

利用氯化物之滲透評估混凝土 在海洋環境之品質及保護層之厚度

蔡得時* 譯

摘 要

混凝土品質及保護層厚度須作規定之，以避免結構體於使用期間，氯化物、氧氣、水份等之侵蝕至鋼筋，尤其是氯化物，其會造成混凝土鹼性之降低，進而破壞鋼筋之鈍化保護膜，致鋼筋產生腐蝕。

為確認混凝土保護層之功能，則對氯化物之滲透過程必須有所瞭解，二元擴散方程式可用以說明氯化物之滲透情況，並得參考下列資料。

- (1)混凝土品質與氯化物擴散係數間之關係。
- (2)氯化物在混凝土內擴散過程中，其化學性或物理性之吸附作用。
- (3)在各種海域環境中，諸如浸沒區、潮汐區或大氣區等，其混凝土表面氯化物濃度之邊界條件。

基於上述之研討，則由試驗觀測所得與理論計算所得間將非常接近，則在各種海域環境中混凝土保護層厚度與品質將可作合理的設計。

一、前 言

對海域混凝土結構耐久性問題之積極研究約始於1970年，而支配混凝土耐久性之最重要因素之一乃為鋼筋之腐蝕問題，此乃由海水中氯化物之侵蝕所引起，由於混凝土本身之高鹼性環境，使混凝土結構體內之鋼筋產生鈍化保護膜，以防止各種有害因子侵蝕鋼筋，然而，對處在海域環境混凝土內之鋼筋而言，由於氯離子之侵入混凝土，破壞了鋼筋之鈍化保護膜，造成鋼筋腐蝕，因此，混凝土保護層為第一道防線，使侵入鋼筋表面之氯化物含量控制在臨界值以下。以下將

對氯化物之侵蝕過程加以說明。

關於氯化物滲透入混凝土之過程似乎可以 Fick 第二定律說明其擴散過程，然而並無可使用數據，如：混凝土品質與氯化物擴散係數間之關係，環境條件與氯化物供應量間之關係等。

至於混凝土內之全部氯化物並不全然影響鋼筋之腐蝕，且部份會與水泥漿成結合狀態，此結合態的氯化物預期將會影響其擴散過程。

二、研究主題

1. 為了確定氯化物擴散係數，必須使用氯化

* 中國工商專校建築科副教授

物的供應情況及結合氯化物之量，來分析氯化物滲透過程。

2. 評估氯化物滲透入混凝土內之數量。
3. 海域混凝土結構物保護層厚度之確認。

三、分析混凝土中氯化物擴散過程所須條件

1. 氯化物滲透資料

為獲得氯化物擴散係數，氯化物供應情況及結合氯化物之數量，可由日本各種研究單位所作之暴露試驗或實際結構物中得到氯化物滲透資料⁽¹⁻⁴⁾，這些資料計有：

- (1) 混凝土配合比例及水泥種類。
- (2) 試體及實際結構物所處環境及暴露時間。
- (3) 氯化物含量之確定及所處位置。
- (4) 氯化物含量之量測方法。

2. 擴散情況之決定

一元擴散方程式(1)表示

$$\frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C_{(x,t)}}{\partial x^2} \dots\dots\dots (1)$$

上式中，

$C_{(x,t)}$ = 於 x 位置及 t 時間之氯化物含量

D = 混凝土中氯化物擴散係數。

在各種不同海域環境條件下可解得上述方程式，其解如下述：

- (1) 當混凝土結構物經常處在海水中時，此時可將混凝土表面之氯化物含量視為在平衡狀態，因此其濃度為常數，此時可解得式(1)為

$$C_{(x,t)} = C_o \cdot [1 - \operatorname{erf}(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})] \dots\dots\dots (2)$$

上式中，

C_o = 平衡狀態時混凝土表面之氯化物含量

erf = 誤差函數

- (2) 當混凝土結構物處在飛沫區及大氣區時，

則滲透入混凝土之氯化物乃累積於混凝土表面細顆粒飛灑海鹽所提供，此時欲解方程式(1)時，得將混凝土表面所累積之氯化物列入計算，並假設混凝土表面之所有累積氯化物均滲透入混凝土內，則可解得式(1)為

$$C_{(x,t)} = \int_0^t \frac{W(t_i)}{\sqrt{\pi D(t-t_i)}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4D(t-t_i)}\right) dt_i \dots\dots\dots (3)$$

上式中，

$W(t_i)$ = 在 t_i 時間，每單位時間混凝土表面所累積之氯化物含量

並假設 $W(t_i)$ 為常數 W ，則方程式(3)可以下式表示：

$$C_{(x,t)} = 2W \left[\sqrt{t/\pi D} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) - \frac{x}{2D} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right) \right] \dots\dots\dots (4)$$

