

鋼筋混凝土腐蝕

林維明

省交通處港灣技術研究所研究員兼港工材料組組長

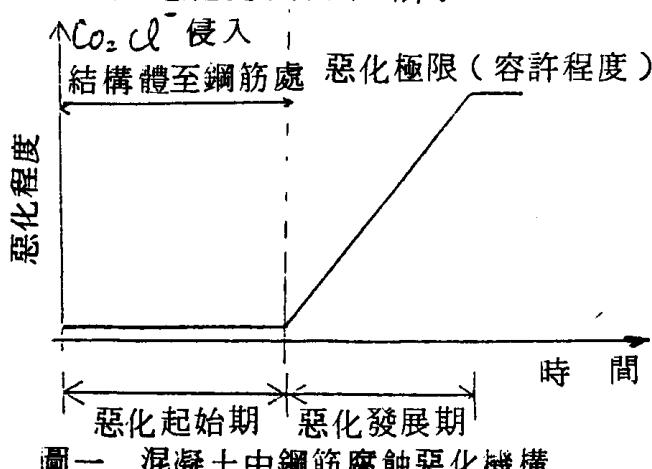
一前言

由於混凝土中孔隙水之鹼性 ($\text{pH} = 12.5 - 13.5$) 所以混凝土中之鋼筋受到保護不易發生腐蝕，在鋼筋表面有一微薄之氧化層形成，可防制鐵之陽極分解。

若 pH 值降至 $\text{pH} = 9$ 以下，由於碳化或氯化物含量超過一定之臨界值，則鈍態保護層被破壞，因此防蝕能力喪失。

除了混凝土拌合中摻加氯化物情況外，鋼筋腐蝕僅在碳化或有害的氯化物已達鋼筋表面處才可能會發生。

起始過程（碳化、氯化物侵入）和惡化過程（鋼筋腐蝕）等均受各種參數所影響，因此在處理結構物使用壽命問題中，惡化起始期和發展期必須分別處理，此種惡化現象如圖一所示。



在惡化起始期間，碳化、氯化物或其他有害因子，將侵入混凝土達到鋼筋部位，由於惡化發展期，鋼筋開始腐蝕，若惡化超過某一極限，最後階段就是

已經達到使用期限或必須採取修補措施。

本文將敍述混凝土結構物受碳化和氯化物侵襲下之惡化起始及腐蝕過程，以及結構物在規劃、設計與施工及維修工作上應加考慮之因素。

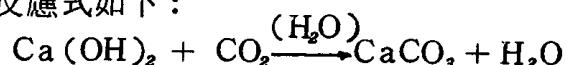
二惡化起始期

(一) 碳化現象

1. 碳化起程過程

Ca(OH)_2 , Na(OH)_2 , KOH 等化合物溶解於混凝土中之孔隙水中或骨材中含有可溶性之鹼性物質，因此使得孔隙水之酸鹼度 (pH 值) 保持在 12.5 至 13.5 之間。

空氣中 CO_2 侵入而促成混凝土中之 Ca(OH)_2 與 CO_2 作用形成碳酸鈣，其反應式如下：



此反應需小量之水，因為乾混凝土將不會碳化，在空氣之碳化率最高為在相對濕度 50~60% 之時，在較高之大氣濕度之條件下， CO_2 之擴散量將受聚集在孔隙中之水所抑制。

當孔隙中所有 Na(OH) , Ca(OH)_2 及 K(OH) 等化合物已被溶解和碳化，則 pH 值開始降低，在同時，矽酸鈣將部分滲入溶液中而且亦與空氣中之 CO_2 起反應，因此硬固水泥迅速地被碳化，則在 CO_2 之常壓下， pH 值將降為 8.3。

如圖二所示，在某一定混凝土深度下化學反應並無法達到某一定值，而是在某深度範圍內達到某一定量，圖二說

明混凝土碳化之過程。

鹼性之分界面並非剛好平行於混凝土表面，但多少隨混凝土之不均質特性有關。

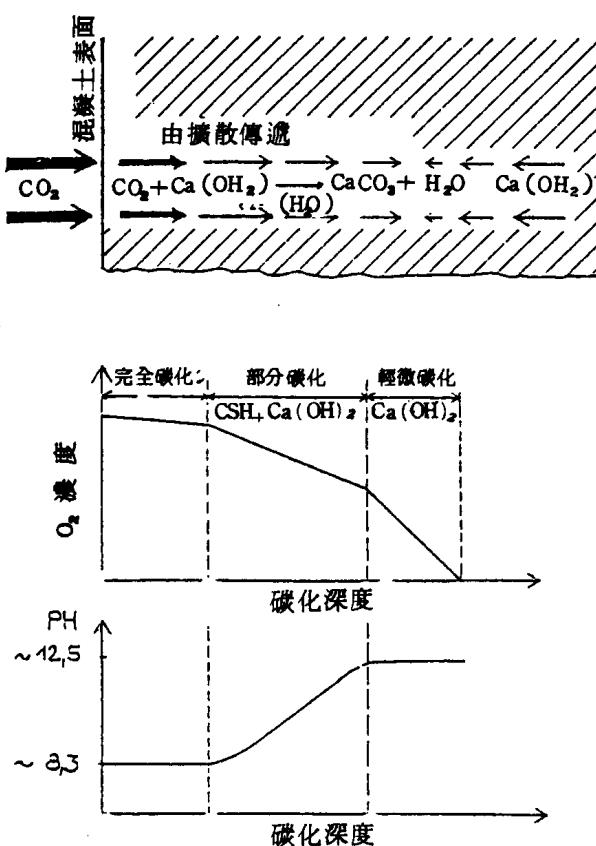
混凝土碳化可在混凝土面上噴上酚酞指示劑，如果 pH 值小於 9，則顯現為無色，若 pH > 9 則為紅色。

