

水淬高爐石水泥混凝土之短期曝露試驗評估

林維明* 論述

Evaluation of the Effect of Short-Term Exposure Tests of Concrete Cylinders Made with Water-Granulated Blast-Furnace Slag Cement

W. M. Lin*

摘 要

本研究為綜合評估水淬爐石水泥混凝土試體浸泡在海水中曝露一年之試驗數據及海水乾濕加速試驗結果，和一些國外測試數據。初步認定使用60%高爐石水泥量於水灰比0.5之混凝土，具有優越之防蝕效果。水淬高爐石混凝土似乎值得在國內，尤其是海洋工程上，推廣應用。

一、前 言

在高爐煉鐵過程中，必須加入助熔劑，使之與鐵礦石及焦炭中的雜質相結合而生成爐渣，再藉爐渣比重較小之原理與鐵水分開。自高爐所排出，冷卻之爐渣稱為“高爐石”。而以高壓噴水激冷所製成之砂粒狀爐石稱為“水淬高爐石”。

水淬高爐石含有95%以上之玻璃質。可先行乾燥後，直接磨粉，不經煅燒即已具有與水泥相類似之水硬性，或在水泥廠當作熟料以分開研磨，或與水泥熟料一起研磨而成為高爐石水泥。

高爐石水泥可直接取代部份水泥以製作混凝土，一方面可減少開採石灰石之成本及破壞自然景觀，且可節省煅燒所需之能源，同時可將原為廢棄物加以資源化利用，解決環保問題。在台灣資源與能源短缺情況下，高爐石水泥之使用為營

建業界最有效之節約能資源方式。

根據諸多文獻研究調查結果顯示高爐石水泥具有優越之抗硫酸鹽特性⁽¹⁻¹⁵⁾。因此適用於海洋結構物等含硫量高之地區，但 Malhotra 之試驗結果則指出添加高爐石水泥所製作之混凝土在惡劣環境作用下，其破壞反而會隨其添加量增加而愈加嚴重⁽¹⁶⁾，而李釗教授之試驗結果顯示添加水淬爐石並未能有效地增加混凝土和砂漿抗硫酸鹽侵蝕之能力⁽¹⁷⁾，故建議須進行長期海水曝露試驗可獲得更確切之佐證。為瞭解卜特蘭鋼筋混凝土添加高爐石水泥後之耐久性，中鋼公司曾委託台灣省交通處港灣技術研究所作為期五年之曝露試驗，本文僅就初步研究結果作一簡要介紹，同時概述日本運輸省港灣技術研究所十年之長期曝露試驗結果及文獻回顧有關高爐石水泥混凝土耐海水侵蝕測試結果，評估其耐久性，提供

*省交通處港灣技術研究所研究員、國立交通大學土木工程研究所博士班研究生

國內工程界應用參攷。

二、研究概述

1. 研究主旨

本研究主旨在評估海洋鋼筋混凝土結構物，使用水淬高爐石粉取代部份水泥，是否具有耐久性能特性。

2. 研究內容

本研究內容包括下列各項：

- (1)基本物理性質試驗包括透水、抗壓強度和凝結時間。
- (2)短期加速乾濕循環試驗，採用天然海水進行測試後，再量測其腐蝕電位、氯化物及硫酸鹽侵入量，及強度變化。
- (3)長期曝露試驗，在海水循環水槽潮汐帶置放試體定期取回試體進行透水、抗壓強度、腐蝕電位及氯化物與硫酸鹽侵入量之變化。

3. 試驗方法之訴求點

- (1)混凝土抗壓強度為判斷混凝土品質優劣之指標，而彈性模數為材料勁度之指標，另外柏松比為縱橫二方向應力應變比值，這些都是基本的物性訴求點。
- (2)港灣結構物要求混凝土之水密性高，因此腐蝕因子不易侵入，而具耐久性，因此透水性是重要之試驗要項。
- (3)在港變工程中，要求混凝土坍度低，因此若

