

鋼筋混凝土於中性化及氯離子複合作用下 腐蝕劣化之研究

期末報告

內政部建築研究所委託研究報告

中華民國 102 年 10 月

(本報告內容及建議，純屬研究小組意見，不代表本機關意見)

102301070000G0018

鋼筋混凝土於中性化及氯離子複合作用下腐蝕劣化之研究

受委託者：國立臺灣海洋大學

研究主持人：黃 然

協同主持人：紀茂傑

研究員：鄭 安

研究助理：謝紹恒

內政部建築研究所委託研究期末報告

中華民國 102 年 10 月

(本報告內容及建議，純屬研究小組意見，不代表本機關意見)

目次

目次.....	II
表次.....	VI
圖次.....	VIII
摘要.....	XII
ABSTRACT.....	XIV
第一章 緒論.....	1
第一節 研究緣起與背景.....	1
研究緣起.....	1
研究背景.....	1
第二節 研究目的.....	5
第三節 研究計畫之重要性.....	6
第四節 研究流程.....	7
第五節 研究方法及進度說明.....	9
研究方法.....	9
第二章 文獻回顧.....	11
第一節 前言.....	11
第二節 鋼筋腐蝕機理.....	11
第三節 混凝土中性化機理.....	15
第四節 氯離子對鋼筋混凝土的影響.....	34

第五節 混凝土劣化.....	49
第六節 飛灰.....	52
第七節 高爐石.....	58
第三章 試驗計畫	67
第一節 不同狀態下之孔隙溶液對於鋼筋腐蝕的影響	67
第二節 鋼筋混凝土於中性化及氯離子複合作用下腐蝕劣化之行 為.....	68
第四章 結果與討論	79
第一節 前言	79
第二節 不同浸泡溶液的 pH 值變化.....	79
第三節 不同浸泡溶液對鋼筋腐蝕的影響	80
第四節 不同配比與氯離子含量的混凝土力學性質	94
第五節 水泥砂漿抗壓強度	94
第六節 混凝土抗壓強度.....	99
第七節 中性化及氯離子作用下對於鋼筋混凝土腐蝕的影響 ...	101
第五章 結論與建議	109
第一節 結論.....	109
第二節 建議.....	110
附錄一	113

附件二.....	117
附錄三.....	121
附錄四.....	125
參考書目.....	129

表次

表 2.1 水泥水化產物穩定態下之 pH 值.....	16
表 2.2 不同試驗條件下鋼筋鈍化膜破壞臨界值	42
表 2.3 不同試驗條件下鋼筋鈍化膜破壞臨界值	43
表 2.4 氯離子濃度相關規範.....	48
表 2.5 各國對鋼筋混凝土構造物氯離子含量規定	48
表 2.6 飛灰物理性質之規定.....	53
表 2.7 高爐石之一般氧化物.....	59
表 2.8 CNS 12549 對水淬高爐石粉的化學成分標準規定.....	60
表 2.9 CNS12549 對高爐石物理性質標準規定.....	61
表 3.1 試驗變數.....	67
表 3.2 ASTM G1-03 K 值	68
表 3.3 卜特蘭水泥成分.....	69
表 3.4 粉煤飛灰主要化學成分.....	70
表 3.5 爐石主要化學成分.....	70
表 3.6 粗粒料篩分析結果.....	70
表 3.7 細粒料篩分析結果.....	71
表 3.8 試驗變數.....	72
表 3.9 水泥砂漿試體配比.....	72

表 3.10 混凝土試體配比.....	73
表 4.1 不同溶液狀態下各齡期鋼筋的腐蝕量	81
表 4.2 同溶液狀態下各齡期鋼筋腐蝕速率	82
表 4.3 不同 pH 值 NaCl 溶液及浸泡順序的腐蝕量與腐蝕速率	93
表 4.4 不同混合比例之水泥砂漿抗壓強度	95
表 4.5 不同混合比例下之混凝土抗壓強度	99
表 4.6 不同混合比例對於水泥砂漿中性化深度的影響	102
表 4.7 不同混合比例對於混凝土中性化深度的影響	103
表 4.8 不同混合比例水泥砂漿中性化深度與鋼筋半電池電位	104
表 4.9 不同混合比例混凝土中性化深度與鋼筋半電池電位	106
表 4.10 不同混合比例混凝土的電阻率	106
表 4.11 不同混合比例混凝土加速腐蝕的半電池電位	107

圖次

圖 1.1 研究流程.....	8
圖 1.2 研究進度.....	10
圖 2.1 鋼筋混凝土中鋼筋腐蝕示意圖.....	13
圖 2.2 鐵的簡易 Pourbaux 圖	14
圖 2.3 孔隙內濕度變化圖(乾燥環境下).....	20
圖 2.4 孔隙內濕度變化圖(飽和水環境下).....	21
圖 2.5 孔隙內濕度變化圖(濕潤環境下).....	21
圖 2.6 相對濕度對二氧化碳(CO ₂)擴散係數和中性化速率的影響	22
圖 2.7 影響混凝土中性化因素.....	24
圖 2.8 混凝土中性化過程.....	24
圖 2.9 中性化理論的混凝土中性化過程示意圖	25
圖 2.10 二氧化碳(CO ₂)反應後消耗對二氧化碳(CO ₂)在混凝土 內濃度分佈的影響.....	27
圖 2.11 中性化前沿混凝土 pH 值得分佈情形.....	29
圖 2.12 混凝土中性化前沿的 pH 值分佈與部分中性化概念示 意圖	29
圖 2.13 透過酚酞指示劑測定混凝土中性化深度示意圖	31

圖 2.14 用 X 射線繞射分析測定混凝土中性化深度示意圖 ..	32
圖 2.15 碳酸鈣(CaCO_3)與氫氧化鈣(Ca(OH)_2)含量理論分佈曲 線.....	33
圖 2.16 氯離子引起鋼筋點蝕示意圖.....	37
圖 2.17 氯離子造成腐蝕作用示意圖.....	38
圖 2.18 低碳鋼在飽和氫氧化鈣中含有不同百分比的氯化鈣的 陽極極化曲線.....	39
圖 2.19 混凝土孔隙中氯離子存在的狀態	40
圖 2.20 氯離子在混凝土中的濃度分佈示意圖	40
圖 2.21 pH 值和氯離子濃度對於鋼筋腐蝕的影響.....	41
圖 2.22 混凝土劣化之物理因數.....	50
圖 2.23 混凝土劣化之化學因數.....	51
圖 2.24 火力發電廠蒐集飛灰示意圖.....	52
圖 2.25 水泥及卜作嵐材料在 C-S-A 系統之相位圖	59
圖 3.1 加速中性化試驗儀.....	75
圖 3.2 半電池電位量測儀(Cu/CuSO_4).....	76
圖 3.3 混凝土電阻係數量測示意圖.....	76
圖 3.4 四極式電阻量測儀.....	77
圖 3.5 CORROMAP 鋼筋腐蝕電位量測儀	77

圖 3.6 簡易加速腐蝕裝置示意圖.....	78
圖 3.7 加速腐蝕裝置圖.....	78
圖 4.1 不同溶液狀況對於 pH 值變化情形.....	80
圖 4.2 pH 值對於鋼筋腐蝕量的影響(0%NaCl).....	83
圖 4.3 pH 值對於鋼筋腐蝕量的影響(1%NaCl).....	84
圖 4.4 pH 值對於鋼筋腐蝕量的影響(2.5%NaCl).....	84
圖 4.5 pH 值對於鋼筋腐蝕量的影響(5%NaCl).....	85
圖 4.6 pH 值對於鋼筋腐蝕速率的影響(0%NaCl).....	86
圖 4.7 pH 值對於鋼筋腐蝕速率的影響(1%NaCl).....	87
圖 4.8 pH 值對於鋼筋腐蝕速率的影響(2.5%NaCl).....	87
圖 4.9 pH 值對於鋼筋腐蝕速率的影響(5%NaCl).....	88
圖 4.10 NaCl 含量對於鋼筋腐蝕量的影響(pH 值 13).....	89
圖 4.11 NaCl 含量對於鋼筋腐蝕量的影響(pH 值 11).....	89
圖 4.12 NaCl 含量對於鋼筋腐蝕量的影響(pH 值 9).....	90
圖 4.13 NaCl 含量對於鋼筋腐蝕量的影響(pH 值 7).....	90
圖 4.14 NaCl 含量對於鋼筋腐蝕速率的影響(pH 值 13).....	91
圖 4.15 NaCl 含量對於鋼筋腐蝕速率的影響(pH 值 11).....	91
圖 4.16 NaCl 含量對於鋼筋腐蝕速率的影響(pH 值 9).....	92
圖 4.17 NaCl 含量對於鋼筋腐蝕速率的影響(pH 值 7).....	92

圖 4.18 不同水膠比下氯離子對於水泥砂漿抗壓強度的影響	96
圖 4.19 不同混合比例對於水泥砂漿抗壓強度的影響(水膠比 0.45)	97
圖 4.20 不同混合比例對於水泥砂漿抗壓強度的影響(水膠比 0.65)	98
圖 4.21 高爐石取代量對水泥砂漿抗壓強度的影響(水膠比 0.65)	98
圖 4.22 飛灰取代量對水泥砂漿抗壓強度的影響(水膠比 0.65)	99
圖 4.23 不同混合比例對於混凝土抗壓強度的影響(水膠比 0.45)	100

摘要

關鍵字：鋼筋混凝土、中性化、氯離子侵蝕

由於台灣位處於亞熱帶地區且四面環海，結構物多暴露於高溫、潮濕的環境，容易因鋼筋混凝土腐蝕而導致結構物損壞。其中，二氧化碳和氯離子的侵入是誘導鋼筋混凝土結構腐蝕的關鍵因素。在鋼筋混凝土中，空氣中的二氧化碳或是氯離子會進入混凝土中，導致混凝土內的孔隙溶液 pH 值降低，進而破壞鈍態保護膜而造成鋼筋腐蝕，使混凝土結構承载力降低，失去其耐久性。本研究針對混凝土中性化及氯離子侵蝕對於鋼筋腐蝕速率的影響進行探討，主要試驗內容涵蓋受氯離子侵入鋼筋腐蝕速率的量測、混凝土透過加速中性化鋼筋腐蝕速率量測等試驗。透過對混凝土中性化及氯離子侵蝕對於鋼筋腐蝕機理的探討，可以做為預防鋼筋混凝土腐蝕的參考並減少鋼筋混凝土構造物腐蝕防治經費的支出。

ABSTRACT

Keyword : reinforced concrete, carbon dioxide, the effect of chloride ions

Corrosion of steel in reinforced concrete building is now recognized as the most important durability problem in Taiwan because of its location in subtropical areas and being surrounded by the sea. The major causes of corrosion initiation of reinforcing steel are the ingress of chloride ions and carbon dioxide to the steel surface. Chloride ion causes local destruction of the passive film leading to localized corrosion. On the other hand, carbon dioxide reacts with the hydrated cement matrix and leads to a pH decrease and subsequent loss of steel passivity and to corrosion initiation. As a results, the reinforced concrete building lost its durability and damaged due to reducing its loading capacity. The purpose of this study is to investigate the effect of chloride ions and carbon dioxide on the corrosion of steel in reinforced concrete by measurement of corrosion. Test results can be used as a reference to prevent the corrosion of reinforced concrete and reduce government spending on reinforced concrete structures corrosion prevention.

第一章 緒論

第一節 研究緣起與背景

研究緣起

鋼筋混凝土為國內建築結構物最常使用材料之一。台灣氣候高溫潮濕容易加速鋼筋的腐蝕。雖然混凝土為鋼筋的良好保護層，但當內部鋼筋因為銹蝕使得體積膨脹導致混凝土產生開裂破壞，鋼筋受到外在環境的影響加劇，然而腐蝕的增加又將加速混凝土的開裂，如此循環作用下，鋼筋混凝土構造物將無法達到其設計之服務年限。

鋼筋混凝土的腐蝕主要是受到混凝土的劣化而產生的。依照劣化發生原因可概分為中性化、鹼-矽粒料反應、鹽害、化學(酸鹼)侵蝕、凍融及疲勞六種。然而其中影響最大的是混凝土中性化及受到氯離子的侵蝕，當鋼筋於強鹼環境下(pH12~13)表面會生成鈍態之氧化保護膜使內部鋼筋不會產生腐蝕，而中性化會使混凝土的 pH 值降低而無法維持氧化保護膜，而氯離子侵蝕亦會破壞原有穩定的鈍態保護層使得防護失效。

飛灰和水淬高爐石粉是兩種廣泛被使用的礦物摻料，飛灰是燃煤火力發電廠燃燒後之產物，而水淬高爐石粉是煉鐵的過程中，在高爐裡伴隨煉鐵一同產出的工業副產品，透過提高飛灰或高爐石取代水泥的比例可同時達到節省成本與符合永續發展的概念。故本研究擬探討在不同飛灰與高爐石含量取代水泥時，在中性化與氯離子侵蝕下，對鋼筋腐蝕的影響，並提出其改善方法。

研究背景

混凝土是目前最廣泛運用在營建工程之材料。隨著研發技術的不斷提升，如今已能設計出各種不同特性之混凝土以滿足各類構造物的需求。但是，近年來卻發現許多混凝土結構物，尤其位處在海洋環境、化學工業腐蝕性介質或其他特殊環境(如沖刷、磨損、乾濕、冷熱等)下的結構物，由於設計、施工或維護不當，少則幾年，多則十幾年便出現因鋼筋腐蝕或其他原因而引起的混凝土結構開裂損壞，甚至崩解，影響結構物的安全，減少其使用壽命。

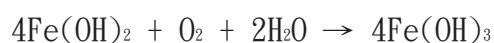
對混凝土造成侵蝕與損傷的環境作用有物理作用和化學作用。物理作用主要包括混凝土中水分運動、溫濕度變化、凍融循環作用、機械磨損、火災等；化學作用則包括各種化學介質對水泥石的侵蝕及鹼粒料反應、鋼筋銹蝕引起的混凝土結構劣化。其中鋼筋腐蝕是混凝土耐久性破壞的最主要原因。一般而言品質良好的混凝土，其孔隙溶液為高鹼性，會生成一層鈍態氧化膜保護鋼筋免於腐蝕；然而，當混凝土受到外界有害因數的侵蝕時，鋼筋表面的鈍態氧化膜會被破壞導致鋼筋腐蝕。鋼筋腐蝕的主要原因包括因 CO_2 擴散進入混凝土導致其降低鹼性以及有害離子侵入(主要為氯離子)或這些因素的複合作用[1, 2]。

1. 鋼筋混凝土的腐蝕機理

混凝土孔隙中的水分通常以飽和的氫氧化鈣的溶液形式存在，其中還含有一些氫氧化鈉，pH 值為 12.2。在此種強鹼的環境下，鋼筋表面形成水化氧化物 ($n\text{Fe}_3\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) 之鈍化膜，可以阻止鋼筋進一步腐蝕。因此，施工品質良好、沒有裂縫的鋼筋混凝土結構，即使處在海洋環境中，鋼筋不會發生腐蝕。但是，當鋼筋表面的鈍化膜受到破壞，成為活化態時鋼筋就容易腐蝕。呈活化態之鋼筋表面發生的腐蝕反應，其電化學機理為當鋼筋表面有水分存在時，陽極發生鐵的氧化反應，陰極發生氧的還原反應，相互以等速度進行，其反應式如下：



腐蝕過程的全反應是陽極反應和陰極反應的組合，在鋼筋表面析出氫氧化鐵，其反應式為



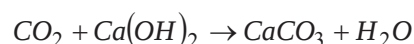
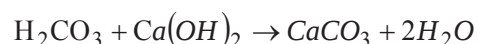
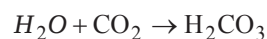
該化合物被溶解氧化後生成氫氧化鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，並進一步生成 $n\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (紅鏽)，一部分氧化不完全的變成 Fe_3O_4 (黑鏽)，在鋼筋表面形成鏽層。紅鏽體積可大到原來體積的 2~6 倍，黑鏽體積可大到原來的兩倍。鐵鏽體積膨脹，對周圍混凝土產生壓力，將使混凝土沿鋼筋方向開裂(通常稱之為“順筋開裂”、“先鏽後裂”)，進而使保護層成片脫落，而裂縫及保護層的剝落又進一步導致鋼筋更劇烈的腐蝕。

2. 影響鋼筋腐蝕的主要因素

混凝土中鋼筋銹蝕的影響因素有：混凝土的緻密度、混凝土保護層厚度、混凝土中性化、環境濕度、氯離子侵入等。在這些因素中，混凝土保護層的中性化和氯離子侵入是造成鋼筋銹蝕的主要原因。

(1) 混凝土的中性化

中性化是介質與混凝土相互作用的一種很廣泛的形式，最典型的例子是空氣中的 CO_2 滲入，與孔隙中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反應，生成 CaCO_3 ，使 pH 值下降。當 pH 值 < 11.5 時，鈍化膜就開始不穩定；當 pH 值降低到 9 左右時，鋼筋表面的鈍化膜遭到破壞，鋼筋開始腐蝕[3-5]。 CO_2 和混凝土反應過程中的反應式如下：



根據上式反應式可知，當混凝土中的氫氧化鈣一旦反應而生成碳酸鈣與水時，將會造成混凝土的 pH 值降低，使鋼筋的鈍態膜分解消失而釋放出鐵離子。當混凝土中的孔隙溶液成為中性時，鋼筋所釋放的離子會與孔隙溶液中的氧結合反應生成 FeO_2 ，然而此反應生成物 FeO_2 的性質為鬆軟多孔，不具有保護的作用，所以鋼筋會繼續反應。因混凝土的中性化作用是由最外層緩慢的向內侵入，所以當中性化作用到達鋼筋表面時，腐蝕作用才開始發生。

理論分析和試驗分析表明，在大氣環境下，混凝土的中性化深度與時間的關係為：

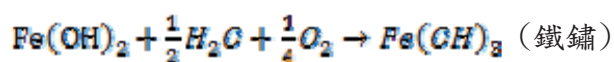
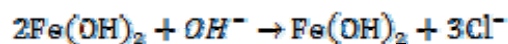
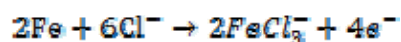
$$D = k\sqrt{t}$$

D：中性化深度， k：中性化係數， t：中性化時間。

當保護層厚度較大時，混凝土中性化速度較慢，如保護層增加一倍時，中性化速度則延緩 4 倍。k 則和二氧化碳滲透速度及混凝土中之氫氧化鈣有關。

(2) 氯化物的侵蝕

當混凝土本身的氯離子含量或外界氯化物的入侵，而導致混凝土達到一臨界值時會造成鋼筋表面的鈍態保護膜分解，進而造成鋼筋腐蝕[6]。氯化物與鋼筋及混凝土孔隙水中水與氧氣的反應式如下[7, 8]：



由上述之反應式可知，氯離子在反應過程中會被在釋放出來，再與鋼筋產生反應而形成鐵鏽，氯離子所扮演的角色為催化劑加速鋼筋的腐蝕。另外由於腐蝕過程中不斷消耗 OH^- ，亦可能降低混凝土孔隙溶液中的 pH 值進而破壞鋼筋的鈍態保護膜而加速腐蝕。 Cl^- 除了造成上述的腐蝕反應之外，其本身亦具有較高的導電性，因此，當混凝土中含有高量的 Cl^- 時，一方面可能降低混凝土之電阻係數，另一方面增強電荷在孔隙溶液中之流動能力，更增加鋼筋腐蝕反應的活性。

氯離子在混凝土中存在的四種狀態如下：(1)遊離狀態(free)：溶解在孔隙溶液中。(2)化學作用鍵結束制(chemically bound)：與水泥中 C_3A 反應生成一凡得瓦鍵。(3)物理性束制(physically bound):被較弱的凡德瓦鍵吸附至混凝土中孔隙表層(4)化學吸附狀態。由上述四種狀態中，一般認為只有遊離狀態下的氯離子會造成鋼筋的腐蝕。具侵蝕能力之氯離子與鈍態保護膜中的 OH^- 之比值達到一臨界值使鋼筋產生腐蝕。根據 1967 年 Haussmann[9, 10]學者所提出的資料，當混凝土中孔隙溶液 pH 值=12.5 且 $(\text{Cl}^-/\text{OH}^-)$ 大於 0.6 時會造成鋼筋腐蝕，而 1986 年 Diamond[11]學者則認為當 pH 值等於 13.3 而 $(\text{Cl}^-/\text{OH}^-)$ 大於 0.3 時會使得鋼筋鈍態保護膜分解而產生腐蝕。

第二節 研究目的

本計畫擬參考相關文獻配比製作試體，並將試體進行加速中性化與氯離子滲透後，進行半電池電位元、腐蝕速率與電阻率量測，以評估中性化與氯離子侵蝕對不同配比混凝土中鋼筋腐蝕的影響，研究預期目的如下：

1. 蒐集與分析國內外與中性化或氯離子對鋼筋混凝土腐蝕影響相關文獻。
2. 確認中性化或氯離子侵蝕亦或是複合作用下，對鋼筋腐蝕影響的程度。
3. 評估添加不同化學摻劑或礦物摻料，對於鋼筋混凝土腐蝕與耐久性的影響。
4. 提出降低中性化及氯離子侵蝕的對策。
5. 培育鋼筋混凝土抗腐蝕技術相關人才。

第三節 研究計畫之重要性

台灣四面環海，鋼筋混凝土結構物易受外在環境的影響產生劣化，然而國家每年編列的工程預算有限。若無法有效防治腐蝕的發生，則需要額外支付相當大的金額用來修復甚至重建，進而壓縮了其他工程的進行。一般而言，RC 結構物經由適當的規劃、設計與施工，並確保混凝土保護層的品質（如厚度，不透水品質等），即使在惡劣的環境下，鋼筋在混凝土中將能有效地被保護而免於腐蝕；然而，在實際的工程應用上，往往因設計不正確或組合材料使用不當，施工品質欠佳或管理不完善等因素的影響，致使混凝土結構物之非預期破壞案例層出不窮。事實上，有許多的實例可以證明使用波特蘭水泥之構造物未達設計年限就損壞的情形；如 Mehta[19]指出某一座樁基礎僅僅建造 12 年就毀壞，相同的情況也發生在杜拜的一座隧道，該隧道在 1975 年完工，到 1986 年只使用了 11 年即需整座隧道進行修護；Gjorv[13]針對挪威 1970 年以後使用波特蘭水泥建造的橋梁進行檢測，結果發現 25%的橋梁都出現腐蝕問題；另有研究者指出美國 600,000 座橋梁中有 40%均受到腐蝕影響，維修成本估計約需 500 億美元[14]。根據統計美國一年花在鋼筋腐蝕所造成的橋梁維護的金額，估計在五千萬至二億美金之間。在英國，英格蘭及威爾斯的高速公路及主要幹道的橋梁，因為鹽害所造成腐蝕損失則高達六億英鎊。國內目前並無完整之調查統計資料，若依照國外數據加以估算則國內每年由於腐蝕所造成的損失約 6200 億／年(N.T.)(根據行政院主計總處所提供之資料，2012 年人口總數為 23320740 人、平均每人國民生產毛額為 618631 元)倘若透過合理的腐蝕防護，大約可節省 $6200 \times 20\% = 1240$ 億／年。國內方面，如臺北捷運帽梁裂縫問題、「海砂屋」糾紛問題及澎湖跨海大橋由於鹽份侵蝕和混凝土開裂的交互作用，造成全面腐蝕破壞等。這些構造物大多未達其設計使用年限即需進行維修或重建，不但造成財物上的損失，更影響社會經濟整體發展並造成人民生活上的不便。

綜合前述，若能針對混凝土耐久性影響因數進行探討，並對結構物耐久性提出合理設計或評估方式，應可避免資源浪費。而影響鋼筋混凝土中腐蝕的主要因素為氯離子的侵蝕及混凝土中性化，故本計畫擬進行加速中性化與氯離子滲透後，進行半電池電位元、腐蝕速率與電阻率量測，經由試驗數據分析，評估鋼筋

的腐蝕機率與速率，以評估中性化與氯離子侵蝕對不同配比混凝土中鋼筋腐蝕的影響，並提出改善方法。

第四節 研究流程

本計畫先定義出明確目的與研究範圍，透過文獻蒐集並彙整後確認配比製作試體，進行半電池電位元、腐蝕速率與電阻率量測等試驗量測後，評估中性化與氯離子侵蝕對不同配比混凝土中鋼筋腐蝕的影響。本計畫之研究流程如圖 1.1。

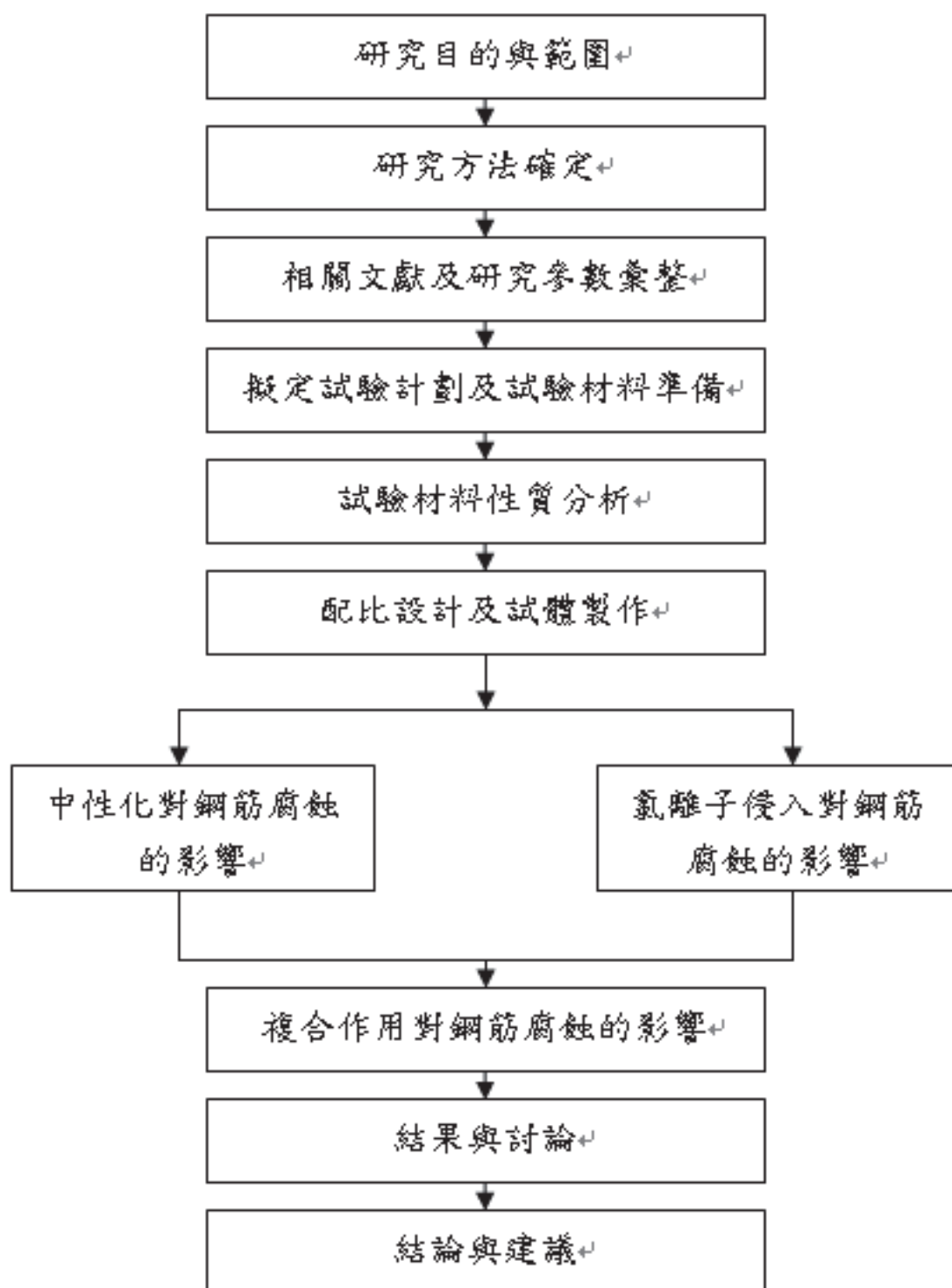


圖 1.1 研究流程

第五節 研究方法及進度說明

研究方法

本計畫主要探討鋼筋混凝土於中性化及氯離子侵入之複合影響下的劣化行為，先個別針對氯離子侵入與混凝土中性化對鋼筋腐蝕速率的影響做探討，然後再將含有氯離子的試體加速中性化或中性化後之試體加速氯離子擴散試驗後，探討其複合作用下的影響。整個研究可分下列三部份：

第一部分：蒐集整理國內外與中性化或氯離子對鋼筋混凝土腐蝕影響之相關文獻，進行整理分析。

第二部分：針對氯離子或中性化對鋼筋腐蝕的影響等問題，透過試驗方式進行分析比較，並提出說明。

第三部分：透過實驗設計之方式使既有氯離子混凝土透過加速中性化試驗後，探討複合作用下對於鋼筋腐蝕的影響。進度說明詳如圖 1.2。

月次	第 1 月	第 2 月	第 3 月	第 4 月	第 5 月	第 6 月	第 7 月	第 8 月	第 9 月	第 10 月	第 11 月	備 註
工作項目												
確立研究目的 與範圍												
文獻蒐集及試 體製作												
混凝土中性化 對鋼筋腐蝕的 影響												
氯離子侵蝕對 鋼筋腐蝕的影 響												
複合作用下對 鋼筋腐蝕的影 響												
評估成果與結 論												
成果報告書												
預 定 進 度 (累 積 數)	7.7 %	15.4 %	23.1 %	38.5 %	53.9 %	61.6 %	69.3 %	77 %	84.7 %	92.4 %	100 %	
說明：1 工作項目請視計畫性質及需要自行訂定，預定研究進度以粗線表示其起訖日期。 2 預定研究進度百分比一欄，係為配合追蹤考核作業所設計。請以每 1 小格粗組線為 1 分，統計求得本計畫之總分，再將各月份工作項目之累積得分(與之前各月加總)除以總分，即為各月份之預定進度。 3 科技計畫請註明查核點，作為每 1 季所預定完成工作項目之查核依據。												

圖 1.2 研究進度

第二章 文獻回顧

第一節 前言

現今鋼筋混凝土被廣泛運用在各種不同的地方，不僅是樓房建築、道路、各式水利設施，也可以應用在海洋開發、地熱工程等特殊工程，已經可以說是目前世界上使用最多的建築材料。但隨著時間的推移，鋼筋混凝土結構在使用多年以後，不可避免地有了老舊劣化的問題；而且隨著工程的進步，很多工程的建築會建造在嚴酷的環境中，但是在這嚴酷的環境中，結構物的耐久性跟使用年限往往達不到本身預定地服役年限就被淘汰，特別是在沿海及近海地區的混凝土結構，由於海洋環境對於鋼筋銹蝕影響很大，導致鋼筋銹蝕使結構物損壞的時間提前，早期損壞的混凝土必須花費比原定設計更多的金錢來進行修補。

氯離子的入侵以及混凝土的中性化是導致鋼筋發生銹蝕的主因，而鋼筋的銹蝕會造成混凝土結構的破壞，使鋼筋混凝土的承载力下降及延性的降低，影響整個結構的安全性和耐久性。

鋼筋混凝土的耐久性研究可以說是社會經濟持續發展的需求，延長結構的使用年限可以節約材料、降低經濟損失、減少維修混凝土的鉅額費用，避免結構因過早損壞而拆除也可以減少建築垃圾的產生，減輕工程所導致的環境問題及能源的消耗，達到環境保護及節約能源的目的。

第二節 鋼筋腐蝕機理

壹、鋼筋腐蝕條件

鋼筋是一種由鐵礦加熱冶煉而成的產物，依據熱力學的概念，自然界中物質會趨向在能量最低的狀態，以最穩定的方式存在於自然界中。故在自然界中，吸收了大量熱能生產的鋼筋，只要環境的條件充足的情況下，便會使得鋼筋產生氧化反應(放熱)，也就是我們所謂的腐蝕。

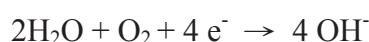
腐蝕是指金屬遭受所處環境化學性或電化學性的侵蝕攻擊，亦即只有金屬受化學性原因造成損害時才能稱為腐蝕，因為金屬腐蝕具有氧化及還原反應，其間亦涉及電子的轉移，所以金屬腐蝕亦可說是一種電化學的反應。此反應須具備五項要因：陽極(Anode)、陰極(Cathode)、電導通路(External Conducting Path)、電流(Current)、電解液(Electrolyte)，如圖 2.1 所示。若缺一要因，則無法產生腐蝕現象[15]。

(1) 陽極(anode)

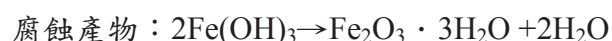
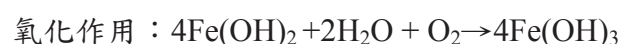
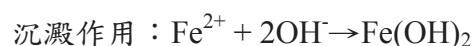
陽極是發生氧化反應(Oxidation)的地方，此反應使金屬解離而釋放出電子。

(2) 陰極(Cathode)

陰極是產生還原反應(Reduction)的位置。在鹼性溶液中，這種反應將使水與空氣中的氧氣(O₂)吸收遊離電子，而形成氫氧根離子(OH⁻)。



氫氧根離子(OH⁻)生成後，又與金屬離子結合形成氫氧化亞鐵沉澱(Fe(OH)₃)，也就是俗稱的鐵鏽。



由上述三式中的生成物之體積會比原先的 Fe 來的更大，在混凝土中會造成鋼筋膨脹導致混凝土開裂。

(3) 電導通路(External Conducting Path)

由於氧化還原作用皆需要電子的轉移，因此需要有良好的導電通路，腐蝕作用才得以順利進行。反之，如導電效果不佳，腐蝕反應的速率就會因此下降。

(4) 電流(Current)

腐蝕的產生需要有足夠的電子數才可使離子化反應順利進行。換言之要有足夠的電動勢才可以使電子流動，因而腐蝕的速率會加快，如果加上反向電流，則原來的被腐蝕物，就會變成被保護，此為防蝕技術的一種。

(5) 電解液(Electrolyte)

在水中、土壤中或大氣中發生的腐蝕現象，必須在有濕氣或是有水分的环境下，氧化還原反應才會發生。在鋼筋混凝土中，混凝土中的孔隙水溶液即是電化學中的電解液，在潮濕的狀態下，離子移動速率遠比金屬氧化擴散作用更快，因此造成的金屬腐蝕速率也較快，倘若沒有水氣的供應，離子移動的速度將會受到影響，金屬腐蝕速率就會受到影響而停止。

