

鋼筋混凝土中摻料之抗蝕潛能

黃兆龍* · 林草英* · 張大鵬** · 陳建成*** · 邱英嘉*** 著

The Effect of Admixture
on the Anti-corrosion Potential of the Steel in Concrete
C. L. Hawang* C. Y. Lin* T. P. Chang** J. C. Chen*** I. J. Chiou***

摘 要

水泥受水化作用所釋放之鹼金屬是提供保護鋼筋之高鹼性環境來源之一。當混凝土孔隙水之 PH 值大於12時，鈍態膜在鋼筋表面形成而不易受到腐蝕，但是此 PH 值易造成鹼骨材反應加速。若混凝土受碳化或有害性物質侵入造成 PH 值小於9或氯離子超過臨界量時，則將破壞鋼筋鈍態膜而加速腐蝕反應。本研究即針對以上之邏輯，擬以添加礦物摻料及腐蝕抑制劑的方法，謀求改善混凝土滲透性、緻密化孔隙結構及提供適當鹼性環境，並利用 Cl^-/OH^- 比值關係，探討混凝土中摻料之化學性質對鋼筋防蝕潛能之影響。

ABSTRACT

The alkali metal released by the hydrated cement after hydration was one of the sources of alkali environment for protecting the steel. When the PH value of the pore water in concrete was greater than 12, passive film would form on the surface of steel to protect it from corrosion. However, the great PH value would accelerate the reaction of alkali aggregate. If the PH value was less than 9 due to the carbonation of concrete or the invasion of detrimental matters or the $[\text{Cl}^-]$ concentration exceeded the critical value, the passive film on steel bar would be damaged, and the corrosion would accelerate. Aimed at the previous logic, this study intended to improve the permeability of concrete, to densify the pore structure, and to provide a proper alkali environment by adding mineral admixture and corrosion inhibitor. In addition, the ratio of Cl^-/OH^- was employed to understand how the chemical characteristics of admixtures in concrete affected the anti-corrosion potential of steel.

*國立台灣工業技術學院營建系教授

**國立台灣工業技術學院營建系副教授

***國立台灣工業技術學院營建系研究生

一、前 言

鋼筋混凝土往往因設計、施工及使用維護上的疏忽而造成結構物的病變及損害，嚴重影響其服務性^[1,2]。並且混凝土屬脆性材料，當構件在壓力下有極高的抗壓性能，但構件在承受拉力時，極易生裂縫或促使裂縫成長。一旦鋼筋混凝土產生裂縫，則將導致有害物質如氯離子、硫化物、二氧化碳、氧及水等開門揖盜直接侵入，腐蝕因子直接侵入混凝土裂縫內到達鋼筋處，易造成孔或間隙腐蝕現象的發生，耐久性因而降低，甚至嚴重到結構破壞。

鋼筋混凝土防蝕策略上是使得有害物質無法侵入，或是在侵入後亦無法造成危害性的反應，最後才是以其它方法來保護結構物^[2]。為防止有害物質侵入混凝土，除了須降

低混凝土的滲透性外，亦須防止裂縫在混凝土表面產生。另亦可由材料選用上著手，減少混凝土中氯化物含量和避免鈣氫石二次膨脹的問題，這些都是防止混凝土受化學侵蝕的有效策略。

二、研究方法與實驗步驟

本研究依照 ACI 配比設計法的觀念，採用符合 ACI 及 BS 規範對海域環境需求的標準，在合理水灰比、適當水泥用量及足夠保護層條件下，提高混凝土品質，企圖有效地阻斷腐蝕因子侵入路徑。添加飛灰、水淬爐石粉及腐蝕抑制劑等摻料，以謀求改善鋼筋混凝土抗蝕潛能，其配比設計與試體數量如表 1 所示。拆模之試體於飽和石灰水中養護 28 天後，置於室內大氣、室外大氣及人工海水等三種環境下，瞭解環境因素對混

表 1 混凝土配比及試體數量 (試體尺寸: $\phi 12 \times 24\text{cm}$)
Table 1. Mix proportion and amount of concrete specimen (size- $\phi 12 \times 24\text{ cm}$)