凝結時間太短則不易施工，故延緩凝結時間為有利條件，所以必須測試凝結時間。

(4)鋼筋腐蝕電位為其發生腐蝕機率之指標，可供評估是否具有耐久性之特性。

(5)氯離子及硫酸鹽侵入混凝土中容易與混凝土生成鈣矾石或單硫型鋁酸鈣水化物，致使混凝土發生膨脹龜裂或與鋼筋生成氧化鐵或硫化鐵之腐蝕生成物，透成鋼筋之體積膨脹，因此需測試這兩種腐蝕因子侵入之特性。

(6)加速乾濕循環作用，係因乾燥時，水份蒸發掉而鹽份留於試體中，而潮濕時，由於毛細管作用，使大量之氯離子和水侵入混凝土中。

(7)將試體置於海水循環水槽係模擬每天有兩次漲退潮；而在潮汐帶則承受實際海水乾濕反復之作用。

4. 測試結果與檢討

本研究之測試結果詳細資料請參考文獻18及19，因篇幅受限，本文僅報告測試之結果。

(1)基本物理性質試驗

共製作240個標準混凝土圓柱試體（15公分 $\phi \times 30\text{cm}$ ）進行下列三項試驗。

①透水試驗

試驗結果如圖1所示，以填加60%，齡期180天為例，在水灰比0.5及0.7情況下之透水係數分別為 $2.92 \times 10^{-11}\text{m/sec}$ 水灰比0.5之透水係

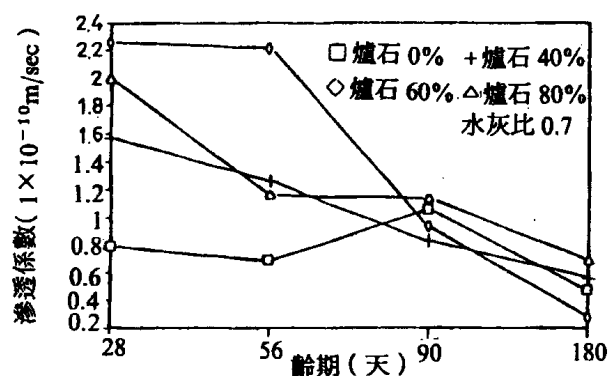
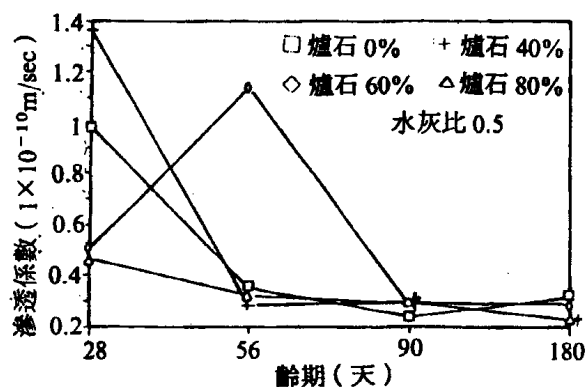


圖1 高爐石水泥混凝土試體之滲透係數變化情形

水淬高爐石水泥混凝土之短期曝露試驗評估

數高於水灰比0.7之情況，然而由圖1顯示在 $w/c=0.5$ ，填加40%及80%高爐水泥之透水係數均為 $2.29 \times 10^{-11} \text{m/sec}$ 不僅比60%高爐石水泥情況為低，而且比 $w/c=0.7$ 填加60%高爐石水泥之情況更低。因為 $w/c=0.5$ 填加60%高爐石者可能試體有問題，故在56天時有不尋常之數據出現，因此高爐石水泥混凝土之水密性高是受肯定的。

②抗壓強度，彈性模數及柏松比試驗

試驗結果如圖2及圖3所示，具有下列現象：

- 填加高爐石水泥之晚期強度較高，例如水灰比0.5，高爐石水泥60%在齡期180天之強度可達 426kg/cm^2 ，然而高爐石含量80%，其強度反而低於普通混凝土。

