

海砂／海水對水泥砂漿硫酸鹽侵蝕微觀結構 變化及抑制策略之研究

黃兆龍* · 王和源* 論著

Study on the Micro-Structure Change of Sea Sand/Sea Water to Sulfate Attack of Mortar and the Rastraint Strategies

C. L. Hwang, H. Y. Wang

摘 要

本研究係透過微觀觀測驗證本省南部海砂之特性，並探討最惡劣狀況，即摻加海水拌合之水泥砂漿對巨觀性質可能造成之影響，以提供數據建立資料庫提供工程應用之參考。研究結果顯示海砂、海水其氯離子含量與潛在性問題隨地區不同而異。若強度可能會降低，則可提高設計強度，添加波索蘭材料，使用抗硫水泥等抑制硫酸鹽侵蝕之策略，以確保強度、安全、經濟、品質之目標。

ABSTRACT

The purpose of this study is to verify the properties of sea sand in the southern Taiwan through micro observation, and to probe that under the worst condition, in other words, when the mortar mixed with sea water is added, the possible effects would happen on the macro properties. Therefore, it can provide data to establish data base for the reference of construction application. The research results indicate that the (Cl^-) contain and the implicit problems of sea sand and sea water differ from place to place. If the strength will reduce, then the strength can be designed to increase by adding pozzolanic materials; besides, The strategies to restrain the sulfate attack are used, such as antisulfide cement, to assure the strength, safety, economy, and quality of construction.

Key words: Sulfate attack, Sea sand, Sea water, Micro-structure, C-S-H.

*國立台灣工業技術學院營建工程技術系

一、簡 介

近年來國內工程大舉施工，河川砂石日漸缺乏，優良骨材更是欠缺，影響混凝土成本及品質甚鉅，如何尋求替代骨材及適當骨材資源是刻不容緩的工作，對未來工程建設更是重要。考諸本省四面環海，海砂或浚渫砂石似乎是可取之材。然因海域含有氯鹽(Chloride)及硫酸鹽(Sulfate)等潛在侵蝕結構體易引起耐久性問題⁽¹⁾。而飛灰與爐石等波索蘭材料所進行之波索蘭反應似乎可加以抑制。本研究係經由微觀結構探討本省南部沿海之海砂與海水拌合之水泥砂漿可能對巨觀工程性質的影響，以及多種抑制硫酸鹽侵蝕的策略驗證，期能提供工程應用的參考。

二、實驗方法

本研究主要以本省南部之海砂與海水為範圍，探討其對水泥砂漿硫酸鹽侵蝕之可能性。河砂採自高屏溪，而海砂基本性質中篩分析依 CNS 486 A3005 方法量測，比重及吸水率則依 CNS 487, A3006 之方法；氯離子(Cl⁻)含量測定係依 Argentometric Method 將海砂浸漬於蒸餾水24小時，加熱15分鐘溶解，再以0.0141 N之AgNO₃(硝酸銀)滴定。一般水泥砂漿抗壓試體係將各類型抗硫水泥，不同含量的飛灰與海砂依 CNS 1010 之規定製作2"立方體試體，置於恆溫室養護24小時後拆模，並置入飽和石灰水中養護至所需之齡期；取抗壓破壞後代表性試樣，經抽真空處理後作SEM晶相分析，EDAX成份分析及研磨成粉末狀通過200號篩作X-ray繞射分析。飛灰採台電興達電廠，各種水泥使用台泥高雄廠產品。

三、結果與討論

為能驗證海砂／海水對水泥砂漿硫酸鹽

侵蝕微觀結構，並探討使用抗硫水泥及添加屬波索蘭材料的飛灰之抑制效果，其結果如下所述：

1. 材料物性分析

海砂物理性質測試如表1及表2所示。海砂之級配情形與高屏溪河砂比較，其單位重及細度模數皆較小，顯示顆粒細，級配也較差；而由圖1所示海砂顆粒仍具有多角狀與水泥漿之鍵結力良好，如當作混凝土材料拌合時可能需要較多的漿量。本省一般河砂比重(S.S.D)多介於2.48-2.78之間，吸水