水 灰 比	材 料 變 數 *	水 泥 (kg/m ³)	粗骨材 (kg/m ³)	細骨材 (kg/m ³)	水 (kg/m ³)	摻 料 (kg/m ³)	試 體 數 量 (個)		
							強 度	透 水	化 性
W/C=0.4	控 制 組	544.6	1008	473.8	217.84	-	3	3	4
	飛 灰 取 代 砂 * 20%	544.6	1008	379	211.74	117.1 + 2% SP	3	3	4
	爐 石 取 代 砂 * 20%	544.6	1008	379	211.74	117.1 + 2% SP	3	3	4
	抑 制 劑 (8%)	544.6	1008	473.8	196.84	30 l/m ³	3	3	4
W/C=0.6	控 制 組	353.5	1008	473.8	212.1	-	3	3	4
	飛 灰 取 代 砂 20%	353.5	1008	379	212.1	143	3	3	4
	爐 石 取 代 砂 20%	353.5	1008	379	212.1	143	3	3	4
	抑 制 劑 (8%)	353.5	1008	473.8	191.1	30 l/m ³	3	3	4

* 飛灰及爐石之取代係以砂之重量比例為依據。

凝土品質與防蝕潛能之影響。本研究之實驗方法簡述如下：

(一) 滲透試驗

參照 JIS A6101 規範，採用 $\phi 15 \text{ cm} \times 12 \text{ cm}$ 圓柱試體，以 6 m 壓力水頭，其於單位時間內自單位面積流出水量 q ，而由壓力與流出水量之多寡利用 Darcy 定理，即可求出透水係數。

(二) 化學試驗

(1) 氯化物含量

主要採用「硝酸銀化學滴定法」，包括 ASTM C114（酸溶法）及 AASHTO T26（水溶法）二種方式，以析出各種型式氯離子。

(2) 鹼含量及酸鹼度

混凝土中氫氧化鈣產物的含量，直接利用 HCl 滴定以推算 CH 含量，亦即滴定 $[\text{H}^+]$ 值，間接得知 $[\text{Ca}^{++}]$ 之莫耳數值。氫氧根離子濃度以 NaOH 滴定至中點，而求其當量濃度，由 CH 及 OH^- 可推算出混凝土所提供之鹼性環境之程度。

(3) 孔隙結構

採用 MIP 量測孔隙結構，其原理係將汞（Hg）以高壓壓入乾燥處理過之試體中，量測使用壓力與汞量，經轉換可獲得相應孔隙大小、分佈情況及孔隙率等資訊。

三、混凝土基本物理性質評估

新拌混凝土性質是影響澆置及選用振動器的重要因素，同時也可能影響硬固混凝土的性質。本研究採用 ASTM C143 混凝土坍度試驗量測其工作性，發現混凝土工作性，皆隨著水灰比降低、飛灰及水淬爐石粉添加而降低，此為常態合理之行爲。其中以飛灰影響最大，因飛灰比爐石粉具有較高之保水

性及較低之比重，因此只要利用強塑劑之減水機理以彌補工作度之損失，增加混凝土之流動性。亞硝酸鈣抑制劑因有減水功能，可改善工作度。坍度較高者，其含氣量亦較高，如此可減少材料析離現象。由圖 1 可知，新拌混凝土含氣量太大，將降低混凝土抗壓強度，因為混凝土硬固後，孔隙體積較高，組織結構鬆散，表 3 顯示混凝土新拌及硬固之特性。

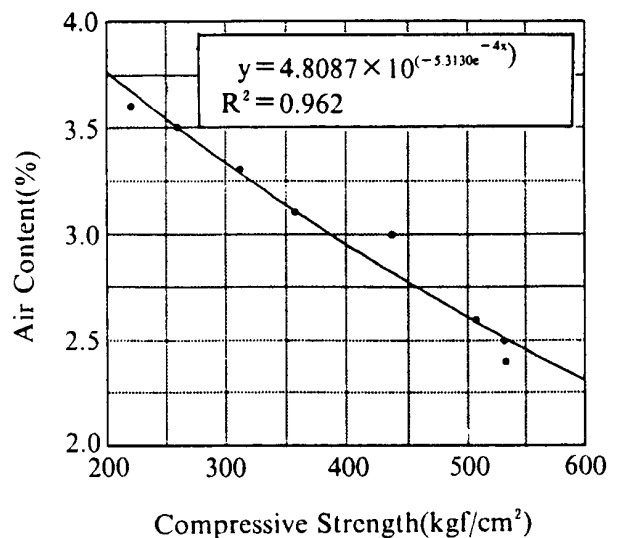


圖 1 新拌混凝土含氣量與 28 天抗壓強度之關係

Fig. 1 The relation between air content and 28-day compressive strength.