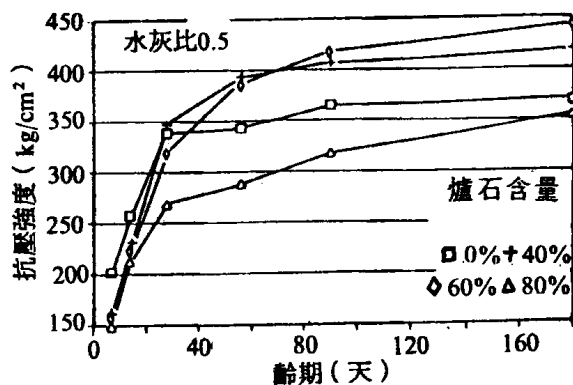
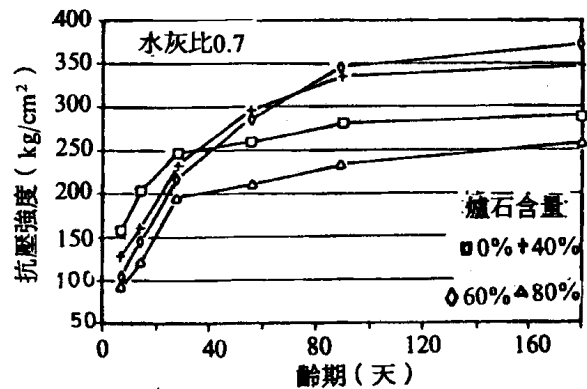


圖2 高爐石水泥混凝土試體之抗壓強度與齡期之關係



- 彈性模數與抗壓強度略成正比關係，例如水灰比0.5，爐石含量60%，齡期180天之情況下可達 $3.37 \times 10^5 \text{kg/cm}^2$
- 混凝土之平均柏松比約為0.19~0.22與抗壓強度關係不大。

③凝結時間

凝結時間與貫入壓力之關係如圖4所示，

概述如下：

- 爐石含量80%之初凝時間較純卜特蘭I型水泥約增加2小時，而終凝約延長7~12小時。
- 爐石含量越增，則初凝及終凝時間就越拉長，在爐石含量40%以下情況，其影響性甚微。
- 就水灰比比較，水灰比愈大，則其凝結時間愈長。

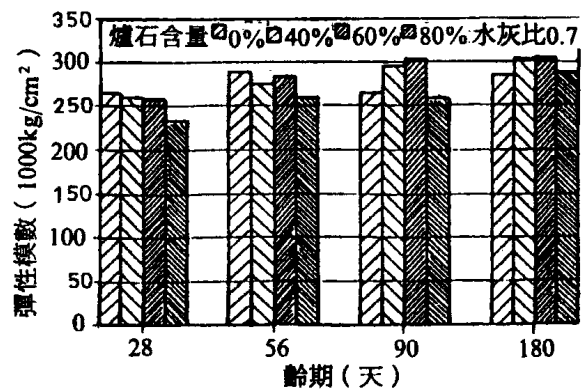
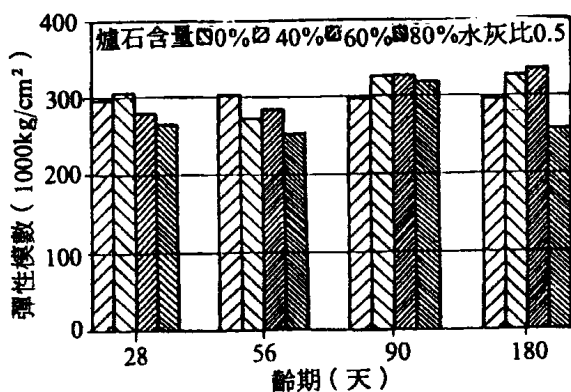


