

水泥／鋼筋構造物之腐蝕防治

薛 少 俊

工業技術研究院工業材料研究所副研究員

摘 要

本文的目的旨在闡明強化水泥構造物的腐蝕起因和控制方式，由於水泥與鋼筋接觸間之介質造成腐蝕損害其構造物，而且和保護層材料選擇的問題都相當複雜，所以對於水泥化學和其工程應用必須深切瞭解來加以抑制水泥／鋼筋構造系統之腐蝕。

壹、前言

混凝土通常提供補強鋼筋具有特殊的防蝕性，高度鹼性環境促使混凝土形成緊密的黏性膜，使得鋼筋鈍化和抑制腐蝕。除此之外，混凝土可以相稱具有低的滲透性來降低導致腐蝕物之貫穿。低的滲透性亦增加混凝土的電阻，防止電化學腐蝕電流之流動。由於這些原有的防護作用，鋼筋的腐蝕不會發生在主要的混凝土要件或結構物，而可能在不適合的混凝土品質及結構物不適當設計於使用環境下造成腐蝕。

本文首先介紹水泥／鋼筋構造物之腐蝕機理，然後再介紹腐蝕之監測和控制方法，以作為營建業者及腐蝕防治作業之參考。

貳、腐蝕機理(1)

腐蝕機理可區分為兩方面，首先着重於腐蝕過程，通常在本質上接受電化學變化。其次考慮腐蝕之影響因素，包括混凝土混合物比例、品質、保護層和腐蝕抑制摻和物碳化之效應。

一、腐蝕原理

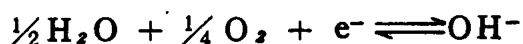
(一)腐蝕

鐵由化學攻擊而腐蝕，在含水介質中最普遍的形式為電化學行為⁽²³⁾，其間涉及到電子的轉移，構成氧化和還原反應的條件。在陽極起氧化反應，使鐵產生離子化而放出電子。



$$E^{\circ} = -0.440 \quad (1)$$

陰極則產生水的還原反應，水與空氣中的氧吸收電子而形成氫氧離子



$$E^{\circ} = 0.401 \quad (2)$$

(二)氧之可用性

氧之可用性為一種主要的控制鋼筋腐蝕因素，由圖 1. 可知，氧擴散速率深受水份含量及混凝土品質、厚度的影響⁽¹⁰⁾。若鋼筋之鈍態被破壞，將促使導電於鋼筋腐蝕，混凝土結構物曝露於濕潤和乾燥的階段。在乾燥階段，即使存有氯離子，混凝土連續為飽和水份，鋼筋腐蝕速率緩慢⁽²¹⁾而在濕潤時，溶氧為溶液中之主要擴散相，氣態氧擴散更快速，所有影響氧之溶解度因素，亦對其可用性有所效應。塩濃度對腐蝕速率有所關係⁽¹¹⁾，具圖 2。腐蝕速率隨增加氯化鈉濃度而增快至最高點再下降，介於腐蝕

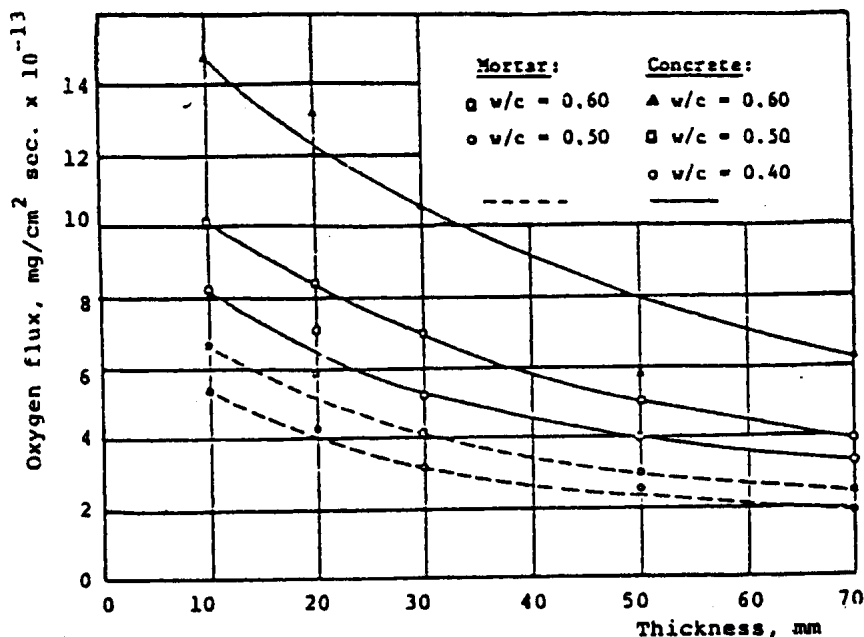


圖 1. 氧擴散速率與水—水泥比率、厚度的關係

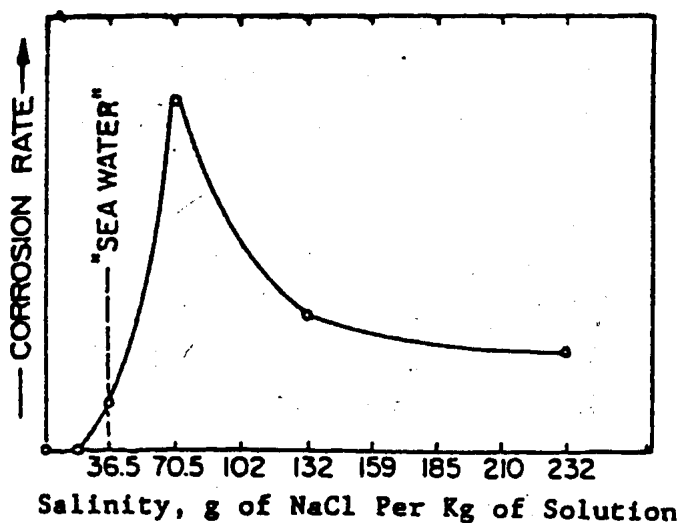


圖 2. 腐蝕速率對氯化鈉濃度的關係

速率和氯化鈉間之關係變化，源自降低氧之溶解度和擴散度，可見氧之可用性闡明了腐蝕過程。

(三) 氯離子

若氧和濕氣對結構物有所反應，氯離子在混凝土中會引起鋼筋腐蝕，可由數種方法介入混凝土，即加速摻合物、骨材之污染物、防凍鹽之貫穿、工業鹽水、海洋噴霧等。有關氯離子之電化學行為，以氧化膜理論、吸附理論、暫態複合理論釋之。

(四) PH值

由圖 3. 可知，鐵之腐蝕速率隨 PH 值

增加而減慢。當混凝土之 PH 值高出 12.5，通常需要特別的介質對鋼筋防蝕，除非鹽在混凝土保護層上已碳化，而使鋼筋腐蝕緩慢。

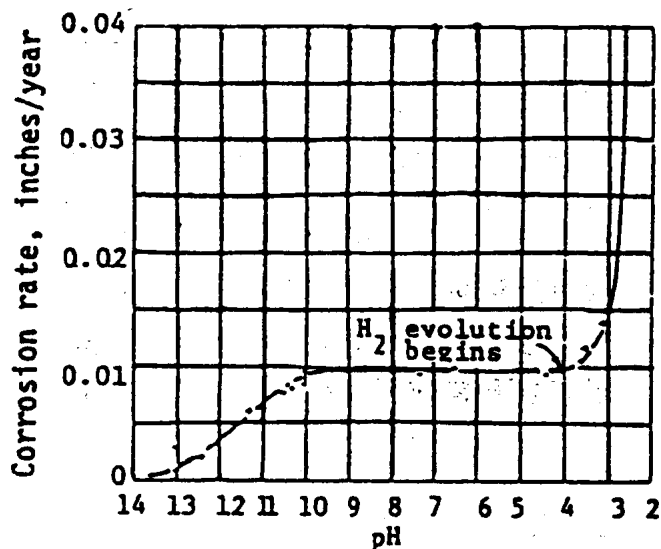


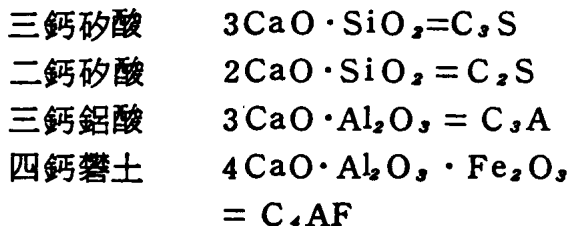
圖 3. 通氣鹽水中腐蝕速率與 PH 值的關係

二、腐蝕影響因素

(一) Portland 水泥

Portland 水泥係英國 J. Aspdin 於 1824 年混合石灰石及黏土經煨燒後粉碎而得的一種水泥，主要組成是 SiO_2 、 CaO 及 R_2O (Al_2O_3 + Fe_2O_3 + 雜質)，通常 CaO 與 SiO_2