四、混凝土化學性質評估

(一) 氯離子濃度

國內外學者對於 $[\text{Cl}^-]$ 及 $[\text{OH}^-]$ 之相關研究甚多，茲加以彙整如表 3^[5-14] 所示，可知 $[\text{Cl}^-]$ 及 $[\text{OH}^-]$ 對鋼筋腐蝕扮演重要角色。許多規範要求某些混凝土不應含有氯化物，此係非常嚴格且難以達到的。由於酸溶法可將三種型式 Cl^- 全部析出，但

水溶法僅能將游離型 Cl^- 析出，如以研究鋼筋腐蝕而言，則採用水溶法較合理，因游離型 Cl^- 才會破壞鋼筋鈍態膜，若採用酸溶法則有高估情況而趨於保守，由圖 2 可知水溶法與酸溶法之 Cl^- 濃度約 1:2 之比，即游離型 Cl^- 約佔 $\frac{1}{3}$ ，化學鍵結及物理吸附兩種型式 Cl^- 約共佔 $\frac{2}{3}$ 。ACI 內不同委員會針對 Cl^- 臨界建議值亦有不同，又因量測方法有三種，因而在判定上倍感困擾，此值得注意。有關氯離子的濃度變化如表 2 所示。

Cl^- 濃度隨齡期延長而降低，此可由圖 3 看出，係因 Cl^- 吸附於混凝土的孔隙壁上而降低濃度，符合 Cl^- 吸附理論之詮釋。晚期時因水化過程中 Cl^- 會與 C_3A 反應生成不溶性氯化鋁酸鈣水化物 ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，此時因 Cl^- 被結合而濃度降低，說明 C_3A 有吸附 Cl^- 之功能。亦可發現 Cl^- 濃度高低依序為純混凝土、爐石組、飛灰組、抑制劑組，顯示混凝土 Cl^- 濃度與骨材、用水量、摻料及材料含氯量有關，且所添加摻料能有效地減少 Cl^- 含量。圖 4 依據

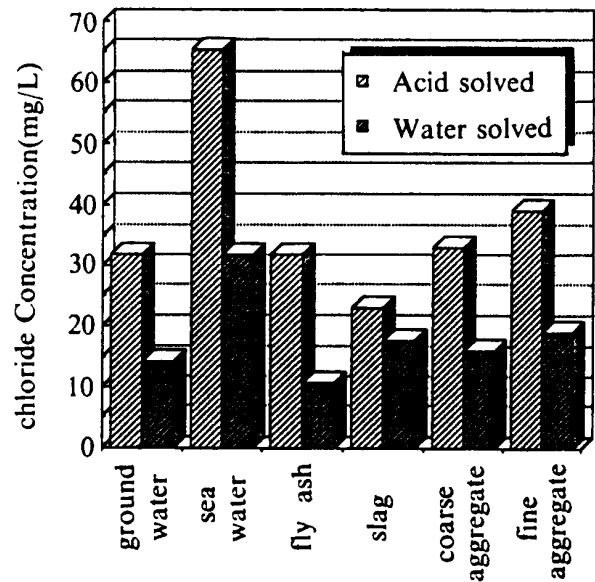


圖 2 酸溶法與水溶法試驗對氯離子濃度之影響

Fig. 2 The Effect of testing methods on chloride concentration with different admixture.

不同徑向深度之 $[\text{Cl}^-]$ 濃度分佈繪成等高線，由圖上可看出 $[\text{Cl}^-]$ 係由外往內侵入，此與混凝土透水性有關，當然 Cl^- 之擴散係數亦有差異，但兩者有密切關係。

表 2 試驗結果綜合評估
Table 2. Concluding remark on test result

水灰比	試體性質	新拌性質						化學性質					
		坍度 (cm)	含氣量 (%)	$[\text{Cl}^-]$ (ppm)	f_c' (psi)	透水係數 (10^{-11}m/sec)	脈波速度 (m/sec)	$[\text{Cl}^-]$ (ppm)	$[\text{OH}^-]$ (ppm)	pH 值	CH (%)	毛細孔體積 (cc/g)	膠體孔體積 (cc/g)
0.4	控制組	9	2.9	310	6240	1.49	4706	10.64	8000	11.90	7.41	0.7294	0.6916
	飛灰組	19	2.5	130	7596	1.88	4800	8.86	7250	11.86	5.13	0.9295	0.8255
	爐石組	21	2.4	190	7245	2.27	-	5.32	7400	11.87	4.56	1.3182	0.5448
	抑制劑組	6	2.6	100	7603	1.32	4724	1.77	8100	11.91	6.84	0.4936	0.8214
0.6	控制組	17	2.5	350	3145	6.55	4396	10.64	6800	11.83	8.55	1.1998	0.7382
	飛灰組	7	2.4	260	5109	3.33	4724	14.18	5800	11.76	7.98	1.2950	0.5330
	爐石組	9	2.5	290	4442	3.98	-	3.55	6600	11.82	6.84	1.1892	0.7208
	抑制劑組	21	2.7	120	3695	8.52	4478	3.55	7200	11.86	8.55	1.6103	1.1367