在吾者研究中，將試驗資料藉由最小平方方法(The least square method)可求出最適擴散曲線，則對浸沒區可應用方程式(2)，對飛沫區及大氣區可應用方程式(4)，進而評估各項數據，諸如擴散係數 D ，氯化物常數 C_o 及混凝土表面之累積氯化物含量 W 。至於在潮汐區時，混凝土浸沒於海水中至少須經數小時，此時，式(2)可用以評估其擴散過程。

3. 氯化物擴散係數

圖 1 所示為處在海域環境中，普通波特蘭水泥混凝土經估算之氯化物擴散係數，由圖可知，混凝土之氯化物擴散係數約在 10^{-8} ~ $10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ 間，且隨著水灰比(w/c)之增加而增加，例如，水灰比為 0.70 時，混凝土之氯化物擴散係數約為水灰比 0.40 時之 300 倍，亦即氯化物之滲透入混凝土會明顯地受到其品質的影響。圖 1 同時亦顯示以擴散池

作室內試驗之結果⁽⁵⁾，可知室內試驗與實際環境下之氯化物擴散係數相似。

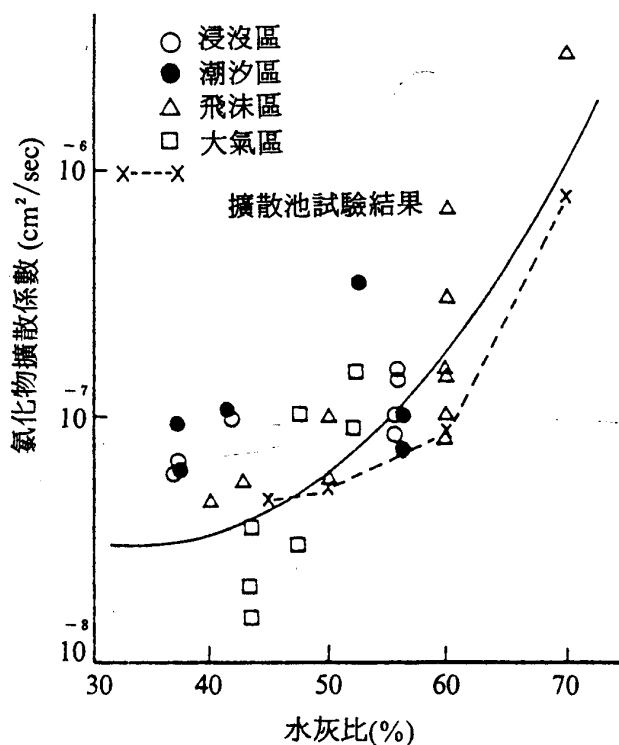


圖 1 混凝土水灰比與氯化物擴散係數之關係

將圖 1 以最小平方方法整理可得式(5)，

$$\log_{10} D = -6.274 - 0.076 \cdot \frac{W}{C} + 0.00113 \cdot \left(\frac{W}{C}\right)^2 \dots \dots \dots (5)$$

此項研究結果乃由齡期為 1~20 年且暴露於各種海域環境下之混凝土而得，可知氯化物之擴散係數並不受不同海域環境所影響，然而，齡期較長之混凝土，其擴散係數則較低。

表 1 所示為不同種類水泥混凝土之氯化物擴散係數實例，由表可知氯化物擴散係數隨著水泥種類之不同而有所變化，例如，波特蘭高爐石水泥或高鋁水泥混凝土之氯化物擴散係數約為普通波特蘭水泥或早強波特蘭水泥者之 $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{10}$ 。

4. 混凝土表面之氯化物含量

圖 2 所示為浸沒區或潮汐區混凝土表面氯化物含量 (C_0) 之評估，而圖 3 所示為室內試驗所評估之氯化物含量^(6,7)，在此室內試驗中，試體有 5mm 厚浸沒於濃度 3.3%

表 1 不同種類水泥混凝土氯化物之擴散係數⁽¹⁾

水泥種類	水灰比 W/C (%)	水泥 C (kg/m³)	保護層	氯化物含量(%) *		D(10 ⁻⁸ cm²/sec)	
				全部氯化物	自由氯化物	全部氯化物	自由氯化物
普通波特蘭水泥 (O. P. C)	52.7	290	2cm	1.38	1.36	55	35
			4cm	1.24	1.18		
			7cm	1.06	0.92		
早強波特蘭水泥 (H. P. C)	53.1	290	2cm	1.30	1.28	20	15
			4cm	1.12	1.12		
			7cm	0.80	0.72		
高 爐 石 水 泥 (B. F. C)	52.4	290	2cm	0.86	0.72	7.0	6.5
			4cm	0.64	0.51		
			7cm	0.32	0.26		
高 鋁 水 泥 (Al. C)	52.1	290	2cm	0.29	0.27	3.0	2.0
			4cm	0.13	0.11		
			7cm	0.06	0.03		