的比例約為3，又CaO與SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃的比例約在1.7~2.4之間，過小則熟料容易變質，過大則水合物（hydrates）—矽酸鹽體積變大而易發生龜裂。這些組成構成四種最重要之化合物，足以控制水泥之一切性能，即



以上四種成份中，C₃S與C₂S為控制水泥強度發展之主要成份，各種水泥中，二者含量之和約70~80% C₃S若含量高（即C₂S含量低），造成早強及發熱量高之水泥，相反C₂S含量低，C₃S含量高，則強度之增長緩慢而發熱量低。C₃A凝固極速，且較同量之其他化合物產生更多之熱量，亦為水泥品質低劣之主因，同時水泥內C₃A含量較低，其產生之體積變化較小，裂縫亦少，並能較長時間抗硫酸鹽（或碱質）之侵蝕。另外C₃A對氯離子具有吸附作用，使鋼筋的腐蝕性減少，見圖4.5。但若C₃A含量過多（大於8.6%）⁽⁹⁾，在使用含硫酸鹽等海砂之骨材狀況下，可能會

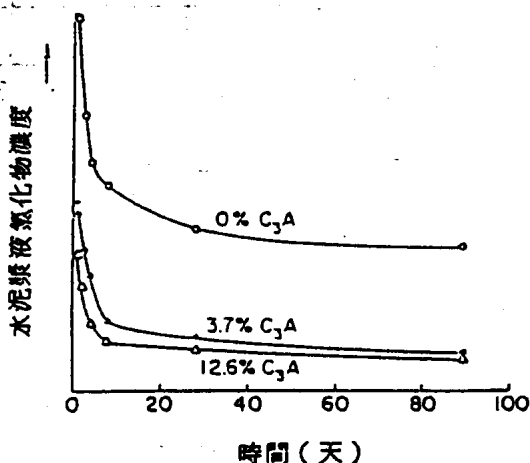


圖4. 水泥漿溶液中氯化物之濃度與C₃A含量、時間的關係⁽¹⁷⁾

由於鋼筋腐蝕造成混凝土的裂縫平均(呎)

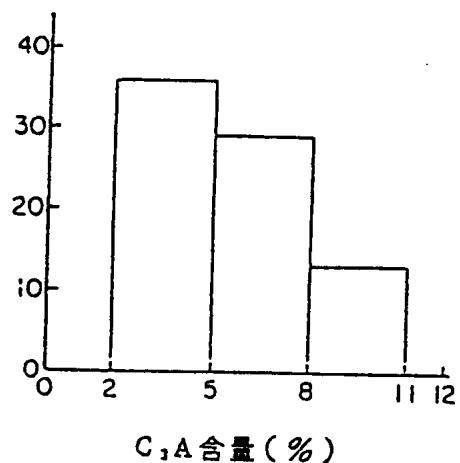


圖5. 混凝土裂縫大小與C₃A含量的關係⁽²⁴⁾

造成混凝土因鈣鉍石（Ettringite）的膨脹破壞而損及其品質。

(二)骨材（Aggregate）

通常骨材對於混凝土中鋼筋的腐蝕性不大，但在含有氯離子、硫酸根離子的情況下，將損及鋼筋的品質。

(三)水份

濕度含量、飽和水份等級對於氧擴散於混凝土之速率有所影響，在高濕度含量下，將降低二氧化碳的擴散速率和混凝土的碳化速率。

(四)腐蝕抑制摻料（Corrosion inhibiting admixture）

大部份化學性—有機類和無機類對於鋼筋腐蝕具有抑制作用，促進混凝土的緊密程度使滲透性減低，而減低腐蝕性。在有機類有苯酸鈉（sodium benzoate）、乙替苯胺（ethyl aniline）、快熱粉（mercaptobenzothiazole），而無機類則有重鉻酸鉀（potassium dichromate）、氯化亞錫（stannous chloride）、鉻酸鋅（zinc chromate）、鉻酸鉛（lead chromate）、連二磷酸鈣（calcium hypophosphite）、亞硝酸鈉（sodium nitrite）、亞硝酸鈣（calcium nitrite）。

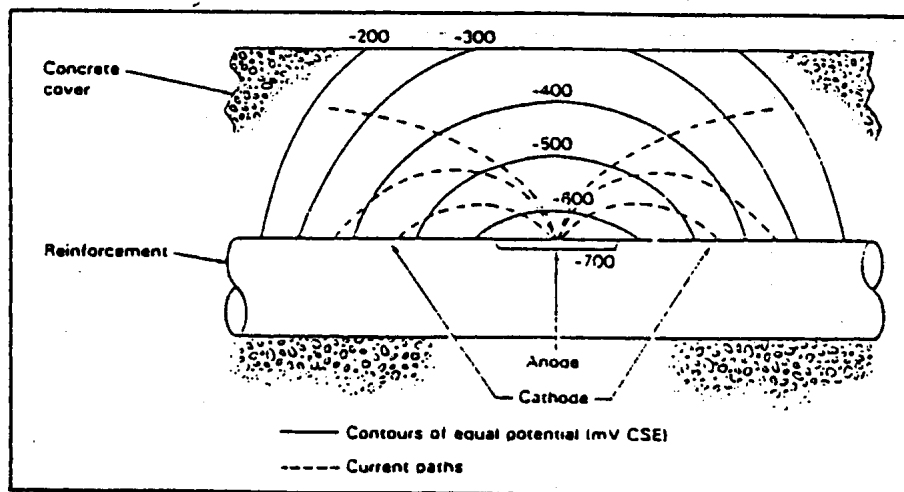


圖 6. 混凝土中鋼筋之電流和等電位

在混凝土結構物含有鋼筋補強物中，補強區域發展之電位依瞬時環境和補強狀態而定。這些負極和正極電位區域將形成電偶作用（electrical couples）和儲存電偶電流（galvanic currents），促使電負極（陽極）和電正極（陰極）產生電流。假定混凝土為均勻阻抗，延展成半球狀等電位表面如圖 6 所示⁽¹⁶⁾。此半球狀等電位表面會造成鋼筋腐蝕。因此對於腐蝕之監測技術必須非常詳細，基於電化學技術及非電化學技術分別敘述如下：

一、電化學技術⁽¹⁶⁾

此技術分為擾動（Perturbative）和非擾動（Non-perturbative）兩個領域，見圖 7。

（一）擾動法（Perturbative methods）

1. AC 阻抗（Resistance）

AC 阻抗監測技術應用小的振幅（+ 10 至 20 mv）AC 信號，傳至包容電極，藉測定電流之相移，電壓和其振幅和起始擾動比較振幅，使用光譜或頻率響應分析儀得出時間或頻率來表示。