鋼筋混凝土中摻料之抗蝕潛能

表3 國內外 $[Cl^-]$ 及 $[OH^-]$ 相關研究彙整[5~14]

Table 3. Summary of the literature on $[Cl^-]$ and $[OH^-]$

研究者 (年代) [文獻]	試驗方法	變數	添加摻料				主要結論
			飛灰	抑制劑	塗裝	水泥種類	
Gau and Cornet (1985) [5]	外加電流	電流密度 暴露時間					- 腐蝕與鋼筋／混凝土界面之$[Cl^-]$、陽極半電池電位及供給有關 Cl^-擴散係數約$2 \times 10^{-8} \sim 30 \times 10^{-8}$ $W/C=0.45$之混凝土擴散係數及速率為11×10^{-8}及$11 \times 10^{-8} \text{ cm/s}$ - 混凝土Cl^-在有無外電流下對水灰比效應並不明顯
Andrade and Page (1986) [6]		水泥 $[Cl^-]$					$CaCl_2$侵蝕性較$NaCl$強 - 在0.4及1.0%$[Cl^-]$下，$CaCl_2$比$NaCl$有較高I_{corr} - 防蝕效果高爐水泥 > 一般卜特蘭水泥
Brian and Alan (1987) [7]	混凝土版	RH、溫度、 齡期、 乾溼養護					Cl^-限制量，約混凝土重量的0.014~0.022 - 含氯混凝土電阻係數，隨Cl^-含量增加而降低 - 無氯混凝土pH值在12~12.5
Takewaka and Mastumota (1988) [8]		W/C, 保護層厚度 水泥種類					- 混凝土品質，影響Cl^-擴散係數 - 建立Cl^-擴散過程 - 高爐水泥耐久性較佳
Yonezawa, Ashworte and Procter (1988)[9]	砂漿浸泡 $Ca(OH)_2$, $NaCl$ 溶液	$NaCl$ 濃度 0.0.52, 2.84M					0.52M $NaCl$, $Cl^-/OH^- = 10$ 2.84M $NaCl$, $Cl^-/OH^- = 60$ 0.52M, 2.84M $NaCl$均低於-300mV，已腐蝕
Kanazawa (1989)[10]	MIP	摻料	●				- 暴露於早期RH很低之混凝土Cl^-擴散性增加 - 大於0.1um之孔隙體積量與Cl^-擴散性成正比
黃兆龍，董榮進， 李清俊 (1989) [11]	RC構件	W/C, 時間 人工潮汐	●				- 鋼筋腐蝕造成強度折減，握裹力損失 - W/C低於0.55時，非撓曲構件0.1mm以下之微裂縫因水化持續進行而產生縫合作用 - 海水侵蝕下適當量結晶物之形成，可填充孔隙使結構緻密，有助阻礙有害物質侵入
Lin (1990)[12]	混凝土版	W/C、 時間	●				- 建立Cl^-擴散係數與時間、水灰比之模式 - 建立Cl^-濃度，在不同環境下與時間之關係
黃兆龍，郭昭宏 (1991)[13]	ASTM 反覆載重	強度 摻料	●	●	●		- 添加飛灰可消耗CH，使$[OH^-]$降低 - Mehta建議$[Cl^-]/[OH^-] \geq 0.63$發生腐蝕，值得探討
Rachel Wiler, Kjellsen and Gjørsv (1991)[14]	Cl^- 擴散 試驗、滲 入試驗	W/C					- 高養護溫度產生較大孔隙結構而降低Cl^-擴散抵抗 - 不良的凝固或泌水效應比W/C或養護溫度重要 - 較低水灰比可補較高養護溫度造成之較大孔隙

• 資料來源：國立台灣工業技術學院營建材料研究室(1992)

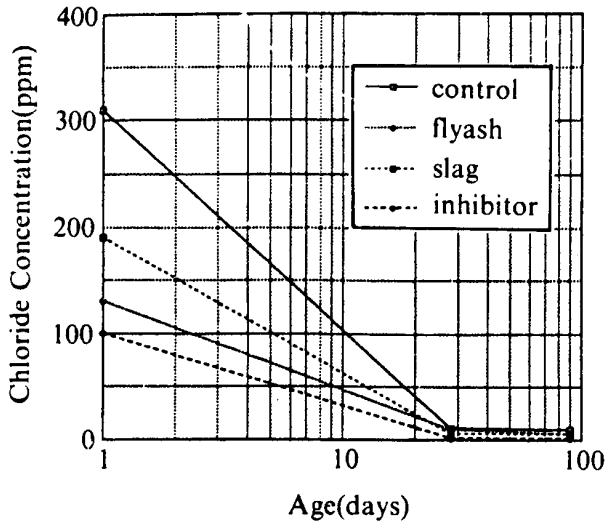


圖 3 混凝土 (W/C=0.4) 氯離子濃度與齡期之關係

Fig. 3 The chloride concentration in concrete by different admixtures.