*對混凝土之重量比

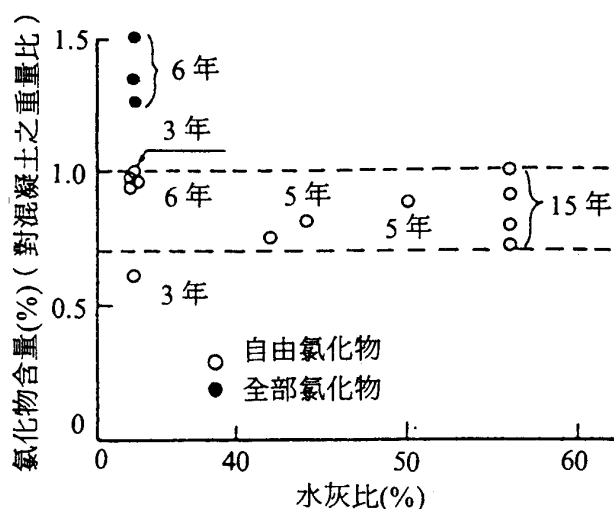


圖 2 浸沒區或潮汐區混凝土表面之氯化物含量

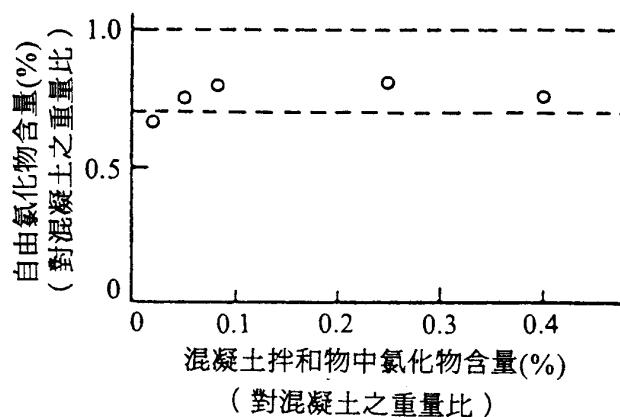


圖 3 薄混凝土之試體浸沒於 3.3% NaCl 溶液中自由氯化物含量

之氯化鈉溶液中，此幾乎相當於海水中氯化物含量，經 60 天，試體之氯化物含量可決定出。

至於氯化物含量，則不論其水灰比，置於海水時間及已存於混凝土拌和物之氯化物含量，其與海水接觸之混凝土表面的自由氯化物（水解氯化物）含量經常為一常數，大約為 0.7~1.0%（相對於混凝土之重量比）。

圖 4 所示為飛沫區或大氣區每單位時

間混凝土表面所累積氯化物含量 (W) 之評估，在此二區中，混凝土表面所累積之氯化物含量並不相同，其值約為每月 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ %（相對於混凝土之重量比）。

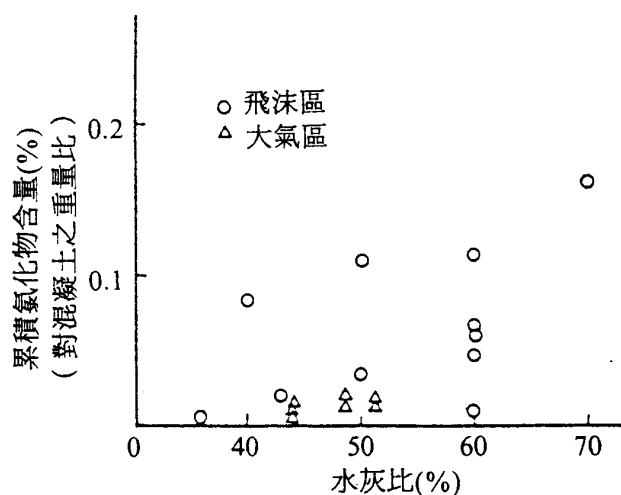


圖 4 飛沫區或大氣區混凝土表面累積氯化物含量

5. 混凝土之結合態氯化物

除了氯化物擴散係數及可用之氯化物外，混凝土內之結合態氯化物亦會影響其擴散過程，部份滲透氯化物會與尚未水化之水泥反應而形成不溶解化合物，此結合態氯化物不會對鋼筋造成腐蝕。

圖 5 所示為混凝土內結合態氯化物含量及全部氯化物含量之比值與全部氯化物含量之關係，由圖可知結合態氯化物含量與全部氯化物含量之比值約為 15~30%，會滲透入混凝土中，此大約與全部氯化物含量成比例關係，然而，結合態氯化物含量達 0.3%，顯示出存在一臨界值。

圖 6 所示為水泥種類與結合態氯化物之關係，其從座標 K' 值如下述：

$$K' = \frac{\text{結合態氯化物含量}}{\text{自由氯化物含量}} \times \frac{1}{\text{暴露周期}} \quad (6)$$