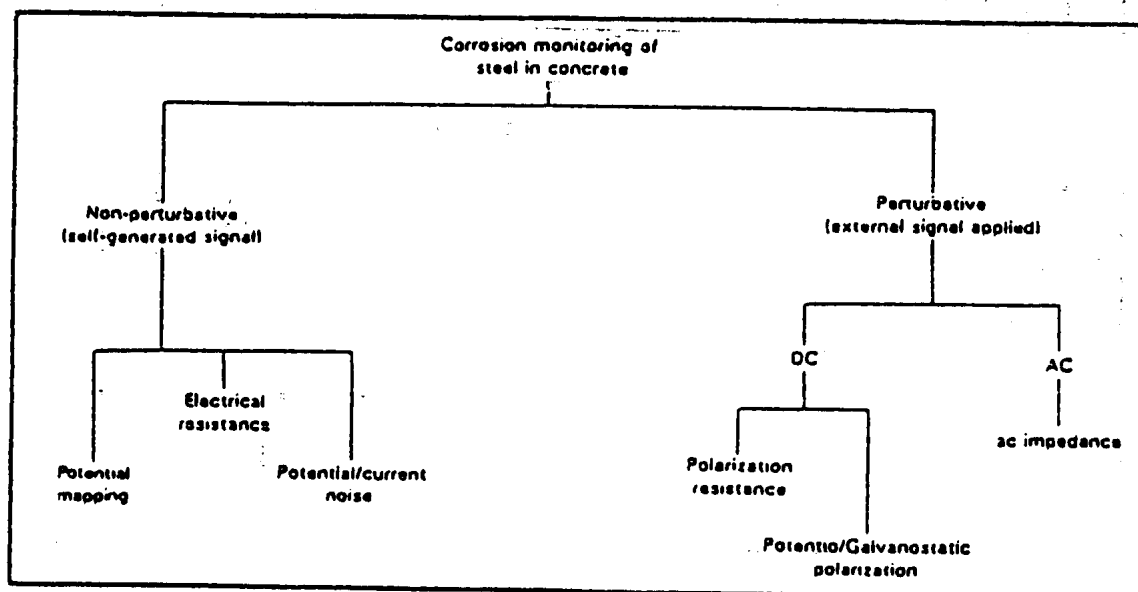


圖 7. 混凝土中鋼筋之腐蝕偵測

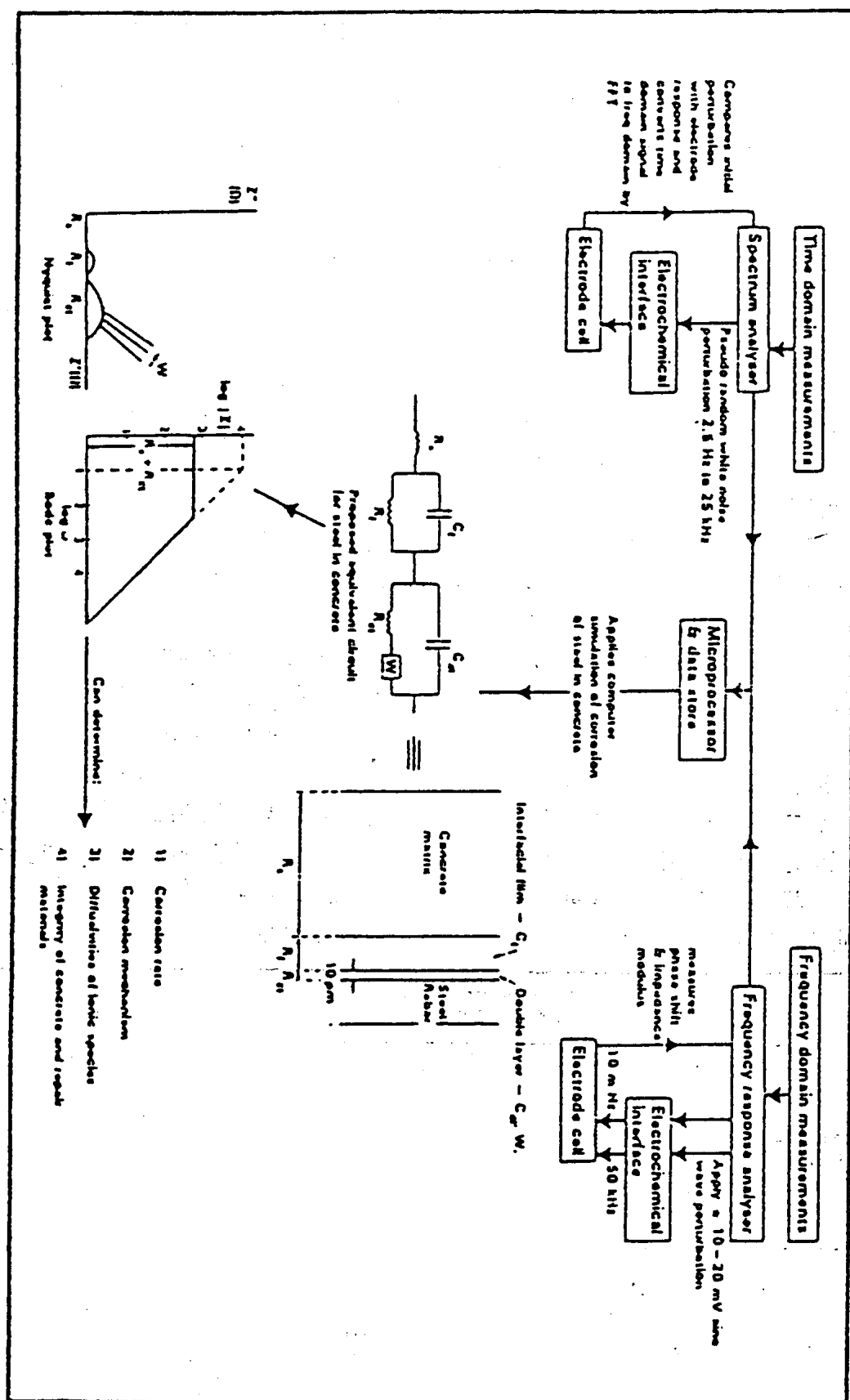


圖 8. AC 阻抗

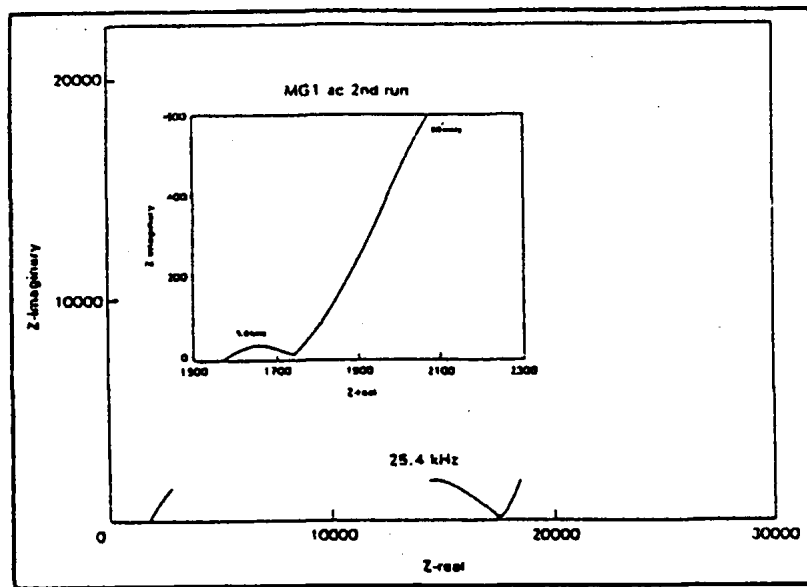


圖 9. 混凝土中鋼筋之複數平面圖

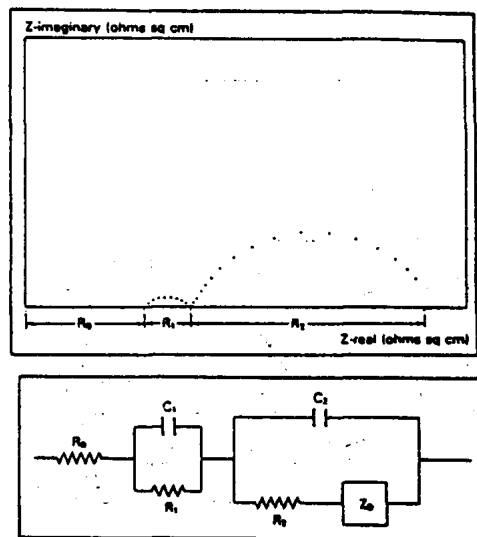


圖 10. ④混凝土中鋼筋之典型 Nyquist 平面圖

⑤阻抗數據電腦簡化之等電阻圖

6 12 13 20 26)，見圖 8。相移、振幅為頻率歸依和阻抗數據，以複數平面圖（見圖 9。）和 Nyquist 平面圖（見圖 10。）述之。圖 8 中 R_s 為混凝土漿液阻力， R_f 為緊繫於混凝土和鋼筋間介面薄膜之阻力， R_{ct} 為混凝土和鋼筋間介面阻力， R_p 為等極化阻力。AC 阻抗亦為再現近似監測技術，使用二或三支電極排列，如圖 11 所示。若電極補強基本上是鈍懸，則使用有其極限。主要是產生半圓形干涉，將關係到：(1)腐蝕速率⁽¹⁴⁾，(2)電化學控制機構⁽²⁾，

和(3)水泥化學⁽⁵⁾等。

2. 線性極化阻力

極化阻力法為 DC 擾動監測技術，基於 stern-Geary⁽²²⁾ 關係式

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \times \frac{\Delta I}{\Delta E}$$