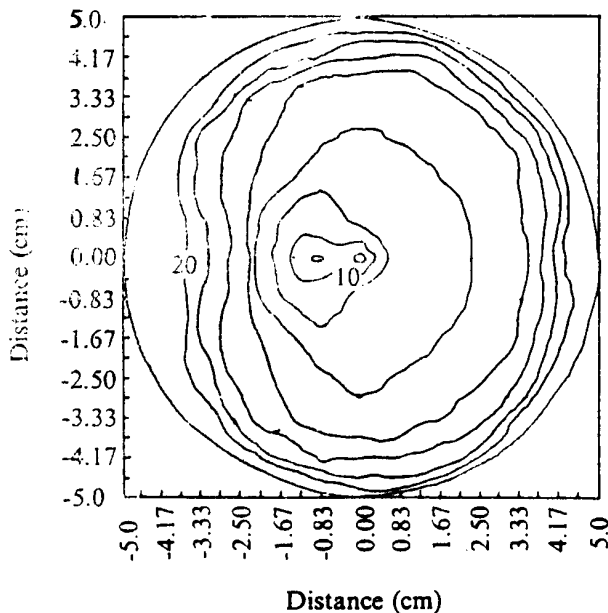


圖 4 控制阻混凝土 (W/C=0.4) 暴露於人工海水環境下 Cl^- 濃度 (ppm) 等值圖

Fig. 4 Distribution of chloride concentration (ppm) in concrete at artificial marine environmental condition.

(二)鹼性環境及酸鹼度

一旦 Cl^- 濃度升高，而 OH^- 濃度下降時，將造成混凝土劣化及鋼筋鈍化膜被破壞之問題，因此可經由製造或使用上提供鹼性環境及減少濃度流失，以達防蝕之目的。圖 5 可知抑制劑組有較高 OH^- 濃度，飛灰組及爐石組因以 CH 為觸媒產生波索蘭反應，其 OH^- 濃度明顯降低，當然水灰比之高低亦有不同程度之影響，另外由圖 6 之 CH 含量亦可加以佐證。公式(1)及(2)可利用來求得最大之 OH^- 濃度 [3]。

$$P = 0.1C(W/C - 0.19\alpha) + I_o \dots \dots \dots (1)$$

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{C * (\text{Na})C * (\text{K})}{\frac{23}{39}} * 100 \dots (2)$$

式中 P：孔隙率 (Vol %)

C：水泥含量 (kg/m^3)

W/C：水灰比

α ：水化程度

C_{OH^-} ：氫氧離子之最大濃度

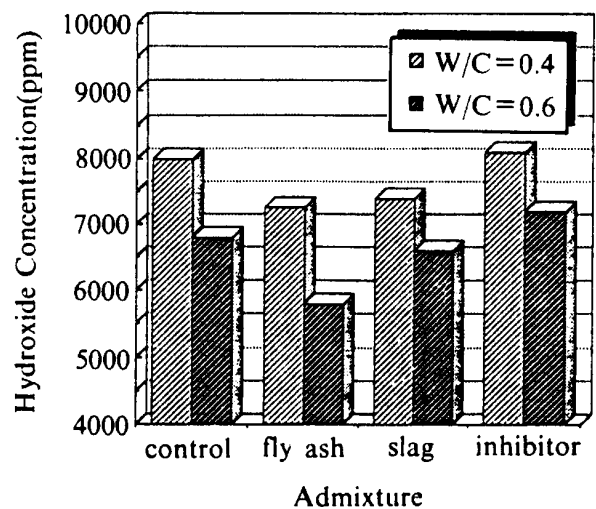


圖 5 添加不同摻料於二種水灰比之混凝土其氫氧根離子濃度

Fig. 5 The hydroxide concentration of concrete with different water-to-cement ratios and admixtures.