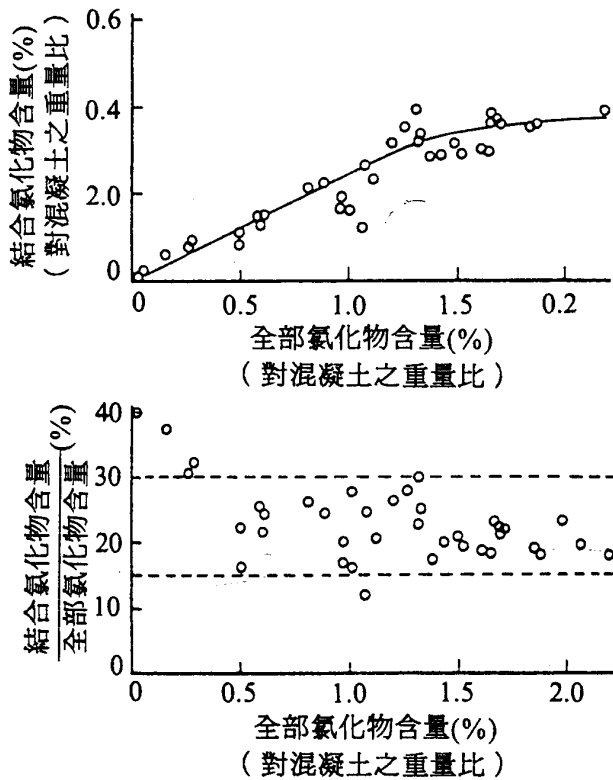


圖 5 海域混凝土結合氯化物含量

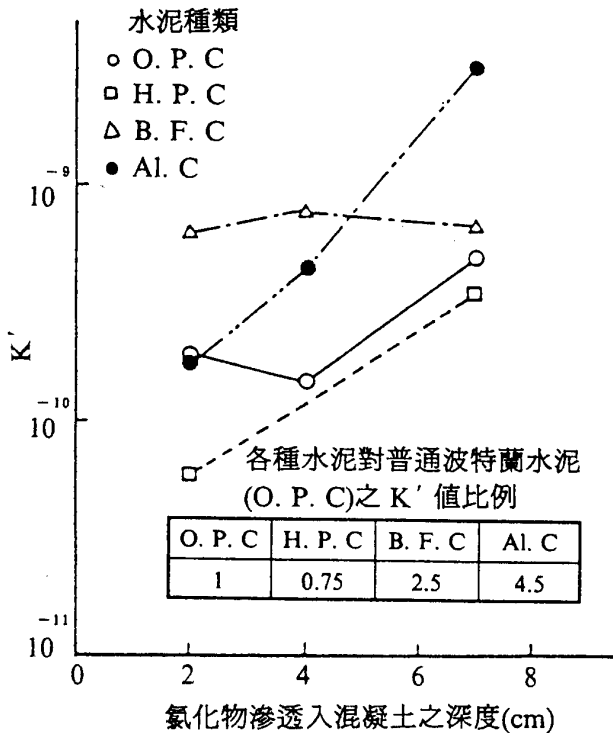


圖 6 水泥種類與結合氯化物之關係

混凝土中結合態氯化物含量隨著水泥種類而改變，由圖可知波特蘭高爐石水泥或高鋁水泥之結合態氯化物含量較大，圖 6 內之表乃以普通波特蘭水泥 $K'=1$ 時之各種水泥的平均 K' 值，比值很接近水泥中高鋁之含量（重量比），顯示出高鋁對此結合能力之影響。(8)

四、混凝土中氯化物之評估

1. 評估方法

作為分析用之擴散係數方程式可以下式表示：

$$\frac{\partial C_{(x,y,t)}}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C_{(x,y,t)}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{(x,y,t)}}{\partial y^2} \right) - K \cdot C_{(x,y,t)} \dots\dots\dots (7)$$

上式中，

$C_{(x,y,t)}$ = 混凝土於 (x,y) 位置及 t 時間之自由氯化物含量。

D = 混凝土中氯化物擴散係數。

K = 混凝土中氯化物結合係數。

上式乃為二元方程式，可用以評估全部氯化物含量，自由氯化物含量及結合態氯化物含量。

(1) 氯化物擴散係數 D ：

首先確定混凝土之氯化物擴散係數與水灰比之關係，此擴散係數與水泥種類有關，且當混凝土齡期較長時，其值較低。氯化物擴散係數定義如下：

$$D = D_{w/c} \cdot D_1 \cdot T^{-0.1} \dots\dots\dots (8)$$

上式中，

$D_{w/c}$ = 式(6)所定義

D_1 = 與水泥種類有關之係數，其值見表 2

T = 暴露週期

(2) 氯化物結合係數 K ：

表 2 D_1 級 K_2 值

水泥種類	O. P. C	H. P. C	B. F. C	Al. C
D_1	1	1.2	0.3	0.08
K_2	1.08	1	2	10

氯化物結合係數可參考圖 6 所示 K' 值來估算，其值約為 10^{-9} — 10^{-8} 1/sec 間，且受水泥內高鋁含量之影響， K' 值可視為隨著水泥內高鋁含量之增加而增加，而氯化物結合係數 K 可由下式求得。

$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot 10^{-8} \dots\dots\dots (9)$$