$$= \frac{B}{R_p} \quad (3)$$

其中 R_p 為極化阻力， B 為 Stern-Geary 常數，依陽極和陰極反應分佈而定， β_a 為陽極 Tafel 常數， β_c 為陰極 Tafel

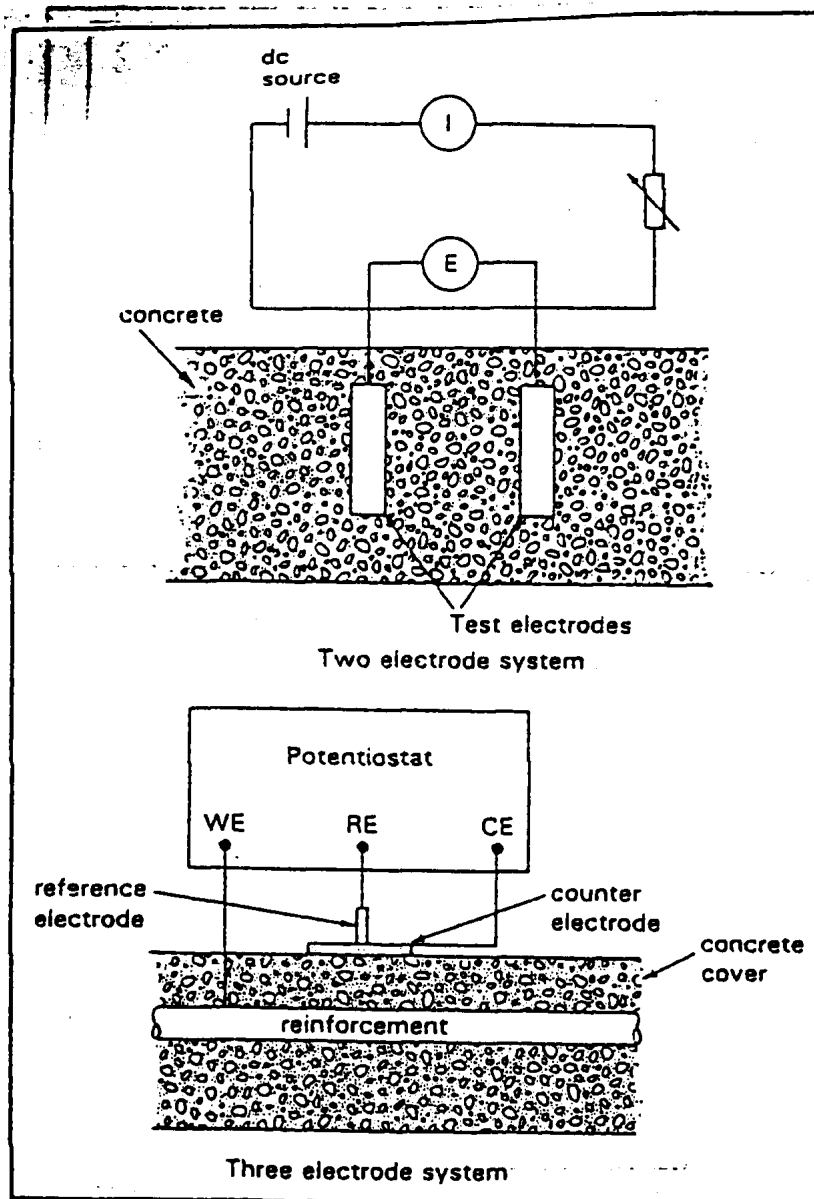


圖 11. 極化阻力測試之迴路系統

常數， ΔI 為應用電流， ΔV 為電位改變量， I_{corr} 為腐蝕電流。此技術決定包容於水泥之鋼筋「瞬時」腐蝕速率值，三支使用參考和計數電極安裝貼近於鋼筋， ΔE 和 ΔI 的關係見圖 12， R_p 可計之。若無腐蝕電位，極化曲線在 $\Delta I = 0$ 之斜率⁽²⁵⁾ 為

$$\frac{dI}{dE} = \frac{I}{R_p} \quad (4)$$

應用參考電極可能接近於工作電極（包容鋼筋）消去 $I R$ 降，即為水泥阻力加上雙層阻力， $I R$

降對電位的影響，如圖 13 所示。當腐蝕電壓達到 $\pm 20 \text{ mV}$ ，水泥和電極衰退率為時間常數測定值時間常數

$$\tau = R C \quad (5)$$

電流擾動，例如靜電偶極化

$$\tau = C R_p \quad (6)$$

電位擾動，例如動電位極化

$$\tau = C R_s \quad (7)$$

(二)非擾動法

1. 電位分佈 (Potential mapping)

