積氯離子濃度隨著試驗時間的增加，但到試驗末期，累積氯離子濃度增加的幅度確有減少的趨勢，代表氯離子由陰極槽通過試體進入陽極槽的量開始減少，所以將累積氯離子濃度增加幅度開始減少之階段稱為衰退（Attenuate）階段，表 5-1 將各配比於不同齡期下累積氯離子濃度抵達衰退階段之時間大約估算，其方式是採用當累積氯離子濃度增加幅度開始減少時其所對應的時間。表 5-1 亦將累積氯離子濃度到達穩態階段之起始時間表示於上，表中將抵達衰退階段時間與穩態階段起始時間之間的歷時定義為穩態期維持時間。

表 5-1 各配比 ACMT 初始電流、穩態階段起始時間、抵達衰退階段時間、與穩態期維持時間估算值

配比 編號	28 天材齡				91 天材齡			
	初始電流 (mA)	穩態階段 起始時間 (小時)	抵達衰退 階段時間 (小時)	穩態期維 持時間 (小時)	初始電流 (mA)	穩態期起 始時間 (小時)	抵達衰退 階段時間 (小時)	穩態期維 持時間 (小時)
C35	98	49.7	345.8	296.1	50	78.7	371.0	292.3
C45	130	35.6	205.4	169.8	67	44.2	251.3	207.1
C55	125	23.8	129.9	106.1	79	28.6	169.3	140.7
C65	181	16.7	124.4	87.7	99	22.4	146.0	123.6
S35	48	104.4	497.4	393.0	24	131.6	684.0	552.4
S45	49	90.5	417.6	327.1	22	125.5	537.9	412.4
S55	59	65.9	253.9	188.0	34	99.8	381.2	281.4
S65	66	54.7	205.4	150.7	34	83.7	323.3	239.6
F35	48	78.8	396.3	317.5	15	227.0	957.6	730.6
F45	61	54.7	325.1	270.4	18	145.1	534.0	388.9
F55	79	28.7	179.9	151.2	21	115.2	512.6	397.4
F65	110	21.4	123.5	102.1	23	91.5	317.5	226.0
SF35	44	123.5	468.0	344.5	15	214.0	957.6	743.6
SF45	50	78.8	372.8	294.0	19	132.3	599.3	467.0
SF55	80	40.4	231.4	191.0	34	98.7	381.2	282.5
SF65	92	31.2	161.6	130.4	28	82.6	323.3	240.7

由表中可以發現穩態階段起始時間隨著水灰比的增加而有減少的趨勢，當 28 天材齡與水灰比大於 0.55 以上時，C 組配比氯離子在不到 1 天的時間便可穿透混凝土。但當混凝土添加礦物摻料時，氯離子較難穿透混凝土達到穩態階段。其中以添加爐灰的 SF 組配比之穿透時間最長。在 91 天材齡時氯離子穿透混凝土時間約較 28 天增加 1~2 天。此時 F 組配比與 28 天材齡行為不同，此組配比添加飛灰，由於波索蘭效應的充分發揮導致氯離子最晚穿過混凝土，水灰比 0.35 之配比甚至需耗費約 10 天氯離子才可穿透混凝土達到穩態。就穩態期時間來看，則發現無論 28 天或 91 天材齡，水灰比越高時，所維持時間越低，但均可維持在 3.5 天以上，最高可達 30 天之久。且 91 天材齡之穩態期過程均較 28 天材齡時間長。添加礦物摻料後亦可發現與上述穩態階段起始時間現象相同。

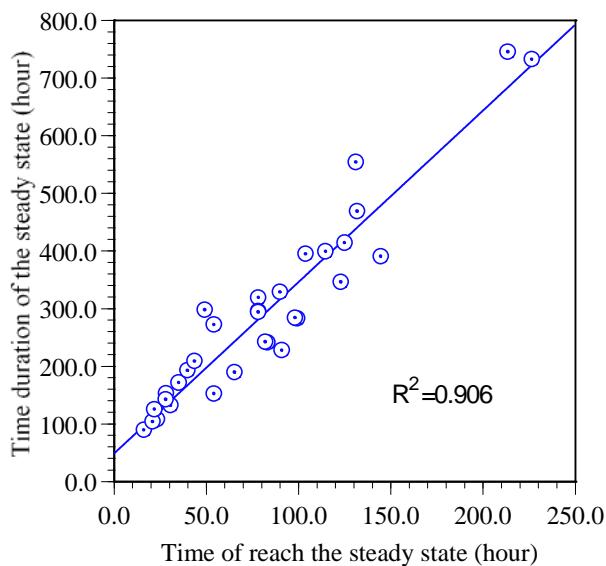


圖 5-1 ACMT 累積氯離子濃度穩態階段維持時間與累積氯離子濃度抵達穩態階段時間之關係圖

圖 5-1 為各配比不同齡期之累積氯離子濃度穩態階段維持時間與累積氯離子濃度抵達穩態階段時間之關係圖，由圖可得到累積氯離子濃度在穩態階段維持時間隨著累積氯離子濃度抵達穩態階段時間增加而增加。

ACMT 試驗過程中另一個可以得到的主要數據便是試驗期間的電流量測值。因此本研究亦於試驗開始時每 2 分鐘量測並記錄系統所產生的電流值。表 5-1 將各配比試驗開始時之初始電流詳列於上。若將 ACMT 初始電流與水灰比相互比較，如圖 5-2 所示。

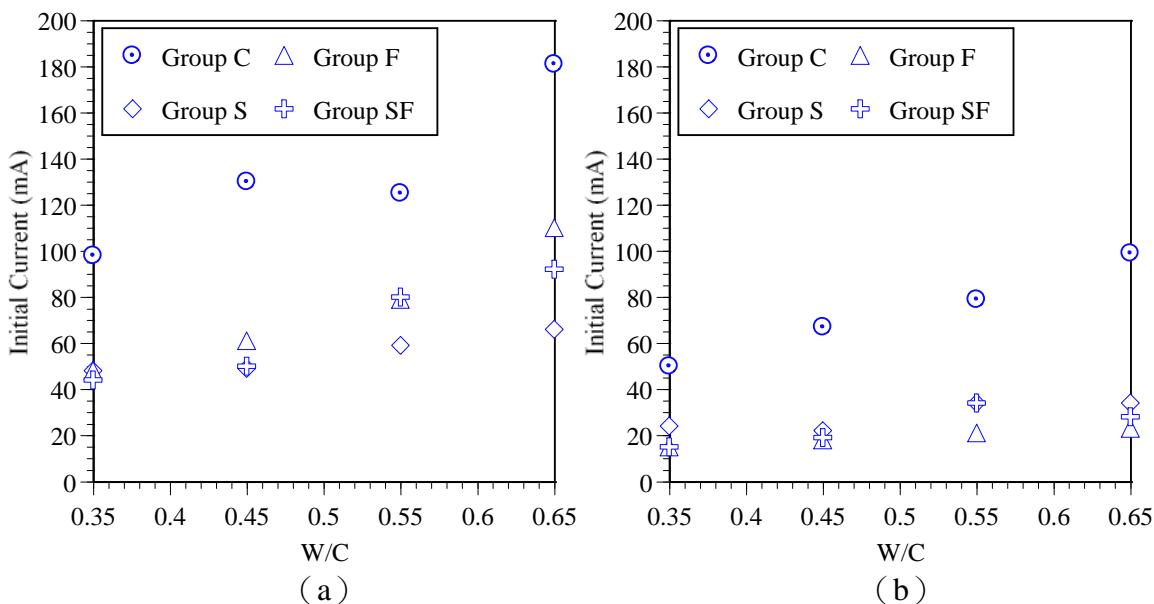


圖 5-2 ACMT 初始電流與水灰比之間的關係圖，
(a) 28 天材齡；(b) 91 天材齡

圖 5-2 (a) 為 28 天材齡之初始電流結果，由圖中可以發現 C 組配比在 98 mA 至 181 mA，高於添加礦物摻料之配比 (48~110 mA)。91 天材齡如圖 5-2 (b) 所示，顯示所有配比均小於 100 mA，而所有添加礦物摻料之配比更低於 40 mA。