上式中，

$$K_1 = C/150 \quad (C = \text{水泥數量})$$

K_2 = 與水泥種類有關之係數，其值見表 2。

結合態氯化物之最大值預期會與下式之值成比例關係，並考慮存有一臨界值。

$$K_{A1} \cdot \frac{C}{M} \dots\dots\dots (10)$$

上式中，

K_{A1} = 混凝土中未水化 C_3A 所留下之數量(%)

M = 混凝土單位重

但 K_{A1} 及比例常數是不定的， $K_2 \cdot C/M$ 可視為結合態氯化物之最大數量。

(3) 混凝土表面氯化物供應條件 C_0 或 W ：

在浸沒區中，混凝土表面之自由氯化物含量被視為一常數乃是合理的，其值約為 0.7~1.0%，本研究中，採用 0.9%。

然而在飛沫區或大氣區進行氯化物分析時，則必須確定混凝土表面累積氯化物含量，其值與地貌、地形及風向均有關，氯化物滲透入混凝土之量測方法之一乃由已知環境中而得（如圖 4 所示），另一方法係直接

量測散佈鹽及細鹽顆粒，稱為薄網法 (Gauze method)。累積氯化物數量可由量測細鹽顆粒而得出，如圖 7 所示⁽⁹⁾，並假設混凝土表面所有細鹽顆粒均滲透入混凝土內。對飛沫區而言，混凝土表面累積氯化物含量約為 10^{-2} ~ 10^{-1} %（相對於混凝土之重量比），而對大氣區而言，則其含量每月約為 10^{-3} ~ 10^{-2} %（相對於混凝土之重量比）。（見圖 4 及圖 7）