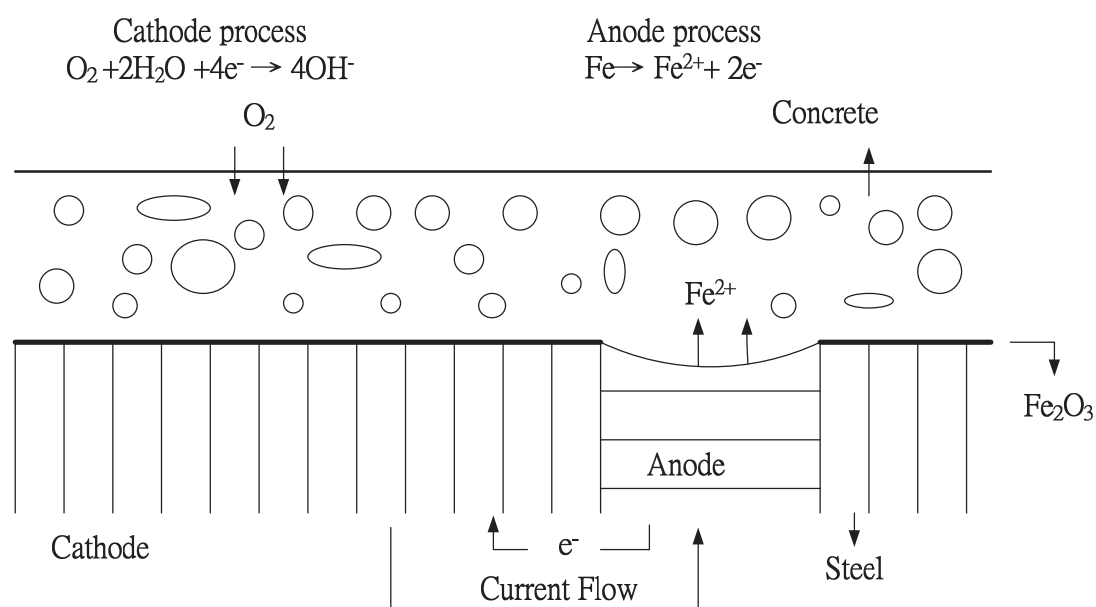


圖 2.1 鋼筋混凝土中鋼筋腐蝕示意圖[15]

貳、鋼筋腐蝕機理

鐵在環境中的狀態改變可以用圖 2.2 之 E-pH 圖[16]來表示。圖中顯示鐵在高鹼性的環境中(約在 pH 值=12~13.5)，鐵的表面會形成一氧化膜(鈍態膜)，鐵的腐蝕反應會降至最低甚至停止。在酸性的環境中，在一定的電位以上會產生腐蝕，

此時的鐵會將鐵離子(Fe^{2+} 、 Fe^{3+})釋放而產生腐蝕反應。在一定的電位以下，鐵將不會產生腐蝕，也就是圖中的免疫區。

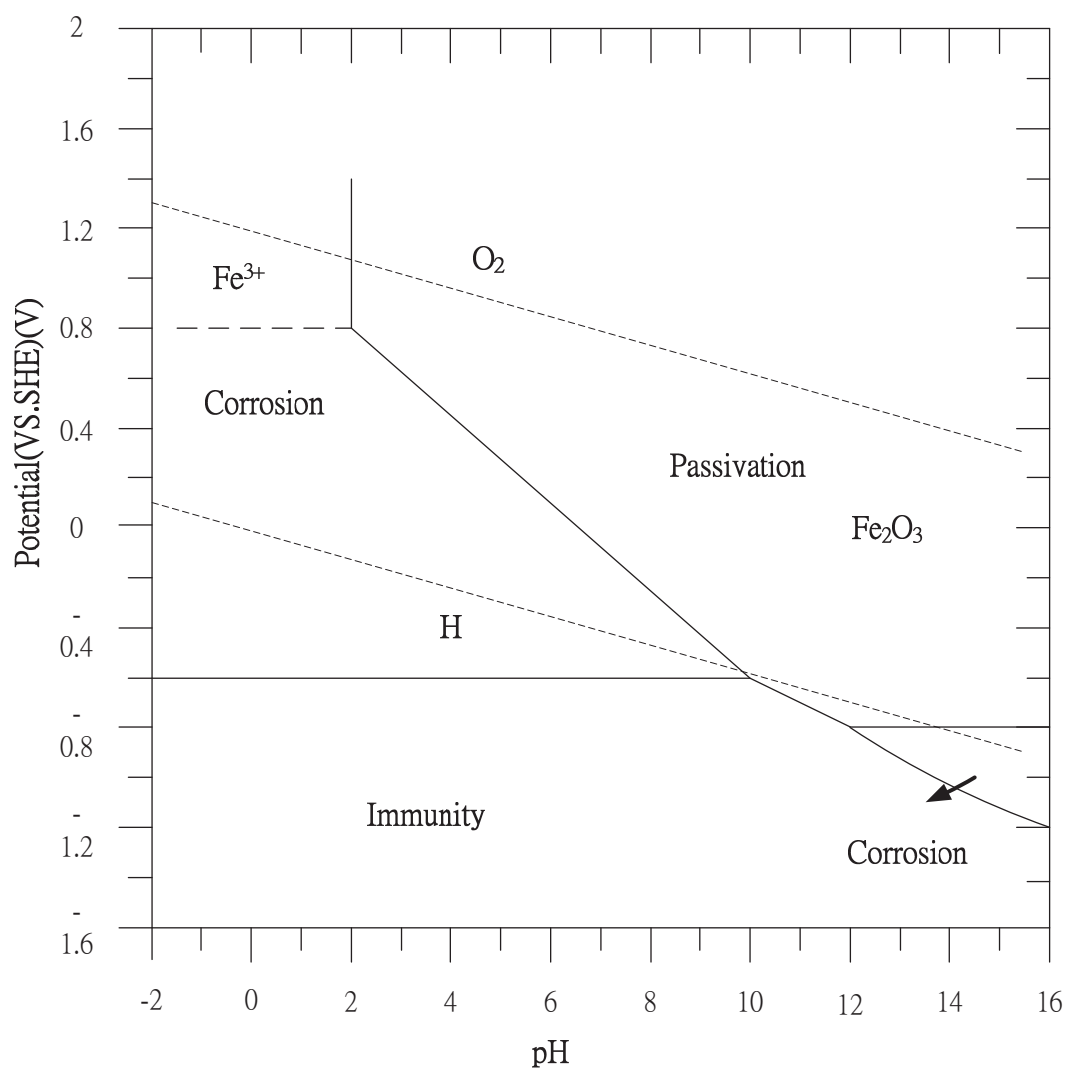
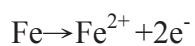


圖 2.2 鐵的簡易 Pourbaux 圖[16]

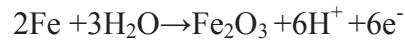
鋼筋在各種不同電位及 pH 值下的穩定生成物：

(1) Corrosion region(腐蝕區)：



(2) Passive region(鈍態區)：





→在金屬表面生成氧化膜形成鈍態

(3)Immunity region(免疫區)：Fe (stable)

金屬無法形成陽極反應

→如犧牲陽極

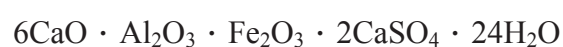
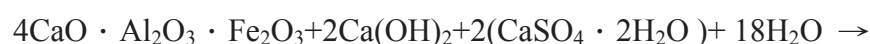
第三節 混凝土中性化機理

當水泥水化作用時產生大量的氫氧根離子，使混凝土孔隙溶液呈現高鹼性，一般而言新拌混凝土的 PH 值約在 13 左右，在如此高鹼性環境下鋼筋表層會生成一層約 1 μm 緻密且具高黏附性的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 鈍態保護膜。然而當混凝土構造物放置於空氣、土壤及地下水等環境中酸性氣體或液體及大氣中二氧化碳(CO_2)侵入混凝土中與水泥鹼性物質產生反應，使混凝土鹼性降低的過程稱為混凝土的中性化。其中中性化則是指大氣環境中二氧化碳(CO_2)侵入混凝土中的過程。由於無法讓混凝土不與大氣接觸且大氣中又含有二氧化碳(CO_2)故中性化是無法避免的。

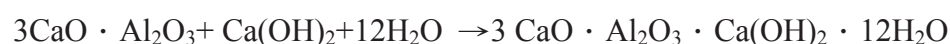
壹、混凝土可中性化物質

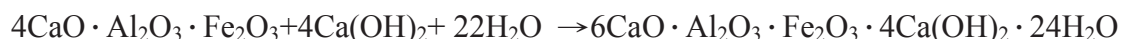
混凝土中性化主要是大氣中的二氧化碳(CO_2)與混凝土水泥水化的生成物發生化學反應，水泥水化的主要反應式如下。

在石膏足夠時，所進行的水化反應：



石膏被消耗盡後， C_3A 與 C_4AF 則依下兩反應式進行水化反應





其中水泥水化生成的水化產物氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)和 CSH 膠體($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)為可中性化物質。因此不同礦物組成的水泥其可中性化物質含量亦不相同。

貳、中性化原理

混凝土中性化是指空氣中二氧化碳(CO_2)氣體不斷透過混凝土中未完全充滿水的毛細孔擴散至混凝土內部且與孔隙溶液中的 OH^- 氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)進行中和反應，生成碳酸鹽類或其他物質，使混凝土孔隙溶液的 pH 值降低的過程。根據研主要水泥水化生成物穩定態的 pH 值如表 2.1 所示[17]。

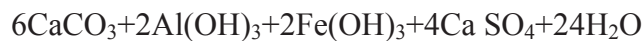
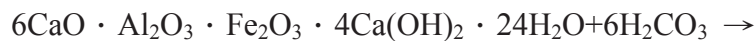
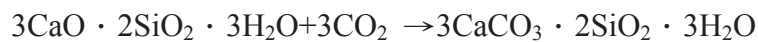
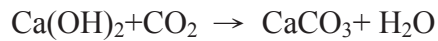
表 2.1 水泥水化產物穩定態下之 pH 值[17]

水泥水化生成物	PH 值
CSH($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	10.4
CAH($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	11.43
CASH($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	10.17
氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	12.23

普通波特蘭水泥水化產生的氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)約佔水泥量的 1/4，由上表可知氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)亦是控制混凝土中孔隙水溶液 pH 值的主要成分，一般而言孔隙水溶液的 pH 值約介於 12~13[18]。混凝土內部為一高鹼性的環境，所謂的中性化即是指混凝土中的孔隙水溶液 pH 值的降低。造成這種現象的原因很多，最常見的就是由於外界環境的侵蝕性氣體侵入混凝土中的孔隙與水泥砂漿產生反應。侵蝕性的氣體包括二氧化碳(CO_2)、二氧化硫(SO_2)、硫化氫(H_2S)、氟化氫(HF)等皆會與混凝土發生化學反應產生各類可溶性或不可溶性鹽類。尤其是二氧化碳，在大氣中二氧化碳(CO_2)是除了氧(O_2)、氮(N_2)以外含量最高的氣體，所佔的體積百分比約為 0.03%。在大城市或是工業區，二氧化碳(CO_2)的濃度可以達

到 0.3%，甚至是 1%^[19]。因此二氧化碳(CO₂)的侵入，是造成混凝土中性化的主因。

二氧化碳(CO₂)由表面透過毛細孔擴散至混凝土內部過程中，當孔隙溶液的 pH 值下降時，各物質開始分解。混凝土長時間曝露於空氣中在有水存在的條件下水泥水化物分解反應式如下：



水中水化產物都能與二氧化碳(CO₂)反應。因此生成物中只要有鈣離子(Ca²⁺)存在總會生成碳酸鈣(CaCO₃)。從熱力學角度來說，自由焓越小，化學反應進行越容易，且當自由焓為正值時，化學反應逆向而行。常溫下，上述中性化反應式中，水泥水化物中氫氧化鈣(Ca(OH)₂)和 CSH 膠體(3CaO · 2SiO₂ · 3H₂O)的含量相對較低，因此混凝土中性化反應可簡化為氫氧化鈣(Ca(OH)₂)和 CSH 膠體(3CaO · 2SiO₂ · 3H₂O)與二氧化碳(CO₂)的反應。文獻^[20]指出混凝土中未水化的水泥礦物矽酸二鈣(C₂S)及矽酸三鈣(C₃S)等亦會參與中性化反應，但中性化反應為一長期且緩慢的過程，相對於混凝土水化過程所需要的時間短，此外中性化是氣態二氧化碳(CO₂)溶解後透過毛細孔擴散至混凝土內部且與孔隙溶液中與混凝土鹼性物質產生反應生成碳酸鈣(CaCO₃)，而矽酸二鈣(C₂S)及矽酸三鈣(C₃S)為固體，需經過溶解至孔隙溶液中才能夠與二氧化碳(CO₂)產生中性化反應。因此混凝土中主要可中性化物質氫氧化鈣(Ca(OH)₂)和 CSH 膠體(3CaO · 2SiO₂ · 3H₂O)的含量與水泥用量有關，而與水膠比(W/B)無關。

參、影響混凝土中性化因素

影響混凝土中性化速率的因素，略可分為混凝土材料影響因素、使用環境影響因素及混凝土施工因素三方面。

1. 混凝土材料影響因素

混凝土材料主要影響為混凝土的氣體滲透性及混凝土中可中性化物質的多少，進而影響中性化過程的速率。主要因素包括混凝土水膠比 (W/B)、水泥及礦物摻料的種類與用量等。

(1) 混凝土氣體滲透性

混凝土的氣體滲透性係指氣體、液體或是離子受到壓力作用、化學勢或電場作用時滲透、擴散或遷移的難易程度。其中包括混凝土透水性、透氣性與透離子性，其中主要影響混凝土中性化速率者為混凝土的透氣性。影響混凝土透氣性的主要因素為混凝土的緻密性與孔隙結構分佈，緻密性較差時連通孔隙比例越高，混凝土的透氣性越大使混凝土中性化速率較快。

混凝土的水膠比及強度是主要用來表示混凝土性質的兩項指標，而水膠比影響混凝土的緻密性，進而影響混凝土的強度，一般來說水膠比越低，緻密性越高混凝土強度較佳。然而混凝土抗中性化能力取決於混凝土氣體滲透性與混凝土中可中性化物質含量兩個因素，而影響氣體滲透性原因又包括混凝土的緻密性與孔隙結構分佈，混凝土的水膠比和強度僅與混凝土的緻密性有關，因此單就此兩項因素判斷混凝土抗中性化性能亦或是計算混凝土中性化速率是不準確的。

添加化學摻劑對於混凝土滲透性的影響不盡相同，在相同水膠比下，減水劑對混凝土的緻密性沒有影響，但可改善混凝土的孔隙結構分佈，進而提高混凝土的抗中性化能力；輸氣劑會使混凝土孔隙結構改變增加連通孔隙比率，使混凝土抗中性化能力降低。

添加礦物摻料可以改善混凝土孔隙分佈情形，將混凝土中的毛細孔隙轉化為膠凝孔，增加混凝土的緻密性，但礦物摻料的二次水化作用會消耗水泥水化生成鹼性物，造成 pH 值下降使混凝土抗中性化能力降低。添加細度較細礦物摻料(例如：矽灰)能有效填充水泥顆粒間的孔隙，顯著增加混凝土的緻密性大幅改善混凝土的抗中性化能力。

(2) 可中性化物質

混凝土中可中性化物質的含量越高，混凝土抗中性化能力就越強。混凝土中可中性化物質是由水泥水化作用所產生的，因此與水泥的種類用量以及添加摻料的種類或數量有很大的關係。一般來說在相同水膠比條件下，水泥用量越小意味著礦物摻料用量越大所拌製的混凝土，其抗中性化性能較低。

混凝土的可中性化物質含量與混凝土孔隙溶液的鹼度不同，可中性化物質含量係指當混凝土發生中性化時可供發生反應的物質含量。混凝土孔隙溶液的鹼度是指溶解於混凝土孔隙溶液中氫氧根 OH^- 的濃度，而這些氫氧根 OH^- 可由混凝土中可中性化物質提供。

當添加礦物摻料部分取代水泥時，能顯著改善新拌混凝土性質，但礦物摻料的二次水化反應會消耗水泥水化產物中的氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)，混凝土 pH 值降低。當取代量過大時孔隙溶液的 pH 值會小於 11，此時鋼筋的鈍化態會遭受破壞，可能會發生嚴重的腐蝕。

添加飛灰取代帶水泥時雖然會導致混凝土孔隙溶液中的氫氧根離子降低，但一般水化產物中氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)屬於過飽和狀態，因此孔隙溶液的鹼度部會有明顯的改變。文獻[21]的研究中發現一立方米混凝土中水泥用量 20kg 就可使得混凝土達到 pH 值 12 以上。因此即使礦物摻料的取代量較大，混凝土的 pH 值仍不會小於 12.5。但畢竟會造成混凝土中可中性化物質氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)減少，使混凝土抗中性化性能大幅下降。

2. 暴露環境影響因素

環境對混凝土中性化影響因素主要是二氧化碳(CO_2)濃度、溼度、溫度等。

(1) 相對溼度的影響

相對溼度對混凝土中性化速率影響主要在下列兩方面：

相對溼度影響二氧化碳(CO_2)擴散速率基本上控制中性化速率的因素是氣體在硬固漿體中的擴散性(diffusivity)，此又與混凝土的孔隙結構密切相關，亦影響混凝土的強度；因此在過去常使用強度來評估中性化速率。但大部分情況下，由於實驗室內試體養護與現地的結構物養護情況不盡相同，故評估方式不盡合理。若以水膠比或水泥含量來評估時亦無法反映出表面二氧化碳(CO_2)擴散位置之微觀構造。養護條件是影響孔隙結構的主要因素。

混凝土是一種微孔隙結構的形式，而二氧化碳(CO_2)在空氣以及水中的擴散速率差異很大，二氧化碳(CO_2)向混凝土內部的擴散速率的滲透量將取決於混凝土中的孔隙狀態，如圖 2.3 至圖 2.5。[22]

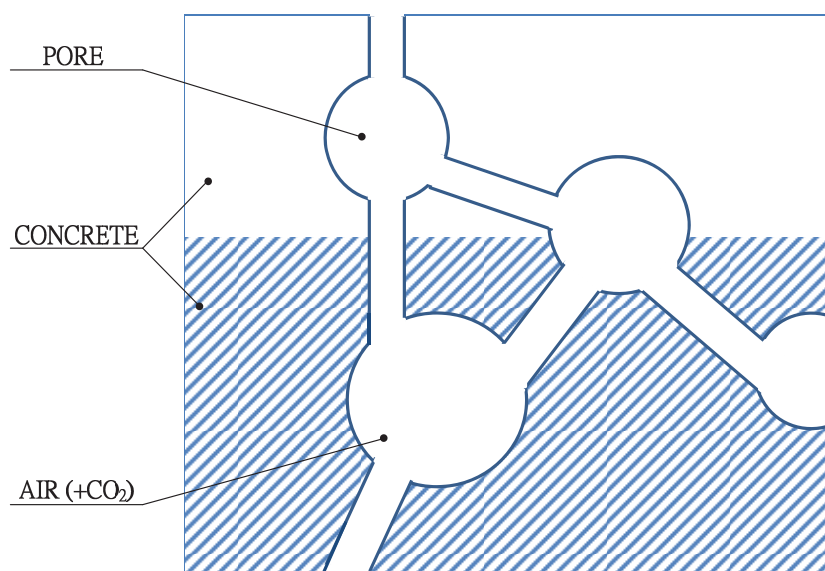


圖 2.3 孔隙內濕度變化圖(乾燥環境下)[22]

如果混凝土孔隙中是乾燥的，二氧化碳容易擴散到孔隙中，但又因為缺乏孔隙水而不會發生中性化反應。

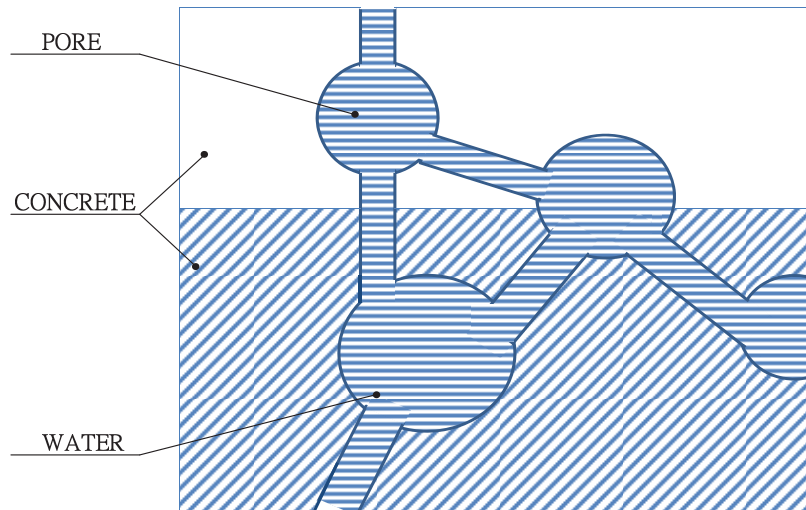


圖 2.4 孔隙內濕度變化圖(飽和水環境下) [22]

如果混凝土孔隙中充滿水，二氧化碳(CO_2)在水中的擴散速率很低，所以造成中性化的速率並不快。

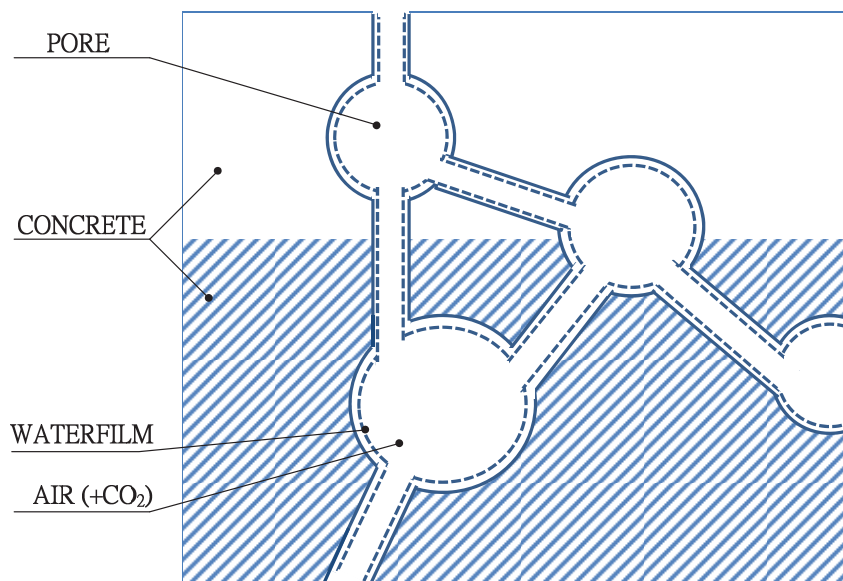


圖 2.5 孔隙內濕度變化圖(濕潤環境下) [22]

如果混凝土孔隙中只有部分充滿了水，中性化效應得以繼續深入[23]

希臘學者 Papadakis[24]根據回歸分析得到二氧化碳(CO_2)擴散係數與混凝土孔隙率和環境相對濕度的關係式如下：

$$D_{\text{CO}_2} = 1.64 \times 10^{-6} \varepsilon_p^{1.8} (1 - RH / 100)^{2.2}$$

式中 ε_p 為水泥漿體孔隙率，一般狀況為 0.2，RH 是指相對濕度。

從式中可知二氧化碳(CO₂)於混凝土的擴散係數與環境的相對濕度成反比，而與混凝土的孔隙率成正比。

另一方面是相對濕度影響混凝土中性化化學的反應速率。混凝土中性化需要二氧化碳(CO₂)溶解於水後形成碳酸氫根(HCO₃⁻)才能與混凝土中氫氧化鈣(Ca(OH)₂)進行化學反應。環境濕度對二氧化碳(CO₂)擴散係數和中性化速率的影響如圖 2.6：

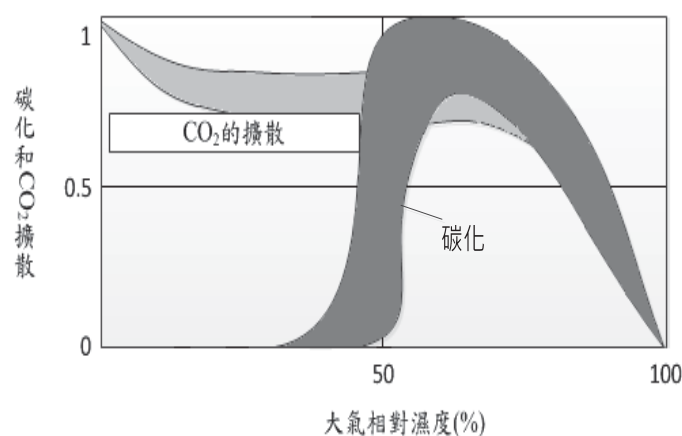


圖 2.6 相對濕度對二氧化碳(CO₂)擴散係數和中性化速率的影響[24]

由圖可知三者間並沒有直接的關係，因此無法單純透過二氧化碳(CO₂)在混凝土的擴散係數來代表混凝土中性化速率。

(2) 溫度的影響

溫度升高會導致二氧化碳(CO₂)在混凝土中的擴散速率提高，同時亦會導致離子運動速率和化學反應速率提高，導致混凝土中性化速率提高。透過 Arrhenius 方程式可將物質化學反應速率表示如下：

$$k = Z e^{-E/R_0 T}$$

式中 k 為化學反應速率常數；Z 為頻率因數；E 為活化能；R₀ 為氣體常數；T 為絕對溫度。一般而言溫度每升高 10°C，化學反應速率約增加 2 到 3 倍。

學者阿列克西耶夫的研究中指出，當相對濕度為 75%時，環境溫度由 22℃ 提升至 40℃ 時，混凝土中性化的速率會有大幅的提升。若溫度持續升高時，則更劇烈[25]。在魚本健人與永島正九研究中指出，當二氧化碳(CO₂)濃度為 10%、環境相對濕度 80%的條件下，溫度由提升至 40℃ 混凝土中性化速率約為 20℃ 時的兩倍；當二氧化碳(CO₂)濃度為 5%、環境相對濕度 60%的條件下，溫度由提升至 30℃ 混凝土中性化速率約為 10℃ 時的 1.7 倍[26]。

(3) 二氧化碳(CO₂)濃度的影響

混凝土表面二氧化碳(CO₂)濃度的不同，則二氧化碳(CO₂)於混凝土中的擴散速率與中性化反應速率亦不相同。在二氧化碳(CO₂)濃度較高的環境中其中性化速率較快。

3. 混凝土施工因素的影響

主要影響混凝土的中性化速率為混凝土的攪拌、振動搗實和養護條件。若在混凝土製作過程中攪拌不均勻、搗實振動不確實會導致混凝土抗中性化能力大幅度下降。養護方式與養護時間對混凝土中性化速率也有很重要的影響，高溫蒸氣養護下混增加混凝土的孔隙率，相較於標準養護條件約提高 50%~85%的中性化速率[27]。

另外混凝土早期養護越完整其後期的中性化速率越低，養護一天的混凝土試體 2 年後的中性化深度約是養護 7 天和 28 天中性化深度的 2 和 3 倍[28]。

整合上述影響混凝土中性化速率的因素如圖 2.7 所示。主要包括內部與外部因素。內部因素是指混凝土本身材料的組成與結構特性，而外部因素是指混凝土結構暴露的環境。

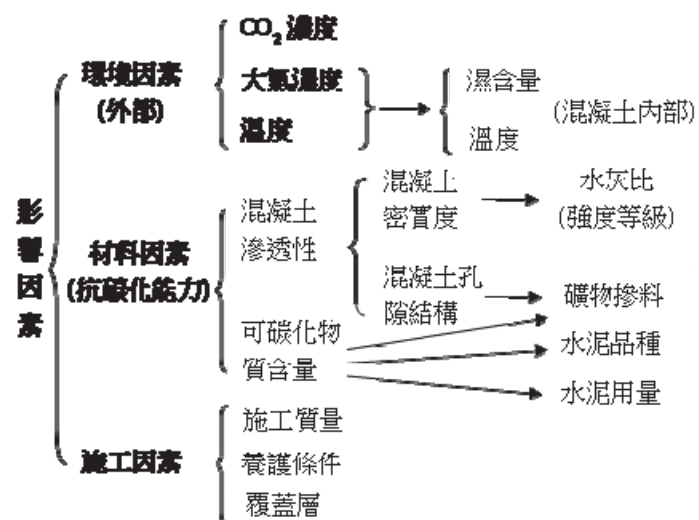


圖 2.7 影響混凝土中性化因素[28]

肆、中性化機理

中性化過程是二氧化碳(CO_2)氣體由混凝土孔隙中擴散的過程，混凝土中性化過程的示意圖如圖 2.8：

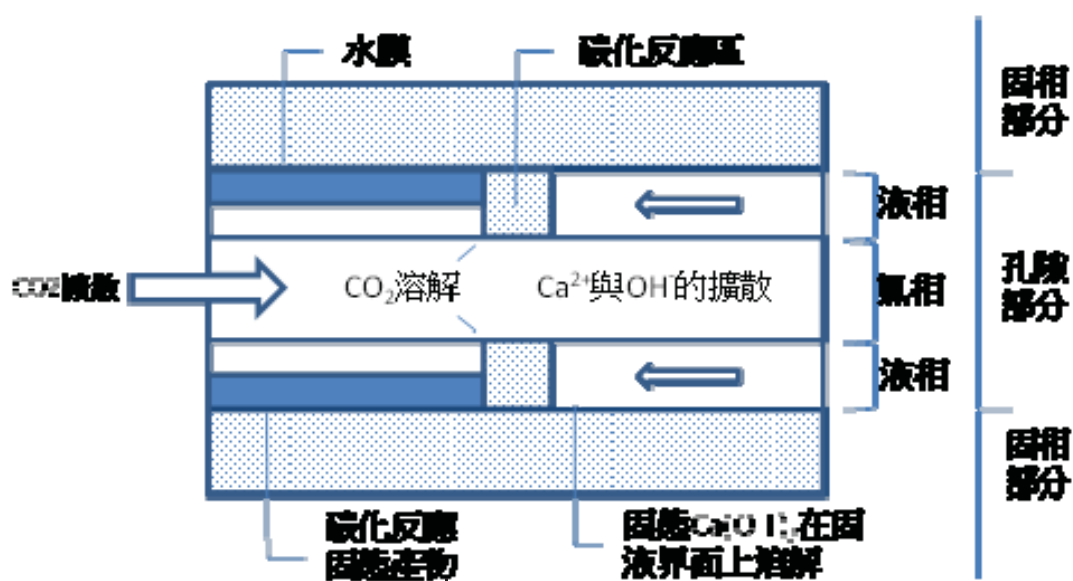


圖 2.8 混凝土中性化過程[29]

混凝土的中性化速率主要取決於以下三個過程的速率[30]

- 1.化學反應速率
- 2.二氧化碳(CO_2)向混凝土內部擴散速率

3. 氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)的擴散速率

目前認為，上述三個過程中，哪一個反應速率最慢，它的速率就決定了混凝土的中性化速率。一般認為二氧化碳(CO_2)向混凝土中擴散速率最慢，因此混凝土的中性化速率即為二氧化碳(CO_2)向混凝土中擴散速率。此外國內外學者在評估混凝土中性化速率時都在下列假設下[31]：

1. 二氧化碳(CO_2)在混凝土中的擴散遵循 Fick 1st Law。
2. 中性化反應僅在中性化鋒面處發生，及中性化鋒面將混凝土分為中性化區和未中性化區，碳酸鈣的濃度呈階梯狀。
3. 二氧化碳(CO_2)的濃度呈線性分佈，在鋒面處濃度為 0。

如圖 2.9 所示為中性化理論中混凝土中性化的過程示意圖：

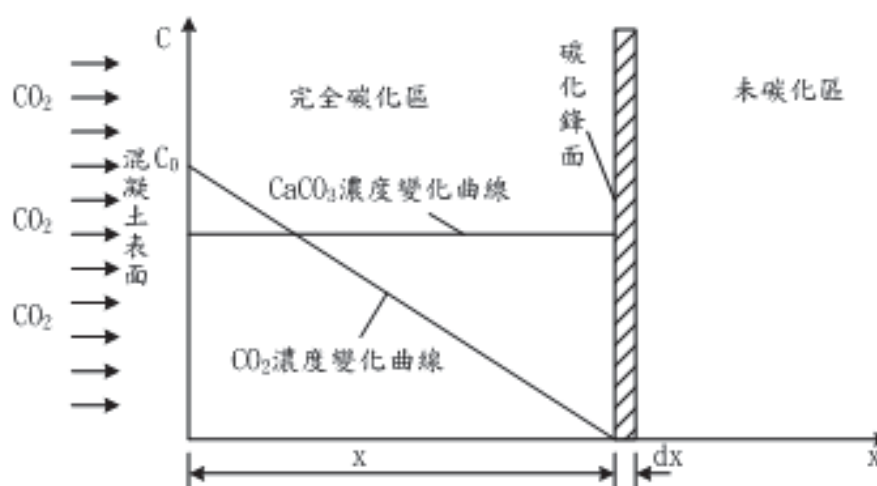


圖 2.9 中性化理論的混凝土中性化過程示意圖[31]

伍、中性化的評估模式

1. Papadakis 等人認為中性化的物理化學反應過程包括：
 - (1) 化學反應產生中性化產物。
 - (2) 氣態二氧化碳(CO_2)的擴散
 - (3) 固態氫氧化鈣在孔隙水中的溶解及擴散。
 - (4) 氣態二氧化碳(CO_2)在孔隙水中的溶解及其與氫氧化鈣溶態的反應。

(5) 二氧化碳(CO₂)與其他硬固水泥糊體中可嘆化成分的反應。

(6) 由於水化與中性化作用產生的生成物造成孔隙體積縮小。

(7) 孔隙水壁的水氣凝結，其與環境溫度、相對濕度達到平衡。

根據以上各點建立了一維中性化深度模式如下：

$$x_e = \sqrt{\frac{2 D_{e_1 CO_2} [CO_2]^0}{[Ca(OH)_2]^0 + 3 [CSH]^0 + 3 [C_2S]^0}} t$$

通常相同品質之混凝土在一定中性化深度的條件下，中性化時間與二氧化碳(CO₂)的濃度成反比。如假設在依特定的中性化深度下， t_s 表示曝露在 c_s 濃度下(自然環境)所需要的中性化時間，而 t_t 為在 c_t 濃度(加速環境)下加速中性化所需要的時間。 t_t 、 t_s 、 c_s 與 c_t 間似有著以下關係：

$$t_t : t_s = c_s : c_t$$

2. 探討加速中性化試驗法並提出下列中性化深度預測公式：

$$D_2 = D_1 \sqrt{\frac{t_2 \cdot C_2}{t_1 \cdot C_1}}$$

D_1 ：加速中性化時中性化深度(mm)