圖3 高爐石水泥混凝土試體之彈性模數與齡期之關係

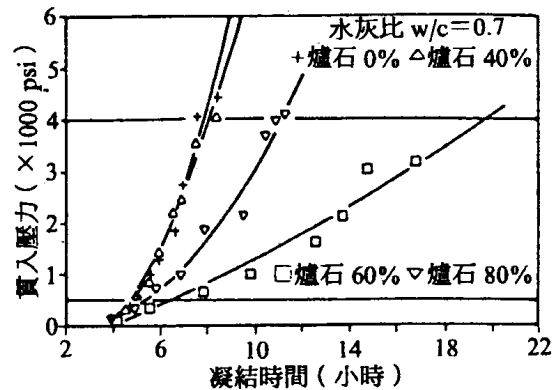
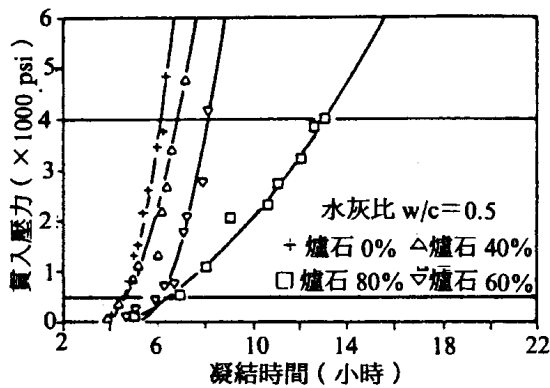


圖 4 高爐石水泥混凝土試體之凝結時間試驗結果

(2) 短期加速，乾濕循環試驗

共製作 $10\text{cm}\phi \times 20\text{cm}$ 之圓柱型混凝土試體 72 個並於試體內埋設 1 支直徑為 1 公分之鋼筋，先將試體置於養生室 ($23 \pm 0.7^\circ\text{C}$) 中養治 28 天後，再移置於乾濕控制箱中，進行乾濕反覆循環試驗。先控制溫度為 50°C ，相對濕度 0%，進行乾燥處理四天，然後再以 20°C 溫度，100% 相對濕度進行潤濕處理三天。而全程均以台中港區內之天然海水對試體進行噴掃潤濕，每一循環週期 (共 7 天) 結束後，將試體取出量測其鋼筋之腐蝕電位值，然後再將試體置回乾濕循環儀器內，重覆上述測試工作，直到所量測之電位值低於 -350mv 為止。最後將試體取出進行化性分析 SO_3^{2-} 及 Cl^- 侵入之擴張變化及量測抗壓強度變化，並且將試體劈裂證實鋼筋是否發生銹蝕，結果發現下列現象：

①圖 5 為八種不同配比之試體，經過 12 次乾濕反覆循環試驗結果，每種配比各製作三個試體，本文僅列出其中一組試體說明，評見原報告⁽¹⁸⁾。由圖 5 中可見含 40% 及 60% 高爐石量之腐蝕電位較低。在水灰比為 0.5 及 0.7 兩種情況下，含 80% 爐石量之腐蝕電位在第 11~12 循環時已達 -350mv 以上，即鋼筋腐蝕機率為 90%，另外水灰比 0.7 之素混凝土試體在第 8 循環以後亦有同樣現象，這三種配比試體劈裂發現鋼筋表面，確實有銹蝕現象，其他則未發現有腐蝕跡象。

②由圖 6 中，可見 40% 及 60% 高爐石量之氯化物含量較一般混凝土為低。

③由圖 7 發現，含高爐石之試體，其硫酸鹽含量有顯著地降低。

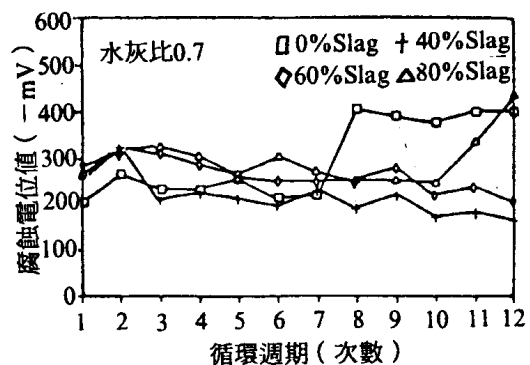
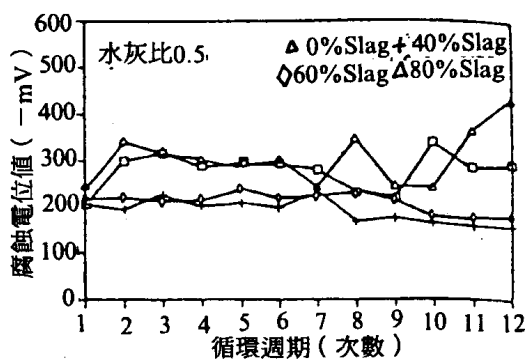