表1 細骨材篩分析

過篩百分率 (%) 篩號	河砂 (高屏溪)	海砂 (高雄)	海砂 (台南)	ASTM C 33
3/8"	100	100	100	100
# 4	99	100	100	95-100
# 8	92	99	100	80-100
# 16	73	97	100	50-80
# 30	41	91	100	25-60
# 50	14	51	20	10-30
# 100	5.0	3	7	2-10
F.M	2.77	1.60	1.73	2.5-3.1

表2 細骨材性質

項目 種類	比重	單位重 (kg/m ³)	吸水率 (%)	含泥量 (%)	氯離子含量 (%)
河砂 (高屏溪)	2.60	1650	1.71	3.64	0.0103
海砂 (高雄)	2.55	1452	2.92	1.22	0.3626
海砂 (台南)	2.62	1435	2.98	1.04	0.6065

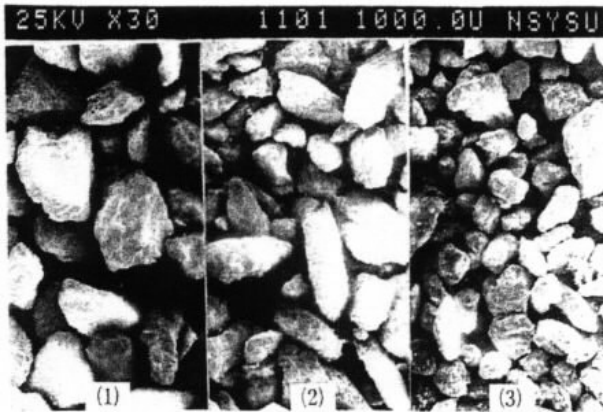


圖 1 (1)高屏溪河砂(2)高雄海砂(3)台南海砂之SEM晶相圖

率多介於0.5-3%之間⁽²⁾，表二海砂之比重及吸水率均在一般河砂範圍內。含泥量則以河砂較多。而氯離子含量對混凝土的強度將有所影響⁽³⁾，以台南之海砂／海水較多，可由pH值測定印證，如表3所示。

表 3 拌合水性質

項目 種類	PH值	氯離子含量 (%)
自來水	7.2	0.0061
高雄海水	7.9	0.2927
台南海水	8.0	0.3366

2. 泌水現象

如圖 2(1)所示以高雄海水拌合之水泥砂漿其累計泌水量較多，次為台南海水；同時再添加海砂時也有相同的趨勢。且泌水終止時間有往後移之現象。圖 2(2)顯示同時添加海砂與海水之水泥砂漿其泌水較為嚴重，此可由凝結性質與抗壓強度相互印證。