金屬曝露於離子性導電電解質，例如水泥承受鋼筋可溶於周遭電解質之電位易使性。所以溶

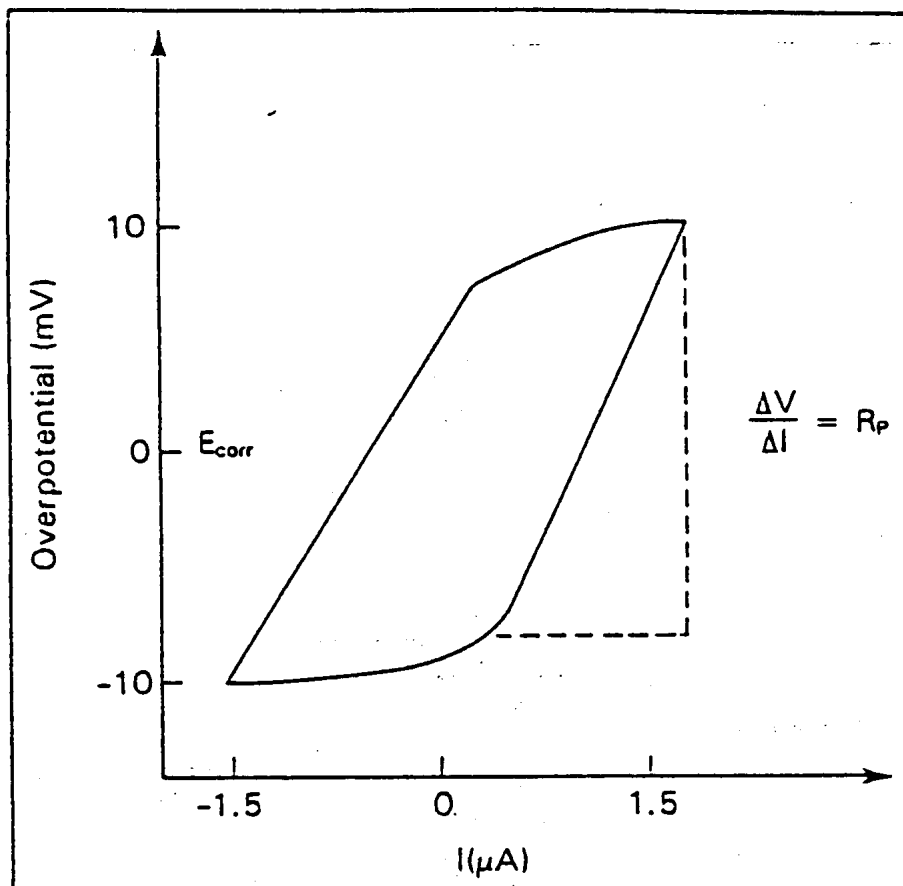


圖 12 線性極化掃描圖

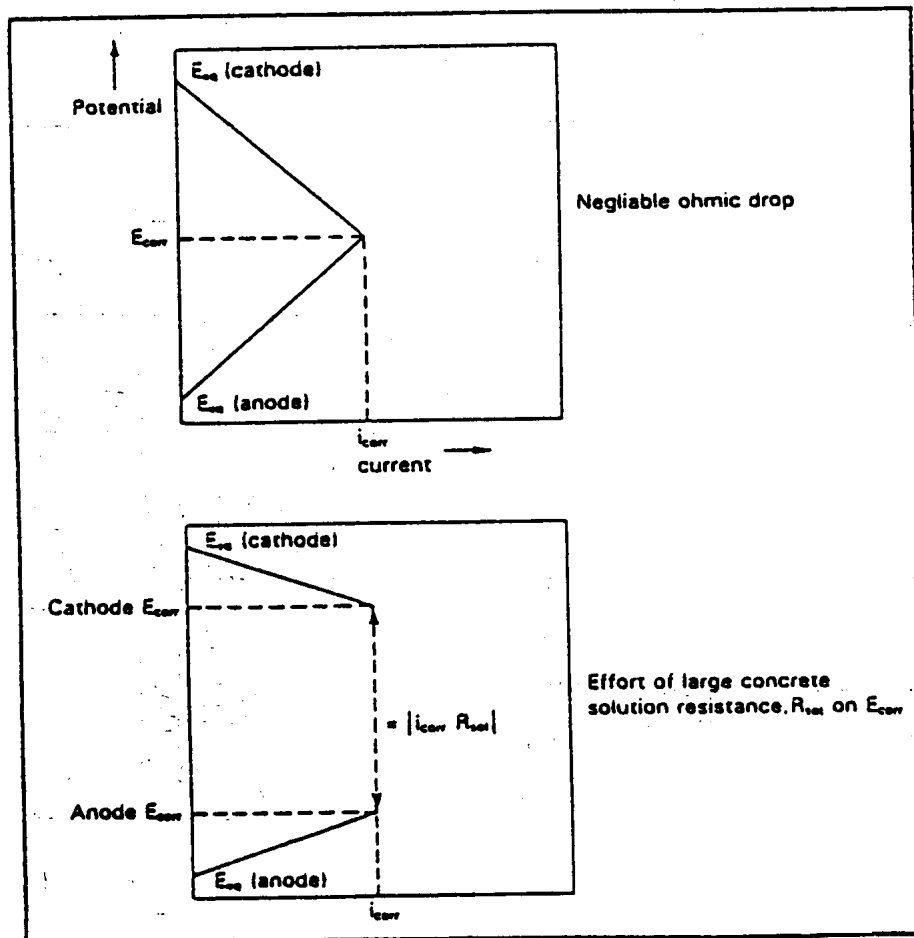


圖 13 水泥阻力關係

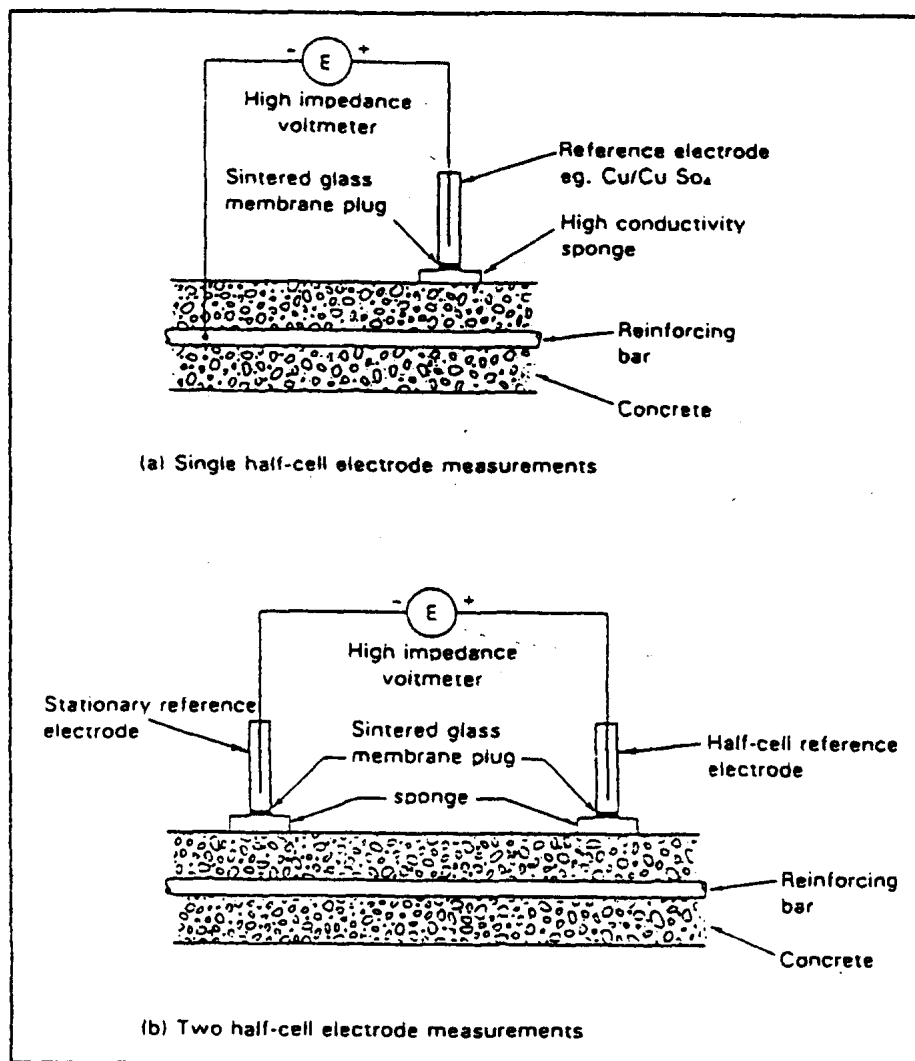


圖 14. 半槽式電位監測

液之金屬離子與固態金屬電極表面產生平衡，此電位為

$$E_{eq} = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{oxidised ions})}{(\text{veduced ions})} \quad (8)$$

其中 E_{eq} 為平衡時之金屬電位， E_o 為反應時之標準電極電位， R 為氣體常數， T 為絕對溫度， F 為 Faraday 常數。 E_{eq} 或 E_{corr} 可由標準參考電極測定之，見圖 14。有三種參考電極可茲應用