圖 5 在乾濕循環作用下，高爐石水泥混凝土試體之鋼筋腐蝕電位值變化 (第一組試體)

水淬高爐石水泥混凝土之短期曝露試驗評估

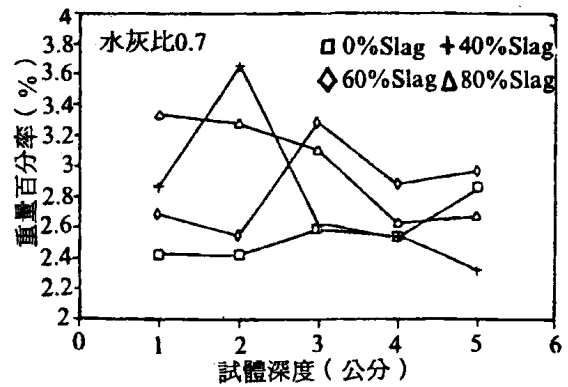
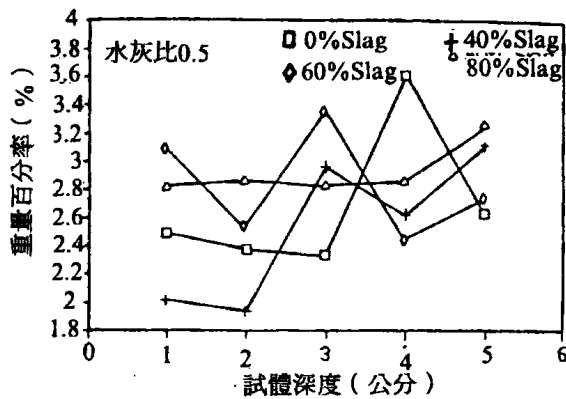


圖 6 在乾濕循環作用下高爐石水泥混凝土試體之 Cl^- 含量與深度關係

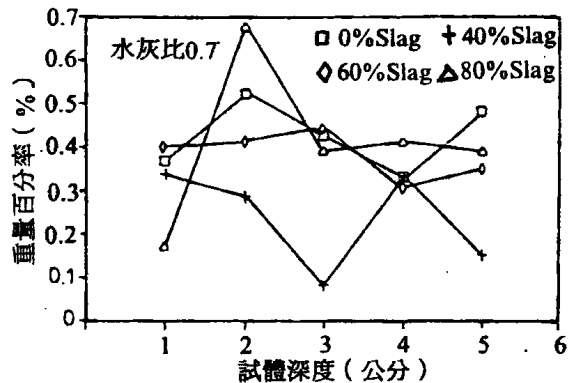
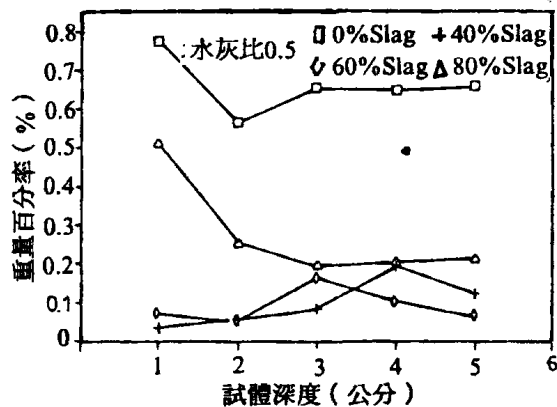


圖 7 在乾濕循環作用下，高爐石水泥混凝土試體之 SO_3^{2-} 含量與深度關係

④表 1 示乾濕循環作用前後，混凝土之抗壓強度，彈性模數及柏松比之比較。由表中可見，在各種爐石含量下，水灰比 0.5 及 0.7 兩種配比之抗壓強度分別約減少 40% 及 30%，有顯著地降低。同樣彈性模數亦明顯地下降，然而柏松比之變化不大。