2. 碳化速率

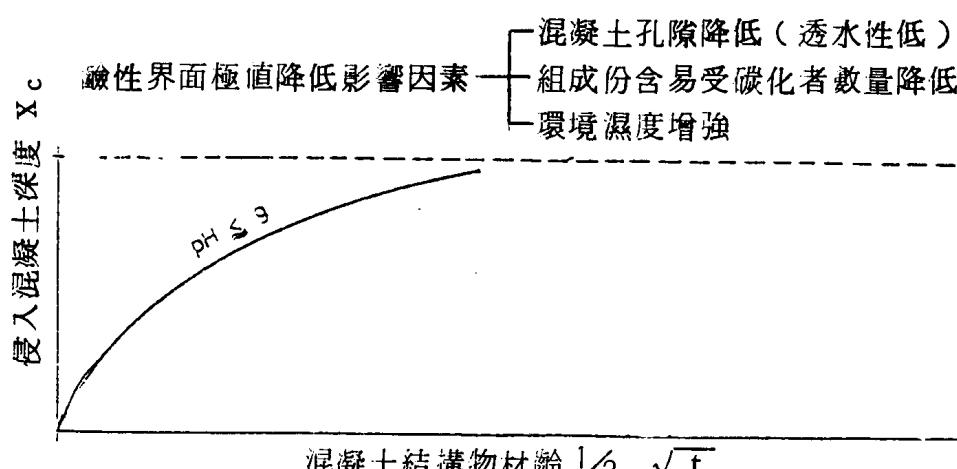
混凝土之碳化速率或稱為鹼性界面進行之速率，對於考慮混凝土腐蝕防護措施相當地重要，侵入混凝土內部之碳化速率可依據下列因素而定。

- (1) CO₂ 之局部壓力（空氣中正常 CO₂ 之含量為 0.03%）。
- (2) 混凝土之透水性（水灰比、養生、混凝土濕度、水泥含量、骨材粒徑分佈曲線）。
- (3) 可被碳化物質之數量（水泥含量，使用之水泥種類）。

因為這是一種擴散過程，可用簡單之 \sqrt{t} 關係計算，即侵入混凝土內部鹼性界面之深度與混凝土材齡之平方根之關係 ($X_c \propto \sqrt{t}$)，此關係很適用於環境濕度相當低之情況（例如在室內條件）。然而對室外建築，較精確之計算根據顯示在混凝土硬化期間，Ca(OH)₂ 自混凝土內部擴散至混凝土表面，受相對濕度和其他一些影響因素之改變而使得鹼性界面侵入混凝土內部之前進速率較 \sqrt{t} 函數為慢，即將經過一段相當長之時間才能達到極限值，如圖 3 所示。



圖二 混凝土碳化簡易模式



圖三 侵入混凝土內部鹼性界面 (pH ≤ 9) 之相關性因素示意圖

空氣之污染大概會對混凝土外層之品質有所影響，例如 SO_2 一樣會侵入混凝土內而發生擴散，而與水泥成份作用形成鈣鉻石，其膨脹力將破壞混凝土之微結構，因而加快混凝土之碳化速率。

3. 龜裂之影響性

在混凝土之龜裂區，碳化之速率較未龜裂混凝土情況為低，主要影響因素為：

- * 龜裂寬度。
- * 混凝土滲透性。
- * 混凝土之濕氣。

(二)氯化物侵蝕惡化起始現象

1. 惡化起始過程

在新拌混凝土中可能已含有氯化物（骨材、摻料或拌合水）或由外界侵入擴散於混凝土中。

新拌混凝土中之可能之氯化物含量較易控制，因此本文僅討論自外界侵入之氯化物之惡化擴散現象。

在氯化物侵入之情形下，必須區別純粹氯離子（chloride ions）和伴隨著水之氯化物（chloride-containing water）兩者之擴散特性之差異。

後者所輸送之氯化物數量似乎比前者為多。例如在乾燥混凝土情況，由於毛細管作用將吸進大量之含氯之水而另一邊為乾燥，在此情況，含氯化物之水將穿過結構單元而發生擴散，而且在乾燥面上蒸發。因此氯化物將留在混凝土內，所以在乾燥面之氯化物含量將較挾帶有氯化物之潤濕面之情況下之氯化物含量為高。

若研判混凝土中之氯化物擴散和相關之腐蝕風險，則可分為兩大基本參數，即

- (1)氯化物擴散係數主要依混凝土之孔隙大小分佈而決定。
- (2)混凝土中氯化物之凝結能力（物理性和化學性地），此種凝結能力不僅

影響氯化物之侵入速率，而且影響在孔隙水中之受限制之氯化物（bound chlorides）與自由氯化物（free chlorides）間之關係，後面這一點相當重要，因為在孔隙水中之自由氯離子為關係到鋼筋腐蝕風險之決定性因素。

在卜特蘭水泥混凝土情況，部分氯化物可能受水泥化學性束限而形成所謂“Friedell 塩”，此種化學性束限之氯化物（chemically bound chloride）對於鋼筋腐蝕無害，大約水泥重 0.4 % 之氯化物可能受束限而形成 Friedell 塩，然而必須注意 Friedell 塩 將與混凝土孔隙水之氯化物形成平衡狀態，就是說即使氯化物含量低於 0.4 %，亦經常可在孔隙水中發現有相當數量之游離氯化物，因此在不利之情形下，將造成氯化物侵蝕而引起鋼筋腐蝕。

0.4 % 之氯化物受化學束限能力，使其成為無害之 Friedell 塩狀物，將因混凝土已完全碳化而告失效。因此若混凝土已受碳化則腐蝕危險性將增大，即使氯化物含量降至低於 0.4 % 以下亦如是。

對於 Cl^- 含量超過 0.4 % 之情況，可能有其他溶解平衡之拘束機構，然而最近瑞異之研究報告顯示⁽¹⁾，受限制之 Cl^- 與游離 Cl^- 之間有線性之關係。

2. 氯化物侵入速率

氯化物擴散和水中挾帶氯化物之擴散可以 Fick 擴散定理描述。對定常性水擴散滲透結構單元可應用 Fick 第一擴散定律，而其他非定常過程則無疑地可用 Fick 第二擴散定律描述。

有關氯化物擴散過程有許多學者提出數學解析⁽¹⁾。在所有定常條件下，假設關於氯化物侵入可忽略，混凝土中之氯化物束限之時間因變數，根據此一假設，Fick 第二擴散定理可用誤差函數(error function)求解，氯化物侵入深度與