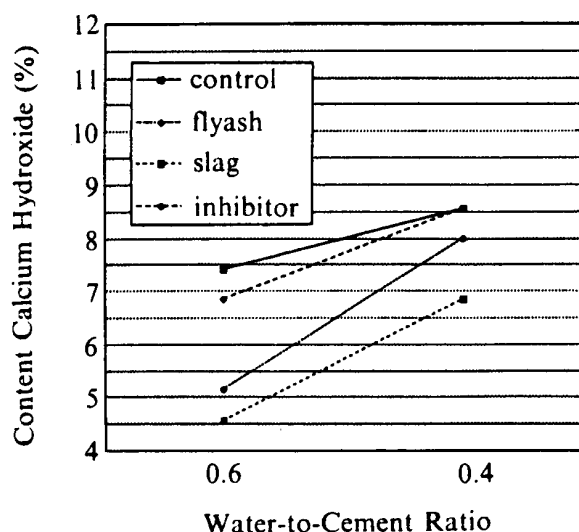


圖 6 水灰比與摻料對混凝土氫氧化鈣含量之影響

Fig. 6 The effect of water-to-cement ratio and admixture to calcium hydroxide in concrete.

(Na), (K) : Na 及 K 在水泥中之重量百分比

以 $W/C=0.4$ 之混凝土為例，所得之 OH^- 濃度為 1240 ppm；而以化學滴定之濃度為 7400ppm，顯示其間差距甚大，且趨於保守。低水灰比及高水泥用量時可提供較高鹼性環境，但飛灰及爐石粉因波索蘭反應消耗 CH，降低 OH^- 濃度及 PH 值，生成更多 C-S-H 使結構更緻密、低滲透，降低腐蝕因子之入侵。抑制劑雖能提供較高之 PH 值，但其穩定性及流失率仍有待長期觀察。圖 7 及圖 8 可知 OH^- ，CH 及 PH 三者間有密切之互動性。由此可知要混凝土提供高鹼性環境必須由 CH 或鹼性物質 (Na, K) 來著手，添加摻料是否有負面作用，必需在防蝕考量上審慎加以評估。

Mehta [4] 建議在 Cl^-/OH^- 比小於 0.63 時，鋼筋不致受到危害，圖 9 可知較惡劣的人工海水環境下，在 3 個月浸泡時間其

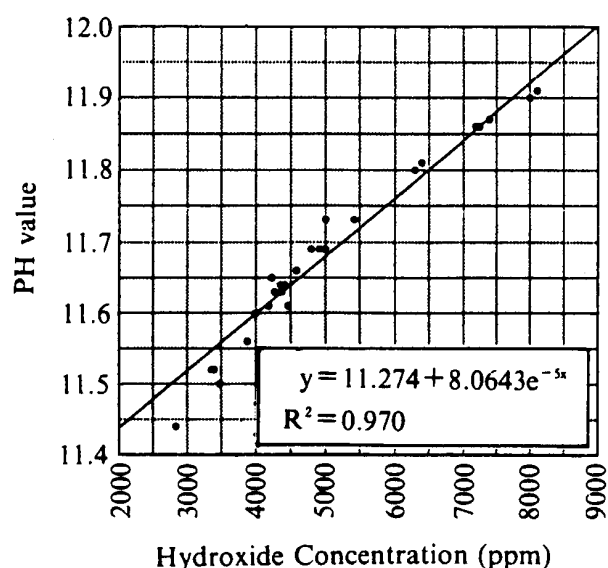


圖 7 混凝土氫氧根離子濃度與 PH 值之關係

Fig. 7 The relationship between hydroxide concentration and pH value of concrete.

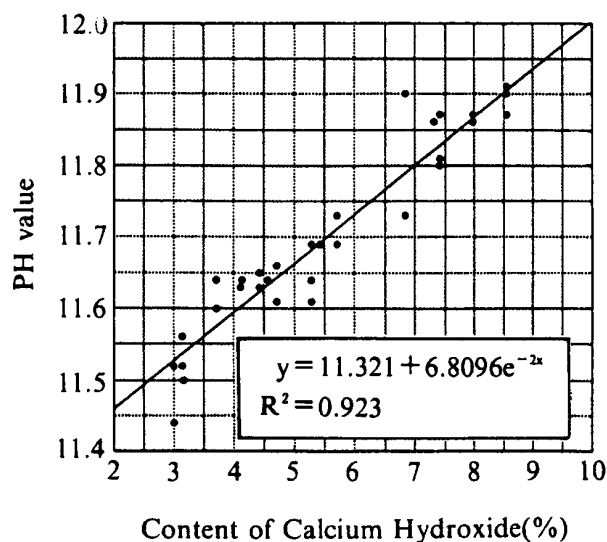


圖 8 混凝土氫氧化鈣含量與 PH 值之關係

Fig. 8 The relationship between calcium hydroxide content and pH value of concrete.