第二節 ACMT 試驗過程簡化可行性

ACMT 相較於 Ponding 試驗具有試驗時間縮短的優點，由至少 90 天縮小至 5~15 天以內便可得知成果。且相對於 Ponding 試驗量測混凝土內氯離子含量的複雜技術性，ACMT 量測陽極槽氯離子濃度較為簡易，比較不容易產生人為誤差。若將 ACMT 推廣至本土試驗方法規範時，仍須由現行方式，在不失其準確性之原則下，尋求更便捷之試驗程序。

前述第四章曾說明 ACMT 之穩態期氯離子傳輸係數與 Ponding 試驗氯離子擴散係數之間有良好關係性。若檢視 ACMT 整個試驗過程，由前述 5-1 節可以得知進入穩態階段的時間可以由最短 1 天到最長 10 天的範圍，在實務運用上會造成很難預測何時可進入穩態階段並開始進行陽極槽氯離子濃度的量測。另一方面在於雖然量測陽極槽氯離子濃度所使用的硝酸銀方法成本較低，且相對於 Ponding 試驗量測混凝土內氯離子含量仍屬簡易，但如果需要每天取樣量測氯離子濃度，對實務而言亦是工作量較繁重。因此若開始架構整個 ACMT 試驗並成為本土性氯離子傳輸試驗方法規範時，須設法簡化上述這兩部份工作。

若將表 5-1 所有配比 ACMT 的初始電流進行整理，大致可將各配比初始電流區分成三個部份，分別是 0 ~ 40 mA、40 ~ 70mA、70 ~ 190 mA。當與各配比穩態階段起始時間和抵達衰退階段時間共同考量時，可如圖 5-3、圖 5-4、與圖 5-5 所示。圖 5-3 為初始電流介於 0 ~ 40mA 時，該配比所對應的穩態階段起始時間和抵達衰退階段時間。

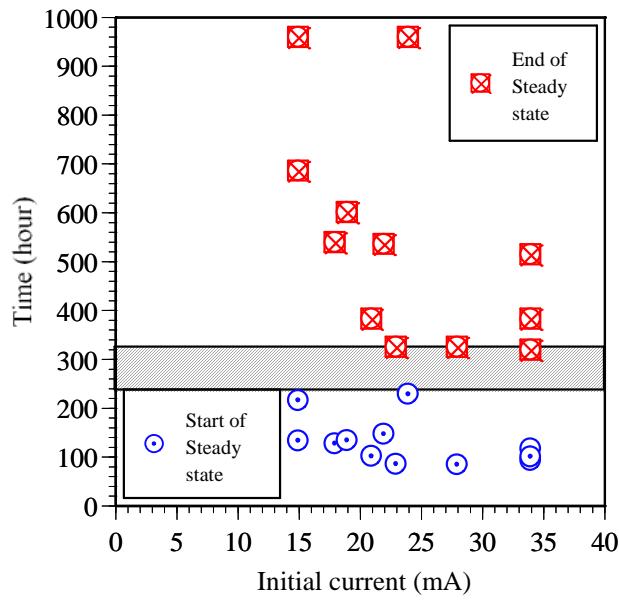


圖 5-3 初始電流與穩態階段起始和抵達衰退階段時間之關係 (0 ~ 40 mA)

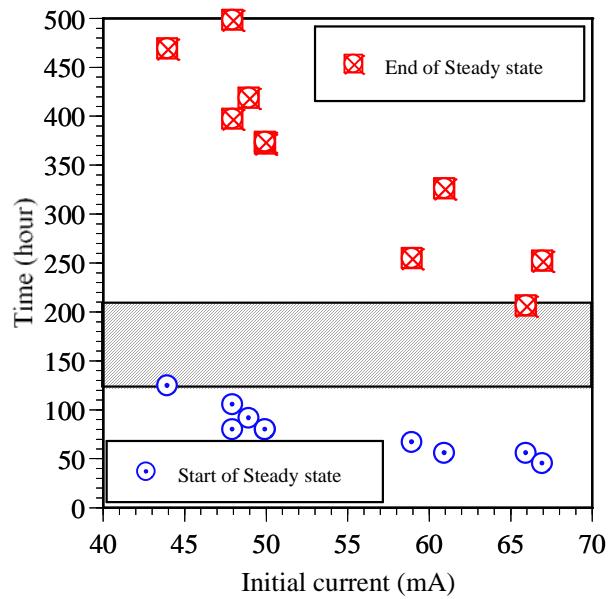


圖 5-4 初始電流與穩態階段起始和抵達衰退階段時間之關係 (40 ~ 70 mA)

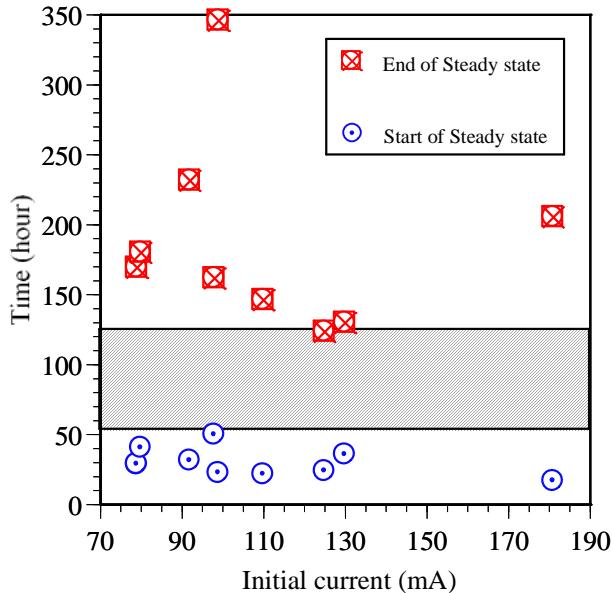


圖 5-5 初始電流與穩態階段起始和抵達衰退階段時間之關係 (70 ~ 190 mA)

由圖中可以發現，在試驗開始 227 小時以上時，所有部分配比已有氯離子可以穿透試體進入穩態階段，而在試驗開始第 317.5 小時內，已有部分配開始進入衰退階段，因此可以說明當此配比初始電流小於 40 mA 時，試驗進行至第 227 小時至 317.5 小時，均可確定是在穩態階段內，可以開始量測陽極槽氯離子濃度，因為此階段之累積氯離子濃度與時間之關係為線性增加的狀況。當混凝土試樣初始電流介於 40 ~ 70mA 時，如圖 5-4 所示。圖 5-5 為初始電流介於 70 ~ 190 mA 時之情形。因此由圖 5-3 至圖 5-5 可將各初始電流區段，所對應的氯離子穿透試體進入穩態階段最慢時間與最快抵達衰退階段時間，整理均詳列於表 5-2。

表 5-2 各初始電流區段配比所對應的進入穩態階段最慢時間與最快抵達衰退階段時間

初始電流區段 (mA)	進入穩態階段 最慢時間 (小時)	最快抵達 衰退階段時間 (小時)	穩態階段 可涵蓋時間 (小時)
0 ~ 40	227.0	317.5	90.5
40 ~ 70	123.5	205.4	81.9
70 ~ 190	49.7	123.5	73.8