時間之平方根成正比，但沒有氯化物剝面資料，此外侵入深度與在混凝土表面之氯化物濃度獨立無關，此現象與研究結果所得之經驗互相矛盾。

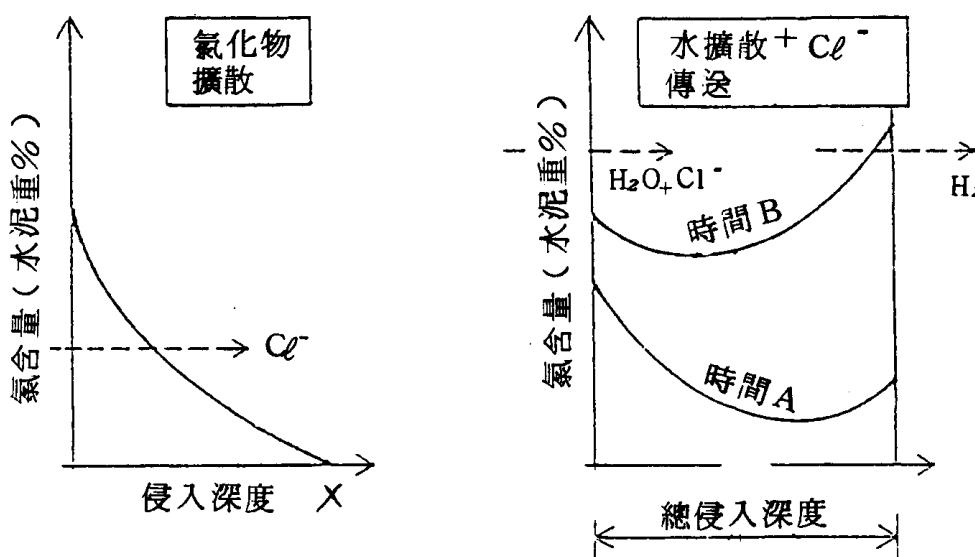
混凝土隨時間而變之氯化物束限，和在混凝土表面隨時間而變之氯化物侵襲和加上水之擴散等影響因素，可用有限差分法模式計算中詳加考慮。

3. 水中含 Cl^- 之傳播過程之影響性

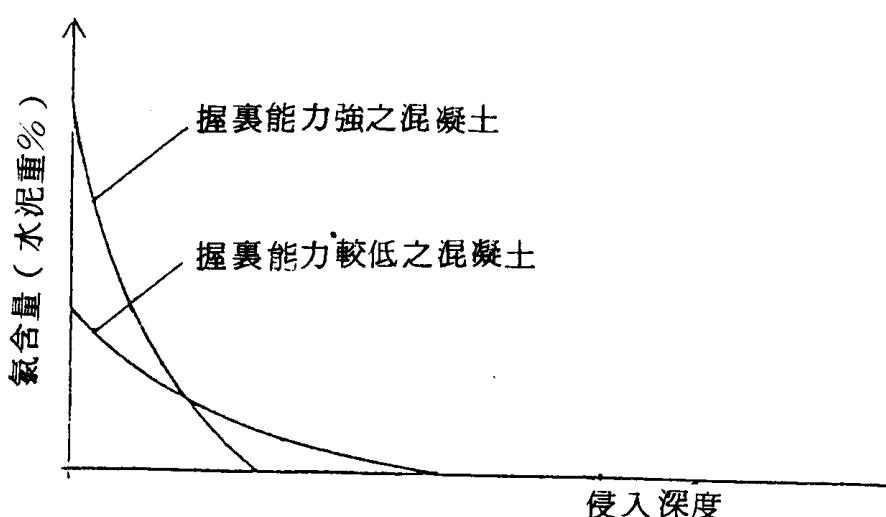
圖四說明氯化物侵入混凝土之擴散剖面及水中含 Cl^- 之傳播過程擴散之剖面。

4. 水泥種類及混凝土品質之影響性

混凝土之握裹能力增大，即使擴散阻抗保持為一定值，然而氯化物侵入深度將隨之減少，簡單地說，其理由為大量之氯化物被拘束，因此無法再度擴散，此種結果如圖五所示。



圖四 混凝土氯化物擴散剖面依據決定性之輸送機理



圖五 混凝土之握裹力對氯化物侵入深度之影響性

根據上述理由，通常鋁酸三鈣(C_3A)成游離狀況之水泥其氯化物之侵入率較一般卜特蘭水泥為高，握裹力較差之混凝土，則游離之氯化物量將增加，因此將使腐蝕風險性增大。

就擴散之阻抗而言，高爐石水泥比一般卜特蘭水泥對氯化物侵入之阻抗高出很多，依據礦石種類不同，調查結果顯示高爐水泥之擴散阻抗比卜特蘭水泥高出 $10 \sim 100$ 倍⁽¹⁾範圍，然而若比較卜特蘭與高爐石水泥有關拘束氯化物與游離氯化物之溶解平衡方面，則至今尚未很明晰。