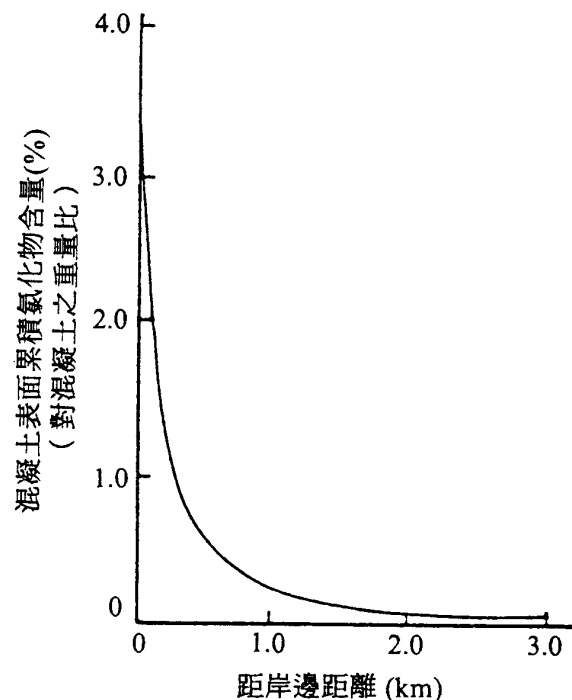


圖 7 由薄網法量測混凝土表面累積氯化物含量

基於上述之考慮，可估算得出在各種海域環境中氯化物滲透入不同混凝土內之含量，並可利用個人電腦以微分方程式解出擴散方程式(8)。

2. 評估結果

圖 8 至圖 10 所示乃為氯化物含量量測之結果，而估算之數據係根據混凝土構件尺寸、配合比例及環境條件而得，至於量測結

利用氯化物之滲透評估混凝土在海洋環境之品質及保護層之厚度

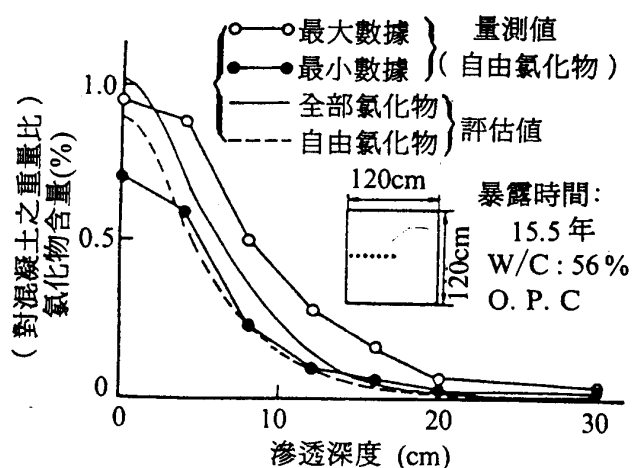


圖 8 浸沒區中氯化物含量量測值與評估值之比較⁽²⁾

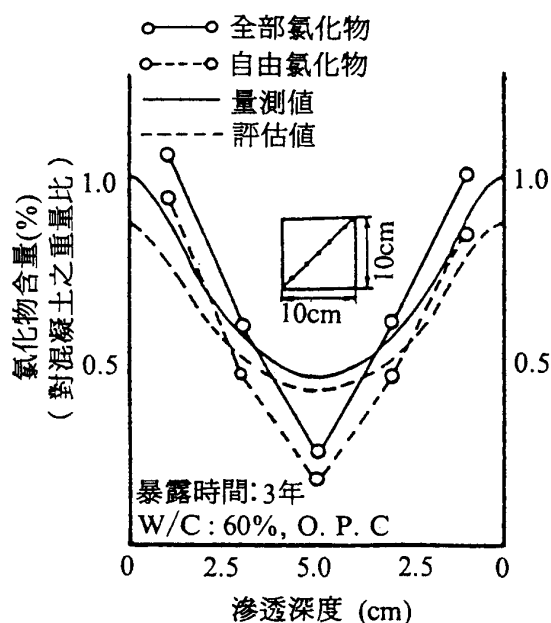


圖 9 飛沫區中氯化物含量量測值與評估值之比較⁽³⁾ (假定累積氯化物含量每月約為0.005%)