由表 5-2 可以發現當某一個配比初始電流小於 40mA 時，試驗時間到達 227 至 317.5 小時之間可以確保一定在穩態的階段內；初始電流 40 ~ 70 mA 之配比於 123.5 至 205.4 小時之實驗期間一定於穩態期；初始電流為 70 ~ 190 mA 則在 49.7 至 123.5 小時。而當初始電流越大，所能維持的穩態階段越短，但至少均大於 72 小時。

因此由上述的現象，可在不失其準確性之原則下，利用初始電流，提供一個簡易確認穩態階段之方式。由於在 ACMT 中電流的量測僅須在開路電路中並聯一個電流表即可顯示相關數據，因此當試驗開始時量測初始電流可大略得知何時為穩態階段。當電流小於 40 mA 時，第 10.5 天可確認氯離子一定通過試體達到穩態期；介於 40 ~ 70 mA 時為 6.5 天；介於 70 ~ 190 mA 時為 2.5 天。當試驗達到上述時間點後，由表 5-2 可以得知在 72 小時內均為穩態期的區間。

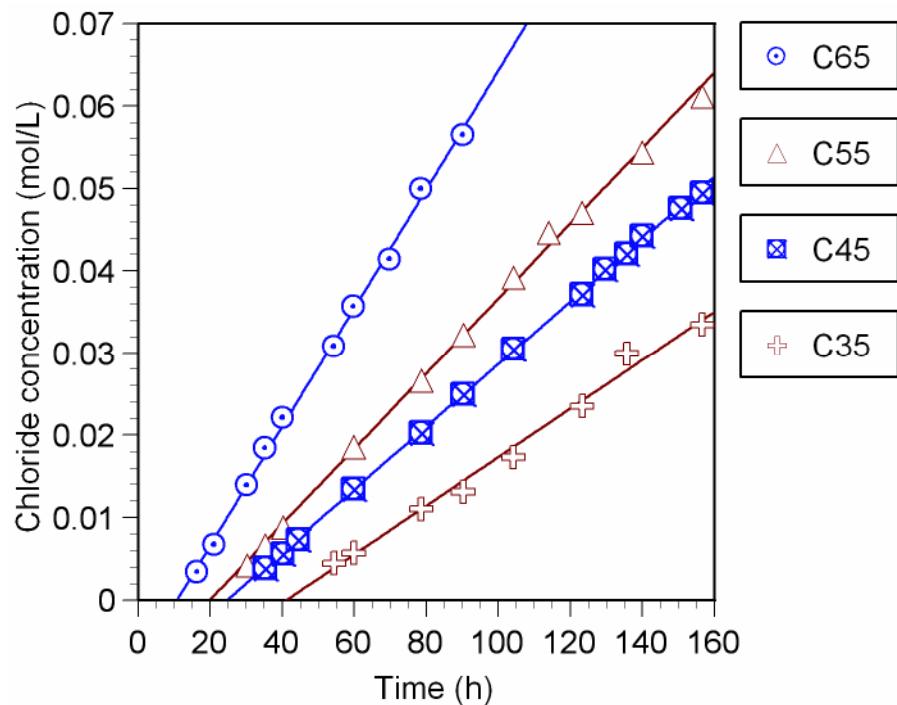


圖 5-6 C 組配比於穩態期間陽極槽氯離子濃度與時間關係圖（28 天齡期）

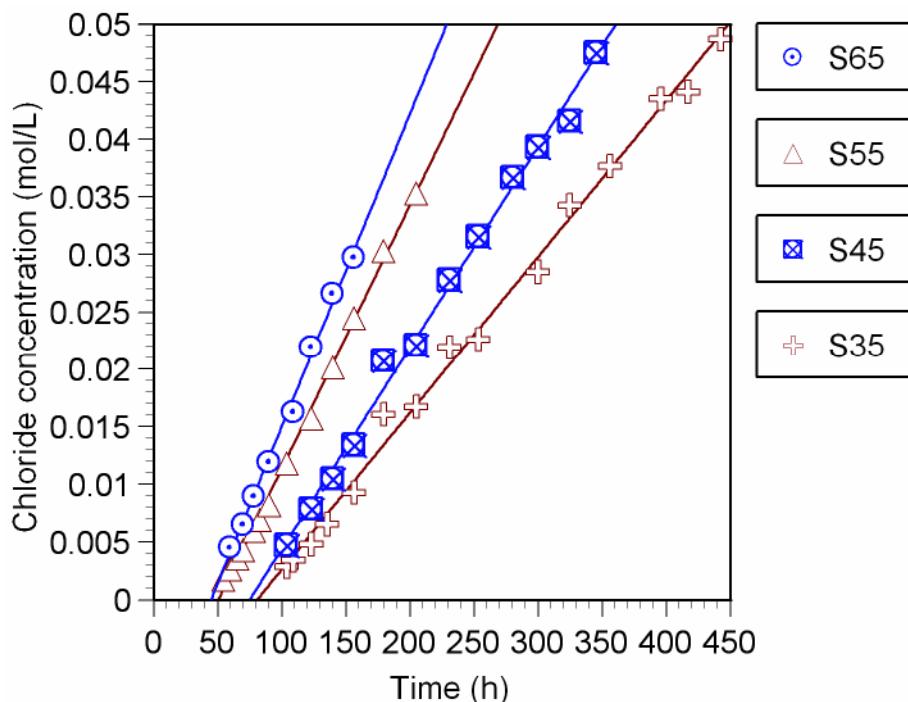


圖 5-7 S 組配比於穩態期間陽極槽氯離子濃度與時間關係圖（28 天齡期）

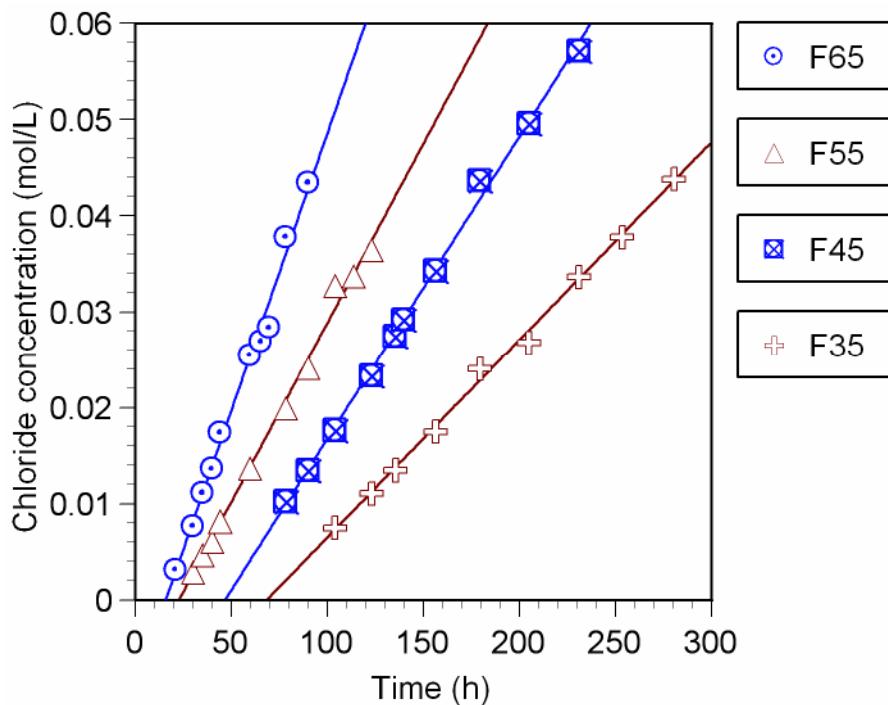


圖 5-8 F 組配比於穩態期間陽極槽氯離子濃度與時間關係圖（28 天齡期）

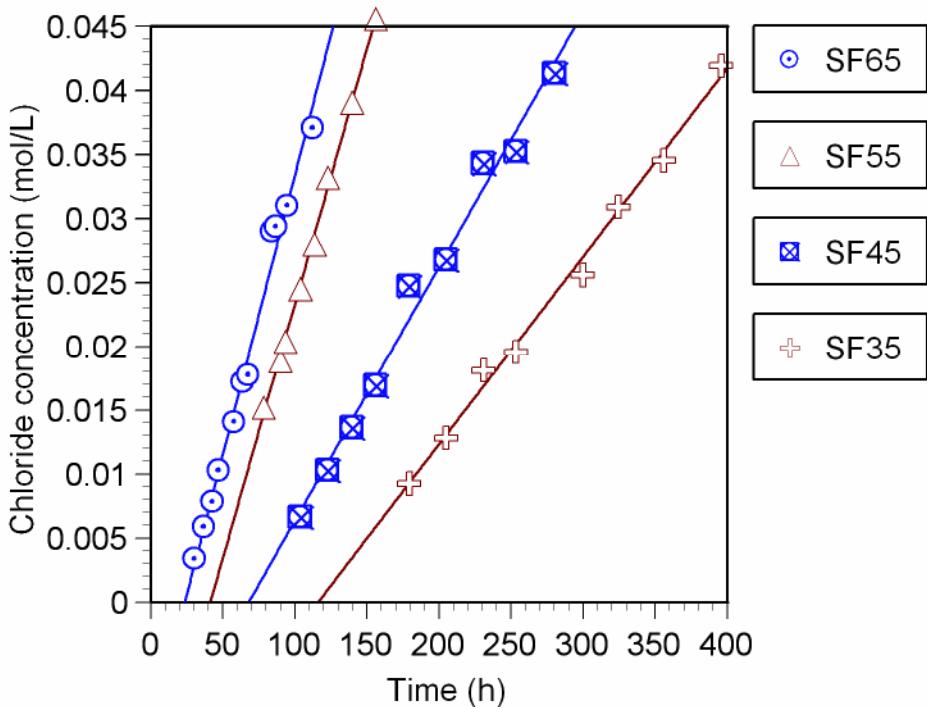


圖 5-9 SF 組配比於穩態期間陽極槽氯離子濃度與時間關係圖（28 天齡期）

圖 5-6 至圖 5-9 為 C、S、F、SF 等四組配比 28 天齡期於穩態期間陽極槽中累積氯離子之歷程圖，圖中極明顯均顯示各配比之混凝土於穩態期間累積氯離子濃度與時間之關係呈現線性增加趨勢，因此僅需每隔 12 小時於陽極槽取樣進行氯離子濃度滴定工作即可。所以大量的氯離子濃度量測工作可減少，再利用 3 次的累積氯離子濃度值進行線性迴歸。相關試驗流程可架構為圖 5-10 所示。

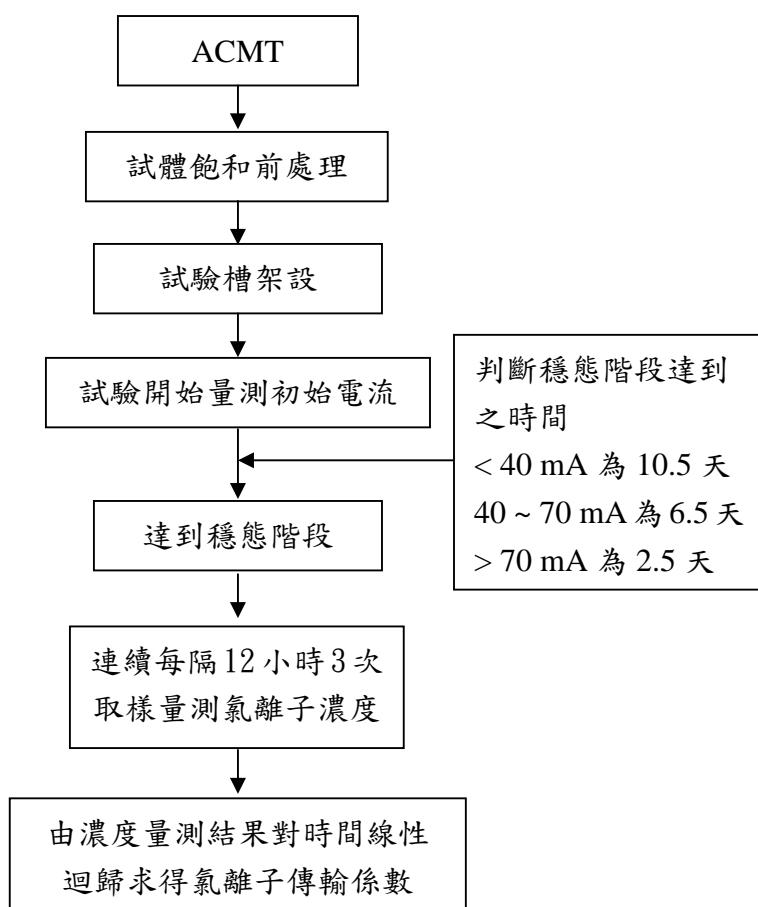


圖 5-10 ACMT 試驗法架構流程