5. 混凝土中龜裂之影響性

最近一些試驗顯示混凝土結構物曝露一段短時間，龜裂之根部和鋼筋範圍之氯化物含量將增高，此可能為龜裂之毛細管吸力作用所致。

三、惡化發展期間

(一) 碳化所引起之腐蝕發展現象

1. 碳化腐蝕過程

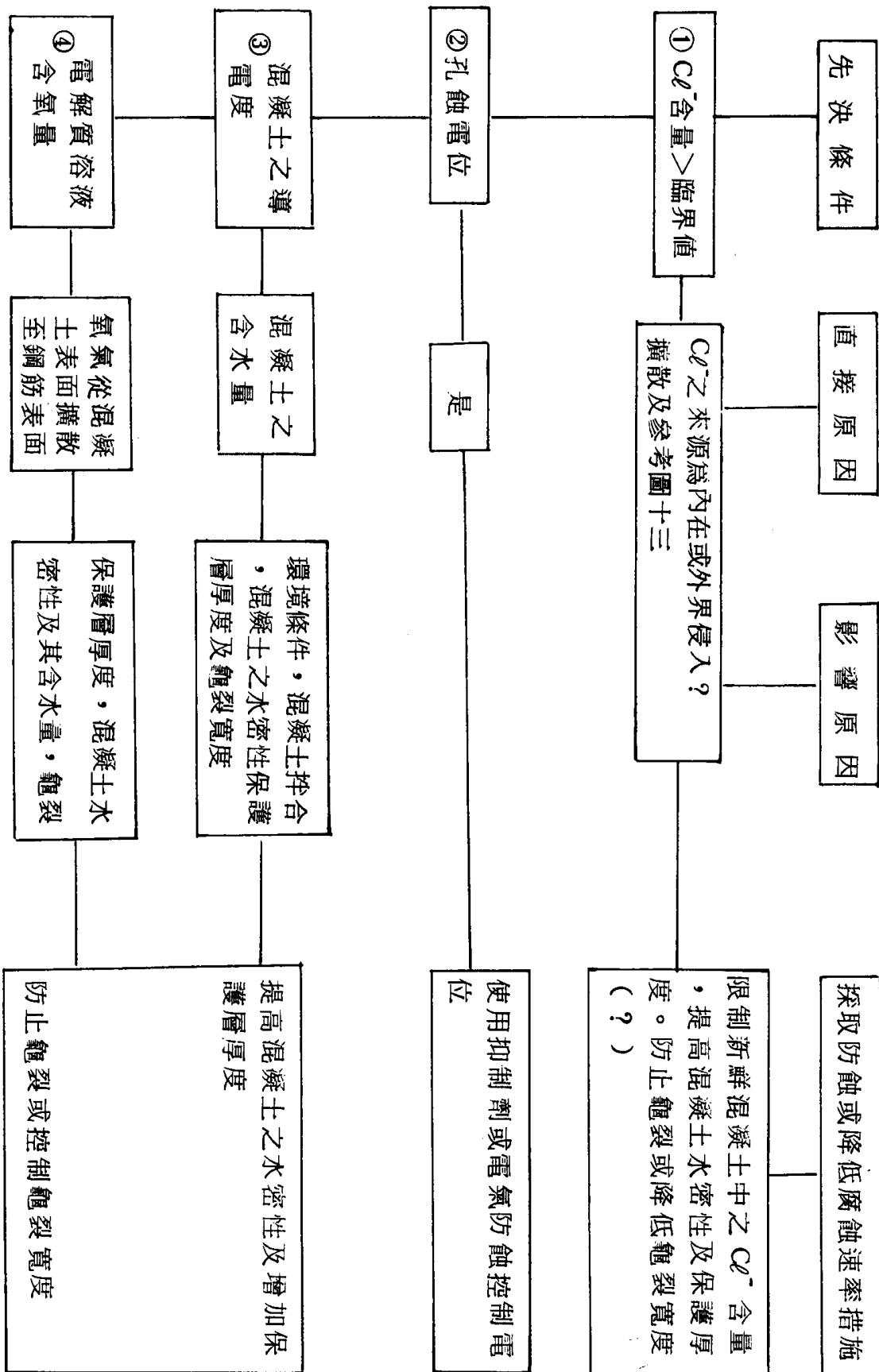
電化學腐蝕單元包括陰極與陽極必須有電導體與電解質聯通才能構成通路。在鋼筋混凝土中，鋼筋將為電導體，而混凝土中之孔隙水為電解質。