D_2 ：預測自然環境下中性化深度(mm)

t_1 ：加速中性化齡期(年)

t_2 ：預測自然環境下中性化時間(年)

C_1 ：加速中性化時二氧化碳濃度， $C_1=0.2$

C_2 ：預測自然環境下周遭二氧化碳平均濃度，一般大氣下可取 $C_2=0.0003$

上述的模型中雖然因為觀點不同有些差異，但都認為混凝土的中性化深度與時間的平方根成正比。而且都假設在中性化的化學反應過程中二氧化碳(CO₂)於混凝土孔隙中的擴散速率最低，因此二氧化碳(CO₂)向混凝土中擴散速率即為混凝土中性化速度。然而在最新研究中發現，這些模型中沒有考慮部分中性化區存

在與二氧化碳(CO_2)反應後消耗對中性化速率影響的假設是不精確的。圖 2.10 為二氧化碳(CO_2)反應後消耗對二氧化碳(CO_2)在混凝土內濃度分佈的影響。

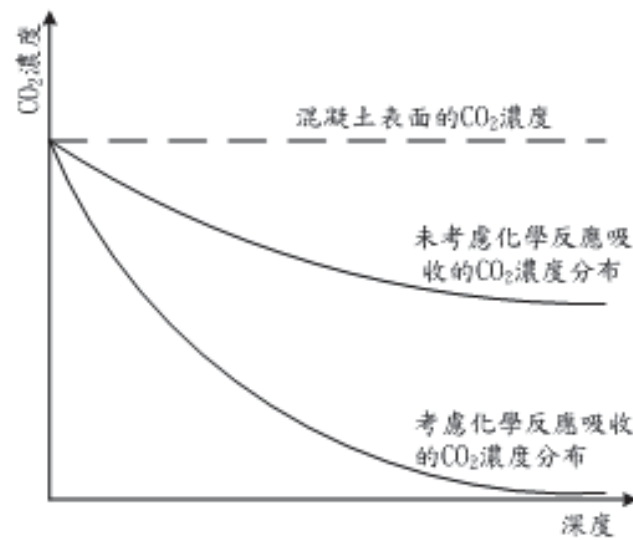


圖 2.10 二氧化碳反應後消耗對二氧化碳(CO_2)在混凝土內濃度分佈的影響[31]

1. 混凝土的部分中性化區

一直以來人們認為於一般大氣環境下混凝土中鋼筋銹蝕的開始時間為混凝土保護層完全中性化所需的時間。然而許多研究證明，再利用酚酞測定中性化深度的同時，及使混凝土中僅含微量的氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 酚酞仍會變色。因此試劑法只能測出混凝土完全中性化部分及其界限。而混凝土中性化的過程中，在完全中性化區段錢存在的中性化不完全區段，在相對濕度較高時部分中性化區可忽略不計，但當相對濕度較低時，就需考慮中性化不完全區段的影響。

楊靜學者透過X光射線繞射分析試驗，測定中性化至一定齡期的混凝土試樣，明確指出混凝土中性化前沿並非呈線性狀，而是一定段寬度帶狀，在此範圍內氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 與碳酸鈣(CaCO_3) [32]。金偉良與肖從真兩位學者也從此試驗中，進一步證明瞭部分中性化區是客觀存在的[31,33]。部分中性化區的存在，說明瞭二氧化碳(CO_2)向混凝土中擴散的速率大於混凝土完全中性化推進速率，從此證明，中性化反應並非僅在中性化鋒面處發生，混凝土中性化速率和二氧化碳(CO_2)在混凝土中的擴散速率並不一致。

陸、 pH 值變化區對混凝土中性化過程的影響

Parrot 採用酚酞指示劑測定出混凝土中性化前沿 pH 值變化的分佈取線如圖 2.11[34]，進而將二氧化碳(CO_2)在混凝土的擴散反應的過程區分為完全中性化區、中性化反應區(部分中性化區)及未中性化區。在這 pH 值變化的區段的部分中性化區，此區段內 pH 值由內而外逐漸降低，此時未中性化區內混凝土的 pH 值大約為 13 左右，完全中性化區的 pH 為 8.5。亦有其他學者利用彩虹試劑測定中性化深度內各區間的 pH 值，認為完全中性化的混凝土 pH 值為 7，部分中性化區的 pH 值介於 8.5~12.5[35]。

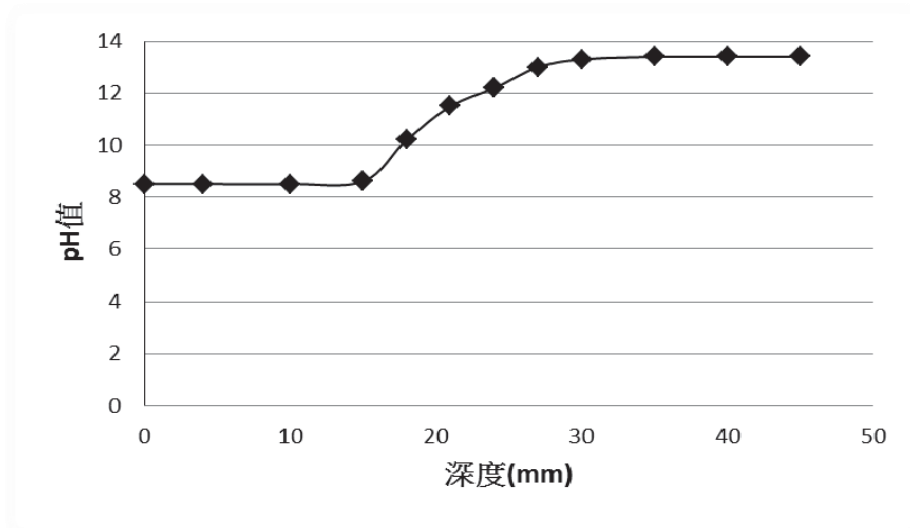


圖 2.11 中性化前沿混凝土 pH 值得分佈情形[34]

當混凝土 pH 值下降到某一 pH 值鋼筋會開始產生銹蝕[36]。有學者認為當 pH 值 >11.5 時鋼筋處於鈍化狀態，不發生銹蝕；當 $\text{pH}<9$ 時銹蝕速率不再受 pH 值的影響；當 $9<\text{pH}<11.5$ 時銹蝕速率隨 pH 值下降而增大[37]。由許多調查證明由於環境的差異性開始銹蝕的 pH 值是相當難測定的，但可透過酚酞試劑測出的中性化前沿至鋼筋表面距離(如圖 2.12 所示)作為指標。

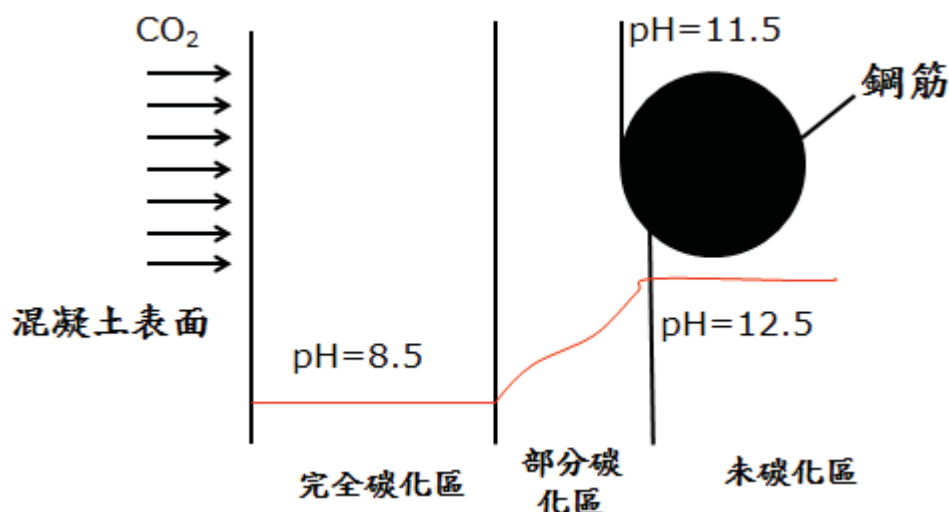


圖 2.12 混凝土中性化前沿的 pH 值分佈與部分中性化概念示意圖[37]

染、混凝土中性化深度測定方法

在混凝土中性化過程中中性化區可分為完全中性化區、部分中性化區和未中性化區三個部分，其 pH 值由內向外逐漸降低，由前述理論可知在部分中性化區內鋼筋仍有銹蝕之可能，因此對混凝土的中性化情形進行全面的檢測是相當有意義的。目前國內外針對混凝土中性化深度的量測主要有酚酞試劑量測法、彩虹指示劑測定法、pH 計測定法、X 射線繞射分析法、熱重分析法和化學分析法。

酚酞試劑量測法使用上很方便，但只能測到完全中性化深度。彩虹指示劑測定法可以根據顏色的不同來判定不同區域 pH 值的變化($\text{pH}=5\sim13$)，也可測定完全中性化區域深度與部分中性化區域 pH 值變化範圍的長度。pH 計測定法與彩虹指示劑測定法效果相同，但需要取混凝土粉末進行量測。X 射線繞射分析法、熱重分析法和化學分析法需要透過精密的儀器分析不能即時測定出結果，但可同時測出完全中性化深度與部分中性化深度。

1. 酚酞試劑測定法

此法是利用酚酞指示劑噴灑在切開的混凝土斷面上，可以直接檢測出混凝土的中性化深度。如圖 2.13 所示呈現紅色區域表示還有氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)存在，不顯色區域表示氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)已完全被中性化。



圖 2.13 透過酚酞指示劑測定混凝土中性化深度示意圖[29]

其反應機理為中性化反應生成粉末狀的碳酸鈣(CaCO_3)與酚酞反應而不變色，而只有氫氧化鈣(Ca(OH)_2)處才會使酚酞指示劑變為紅色。因此酚酞指示劑可以判斷混凝土中是否含有氫氧化鈣(Ca(OH)_2)的存在，進而測出完全中性化區深度。

2. 彩虹指示劑測定法

此法是將彩虹指示劑噴灑在切開的混凝土斷面上，根據反應顏色不同判斷其 pH 值。此法能同時測試出完全中性化深度及部分中性化區 pH 變化區長度，不同於酚酞試劑只有兩種顏色，因此較準確。彩虹指示劑主要是由酒精、酚酞、百里酚酞和 p-硝基苯所複合而成的。

3. pH 計測定法

將欲量測之混凝土試樣研磨成粉末，倒入 25mL 的燒杯中，加入少許蒸餾水拌成黏稠的糊狀，迅速用酸度計測其 pH 值大小。此法可測出混凝土各深度 pH 值變化情形，從而判斷混凝土完全中性化深度及部分中性化區域 pH 值變化範圍長度。

4. X 射線繞射分析法

X 射線繞射分析法主要用於分析混凝土中物相變化。所量測之試驗需透過混凝土粉末再經研磨至 $10\mu\text{m}$ 以下。透過此法可識別晶體狀態。透過 CuK α 放射線並從 10-70 度進行掃描，在 50kV、250mA 條件下操作，掃描速度為每分鐘 5 度，且增幅 0.02 度。原始數據分析後如圖 2.14 所示，圖中 A 點為酚酞試劑變色的分界點，OA 為完全中性化區，鋼筋處於銹蝕狀態。AB 為部分中性化區，B 點為中性化響應前沿點，B 點後方為未中性化區。

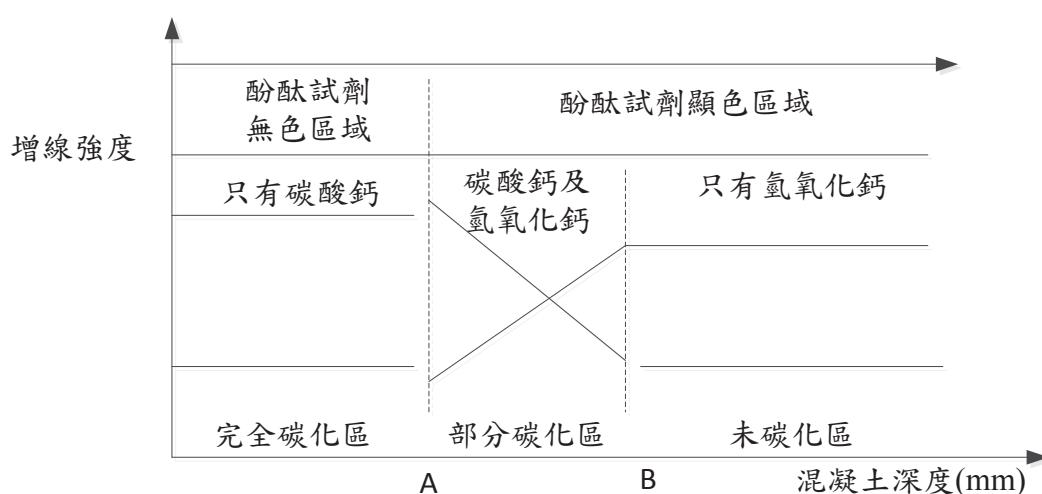
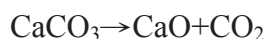


圖 2.14 用 X 射線繞射分析測定混凝土中性化深度示意圖[29]

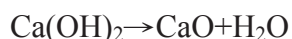
5. 熱重分析法

透過混凝土於加熱過程中，不同物質在不同溫度區間內脫水、氧化、蒸發、昇華或燃燒，造成混凝土重量的改變，重點與時間或溫度關係的方法稱為熱重分析。透過物質於各溫度區段內重量變化亦可推算該物質在混凝土中的含量。

混凝土中碳酸鈣(CaCO_3)在 $550^\circ\text{C}\sim 770^\circ\text{C}$ 的溫度區間內會產生分解，由於氣態二氧化碳(CO_2)的生成造成混凝土的重量變化：



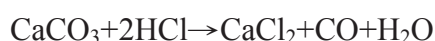
混凝土中氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)在 $430^\circ\text{C}\sim 460^\circ\text{C}$ 的溫度區間內會產生分解，由於氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)脫水而造成混凝土的重量變化：



透過熱重曲線可計算每個溫度區間內失重的百分比，按失重比例推算出對應的碳酸鈣(CaCO_3)和氫氧化鈣(Ca(OH)_2)的含量。

6. 化學分析法

使用化學分析法可精確的測定混凝土的中性化情形。可由下式精準地計算出碳酸鈣(CaCO_3)的含量。並透過壓力量測器得到二氧化碳(CO_2)氣體壓力，與碳酸鈣(CaCO_3)的含量相對應。



所獲得二氧化碳(CO_2)氣體壓力值，根據在恆溫狀態酞下標定壓力值與二氧化碳(CO_2)含量對應關係計算碳酸鈣(CaCO_3)的含量。對照未中性化區域的碳酸鈣(CaCO_3)的含量計算出混凝土中性化而增加的碳酸鈣(CaCO_3)含量。

依據 Franke 所提出的方法測定混凝土中氫氧化鈣(Ca(OH)_2)的含量。利用乙酐乙酸乙酯和異丙醇將氫氧化鈣(Ca(OH)_2)溶解出來，然後用鹽酸(HCl)滴定，透過鹽酸(HCl)的用量由化學反應式可計算出氫氧化鈣(Ca(OH)_2)含量。圖 2.15 為中性化進行時不同深度下碳酸鈣(CaCO_3)與氫氧化鈣(Ca(OH)_2)含量。可看出表層混凝土的氫氧化鈣(Ca(OH)_2)已完全被中性化，較內側的混凝土中性化的值很小屬未中性化區；而碳酸鈣(CaCO_3)結果恰好相反，越靠近表層處的含量較大。

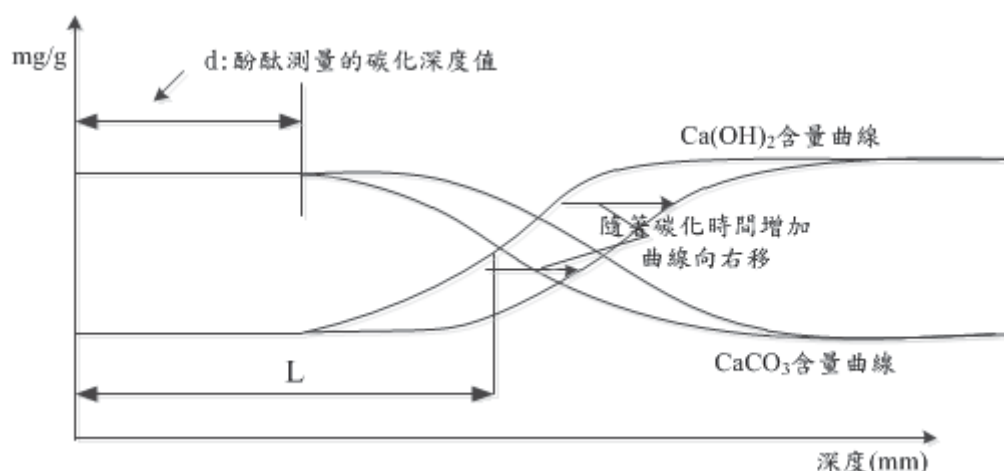


圖 2.15 碳酸鈣(CaCO_3)與氫氧化鈣(Ca(OH)_2)含量理論分佈曲線[29]

第四節 氯離子對鋼筋混凝土的影響

壹、混凝土中的氯離子的來源

一般來說，氯離子的侵入混凝土的途徑主要有兩種：混入和滲入

1. 混入：即是在拌合混凝土時使用了尚未經過處理的海砂當作細粒料或是直接使用海水進行拌合，這種現象常發生在一些缺乏河砂或淡水資源的地方，造成的結果使得混凝土當中直接含有一定量的氯化物，使得混凝土的耐久性及使用年限降低，但目前許多國家已經開始重視這項問題，對於混凝土的規範中都有在完善對於氯離子含量的相關限制，因此在現今氯離子侵入通常都是由於外在的影響滲入混凝土內部。
2. 滲入：係指混凝土結構長期暴露在含有氯離子的水或者大氣中，環境中的氯離子藉由通過混凝土的孔隙或裂縫缺陷滲入到混凝土中，並到達鋼筋表面。氯離子滲入混凝土中是一項複雜的綜合問題，不同的混凝土材料多孔性、密實性、工程質量、鋼筋混凝土的保護層厚度等多種因素相關。氯離子的滲入通常是由於外界環境的影響侵入已經硬化的混凝土，因而與混凝土所處的環境有關，一般情況下，混凝土結構所處的主要有海洋環境、道路除冰鹽環境和鹽湖、鹽鹼地環境以及工業環境等。

(1) 海洋環境

整個海洋大氣到海底中的整個範圍都屬於海洋環境，其中包含了各種物理狀態的影響，如溫度、風速、日照、鹽度、含氧量以及流速等，可以說海洋環境是混凝土結構所面臨的最惡劣的環境條件之一，此類環境下的混凝土結構，其主要造成耐久性下降以及相關混凝土劣化問題，仍是由於海洋環境中的氯離子侵入混凝土內導致鋼筋銹蝕而引起。

海水中的鋼筋混凝土結構物會受到氯離子侵蝕、乾濕作用、波浪衝擊等的複合作用影響下，在同性質的混凝土中鋼筋銹蝕的情況會比在陸地的鋼筋混凝土結構更為嚴重。海水可以視為含有以大量氯化鈉(NaCl)為主的電解值

溶液，並溶有一定量的氧，海水可以透過鹽度(指 1000 公克的水中溶解固體鹽類物質的總克數)來當作一項重要的指標，海水的密度、氯離子含量和溶氧量等都與鹽度有關，海水組成中，氯離子的含量最高，也是造成結構物耐久性下降的主因。不同地區的海水，其中的氯離子濃度也會有差異，氯離子濃度越高的地區，向結構物中滲透擴散的能力也越強，使得混凝土結構中的鋼筋銹蝕加速。

受到海風或海霧造成的海鹽粒子的影響也是對於混凝土結構耐久性的一項值得重視的因素。在海岸地區甚至離海一定距離的混凝土結構物，海鹽粒子擴散在大氣中，再藉由海風或海霧的影響附著在結構物的表面，侵入到混凝土的內部，並且建築物隨著齡期的增長，附著在結構物上的氯離子含量存在累積的因素，會加速對結構物所形成的破壞。

(2) 道路除冰鹽環境

在寒冷地區道路結冰會造成交通危害的影響，由於氯鹽能使得冰雪的冰點降低，為了保持交通暢行，會在路面上灑氯鹽除冰，使得路面上的冰雪自動融化。冬季向道路、橋梁等交通樞紐灑除冰鹽，以防雪和化冰。在早期有些國家使用大量的除冰鹽，氯離子滲透到混凝土中，引起鋼筋銹蝕的破壞，因此造成重大損失，這是屬於人為因素造成的氯鹽環境鋼筋腐蝕破壞。

(3) 鹽湖、鹽鹼地

在中國有些地區有一定數量的鹽湖和大面積的鹽鹼地，如河北、天津、山東及青海等地，在鹽鹼地上建造的混凝土結構物較容易受到鹽類的侵入。特別是鹽鹼地的地下水，通常含有較高濃度的氯離子，因此造成混凝土結構或橋梁的腐蝕破壞。

(4) 工業環境

工業環境是一個複雜的環境，有酸、鹼、鹽類等，又分為固、液、氣態等不同形式，其中有許多各種不同的腐蝕介質，在此類環境中的鋼筋混凝土

結構物，鋼筋銹蝕產生破壞的情況普遍嚴重，結構物的耐久性往往達不到設計的壽命年限。

貳、破壞鈍態膜

鋼筋混凝土在正常狀態下，混凝土緊緊的包裹著鋼筋，為鋼筋提供了一層物理的保護層以及由水泥水化產物所提供的高鹼性環境的雙重保護，保護鋼筋不被銹蝕；物理的保護層可以抵擋部分有害物質與鋼筋的直接接觸；水泥水化的高鹼性環境使鋼筋表面產生一層緻密的鈍態保護膜，使鋼筋處於鈍態而不產生銹蝕。已有研究文獻說明，氯離子是一種極強的去鈍化劑，氯離子在進入混凝土內部達到鋼筋表面積累到一定濃度時，就會使得鋼筋表面的鈍態膜被破壞[34]。

參、形成腐蝕電池

在早期的研究認為鋼筋混凝土內含有高濃度的氯化物，所引發的腐蝕是一個均勻腐蝕的現象。但在研究中發現鋼筋腐蝕的情況通常是局部腐蝕，因為混凝土本身是一個不均質的物體，內部的多孔隙造成在孔隙液內具有較高濃度的氯化物，因此在此位置的鋼筋會形成鈍化膜的局部破壞，成腐蝕電池的陰極，周圍的區域會作為陽極，這種特定的陰極和陽極組成銹蝕電偶。同時，氯化物會提高混凝土的吸濕性，使陰極與陽極間的混凝土的電阻值下降。這些變化會使得銹蝕電偶以局部繼續深入鋼筋產生腐蝕。而這種腐蝕現象被稱做點蝕或是孔蝕如圖 2.16。

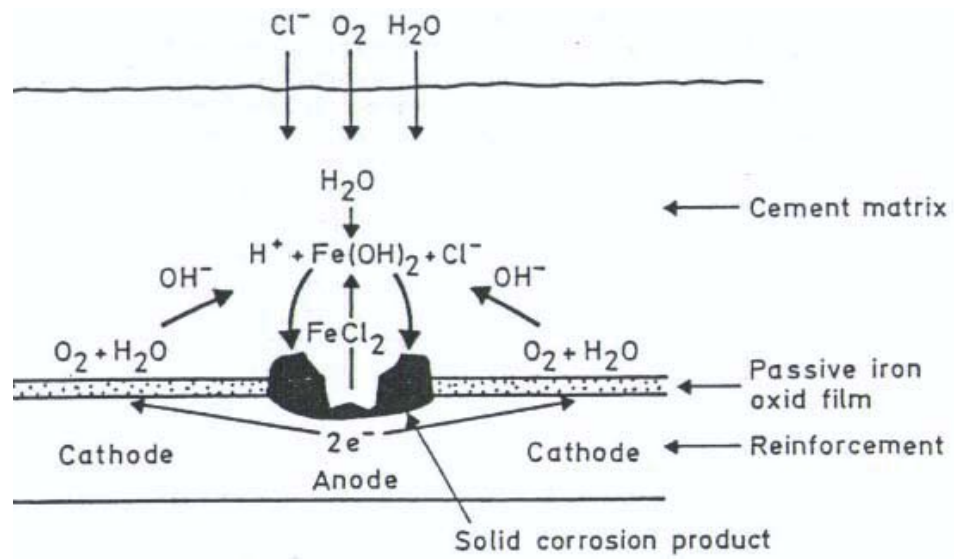


圖 2.16 氯離子引起鋼筋點蝕示意圖[22]

肆、去極化作用

氯離子促使鋼筋表面形成了腐蝕電池，加速了鋼筋腐蝕的情況。氯離子在陽極反應產物中的 Fe^{2+} 結合生成 FeCl_2 ，因此在這反應過程中陽極反應完，鐵離子又與氯離子反應，將陽極產物搬運走，使陽極反應能夠持續的順利進行，甚至加速反應的速率。通常將陽極反應受阻過程稱為陽極極化作用，例如氯離子加速陽極反應的進行反應就稱為去極化作用。

在混凝土中的鋼筋銹蝕產物中並不會看到 FeCl_2 物質沉澱，因 FeCl_2 是可溶性的，再解離成 Fe^{2+} 與 Cl^- ，當 Fe^{2+} 向混凝土內部擴散遇到 OH^- 就會生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉澱，在進一步的氧化成為氧化鐵，這也就是俗稱的鐵鏽。由上述可知，氯離子在混凝土內部參與了整個腐蝕反應，卻不會消耗，形成了一個催化的作用加速腐蝕，這也就是氯離子對整個鋼筋混凝土造成嚴重的損害主要原因，如圖 2.17。

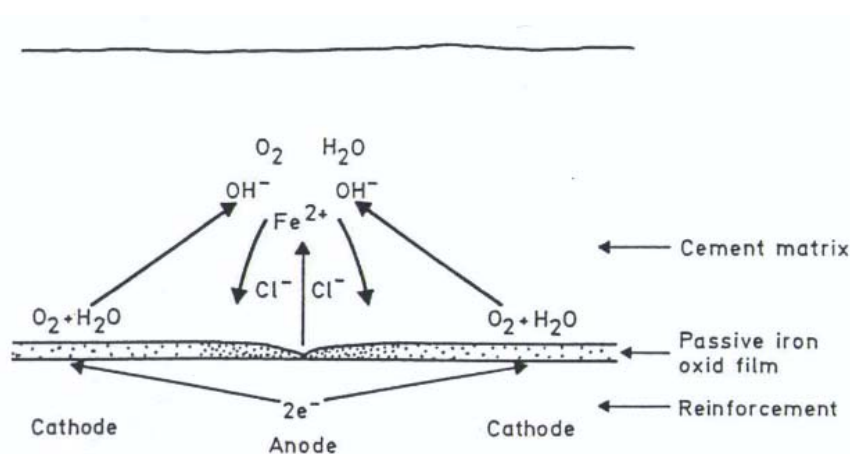
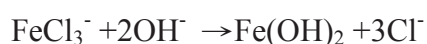
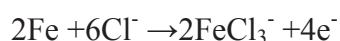


圖 2.17 氯離子造成腐蝕作用示意圖[22]

氯化物與鋼筋及混凝土孔隙水中的水與氧氣反應式如下：



所得到的極化曲線，陽極的極化曲線，隨著氯離子含量的增加，腐蝕電位會下降，使金屬更容易分解。

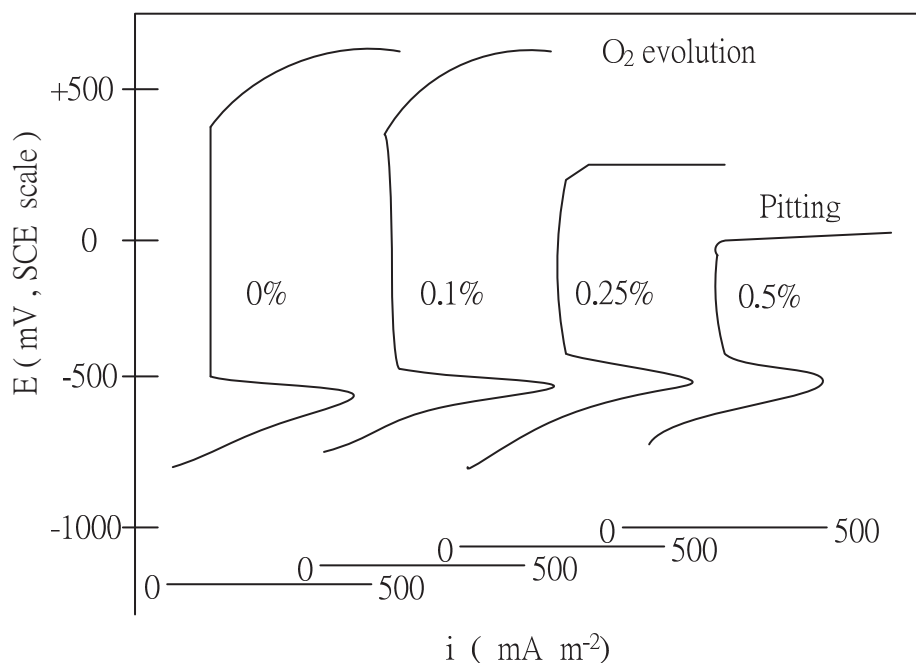


圖 2.18 低碳鋼在飽和氫氧化鈣中含有不同百分比的氯化鈣的陽極極化曲線[22]

伍、氯離子在混凝土中的存在型態

氯離子在侵入混凝土後的存在型態分為三部分如圖 2.19，一部分是存在於混凝土的孔隙中仍保持著遊離態，稱作自由氯離子；一部分被水泥中帶正電的水化物吸附；還有一部分與混凝土中的水化物相結合，形成了新的水化物，稱為 Friedel salt(費氏鹽)。

水泥熟料中的 C_3A 和 C_4AF 的水化產物能夠與氯離子發生反應生成 Friedel salt(費氏鹽)，水泥水化物與氯離子透過化學鍵結合，產生新的生成物，相對的較為穩定，不容易分解。



所以氯離子在混凝土中存在情況可以歸納為兩種，一種為被固化的氯離子(Bound Cl^-)，包括與水泥水化物結合的 Friedel 鹽以及被帶正電的水化物吸附的氯離子；另一種是存在於孔隙中呈游離態的自由氯離子(Free Cl^-)。只有自由氯離子才會造成鋼筋腐蝕，導致混凝土結構被破壞。而我們通常指的所謂氯離子含量一

般是包含了固化氯離子以及自由氯離子的總合，氯離子在混凝土中的濃度分佈示意圖如圖 2.20。

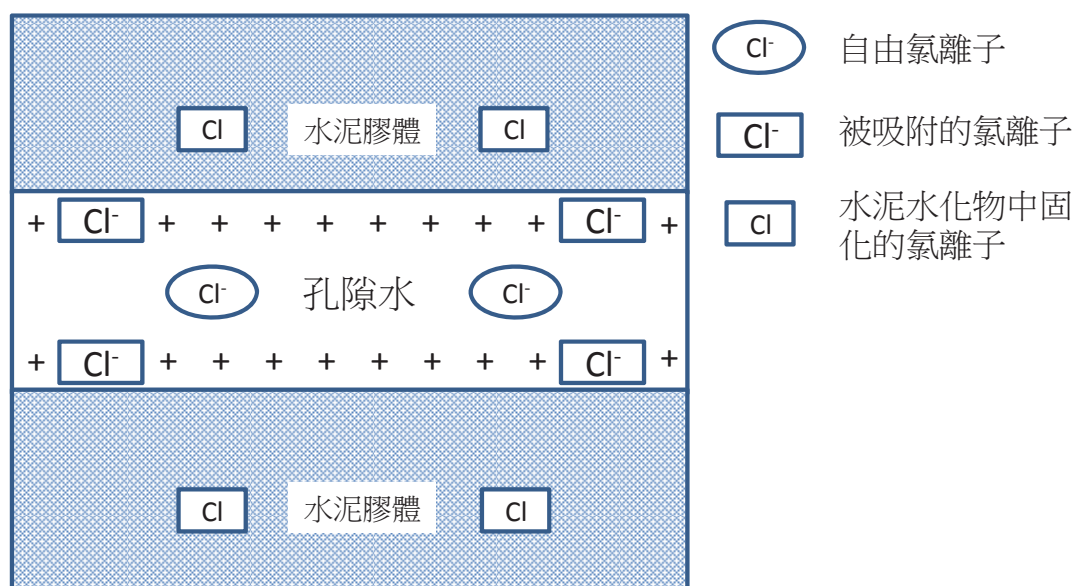


圖 2.19 混凝土孔隙中氯離子存在的狀態[29]

但氯離子的這些型態並非是不變的，如 Friedel 鹽在高鹼性環境下才能夠維持生成和穩定，當混凝土的鹼性下降時，Friedel 鹽會發生解離，重新釋放出 Cl^- ，參與鋼筋的腐蝕。

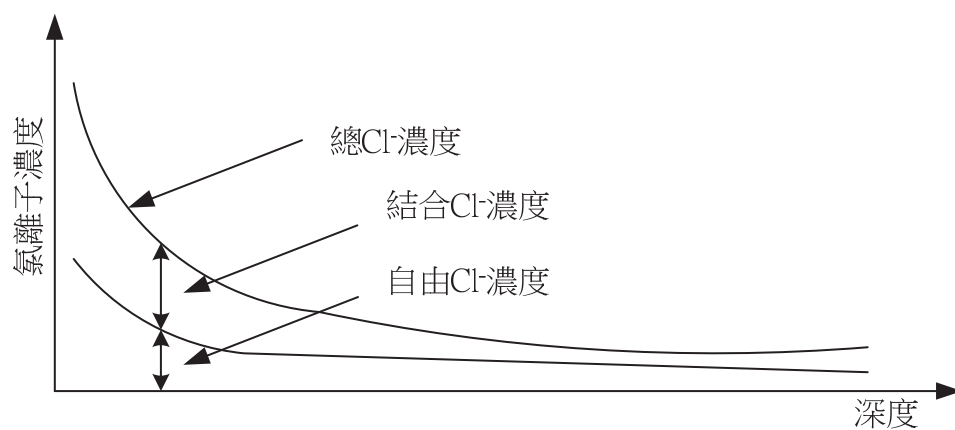


圖 2.20 氯離子在混凝土中的濃度分佈示意圖[29]