混凝土中氯離子擴散基本試驗法探討

第六章 結論與建議

第一節 結論

本計畫主要目的在於以研究之加速氯離子傳輸試驗（ACMT）建立本土化混凝土氯離子傳輸評估試驗法。試驗主要依循分成四個方向進行。首先是各國氯離子傳輸研究文獻蒐集工作。其次以各種不同配比設計之混凝土進行目前常見的鹽池試驗與 RCPT 法、以及本研究所發展的 ACMT 試驗。而後就試驗所得之結果探討氯離子於混凝土內之傳輸機理。最後則建立所內混凝土氯離子傳輸快速評估試驗規範之草案。在建研所充分協助下，已完成計畫工作內容，並獲致下列研究成果。

1. 在 Ponding 試驗結果發現，若以深度而言，未添加礦物摻料的 C 組水灰比為 0.35 與 0.45 時，氯離子進入混凝土深度約為 2.25cm 以內。水灰比在 0.55 與 0.65 時，約可進入 3.75cm。添加礦物摻料之混凝土，在不同水灰比下氯離子進入混凝土深度約為 1.5cm~2.25cm。由氯離子擴散係數亦可發現當混凝土加入礦物摻料，會有降低之現象。
2. ACMT 法在試驗過程中可以藉由氯離子進入陽極槽的時間與累積濃度計算非穩態與穩態之氯離子傳輸係數。兩種氯離子傳輸係數均與 Ponding 試驗結果有良好相關性。而由兩者之關係可以發現穩態之穩態之擴散係數與氯離子在混凝土內之移動有一定之關係。顯示 ACMT 可用於評估混凝土抗氯離子穿透特性，並有縮短試驗時間與較不會有人為誤差產生的優點。
3. 在 ACMT 試驗結果發現，當混凝土加入礦物摻料，可在長期齡期中降低其穩態期氯離子傳輸係數。而由實驗過程發現最快約 1 天的時間便

可穿透混凝土。最慢則可達 10 天，但大部分之配比均在 3~4 天內可進入穩態階段。而穩態期所維持時間最低則為 3.5 天，最高為 1 個月。平均達 10 天。

4. 由本研究各配比 ACMT 過程中初始電流與穩態階段起始和抵達衰退階段時間之關係中可以發現，當初始電流小於 40mA 時，試驗時間到達 227 至 317.5 小時可確保一定在穩態的階段內，40~70 mA 為 123.5 至 205.4 小時；70~190 mA 在 49.7 至 123.5 小時。
5. 本研究在本土化氯離子傳輸評估試驗法架構上，建議先利用初始電流判斷穩態階段抵達時間，並於時間抵達後連續 3 次每隔 12 小時量測陽極槽氯離子濃度，與時間進行線性回歸後可得到穩態期氯離子傳輸係數。可大幅簡化相關試驗流程。