可能在鋼筋表面發現陽極與陰極很靠近（微電池）或分開距離較遠（巨型電池），然而必須有電解質（孔隙水）之導電才能產生腐蝕現象。

在腐蝕過程中，僅氧氣被消耗掉而產生腐蝕生成物，需要有水分存在才能使腐蝕持續進行，依據環境條件，下列參數可能為決定腐蝕速率之控制因素。

- 提供氧氣給陰極（從表面擴散）
- 混凝土之電導性（含水量、混凝土配比）
- 陰極極化阻抗。
- 陽極和陰極作用面積關係（與電解質有關）。

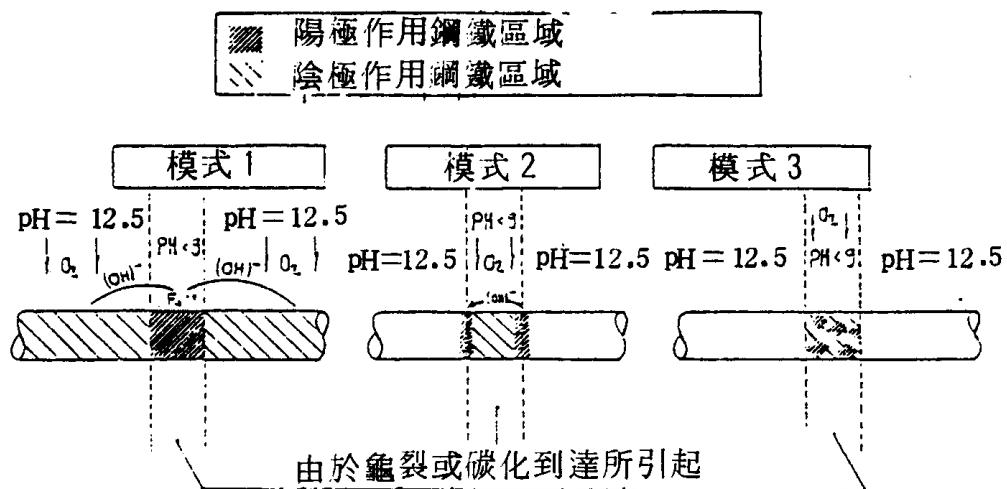
導致腐蝕之條件及影響腐蝕速率之關係如圖六所示。



圖六 混凝土受氯化物作用發生腐蝕之各種要因及相互關係

假定在一相當拘束之範圍之鋼筋表面之鈍態被破壞，即在混凝土龜裂範圍區或碳化先峰線已達鋼筋表面，則陰極和陽極作用於鋼筋之區域狀況與分佈，

將變為與腐蝕速率有關之重要因素。可能之腐蝕模式有三，如圖七所示⁽²⁾。實際上將有可能出現三種模式之合成之現象。



圖七 混凝土鹼性局部受減區域腐蝕過程之模式

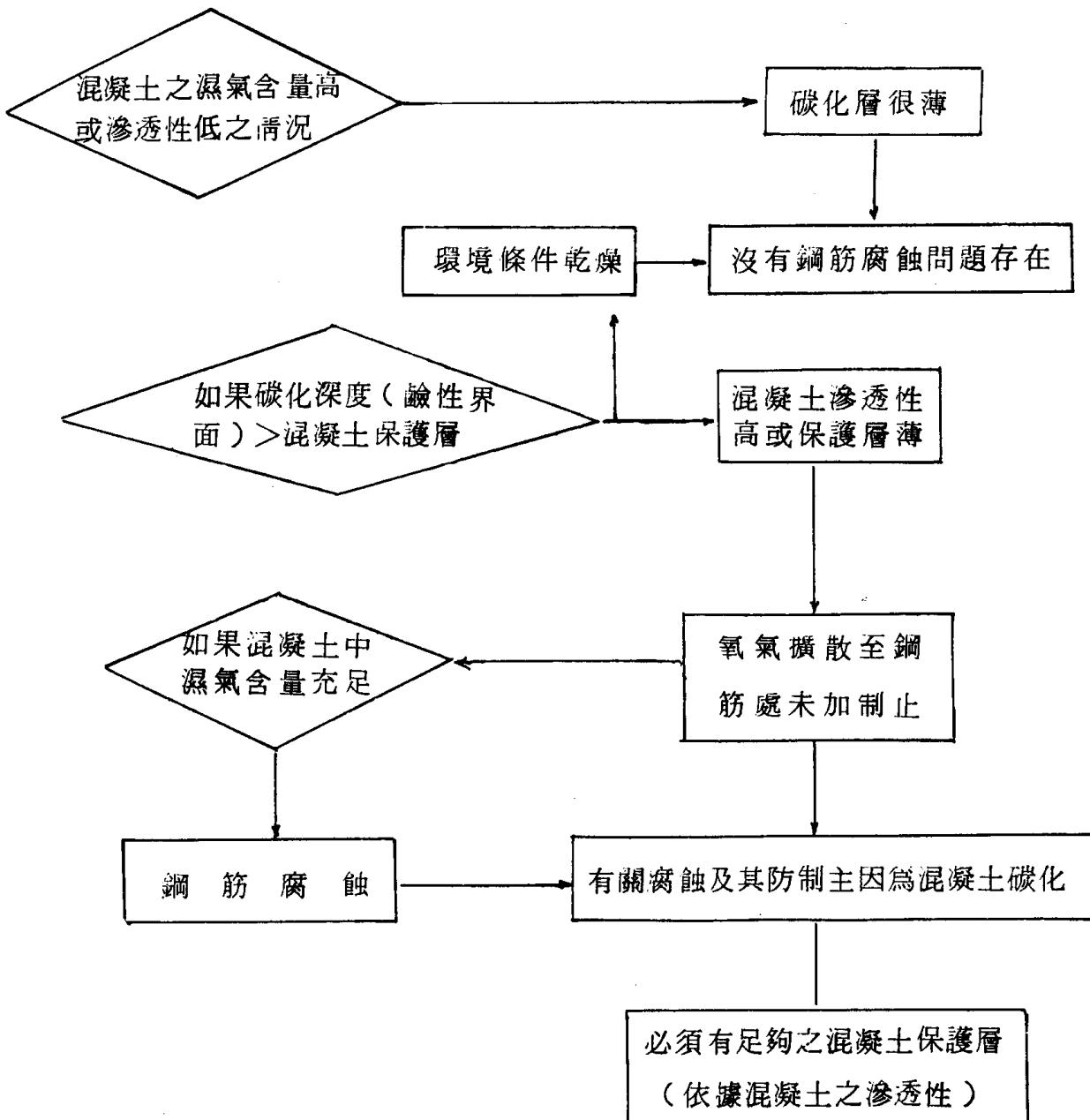
(一) 在混凝土龜裂區域，必須更深入調查由於鋼筋與混凝土之間可能發生滑脫現象，確定鋼筋之表面積將不限於實際之龜裂斷面積。

腐蝕速率依各種環境和混凝土條件而變化，極大值可設為 $60 - 200 \mu\text{m/year}$ 范圍。

2. 未龜裂 RC 之影響因素互相關係

根據 CEB-FIP 規範所訂之混凝土保護層極小值，可確保暴露在空氣中之混凝土不至於發生碳化，既使經過相當長之時間亦不易達到未龜裂區域之鋼筋

表面，然而這種現象僅適用於混凝土配比，夯實及養生都適當之情況下。僅在相當乾燥環境條件下，碳化可能穿入超過混凝土保護層深處，在此情況下，按照常理，濕氣量將不會高至可產生任何顯著之腐蝕，因此根據規範所訂之混凝土，保護層厚度將可保證暴露在大氣中未龜裂混凝土之耐久性。但必須注意保護層之極小值亦被視為施工中之極小值。有關在未龜裂混凝土之鋼筋腐蝕影響因素及防蝕效果如圖八所示。



圖八 未龜裂混凝土鋼筋腐蝕影響因素及結果

3. 已龜裂之混凝土腐蝕影響因素及相 互關係

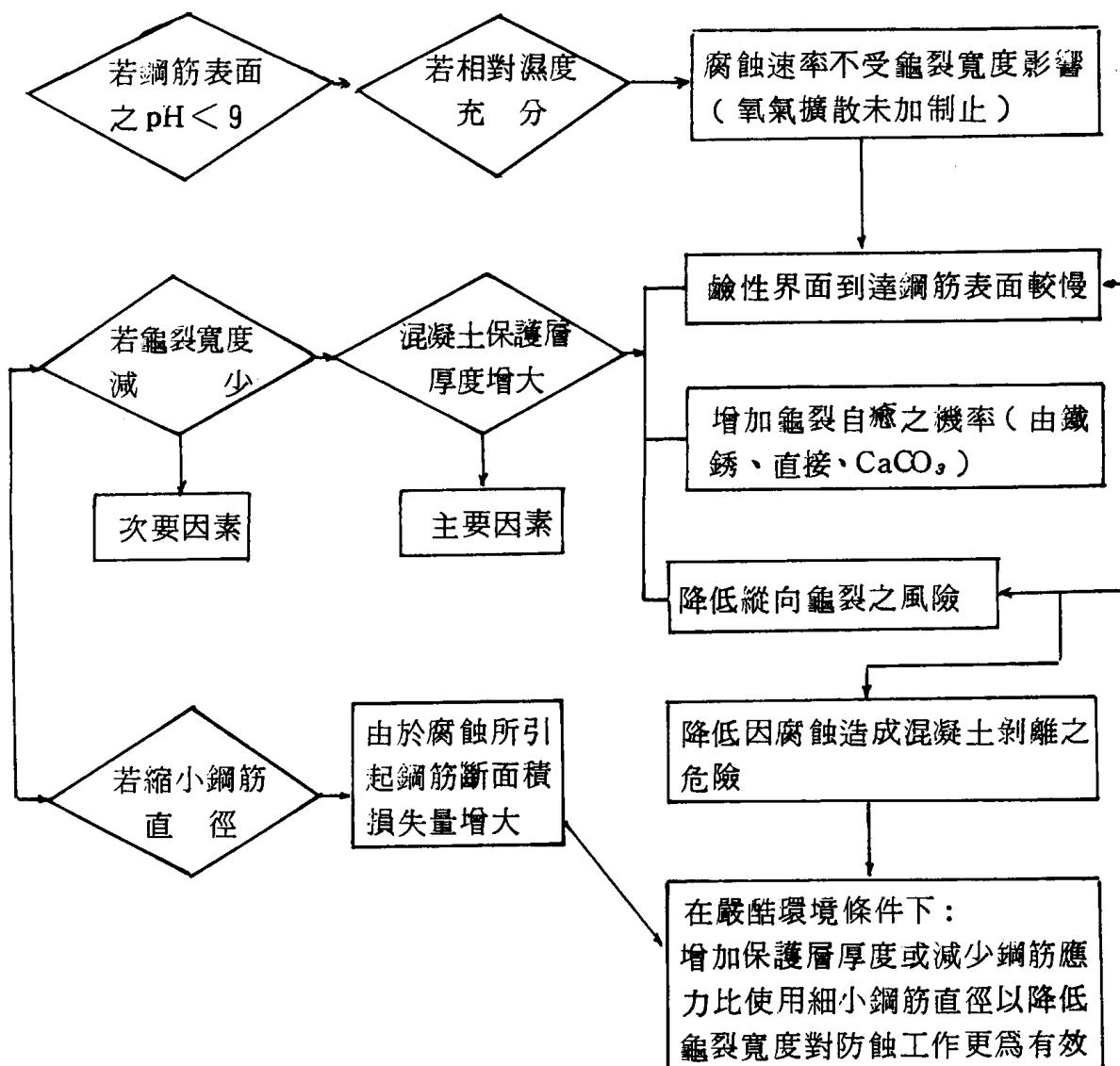
在龜裂區域，碳化至鋼筋處之速率較未龜裂區為快，在R.C.工程中，無法限制龜裂寬度到結構物使用期間完全地排除腐蝕之程度，然而龜裂寬度不再被認為是鋼筋腐蝕防制之主要因素^(3,4)。因此在小龜裂區之碳化達到鋼筋之時間只比較龜裂略寬之情況為慢而已。由於