(3) 長期海洋曝露試驗

將試體置於港研所之海水循環水槽潮汐帶內（圖 8），試驗時間分為 1 年、2 年、3 年、4 年及 5 年齡期，每年定期取回試體在實驗室進行透水係數、抗壓強度、彈性模數與柏松比、氯離子滲透、 SO_3^{2-} 含量及腐蝕電位等各項量測，第一年之數據為：

①如圖 9 所示，填加 60% 之高爐石水泥，在水灰比為 0.5 及 0.7 情況下之透水係數分別為 $2.22 \times 10^{-11} \text{m/sec}$ 及 $1.06 \times 10^{-10} \text{m/sec}$ ，前者較實驗室養生 180 天者為低，而後者則約高四倍，可見高爐石水泥混凝土具有良好之水密性，但水灰比較大之情況，則填加爐石後抗透水性低。

②抗壓強度彈性模數及柏松比之數據如表 2 所示，在低水灰比情況下之抗壓強度與彈性模數均較高水灰比者為高。

③爐石填加量為 40% 及 60% 兩種情況之抗壓強度均較普通混凝土情況為高，然而含 80% 爐石量之情況，則較低。

④與在試驗室養生 180 天之情況比較抗壓強

表 1 爐石混凝土抗壓強度、彈性係數與柏松比

材 質		乾濕作用前 (28天)			12個循環週期後 (112天)		
水灰比	爐石含量 (%)	抗壓強度 (kg/cm ²)	彈性模數 (kg/cm ²)	柏松比	抗壓強度 (kg/cm ²)	彈性模數 (kg/cm ²)	柏松比
0.5	0	338	296377	0.20	197	205184	0.22
	40	346	307224	0.19	206	203429	0.19
	60	319	279946	0.20	198	193657	0.19
	80	269	265184	0.19	160	178293	0.21
0.7	0	247	265184	0.19	171	190331	0.21
	40	233	259668	0.20	175	185713	0.18
	60	218	258364	0.19	155	171571	0.17
	80	196	233684	0.19	129	168310	0.23



圖 8 海水循環水槽之全景

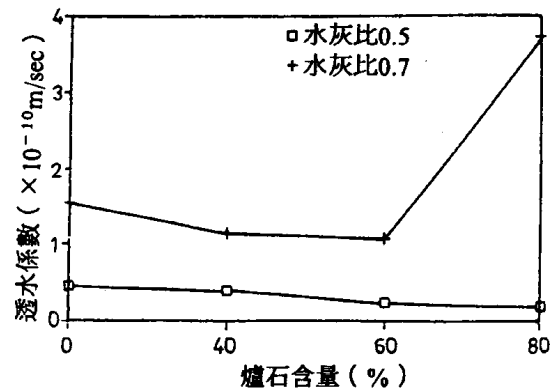


圖 9 添加不同爐石含量之試體，經過一年海水曝露試驗後，其透水係數變化情形。

表 2 高爐石水泥混凝土在海中曝露一年後之特性

性 質	水灰比	爐石添加量 (%)			
		0	40	60	80
抗壓強度 (kg/cm ²)	0.5	377	413	420	339
	0.7	290	345	361	248
彈性模數 (×10 ⁵ kg/cm ²)	0.5	3.60	3.28	3.36	2.67
	0.7	2.79	3.10	3.12	2.67
柏 松 比	0.5	0.19	0.21	0.20	0.20
	0.7	0.20	0.19	0.20	0.20