由上述結論，本研究已完成本土化氯離子傳輸評估試驗法工作，並已草擬所內「混凝土氯離子傳輸快速評估試驗規範」，詳如附件。

第二節 建議

本研究藉由 ASTM C1543 Ponding 和 ACMT 試驗進行與結果比較，已完成本土化氯離子傳輸評估試驗法工作，並草擬所內「混凝土氯離子傳輸快速評估試驗規範」，詳如附件。而在研究試驗法架構上，亦建議可行性與準確的試驗流程方式。後續與本研究有關之建議如下：

1. 立即可行之建議：

建議本試驗方法應與 2 年期以上之自然曝曬試驗進行比較，並推廣至更多相關之檢測單位機構，以建立多實驗室進行本研究之實驗誤差基準。

2. 長期性建議：

建議本試驗方法應推廣至更多混凝土相關業者與結構設計人員以尋求對試驗法的共識與認同，並朝向規劃擬訂中華民國CNS國家標準邁進。

混凝土中氯離子擴散基本試驗法探討

參考文獻

1. W. J. McCarter, M. Emerson, and H. Ezirim, "Properties of concrete in the cover zone: developments in monitoring techniques", Magazine of Concrete Research, Vol. 47, pp.243-251 (1995).
2. P. Simeonov, and S. Ahmad, "Effect of Transition Zone on the Elastic Behavior of Cement-based Composites", Cement and Concrete Research, Vol.25, No.1, pp.165-176 (1995).
3. Y. T. Puyate, and C.J. Lawrence, "Steady state solutions for chloride distribution due to wick action in concrete", Chemical Engineering Science, Vol. 55, pp. 3329-3334 (2000).
4. 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).
5. 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).
6. C. L. Page, N. R. Short, and A. E. Tarras, "Diffusion of Chloride ions in hardened cement paste", Cement and Concrete Research, Vol. 11, pp.395-406 (1981).
7. P. K. Mehta, and P. J. M. Monteiro, "Concrete-structure, properties, and materials", Prentice Hall, pp.17-29 (1993).
8. P. Simeonov, and S. Ahmad, "Effect of Transition Zone on the Elastic Behavior of Cement-based Composites", Cement and Concrete Research, Vol.25, No.1, pp.165-176 (1995).
9. C. C. Yang, S. W. Cho, "Approximate migration coefficient of percolated interfacial transition zone by using the accelerated chloride migration test", Cement and Concrete Research, Vol.35, pp.344–350 (2005).

10. C. Seng, Z. Min-Hong, "Water permeability and chloride penetrability of high-strength lightweight aggregate concrete" , Cement and Concrete Research, Vol.32, pp. 639-645 (2002) .
11. J. N. Enevoldsen, C. M. Hansson, B.B. Hope,"Binding of chloride in mortar containing admixed or penetrated chlorides" Cement and Concrete Research, Vol.24, pp. 1525-1533 (1994) .
12. X. Wu, L. Xu, Q. Yang, S. Huang,"The diffusion equation of chloride ions in cement mortar"Trans Shanghai Building Materials Collection Vol.4, pp.364-372(1991).
13. B. F. Johannesson, "Diffusion of a mixture of cations and anions dissolved in water", Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp.1261-1270 (1999).
14. AASHTO T259-80, "Resistance of Concrete to Chloride Ion Penetration, Standard specification for transportation materials and methods of sampling and testing" (1980).
15. ASTM C1543-02, "Standard Test Method for Determining the Penetration of Chloride Ion into Concrete by Ponding", (2002).
16. 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, (1993).
17. M. D.A. Thomas, and P. B. Bamforth, "Modelling Chloride Diffusion in Concrete Effect of Fly ash and Slag," Cement and Concrete Research, Vol.29, pp.487-495 (1999).
18. NT Build 443, "Concrete, hardened: Accelerated chloride penetration", Nordtest method (1995)
19. 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 (1994).
20. AASHTO T277-96, "Electrical Indication of concrete's ability to resist

- chloride ion penetration”, Standard specification for transportation materials and methods of sampling and testing (1996).
21. ASTM C1202-97, “Electrical Indication of Concrete’s Ability to Resist Chloride Ion Penetration”, American Society for Testing and Materials (1997).
 22. T. H. Wee, A. K. Suryavanshi, and S. S. Tin, “Influence of aggregate fraction in the mix on the reliability of the rapid chloride permeability”, Cement and Concrete Composites, Vol. 21, pp.59-72 (1999).
 23. W. Prince, R. Pérami, and M. Espagne, “Mechanisms involved in the accelerated test of chloride permeability”, Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp.687-694 (1999).
 24. A. A. Ramezanianpour, “Effect of curing on the compressive strength resistance to chloride-ion penetration and porosity of concrete incorporating slag, fly ash or silica fume”, Cement and Concrete Composites, Vol. 17, pp.125-33 (1995).
 25. R. J. Detwiler, O. K. Kjellsen, and O. E. Gjørv, “Resistance to Chloride Intrusion of Concrete Cured at Different Temperatures”, ACI Materials Journal, Vol.88, pp.19-24 (1991).
 26. NT Build 355, “Concrete, mortar and cement based repair materials: Chloride diffusion coefficient from migration cell experiments”, Nordtest method (1997)
 27. R. D. Hooton, “What is need in a permeability test for evalution of concrete quality, Pore Structure and Permeability of Cementitious Materials”, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 137, pp.1459-1475 (1987).
 28. NT Build 492, “Concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments”, Nordtest method (1999)
 29. L. Tang, and L. Nilsson, “Rapid Determination of the Chloride Diffusivity in Concrete by Applying an Electrical Field”, ACI Materials Journal, Vol.89, pp.49-53 (1992).

30. M. Collepardi, A. Marcialis, and R. Turruani, "Kinetics of Penetration of Chloride Ions into the Concrete," *Cemento*, No. 4, pp. 157-164 (1970) .
31. N. Otsuki, , S. Nagataki, and K. Nakashita, "Evaluation of AgNO₃ Solution Spray Method for Measurement of Chloride Penetration into Hardened Cementitious Matrix Materials," *ACI Materials Journal*, Vol. 89, No. 6, pp. 587-592 (1992) .
32. C. Andrade, M. A. Sanjuan, A. Recuero, and O. Rio, "Calculation of Chloride Diffusivity in Concrete from Migration Experiments, in non Steady-state Conditions," *Cement and Concrete Research*, Vol.24, pp.1214-1228, (1994) .
33. O. Valenta, "Kinetics of Water Penetration into Concrete as an Important Factor of its Deterioration and of Reinforcement Corrosion," RILEM International Symposium: Durability of Concrete - 1969, Part 1, Prague, pp. A177-A189, (1969) .
34. CNS 14918, "離子層析法通則", 中國國家標準。
35. ASTM D512-04, "Standard Test Methods for Chloride Ion In Water", American Society for Testing and Materials (2004).
36. CNS 5858, "工業廢水中氯離子檢驗法", 中國國家標準。
37. P. Halamickova, R. J. Detwiler, "Water permeability and chloride ion diffusion in Portland cement mortars: Relationship to sand content and critical pore diameter", *Cement and Concrete Research*, Vol. 25 , pp.790-802 (1995).