通常氧氣之擴散不受龜裂寬度所影響，因此腐蝕速率似乎與龜裂寬度無關，由於一般腐蝕僅使得鋼筋直徑略減，因此假定所使用之鋼筋不至於太細，則預期之使用壽命將相當長。

混凝土之保護層厚度相當重要，由於厚度增大，則使得腐蝕生成物造成混凝土剝落之風險降低。

裂縫與鋼筋橫向之腐蝕之影響因素

如圖九所示。



圖九 龜裂與鋼筋橫向區域之鋼筋腐蝕影響因素與結果

在縱向龜裂區域（在鋼筋中之捲筋，瀘面板等）並沒有相當可靠之發現，但很明顯地，混凝土保護層厚度之增加，將實質上使混凝土剝落量減少，鑑於此問題之相當重要性，因此在此方面之調查顯得相當地需要。

結構物在土壤中或浸於水中（非海水中），鋼筋腐蝕危險性並無相當可靠之發現被報導，然而可假設永遠浸於潤

濕土壤（非侵蝕性物質）或浸於不太可能腐蝕情況之鋼筋結構物，由於混凝土不易被碳化，然而腐蝕之危險性似乎分別存在於土壤／空氣或水／空氣之界面上，特別是在乾濕變化區域，一方面包括混凝土之碳化，另一方面為鋼筋發生加速腐蝕。

(二)氯離子引起之腐蝕

1.過程

在孔隙水中之自由氯離子，亦能在鋼筋表面上破壞鈍態膜（氧化保護層），即使在未碳化之混凝土亦如是，由於此結果導致鋼筋表面發生局部電化學反應，發展為小陽極（活動區）和大陰極（鈍態面），由於不利之面積比，因此鐵之溶解範圍主要發生在往鋼筋之內部方向造成孔蝕現象，而引起孔蝕之電位即為所謂之孔蝕電位。

在乾燥混凝土情況，此電位相當地高，但將因濕氣之增加而遞減，由於此種電位之臨界值與混凝土之氯化物含量之臨界值有關。混凝土中無害之氯化物含量將隨濕度增加而遞增（與氯離子和氫氧根離子比例 Cl^-/OH^- ）相關，如下述）。

當混凝土之臨界氯化物含量超過，通常孔蝕電位將自動地發展而不受任何外界影響。然而假定開始發生之孔蝕電位受阻，即緩慢地影響電位，則可能也將避免發生腐蝕。

另一點很重要的為鐵锈不含任何受化學拘束之氯化物，因此在孔蝕洞中之氯化物未被消耗掉，而易形成氯化鐵 (FeCl_2)，作為腐蝕之催化劑。

在一定溶液中，很明顯地有一造成開始發生腐蝕之氯化物之臨界值。此數值與 Cl^-/OH^- 此值有關，Haussmann 曾證明當 $\text{Cl}^-/\text{OH}^- > 0.6$ ，則將發生孔蝕⁽⁵⁾。

然而在溶液中所得之結果不能直接被轉移至混凝土應用，相反地，在孔隙中所有離子（陽離子或陰離子）之關係必須加以考慮，Tuutti⁽¹⁾ 曾很清楚地指出氯化物侵入混凝土之擴散為伴隨著與其他離子之交換，在此情形下，離子之平衡是相當地受到影響。另一影響因素為混凝土中之含水量將對孔隙水中之 Cl^-/OH^- 造成很大之影響。在混凝土變乾之情況，對 Cl^-/OH^- 之影響，因而將

使腐蝕危險性增大，此即混凝土之臨界氯化物含量（氯化物總量）將增加，此與上述腐蝕電位之關係相符。

不管上面所討論之電位及離子平衡之影響性，氯化物腐蝕為一電化學過程，而濕氣與氧氣為發生腐蝕過程中不可缺少之因子，而僅氧氣被消耗掉，而濕氣僅為維持繼續發生電解反應必須者。

因此既使混凝土氯化物含量高，然而在乾燥情況，則鋼筋不易發生腐蝕，而在海水中，溶氧量不多情況，腐蝕量亦為微量。

(2) 未龜裂混凝土腐蝕影響因素之相關性

如前章所述，混凝土之含鹽量，自由氯離子所佔之份量和臨界值有關之間題等有關於腐蝕之危險性之影響因素很多，而至今有關這些因素之相互關係概要似乎尚未很清晰明確。

關於混凝土中無害或容許之含鹽量觀點，學者們之意見紛云。此主要由於過去一些不正確之結論經常為根據單一觀測值所得出來的。假定腐蝕之影響因素如圖十及十一所示（氧氣供應量、濕氣含量混凝土保護層厚度、龜裂等）被忽略掉，則最後將導致錯誤之結論。氯化物含量為水泥重之 0.4% 時，可被化學握裏，因此可認定為安全之臨界值，由於前述化學性握裏之氯化物與孔隙水中自由氯化物有溶液平衡，因此在不利之環境下例如局部氯化物充足情況孔蝕不能完全地被排除既使在氯化物含量低之情況亦如是。因此鋼筋易於腐蝕，一般建議容許之氯化物含量為低於水泥重量之 0.4%。然而此臨界值僅用於鋼筋周界之混凝土尚未被碳化之情形。