陸、混凝土中氯離子濃度的臨界值

氯離子對鋼筋銹蝕起到主導作用，但是孔隙溶液中的氫氧根離子影響了鋼筋的鈍態膜抑制鋼筋腐蝕也是重要因素之一。鋼筋銹蝕的發生與否很大的程度上決定與這兩者間的競爭。在較高的鹼性環境下，混凝土也能夠在較高的氯離子含量下而不生鏽，反之在較低的鹼性環境下，鋼筋在極少的氯離子含量下就會開始產生銹蝕，因此在近幾十年來土木工程的研究人員就意識到氯化物引起混凝土中的去鈍化不僅僅是氯離子含量的因素，混凝土當中的鹼性環境也是一個不容忽視的重要因素，更合理的參數是 $[Cl^-]/[OH^-]$ ，圖 2.21 為氯離子濃度和 pH 值對於鋼筋腐蝕的影響。

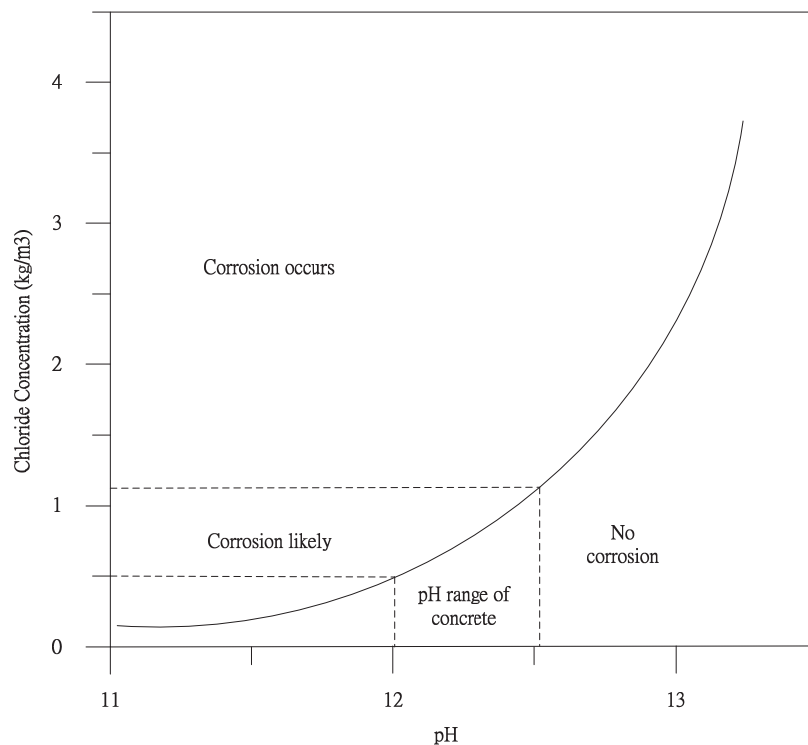


圖 2.21 pH 值和氯離子濃度對於鋼筋腐蝕的影響[38]

Yonezawa[39]將鋼筋放置在鹼性溶液和放置於水泥砂漿中兩種情況下進行研究，發現將鋼筋置於水泥砂漿中鋼筋銹蝕的 $[Cl^-]/[OH^-]$ 值較大。Hussain S.E.等人也發現將鋼筋置於水泥砂漿中，當 pH 值在 13.26~13.36 時，對於矽酸鹽水泥

在水膠比 0.55 左右的水泥漿體、砂漿或混凝土 $[Cl^-]/[OH^-]$ 值為 1.28~2.0，且隨著鹼性環境的提高 $[Cl^-]/[OH^-]$ 臨界值有降低的趨勢。

下列文獻[40]將目前砂漿以及混凝土基體中的鋼筋銹蝕臨界值的研究成果總結成表 2.2 和表 2.3。

表 2.2 不同試驗條件下鋼筋鈍化膜破壞臨界值[41]

研究者及年代	總氯離子(%)	自由氯離子(mol)	$[Cl^-]/[OH^-]$	試樣類型	曝露環境
Page etc.(1986)	0.4	0.11	0.22	淨漿	實驗室
Andrede and Page			0.15~0.69	摻鹽水泥漿	實驗室
Elsener etc.(1986)	0.25~0.5			砂漿	實驗室
Hausmann(1987)			0.6	模擬液	實驗室
Yonezawa etc.(1988)			1~40	砂漿/溶液	實驗室
Hansson etc.(1990)	0.4~1.6			砂漿	實驗室
Thomas etc.(1990)	0.2~0.7			混凝土	海水中
Schiessl etc.(1990)	0.5~2			混凝土	實驗室
Lambert etc.(1991)	1.6~2.5		3~20	混凝土	實驗室
Tuutti(1993)	0.5~1.4			混凝土	實驗室
Henriksen(1993)	0.3~0.7			結構	室外
Pettersson(1993)		0.14~0.18	2.5~6	砂漿	實驗室
Bamforth et al.(1994)	0.4			混凝土	室外

表 2.3 不同試驗條件下鋼筋鈍化膜破壞臨界值[42]

試驗條件	總氯離子(佔砂漿重量百分比)	自由氯離子(佔砂漿重量百分比)	$[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$	檢測方法
內摻 Cl^- 試體	0.5~2.0			宏電池電流法
	0.079~0.19			交流阻抗法
	0.32~1.9			重量損失法
	0.78~0.93	0.11~0.12	0.16~0.26	
	0.45(SRPC)	0.10	0.27	
	0.90(15%飛灰)	0.11	0.19	半電池電位法
	0.68(30%飛灰)	0.07	0.21	
	0.97(30%GGBS)	0.03	0.23	
試驗條件	總氯離子(佔砂漿重量百分比)	自由氯離子(站砂漿重量百分比)	$[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$	檢測方法
外加 Cl^- 試體	0.227	0.364	1.5	極化法
	0.5~1.5			半電池電位法
	0.7(普通水泥)			
	0.65(15%飛灰)			重量損失法
	0.5(30%飛灰)			
	0.2(50%飛灰)			
	1.8~2.9			極化法
	0.6~1.4			宏電池法
構件	0.2~1.5			重量損失法

從上表的研究結果，我們可以得知在目前的臨界值的研究中， $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 比值的範圍，以及總氯離子的比例浮動範圍都相當的大，在臨界值的設定上，工程界還沒有一個共識，這樣的結果對於混凝土的耐久性設計及使用壽命的評估方面都還無法實踐。

染、氯離子擴散

氯離子擴散係數常被用來評估氯離子進入硬固混凝土中的難易度。氯離子擴散試驗有許多不同的試驗方法與數學模式來推導此擴散係數，在這裡我們主要參考由 Andrade 於 1993 年提出的氯離子擴散係數的理論式，其擴散公式如下：

$$D_{eff} = \frac{JRTL}{zFC_{cl}\Delta E}$$

其中：

D_{eff} =擴散係數(cm^2/sec)

R =氣體常數($1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \times ^\circ\text{K}}$)

T =絕對溫度($^\circ\text{K}$)

L =混凝土厚度(cm)

z =離子的電荷數(l)

F =法拉利常數($23063 \frac{\text{cal}}{\text{volt} \times \text{eq}}$)

C_{cl} =擴散槽的氯離子的濃度($\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$)

ΔE =額外的過電壓(volt)

式中所提到的 J 為擴散曲線的斜率，單位為($\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \times \text{sec}}$)，計算方式為莫耳濃度乘上正極槽蒸餾水的公升數，再除以混凝土試片的面積乘以時間所得擴散曲線斜率。

捌、混凝土中氯離子含量測定方法

將混凝土分別不同深度取樣磨粉後，常用的分析方法有以下幾種。

1. 化學分析法

(1) 水溶氯離子含量測定

1) 混凝土試樣處理

取混凝土粉末約 30 克，置於 $(105\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘兩小時，取出後放入乾燥器冷卻至室溫，稱取 20 克(精確至 0.0001 克)，重量為 G ，置於三角燒瓶中，並加入 200 毫升(V_3)的蒸餾水，塞緊瓶塞，劇烈震盪 1 至 2 分鐘，浸泡 24 小時。

將上述試樣過濾，用移液管分別吸取濾液 20 毫升(V_4)，置於兩個三角燒瓶中，各加 2 滴酚酞，使溶液呈現微紅色，再利用稀硫酸中和至無色後，加鉻酸鉀指示劑 10 滴，立即用硝酸銀溶液滴至磚紅色。記錄所消耗硝酸銀溶液的毫升數(V_5)。

2) 試驗結果

水溶性氯離子含量按下列公式計算：

$$P = 0.035 \cdot 45 \frac{C_{\text{AgNO}_3} V}{G \frac{V_2}{V_1}} \times 100\%$$

式中 P = 樣品中水溶性氯離子含量，%；

C_{AgNO_3} = 硝酸銀標準溶液濃度，mol/L；

G = 試樣重量，g；

V_1 = 浸試樣的水量，mL；

V_2 = 每次滴定时提取的濾液量，mL；

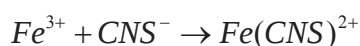
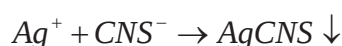
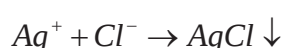
V = 每次滴定时消耗的硝酸銀溶液量，mL。

2. 氯離子總含量的測定

(1) 測試原理

用硝酸將含有氯化物的水泥全部溶解，然後在硝酸溶液中，用倭爾哈德法測定氯化物含量。倭爾哈德法是在硝酸溶液中加入過量的硝酸銀標準溶液，使氯離子完全沉澱。在上述溶液中用鐵礬做指示劑，將過量的硝酸銀用 KCNS 標準溶液滴定。滴定時 CNS^- 首先與 Ag^+ 生成白色的 AgCNS 沉澱， CNS^- 略有多餘時即與 Fe^{3+} 形成 $\text{Fe}(\text{CNS})^{2+}$ 的離子使溶液顯紅色，當滴至紅色，當滴至紅色能維持 5 至 10 秒不退色，即為終點。

此試驗反應式為



(2) 混凝土試樣處理

要檢測混凝土中不同深度氯化物的含量，取樣時應包含有不同深度的混凝土，用取芯機鑽取芯柱，試樣取回後進行切片分層(切割時不可加冷卻水)，每測點混凝土試樣應不少於 40 克，用小鎚仔細除去混凝土中試樣中的石子，僅保留砂漿部分，把砂漿研磨成粉末，在實驗室進行滴定測試。

(3) 氯離子測定

將粉末試樣置於 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ 烘箱中烘兩小時，取出後放入乾燥器冷卻至室溫，稱取 20 克(精確至 0.0001 克)置於三角燒瓶中；向三角燒瓶中加入 100 毫升稀硝酸(按體積比為濃硝酸：蒸餾水=15：85)，蓋上瓶塞防止蒸發；將浸泡式樣靜置一段時間(以水泥全部溶解為度，約一晝夜時間)，期間應移動三角燒瓶以加速試樣溶解，然後用濾紙過濾，除去沉澱；用移液管準確量取濾液 20 毫升兩份分別置於三角燒瓶中，每份由滴定管加入約 20 毫升(可估算氯離子含量的多少而酌量增減)，加入 3 至 5 滴 10% 的鐵礬溶液(以增加溶液中的 Fe^{3+})分別用硫氰酸鉀溶液滴定。滴定時，劇烈搖動溶液，當滴定至磚紅色 5 至 10 秒不退色，即為終點。

(4) 試驗結果計算

氯離子總含量按下列公式計算：

$$P = 0.035 \cdot 45 \frac{C_{AgNO_3} V - C_{KSCN} V_1}{G \frac{V_2}{V_3}} \times 100\%$$

式中 P = 砂漿試樣中氯離子總含量，%

C_{AgNO_3} = 硝酸銀標準溶液的標準濃度，mol/L；

C_{KSCN} = 硫氰酸鉀標準溶液的標準濃度，mol/L；

V = 加入濾液試樣中的硝酸銀標準溶液的毫升數，mL；

V_1 = 滴定時消耗的硫氰酸鉀標準溶液的毫升數，mL；

V_2 = 每次滴定時提取的濾液量，mL；

V_3 = 浸試樣的水量，mL；

G = 砂漿粉末試樣的質量，g。

3. 顯色法[43]

顯色法用於研究氯離子在混凝土內的滲透深度，確定氯離子到達鋼筋表面的時間及在介面處累積的程度。其操作步驟為：將經氯鹽侵蝕的試件晾乾後於 105℃ 的烘箱中烘乾 48 小時，冷卻至試溫後劈開兩半，在劈開的斷面上噴灑濃度為 0.1mol/L 的鉻酸鉀溶液，然後再送入烘箱烘乾，如此進行 2 次；第 3 次噴灑鉻酸鉀溶液後，帶鉻酸鉀溶液微乾，及噴灑濃度為 0.1mol/L 的硝酸銀溶液，此時，發現試件周邊呈白色，中間呈朱紅色；測量試件周邊呈白色的深度，該深度即為氯離子的侵入深度。顯色法檢測簡單快速，可以直觀顯示氯離子在混凝土內的滲透深度，其缺點是無法對氯離子在混凝土中的濃度分佈進行定量分析。

玖、氯離子相關規範

表 2.4 氯離子濃度相關規範[44]

材料		檢測依據	氯離子標準	
組成材料	水泥	ASTM C114	N.A.	
	水	JIS	<200ppm	
	摻料		無	
	粗粒料	JASS 5	I 級粒料 0.04% 粒料重	
	細粒料		II 及 III 級粒料 0.1% 粒料重	
混凝土		ACI 318-89	構材種類	混凝土中最大水溶性氯離子 Cl^- 含量，水泥重量之百分率
			預力混凝土	0.06
			鋼筋混凝土	暴露於含氯之環境
				經常保持乾燥或防止受潮
				其他狀況
			為防止混凝土內鋼材腐蝕，齡期在 28 天至 56 天之硬固混凝土之成份，包括水、粒料、膠結材料及摻料，其氯離子之含量應低於表中所規定之最大含量	

表 2.5 各國對鋼筋混凝土構造物氯離子含量規定[44]

英國	BS 8110-85 Part 1	● 浚渫粒料中之 Cl^- 含量為水泥重之 0.64% 以下 ● 混合劑時，應用 CaCl_2 之場合：浚渫粒料 Cl^- 之總和為水泥重之 0.95% ● 對水泥重量而言，總鹽化物含量：一般 RC 為 0.2% 以下	0.6
----	----------------------	---	-----

續表 2.5 各國對鋼筋混凝土構造物氯離子含量規定[44]

法國	DTU 21.4	● 無筋水泥、混凝土保護層厚度為 4cm 以上之 RC、Cl ⁻ 含量為水泥重之 1.29%	3.87
		● 保護層厚度為 2cm 以上之 RC、Cl ⁻ 含量為水泥重之 0.65%	1.94
日本	日本建築學會 JASS 5 JASS 5-86	● RC 用水所含之 Cl ⁻ 濃度為 0.25g/l 以下	
		● 細粒料(Ⅰ級) Cl ⁻ 含量為 0.04% 以下	0.3
		● 細粒料(Ⅱ、Ⅲ級) Cl ⁻ 含量為 0.01% 以下	0.6
日本	混凝土協會	● 混凝土 Cl ⁻ 含量為 0.3kg/m ³ 以下，超過 0.3kg/m ³ 至 0.6kg/m ³ 鋼筋需做防鏽處理	
		● 一般 RC 之混凝土中 Cl ⁻ 含量為水泥重 0.16% 以下	0.49
		● 一般 RC 之混凝土中 Cl ⁻ 含量為 0.6kg/m ³ 以下	0.6
中華民國	CNS 12891	● 耐久性要求之 RC 混凝土中 Cl ⁻ 含量 0.3kg/m ³ 以下	0.3
		預力混凝土	0.15
		鋼筋混凝土	0.3

第五節 混凝土劣化

造成混凝土的劣化有多方面的因素，但可大略可分為物理性以及化學性兩方面。物理性的方面在混凝土中表現出來的現像是面層的破壞與裂縫的擴張，有混凝土的磨損、沖蝕、碰撞等，使混凝土受到應力的變化產生破壞，如圖 2.22 所示[30,31]；而化學性的因素是由化學作用與電化學作用使結構產生裂化，主要現象有：混凝土中的鋼筋銹蝕、混凝土的中性化等，最常見的因素就是由於外在的有害物質侵入與混凝土中的水化物發生化學反應，如圖 2.23 所示[45,19]。這些

混凝土的劣化會導致耐久性的下降，在自然的狀態下，混凝土的劣化是各項因素的複合作用下所造成的，如果能瞭解個別因素的影響肌理並提出預防之道，必定能提升混凝土的耐久性。

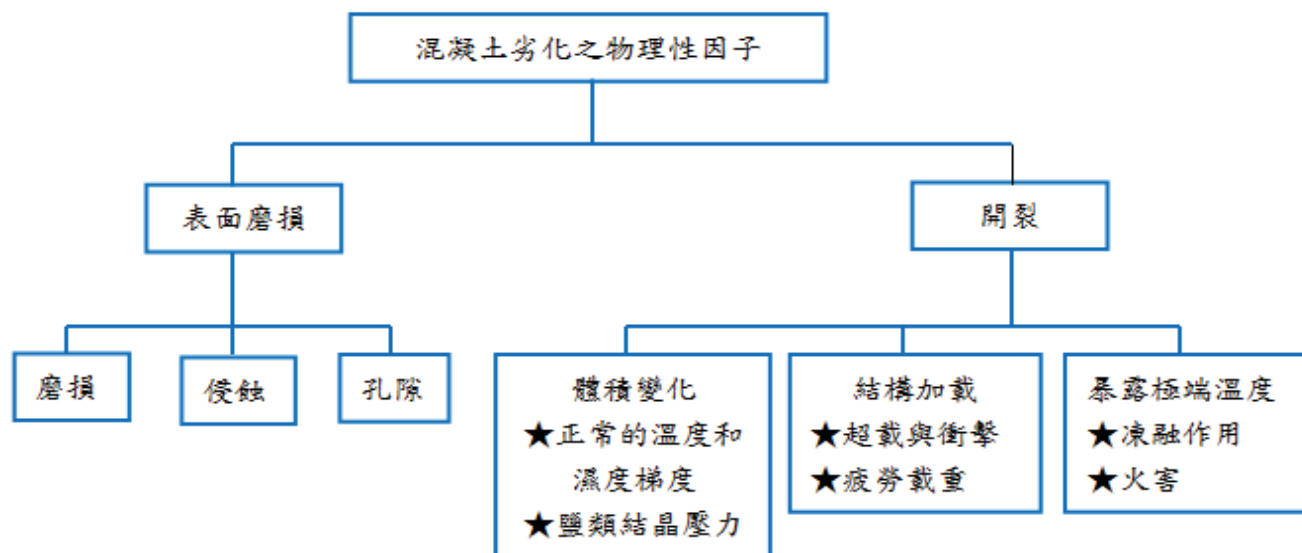


圖 2.22 混凝土劣化之物理因數[45,19]

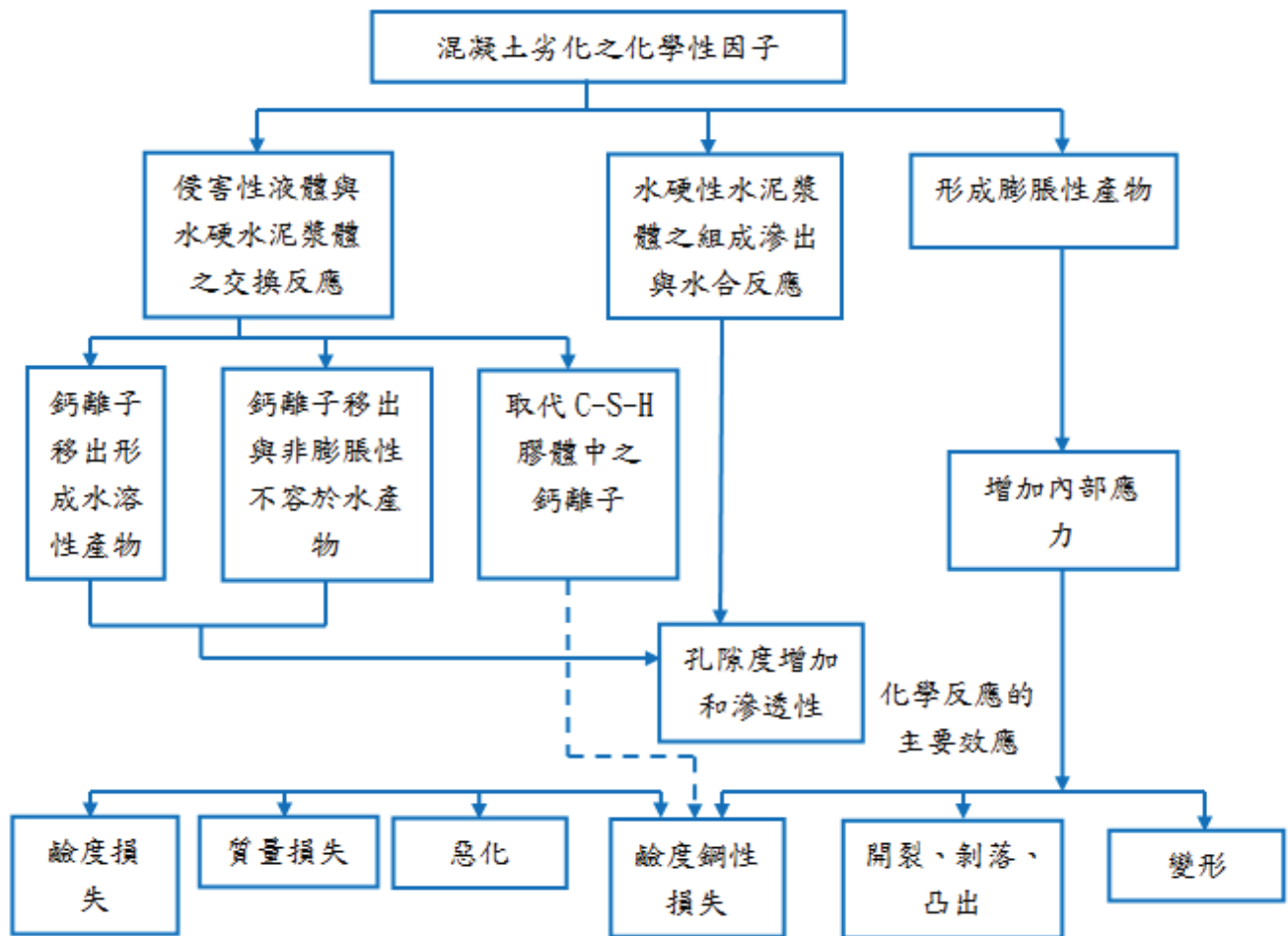


圖 2.23 混凝土劣化之化學因數[45,19]

第六節 飛灰

壹、飛灰的來源

飛灰是燃煤火力發電廠的副產物，粉煤經過鍋爐燃燒後粉煤灰爐隨著氣體的排放回收後被靜電集塵器所吸附，此無機物粉末就被稱作「飛灰」，程序如圖 2.24 所示。依不同燃煤來源、燃燒因素與集塵設備等影響，所產出的飛灰品質也會有所不同。

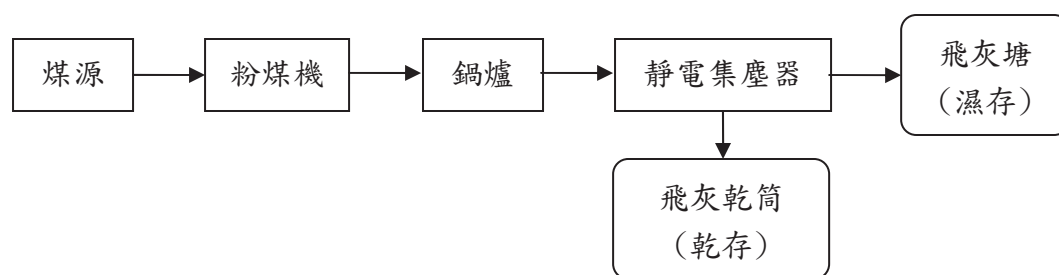


圖 2.24 火力發電廠蒐集飛灰示意圖[46]

依據 ASTM C618 規範中，飛灰可區分為 Class F 及 Class C 兩大類，F 級飛灰主要是燃燒無煙煤及煙煤，其化學組成 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 大於 70%，CaO 含量較低，長時間在空氣中不會硬化；C 級飛灰則是燃燒亞煙煤及褐煤，其化學組成 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 大於 50%，CaO 含量高於 15%，長時間暴露於空氣中會自行水化結塊。飛灰屬於卜作嵐材料，於存在含水分的條件下，即可和水泥水化生成物中的氫氧化鈣產生卜作嵐效應(pozzolanic reaction)，生成水化矽酸鈣、水化鋁酸鈣以及水化矽鋁酸鈣。

貳、飛灰物理性質

了解飛灰化學成分之規定，針對煤成分、研磨、燃燒、收集等過程皆須有所控制，以利生產飛灰時能夠控制其品質；故限制物理性質，是為了確保於混凝土中添加飛灰能夠達到增進品質的效果，如表 2.6 所示。

表 2.6 飛灰物理性質之規定

區分	飛灰類別	F 類	C 類
	試驗項目		
標準規定	細度：試驗篩 0.044CNS 386(篩濕法)，%最大值	34	34
	卜作嵐活性指數：與卜特蘭水泥攪和，經 28 天之強度比，%(最小值)	75	75
	與石灰攪和 7 天之強度，kgf/cm ²	56	56
	需水量之控制百分率，%(最大值)	105	105
	健度：高壓蒸煮膨脹或收縮率，%(最大值)	0.8	0.8
	均值性之規定： 每個試樣比重及細度值與其 10 個試樣(如前試樣總數不足 10 個時，則採全部試樣)之試驗平均值之差異： 比重，%(最大值)	5	5
	細度，試驗篩 0.044 CNS 386 篩餘量，%(最大值)	5	5
任選規定	複因數：燒濕量與試驗篩 0.044 CNS 386 篩餘量之相乘積，%	225	-
	水泥砂漿柱體乾縮增加率，28 天，%(最大值)	0.03	0.03
	均值性之規定：如為輸氣混凝土，產生空氣含量達水泥砂漿體積之 18%時所需輸氣劑量與前 10 次試驗(不足 10 次時，則與前所有試驗)結果平均值之百分率差異，%(最大值)	20	20
	與水泥所含鹼成分之反應性： 水泥砂漿柱體膨脹性降低率，14 天，%(最小值)	-	-
	水泥砂漿柱體膨脹率，14 天，%(最大值)	0.020	0.020

1. 細度

依 CNS 3086 濕篩洗法規定，以停留於 No. 325 篩最大百分率為 34%；停留率越大，顯示飛灰越粗，含碳量越大。顆粒越小，則飛灰比表面積越大，卜作嵐活性指數越高，他影響混凝土的工作度及卜作嵐活性。

2. 卜作嵐活性指數

指數越大表示飛灰與氫氧化鈣之反應能力越佳，能促使混凝土的品質更緻密，一般依 CNS 3036 規定，養護 28 天之飛灰與卜作嵐水泥砂漿試體強度對控制組(純卜作嵐水泥砂漿試體)之比率稱為卜作嵐活性指數；CNS 規定其最小值為 75%。[47]

參、飛灰混凝土特性

飛灰組成中的 SiO_2 、 Al_2O_3 能夠水泥中的氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)反應，進而產生晶狀的 C-A-H 膠體以及低密度的 C-S-H 膠體[48]：



上兩式中的 C、S、A、H，分別指氧化鈣(CaO)、氧化矽(SiO_2)、氧化鋁(Al_2O_3)、以及水(H_2O)的縮寫，CH 則是指氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)。

飛灰應用在混凝土中此兩種產物可以填充混凝土中的微小孔隙，並產生膠結效果提升粒料與粒料間的界面鍵結強度，降低混凝土滲透性與乾縮反應、改善工作性、降低水化反應所產生的熱能、增加抗硫酸鹽侵蝕能力以及降低鹼粒料反應的發生，以上卜作嵐反應活性將大幅度的提升混凝土的耐久性[49]。

肆、新拌飛灰混凝土性質

1. 凝結時間

在一般混凝土中添加飛灰來替代水泥用量，會因為飛灰的水化反應較為緩慢而延長混凝土的凝結時間及降低早期的強度，因此混凝土的澆置施工及拆模的時間必須要多加注意；但在一般的情況下，添加飛灰對於混凝土並沒有明顯的緩凝效果。

2. 工作性

飛灰表面為光滑的球形，因此在混凝土拌合的過程中，飛灰能夠促使粒料間有潤滑的效果，進而改善混凝土的工作性，並且在相同的坍度下，飛灰能夠影響混凝土拌合的用水量；但對不同的混凝土配比而言，飛灰的摻量具有一個最佳值，超過時反而導致混凝土的工作性會下降。

飛灰的品質也是其中的關鍵，若飛灰品質不良或拌合不均，混凝土中會有結球或不均勻的現象；但若改善飛灰品質及有足夠的攪拌，則飛灰混凝土的均勻性提高有助於增加混凝土的黏滯性。

3. 降低混凝土溫度

飛灰替代部分水泥，能夠使混凝土中的水泥用量減少，降低混凝土早期的水化熱，可減少巨積混凝土的內外溫度差與因水化熱而產生的裂縫，有利於巨積混凝土的施工。

伍、硬固飛灰混凝土性質[50]

1. 早期強度

飛灰會與水泥水化產物中的氫氧化鈣在有足夠的水分供應的環境中發生卜作嵐反應，但須注意飛灰混凝土的養護溫度不能夠過低，否則卜作嵐反應會無法完全發揮，因此養護條件會很明顯地影響飛灰混凝土的強度成長。在正常的溫度條件下，28 天齡期時卜作嵐反應尚在初期階段，故飛灰混凝土的早期強度會低於一般混凝土。

2. 長期強度

飛灰的卜作嵐反應隨著齡期的增加不斷進行，產生的晶狀鈣鋁鹽類(C-A-H)以及低密度的鈣矽膠體(C-S-H)，來填塞混凝土中的微小孔隙，並提高粒料界面鍵結強度，使混凝土結構緻密化；一般齡期達 91 天，飛灰混凝土強度通常就可以超過同齡期的普通混凝土。

3. 彈性模數

飛灰混凝土之彈性模數與抗壓強度的關係，基本上與普通混凝土並無顯著得差別；故相關規範中之以抗壓強度推算彈性模數的公式，仍可以適用。

4. 體積穩定性

大多數飛灰混凝土的乾縮量與潛變量與普通混凝土稍有差異，故應適當養護，否則乾縮的潛變量可能明顯增加。[51]

5. 耐久性

因飛灰會與水泥的氫氧化鈣起反應生成膠體堵塞孔隙與水路，增加緻密性，降低滲透性。飛灰混凝土的抗滲透性與一般混凝土一樣隨著水膠比的增大而降低。在 28 天齡期前，飛灰混凝土的水密性較一般的混凝土差，且隨飛灰摻量的增加而降低水密性；約 56 天齡期時，飛灰混凝土的水密性可能接近一般混凝土；到 91 天齡期時，飛灰混凝土的水密性能夠繼續提高而超過一般混凝土。因為飛灰的卜作嵐反應對於混凝土的微小孔隙有填充及堵塞的作用，能抑制外界有害因子對混凝土的侵蝕。

飛灰的卜作嵐反應可消耗氫氧化鈣與降低混凝土中的鹼度，抑制氫氧化鈣與硫酸根離子生成鈣礬石，防止混凝土體積膨脹發生龜裂。添加飛灰相對的減少水泥中所含的鋁酸三鈣，減少其與硫酸鹽類反應生成硫鋁酸鹽機率，提高抗硫酸鹽類的性能。

6. 鹼-粒料反應

混凝土中添加適當飛灰可與水泥中的鹼性物質發生反應進而減少鹼粒料發生的機率。

陸、飛灰混凝土作用機制[52]

1. 改善混凝土孔隙結構

飛灰的卜作嵐反應會生成水化矽酸鈣 C-S-H 膠體填充毛細孔隙，降低孔隙與孔隙間的連通性，增強混凝土的緻密性，使其滲透的通道比普通混凝土彎曲，增強抗滲透能力；隨著混凝土的齡期增加，卜作嵐反應更進一步發揮，抗滲透性能提高。

2. 抗凍融性佳

飛灰對混凝土的抗凍融性影響有三個方面：

- (1) 卜作嵐反應減少氫氧化鈣數量，避免因浸析及冰凍劣化而產生的裂縫或孔隙。
- (2) 降低用水量，有利於減少孔隙。
- (3) 因填充效應降低空氣含量和泌水性，能夠使孔隙細化，微小孔隙均勻分布在混凝土中，改善了混凝土的抗凍性能。

3. 抗中性化性

飛灰取代部分水泥，降低混凝土中水泥熟料的含量，使得析出的氫氧化鈣數量減低，同時飛灰的二次水化反應與氫氧化鈣作用，生成 C-S-H 膠體，降低混凝土鹼度，可能導致混凝土的抗中性化能力的減弱。

4. 抗氯離子滲透能力

添加飛灰能夠使混凝土中的孔隙結構發生改變，卜作嵐反應下生成的 C-S-H 膠體填充了水泥砂漿中的孔隙，增強混凝土的緻密性，降低混凝土的滲透性，使外界有害離子不易侵入，且 C-S-H 膠體能夠吸附氯化物，因而提高混凝土的抗氯離子能力。[\[53\]](#)

5. 抗硫酸鹽能力

混凝土中的飛灰含量增加，替代的水泥含量越多，其減少水泥用量也就會減少因水泥而帶入的 C_3A 含量，也減少了水泥水化生成的氫氧化鈣，另外飛灰的二次反應減少了氫氧化鈣的含量，從而降低硫酸鹽類與氫氧化鈣產生反應的機會，不容易形成具有膨脹破壞作用的鈣礬石，且添加飛灰減少混凝土孔隙率，也可以降低硫酸鹽介質的侵入及腐蝕速度。

6. 抗鹼粒料能力

添加飛灰不僅對混凝土中鹼的稀釋作用，也使得游離的氫氧化鈣固定到 C-S-H 膠體中，故能夠抑制鹼粒料反應。

7. 抗壓強度

飛灰會與水泥水化產物中的氫氧化鈣發生卜作嵐反應，添加飛灰的混凝土養護溫度不宜太低，若養護溫度太低，卜作嵐反應將無法完全發揮。在正常溫度下，添加飛灰的混凝土在 28 天齡期時，由於卜作嵐反應尚未完全反應，因此在 28 天時抗壓強度比一般的混凝土還低。

隨著養護齡期的增加，卜作嵐反應也隨之作用，因此卜作嵐反應所產生的 C-A-H 以及 C-S-H 膠體也在增加，此兩種產物的增加，填充了混凝土的孔隙，也提高了粒料間的鍵結強度，故當齡期到達 91 天時，添加飛灰的混凝土強度能在往上提升。