- (1) 飽和甘汞電極 (SCE)
- (2) 銀／氯化銀電極 (SSCE)
- (3) 銅／硫化銅電極 (CSE)

有關電位剖面分佈，如圖 15 所示。

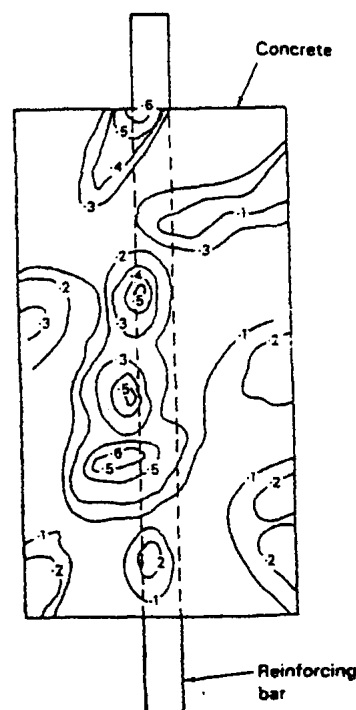


圖 15. 等電位剖面分佈

2. 電化學微訊 (Electrochemical noise)

「微訊」就現象理論^(3, 8)而言，與電極表面上鈍態氧化膜之

活性有關，諸如鐵。此氧化膜屬於「動態平衡」狀態之儲存電流和電位暫態，相關其破裂（孔蝕）和修正（再鈍化），見圖 16。

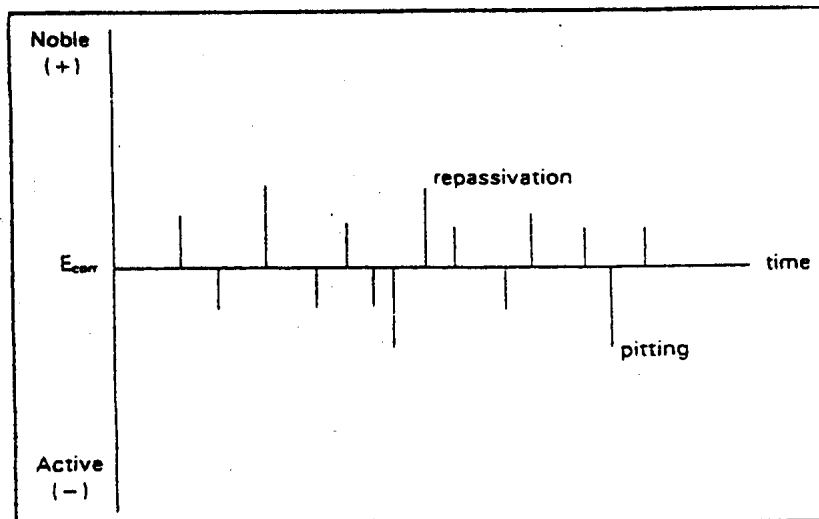


圖 16. 電化學電位微訊現象

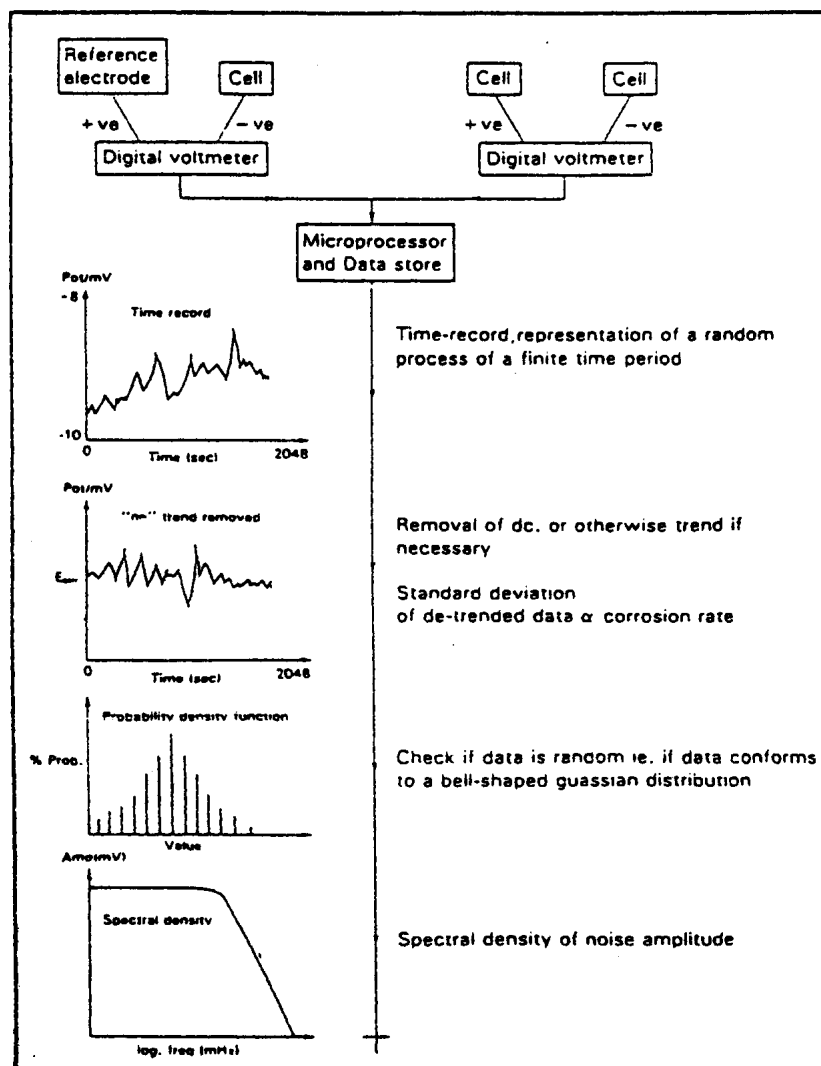


圖 17. 電化學電位微訊

本法在於測定鋼筋自由腐蝕電位 (E_{corr}) 之預測微訊波動如圖 17 所示。就半槽式電位分佈而論，對著穩定性參考電極或介於兩支相同化學電極需以高輸入阻抗 (大於 10 G ohms) 伏特計測定，電位之測定波動為低振幅 (小於 1 mV) 和低頻率 (小於 1 Hz)。

非電化學技術⁽⁷⁾

(一) 目測

此法限於觀測初期腐蝕，即一般表面沿鋼筋方向混凝土局部破裂或鐵銹水沿裂縫滲出的外觀。

(二) 機械測試

以聲測法 (包括擊鎚和超音波脈動速度) 測定水泥之抗張強度、彈性、密度和脫層，此法和前者對腐蝕監測較不實際。

(三) 鑽心取樣 (化學測試)

鑽心樣本用於觀測鋼筋之初期腐蝕，包括量計碳化程度，污染物貫穿水泥之滲透度、密度和水吸收度，甚者氧離子、氯離子之擴散參數，孔隙水份、大小、表面積之變化，採用電子顯微鏡分析其結果。

肆、腐蝕控制

理論上鋼筋包容於混凝土中不會腐蝕，在高碱性下 ($PH \approx 12.5$)，造成鋼筋具有鐵氧化膜而鈍性，對於腐蝕有所抑制。但是混凝土的化學組成相當多，於不同使用環境下，仍會與化學性酸鹼類物質產生反應促使其劣化。為了有效抑制腐蝕性，必須具有數種特性，低二氧化碳滲透率 (高擴散阻力)、良好水蒸氣滲透率、高碱性和酸性阻力和高度耐候性，茲將有關控制腐蝕之方式說明如下：

一、混凝土材料⁽¹⁹⁾

(一) 礦物質摻料 (Mineral admixture)