附件

以加速氯離子傳輸試驗求氯離子於混凝土 中傳輸係數之標準試驗法

Standard Test Method for the Chloride Migration Coefficient of
Concrete from Accelerated Chloride Migration Test

研究主持人：葉世文（內政部建築研究所副所長）

共同主持人：楊仲家（國立台灣海洋大學材料工程研究所教授）

協同主持人：卓世偉（中華技術學院建築工程系助理教授）

以加速氯離子傳輸試驗求氯離子於混凝土中傳輸係數之標準試驗法

Standard Test Method for the Chloride Migration Coefficient of Concrete from
Accelerated Chloride Migration Test

1. 適用範圍：

- 1.1 本試驗法—加速氯離子傳輸試驗（Accelerated Chloride Migration Test, 以下簡稱 ACMT）係利用外加電場機制加速氯離子於混凝土內部傳輸，並以氯離子傳輸係數評估混凝土耐久性。本試驗法可適用於各類混凝土或水泥質材料。
- 1.2 本標準中所列數值係以國際單位制（SI）為準。

2. 參考文件

- 2.1 中國國家標準（CNS Standards）：

CNS 1230 混凝土試體在試驗室模製及養護法

CNS 5858 工業廢水中氯離子檢驗法

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 14795 混凝土抗氯離子穿透能力測驗法-通過電荷量表示法

CNS 14918 離子層析法通則

- 2.2 美國材料試驗學會標準（ASTM Standards）：

ASTM C42 Standard Test Method for Obtaining and Testing Drilled
Cores and Sawed Beam of Concrete

ASTM C192 Standard Test Method of Marking and Curing Concrete

Test Specimens in the Laboratory

ASTM C670 Standard Practice for Preparing Precision and Bias

Statements for Test Methods for Construction Materials

ASTM C1202 Standard Test Method for Electrical Indication of

Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration

ASTM C1543 Standard Test Method for Determining the Penetration of

Chloride Ion into Concrete by Ponding

2.3 美國公路官員運輸學會 (AASHTO Standards) :

AASHTO T259 Method of Test for Resistance of Concrete to Chloride

Ion Penetration

AASHTO T260 Sampling and Testing for Total Chloride Ion in

Concrete Raw Materials

3. 試驗方法概要：

3.1 本試驗法利用外加電壓於圓柱試體軸向斷面，驅使氯離子穿過試體，進入不含氯離子之陽極試驗槽。經由特定試驗期於陽極試驗槽所量測之氯離子濃度，計算氯離子傳輸係數 (M_{cl})。

4. 應用：

4.1 本試驗法適用於實驗室製作之硬固試體，或結構體鑽心之試體。

4.2 本試驗法所求得之氯離子傳輸係數屬於待測試體抗氯離子穿透能

力之指標，可用來評估待測試體之耐久性。

4.3 本試驗法所求得之氯離子傳輸係數與其他試驗法所求得之氯離子擴散係數不得直接比較，如鹽池試驗 (Ponding test; ASTM C1543, AASHTO T259)。

5. 設備

5.1 真空飽和設備（如圖 1 所示）：

5.1.1 500ml 容量之分流漏斗或其他密封但底部可排水的容器。

5.1.2 1000ml（或更大容量）的燒杯或其他容器—能置入混凝土試體和水，並可放置於真空器（vacuum desiccator）內。（如 6.1.3 所述）

5.1.3 真空器—其內徑為 250mm（或更大）。真空器有兩個管路接頭穿過橡膠塞（rubber stopper）及套筒（sleeve）或橡膠塞。每個接頭處需裝置一管閥（stopcock）。

5.1.4 真空泵浦：具有使真空器內的壓力維持在 133Pa (1mmHg) 或低於 133Pa 之能力^(註 1)。

註 1—由於抽真空必需在水上吸氣，因此泵浦需使用隔水裝置（water trap）保護否則每次使用後均需更換泵浦油。

5.1.5 真空計或壓力計（manometer）—量測壓力範圍介於 0~1330Pa (0~10mmHg) 量測精度為 $\pm 66\text{Pa}$ ($\pm 0.5\text{mmHg}$)。

5.2 塗封器具與材料：

5.2.1 塗封材料—需能快速凝結，不具導電性，並能有效密封圓形混

凝上試體的側面。

5.2.2 天平或秤、紙杯、木製刮刀、與刷子—供拌和與塗刷塗封材料使用。

5.3 試體切割成定尺寸設備（假如樣本係灌製成試體尺寸，並不需要此工具）。

5.3.1 水冷式鑽石鋸片或碳化矽鋸片。

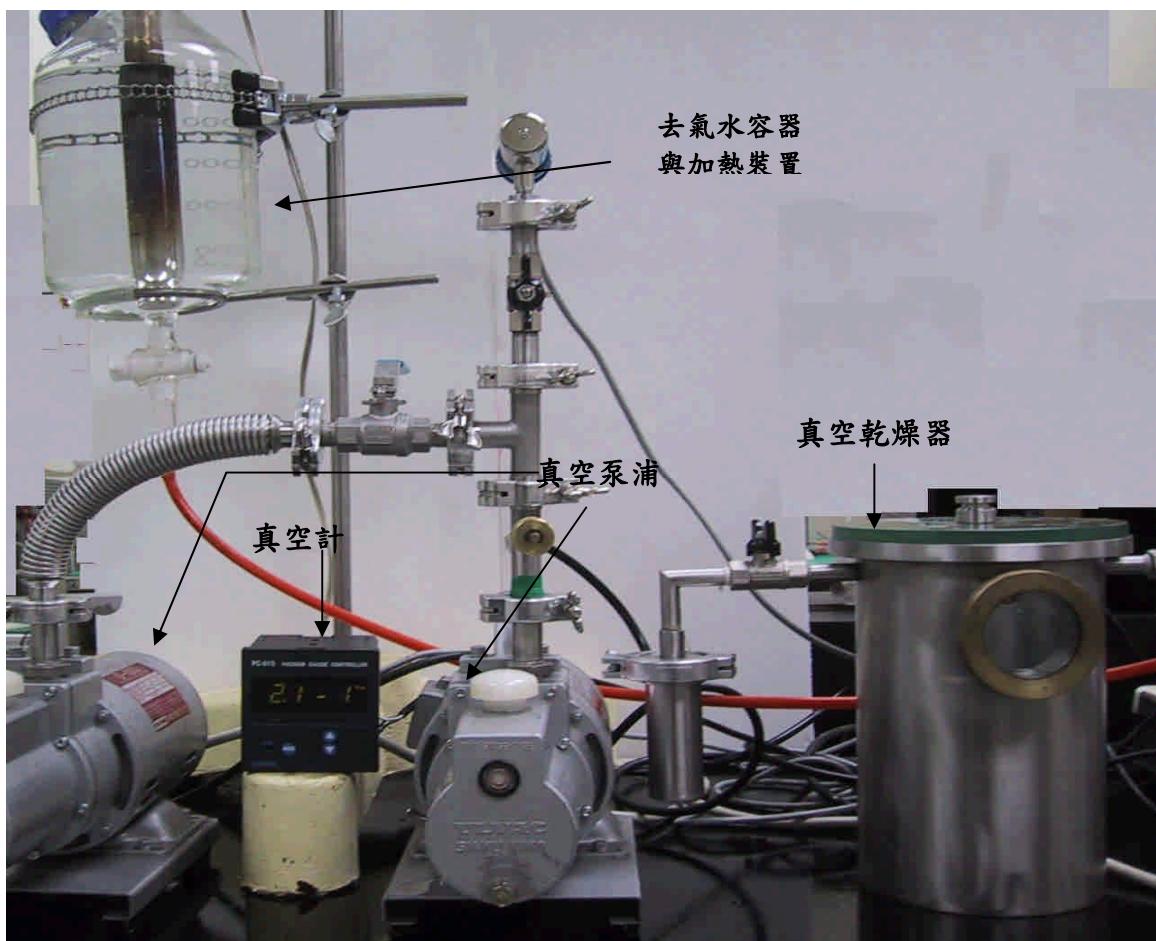


圖 1 試體前處理—真空飽和設備

6. 試劑、材料、與試驗單元

6.1 試體與容器結合之密封材—試驗容器材料為聚甲基丙烯酸甲酯 (poly methyl methacrylate，即俗稱壓克力的有機玻璃 Plexigas)。

密封材在溫度 90°C (200°F) 內，可密接將容器與混凝土以避免水、稀釋氫氧化鈉或氯化鈉溶液由側邊進入。例如 RTV 砂利康 (silicone) 橡膠、矽利康橡膠 (silicone rubber caulking)、其他合成橡膠填縫劑 (other synthetic rubber sealants)、矽利康油脂 (silicon greases)、與橡膠墊圈 (rubber gaskets)。