3. 凝結性質

如圖 3 所示以台南海砂／海水之水泥砂漿因其含有較高含量的氯化鈣鹽類而具速

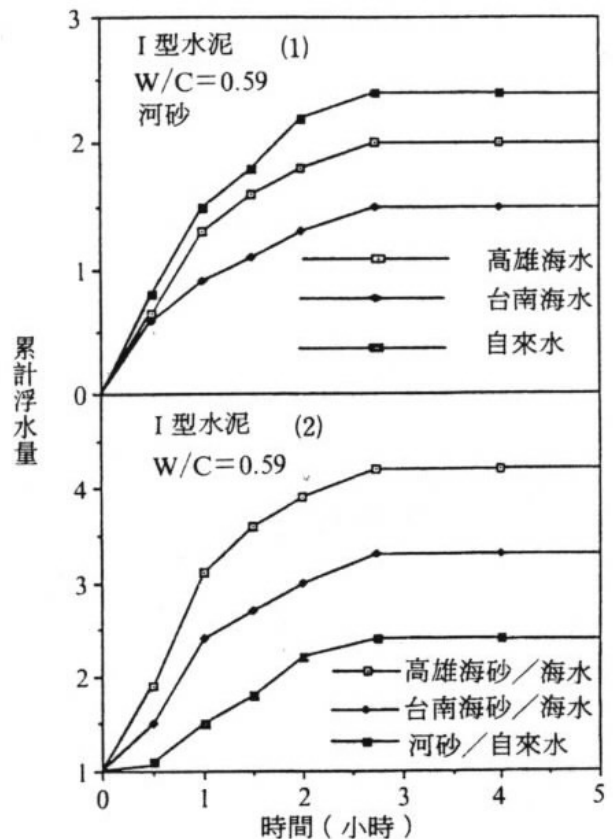


圖 2 不同位置海砂／海水之水泥砂漿累計泌水量比較

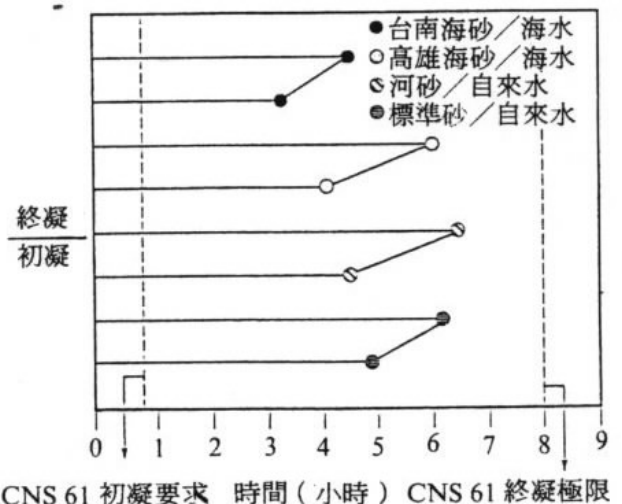


圖 3 添加海砂／海水之水泥砂漿凝結性質比較

凝作用以致於初凝時間提前，其次依序為含高雄海砂／海水之水泥砂漿，高屏溪河砂／

自來水，標準砂／自來水之水泥砂漿，但是均在標準要求內。

4. 抗壓強度

如圖4(1)所示，同時使用海砂當細骨材，以海水作拌合水時比一般河砂及自來水拌合之28天齡期抗壓強度低約15%；無論水灰比在0.47或0.59時台南地區比高雄地區所用海砂／海水拌合之水泥砂漿抗壓強度為高。經比較其材料性質台南海砂／海水之含鹽量即氯離子含量皆較高雄地區為多。另由圖4(2)以河砂及不同拌合水時也有相同之結果，且比同時使用海砂／海水之水泥砂漿抗壓強度為高，而在齡期40天前強度隨齡期增加而