(3) 已龜裂混凝土腐蝕影響因素之相互關係

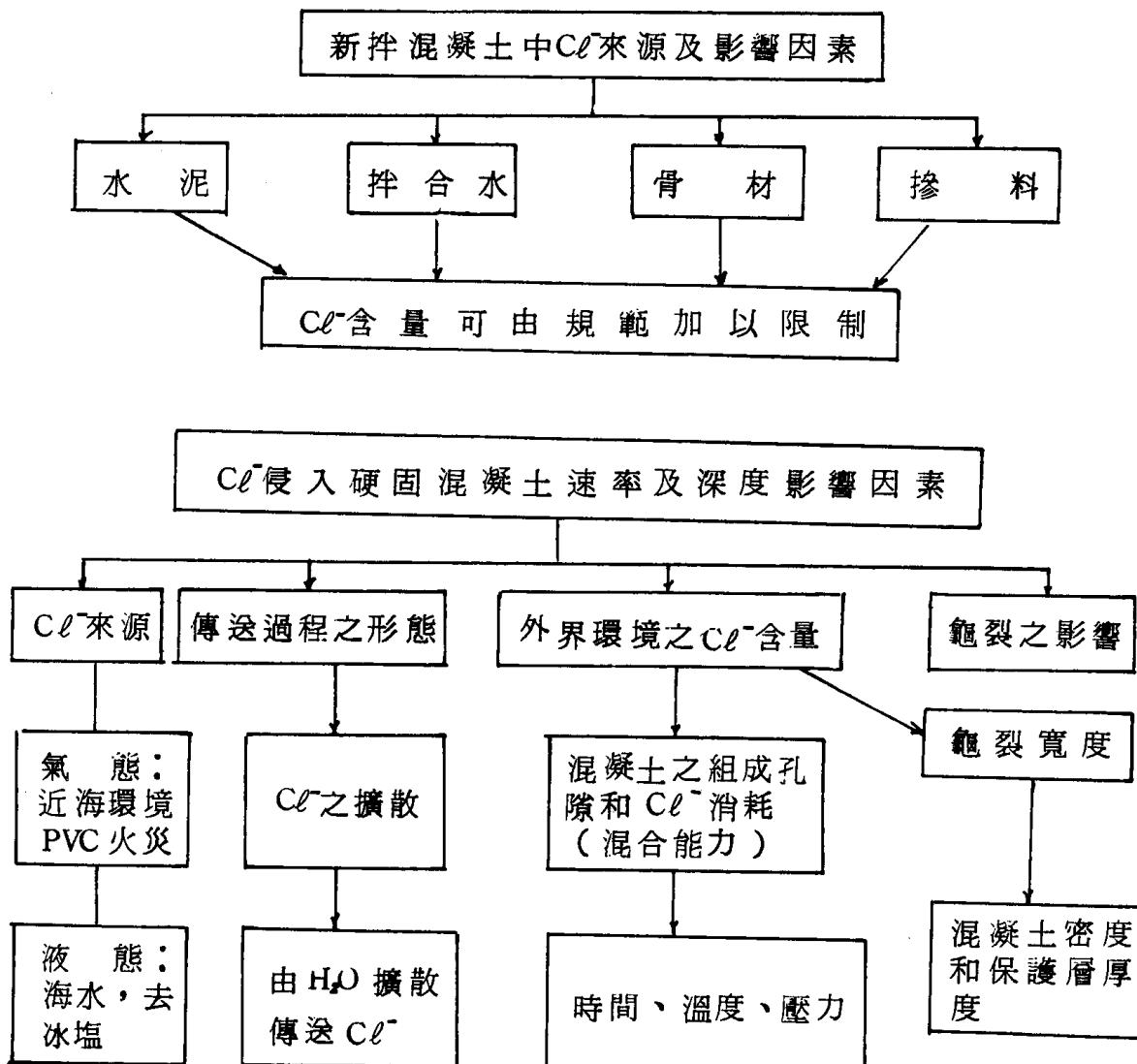
至今有關抵抗鹽害之容許龜裂寬度和混凝土保護層厚度尚無可靠之數據，但

根據一些現有之試驗結果顯示混凝土之水灰比亦為應考慮之影響因素。

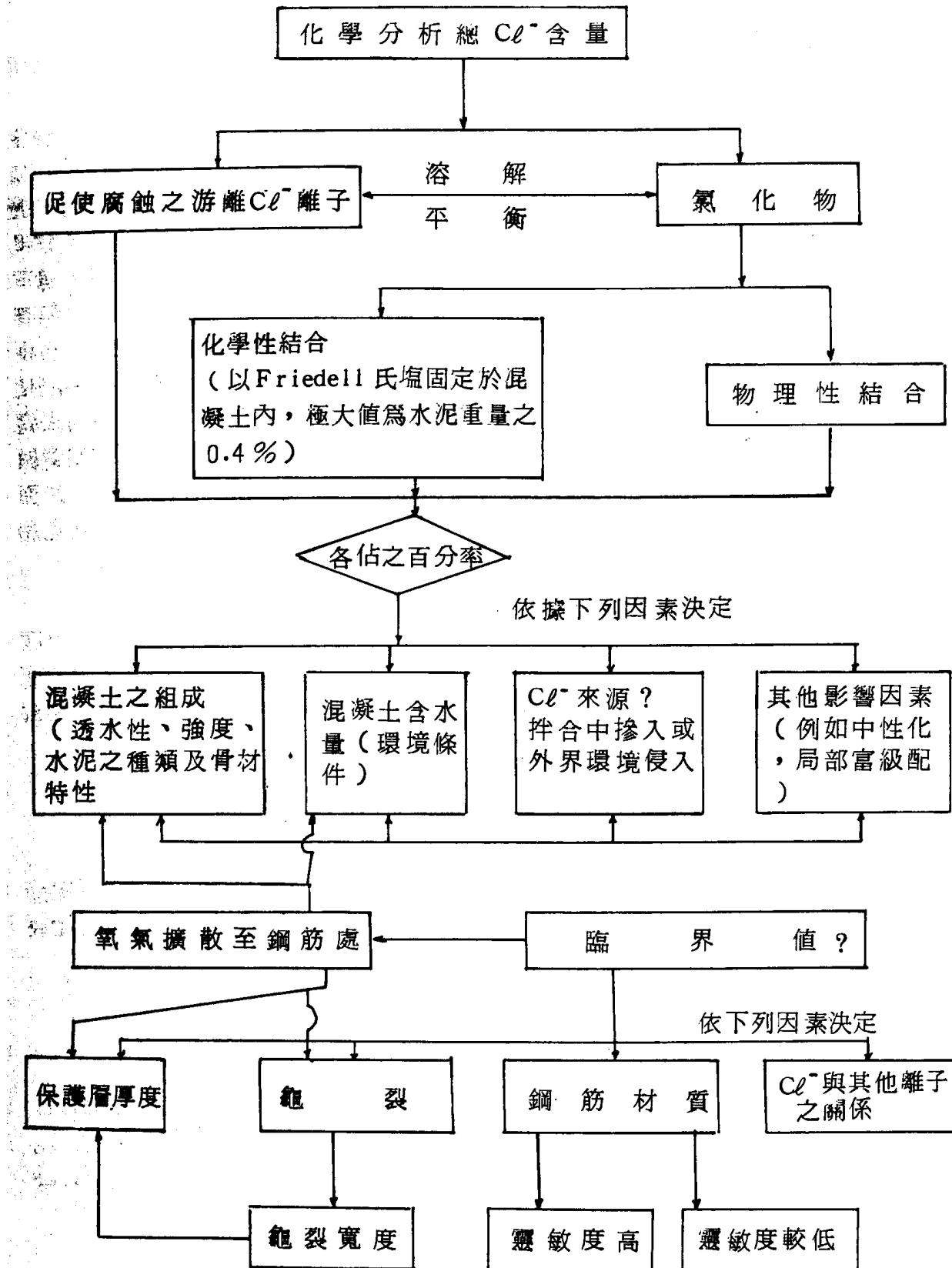
(三) 應力腐蝕龜裂與氫脆

當外加應力或內部殘留應力與特定腐蝕環境共同作用時，使材料在其強度以下加速斷裂之現象，稱為應力腐蝕，

而金屬暴露在含有氫之氣體或液體中受氫之化學作用所引起之脆裂作用稱為氫脆，在預力混凝土易發生這種型態之腐蝕，因為此類腐蝕之特性相當複雜，影響因素不在本文中討論。



圖十 混凝土含鹽量之影響因素及相互關係



圖十一 混凝土中塗害臨界含塗量各有關因素之關係

四、鋼筋結構物確保耐久性注意事項

(一) 未受塩害之結構物

假定在結構物規劃設計與施工中能確保適當之工程品質，則已龜裂或未龜裂混凝土之鋼筋亦可達到足夠之保護。適當之品質包括下列各項：

1. 結構單元與鋼筋之設計必須可確保完全地結合與夯實之可能性。
2. 混凝土配比設計必須確保有足夠的混凝土品質（滲透性）和工作度。
3. 間隔物（spacers）如鋼筋之形態，大小及間距必須保證混凝土施工凝結後各處所規定之保護層厚度之極小值能滿足要求。
4. 養生之措施必須保證混凝土保護層之滲透性相當地低。
5. 有關於龜裂寬度之限制，在高腐蝕環境下，最好是減少鋼筋之容許應力和增加保護層厚度，而非使用細鋼筋以便大大地降低龜裂寬度。

(二) 塹害侵蝕下之結構物

上列原則及建議亦可應用於塹害侵蝕之結構物，然而對下列各點之需求更高。

1. 對於結構單元應顧及易受影響之弱點部位及施工上錯誤能減輕至最少之結構形態作一詳細之考慮。
2. 混凝土配合設計。
3. 混凝土保護層之極小值。
4. 養生措施。
5. 試驗結果似乎顯示在水灰比 $W/C \leq 0.5$ ，鋼筋間距 $C > 3$ 公分，龜裂寬度 $W < 0.3\text{ mm}$ 及適當之養生亦可對塹害侵蝕下之鋼筋混凝土結構物得到充分的耐久性。實際上之工程經驗與試驗結果顯示使用高強爐石水泥混凝土更可改進耐久性。
6. 在塹害相當嚴重之情況下例如在海浪濺灘區，或所考慮之材料特性及施工

品質相當分散，則上述方法可能不足。可在混凝土表面塗裝環氧樹脂塗料減少表面之透水性增加耐久性。