6.2 氯化鈉溶液—3.0% 質量比 (試藥級)，溶於去離子水中。

6.3 氢氧化鈉溶液—0.3 N (試藥級)，溶於去離子水中。

6.4 施加電壓試驗槽單元 (如圖 2 所示)—主要由兩個對稱的聚甲基丙烯酸甲酯的容器所組成，每一單元含有具導電性的金屬網及外接頭。常用的設計如圖 2 和圖 3 所示。

6.5 銅網電極：直徑 10 公分以上可覆蓋整個試體表面積之 20 號銅網。並需預留導線於試驗槽外連接長度，如圖 2 所示。

6.6 溫度量測裝置 (選用) —具有 0 到 120°C 的讀數範圍。

6.7 施加電壓與資料讀取裝置—在全部電流範圍內能在施加電壓單元內維持直流電壓為 $24 \pm 0.1\text{V}$ 。電壓顯示精度為 $\pm 0.1\text{V}$ ，電流需為 $\pm 1\text{mA}$ 。6.7.1 到 6.7.5 節所列之設備或能符合此需求。

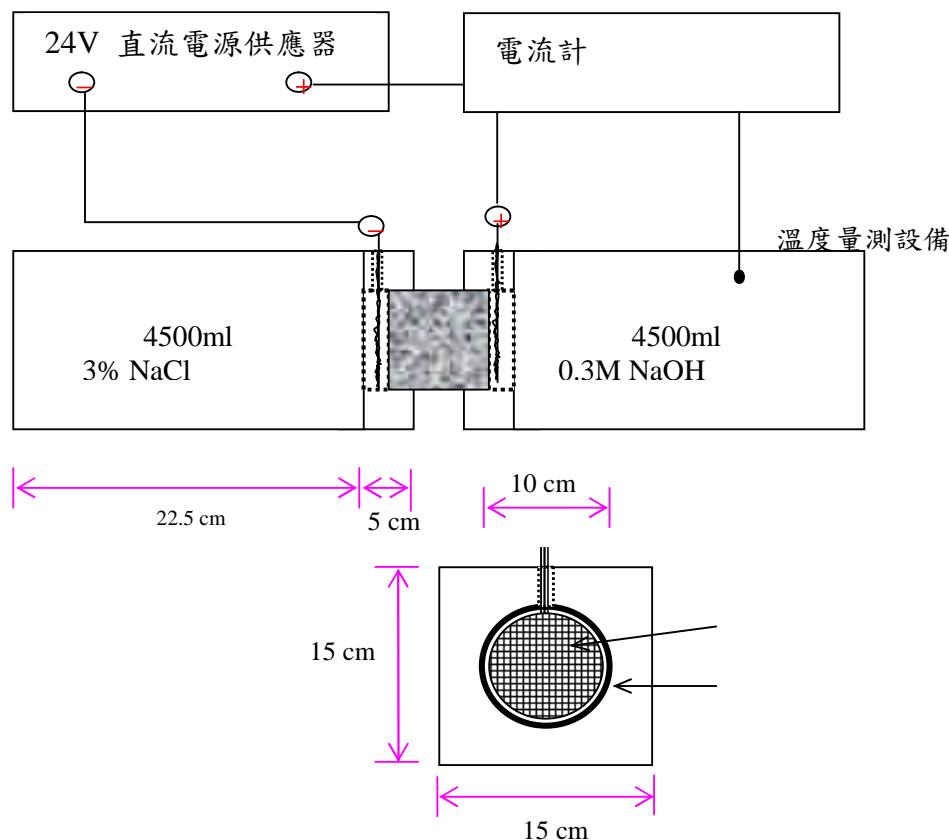
6.7.1 伏特計—具 3 位數字顯示型，最小讀取範圍為 0~99.9V，精度為 $\pm 0.1\%$ 。

6.7.2 電流計—具 $4\frac{1}{2}$ 位數字顯示型，且具備最小讀取範圍為

0~1000 mA，精度為±1%。亦可由 4 1/2 位數字顯示型伏特計加裝 0.01 Ω 允許誤差為±0.1% 的分流精密電阻（shunt resistor）而成。

6.7.3 定電壓電源供應器—0~80V 直流電壓，0~2A 規格，並在設定電流範圍下可維持直流電壓為 24 ± 0.1 V。

6.7.4 電線—至少 2 條 (1.6mm) 600V 絶緣導線。



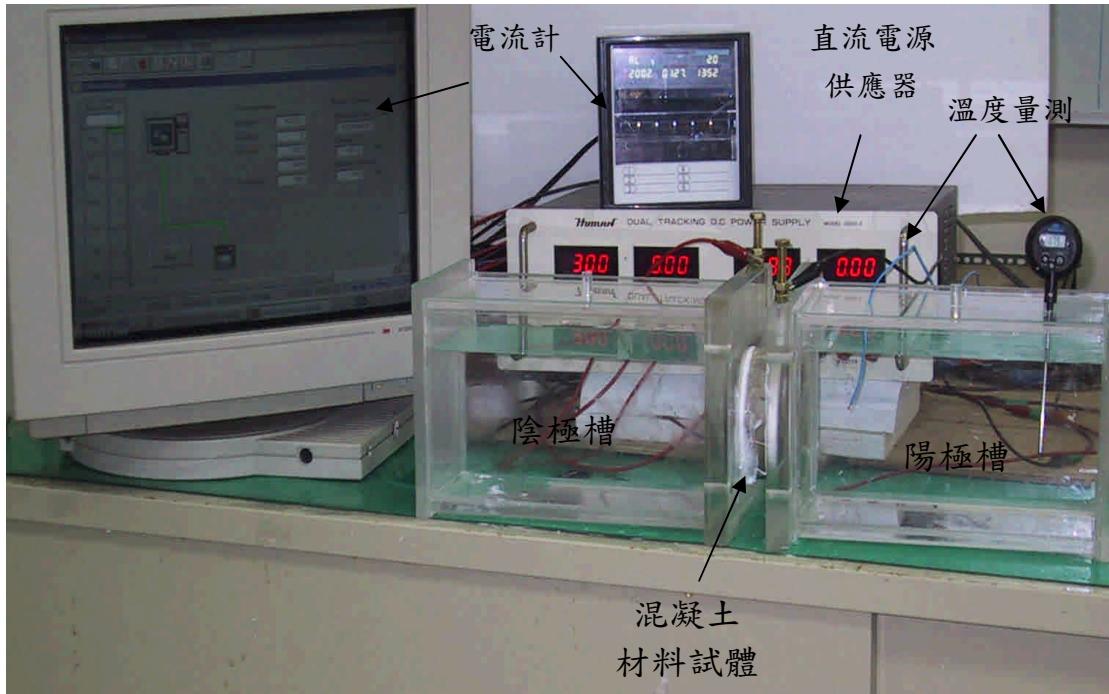


圖 2 ACMT 設備與電路連接圖

7. 試體取得

7.1 依據試驗目的準備與選擇試體。若為評估材料特性，(a) 試體可自大型試體中鑽取，(b) 或灌製成 $100\text{mm} \pm 2\text{mm}$ 直徑之圓柱試體(高度須大於 100mm)。如為評估結構物，試體可從 (a) 結構體鑽心取得，(b) 或在工地現場灌製 $100 \pm 2\text{mm}$ 直徑之圓柱試體（高度須大於 100mm ）並在工地養護。鑽心需利用配置直徑 $100 \pm 2\text{mm}$ 鑽石鑽頭的鑽孔設備。鑽心試體與位置選擇需參照 ASTM C192 之規定。於實驗室內製作圓柱試體需依據 CNS 1230 (ASTM C42) 之規定。用來評估結構物於工地現場製作之圓柱試體，試體需與結