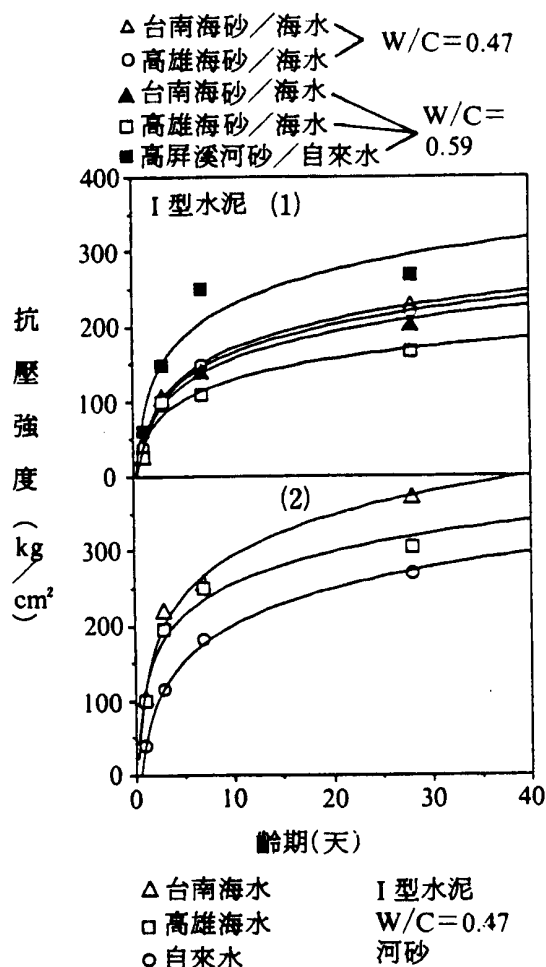


圖4 添加南部海砂／海水之水泥砂漿抗壓強度

增加也印證 Taylor⁽³⁾與 Abrams⁽⁴⁾等所作結果，含鹽量在3.5%以內時，混凝土28天抗壓強度將隨含鹽量的增加而提高。圖5則顯示使用海砂及抗硫水泥(TYPE V及 TYPE II)之水泥砂漿抗壓強度皆較普通水泥(TYPE I)為佳，添加飛灰含量在20%及40%時因晚期波索蘭作用，可減少孔隙，抗硫侵蝕能力及抗壓強度則隨著齡期的增加而逐漸提高。

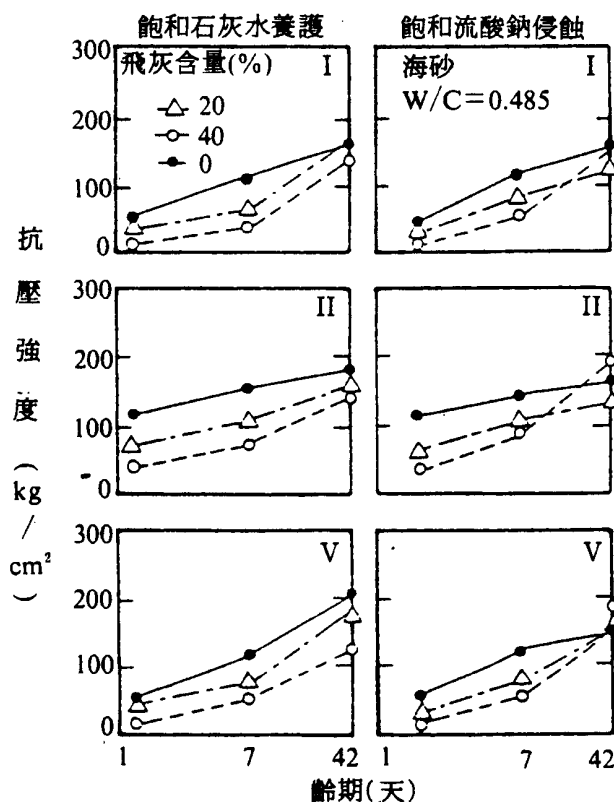


圖5 海砂水泥砂漿使用抗硫水泥及添加不同飛灰含量時在不同養護條件下之抗壓強度

5. CH 含量測定

以 HCl 滴定推算出 CaO 含量進而瞭解不同飛灰添加量時 CH 含量變化，如圖6所示在飛灰取代部分水泥時因飛灰之波索蘭反應會消耗 CH 形成 C-S-H 膠體，此可減