飛灰 (flyash)、爐渣 (slag) 和矽烟 (silica fume) 屬於此種摻料，其性能為

1. 飛灰：為動力廠烟煤和次烟煤燃燒完後之殘餘物，在水泥中以部份飛灰替代，其抗腐蝕性優於純水泥，如圖 18 所示。
2. 爐渣：來自於鋼鐵工業，可用來取代水泥和飛灰一樣。若爐渣為粒狀或在水中很快冷卻，其替

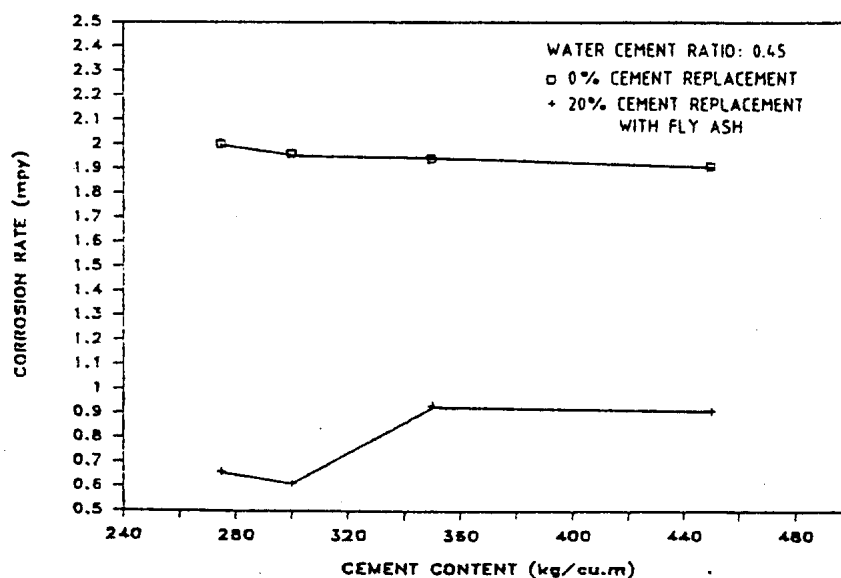


圖 18. 飛灰取代水泥含量之腐蝕速率現象⁽¹⁵⁾

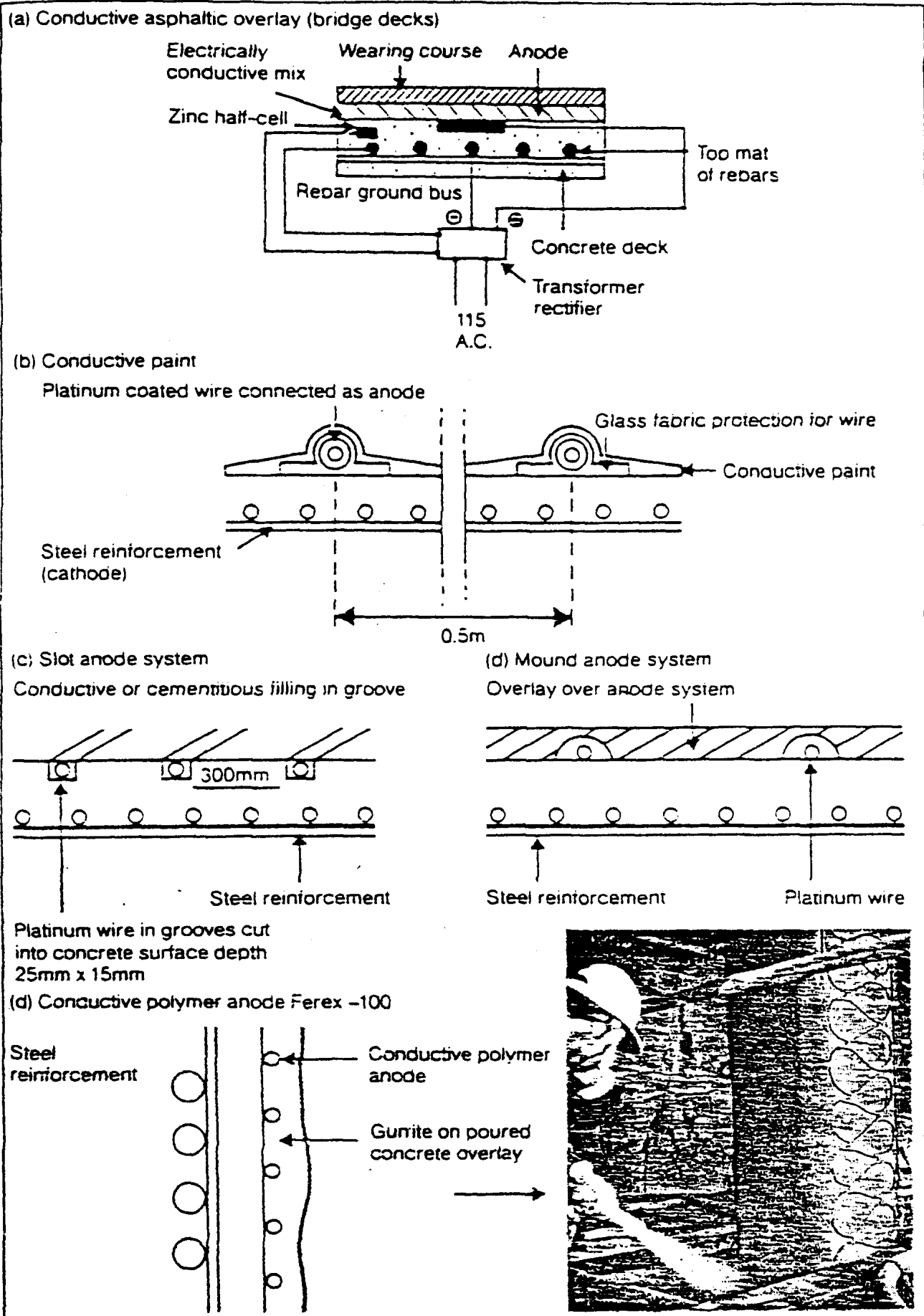


圖 19. 典型陰極防蝕系統 (20)

代水泥性和飛灰相同。但被氫氧化鈉活性化時，則只為混凝土中的水泥。

3. 矽烟：亦是一種火山灰，為電弧爐產品——金屬矽和矽鐵合金之副產品。具有極低滲透率、高耐磨耗性和低電導度，與飛灰、爐渣強度發展比較，矽烟比火山灰更有效，在硬化週期則較早強。由於低滲透率，適用於化學和海洋環境。

(二) 聚合物混凝土 (Polymer concrete)

聚合物為有機黏合劑，在混凝土中可與水泥一起使用，形成三種複合材料。

1. 聚合物混凝土 (Polymer concrete)：為單體和摻料混合物聚合反應形成之複合材料，其特點為通常快速硬化，具有特別的機械和持久性能。易於接著於 portland 水泥混凝土，為良好的修補材料。對於水和氯離子有高度抗滲透性，另外硫化混凝土適於鹼類和腐蝕環境，但受限於一定使用溫度範圍內。
2. 聚合物 - portland 水泥混凝土 (Polymer-portland cement concrete)：即預混材料——單體或液狀、粉狀、分散相狀之聚合物摻於淡化混凝土加以硬化或聚合，為良好的修補和鋪面材料。具有特殊的接著強度，抗凍結 - 融化、氯離子、摩耗、衝擊等特性，應用於工業地板最為適合。
3. 聚合物浸漬混凝土 (Polymer impregnated concrete)：以單體水合 - 聚合 portland 水泥之混凝土，具有前兩項混凝土之