度均略低，可能曝露海水受乾濕循環作用，使得 CO₂ 及其他離子侵入之故。

⑤彈性模數與抗壓強度略成正比之關係（圖 10）

⑥柏松比約為0.19~0.21與抗壓強度之關係不大。

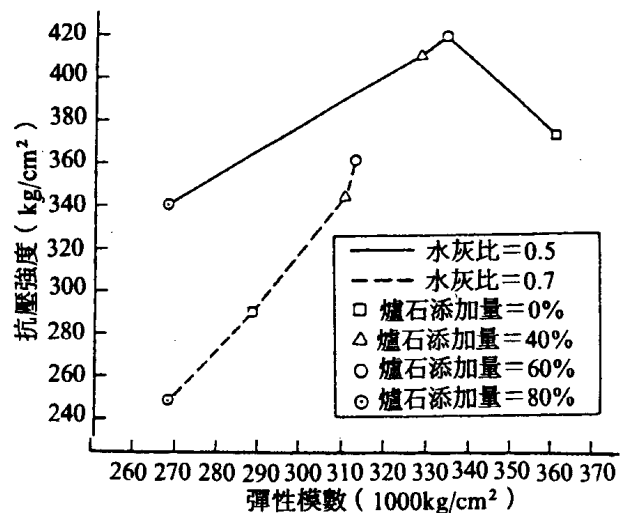


圖 10 彈性模數與抗壓強度之關係

- ⑦各種配比之試體，在海水中曝露一年後之鋼筋腐蝕電位值都低於 -250mV （圖 11），其腐蝕機率低，試體經劈裂後發現鋼筋表面仍具光亮，尚未產生銹蝕現象。
- ⑧試體內氯化物含量隨深度增加而遞減，而

以含40%及60%之高爐石量情況較低（圖 12），低水灰比情況之 Cl^- 含量較低。

- ⑨試體內之硫酸鹽含量約為水泥重之0.2%~0.7%（圖 13）

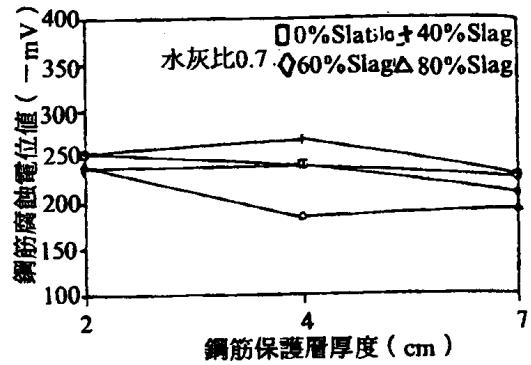
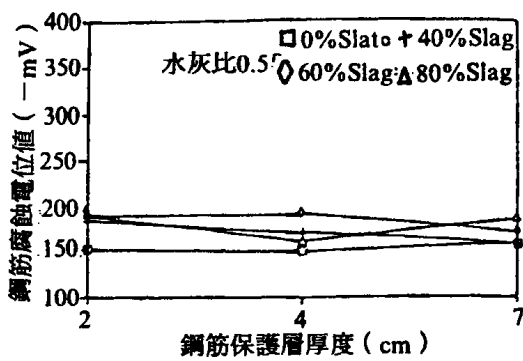


圖 11 高爐石水泥混凝土試體，海水曝露一年後其鋼筋腐蝕電位值與保護層厚度之關係（第一組試體）

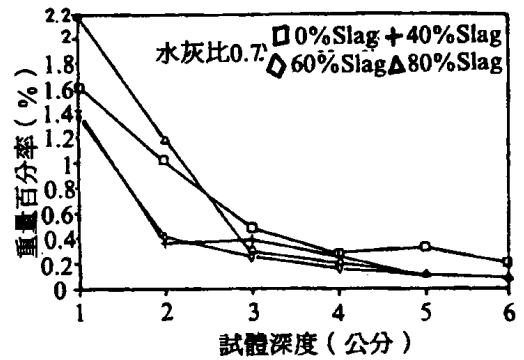
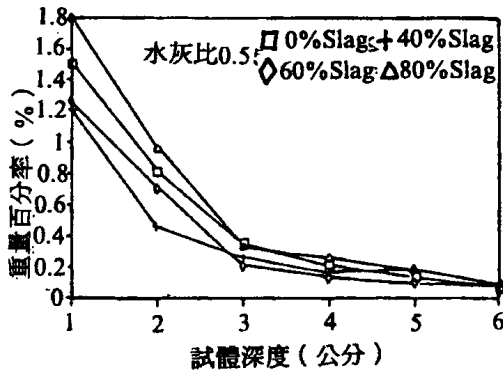