少水泥漿體中 CH 的含量⁽⁵⁾，減少混凝土表面白華現象及減低因 CH 溶解流失使水泥漿體孔隙增加而降低水密性的機會，進而改善水泥漿體抵抗化學侵蝕之能力⁽⁶⁾。

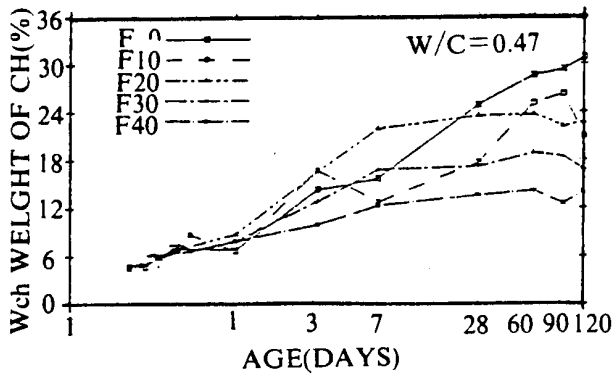


圖 6 添加不同飛灰水泥漿之 CH 含量變化

6.X-ray 繞射分析

如圖 7 所示經過 7 天養護齡期後添加海砂／海水與河砂／自來水之水泥砂漿水化生成物相似，亦含有 CH、C₃S 及 C-S-H，然繞射強度有明顯的不同，且隨著硫酸鹽之侵蝕通常須透過氫氧化鈣之溶解及二次石膏的形成並與 C₃A 組合成局部破壞性的鈣鈣石⁽⁷⁾。圖示添加台南與高雄之海砂／海水之水泥砂漿含有之鈣鈣石(Ettringite)、碳酸鈣(CaCO₃)及單硫型鋁酸鈣水化物(Monosulfate)較為顯著，此亦可由 SEM 加以印證。

7.顯微晶相

以台南海砂／海水拌合第二型抗硫水泥之水泥砂漿其顯微結構如圖 8 (1)，(2)所示，由於抗硫水泥的抑制作用，顯示 3 天齡期之水化產物已較為緻密，有防止侵蝕的 C-S-H 多孔洞網狀外觀及含有少量六角柱狀體鈣鈣石及部分 Mg⁺⁺離子形成 Mg(OH)₂ 之 Brucite 結晶⁽⁸⁾，由圖 9 所作 EDAX 成份分析主要含有 Ca, Si 之 Thaumascite(X)成份

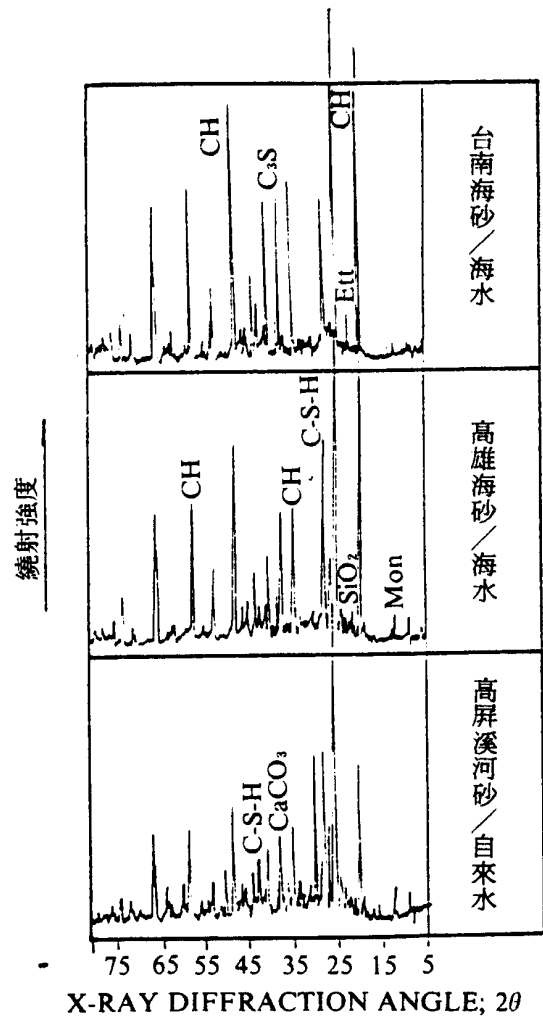


圖 7 添加南部海砂／海水之水泥砂漿 X-ray 繞射分析(W/C=0.59)