果與估算值間則非常接近。圖 11 及圖 12 所示乃經暴露30年後，氯化物滲透入混凝土含量之估算值。

五、混凝土品質及保護層厚度之需求

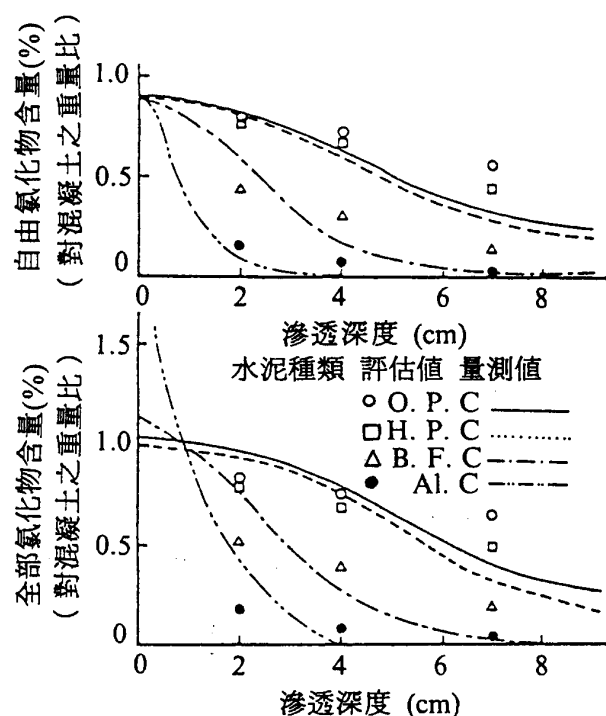


圖 10 浸沒區中各種水泥混凝土氯化物含量量測值與評估值之比較⁽¹⁾

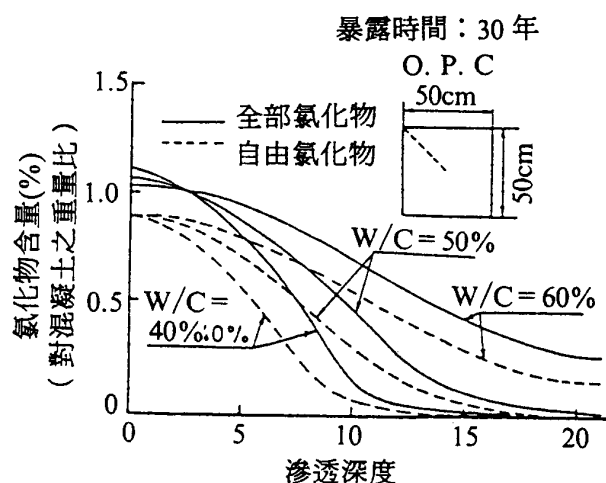


圖 11 浸沒區中各種混凝土氯化物含量之評估值

海域混凝土結構中，氯化物之滲透入混凝土乃造成其內鋼筋腐蝕之主因，而混凝土保護層厚度則決定氯化物滲透之情況，同時須確使鋼筋周圍之氯化物含量得低於臨界

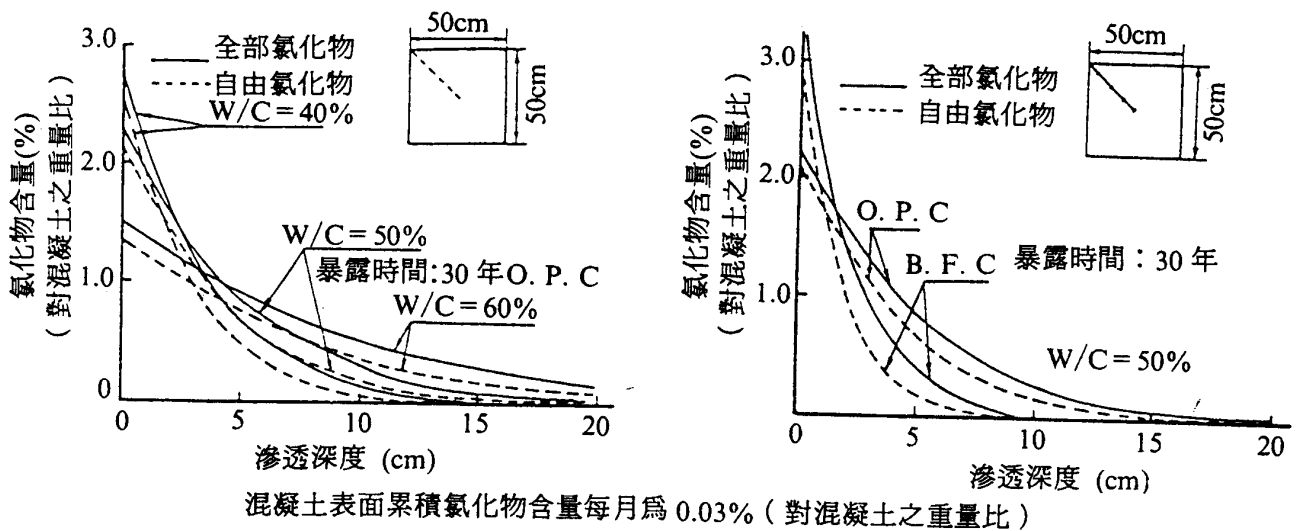


圖 12 飛沫區中各種混凝土氯化物含量之評估值

值；但不致於造成鋼筋腐蝕之臨界氯化物含量如何決定乃為一問題，目前仍廣泛的被研究中，尚無定論。

根據 Takewaka, k. ⁽¹⁰⁾ 的研究指出，造成鋼筋腐蝕之臨界氯化物含量約為 0.03—0.1%（相對於混凝土之重量比），此含量之變動是因考慮到其他變數之影響，諸如氧氣及水。當海域環境中有足夠的氧氣及水的

供應，則在此嚴重條件下，臨界氯化物含量採用 0.03%，亦即自由氯化物含量等於此臨界值時，將造成鋼筋開始腐蝕。若在浸沒區，則臨界氯化物含量採用 0.1%，乃因此時氧氣供應量較少，故腐蝕速率僅為大氣區之 $\frac{1}{3}$ 而已。⁽¹¹⁾