8. 飛灰混凝土對鋼筋腐蝕的影響

文獻[52]指出在混凝土中飛灰摻量為 0%，30%，40%，50%，60%，70%時，混凝土的 pH 值分別為 12.56，12.50，12.46，12.24，12.15，12.06，都仍在 pH 值 12 以上，高於鋼筋表面鈍化膜破壞的臨界值，因此鋼筋在混凝土中仍能夠形成緻密的氧化膜來保護鋼筋。

第七節 高爐石

壹、高爐石來源

高爐石主要是在煉鐵過程中，高爐所併同產出的工業副產品—「高爐渣」，後因兩種不同方式將高爐渣由高溫狀態降低至室溫：一種為置於空氣中，令其能夠自然冷卻，稱為「氣冷高爐石」；另一種方式為將高爐渣從高爐移出後，立即灑水使之快速冷卻，則稱為「水淬高爐石」，在經過其後的研磨及篩析處理後，即為「水淬高爐石粉」。煉鋼廠在高爐煉鐵過程中，每生產一噸的生鐵伴隨著產生了 300 公斤的高爐石，早期中鋼公司僅生產氣冷高爐石，用於路基或用作混凝土粒料，因其使用量有限，一般視為廢棄物，而將其用作填海處理。隨著中鋼之工廠陸續擴建，產能的提升，高爐石每年的產量已超過百萬噸。

貳、高爐石性質

水淬高爐石粉含有一些典型的化學氧化物，如表 2.7 所示，其中主要成分為 SiO_2 以及 CaO ，在圖 2.25 的 C-S-A 系統相位圖中可發現高爐石的成分與水泥非常接近，同時具備膠結性和卜作嵐反應兩種特性。

表 2.7 高爐石之一般氧化物[54]

氧化物 種類	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	燒失量
水淬高爐石粉	28~38	8~24	1~3	30~50	1~18	-
波特蘭水泥	21	6	3.3	64	2.0	1.1

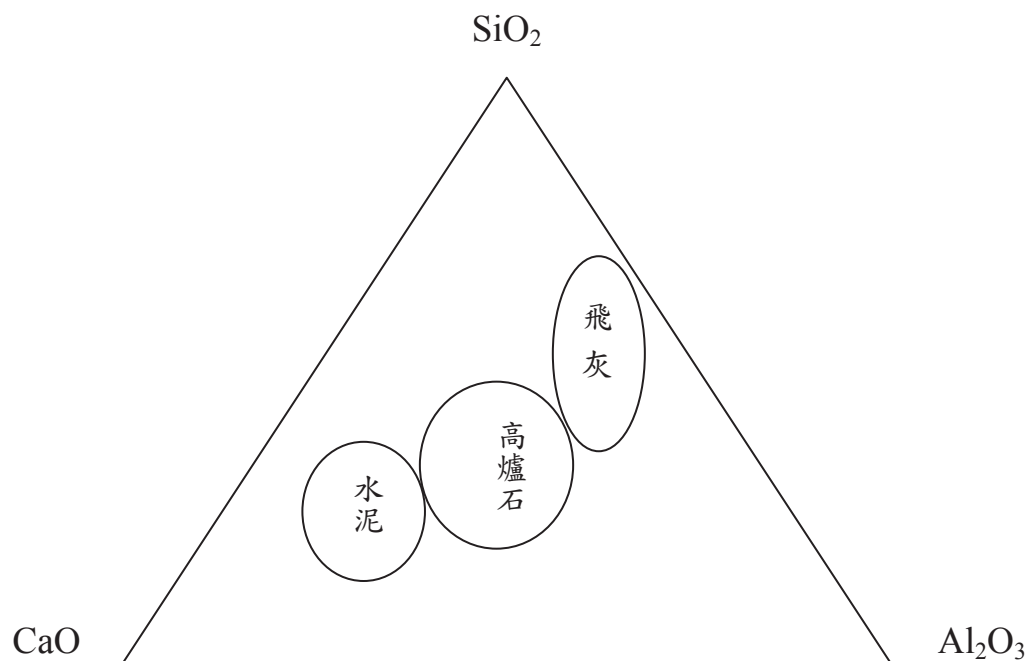
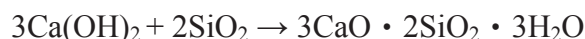


圖 2.25 水泥及卜作嵐材料在 C-S-A 系統之相位圖[54]

針對激發水淬高爐石粉本身潛在的膠結性，Palomo[50]等學者指出有兩種方式，第一種是與波特蘭水泥混合使用，藉由普通波特蘭水泥水化後所生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 與水淬高爐石粉中的 SiO_2 生成 C-S-H 膠體，即為卜作嵐反應，其反應方程式如下：



這也是目前營建業使用高爐石的主要方式，它具有下列特點：

1. 將原本易溶解析出的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，轉化成不易溶解的 C-S-H 膠體，阻斷孔隙的連通性，使混凝土能夠更加的緻密。
2. 由於高爐石部分取代水泥，使早期可進行水化反應的水泥量減少，有效降低水化熱，減少因為溫度變化所產生的熱裂縫問題。
3. 因為隨齡期的增長，卜特蘭反應會持續地進行，使混凝土整體性質的發展歷程有延緩、拉長的趨勢，因此比一般混凝土在長齡期時，混凝土的各項性質仍可因卜作嵐反應而持續成長。

另一種方式為直接利用純高爐石來做為主要的膠結材料，但因純高爐石的顆粒結構非常穩定，單純的以水之極性不足以打斷高爐石的化學鍵結，必須加入極性更強的離子才能夠打斷高爐石的鍵結來達到水化的效果，目前普遍的做法是加入鹼性溶液來激發高爐石的水化反應進行，有文獻[55]提到利用鹼液激發高爐石的效果，在各項性質上會比前一種方式更為優良。

為了控制高爐石的品質，CNS 12549「混凝土及水泥壩料用水淬高爐渣料」對水淬高爐石粉的化學成分標準規定如表 2.8 所示。

表 2.8 CNS 12549 對水淬高爐石粉的化學成分標準規定

化學成分	要求
硫化物最大值%	2.5
硫酸鹽離子(以 SO_4^{2-} 表示)	4.0

限制高爐石中 S 與 SO_4^{2-} 含量的主要目的，因為過多的硫化物與硫酸根會與水泥中的鋁酸三鈣(C_3A)或單硫型鋁酸鈣，共同水化後容易結合生成鈣礬石，影響高爐石混凝土的強度以及體積變化的穩定性。CNS 15429 有針對水淬高爐石粉的物理性質做更進一步的規定，如表 2.9 所示，水淬高爐石的品質優劣，可依照 CNS12223 或 JISR5211 的規範，從水化模數的判定公式如下：

$$\text{水化模數} = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} \geq 1.4$$

表 2.9 CNS12549 對高爐石物理性質標準規定

試驗項目		要求
以試驗篩 0.045mm CNS386 最大值%		20
比表面積 CNS2924 最小值(m^2/kg)		380
高爐石壩料之空氣含量最大值%		12
高爐石活性指數：	最近連續五個試樣平均值	任一個別試樣
7 天指數最小值，%		
80 級	-	-
100 級	75	70
120 級	95	90
28 天指數最小值，%		
80 級	75	70
100 級	95	70
120 級	115	110

參、水淬高爐石粉水化機理

高爐石本身性質與卜特蘭水泥相近，但高爐石的鹼基度偏低，且高爐石內的共價鍵多，離子鍵少，所以高爐石的結構比較緻密，當水淬高爐石粉與水接觸後，在高爐石的表面形成一層低滲透性的假形層(pseudomorphic layer)，這層假形層有阻止水分子進入高爐石顆粒內，水的極性不足以破壞高爐石的結構鍵結，導致高爐石無法直接與水產生水化反應。因此，為了促使高爐石與水發生反應，需要活化劑來激發高爐石的水化作用。一般激發高爐石的方式有兩種，一種將水泥與水淬高爐石粉同時作為膠結材料，利用水泥水化後生成的鹼鹽來激發高爐石的活性，另一種就是直接添加鹼性溶液來促使高爐石的水化反應。另外將水淬高爐石粉細度的提升也是有助於增加水淬高爐石粉的水化速率。

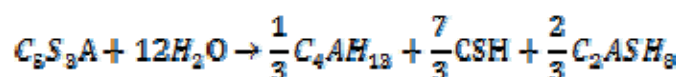
使用鹼基化合物作為活化劑時，水淬高爐石粉與鹼質溶液接觸，會在其表面產生一層分子比 C/S 值很低的 C-S-H 不透水薄膠膜及 C_4AH_{13} 、 C_2ASH_8 等化合物；以少量的氫氧化鈣($Ca(OH)_2$)作為活化劑時所生成的化合物與鹼基化合物作為活化劑時的水化產物相同，但使用大量的氫氧化鈣($Ca(OH)_2$)作為活化劑時，並不會產生 C_2ASH_8 化合物。

如果使用硫酸鹽類作為激發劑時，水化產物則會產生鈣礬石(ettringite)、單硫型水化物(monosulfate hydrate)、和 $Al(OH)_3$ 等化合物。

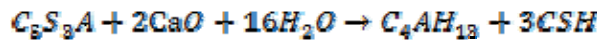
利用鹼活化劑激發高爐石，這些含大量的鹼金屬正離子和 OH^- 離子，這些強大的離子力，足以破壞高爐石內部的鍵結，使其結構解體，產生 SiO_4^{4-} 和 AlO_4^{5-} 和 Ca^{2+} 、 $Ca(H_2O)^{2+}$ 或 $Ca(H_2O)(OH)^+$ 等離子。學者發現雖然高爐石以及卜特蘭水泥的水化過程雖然極為的相似，但水化後的產物卻大不相同。

在不同的激發介質中的水化方程式如下：

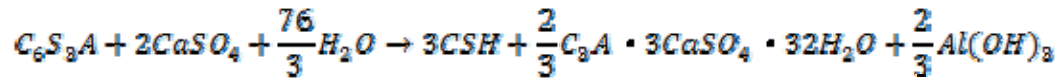
(1) 水中：



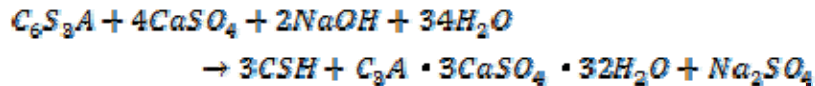
(2) 氫氧化鈣溶液中：



(3) 硫酸鈣激發劑：



(4) 硫酸鈉激發劑：



由此可見，化學激發劑對水化產物的影響很大，這些鹼激發劑所產生的主要水化產物均為 C-S-H，但次要的產物則會隨著不同的激發劑會引起激發劑的種類而產生變化，也會導致水化過程以及圍觀結構形式的變化，最終影響水泥強度的發展。

肆、高爐石水泥水化機理

水泥內的四種主要化合物，矽酸三鈣(C₃S)，矽酸二鈣(C₂S)，鋁酸三鈣(C₃A)，以及鋁鐵酸四鈣(C₄AF)均會進行水化作用，當高爐石添加進水泥的水化過程時，會與當中的兩種活化劑進行反應促使水淬高爐石粉產生水化反應：

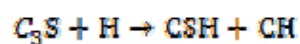
(1) 石膏(硫酸鹽活化能)(sulfate activation)

(2) 氫氧化鈣(石灰活化能)(lime activation)

其中氫氧化鈣是由水泥中的矽酸三鈣(C₃S)與矽酸二鈣(C₂S)水化後的產物，這兩種鹼質活化劑會破壞水淬高爐石粉中的玻璃質結構 Si-O 與 Al-O 的鍵結，加速 Si 與 Al 離子的溶解，使得溶解度高的矽化鈣及鋁化鈣逐漸析出，當石膏在其中也產生化學作用時，由於 Ca 和 Al 離子會與石膏中的硫酸鹽起作用，形成鈣礬石，使得溶液中的 Ca 和 Al 離子濃度降低，但一般情況下，溶液的 pH 值仍能夠達到 12 以上，鈣礬石生成穩定，此時仍能夠激發水化作用進行。

水淬高爐石為卜作嵐材料的一種，故高爐石水泥的水化機理可以用卜作嵐反應來說明，卜作嵐反應與水泥水化後的 CH 再產生反應生成 C-S-H 膠體，但其反應速率較卜特嵐水泥的水化機理來的緩慢，兩者反應是可表示如下：

卜特嵐水泥水化機理：



卜作嵐反應機理：



卜作嵐反應消耗易溶於水之 CH，增加 C-S-H 膠體的含量，此膠體也是水泥硬固後產生強度的主因，由於卜作嵐反應的出現，消耗 CH 所生成的 C-S-H 膠體具有填充孔隙的功效，增加混凝土的緻密性。

伍、新拌高爐石混凝土性質

1. 凝結時間

高爐石替代水泥用量較大時，對於混凝土凝結時間的影響跟混凝土初始溫度有很大的關聯性，當初始溫度較為高(約高於 30℃)時，凝結時間並沒有太大的差異，但如初始溫度太低(約低於 15℃)時，則有明顯的緩凝，在常溫下，混凝土的初凝時間較為一般混凝土可能延長半小時至一小時。

2. 坍度

水淬高爐石粉的比重略小於水泥，將體積亦將增加，且水淬高爐石粉的表面較水泥不易吸附水分，因此游離水增加而使得坍度增加，固可以改善工作性；但又因為高爐石的水化反應較為緩慢，新拌混凝土的坍損減緩。[\[56\]](#)

陸、硬固高爐石混凝土影響

使用高爐石替代水泥用量，會影響到硬固混凝土的強度發展、彈性模數、體積穩定性、水合熱以及混凝土的溫度、水密性、耐久性等。

1. 改善混凝土孔隙結構

與飛灰的反應相同，高爐石的卜作嵐反應會消耗 CH 來生成水化矽酸鈣 C-S-H 膠體填充毛細孔隙，降低孔隙與孔隙間的連通性，增強混凝土的緻密性，使其滲透的通道比普通混凝土彎曲，增強抗滲透能力；隨著混凝土的齡期增加，卜作嵐反應更進一步發揮，抗滲透性能提高。

2. 強度發展

高爐石會與水泥水化產物中的氫氧化鈣在有足夠的水分供應的環境中發生卜作嵐反應，隨著齡期的增長，卜作嵐反應會持續的，在正常的溫度條件下，28 天齡期時卜作嵐反應尚在初期階段，故高爐石混凝土的早期強度會低於一般混凝土。

高爐石的卜作嵐反應隨著齡期的增加不斷進行，產生的鈣矽膠體(C-S-H)，能夠填充混凝土中的微小孔隙，並提高粒料界面鍵結強度，使混凝土結構緻密化；一般齡期達 91 天，高爐石混凝土強度通常就可以超過同齡期的普通混凝土。

3. 體積穩定性

高爐石水泥漿體由於孔隙率較一般的純水泥漿體來的低以及比一般的水泥漿體中含有更多的凝膠體，因此高爐石水泥的收縮比之一般水泥漿體來的更大。

4. 耐久性

添加卜作嵐材料於混凝土中，對混凝土耐久性提升的機理，源自於卜作嵐材料與較高密度之氫氧化鈣反應後，形成較低密度的 C-S-H 膠體填充了混凝土的微小孔隙，使毛細孔隙更小或消失，增加混凝土的緻密性，從而抵抗外界有害離子的入侵。但在 28 天齡期前，由於卜作嵐反應尚未完全發揮，因此早期的水密性反而較一般的混凝土來的差，但隨著齡期的增長，約 56 天齡期時，高爐石混

凝土已接近與一般混凝土的水密性且還能夠持續成長；到 91 天齡期時高爐石混凝土的水密性已經超過一般混凝土。

第三章 試驗計畫

本計畫之試驗項目分為兩部分：第一部分為模擬於不同狀態下之孔隙溶液對於鋼筋腐蝕的影響；第二部分為探討鋼筋混凝土於中性化及氯離子複合作用下腐蝕劣化之行為

第一節 不同狀態下之孔隙溶液對於鋼筋腐蝕的影響

1. 試驗變數

本部分試驗變數如表 3.1 所示。

表 3.1 試驗變數

試驗變數	項目
pH 值	7、9、11、13
氯離子濃度	0%、1%、2.5%、5%

2. 材料、試片及溶液準備

材料、試片準備

根據前章節中圖2.12混凝土中性化前沿的pH值分佈與部分中性化概念示意圖有提到，在中性化過程中，未中性化區的pH值約為13左右，部分中性化區的pH值為8.5~12.5的區間內，而8.5以下為完全中性化區，因此我們利用強鹼性的NaOH來配置溶液，調成了pH值分別為9.11.13三種溶液，另外還有一組使用pH值約為7.5的自來水。在其中添加不同量的氯化鈉(NaCl)，分別以重量百分比加入0%，1%，2.5%，5%的量，探討[Cl]/[OH]臨界值對鋼筋腐蝕的影響。

3. 試驗方法

配置出來的溶液，每組有兩公升，每組溶液放入 2 根 10cm 長的三號鋼筋，浸泡 3、7、14 及 28 天後取出。根據 ASTM G1-03 中表 A1.1 中的 C.3.1 的溶液配置，將取出後的鋼筋放入，洗掉鋼筋上銹蝕的部分，再進行秤重，將鋼筋的原重與酸洗後的重量相減，可得到一重量損失，此重量損失即為銹蝕的部分。

根據 ASTM G1-03 的腐蝕速率計算方式：

$$\text{Corrsion Rate}=(K\times W)/(A\times T\times D)$$

其中：

K=常數(見表 3.2)

T=曝露時間(hour)

A=表面積(cm^2)

W=損失重量(g)

D=鋼筋比重(g/cm^3)

表 3.2 ASTM G1-03 K 值

Corrosion Rate Units Desired	Constant (K) in Corrsion Rate Equation
mils per year(mpy)	3.45×10^6
inches per year(ipy)	3.45×10^3
inches per month(ipm)	2.87×10^2
millimeters per year(mm/y)	8.76×10^4
micrometres per year(um/y)	8.76×10^7
picometres per second(pm/s)	2.78×10^6
grams per square meter per hour(g/m^2)	$1.00 \times 10^4 \times D$
milligrams per square decimeter per day(mdd)	$2.40 \times 10^6 \times D$

第二節 鋼筋混凝土於中性化及氯離子複合作用下腐蝕劣化之行為

1. 試驗變數

本計畫試驗變數包括飛灰、水淬高爐石粉、水膠比、 CO_2 濃度、氯離子濃度來製作砂漿試體與混凝土試體，進行相關試驗來探討鋼筋混凝土於中性化及氯離子複合作用下腐蝕劣化之行為，相關試驗變數說明如下：

水泥

本研究使用由台灣水泥公司生產之I型卜特蘭水泥，主要化學性質成分如下

表3.3。

表 3.3 卜特蘭水泥成分

化學成分	含量(wt%)
二氧化矽(SiO_2)	21.04
三氧化二鋁(Al_2O_3)	5.46
三氧化二鐵(Fe_2O_3)	2.98
氧化鈣(CaO)	63.56
氧化鎂(MgO)	2.52
三氧化硫(SO_3)	-
三氧化硫 $\text{C}_3\text{A} \leq 8\%$	-
(SO_3)% $\text{C}_3\text{A} \geq 8\%$	2.01
燒失量(L.O.I)%	1.38
不溶殘渣%	0.1
有效鹼類	0.78
氧化鈉(Na_2O)	0.32
氧化鉀(K_2O)	0.7
游離氧化鈣(Free CaO)%	0.76
矽酸三鈣(C_3S)%	49.08
矽酸二鈣(C_2S)%	23.3
鋁酸三鈣(C_3A)%	9.43
鋁鐵酸四鈣(C_4AF)%	9.07

飛灰與高爐石

本計畫擬採用台塑石化公司麥寮六輕廠燃煤產生之F級飛灰(比重 2.39)與中鋼公司煉鐵過程產生之 S6000 高爐石(比重 2.89)其主要化學性質如表 3.4 及表 3.5。

表 3.4 粉煤飛灰主要化學成分

化學成分	含量(wt%)
二氧化矽(SiO_2)	56.66
三氧化二鋁(Al_2O_3)	23.97
三氧化二鐵(Fe_2O_3)	7.56
氧化鈣(CaO)	1.94
氧化鎂(MgO)	1.34
三氧化硫(SO_3)	0.57

表 3.5 爐石主要化學成分

化學成分	含量(wt%)
二氧化矽(SiO_2)	34.58
三氧化二鋁(Al_2O_3)	13.69
三氧化二鐵(Fe_2O_3)	0.44
氧化鈣(CaO)	40.67
氧化鎂(MgO)	7.05
三氧化硫(SO_3)	0.56

粗粒料

本研究使用宜蘭縣蘭陽溪之碎石級配， $F.M=7.27$ ，比重為2.61，篩分析結果如表3.6。

表 3.6 粗粒料篩分析結果

篩號	各篩停留量(g)	停留百分率(%)	累積停留百分率(%)
#1	0	0	0
#3/4	25	0.8	0.8
#1/2	510	17.0	17.8
#3/8	380	12.7	30.5
#4	1755	58.5	89.0
#8	0	0	89.0

細粒料

本研究使用天然河砂，F.M=3.1，比重為2.61，篩分析結果如表3.7。

表 3.7 細粒料篩分析結果

篩號	各篩停留量(g)	停留百分率(%)	累積停留百分率(%)
#4	0	0	0
#8	123.5	24.7	24.7
#16	110.4	22.1	46.8
#30	91.1	18.2	65.0
#50	87.9	17.6	82.6
#100	54.4	10.9	93.5

水膠比

水膠比係指水溶液與礦物摻料（飛灰、水淬高爐石粉與水泥）重量之比值，類似於水與波特蘭水泥重量之比值，即一般所謂之水膠比。通常水膠比越低，其孔隙結構越緻密，力學性質、物理性質、耐火性與耐久性質的表現上會更佳，本研究設計擬採用之水膠比為 0.45 與 0.65 的水泥砂漿及水膠比為 0.45 的混凝土。

CO₂濃度

試體澆置後養護 28 天後，變化二氧化碳濃度（0%、50%、100%）進行加速中性化試驗。

氯離子濃度

本計畫擬採用之氯離子含量為 0%、3.5% 及 5%。

試驗變數整理如表3.8：

表 3.8 試驗變數

試驗變數	項 目
飛灰	0%、10%、15%、30%、40%
高爐石	0%、10%、20%、30%、50%
水膠比	0.45、0.65
CO ₂ 濃度	0%、50%、100%
氯離子濃度	0%、3.5% 及 5%

2. 配比

水泥砂漿

表 3.9 水泥砂漿試體配比(kg/m³)

水膠比	水泥	飛灰	爐石	砂	水	NaCl
0.45	531	0	0	1460	239	0.00
	531	0	0	1460	239	26.55
	212	53	266	1460	239	0.00
	212	53	266	1460	239	26.55
	266	212	53	1460	239	0.00
	266	212	53	1460	239	26.55
	212	212	106	1460	239	0.00
	212	212	106	1460	239	26.55
0.65	478	0	0	1316	311	0.00
	478	0	0	1316	311	16.74
	407	0	72	1316	311	0.00
	407	0	72	1316	311	16.74
	335	0	144	1316	311	0.00
	335	0	144	1316	311	16.74
	191	48	239	1316	311	0.00
	191	48	239	1316	311	16.74
	407	72	0	1316	311	0.00
	407	72	0	1316	311	16.74
	335	144	0	1316	311	0.00
	335	144	0	1316	311	16.74

	239	191	48	1316	311	0.00
	239	191	48	1316	311	16.74
	191	191	96	1316	311	0.00
	191	191	96	1316	311	16.74

混凝土表 3.10 混凝土試體配比(kg/m³)

水膠比	水	水泥	飛灰	爐石	粗粒料	細粒料	NaCl
0.45	243	540	0	0	604	850	0
	243	540	0	0	604	850	27
	243	216	54	270	604	815	0
	243	216	54	270	604	815	27
	243	216	216	108	604	784	0
	243	216	216	108	604	784	27
	243	270	216	54	604	789	0
	243	270	216	54	604	789	27

3. 編號

編號說明: X X X X X X X X X X

第一碼:M表示砂漿(Mortar)，C表示混凝土(concrete)。

第二碼:表示水膠比，4表示水膠比0.45，6表示水膠比0.65。

第三碼:C表示水泥。

第四碼:表示水泥與飛灰及爐石的比例。

第五碼:F表示飛灰。

第六碼:表示飛灰與水泥及爐石的比例。

第七碼:S表示爐石。

第八碼:表示爐石與水泥及飛灰的比例。

第九碼:L表示NaCl。

第十碼:表示NaCl添加量，0表示添加量為0%，3表示添加量為3.5%，5表示添加量為5%。

4. 材料與試體製作

本計畫水泥砂漿試體採用 $\Psi 5 \times 10\text{cm}$ ，混凝土試體採用 $\Psi 10 \times 20\text{cm}$ 之圓柱試體分別進行抗壓試驗、劈裂強度試驗、中性化試驗、四極電位量測，部分試體中插入#3鋼筋其保護層左右及下端各2cm進行半電池電位及加速腐蝕試驗。

5. 試驗方法

本計畫採用之試驗法概述如下：

抗壓強度試驗

本計畫依據 ASTM C39 混凝土抗壓強度試驗法進行抗壓試驗，將漿體灌入 $\Psi 5 \times 10\text{cm}$ 及 $\Psi 10 \times 20\text{cm}$ 模具內，凝固後拆模置入養護槽內養護至各齡期，將試體取出並以抹布拭乾及石膏蓋平，至於抗壓試驗機上以每秒 $1.4 \sim 3.4 \text{ kgf/cm}^2$ 的加壓速率進行單軸載重試驗。

劈裂強度試驗

本計畫依據 ASTM C496 之規定方法進行劈裂強度試驗。試驗前先繪出試體的直徑及側面高度，並紀錄其試體三個方向的直徑與高度，試體的上下需墊以約3.2mm厚之木條(plywood)。若球座的承載面長度小於試體的長度，則必須在試體的上下加入承載塊(supplementary bearing bar)。以每分鐘 $7 \sim 14 \text{ kgf/cm}^2$ 的承載速率進行劈裂試驗，直至試體破壞，由公式求得劈裂強度值。

中性化試驗

本研究擬使用加速中性化試驗儀，來進行加壓中性化試驗項目，加速中性化試驗儀外觀為圓柱型，其內徑20cm，高100cm，壁厚約2cm，耐壓 20 kgf/cm^2 ，工作壓力範圍為1~15大氣壓，由調壓閥及壓力錶來控制容器的二氧化碳壓力，二氧化碳壓力在15atm， CO_2 濃度100%，相對溼度介於90%R.H.~95%R.H.，使用本儀器時應於 CO_2 氣體灌入後，施以洩壓動作以便將原始於鋼筒內的空氣排出，並重複多次以便確保 CO_2 濃度為100%，頂蓋附有活性橡膠墊圈及16根螺栓，將16根螺栓確實鎖緊使容器密合，進行中性化試驗，其儀器構造如圖 3.1 所示。



圖 3.1 加速中性化試驗儀

進行中性化試驗，首先將混凝土養護 28 天後拿出，置放在中性化箱內，以加壓(15 atm)的方式，來設定溫度、濕度以及二氧化碳的濃度來進行中性化。然後參考 RILEM CPC-18 所提議的方法，在 70% 的乙醇溶液中加入 1% 的酚酞，調配完成後，均勻的噴灑於試體橫斷面上。由於酚酞是一種酸鹼的指示劑，所以在 pH 值大於 9.2 以上時，會由無色轉為紅色，因此試體未中性化時將呈現紅色。由此可以判斷中性化的深度與中性化的速率等。在最近的研究顯示出，RILEM CPC-18 的方法可能低估了中性化的程度，所以我們也採用由國外進口的最新混凝土用 pH 值指示劑，這種指示劑可以將是否達到中性化的範圍定義為 pH 值是低於或是高於 11，這是鋼筋鈍態保護膜可以穩定形成的臨界酸鹼值。鹼活化高爐石混凝土不同於混凝土，它的水化生成物並無氫氧化鈣，所以當它受到二氧化碳侵入時，二氧化碳並不是與氫氧化鈣中和掉形成碳酸鈣，但是水溶性的二氧化碳形成碳酸根離子，可能仍會中和掉孔隙水中的強鹼性(這強鹼性是由未反應的鹼活化液所提供)，造成所謂的中性化。

半電池電位量測

半電池電位(Half-Cell Potential)試用使用銅/硫酸銅(Cu/CuSO_4)。根據 ASTM C876 規定，當量測半電池電位到得到穩定的電位時，觀察五分鐘電位值不能跳動 $\pm 20\text{mV}$ 。當電位不隨著時間改變時視為達到鋼筋之平衡電位，即腐蝕電位，最後利用半電池電位來評估鋼筋之腐蝕機率。

半電池電位量測儀參考電極為銅/硫酸銅電極(Cu/CuSO_4)，參考電極之硫酸銅溶液必須為過飽和，半電池電位量測儀之量測範圍為 $\pm 999\text{mV}$ 。半電池電位量

測儀依照 ASTM C876 規範量測混凝土內鋼筋的腐蝕機率，其儀器構造如圖 3.2 所示。



圖 3.2 半電池電位量測儀(Cu/CuSO_4)

四極式電阻量測

本研究以試體養護 28 天後，將試體放置於不同濕度條件之恆溫恆濕櫃中，使用四極式電阻量測儀量測混凝土電阻係數及試體為面乾內飽和狀態之混凝土電阻係數。在量測時，四極式電阻量測儀之探針需先預濕及試體表面必須保持乾淨。四極式電阻係數量測如圖 3.3 所示。

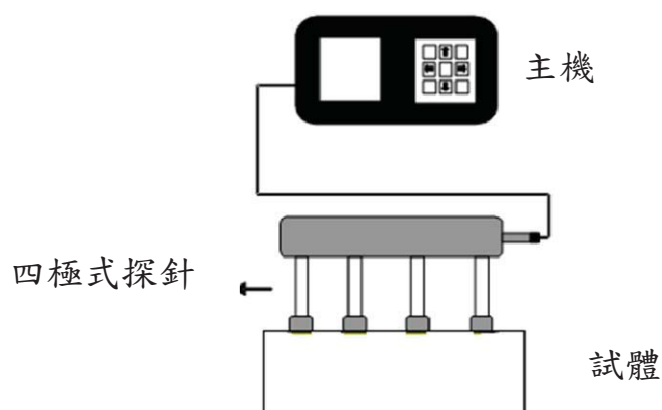


圖 3.3 混凝土電阻係數量測示意圖

本試驗所使用之混凝土四極式電阻量測儀為英國 CNS 公司製造，四極式電阻量測儀含顯示器及四針式感應計，顯示器數值顯示為六段式切換，量測範圍 $0\ \Omega$ 至 $99\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$ ，精度為 $\pm 1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 。量測混凝土之電阻值後，可對應其滲透性、電滲值，作為混凝土耐久性之評估，如圖 3.4 所示。



圖 3.4 四極式電阻量測儀

鋼筋加速腐蝕試驗

本研究擬使用先前養護 28 天後，使用加速碳化過後以及未碳化的試體分別再進行加速腐蝕試驗，加速腐蝕後使用 CORROMAP 鋼筋腐蝕電位量測儀量測腐蝕電位，其儀器構造如圖 3.5 所示。



圖 3.5 CORROMAP 鋼筋腐蝕電位量測儀

圖 3.6 為簡易加速腐蝕裝置示意圖，將試體放入試驗槽內，浸泡在 3.5% 的鹽水中，大致約至試體高度但不得超過試體高度，放入不鏽鋼網圍住試體，利用串聯的方式將 8 組試體串聯在一起，電源供應器正極接在鋼筋上，負極接在不鏽鋼網上，通以固定電流。所通電的量計算方式為 $(0.1\text{mA}/\text{cm}^2)$ 乘上鋼筋深度的表面

積作為通電的量，以固定電流量的方式進行加速腐蝕的試驗，通電 1 天後去電半小時再進行量測，1 天為一循環，共進行 7 天。實際加速腐蝕裝置情形如圖 3.7。

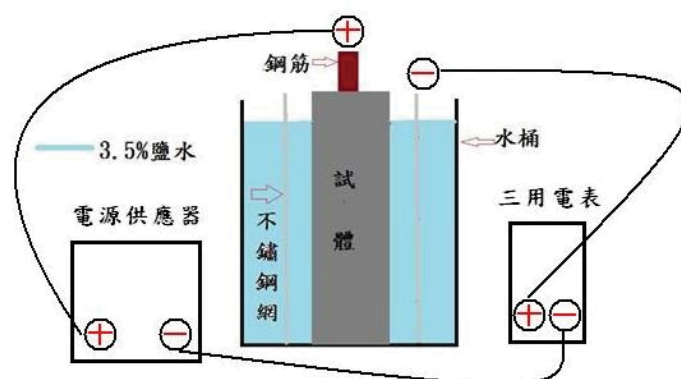


圖 3.6 簡易加速腐蝕裝置示意圖



圖 3.7 加速腐蝕裝置圖

第四章 結果與討論

第一節 前言

本章節主要探討鋼筋混凝土受到中性化以及氯離子有害因子的複合作用下腐蝕劣化的結果。研究分為兩個部分，第一部分是利用不同 pH 值溶液及添加不同的氯離子對於鋼筋腐蝕的影響，第二部分為利用礦物摻料取代部分水泥，探討混凝土添加飛灰爐石，在中性化及氯離子複合作用下對其力學性質與耐久性的影響。

第二節 不同浸泡溶液的 pH 值變化

圖 4.1 顯示鋼筋浸泡在不同 pH 值和不同氯離子環境下 pH 值隨齡期變化之情形。由於鋼筋腐蝕會消耗溶液中的氫氧根離子(OH^-)來生成氧化物，造成溶液整體的 pH 值會隨著齡期的增加而降低。

試驗結果發現在 pH 值為 13 的溶液中，pH 值並沒有太大的變化，因為在高鹼性的環境下，鋼筋會形成一層穩定的鈍態保護膜，保護鋼筋不被腐蝕。另外 pH 值為 7、9、11 的溶液，在浸泡溶液的初期因鋼筋非常容易受到腐蝕，因此溶液在浸泡的初期 pH 值的下降變化特別迅速，而後 pH 值的變化則隨著添加氯離子的量而變化，在相同 pH 值下，NaCl 添加量從 0%到 2.5%的溶液，pH 值會隨著 NaCl 添加量的增加而增加。氯離子對鋼筋腐蝕中形成一個加速的作用，因此鋼筋腐蝕的速率也會增快，使得 pH 值下降的速率也會增快。