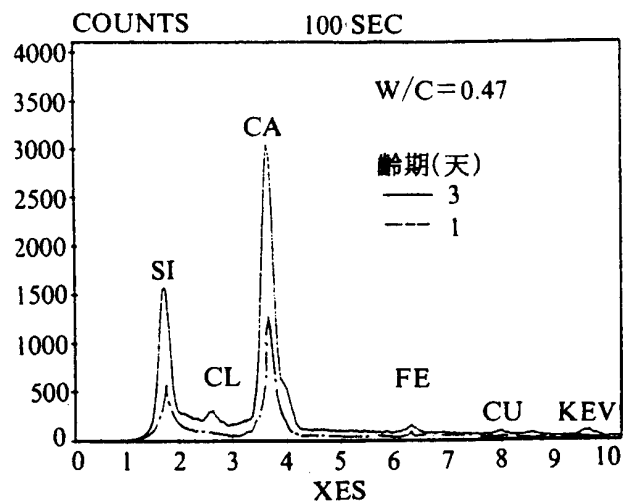


圖 9 由圖 8 之 EDAX 成分分析

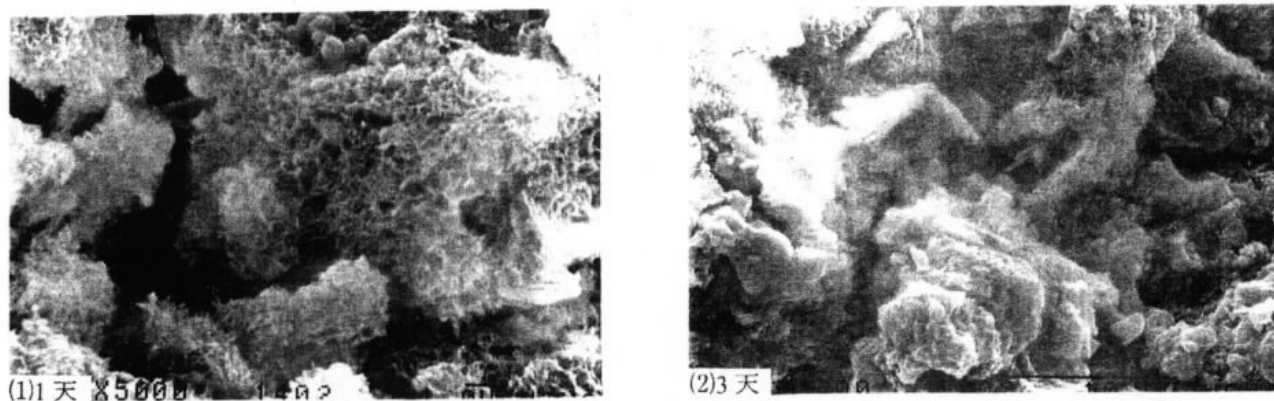


圖 8 使用 II 型硫水泥及海砂之水泥砂漿不同齡期之 SEM 晶相圖(W/C=0.47)

。而水泥中添加飛灰水化後，將使飛灰之矽或鋁與 CH 結合，會產生緻密的鈣—鋁化合物(C-A-H)及低密度膠體的鈣矽化合物(C-S-H)⁽⁵⁾，圖10(1)晶相結構組織已頗為緻密，而圖10(2)已有少量的鈣矽石水化物，添加

飛灰後又浸泡在硫酸鈉溶液，不僅遲滯了鈣矽石的破壞，也增加抗硫侵蝕之能力。另由圖11所示以台南海水拌合時具有膨脹性的鈣矽石而高雄海水則具頗多的方解石及 Aragonite，對水泥漿體有不良的影響。