特殊性能，尤其是抗硫害，適用於橋面。

(三) 纖維強化混凝土

主要組成為玻璃纖維、水泥和細砂，製造時可用添加劑，底材性能藉加入各種填料替換。結構物之斷裂成長應力成長，能由纖維吸收而遞減，但對於纖維材料需依要求來慎重選擇。

二、混凝土密封劑

混凝土密封劑基本上分為二種類型，即一為提供表面屏障 (Barrier) 或遲滯水、氯化物、氧氣和二氧化碳進入混凝土內，另一為摻入混凝土漿料填封孔隙阻止任何腐蝕物質進入混凝土。有關密封劑材料如下：

(一) 減水劑或強塑劑

此兩種添加劑具有減水功能，加入低水 - 水泥比例混凝土內可較高比例混凝土易於工作，且達到最佳搗實高品質混凝土，其抗蝕性極佳。

(二) 防水膜 (Waterproof membrane)

熱浸瀝青、環氧劑、聚酯樹脂等材料塗敷或黏貼於混凝土表面，乾燥後即形成防水隔離層。

(三) 聚合劑 (Polymerization agent)

將高分子單體摻於砂漿或注入硬固混凝土內，填封混凝土孔隙，能防止外界腐蝕流體浸入^(4, 27)，此類單體有甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、環氧樹脂 (Epoxyresin)、聚異丁基丙烯酸甲酯 (Polyisobutyl methacrylate)、苯乙烯 (Styrene) 等。

三、表面塗裝 (Surface coating)⁽¹⁹⁾

在鋼筋上實施表面塗裝，為一種增進防蝕期限的有效方法。一般塗裝包括金屬和非金屬兩類，選擇方式應考慮防蝕機理、鋼筋與混凝土的接著性等特性。非金屬類屬於

屏障包封，常用的有

1. 氯化橡膠 (Chlorinated rubber)
：防水性、抗濕性、抗化學性極佳、但對抗溶劑性極差。
2. 稀釋瀝青 (Bituminous cutback)
：有極佳的防水性，但受限於耐化學性。
3. 環氧劑 (Epoxy coating)：抗彎曲性、抗摩耗性、抗刮傷、抗衝擊性極佳、在現場施工上易於修護。
4. 乳化塗料 (Emulsion paint)：
壓克力乳液可作為密封劑和最佳的耐候面漆。

金屬類常用的材料有鋅與鋁，用作犧牲陽極 (Sacrificial anode) 或鈍化鋼筋，來達到防蝕的地步。

四、陰極防蝕 (Cathodic protection)

陰極防蝕即利用反向電流來降低電化學腐蝕反應速率，使鋼筋表面極化 (Polarization)，然而採用這種方法需行適當之電壓及電流密度 (上限條件⁽¹⁸⁾)：電壓 - 0.85 V，電流密度 25 mA/ft²)，否則過高的電壓及電流密度可使得鋼筋周遭的混凝土產生軟化的現象。對於產生極化之電流平衡方程式為

$$I_c = I_a + I_{app} \quad (9)$$

其中 I_c 為陰極電流密度， I_a 為陽極電流密度， I_{app} 為外加電流之電流密度。有關陰極防蝕之施工實例，如圖19所示。

伍、結論

雖然鋼筋在混凝土包容下，就理論而言，自身形成保護膜和鈍化，不易產生腐蝕。但是由於不同的混凝土化學組成和使用環境，促成酸鹼反應而劣化。為了有效腐蝕處理，必須考慮其技術及經濟原則，注意其限制範圍，否則會造成構造物無形的損壞，

縮短使用期限危及公共安全和突增建造和修補費用。

陸、參考文獻

1. A C I 222R - 85 "Corrosion of metals in concrete" ACI Journal P.3-32, January - February (1985).
2. Andrade, C., Castelo, V. "Practical measurement of the AC impedance of steel bars embedded in concrete by means of a spectrum analyser (Fast Fourier Transform)" British Corrosion Journal 19(2), P.98 - 100, (1984).
3. Barker, G.C., Journal of Electroanalytical Chemistry 21, P.127 - 136, (1969).
4. Cady, P.D. "Corrosion of reinforcing steel" ASTM STP-169B, P.275-299 (1978).
5. Dawson, J.L., John, D.G., Treadaway, K. W. J., Coote, A. T. "Corrosion of reinforcement in concrete structures" Ed: Crane, A. P., Pub: Ellis Horwood Ltd., P.262-286, (1983).
6. Dawson, J. L. "Corrosion of reinforcement in concrete structures" Ed: Crane, A. P., Pub: Ellis Horwood Ltd., P.175-191, (1983).
7. Dawson, J. L. "Corrosion monitoring of steel in concrete" Ed: Crane, A. P. Pub: Ellis Horwood Ltd., Part 3, Chapter 12 (1982).
8. Fleischmann, M., Oldfield, J.,

- Journal of Electroanalytical Chemistry 27, P.207-218(1970).
9. Gjrv, O. E., Vennesland, 
" Diffusion of chloride ions from seawater into concrete " Cement and Concrete Research 9(2), P.229-238, (1979)
 10. Gjrv, O. E. Vennesland, ., El-Busaidy, A. H. S. "Diffusion of dissolved oxygen through concrete " Paper No.17, NACE Corrosion 76, National Association of Corrosion Engineers, Houston, March (1976).
 11. Griffin, D. F., Henry, R. L. " Effect of salt in concrete on compressive strength, water vapor transmission, and corrosion of reinforcing steel " Proceedings, ASTM 63, P.1046-1078 (1963).
 12. Hladky, K., Callow, L. M., Dawson, J. L. " Corrosion resisting properties of 90/10 copper-nickel-iron alloy with particular reference to offshore oil and gas application " British Corrosion Journal 15(1), P.20-25, (1980).
 13. Mac Donald, D. D., Mckubre, M. C. H. "Electrochemical corrosion testing " Ed: Mansfield, F., Bertocci, U., ASTM 727, P.110-149, (1979).
 14. Mansfield, F. " Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. I. Background and methods of analysis " Corrosion 36(5), P.301-307 (1981).
 15. Maslehuddin, M., Saricimen, H., Al-Mana, A. I. " Effect of fly ash addition on the corrosion resisting characteristics of concrete " ACI Materials Journal P.42-50, January -February (1987).
 16. McKenzie, S. G. " Techniques for monitoring corrosion of steel in concrete " Corrosion Prevention & Control P.11-17, February (1987).
 17. Monforz, G. E., Verbeck, G. J. " Corrosion of prestressed wire in concrete " ACI Journal. Proceeding 57(5), P.491-516 (1960).
 18. Pithouse, K. B. " The cathodic protection of steel reinforcement in concrete " Corrosion Prevention & Control P.113-119, October (1986).
 19. Plavsic, V. " Controlling corrosion in concrete " Plant Engineering P.38-42, November 14 (1985).
 20. Searson, P. C., Dawson, J. L., John, D. G. " Electrochemical methods in corrosion testing and research " Proceeding Conference in UMIST.
 21. Shalon, R., Raphael, M. " Influence of sea water on corrosion of reinforcement " ACI Journal, Proceedings 55(8), P.1251-1268, (1959).
 22. Stern, M., Geary, A. L., Journal of Electrochemical Society 104, P.56, (1957).
 23. Uhlig, H. H. " Corrosion and

- Corrosion Control " 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York (1971).
24. Verbeck, G. J. " Field and laboratory studies of the sulphate resistance of concrete " Performance of Concrete — A Symposium in Honor of Thorbergur Thorvaldson, National Research Council of Canada and the American Concrete Institute (1967).
25. " Guide to practice in corrosion control, No.7, The corrosion of steel and its monitoring in concrete " Dept of Ind. I. Corr. ST(1981).
26. John, D.G., Searson, P. C. Dawson, J. L. " Use of AC impedance technique in studies of steel in concrete in immersed conditions " British Corrosion Journal 16(2), P.102-106 (1981).
27. 黃兆龍 " 聚合物在混凝土工程上的應用 " 營建世界33期, 56-57 頁, 民國七十三年。