7. 另一可能之措施為鋼筋塗裝，環氧樹脂塗裝已被證實比鍍鋅更為有效。
8. 持久之腐蝕防護建議應用電位影響性質原理，例如使用腐蝕抑制劑或外加電流之陰極防蝕等，到目前為止，對於複雜之混凝土／鋼筋系統尚未發現有任何安全有效之抑制劑出現，通常，抑制劑容易被分散在非均質之混凝土中或稀釋掉。在某些情況下，陰極防蝕可能為一相當有用之措施，既使一點點之保護對於海洋環境下尚未腐蝕之新結構物亦有幫助，因抑制腐蝕電位則使含塹量之臨界值提高，然而由於鋼鐵容易受腐蝕，必須注意相當低電位所發展之氫脆之防制。

(三) 維護與修理

至目前為止，尚無法明定惡化程度需採取修埋或拆除措施，因此必須根據專家之特殊智慧判斷一個結構物在適當之時間採取適當的決定。

在決定採用修理方法及使用材料前，必須考慮下列各項：

1. 惡化之原因。
2. 修理材料之行為（彈性模數、溫度變化行為等）與原結構物材料性質比較相符。
3. 水汽擴散性充分。
4. 修理材料與原材料之渥裏行為。
5. 修理材料本身之耐久性。
6. 剥落混凝土必須補修，水泥須修埋砂漿其水灰比相當低鋪置於特別加水泥糊體前處理之面上表現為一相當合適之修理方法。

參 考 文 獻

1. Kyosti Tuutti "Corrosion of steel

- in Concrete" Swedish Cement and
Concrete Research Report 4/1982 st-
ockholm, Sweden
2. A. Neville " Corrosion of reinfo-
rcement" Concrete Repairs V012
Concrete PP 16-18.
3. A.W.Beeby "Concrete in the Oceans,
Cracking and Corrosion Tech. Report
- No. 1 CIRIA/UEG Cement & Concrete
Association. Dept. of Energy 1978
4. K. Tuutti "Cracks and corrosion
cement-och Betoninstitutet,
Fo6 :78 stockholm 1978
5. D. Hausmann" Steel Corrosion in
Concrete" Material protection Nov.
1967.