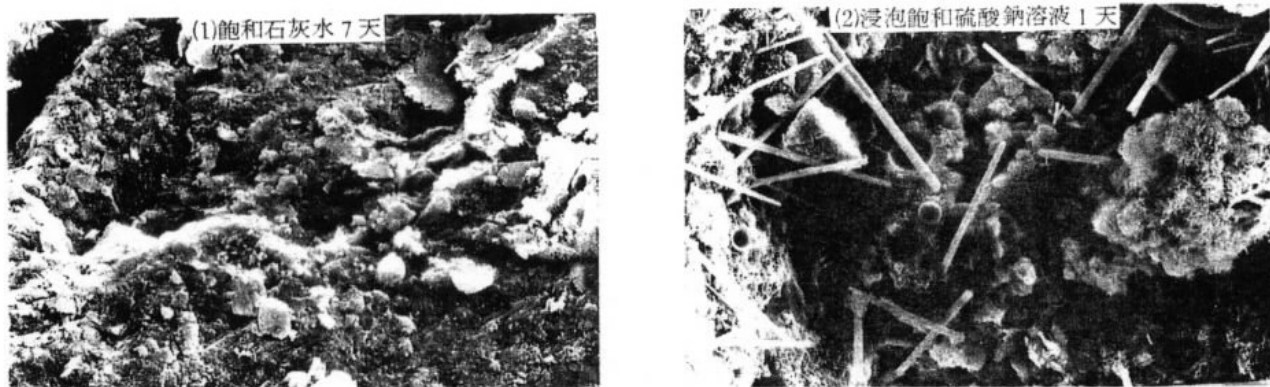


圖 10 含40%飛灰海砂水泥砂漿 SEM 晶相圖 (W/C=0.47)

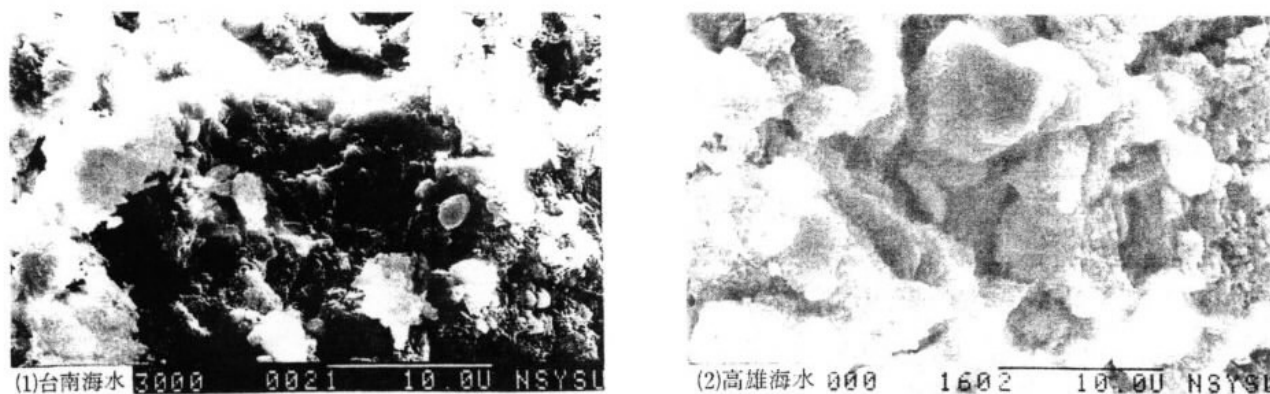


圖 11 使用 I 型水泥及不同位置海水拌合之水泥砂漿 SEM 晶相圖 (河砂, W/C=0.59, 齡期 1 天)