圖 13 所示乃為暴露 30 年混凝土結構物之氯化物含量與距岸邊距離之關係，係使用

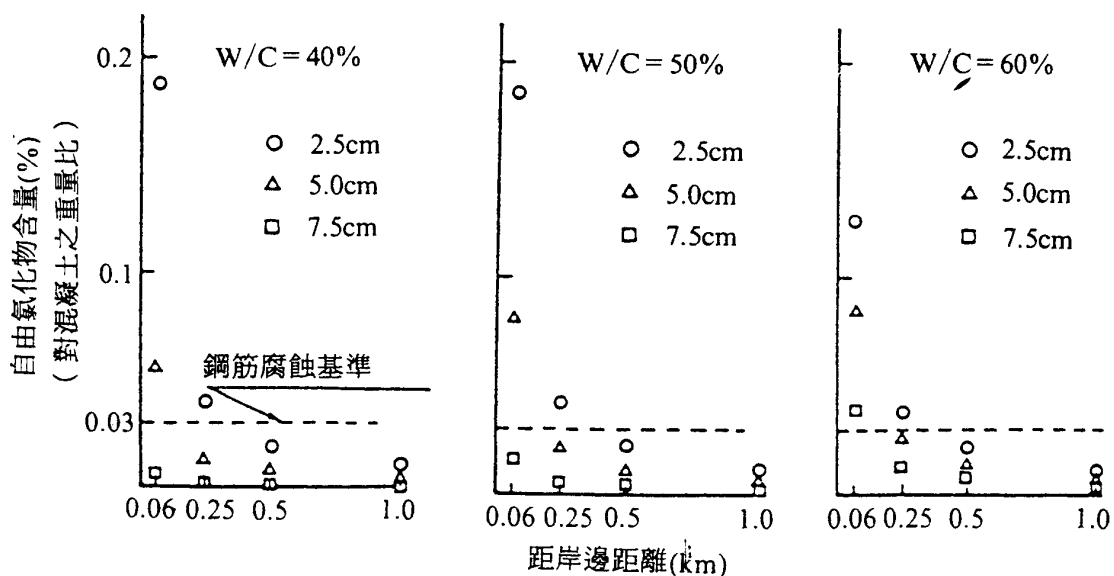


圖 13 暴露 30 年混凝土氯化物含量與距岸邊距離之關係

圖 7 結果而得。雖然陸上結構物之最小混凝土保護層厚度通常為 2cm，但距岸邊 500m 範圍之陸上結構物得視為海域結構物來考慮。

圖 14 所示乃為海域混凝土結構物保護層厚度之估算值，由圖可知經 30 年暴露後，混凝土抵抗腐蝕所需之最小保護層厚度，由此結果可得以下結論：

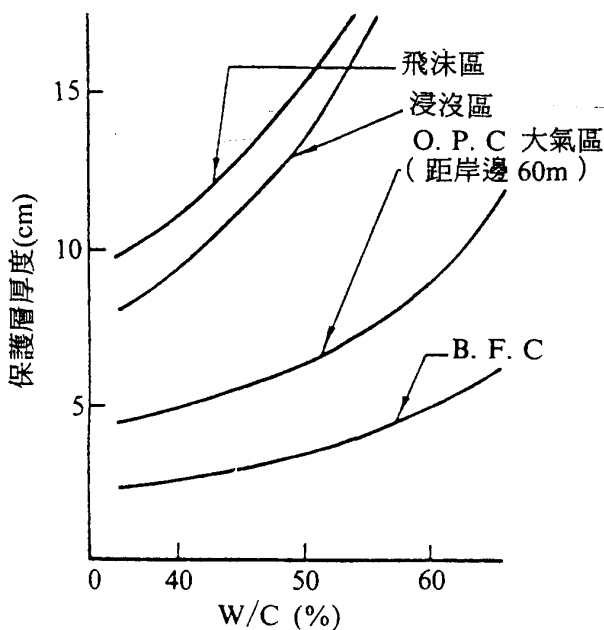


圖 14 海域混凝土結構物保護層厚度之評

- (1) 在飛沫區及潮汐區，混凝土保護層厚度須作嚴格之規定，以防止鋼筋腐蝕，造成混凝土品質惡化。若使用普通波特蘭水泥時，則建議其最大水灰比為 0.40，而最小保護層厚度為 10cm。
- (2) 於距岸邊 100m 之結構物，建議其最大水灰比為 0.50，而最小保護層厚度為 5cm。
- (3) 對海域混凝土結構物而言，使用波特蘭高爐石水泥可促進其耐久性，此時其保護層厚度可減為僅使用普通波特蘭水泥者之 50%。

六、結 論

1. 實際結構物及一些室內的暴露試驗所得之氯化物滲透數據，可建立之氯化物混凝土的擴散係數、混凝土表面氯化物供給情況、混凝土內之結合態氯化物之含量。
2. 在各種海域環境中，氯化物滲透入混凝土之過程可藉由分析如下資料而估算之，如：混凝土形態，配合比例及環境條件。
3. 根據氯化物滲透結果可以決定保護層厚度及合理的水灰比，同時對海域混凝土結構物而言，建議使用波特蘭高爐石水泥，以增進其耐久性。

參考文獻

- (1) Ohtsuki, N., Mori, Y., Seki, H., "Some Consideration for the Chloride Content of the Concrete in Marine Environment"; Proceeding of JSCE, No. 332, 1983, pp. 107-119.
- (2) Committee on Cement Chemistry, CAJ., "How deep does the Chloride in Seawater penetrate into Concrete?"; Cement and Concrete No. 433, 1983, pp. 9-15.
- (3) Takewaka, K., Matsumoto, S., "Process of Chloride Diffusion into Concrete exposed to Marine Environments"; Review of 37th General Meeting-Technical Session, 1983, pp. 337-340.
- (4) Kobayashi, K., Tsuji, K., Hoshino, T., "Marine Splash Zone Exposure Tests on Concrete Beams"; Seisan-Kenkyu, Vol. 38, No. 3, 1986, pp. 30-32.
- (5) Takewaka, K., Matsumoto, S., "A few Indoor Tests for Estimation of Chloride Penetration Process into Concrete"; Proceeding of Annual Conference of JSCE, No. 39, 1984, pp. 39-40.
- (6) Takewaka, K., Matsumoto, S., "Fundamental Studies on Estimation of Chloride Penetration Process into Concrete"; Proceeding of

Annual Conference of JSCE, No. 41, 1986, pp. 569-570.

(7) Takewaka, K., Matsumoto, S., "Numerical Solution for Chloride Diffusion Process into Concrete in Marine Environments"; Proceeding of Annual Conference of JSCE, No. 42, 1987, pp. 482-483.

(8) Midgley, H. G., Illston, J. M., "The Penetration of Chlorides into Hardened Cement Paste"; Cement and Concrete Research, Vol. 14, No. 4, 1984, pp. 546-558.

(9) Kashino, N., "Corrosion and Corrosion Protection of Reinforcing Steel in Concrete";

ARAKA, No. 2, 1984.

(10) Takewaka, K., "Studies on Corrosion and Corrosion Protection of Reinforcing Bars in Concrete with Sea Sand"; Concrete Journal, Vol. 21, No. 10, 1983, pp. 105-117 and Otsuki, N., Yokoi, T., Shimozawa, O., "The Influence of Chloride on the Passivation Film on the Surface of Steel Bars in Mortar"; Proceeding of ASCE, No. 360, 1985, pp. 111-118.

(11) Humble, H. A., "The Cathodic Protection of Steel Piling in Seawater"; Corrosion, Vol. 5, No. 9, 1949, p. 292.