Cl^-/OH^- 比值方達 0.953×10^{-2} ，若以線性成長而言，至少需要 50 年才達到臨界值，顯

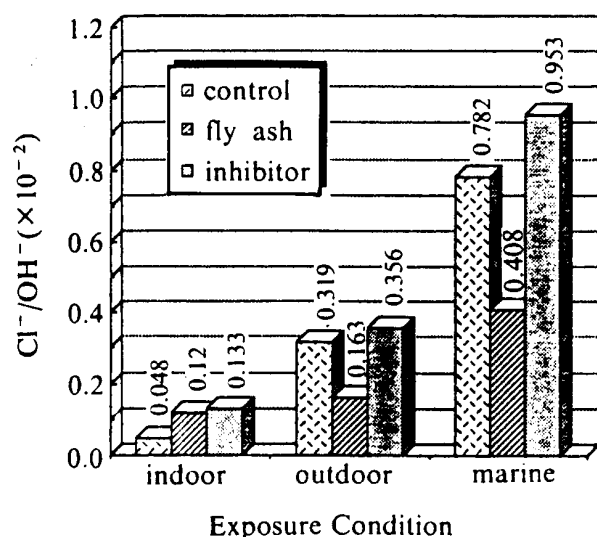


圖 9 暴露於不同環境之混凝土與 Cl^-/OH^- 比值之關係

Fig. 9 The Cl^-/OH^- ratio under different exposure condition with different admixtures.

示低水灰比及添加飛灰能降低 Cl^-/OH^- 比值及適用於惡劣環境，也表示有較佳之防蝕性能。

五、微觀結構之詮釋

硬固混凝土之滲透性為影響混凝土抵抗化學物質侵蝕耐久性最主要的原因。基本上，有害性物質在混凝土內傳輸的行為，可分為濃度差所引起的「擴散現象」（擴散係數）及因壓力差而隨水分子移動的「滲透現象」（透水係數）。圖10顯示 $W/C=0.4$ 混凝土之透水係數約 $1.49 \sim 4.54 \times 10^{-11} \text{m/sec}$ 間，添加飛灰及爐石粉之透水性增加，因在齡期28天時，波索蘭反應尚未發揮作用，而晚期之透水係數有明顯降低趨勢。透水係數約於加壓2天後即達穩定狀態，透水係數變化甚小，此時可視為混凝土透水係數。由圖11可知毛細管孔隙影響混凝土透水係數，同時添加礦物摻料之混凝土，其孔隙尺寸分

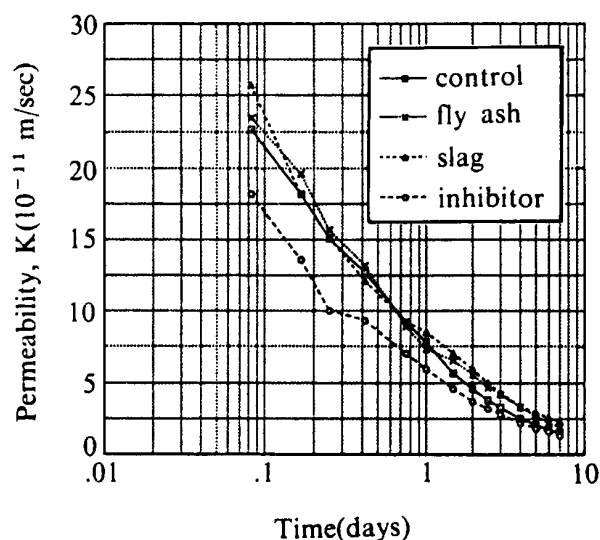


圖 10 混凝土 ($W/C=0.4$) 滲透係數之變化率

Fig. 10 The permeability change of concrete with different admixtures ($W/C=0.4$).

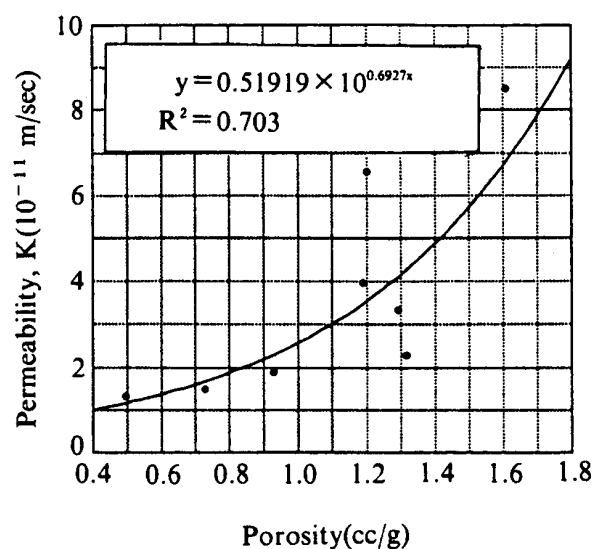


圖 11 混凝土透水係數與毛細孔隙體積之關係

Fig. 11 The relationship between permeability coefficient and porosity.