構物本體處理方式相同，例如，相同搗實、養護、和養護溫度。

7.2 運輸鑽心試體或工地現場養護圓柱試體至實驗室時，需使用綁緊密封的塑膠袋。若試體需經長途運輸，應包裝保護避免冷凍及避免轉運或儲藏上的傷害。

7.3 若使用灌製之圓柱試體，以水冷式鑽石鋸片或碳化矽鋸片由試體頂面平行方向切取圓柱試體靠近中央部分一個 $30 \pm 1.5\text{mm}$ 厚試片。此試片即為試驗試體。

7.4 若使用鑽心試體，以水冷式鑽石鋸片或碳化矽鋸片由試體頂面平行方向切除約 20mm 後，再繼續取 $30 \pm 1.5\text{mm}$ 厚試片。此試片即為試驗試體。

8. 試體前處理

8.1 試體表面至少氣乾 1 小時。再準備至少 10g 快速凝結塗封劑，塗刷在試體側邊表面上，塗刷時將試體放置在適當的支撐上，以確保側面可以完全被塗封劑塗封，並參照廠商的指示進行養護。

8.2 塗封層必需養護至觸摸時不會沾黏為止。必要時需填充塗封層中所有露出的孔洞，並增加額外的養護時間。將試體放置在 5.1.2 節所述之燒杯或其他容器中，並將容器放置在真空乾燥器內，或將試體直接放置於乾燥器內，試體的兩面必需完全暴露，其後將乾燥器密封並開啟真空泵浦，使壓力在數分鐘內降低至 133Pa (1mmHg) 以下維持三小時。

8.3 於一大且可封閉容器中，完全煮沸 1 公升以上的蒸餾水。其後將

容器由加熱源移開並蓋緊容器，待水冷卻至室溫。將冷卻至室溫的水裝入 5.1.1 節所述之分離漏斗或其他容器中。再打開進水閥門，此時真空泵浦需持續運轉，以吸引足夠的水進入燒杯或容器中直到滿過試體為止（不允許空氣經由閥門進入乾燥器內）。

8.4 關閉進水閥門並讓真空泵浦再持續運轉 1 小時。

8.5 關閉真空管路閥門後關閉真空泵浦（假如未使用隔水裝置，需更換真空油）。其後可打開真空管路，並允許空氣進入乾燥器中。

8.6 試體浸漬於燒杯的水中 18±2 小時。

9. 試驗步驟

9.1 從水中移出試體並吸乾多餘的水。將試體移至密封罐或其他容器內，並維持相對濕度 95% 以上。

9.2 準備約 20~40g 一般量之高黏滯性塗封劑，將高塗封劑塗封於試體圓周面之兩端與兩個試驗槽邊界。

9.3 放置外橡膠墊圈在兩個試驗槽上，再將試體嵌入並密接兩試驗槽。

9.4 在一試驗槽內注入 4500mL 的 3.0% 氯化鈉 (NaCl) 溶液^(註 2)。另一試驗槽注入 4500mL 的 0.3N 氢氧化鈉 (NaOH) 溶液^(註 2)。

註 2: 4500mL 的 3.0% 氯化鈉 (NaCl) 溶液為 135g 試藥級氯化鈉與 4365 mL 去離子水製作而成。4500mL 的 0.3N 氢氧化鈉 (NaOH) 溶液為 54g 試藥級氫氧化鈉與 4474.65mL 去離子水製作而成。

9.5 安裝銅網電極並將導線與銅網電極相接。電源供應器負極端與注入氯化鈉溶液之試驗槽相接，正極端與注入氫氧化鈉溶液之試驗槽相

接。並依圖 2 連接電源供應器及資料讀取裝置。

9.6 開啟電源供應器，將電壓設定在 $24.0 \pm 0.1V$ ，並讀取最初電流讀數。

試體、電源供應器、與溶液之溫度在試驗開始時，需維持在 20 到 25°C 之間。

9.6 試驗期間，試體周圍的氣溫需維持在 20 到 25°C 之間。

9.7 利用最初電流讀數，依表一判斷試驗試體達到穩態期時間，於陽極槽抽取 5~10 mL 溶液，進行氯離子濃度量測。

9.8 達到穩態期時間後於 12 小時及 24 小時於陽極槽抽取溶液 5~10 mL 溶液，進行氯離子濃度量測。

9.9 氯離子累積濃度量測參考 CNS 5858 工業廢水中氯離子檢驗法以硝酸銀電位滴定法進行，樣品抽取後應於 72 小時內進行氯離子濃度量測完畢。

9.10 量測點取樣後終止試驗並移開試體。

表一、最初電流讀數與達穩態期時間之關係

最初電流讀數 (毫安培；mA)	達穩態期時間 (小時)
小於 40	252
40 至 70	156
大於 70	60

10. 試驗結果計算

10.1 繪製氯離子累積濃度 (mole/L) 與時間 (秒；s) 關係圖，三個氯離子濃度量測點進行線性迴歸計算 (Linear regression)，其複相關係數 (R square, R²) 需在 0.95 以上。

10.2 由線性迴歸線之斜率 K_{cl} (mole/L/s) 依公式 (1) 計算氯離子傳輸係數 (M_{cl})。

$$M_{cl} = \frac{K_{cl} VRT\ell}{Z_{cl} FAC_{cl} \Delta E} = 0.351 \times K_{cl} \quad \text{式 (1)}$$

式中：

M_{cl} = 氯離子傳輸係數 (cm²/s)

K_{cl} = 氯離子傳輸速率 (mole/L/s)

V = 陽極槽體積 (4500 cm³)

R = 氣體常數 (8.31 J/(K×mole))

T = 絶對溫度 (396 °K)

ℓ = 試體厚度 (3 cm)

Z_{cl} = 氯離子電價數之絕對值 (1)

F = 法拉第常數 (96480 J/(V×mole))

A = 試體斷面積 (78.54 cm²)

C_{cl} = 陰極槽的氯離子濃度 (0.52 mole /L)

ΔE = 兩電極間所施加之電壓 (24 Volt)

11. 試驗報告

11.1 若下列資訊為已知，應撰寫於報告內。

11.1.1 註明鑽心試體或圓柱試體代表的個別位置。

11.1.2 圓柱試體或鑽心試體的編號。

11.1.3 圓柱試體或鑽心試體切取試片的位置。

11.1.4 試體資料，其中包括膠結材料種類、水灰比、與其他相關資料。

11.1.5 試體的描述其中包括鋼筋存在位置、塗封厚度與種類、及表面處理厚度與種類等。

11.1.6 試體養護歷程。

11.1.7 試體特別的處理方式，如移除表面處理層。

11.1.8 試驗所施加之外加電壓、試驗槽容積、試驗時溶液維持溫度之平均值。

11.1.9 整個試驗期間的取樣時間點、氯離子累積濃度量測點濃度值、線性迴歸複相關係數 (R^2)、線性迴歸線斜率、氯離子傳輸係數計算值。

12. 關鍵字

混凝土 (Concrete)；氯離子傳輸係數 (Chloride ion migration coefficient)；
加速氯離子傳輸試驗 (Accelerated chloride migration test)