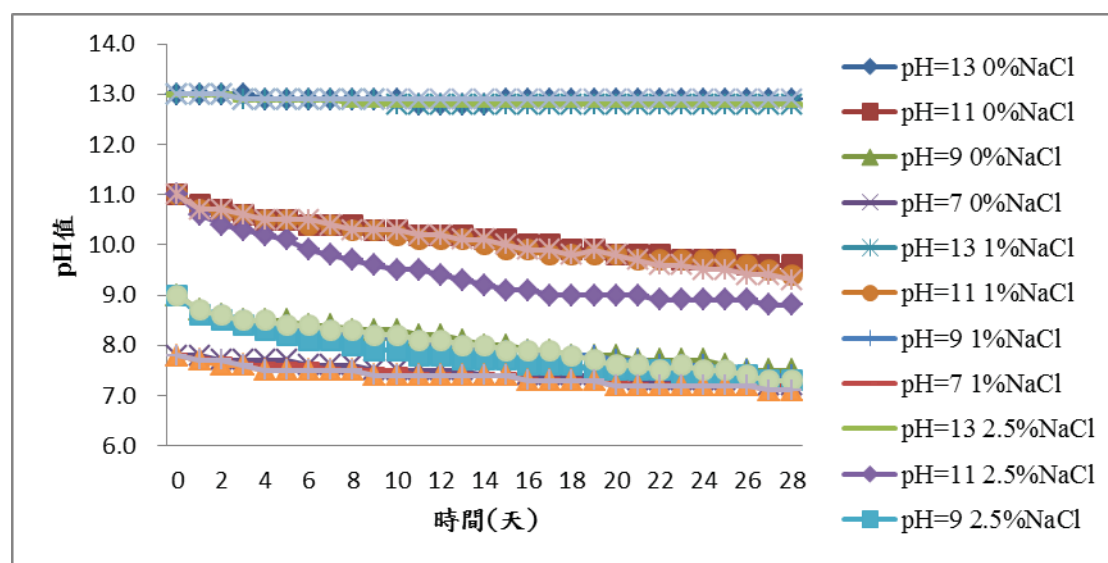


圖 4.1 不同溶液狀況對於 pH 值變化情形

第三節 不同浸泡溶液對鋼筋腐蝕的影響

本試驗取長度 10 公分的 3 號鋼筋為試驗樣本。試體處理程序說明如下：首先將鋼筋用鋼刷清理過，確保每根鋼筋表面是同樣處於尚未腐蝕的情況；其次，對鋼筋兩端進行防蝕處理，僅保留鋼筋中間長度 5 公分當做試驗變數，浸泡在不同 pH 值及不同 NaCl 添加量的溶液中，探討 pH 值以及 NaCl 添加量對於鋼筋腐蝕的影響。表 4.1 與表 4.2 分別為不同溶液狀態下，鋼筋的腐蝕量與腐蝕速率的變化。

表 4.1 不同溶液狀態下各齡期鋼筋的腐蝕量(單位:g)

	3 天損失重量	7 天損失重量	14 天損失重量	28 天損失重量
pH=13 0%NaCl	0.0010	0.0012	0.0025	0.0032
pH=11 0%NaCl	0.0140	0.0167	0.0417	0.0832
pH=9 0%NaCl	0.0193	0.0232	0.0470	0.0938
pH=7 0%NaCl	0.0273	0.0324	0.0687	0.1310
pH=13 1%NaCl	0.0060	0.0070	0.0075	0.0088
pH=11 1%NaCl	0.0206	0.0218	0.0459	0.1144
pH=9 1%NaCl	0.0243	0.0267	0.0613	0.1216
pH=7 1%NaCl	0.0285	0.0372	0.0750	0.1462
pH=13 2.5%NaCl	0.0072	0.0081	0.0084	0.0105
pH=11 2.5%NaCl	0.0250	0.0280	0.0612	0.1221
pH=9 2.5%NaCl	0.0303	0.0333	0.0725	0.1410
pH=7 2.5%NaCl	0.0341	0.0392	0.0809	0.1550
pH=13 5%NaCl	0.0065	0.0071	0.0082	0.0101
pH=11 5%NaCl	0.0241	0.0278	0.0574	0.0839
pH=9 5%NaCl	0.0283	0.0320	0.0643	0.1262
pH=7 5%NaCl	0.0335	0.0384	0.0782	0.1371
暴露大氣中	0.0272	0.0342	0.0370	0.0433

表 4.2 同溶液狀態下各齡期鋼筋腐蝕速率(單位:mmpy)

	3 天腐蝕速率	7 天腐蝕速率	14 天腐蝕速率	28 天腐蝕速率
pH=13 0%NaCl	0.0095	0.0049	0.0051	0.0032
pH=11 0%NaCl	0.1326	0.0676	0.0846	0.0844
pH=9 0%NaCl	0.1832	0.0941	0.0955	0.0952
pH=7 0%NaCl	0.2580	0.1313	0.1394	0.1329
pH=13 1%NaCl	0.0573	0.0284	0.0152	0.0089
pH=11 1%NaCl	0.1946	0.0883	0.0932	0.1160
pH=9 1%NaCl	0.2305	0.1083	0.1244	0.1234
pH=7 1%NaCl	0.2698	0.1509	0.1522	0.1483
pH=13 2.5%NaCl	0.0682	0.0329	0.0170	0.0107
pH=11 2.5%NaCl	0.2362	0.1136	0.1242	0.1239
pH=9 2.5%NaCl	0.2869	0.1351	0.1471	0.1430
pH=7 2.5%NaCl	0.3229	0.1591	0.1641	0.1572
pH=13 5%NaCl	0.0611	0.0288	0.0183	0.0123
pH=11 5%NaCl	0.2287	0.1128	0.1165	0.0851
pH=9 5%NaCl	0.2675	0.1298	0.1306	0.1280
pH=7 5%NaCl	0.3167	0.1558	0.1587	0.1390
暴露大氣中	0.2575	0.1386	0.0752	0.0440

壹、不同 pH 值溶液對於鋼筋腐蝕量的影響

圖 4.2 到圖 4.5 中可以發現在相同 NaCl 添加量下，pH 值對於鋼筋腐蝕的影響是非常大。當 pH 值 13 時，鋼筋表面會形成一層鈍態保護膜來保護鋼筋不受腐蝕的影響，因此鋼筋幾乎不會腐蝕；當 pH 值為 7、9、11 時，鋼筋所產生的鈍態保護膜會呈現不穩定狀態，當 pH 值越低，鋼筋腐蝕量就越大。而把鋼筋暴露在大氣環境下，鋼筋只能靠吸收空氣中的水氣來達到鋼筋腐蝕的生成，所以鋼筋在大氣環境下腐蝕量變化較浸泡在溶液的情況緩慢。

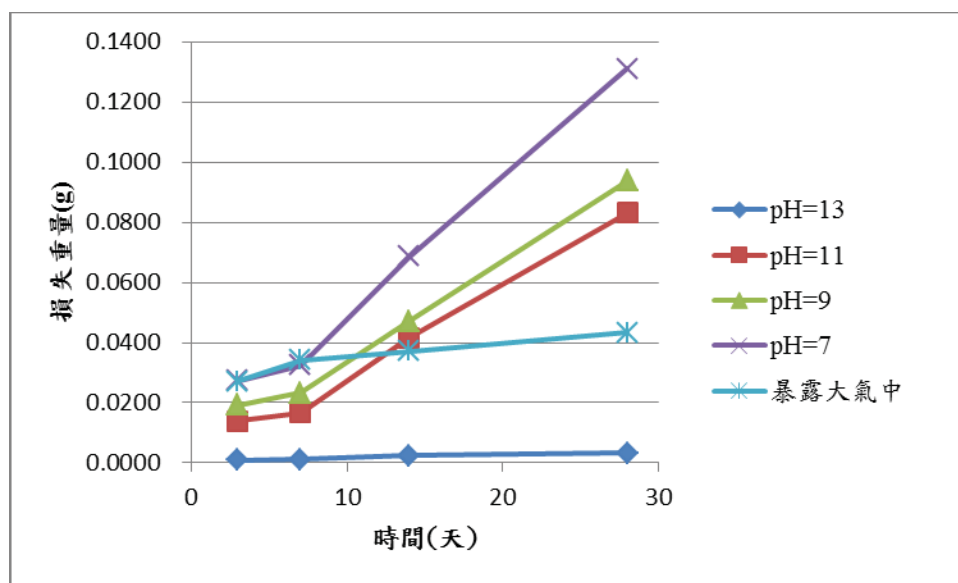


圖 4.2 pH 值對於鋼筋腐蝕量的影響(無 NaCl)

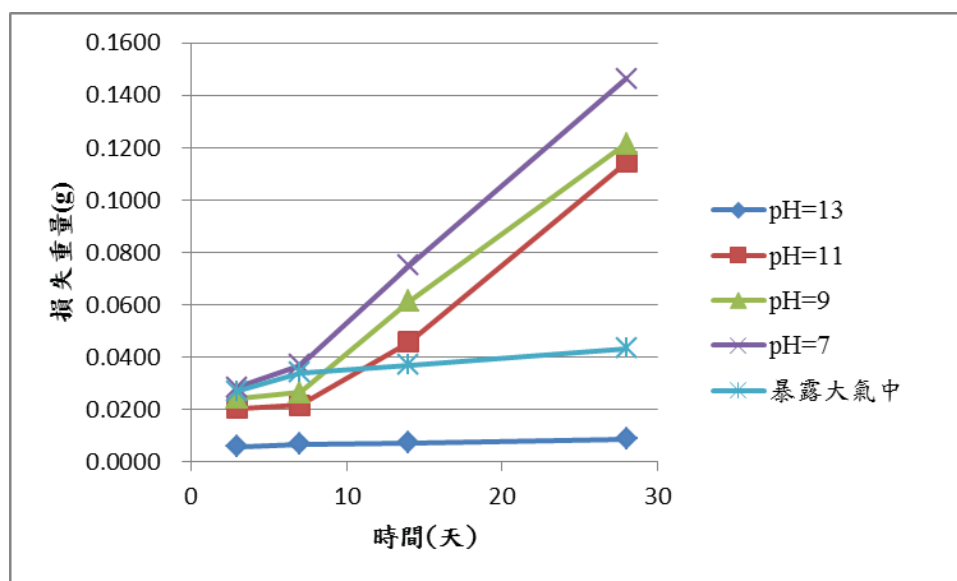


圖 4.3 pH 值對於鋼筋腐蝕量的影響(1%NaCl)

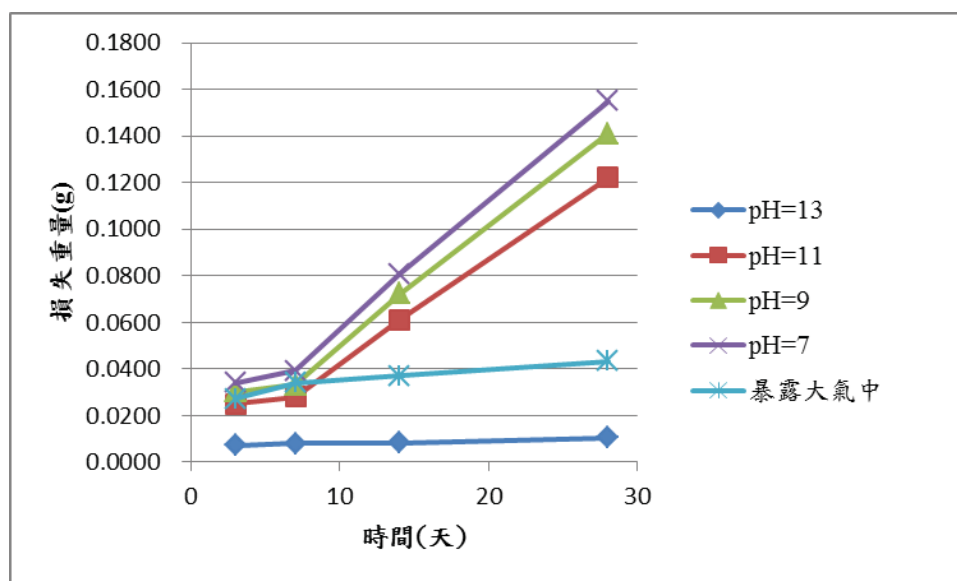


圖 4.4 pH 值對於鋼筋腐蝕量的影響(2.5%NaCl)

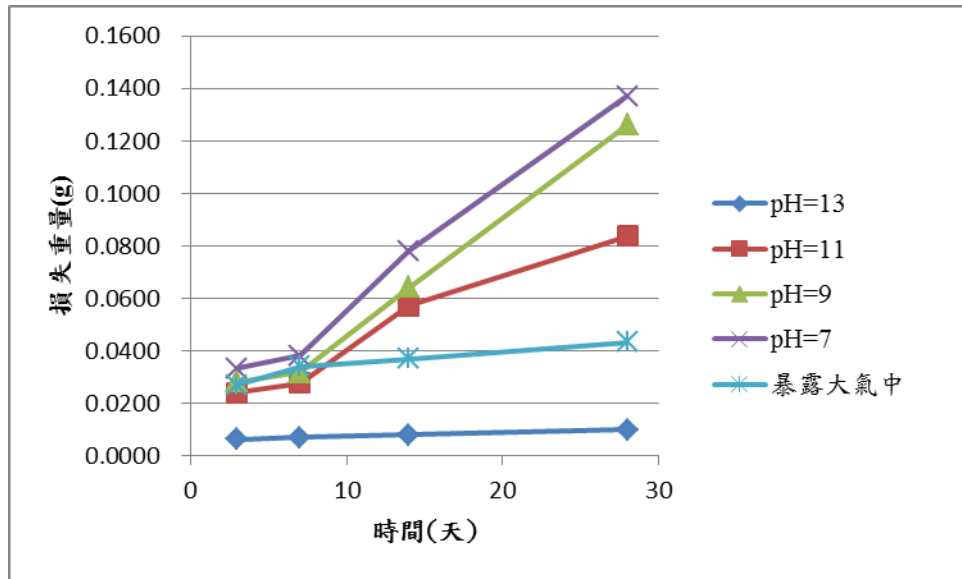


圖 4.5 pH 值對於鋼筋腐蝕量的影響(5%NaCl)

貳、不同 pH 值溶液對於鋼筋腐蝕速率的影響

圖 4.6 至圖 4.9 是在相同 NaCl 添加量下，不同 pH 值對於鋼筋腐蝕的影響。pH 值越低腐蝕速率越快。除了 pH 值為 13 的溶液以外，前 3 天鋼筋的腐蝕速率特別迅速，因鋼筋表面有先用鋼刷處理過，所以第一層的腐蝕生成速率會特別快，而到 7 天時的鋼筋腐蝕量才會趨於穩定。不過由於受到前期影響深遠，因此腐蝕速率會有下降的情形，而到 14 天鋼筋腐蝕的速率跟 28 天鋼筋腐蝕的速率已經穩定下來，維持在一個穩定的腐蝕速度。而暴露在空氣中的鋼筋，因腐蝕須受到環境中水氣的因素影響，在大氣中腐蝕速率除了一開始較為迅速之後，轉變為緩慢的腐蝕。

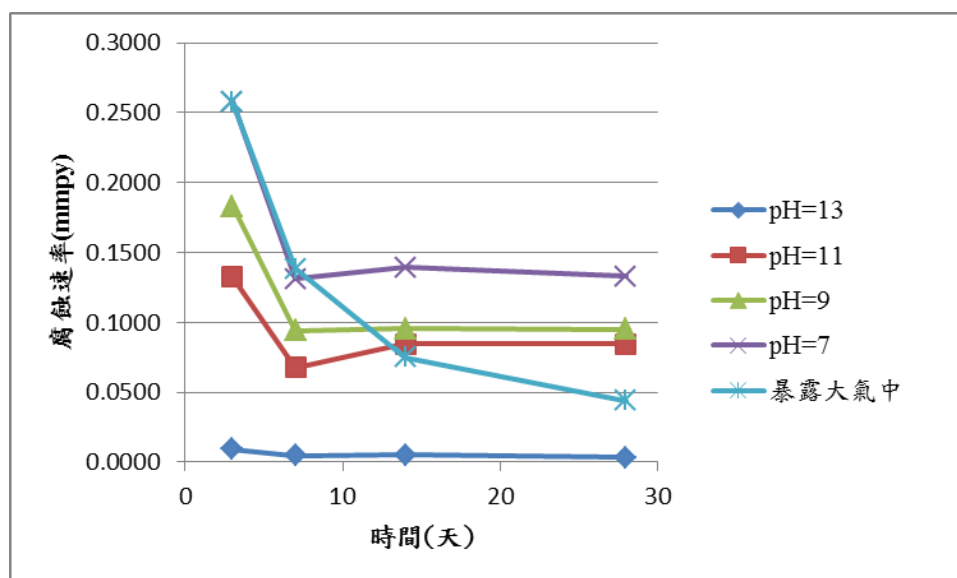


圖 4.6 pH 值對於鋼筋腐蝕速率的影響(無 NaCl)

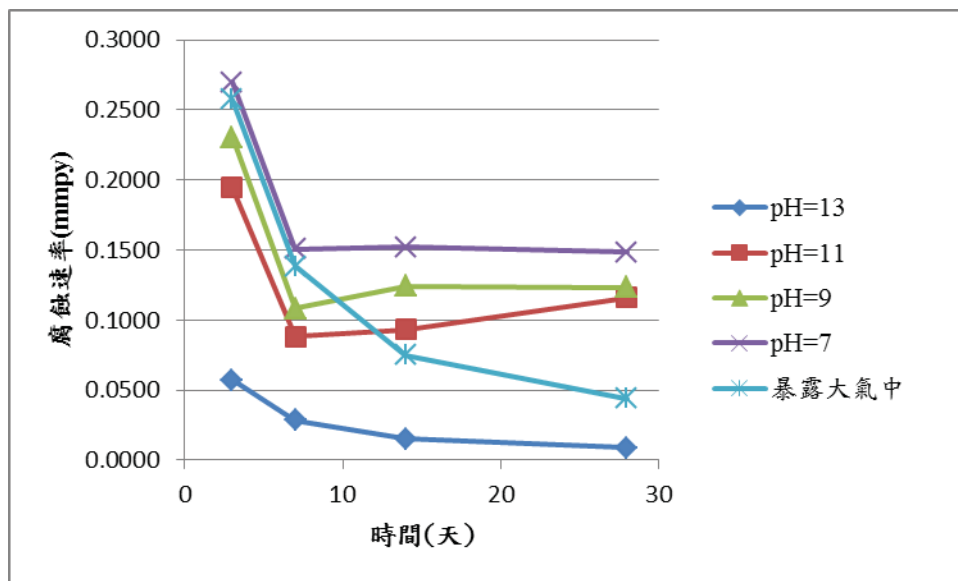


圖 4.7 pH 值對於鋼筋腐蝕速率的影響(1%NaCl)

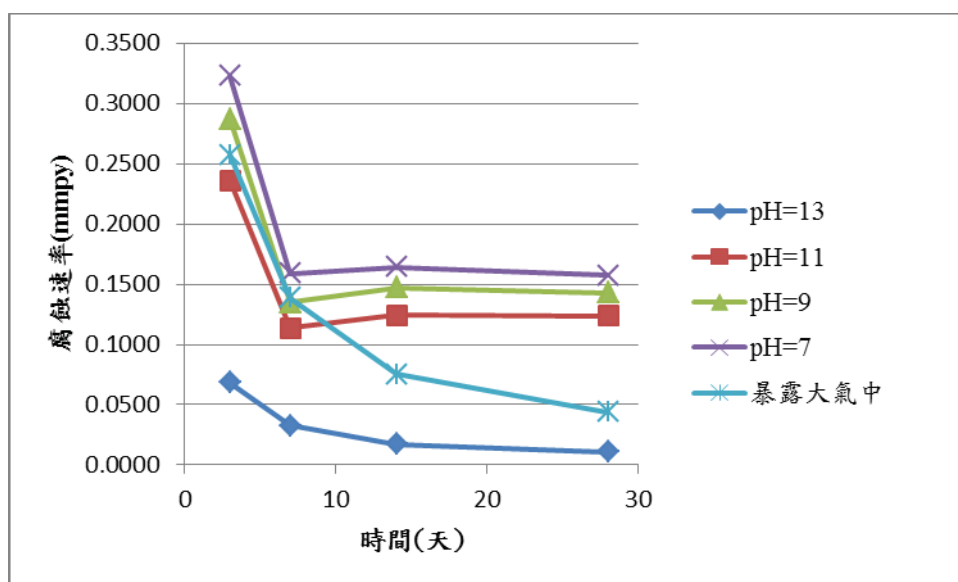


圖 4.8 pH 值對於鋼筋腐蝕速率的影響(2.5%NaCl)

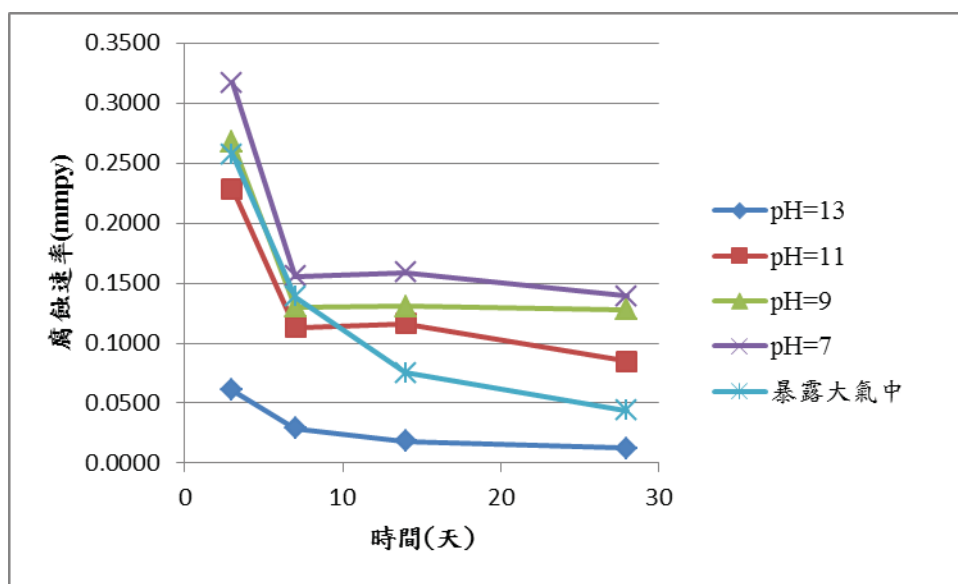


圖 4.9 pH 值對於鋼筋腐蝕速率的影響(5%NaCl)

參、氯離子含量對於鋼筋腐蝕量的影響

圖 4.10 至圖 4.13 顯示不同 pH 值情況下 NaCl 添加量對於鋼筋腐蝕量的影響。圖 4.10 顯示在 pH 值為 13 的環境下，NaCl 的添加量由 1% 增至 5% 對於鋼筋腐蝕量的影響不大。而 pH 值 11、9、7 狀況下隨著 NaCl 添加量由 0% 增至 2.5%，鋼筋的腐蝕量也呈現遞增的情況，其可能原因為氯離子在鋼筋腐蝕的過程中，扮演了一個加速腐蝕的角色，但添加量增至 5% 時鋼筋腐蝕量並沒有 2.5% NaCl 添加量來的快。

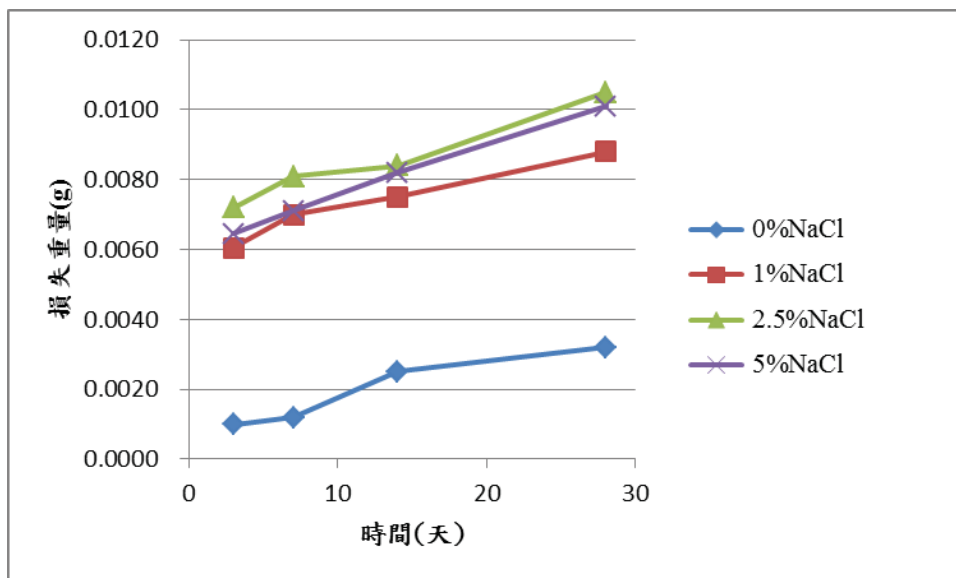


圖 4.10 NaCl 含量對於鋼筋腐蝕量的影響(pH 值 13)

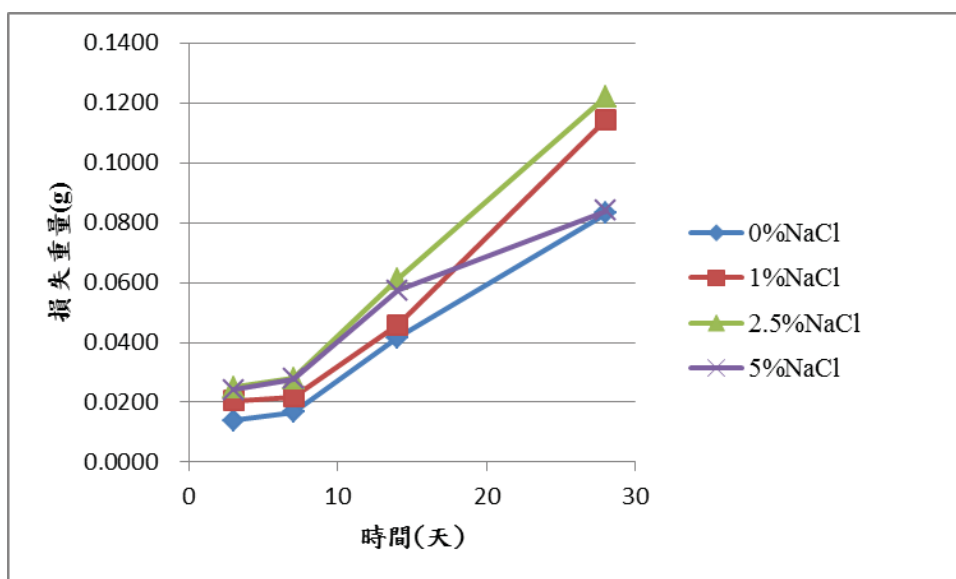


圖 4.11 NaCl 含量對於鋼筋腐蝕量的影響(pH 值 11)

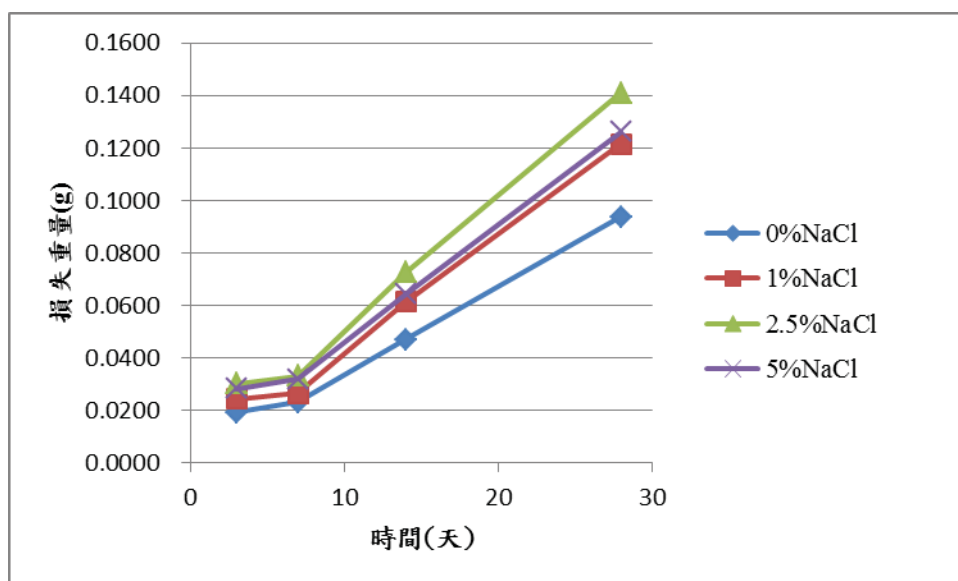


圖 4.12 NaCl 含量對於鋼筋腐蝕量的影響(pH 值 9)

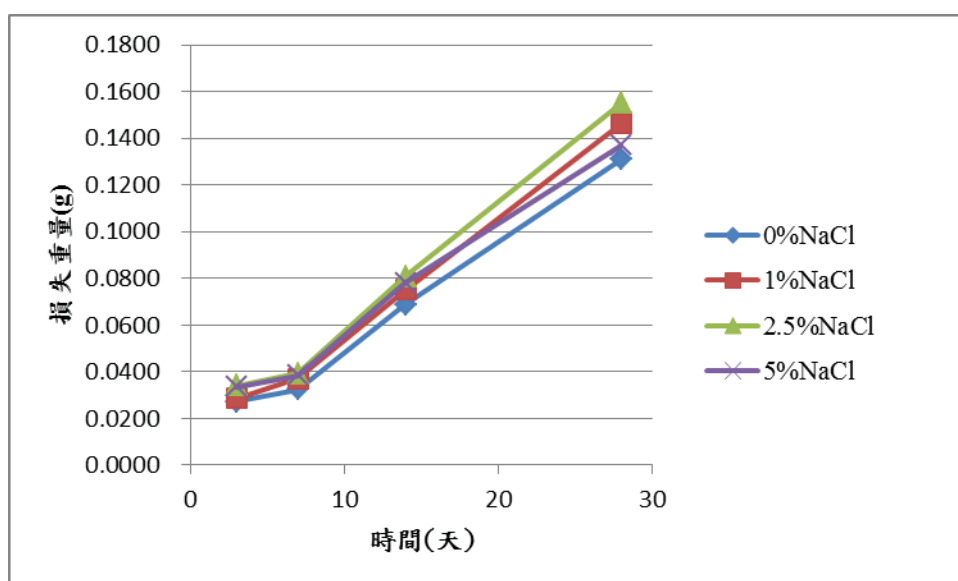


圖 4.13 NaCl 含量對於鋼筋腐蝕量的影響(pH 值 7)

肆、氯離子含量對於鋼筋腐蝕速率的影響

圖 4.14 至圖 4.17 為不同 pH 值情況下 NaCl 添加量對於鋼筋腐蝕速率的影響。由圖 4.14 可發現 pH 值 13 狀況下，鋼筋受到鈍態保護膜生成的影響，NaCl 添加量由 1%增加至 5%對腐蝕速率的影響微乎其微。腐蝕速率隨著時間增加而遞減，其原因與前述相同。在 pH 值 7、9、11 的情況下，NaCl 添加量 0%到 2.5%

之鋼筋腐蝕速率隨著添加量增加而增加，而添加 5%NaCl 的腐蝕速率略低於 2.5% 腐蝕速率，其原因與前述相同。

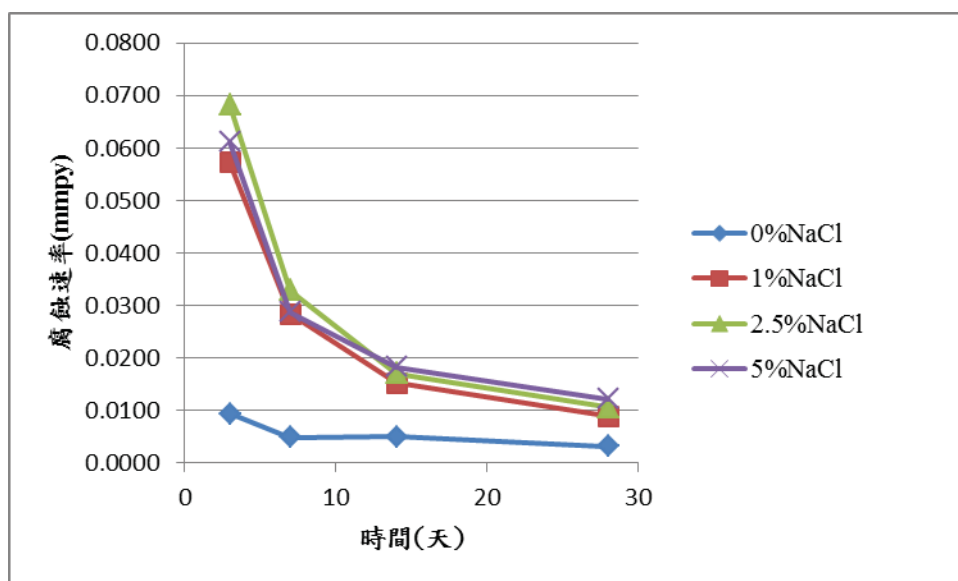


圖 4.14 NaCl 含量對於鋼筋腐蝕速率的影響(pH 值 13)

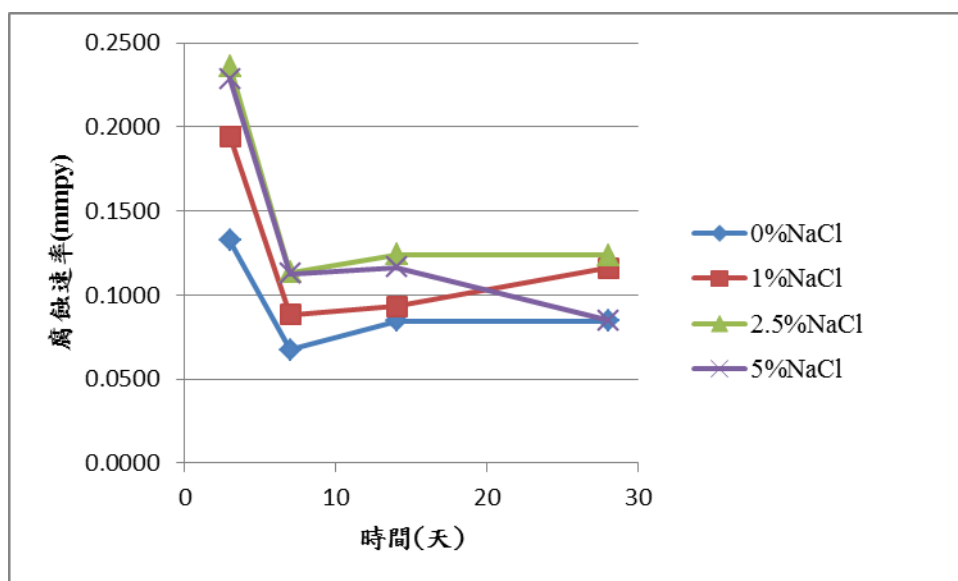


圖 4.15 NaCl 含量對於鋼筋腐蝕速率的影響(pH 值 11)