佈集中在 $100 \sim 500 \text{\AA}$ 。添加抑制劑之混凝土可減少毛細管孔體積，而有較多膠體孔因此

可預期其對乾縮有不利之影響。由顯微結構可以合理說明部份之腐蝕行為。

六、結論與建議

本文以探討環境、再生材料及防蝕材料性質等變數進行混凝土品質改善，期以提昇鋼筋混凝土在海域環境之適用性，實驗結果彙整如表 2。

(一)結 論

1. 新拌混凝土之氯離子濃度與細骨材含量、用水量、礦物摻料及材料含氯量有關，結果氯離子濃度由高至低依序為純混凝土、爐石組、飛灰組、抑制劑組。
2. 硬固混凝土中氯化物含量，以水溶法與酸溶法之氯離子濃度約呈1：2比值，且游離型氯離子約佔 $\frac{1}{3}$ ，化學鍵結及物理吸附型氯離子之和約佔 $\frac{2}{3}$ 。氯離子濃度隨時間延長而遞減，顯示氯離子吸附於混凝土的孔隙壁上。
3. 飛灰及水淬爐石粉利用 CH 為觸媒，降低 OH^- 及 PH 值。若 $\text{PH} > 10$ 可能加速鹼骨材反應，則使用飛灰及爐石粉應可有效抑制鹼骨材反應；而其適當之 OH^- 濃度及 PH 值之建議值分別在 1000~10000 ppm 及 11~12 範圍。
4. 氫氧化鈣、氫氧根離子及 PH 值三者間有密切關係，可互為預測。

(二)建 議

1. 理論 OH^- 濃度與化學滴定法所得實驗濃度有甚大之差距，趨於保守，仍待修正。
2. 理論與化學滴定之 CH 含量之差距，亦需深入探討。

感 謝

本研究感謝國家科學委員會提供部份研

究經費（NSC81-0410-E011-24），研究期間蒙臺大陳立業教授、技術學院黃炳照教授、海洋大學黃然教授等之指導協助，均有助於研究之進行，特申謝意。

參考資料

- (1)黃兆龍，「海域水泥結構物之腐蝕研究－澎湖跨海大橋初步診斷」，省交通處港灣技術研究所，台中（1987）。
- (2)李釗，「海洋環境對鋼筋混凝土侵蝕的反應機理及防蝕注意事項」，鋼筋混凝土結構物防蝕技術研討會論文，台中（1989）。
- (3)Kyosti Tuutti, "Corrosion of Steel in Concrete," Swedish Cement & Concrete Research Institute, S-100 44, Stockholm(1982).
- (4)Mehta, P. K., "Concrete, Structure, Properties, and Materials," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1986).
- (5)Gau, Y. and I. Cornet, "Penetration of Hardened Concrete by Seawater Chlorides with and without Impressed Current", National Association of Corrosion Engineers, Vol. 41, No. 2 (1985).
- (6)Andrade, C., and C. L. Page, "Pore Solution Chemistry and Corrosion in Hydrated Cement Systems Containing Chloride Salts: a study of cation specific effects", Br. Corros. J., Vol. 21, No. 1 (1986).
- (7)Briaw, B. Hope., and K. C. Apan, Ip, "Chloride Corrosion Threshold in Concrete" (1987).
- (8)Takewaka, K. and S. Mastumota, "Quality and Cover thickness of Concrete Based on the Estimation of Chloride penetration in Marine Environments," ACI SP109-17 (1988).

- (9) Yonezawa, Ashworte and Procter, "Pore Solution Composition and Chloride Effects on the Corrosion of Steel in Concrete", Corrosion Engineering, Vol. 44, No. 7 (1988).
- (10) Kanazawa, "Chloride Permeability of Concrete Containing a Fly Ash and a Blast Furnace Slag," Material Research Society, Vol. 137 (1989).
- (11) 黃兆龍、董榮進、李清俊、郭昭宏、釋俊仁，「混凝土中鋼筋腐蝕行為研究」，第四屆技術及職業教育研討會，第1313-1318頁，高雄(1989)。
- (12) Lin, S. H., "Chloride Diffusion in a Porous Concrete Slab", Corrosion Engineering, Vol. 46, No. 12 (1990).
- (13) 黃兆龍，郭昭宏，「反覆載重下單筋混凝土樑之鋼筋腐蝕機理之研究」，國立台灣工業技術學院營建材料研究序列030(1991)。
- (14) Rachel J. Detwiler, Knut O. Kjellsen, and Odd E. Gjorv, "Resistance to Chloride Intrusion of Concrete Cured at Temperatures", ACI Material Journal, January-February (1991).