四、結 論

1. 南部海砂／海水之氯離子含量以台南沿海者較大，細度模數皆較高屏溪河砂小，而海砂比重及吸水率與河砂無明顯差異，含泥量則以河砂為多。
2. 水泥砂漿之泌水現象以台南海砂／海水較小，凝結性質亦較顯著；而皆較河砂／自來水拌合水泥砂漿泌水性大，海砂／海水之含鹽量對混凝土有增進速凝效果。
3. 使用海砂／海水比用河砂／海水之水泥砂漿抗壓強度為低，且採用台南海砂／海水拌合比高雄海砂／海水拌合之水泥砂漿有較高的抗壓強度。如再添加適量的飛灰或使用抗硫水泥可提高強度性質。
4. 以飛灰取代部份水泥時，可減少水泥漿體之 CH 含量，有抑制化學侵蝕之能力；X-ray 繞射分析顯示使用海砂／海水與河砂／自來水時有類似的水化生成物，惟峰之繞射強度顯著不同。硫酸鹽含量越多則繞射強度越明顯。
5. 以抗硫水泥及海砂／海水拌合之水泥砂漿 SEM 水化產物晶相結構已較為緻密；含有部分六角柱狀的鈣矽石及 Brucite 結晶、EDAX 分析知含有 Ca、Si 之 Thaumate 成分。添加飛灰後會有鈣—鋁化合物及 C-S-H 膠體，可遲滯鈣矽石的破壞而增進抗硫侵蝕之能力。以海水拌合時有方解石

及 Aragonite 結晶物對水泥漿體有不良影響。

參考文獻

- (1) 黃兆龍，王和源；“抑制混凝土硫酸鹽侵蝕之研究”，中國材料科學學論文集，(1990) 1204～1207。
- (2) 饒正，林維明；“利用海砂作為海岸工程施工材料之可行性研究”，第八屆海洋工程研討會，(1985) 461～487。
- (3) M. A. Taylor and A. Kawairi; “Effects of Ocean Salts on the Compression Strength of Concrete”, Cement and concrete research Vol, 8, (1979) 491～500.
- (4) D. A. Abrams; “Tests of Impure water for Mixing concrete”, ACI, proceedings, Vol. 20, (1924) 422～425.
- (5) 黃兆龍，張建中；“普通水泥添加飛灰水化機理之研究”，國立台灣工業技術學院碩士論文，(1987)。
- (6) J. T. Dikeon; “Fly Ash Increase resistance of concrete to sulfate Attack”, Research Report No. 23, U. S. Bureau of Reclamation Denver, 17(1970).
- (7) Regourd, M; “Physice-Chemical Studies of cement pastes. Mortars, and Concretes Exposed to sea water”, in Performance of Concrete in Marine Enviroment, ACI SP-65, ACI, (1980) 63～82.
- (8) M. L. Corjcaud; “Mechanism of sea water Attack on Cement Mortar”, in Performance of Concrete in Marine Enviroment, ACI SP-65, ACI (1980) 39～61.

附表 1 不同位置海砂／海水之水泥砂漿累計泌水量比較（圖 2）

單位：克

種類 時間(時：分)	(1)			(2)		
	高雄海水	台南海水	自來水	高雄海砂／海水	台南海砂／海水	河砂／自來水
0:30	0.75	0.63	0.58	1.92	1.48	1.12
1:00	1.49	1.37	0.85	3.08	2.43	1.47
1:30	1.85	1.64	1.13	3.62	2.65	1.75
2:00	2.13	1.76	1.25	3.84	2.95	2.14
2:45	2.38	1.92	1.47	4.21	3.26	2.42
4:00	2.38	1.92	1.47	4.21	3.26	2.42

附表 2 添加海砂／海水之水泥砂漿凝結性質比較（圖 3）

單位：時：分

凝結性質 種類	初 凝	終 凝
台南海砂／海水	3:25	4:45
高雄海砂／海水	4:05	6:00
河 砂／自來水	4:25	6:30
標準砂／自來水	4:55	6:15

附表 3 添加南部海砂／海水之水泥砂漿累計抗壓強度（圖 4）

單位:kg/cm²

種 類		水灰比	齡期(天)			
			1	3	7	28
(1)	台南海砂／海水	0.47	38	105	138	212
	高雄海砂／海水	0.47	37	100	143	208
	台南海砂／海水	0.59	36	102	136	195
	高雄海砂／海水	0.59	25	98	105	157
	高屏溪河砂／自來水	0.59	62	143	251	260
(2)	台南海水	0.47	102	222	257	363
	高雄海水	0.47	101	196	252	294
	自來水	0.47	47	113	175	255

註：抗壓試體係三個試體平均