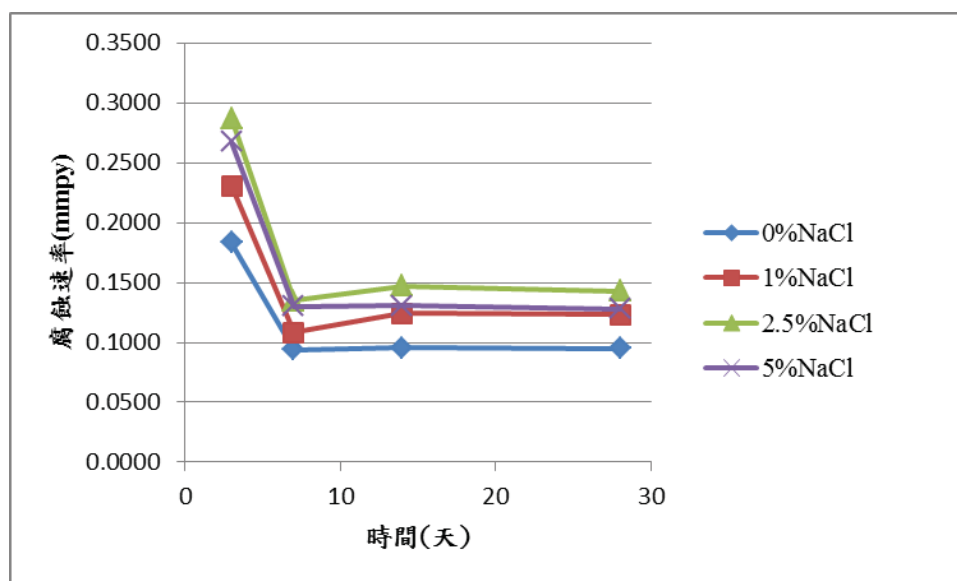


圖 4.16 NaCl 含量對於鋼筋腐蝕速率的影響(pH 值 9)

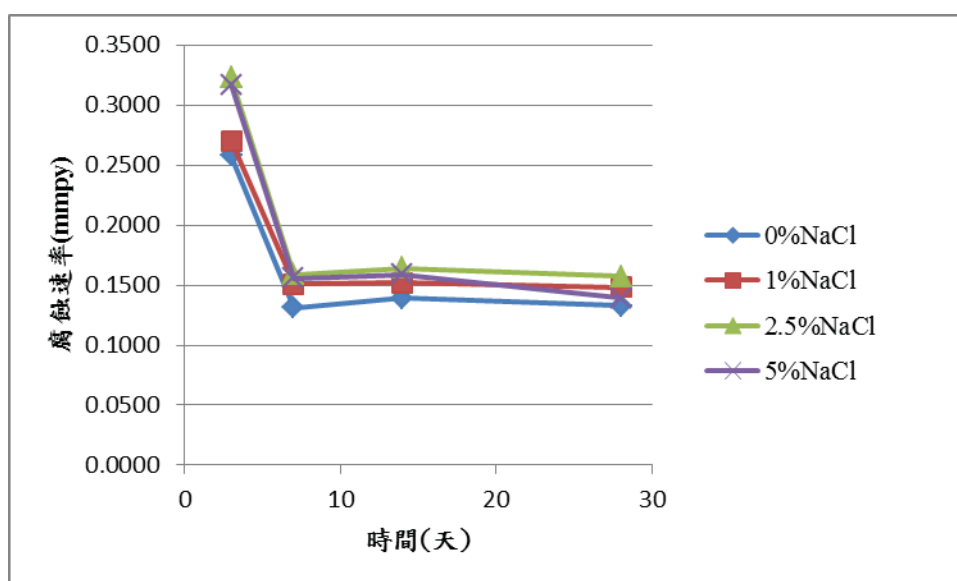


圖 4.17 NaCl 含量對於鋼筋腐蝕速率的影響(pH 值 7)

伍、 pH 值與 Cl 同時浸泡的影響

針對浸泡時間點不同造成的影響，做實際的測試。其中一盆鋼筋先浸泡各 pH 值溶液 1 天以後再添加 NaCl，以及鋼筋同時浸泡 pH 值和 NaCl 的溶液，其結果如下表 4.3。由表中顯示 NaCl 添加先後順序對於鋼筋腐蝕量及速率並無太大的影響。

表 4.3 不同 pH 值 NaCl 溶液及浸泡順序的腐蝕量與腐蝕速率

浸泡溶液	先浸泡溶液隔天再放入 NaCl		同時浸泡	
	3 天損失重量(g)	(mmpy)	3 天腐蝕損失重量(g)	(mmpy)
pH=13 1%NaCl	0.0050	0.0473	0.0060	0.0573
pH=11 1%NaCl	0.0203	0.1922	0.0206	0.1946
pH=9 1%NaCl	0.0237	0.2244	0.0243	0.2305
pH=7 1%NaCl	0.0269	0.2547	0.0285	0.2698
pH=13 5%NaCl	0.0062	0.0587	0.0065	0.0611
pH=11 5%NaCl	0.0236	0.2234	0.0241	0.2287
pH=9 5%NaCl	0.0283	0.2679	0.0283	0.2675
pH=7 5%NaCl	0.0336	0.3181	0.0335	0.3167

陸、複合作用對於鋼筋腐蝕量的影響

透過改變 pH 值及改變 NaCl 的含量模擬鋼筋受到中性化及氯鹽侵入的影響，結果顯示在 pH 值 13 時，NaCl 添加量由 0%至 1%對鋼筋腐蝕有些許影響，但 NaCl 添加量由 1%持續增至 5%時，對鋼筋腐蝕的影響並不明顯，其主要原因應該為高鹼性環境生成的鈍態保護膜阻擋了氯離子的侵入；但在 pH 值為 11、9、

7 時，因鹼性環境不足以生成穩定的鈍態保護膜，故隨著 NaCl 添加量的增加使得的鋼筋產生加速腐蝕的效果。然而當 NaCl 含量為 5% 時，其腐蝕速率反而又降低，主要原因為氯離子溶解於水中扮演配位基(具有較高活性，且容易與陽離子結合)的角色，與鐵離子反應生成不同的錯合物(FeCl_2 、 FeCl_3 、 FeCl_5)，而此錯合物本身不穩定且解離性能大不相同，有些容易與氫氧根離子生成氫氧化鐵進而生成鐵鏽，有些不容易解離而形成一鈍態層阻絕氯離子與鐵離子產生腐蝕反應。在氯離子濃度為 5% 的狀況下，所生成的錯合物相較於 2.5% 的狀況下多。因此可能生成鈍態層也較多，因此腐蝕速率反而比較慢。

染、複合作用對於鋼筋腐蝕速率的影響

配合前面 4.3.6 節所提到之鋼筋腐蝕量的變化，忽略前 3 天因初期腐蝕速度過快所造成的影響，各種不同的氯離子添加量及 pH 值下，腐蝕速率在齡期 3 天後大致上呈現持平的穩定狀態，意即腐蝕量與時間會呈現一個正比的關係，其中又以 pH 值為 7 及 NaCl 添加量在 2.5% 時，鋼筋的腐蝕速率較為迅速。

第四節 不同配比與氯離子含量的混凝土力學性質

針對不同水膠比、不同的氯離子含量以及不同混合比例(高爐石及飛灰替代水泥用量)進行水泥砂漿及混凝土抗壓強度試驗，期望能夠找到一組配比能有效提升混凝土的抗壓強度又能降低水泥用量的最佳化配比。

第五節 水泥砂漿抗壓強度

針對水泥砂漿抗壓強度試驗，主要變數為水膠比、NaCl 添加量、膠結材料混合比例，其詳細配比如表 4.4。

表 4.4 不同混合比例之水泥砂漿抗壓強度(MPa)

水膠比	NaCl	cement	FA	Slag	7 天	14 天	28 天
0.45	0%	100%	0%	0%	33.65	43.75	48.50
	5%	100%	0%	0%	33.70	43.06	48.21
	0%	40%	10%	50%	29.77	36.66	43.94
	5%	40%	10%	50%	29.21	36.28	43.73
	0%	50%	40%	10%	25.01	31.89	35.48
	5%	50%	40%	10%	24.28	30.21	34.98
	0%	40%	40%	20%	27.24	31.73	40.43
	5%	40%	40%	20%	27.15	31.43	40.14
0.65	0%	100%	0%	0%	26.39	32.02	36.42
	3.5%	100%	0%	0%	25.79	32.26	36.37
	0%	85%	0%	15%	21.17	30.54	38.67
	3.5%	85%	0%	15%	21.30	29.75	38.44
	0%	70%	0%	30%	21.56	30.26	39.34
	3.5%	70%	0%	30%	20.76	29.59	39.08
	0%	40%	10%	50%	22.22	28.95	32.10
	3.5%	40%	10%	50%	23.21	28.64	31.56
	0%	85%	15%	0%	19.99	24.74	28.46
	3.5%	85%	15%	0%	19.04	23.89	27.92
	0%	70%	30%	0%	16.26	22.35	25.30
	3.5%	70%	30%	0%	15.42	21.58	24.86
	0%	50%	40%	10%	14.83	20.73	27.00
	3.5%	50%	40%	10%	14.90	20.41	26.22
	0%	40%	40%	20%	17.55	23.46	28.33

續表 4.4 不同混合比例之水泥砂漿抗壓強度(MPa)

水膠比	NaCl	cement	FA	Slag	7 天	14 天	28 天
0.65	3.5%	40%	40%	20%	17.29	23.32	27.80

壹、不同水膠比及氯離子含量對於水泥砂漿抗壓強度的影響

圖 4.18 為不同水灰比下氯離子對於水泥砂漿抗壓強度的影響，顯示對於不論是水膠比 0.45 或 0.65 的情況下，添加 NaCl 對水泥砂漿抗壓強度幾乎沒有影響。控制組水膠比 0.45 水泥砂漿 28 天抗壓強度為 48.5MPa，水膠比 0.65 則為 36.42 MPa。

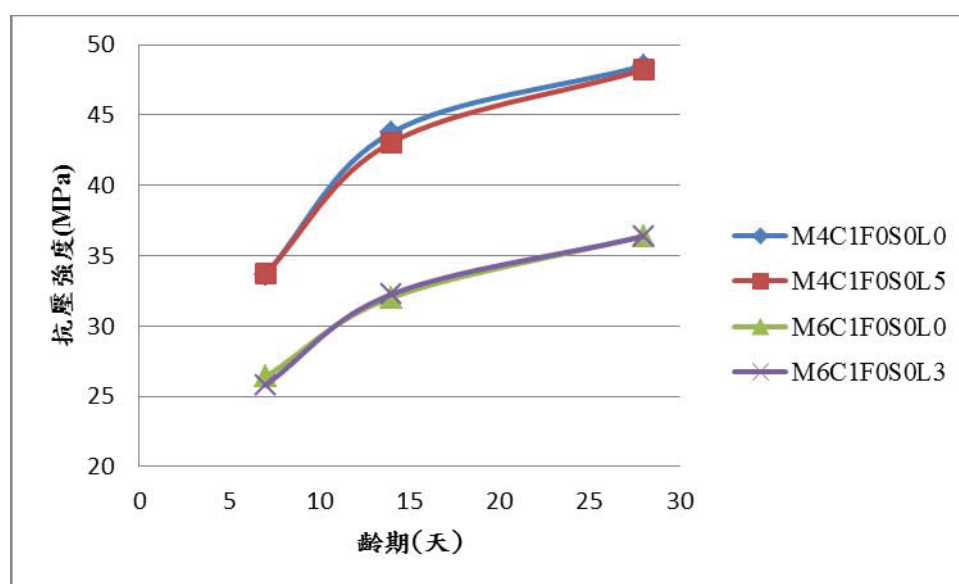


圖 4.18 不同水膠比下氯離子對於水泥砂漿抗壓強度的影響

貳、相同水膠比及不同配比對於水泥砂漿抗壓強度的影響

圖 4.19 及圖 4.20 為水膠比 0.45 及 0.65 下，不同混比例對於水泥砂漿抗壓強度的影響。在兩種水膠比下固定水泥取代量 60%時，爐石與飛灰比例(5:1)相較於(2:4)其 3 天至 28 天的強度都較高，其原因為爐石相較於飛灰對早期強度貢獻較大，一般來說飛灰對強度的貢獻主要在齡期 28 天之後，因此在齡期 28 天之前飛

灰取代水泥並無明顯的效益。另一方面水膠比 0.45 固定飛灰取代量 40%，水泥與爐石比例(5:1)與(4:2)其 28 天的強度分為 35.48 及 40.43MPa，可能原因為爐石同時提供了自身水化與卜作嵐反應的效果，因此水泥添加量較高其強度反而較低，在水膠比 0.65 亦有相同的情形。

圖 4.21 及圖 4.22 分別為水膠比 0.65 下爐石及飛灰取代量的不同對水泥砂漿抗壓強度的影響，結果顯示爐石取代 15%及 30%其強度發展趨勢差不多而飛灰取代率由 15%增至 30%時強度有明顯的下降，主要原因為飛灰對於晚期(28 天以後)抗壓影響較大，因此隨著取代量的增加強度反而下降。從上述結果可知若以相同強度條件下，可以考慮添加 30%爐石取代水泥達到較佳的經濟效益。

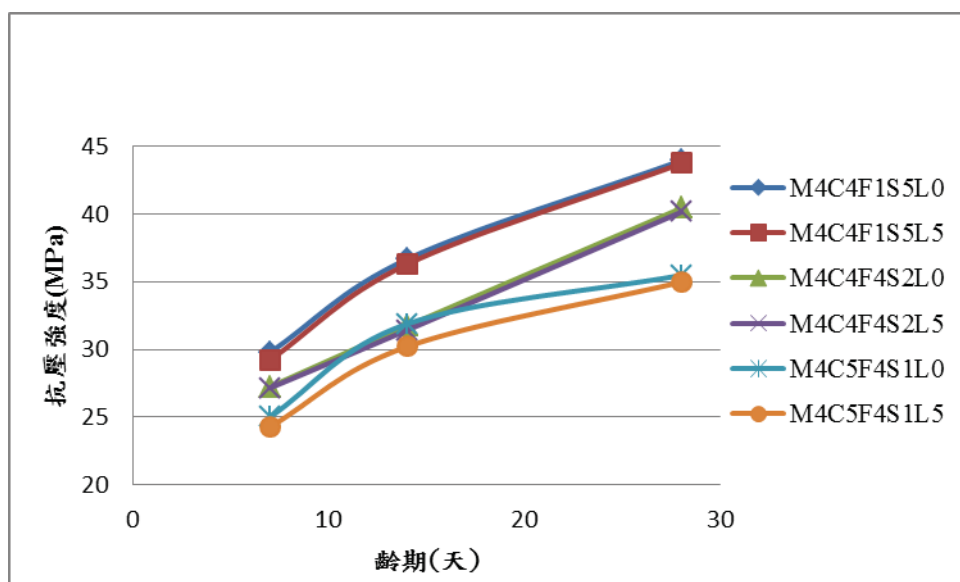


圖 4.19 不同混合比例對於水泥砂漿抗壓強度的影響(水膠比 0.45)

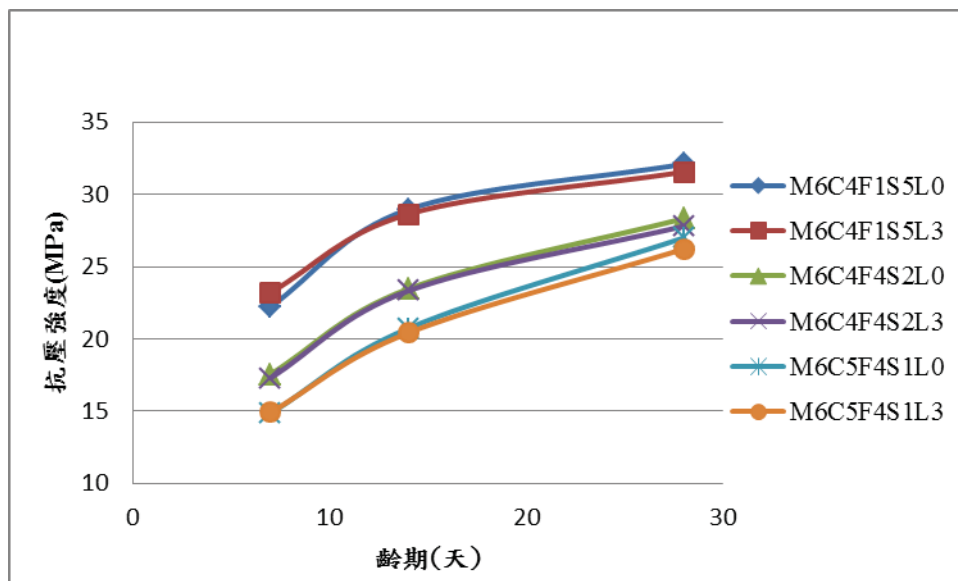


圖 4.20 不同混合比例對於水泥砂漿抗壓強度的影響(水膠比 0.65)

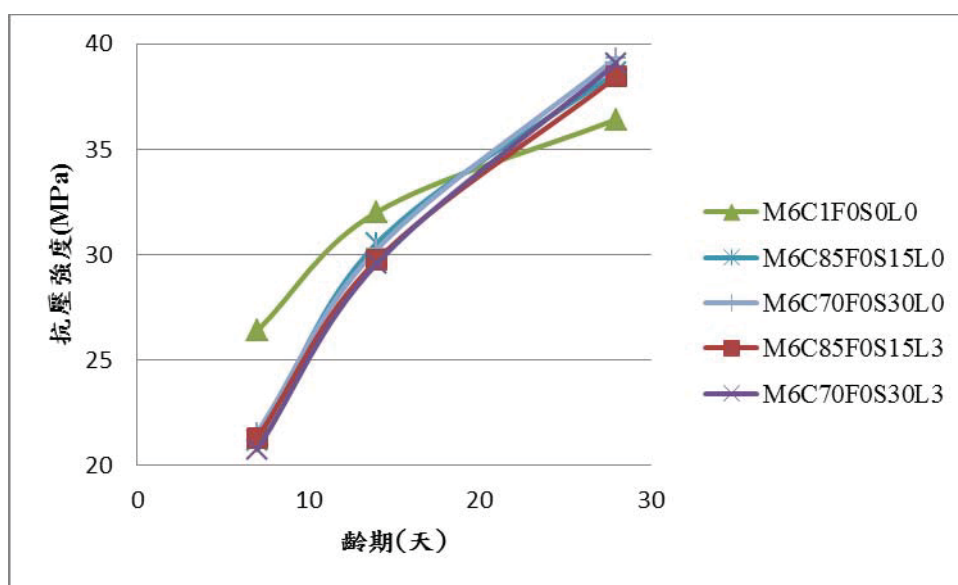


圖 4.21 高爐石取代量對水泥砂漿抗壓強度的影響(水膠比 0.65)

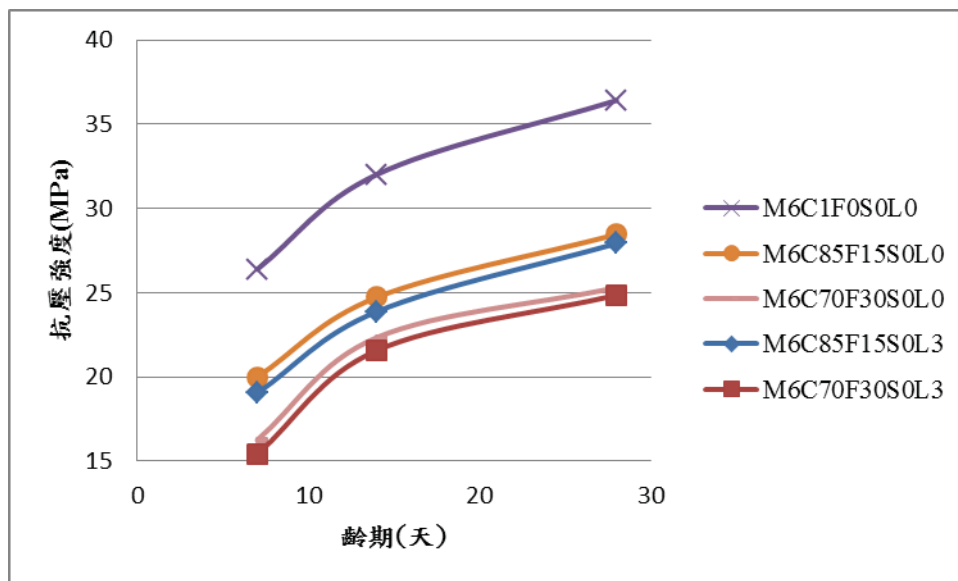


圖 4.22 飛灰取代量對水泥砂漿抗壓強度的影響(水膠比 0.65)

第六節 混凝土抗壓強度

針對混凝土抗壓強度試驗，在水膠比 0.45 下改變 NaCl 添加量及膠結材料混合比例探討對抗壓強度的影響，其詳細配比及抗壓強度如表 4.5 所示。

表 4.5 不同混合比例下之混凝土抗壓強度(MPa)

水膠比	NaCl	cement	FA	Slag	7 天	14 天	28 天
0.45	0%	100%	0%	0%	30.86	40.11	45.47
	5%	100%	0%	0%	29.28	39.17	45.44
	0%	40%	10%	50%	29.12	36.86	41.04
	5%	40%	10%	50%	28.66	35.95	40.04
	0%	40%	40%	20%	28.15	35.35	40.58
	5%	40%	40%	20%	27.88	34.85	39.40
	0%	50%	40%	10%	25.91	33.40	37.55
	5%	50%	40%	10%	24.99	33.32	36.88

壹、氯離子含量對於混凝土抗壓強度的影響

圖 4.23 為不同混合比例對於混凝土抗壓強度的影響，顯示 NaCl 添加量對於混凝土的抗壓強度雖有些微的折減但沒有明顯的影響。

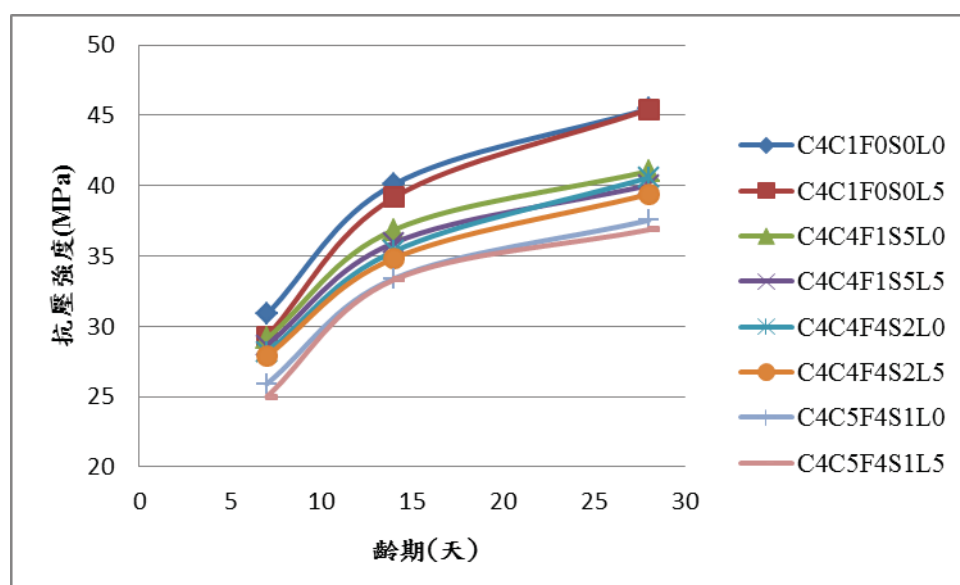


圖 4.23 不同混合比例對於混凝土抗壓強度的影響(水膠比 0.45)

貳、相同水膠比下不同混合比例對於混凝土抗壓強度的影響

由圖 4.23 可以看出在固定水膠比下，其趨勢與水泥砂漿的變化情形類似，爐石與飛灰比例(5:1)相較於(2:4)其 3 天至 28 天的強度略高，其原因為爐石相較於飛灰對早期強度貢獻較大，一般來說飛灰對強度的貢獻主要在齡期 28 天之後，因此在齡期 28 天之前飛灰取代水泥並無明顯的效益。另一方面水膠比 0.45 固定飛灰取代量 40%，水泥與爐石比例(5:1)與(4:2)其 28 天的強度分為 36.88 及 37.55MPa，可能原因為爐石同時提供了自身水化與卜作嵐反應的效果，因此水泥添加量較高其強度反而較低。

第七節 中性化及氯離子作用下對於鋼筋混凝土腐蝕的影響

將鋼筋混凝土養護 28 天後放入高濃度的二氧化碳筒中加速中性化一定時間後，劈裂量測中性化深度，利用半電池電位儀量及四極式電阻量測鋼筋腐蝕前後的改變，探討中性化和氯離子作用對於鋼筋混凝土腐蝕的影響。

壹、不同混合比例對於水泥砂漿中性化深度的影響

表 4.6 為不同混合比例對於水泥砂漿中性化深度的影響，顯示不論在水膠比 0.45 亦或是 0.65 的情況下，有添加 NaCl 組別的抗中性化能力與未添加的差異不大。另外添加礦物摻料取代水泥不論比例為何其中性化深度相較於控制組來的高，可能原因為水泥用量減少而水化生成的 CH 減少，且爐石與飛灰的卜作嵐反應消耗了 CH，使得水泥砂漿中的可中性化物質降低，其抗中性化能力減弱，且在總取代量相同下飛灰比例越高其抗中性化能力較差。

在相同水膠比下抗中性化能力隨著爐石取代量的增加而降低，其結果與抗壓強度不同，顯示爐石雖然能有效提升抗壓強度，但因整體 CH 量的減少使得水泥砂漿中的可中性化物質降低造成抗中性化能力下降。對於抗中性化效益來說可中性化物質相較於強度的影響較大。然而飛灰的情形較不明顯可能是其卜作嵐反應主要是在 28 天後而本計畫是針對 28 天齡期下混凝土抗中性化性質研究的緣故。

表 4.6 不同混合比例對於水泥砂漿中性化深度的影響

水膠比	NaCl	cement	FA	Slag	平均中性化深度(mm)
0.45	0%	100%	0%	0%	0.00
	5%	100%	0%	0%	0.00
	0%	40%	10%	50%	0.63
	5%	40%	10%	50%	0.73
	0%	50%	40%	10%	1.63
	5%	50%	40%	10%	1.68
	0%	40%	40%	20%	1.90
	5%	40%	40%	20%	1.98
0.65	0%	100%	0%	0%	0.00
	3.5%	100%	0%	0%	0.00
	0%	85%	0%	15%	0.35
	3.5%	85%	0%	15%	0.34
	0%	70%	0%	30%	0.78
	3.5%	70%	0%	30%	0.71
	0%	40%	10%	50%	1.82
	3.5%	40%	10%	50%	1.90
	0%	85%	15%	0%	0.67
	3.5%	85%	15%	0%	0.66
	0%	70%	30%	0%	0.87
	3.5%	70%	30%	0%	0.88
	0%	50%	40%	10%	2.01
	3.5%	50%	40%	10%	2.03
	0%	40%	40%	20%	2.76

續表 4.6 不同混合比例對於水泥砂漿中性化深度的影響

水膠比	NaCl	cement	FA	Slag	平均中性化深度(mm)
0.65	3.5%	40%	40%	20%	2.79

貳、不同混合比例對於混凝土中性化深度的影響

表 4.7 為不同混合比例對於水泥砂漿中性化深度的影響，顯示在水膠比 0.45 的情況下，有添加 NaCl 組別的抗中性化能力與未添加的差異不大。另外添加礦物摻料取代水泥不論比例為何其中性化深度相較於控制組來的高，可能原因為水泥用量減少而水化生成的 CH 減少，且高爐石與飛灰的卜作嵐反應消耗了 CH，使得水泥砂漿中的可中性化物值降低，其抗中性化能力減弱，且在總取代量相同下飛灰比例越高其抗中性化能力較差。

表 4.7 不同混合比例對於混凝土中性化深度的影響

水膠比	cement	FA	Slag	平均中性化深度(mm)
0.45	100%	0%	0%	0.00
	100%	0%	0%	0.00
	40%	10%	50%	1.23
	40%	10%	50%	1.18
	40%	40%	20%	1.86
	40%	40%	20%	1.83
	50%	40%	10%	1.77
	50%	40%	10%	1.67

參、不同混合比例對於水泥砂漿中鋼筋半電池電位的影響

表 4.8 為不同混合比例對於水泥砂漿半電池電位的影響，顯示不論在水膠比 0.45 亦或是 0.65 的情況下，有添加 NaCl 組別的電位值相較於未添加來的高，顯

示添加 NaCl 之試體腐蝕機率高很多，因此添加氯離子對於鋼筋腐蝕有很大的影響。另外添加礦物摻料取代水泥不論比例為何其電位值相較於控制組來的高，可能原因為添加礦物摻料取代水泥造成抗中性化能力減弱，導致鋼筋受到中性化作用進而使得腐蝕的機率提升的緣故。且在總取代量相同下飛灰相較於爐石比例越高其發生腐蝕的機率較高。

在相同水膠比下腐蝕機率隨著爐石取代量的增加而上升，其原因為添加礦物摻料取代水泥造成抗中性化能力下降使得鋼筋腐蝕機率提升的緣故，整體其結果與中性化深度相呼應，隨著中性化深度增加其腐蝕機率較大。

表 4.8 不同混合比例水泥砂漿中性化深度(mm)與鋼筋半電池電位(mv)

水膠比	NaCl	cement	FA	Slag	中性化前	中性化後	平均中性化深度(mm)
0.45	0%	100%	0%	0%	-180	-185	0.00
	5%	100%	0%	0%	-450	-451	0.00
	0%	40%	10%	50%	-197	-330	0.63
	5%	40%	10%	50%	-500	-510	0.73
	0%	50%	40%	10%	-252	-413	1.63
	5%	50%	40%	10%	-528	-536	1.68
	0%	40%	40%	20%	-232	-368	1.90
	5%	40%	40%	20%	-518	-523	1.98
0.65	0%	100%	0%	0%	-203	-209	0.00
	3.5%	100%	0%	0%	-461	-477	0.00
	0%	85%	0%	15%	-202	-220	0.35
	3.5%	85%	0%	15%	-377	-441	0.34
	0%	70%	0%	30%	-330	-384	0.78
	3.5%	70%	0%	30%	-366	-408	0.71
	0%	40%	10%	50%	-211	-274	1.82

續表 4.8 不同混合比例水泥砂漿中性化深度(mm)與鋼筋半電池電位(mv)

水膠比	NaCl	cement	FA	Slag	中性化前	中性化後	平均中性化深度(mm)
0.65	3.5%	40%	10%	50%	-366	-382	1.90
	0%	85%	15%	0%	-264	-294	0.67
	3.5%	85%	15%	0%	-420	-463	0.66
	0%	70%	30%	0%	-359	-430	0.87
	3.5%	70%	30%	0%	-407	-514	0.88
	0%	50%	40%	10%	-261	-422	2.01
	3.5%	50%	40%	10%	-532	-547	2.03
	0%	40%	40%	20%	-246	-407	2.76
	3.5%	40%	40%	20%	-528	-547	2.79

肆、不同混合比例對於混凝土中鋼筋半電池電位的影響

表 4.9 為不同混合比例對於混凝土半電池電位的影響，顯示在水膠比 0.45 的情況下，有添加 NaCl 組別的電位值相較於未添加來的高，顯示添加 NaCl 之試體腐蝕機率高很多，因此添加氯離子對於鋼筋腐蝕有很大的影響。另外添加礦物摻料取代水泥不論比例為何其電位值相較於控制組來的高，可能原因為與水泥砂漿的情形相同。且在總取代量相同下飛灰相較於爐石比例越高其發生腐蝕的機率較高。

表 4.9 不同混合比例混凝土中性化深度(mm)與鋼筋半電池電位(mv)

水膠比	NaCl	cement	FA	Slag	中性化前 (mV)	中性化後 (mV)	平均中性化 深度(mm)
0.45	0%	100%	0%	0%	-482	-364	0.00
	5%	100%	0%	0%	-504	-598	0.00
	0%	40%	10%	50%	-473	-594	1.23
	5%	40%	10%	50%	-550	-625	1.18
	0%	50%	40%	10%	-506	-641	1.86
	5%	50%	40%	10%	-539	-636	1.83
	0%	40%	40%	20%	-493	-637	1.77
	5%	40%	40%	20%	-527	-547	1.67

伍、不同混合比例對於混凝土電阻率的影響

下表 4.10 為不同混合比例對於混凝土四極式電阻的影響，顯示在水膠比 0.45 的情況下電阻值隨 28 天抗壓強度下降而減少，且中性化後的電阻值較未中性化前有些許增加。

表 4.10 不同混合比例混凝土的電阻率

水膠比	NaCl	cement	FA	Slag	中性化前(K Ω)	中性化後(K Ω)	28 天抗壓強度(MPa)
0.45	0%	100%	0%	0%	42.1	42.2	45.47
	5%	100%	0%	0%	41.9	42.2	45.44
	0%	40%	10%	50%	38.3	39.5	41.04
	5%	40%	10%	50%	38.0	38.7	40.04
	0%	40%	40%	20%	37.8	38.7	40.58
	5%	40%	40%	20%	36.9	37.2	39.40
	0%	50%	40%	10%	35.8	36.4	37.55
	5%	50%	40%	10%	35.2	36.1	36.88

陸、鋼筋混凝土中性化及氯離子作用下加速腐蝕影響

表 4.11 是將已中性化及未中性化的不同混合比例砂漿試體通電後使鋼筋加速腐蝕所造成的半電池電位影響，與之前無加速腐蝕的試體比較並無太大的差異性，半電池電位會持續地降低，但對於有無添加 NaCl 的試體或是有無加速中性化的試體，無法顯示出有添加 NaCl 或中性化在加速腐蝕過後相對於一般無添加 NaCl 及加速中性化的試體有明顯的差異性。

表 4.11 不同混合比例混凝土加速腐蝕的半電池電位(mv)

試體編號	碳化狀態	初始值	第一天	第二天	第三天	第四天	第五天	第六天	第七天
M4C10F0S0L0	未碳化	-199	-268	-301	-300	-343	-377	-411	-421
	碳化後	-212	-286	-273	-302	-379	-400	-423	-453
M4C10F0S0L5	未碳化	-436	-497	-526	-567	-624	-687	-722	-798
	碳化後	-473	-490	-559	-603	-680	-787	-805	-861
M4C4F1S5L0	未碳化	-221	-325	-353	-398	-404	-423	-457	-478
	碳化後	-322	-378	-417	-448	-472	-489	-511	-523
M4C4F1S5L5	未碳化	-450	-558	-577	-582	-565	-570	-615	-661
	碳化後	-460	-518	-554	-621	-727	-702	-739	-761
M4C5F4D1L0	未碳化	-258	-357	-381	-497	-518	-516	-529	-574
	碳化後	-413	-422	-483	-514	-519	-556	-597	-633
M4C5F4D1L5	未碳化	-527	-552	-564	-598	-518	-661	-712	-740
	碳化後	-542	-548	-614	-684	-752	-775	-813	-842
M4C4F4S2L0	未碳化	-229	-467	-497	-490	-497	-516	-598	-613
	碳化後	-360	-448	-460	-521	-557	-654	-631	-704
M4C4F4S2L5	未碳化	-498	-517	-510	-556	-558	-504	-513	-541
	碳化後	-540	-532	-523	-582	-584	-610	-613	-623
M6C10F0S0L0	未碳化	-250	-374	-380	-429	-643	-722	-877	-888
	碳化後	-313	-464	-516	-745	-786	-874	-971	-961
M6C10F0S0L3	未碳化	-425	-498	-554	-523	-549	-603	-651	-701
	碳化後	-448	-532	-520	-501	-532	-641	-703	-736
M6C85F0S15L0	未碳化	-213	-348	-372	-442	-467	-485	-532	-552
	碳化後	-264	-368	-369	-380	-532	-515	-557	-587

續表 4.11 不同混合比例混凝土加速腐蝕的半電池電位(mv)

試體編號	碳化狀態	初始值	第一天	第二天	第三天	第四天	第五天	第六天	第七天
M6C85F0S15L3	未碳化	-325	-524	-504	-553	-560	-617	-652	-657
	碳化後	-365	-548	-679	-728	-801	-849	-873	-899
M6C7F0S3L0	未碳化	-336	-368	-452	-465	-471	-557	-591	-613
	碳化後	-389	-445	-492	-477	-529	-599	-613	-645
M6C7F0S3L3	未碳化	-399	-436	-472	-475	-551	-687	-702	-722
	碳化後	-429	-480	-545	-673	-675	-713	-765	-832
M6C4F1S5L0	未碳化	-214	-238	-308	-321	-472	-498	-511	-574
	碳化後	-325	-346	-383	-532	-559	-602	-651	-712
M6C4F1S5L3	未碳化	-392	-436	-463	-494	-531	-545	-568	-602
	碳化後	-373	-385	-455	-527	-547	-576	-594	-648
M6C85F15S0L0	未碳化	-284	-329	-373	-416	-454	-513	-538	-601
	碳化後	-379	-481	-494	-531	-558	-672	-731	-744
M6C85F15S0L3	未碳化	-484	-484	-502	-537	-555	-593	-569	-587
	碳化後	-491	-511	-543	-612	-645	-664	-780	-756
M6C7F3S0L0	未碳化	-367	-415	-486	-513	-520	-499	-546	-561
	碳化後	-447	-492	-505	-589	-607	-622	-657	-689
M6C7F3S0L3	未碳化	-480	-497	-506	-503	-530	-563	-582	-573
	碳化後	-511	-662	-675	-670	-713	-871	-1145	-921
M6C5F4S1L0	未碳化	-284	-360	-371	-398	-404	-423	-470	-522
	碳化後	-434	-443	-445	-480	-470	-483	-496	-576
M6C5F4S1L3	未碳化	-496	-515	-568	-588	-592	-602	-635	-661
	碳化後	-510	-512	-604	-622	-651	-678	-725	-731
M6C4F4S2L0	未碳化	-273	-345	-408	-425	-432	-481	-521	-564
	碳化後	-411	-449	-490	-537	-580	-642	-672	-702
M6C4F4S2L3	未碳化	-495	-507	-521	-476	-610	-622	-643	-613
	碳化後	-552	-581	-606	-638	-647	-704	-772	-803

第五章 結論與建議

第一節 結論

本節將本年度研究之進度做一說明。

壹、模擬溶液之鋼筋腐蝕試驗

本計畫以溶液浸泡鋼筋的方式模擬混凝土中孔隙溶液的情況對鋼筋腐蝕造成的影響。鋼筋腐蝕量會隨著 pH 值由 13 的少量腐蝕到 pH 值低於 11 後影響腐蝕量的增加；在相同 pH 值的情況下 NaCl 添加量 0-2.5% 區間內，其腐蝕量隨著添加量增加而增加，但添加量增至 5% 時腐蝕量略低於添加量 2.5%。模擬溶液中鋼筋早期腐蝕速率較為迅速，7 天後腐蝕速率趨於穩定。在模擬溶液中可注意到 NaCl 添加量對於鋼筋腐蝕造成的影響遠大於 pH 值所造成的影響。

貳、添加 NaCl 及加速中性化對鋼筋混凝土的影響

本計畫針對添加礦物摻料取代水泥的鋼筋混凝土對於抵抗氯鹽及中性化的能力做一評估。添加礦物摻料取代水泥後，會造成可碳化物質降低，其抵抗碳化的能力皆會降低，其中在同取代量下又以飛灰取代水泥的效果對於抗碳化能力較爐石取代更差。對添加礦物摻料取代水泥之砂漿或混凝土試體，當爐石取代量增加時，其 28 天抗壓強度隨爐石取代量的增加而增加，但抗碳化能力反而下降；不論水泥之砂漿或混凝土試體，添加 NaCl 對半電池電位的影響遠大於抗碳化能力造成的影響。

參、對於添加 NaCl 及加速中性化後的鋼筋混凝土加速腐蝕的影響

本研究針對已含有氯鹽及中性化過後的試體再去通電後做加速腐蝕的影響做一評估。利用半電池電位儀去量測加速腐蝕七天的腐蝕電位變化，發現腐蝕電位會持續下降但無法比較出有中性化及添加氯離子的鋼筋混凝土試體是否對於鋼筋腐蝕的速率有加成的效應。

肆、提出降低中性化及氯離子侵蝕的對策

混凝土結構要取得良好的耐久性，關鍵在防患於未然，從設計到施工完成的整個建造過程中，都要針對耐久性的基本要求采取有效措施。在設計階段要選擇正確水泥型號，保證有足夠的保護層厚度，注意結構合理，有些技術措施要在施工過程中認真對待，如限制水膠比，混凝土的澆置、養護，嚴格限制粒料、摻劑、拌合水等原料的氯離子，限制粒料的最大粒徑，以及按砂的粗細選擇合理的砂率。

伍、培育鋼筋混凝土抗腐蝕技術相關人才

參與本計畫之教授與學生在計劃期間對於試體製作、氯離子量測技術、中性化及腐蝕量測與評估中性化及氯離子對於鋼筋混凝土腐蝕之機理有效達到培育抗腐蝕技術相關人才之目的，並於相關專題討論中發表，對於培育相關人才有很大的貢獻。

第二節 建議

根據本案研究進行之後，提出立即可行建議及中長期建議。

建議一

立即可行建議—建立現地量測的中性化深度與氯鹽濃度對於鋼筋腐蝕行為模式及添加礦物摻料對於中性化深度及氯離子擴散的影響能提供解決之對策。

主辦機關：內政部建築研究所

協辦機關：國立臺灣海洋大學

目前許多研究顯示添加礦物摻料對於鋼筋混凝土有正面的效果，也有造成負面效果，但在鋼筋混凝土使用上尚未訂立完整可行性的方案，應統整目前現有的礦物摻料應用在鋼筋混凝土方面的研究，訂立出對於添加礦物摻料對於建築物有益的方案，能夠對維護環境有所幫助，亦可更優化鋼筋混凝土結構物強度及耐久性。

建議二

中長期建議—長期氯鹽濃度變化及中性化深度增加對於混凝土中鋼筋腐蝕預測模式建立。

主辦機關：內政部建築研究所

協辦機關：國立臺灣海洋大學

混凝土於海洋環境下，同時會受到中性化及氯鹽的侵蝕，造成鋼筋腐蝕的加速、結構物耐久性降低，混凝土受到中性化的影響後，鹼度的降低使混凝土中受化學性束縛的氯離子會重新變為自由氯離子；但混凝土產生中性化時，亦會使混凝土的緻密性增加，使外界氯離子入侵的速度減緩。此兩種現象複合下的理論模式建立對於鋼筋混凝土的耐久性提升有很大的幫助。

‘ 附錄一

專家座談會

專家座談會議紀錄表	
計畫名稱	鋼筋混凝土於中性化及氯離子複合作用下腐蝕劣化之研究
開會事由	鋼筋混凝土於中性化及氯離子複合作用下腐蝕劣化座談會
時間	102 年 10 月 14 日(星期一)下午 2 點 30 分
地點	宏星技研股份有限公司會議室
主席	黃然教授
邀請委員	陳君弢教授(國立台灣科技大學)、邱建國教授(國立台灣科技大學)、翁在龍教授(大同大學、海洋大學)、陳榮福技師(陳榮福土木技師事務所)、錢少陵主任(前工務局材料試驗室)、林世堂教授(大同大學、海洋大學)、陳明德經理(厚昇工程顧問有限公司)、吳焰煌經理(泰興工程顧問公司)、林威廷博士(宜蘭大學)、陳建宏研究員(基隆海洋科技博物館)
會議內容	開場由計畫主持人黃然教授引言說明本次的座談會目的，後續由研究助理謝紹恒以簡報介紹整個計畫的內容、計畫流程以及執行計畫的狀況及成果，使在場的專家學者能夠對此計畫的成果有一定程度上的了解。簡報完畢後，請各位專家學者針對於計畫的成果及內容提出看法與建議，以利計畫撰寫之完整。

專家座談會議紀錄表

會議情形



專家座談會簽到單

內政部建築研究所

「鋼筋混凝土於中性化及氯離子複合作用下腐蝕劣化之研究」

專家座談會

簽到單

開會時間：102 年 10 月 14 日(星期一)下午 2 點 30 分

開會地點：宏星技研股份有限公司會議室

陳君弢教授	陳君弢
邱建國教授	邱建國
翁在龍教授	翁在龍
陳榮福技師	陳榮福
錢少陵主任	錢少陵
林世堂教授	林世堂
陳明德經理	陳明德
吳焰煌經理	吳焰煌
林威廷博士	林威廷
陳建宏研究員	陳建宏

專家座談會簽到單

內政部建築研究所

「鋼筋混凝土於中性化及氯離子複合作用下腐蝕劣化之研究」

專家座談會

簽到單

開會時間：102 年 10 月 14 日(星期一)下午 2 點 30 分

開會地點：宏星技研股份有限公司會議室

黃 鈺	謝紹恒
吳伯魁	

附件二

期初審查意見及回應

內政部建築研究所 102 年度

「鋼筋混凝土於中性化及氯離子複合作用下腐蝕劣化之研究」委託研究計畫案

審查意見及廠商回應一覽表

開會時間：2013/1/21

開會地點：內政部建築研究所

主持人：黃然

項次	審查委員意見	廠商回應
1	中性化與氯離子滲透之時間軸先後順序應事先規劃，可考慮用不同中性化時間所造成不同碳化深度後，再分別進行氯離子滲透試驗，有助於加深瞭解中性化與氯離子滲透之交互作用。	基本上本計畫擬使用加速試驗法，預先讓氯離子拌入混凝土中再進行加速碳化試驗，而加速速率則與壓力有關。本計畫將探討氯離子與氫氧根離子的莫爾濃度比值，是否大於 0.6 時會對鋼筋腐蝕造成影響。關鍵是對鋼筋腐蝕做一個結果的評定，包含使用半電池、極化電阻抗和腐蝕速率。第一個階段是先將鋼筋置於溶液中，藉由控制氯離子與氫氧根濃度，並透過重量損失法得到的第一階段之結果以後，進行第二階段之混凝土試體製作，試體完成後利用在相對濕度 90~95% 下進行加速碳化，再進行腐蝕量測。所量測之結果再與第一階段結果作連結。
2	鋼筋曝露條件宜再明確。	預先將定量氯離子拌入混凝土中再進行加速碳化試驗。試體尺寸為 5×10 cm 圓柱試體，埋設之

		鋼筋深度大約 7.5 cm，鋼筋部分露在外面，利用環氧樹脂包覆。試驗所量測之鋼筋腐蝕，係指埋在混凝土當中的鋼筋受到氯離子、氫氧根、氧及水作用後之數值。
3	相關文獻蒐集可再充實。	後續將於期中報告補充國內外有關中性化或氯離子對於鋼筋腐蝕影響之文獻。
4	執行電化學量測時混凝土相對濕度條件為何，宜再說明。	將於期中報告中，補充電化學量測時，混凝土相對濕度之條件。
5	引用 ASTM C876-91 進行試驗，而目前已更新至 ASTM C 876-09。	感謝委員提供之意見，本計畫將予以更新最新規範。
6	混凝土 pH 值宜以磨粉滴定較為準確。	感謝委員提供之意見，本團隊將納入探討其可行性。
7	本所歷年相關研究報告針對使用酚酞於中性化深度量測較不保守，本計畫為何仍使用？	過去混凝土中性化量測，酚酞大約是在降至 pH 9~10 時才會變色，故 pH 值介於 10~11 較難以判定。然而其他判定方法較為複雜且不易操作。本計畫中擬在一定的壓力下，將高濃度的二氧化碳於 2~3 週內使其到達鋼筋表面，此時之 pH 值應會達到 9 以下，而若要確認實際之 pH 值可以透過磨粉滴定之方式。
8	計畫書第 13 頁所列試驗變數有 5 種，每種有 2~5 項數據，試體材料費為 6 萬多元，本計畫書內容所需試體數量請估算。	本計畫試體包含鋼筋腐蝕量測及抗壓強度，圓柱試體 5×10 cm 約為 250 個，擬將調整經費以利計畫之順利執行。
9	實際建築物於開裂後受腐蝕影響大，是否宜考慮(0.1 mm~0.3 mm)下之中性化與氯離子對鋼筋腐蝕之影響。	本團隊將納入考量，擬增加一個變數，透過預壓的方式壓出 0.3 mm 的裂縫(由公式可推算裂縫已經開裂到表面下 1~1.5 cm)並挑幾組作為對照組進行討論。
10	建議於後續研究中，補充混凝土以飛灰或爐石取代水泥的成本分析。	將於期中報告中補充每立方公尺混凝土添加礦物摻料(爐石、飛灰)之成本分析。

11	請補充試驗方式的設計與天然環境的關係，及中性化與氯離子交換影響的模式。	將於期中報告補充相關內容。
12	目前經費中未編列座談會的經費，是否認為尚不需要。	本計畫主要為試驗研究，若貴所認為有需要將會編列經費進行專家技術交流座談會。
13	評選項目創意或自由回饋，未見於計畫書，請敘述。	預計在計畫期程內至貴所與同仁辦理技術交流溝通會，若貴所有需要，將會在計畫項目中補充增加。
14	請於研究時加強各項研究方法、試驗方法有關預期成果及效益之連結與檢核。	感謝委員建議，本團隊將會在後續報告中加強試驗方法與成果效益之連結與檢核。

附錄三

期中審查意見及回應

開會時間：2013/7/10

開會地點：內政部建築研究所

主持人：黃然

項次	審查委員意見	廠商回應
1	本研究蒐集之資料與文獻，鋼筋腐蝕的效應與防範腐蝕的策略，均符合預期成果。	感謝對本計畫執行之肯定。
2	試體個數與組數應有量化數據，如預計總數與已完成之數量，可具體的呈現研究進展情形。	感謝委員寶貴意見於期末報告中會將資料補足。
3	「碳化」改為「碳酸化」可能較為切題。	由於一般較常用碳化表示，因此會再斟酌考量是否要改為碳酸化。
4	預期成果第 3 項之試體製作與試驗較費力費時，應把握進度。	改謝委員細心提醒，會予以努力。
5	初步研究成果驗證學理上有關在高鹼性環境下，鋼筋在鹽化物含量高的條件下，腐蝕速率較快（高）的結論。就此部分，能否將鹽化物 (NaCl) 的濃度，可轉換成氯離子含量，如每立方的混凝土含多少公斤的氯離子，則將有助於目前有關硬固混凝土在分析中性化及氯離子含量間的腐蝕速率的判斷，並進一步建立 pH 值與氯離子間的關係曲線。	感謝委員寶貴意見於期末報告中會嘗試建立 pH 值與氯離子間的關係曲線。
6	有關簡報第 25 頁，期中報告第 41 頁表 2.3 中， $[Cl^-]/[OH^-]>0.6$ 的腐蝕臨界值，在實務應用上要如何在硬固混凝土上進行判斷檢測其是否正處於鋼筋腐蝕的初始狀態。	感謝委員寶貴意見針對此項目會嘗試於期末報告中進行討論。

7	本研究針對氯離子鹽害及中性化之複合作用下，探討其對添加飛灰與水淬爐石粉混凝土之腐蝕行為，具有實用性與貢獻性。	感謝對本計畫執行之肯定。
8	期中簡報第 17 頁提及與水灰比無關，請說明。	此部分是針對可碳化合物質的部份下，與水灰比無關。
9	建議期末報告提出 $[Cl^-]/[OH^-]$ 大於多少時，鋼筋就會產生腐蝕。	感謝委員寶貴意見針對此項目會嘗試於期末報告中進行討論。
10	本案之實驗計畫步驟與細節並不詳細，無法從報告書中瞭解實際實驗內容：(1)第一階段是否為配置溶液浸泡鋼筋？(2)鋼筋重量損失量測之頻率、時間為何？如何計算得鋼筋腐蝕速率？(3)簡報中提到之溶液 pH 變化是如何測得？代表意義為何？	(1) 是的，為鋼筋浸泡於不同狀況下之溶液，模擬混凝土孔隙溶液之情形。 (2) 浸泡 28 天後量測後將表面銹蝕去除，透過所量測重量損失根據 ASTM 規範中建議式計算出其腐蝕速率。 (3) 透過 pH meter 量測得知，所代表的為溶液 pH 值的變化情形。
11	第 2 階段之試體與實驗計畫在簡報中並未提及，詳細內容亦請說明：(1)依材料變數表 3.3，總計會有 360 組 $(5 \times 4 \times 2 \times 3 \times 3)$ 是否正確？每組會有幾個圓柱試體？以這樣龐大的試體數量，如何進行加速中性化(圖 3.1 設備)？(2)試體中是否埋設鋼筋？如無，何以進行半電池電位、脈衝法量測、四極式電阻量測等電學量測？(3)所有試驗之試驗頻率或齡期為何？	(1) 會由各變數中取幾個變數的配合，而不會每一變數每一比例皆配對。契約書所提到之變數皆會做到。 (2) 是有埋設鋼筋的。 (3) 試體養護 28 天後進行加速碳化試驗後進行量測。
12	建議量測 $[Cl^-]/[OH^-]$ 是否大於 0.6。	感謝委員之建議，會在參考文獻中之資料再進行評估。
13	混凝土中的鋼筋若是在形成鈍態保護膜後，再受外來氯離子侵蝕，因此鋼筋宜先浸泡鹼性溶液，待生成鈍態保護膜後再加入氯離子。	於期末報告中會針對形成鈍態保護膜後再受外來氯離子侵蝕與未形成鈍態保護膜後就受外來氯離子侵蝕兩者之差異進行比較。
14	試驗用的 20 公分鋼筋除一般的腐蝕行為外，亦包括鋼筋切斷面	會針對兩端由於熱處理而造成銹蝕較嚴重之情形進行排除

	的應力腐蝕，故試驗前宜將兩端部分先做防蝕。	後，再進行腐蝕行為之評估。
15	飛灰取代量 40% 太高，爐石取代量 30% 太少。	感謝委員寶貴意見，混凝土配比中會針對摻料的比例再進行調整。
16	請檢討國家標準各項標準，有關侵蝕劣化行為之修正建議。	感謝委員寶貴意見於期末報告中會將國家標準各項標準有關侵蝕劣化行為資料進行探討。
17	依期中報告書文獻分析，環境溫濕度亦是重要效應，因此在各實驗時以及結果分析表達，請予以量測表達。	感謝委員寶貴意見，由於本實驗變數較多試體量較大，若有餘裕會再多針對溫溼度對於腐蝕的影響做討論。
19	本文研究目的第 5 點：培育鋼筋混凝土抗腐蝕技術相關人才，建議於期末報告列出培育教材大綱。	感謝委員寶貴意見針對此項目會嘗試於期末報告中進行討論。
20	建議補充期初審查意見及回復。	將於期末報告中將期初及期中審查意見與回復進行補充。
21	部分圖表有簡體字，請修正。並建議於試體計畫中將試體數量稍作描述。	感謝委員寶貴意見於期末報告中予以修正。
22	請確認試驗變數 pH 值係為 7、9、11、13.5 或 9、11、13。	感謝委員細心提醒，本研究試驗變數 pH 值為 7、9、11、13，期中報告中有誤部分於期末報告中會進行改正。

附錄四

期末審查意見及回應

開會時間：2013/11/5

開會地點：內政部建築研究所

主持人：黃然

項次	審查委員意見	廠商回應
1	報告內容之實驗計畫建議補充以下內容，試驗變數、材料變數、試體組數、養護齡期、試驗時間等，應有較詳細之敘述，最好表列。	感謝委員寶貴意見於成果中會將資料補足。
2	試驗結果之表示應將試體齡期、試驗時間、試驗持續時間等不同的「時間」加以明確區分標明。	感謝委員寶貴意見於成果報告中會將資料補足。
3	試體加速中性化之方法在第三章中並沒有詳細說明。	感謝委員寶貴意見於成果報告中會將資料補足。
4	有關「中性化」與「氯離子」之複合作用在報告中並沒有著墨，請補充。	感謝委員寶貴意見於成果報告中會將資料補足。
5	請將期中、期末審查意見的回覆附於報告中。	已將期中、期末審查意見的回覆附於報告中。
6	氯化鈉 5%時比 2.5%腐蝕率反而較慢是否如 p.87 所示或試驗誤差 5%時是否有此懷疑。	於計劃期間內，做重複性之試驗，其成果相同，應可排除人為因素。
7	降低混凝土中性化及氯離子的方案及增加混凝土抗腐蝕的策略可增述一些。	已於成果報告結論及建議中補充。
8	頁 5 研究目的的 4、5，建議於第五章再做強調。	研究團隊將會仔細校正並統一報告格式與內容。
9	頁 29、30 圖 2.13、2.14 建議彩色印刷。	研究團隊將會仔細校正並統一報告格式與內容。
10	頁 67，表 3.3 高爐石似欠列 50%。	研究團隊將會仔細校正並統一報告格式與內容。
11	頁 89~93，建議試體編號稍作	研究團隊將會仔細校正並統

	說明。	一報告格式與內容。
12	頁 92，表 4.5 請補強度單位。	研究團隊將會仔細校正並統一報告格式與內容。
13	頁 97，表 4.8 碳化前(後)請補單位。	研究團隊將會仔細校正並統一報告格式與內容。
14	頁 99，表 4.10 碳化前(後)請補單位。	研究團隊將會仔細校正並統一報告格式與內容。
15	內容豐富符合預期成果需求。	感謝委員對於此研究之肯定。
16	研究探討中性化及氯離子複合作用下 RC 之腐蝕行為。成果符合預期目標，有助永續發展。	感謝委員對於此研究之肯定。
17	請提供研究中所使用飛灰與爐石之材料基本性質與混凝土配比資料，以利完整性。	已於第三章試驗計畫內容說明。
18	較低水膠比與配比設計方法之變數影響，值得繼續研究探討。	後續可針對此議題做更進一步的研究。
19	請問就通則性而言，本計畫與今天簡報的其他兩計畫在成果之使用上有無可關聯性，互相引用及整合之可能性。	後續可針對與其他兩計畫的成果更進一步的整合探討。
20	簡報檔 p.38 結果能否以 pourbaux 圖來表示。	感謝委員的指教與建議，本研究團隊將會在研究期限內進行修正與改進。
21	請對於目前校舍建築耐震評估與補強設計中，老舊 RC 建築之碳化深度需為多少(例如 5cm)方為合理，略加討論。	日後將對於後續研究中內入探討其可行性。
22	本研究結果豐碩，值得肯定。	感謝委員對於此研究之肯定。
23	建議各項實驗結果可用迴歸分析，整理出一因果關係公式，可較具體量化系統結論。	後續可將實驗成果參考迴歸分析方式做出具體量化的結論。
24	建議可把各種試驗情況與實際上建築物面對的環境做一對應，讓建築物管理者較容易理解研究成果，作為管理上參考。	後續可針對此議題做更進一步的研究。
25	由本研究初步結果而言，建物之硬固混凝土評估腐蝕情形，是否一併將 pH 值納入評估中性化，而	對於此複合作用下的影響，會於成果報告中加重著墨。

	非單以氯離子含量為唯一判斷依據。	
26	本研究結果之齡期為短期，添加爐石粉及飛灰的混凝土有短期的結果，長期若有不同結果，宜加註在報告中。如此等試體在 60 或 90 天齡期結果將有不同，故宜持續觀測。	後續可針對此議題做更進一步的研究。
27	添加飛灰及爐石粉發現 pH 值會降低，則在結構物腐蝕評估時，有添加飛灰及爐石粉的混凝土是否妥適以中性化做判斷依據。	後續可針對此議題做更進一步的研究。
28	本研究對評估添加不同化學摻劑或礦物摻料對鋼筋混凝土耐久性與腐蝕的效益研究符合預期成果。	感謝委員對於此研究之肯定。
29	本研究之模擬溶液及鋼筋混凝土，腐蝕評估試驗...等符合預期研究之目的與成果	感謝委員對於此研究之肯定。

參考書目

- [1] Page, C.L., V.T. Ngala, and M.M. Page, *Corrosion inhibitors in concrete repair systems*, Magazine of Concrete Research, 2000.**52**: p. 25-37.
- [2] Gaidis, J.M., *Chemistry of corrosion inhibitors* Cement and Concrete Composites 2004.**26**(3): p. 181-189.
- [3] Ihekwha, N.M., B.B. Hope, and C.M. Hansson, *Carbonation and electrochemical chloride extraction from concrete*, Cement and Concrete Research 1996.**26**(7): p. 1095-1107.
- [4] Richardson, M.G. *Carbonation of Reinforced Concrete: its Causes and Management*. 1988, Citis Ltd: Dublin. 205.
- [5] Rosenberg, A., C. Hansson, and C. Andrade, *Mechanisms of Corrosion of Steel in Concrete*, Materials Science of Concrete, 1989: p. 285 - 313.
- [6] Broomfield, J. *Corrosion of Steel in Concrete Understanding*. in *Investigation and Repair*. 1997. UK: E&FN SPOK.
- [7] Fraczek, J., *A Review of Electrochemical Principles as Applied to Corrosion Corrosion of Steel in a Concrete or Grout Environment*, Corrosion, Concrete and Chlorides, Steel corrosion in concrete: Causes and restraints, 1987.**ACI SP 102-2**: p. 13-24.
- [8] Uhlig, H.H. and R.W. Revie, eds. *Corrosion and Corrosion Control*. 1991, Third Edition. 90-122.
- [9] Hussain, S.E. and S.S. Al-Saadoun, *Effects of Cement Composition on Chloride Binding and Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete*, Cement and Concrete Research, 1991.**21**(6): p. 777-794.
- [10] Hausmann, D.A., *Steel Corrosion in Concrete*, Materials Protection, 1967.**6**(11): p. 19-23.
- [11] Al-Bahar, S., E.K. Attiogbe, and H. Kamal, *Investigation of Corrosion Damage in a Reinforced Concrete Structure in Kuwait*, ACI Material Journal, 1998.**95**(3): p. 226-231.
- [12] Oh, J.E., P.J.M. Monteiro, S.S. Jun, S. Choi, and S.M. Clark, *The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers*, Cement and Concrete Research 2010.**40**: p. 189-196.
- [13] Neto, A.A.M., M.A. Cincotto, and W. Repette, *Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement*, Cement and Concrete Research 2008.**38**: p. 565-574.
- [14] 周燕, 邱小耘, 韓維雲, and 蔡魯生, eds. *CEB 耐久混凝土結構設計指南(第二版)*. 1989, 中國建築科學出版社: 北京.

- [15] 黃兆龍, “混凝土性質與行為”, 詹式書局, 1997。
- [16] 柯賢文, “腐蝕及其防治”, 全華科技圖書股份有限公司, 2003。
- [17] Bavushkin V I, Matveyev G M, Mehedlov-Petrosyan O P. Thermodynamics of Silicates. Springer-Verlag, 1985:276-281.
- [18] 莊秋明, “鋼筋或預力混凝土橋梁等構造物鹽害之防治研究”, 防蝕工程第五卷第二期, pp. 14~26, 1991。
- [19] Mehta, P. K. and J. M. Monteiro, “Concrete Structures, Properties and Materials”, 2nd Edition, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1993.
- [20] 張譽, 混凝土結構耐久性概論, 上海, 上海科學技術出版社, 2003(12)。
- [21] 林瑋, 鋼筋表面狀態及混凝土孔溶液 pH、[Cl⁻]對鋼筋銹蝕的影響, 碩士學位論文, 清華大學, 2002。
- [22] P. Schiessl, “Corrosion of Steel in Concrete: report of the Technical Committee 60 CSC, RILEM (the International Union of Testing and Research Laboratories for Materials and Structures)”, London ; New York : Chapman and Hall, 1988.
- [23] Papadakis, V. G. , C. G. Vayenas and M.N. Fardis, “A Reaction Engineering Approach to the Problem of Concrete Carbonation”, AICHE Journal, 35(10), pp.1639-1650, 1989.
- [24] Papadakis, V. G., C. G. Vagenas, and M. N. Fardis. Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete. ACI Materials Journal, 1991, 88(2):186-196
- [25] Report card for American’s infrastructure.
<http://www.asce.org/reportcard/2005/index>.
- [26] Chatterji, S., K. A. Snyder, J. Marchand. Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation. Cement and concrete Research, 2002, 32(12): 1923-1930
- [27] 龔洛書, 柳春圃, 混凝土的耐久性及其防護修補, 北京: 中國建築工業出版社, 1990。
- [28] Thomas, M. D. A, and J. D, Matthews. Carbonation of fly ash concrete. Magazine of Concrete Research, 1992, 44(160):217-228.
- [29] 姬永生, 鋼筋混凝土的全壽命過程與預計, 北京: 中國鐵道出版社, 2011。
- [30] 周新剛, 混凝土結構耐久性與損傷防治, 北京: 中國建材工業出版社, 1999。
- [31] 肖從真, 混凝土中鋼筋銹蝕的機理研究及數論模擬方法, 中國礦業大學, 2010。
- [32] 楊靜, 混凝土的中性化機理及其影響因素, 混凝土, 1995(6)
- [33] 金偉良, 趙羽習, 著, 混凝土結構耐久性, 北京: 科學出版社, 2002(9)。
- [34] 樊雲昌, 混凝土中鋼筋銹蝕防護與修復, 北京: 中國鐵道出版社, 2001。
- [35] 周君亮, 劉農, 許冠紹, 混凝土抗吸化侵蝕安全使用年數快速測定法, 江蘇水利, 2003: 18~20。

- [36] 牛荻濤，等，混凝土中性化的概率模型及中性化可靠性分析，西安建築科技大學學報，1995，27(3)：253~256。
- [37] 鄂飛，等，中性化反應區對混凝土中性化規律的影響。工業建築，1999，29(1)：12~16。
- [38] Sindney , M. and Y.J. Francis,”Concrete”, Prentice-Hall,N.J.,1981
- [39] Yonezawa, T., V. Ashworth, R. P. M. Procter. Pore solution composition and chloride effects on the corrosion of steel in concrete. Corrosion Engineering, 44(7), 489~499.
- [40] 劉志勇，孫偉，基於飽和海水電阻綠的海宮混凝土氯離子擴散係數測試方法的試驗研究，混凝土，2005(4)：26~28
- [41] 劉志勇，基於環境的海洋混凝土耐久性試驗與壽命預測方法研究，東南大學，2006。
- [42] Ki Yong Ann, Ha-Won Song. Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. Corrosion Science. 2007(49):4113-4133
- [43] 謝祥明，莫海鴻，大摻量礦渣微粉提高混凝土抗氯離子滲透性的研究，水利學報，2005，36(6)：737-741。
- [44] 黃兆龍，“混凝土摻用海砂之策略及檢測技術研討會論文輯”，財團法人台灣營建研究中心，1994。
- [45] Mehta, P.K. and Gerwick, B.C.(1982).Journal of Concrete International, 4, pp.45-51.
- [46] 林維明，黃兆龍，王和源，洪賢信，“土木技術，混凝土技術專輯，飛灰混凝土應用規範之探討”，1998，pp.119。
- [47] 行政院公共工程委員會，「公共工程飛灰混凝土使用手冊」，1999，pp.5-20。
- [48] Mindess, S. and Young, J.F., “concrete” , Prentice-Hall, Inc., New Jersey 1981.
- [49] Malhotra, V.M., and P.K. “Mehta, Pozzolanic and Cementitious Material” , Advances in Concrete Technology, Vol.1, Gordon and Breach Publishers, 1996.
- [50] Palomo, A., Grutzeck, M.W., Blanco, M.T. “Alkali-Activated Fly Ash a Cement for the Future” , Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp.249-254, 1999.
- [51] 陳振川、詹穎雯，“填加飛灰與水淬高爐石粉混凝土之體積穩定探討”，水淬高爐石粉與飛灰資源在混凝土工程上應用研討會論文集，1986。
- [52] 陳一飛，郡朝勇“粉煤灰對鋼筋混凝土耐久性能的影響及其應用研究”，北京中化科城技術研究所，2005。
- [53] 林炳炎，“飛灰用在混凝土中”，現代營建雜誌社，1991，pp319-330。
- [54] 黃兆龍，“混凝土性質與行為”，1999。
- [55] 蒲心誠，甘昌成，何桂，白光，吳禮賢，陳明珠，“鹼高爐石混凝土耐久性研究”，混凝土 pp.13-20。
- [56] 沈進發等撰，“公共工程高爐石混凝土使用手冊”，行政院公共工程委員會，2001，pp.7，15-21，55。

鋼筋混凝土於中性化及氯離子複合作用下腐蝕劣化之研究/黃然研究主持

出版機關：內政部建築研究所

電話：(02) 89127890

地址：新北市新店區北新路3段200號13樓

網址：<http://www.abri.gov.tw>

編者：黃然、紀茂傑、鄭安、謝紹恒

出版年月：102年12月

版(刷)次：初版

ISBN：978-986-03-9559-4 (平裝)