圖 12 高爐石水泥混凝土試體經一年海水曝露後， Cl^- 滲透量變化特性

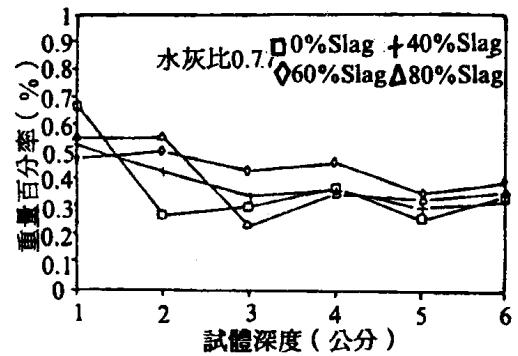
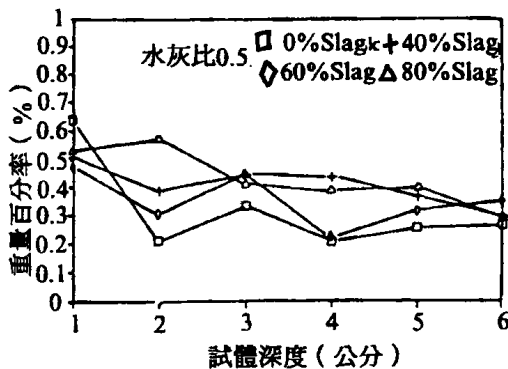


圖 13 高爐石水泥混凝土試驗經一年海水曝露後 $\text{SO}_3=$ 含量變化

三、鋼筋混凝土試體長期海洋曝露試驗

根據上述本所所作之短期加速乾濕循環試驗及現有一年海洋曝露試驗之數據發現腐蝕電位、氯離子及硫酸根離子侵入混凝土試體之數量相當零散，其原因為影響腐蝕因子之擴散因素很多，因此需對造成鋼筋混凝土腐蝕之因素作一評估，日本運輸省港灣技術研究所與本所都曾經進行過長期海洋曝露試驗（文獻20~22）扼要概述如下：

1. 日本運輸省港灣技術研究所^(20,21)

日本運輸省港灣技術研究所曾檢討在海洋環境下鋼筋混凝土發生鋼筋腐蝕之原因包括環境條件、有無龜裂、水泥種類、使用材料中 Cl^- 含量、水灰比、初期養生條件及保護厚度。其中影響較大者特別是水泥種類，而該所曾在其所內之海水循環水槽之潮汐區內進行過十年之長期曝露試驗，檢討水泥種類之影響性所使用之混凝土配比設計如表3所示，實驗結果，概述如下^(20,21)：

(1)鋼筋腐蝕狀況測定

將齡期十年之試體劈裂取出鋼筋觀察其表面之腐蝕狀況，並立即描繪腐蝕範圍並利用面積儀測定腐蝕面積率如表4所示，再將腐蝕面積率按拌合水種類、水泥種類及保護厚度等類別加以統計如表5所示，由本表中發現腐蝕面積率以水泥種類及保護層厚度影響性最大，尤其使用B型高爐水泥及自來水拌合，保護層厚度4公分以上腐蝕量相當地少，整體而言，腐蝕量輕微。

(2)發生腐蝕機率之測定

混凝土內鋼筋之自然電極電位依各種配比各製作3個試體，每個試體中和有3根鋼筋（合計共有42個試體及126支鋼筋），測定自曝露起後之自然電位歷年變化如圖14所示，圖中各點為三個試體各有保護層厚度2、4及7公分，每年1、4、7及10月各測一次共有36個數據之平均值。由圖中可見使用B型高爐水泥之電位有逐年上移之傾向，那使用B型高爐水泥之混凝土中之鋼筋有漸難發生腐蝕之傾向。

表 3 混凝土之配比設計^(20,21)

水 泥 種 類	編號	拌合水	粗骨材 之最大 粒 徑 (mm)	坍度 (cm)	空氣 含量 (%)	水灰比 W/C (%)	細骨材 率 s/a (%)	單 位 重 (kg/m ³)						水泥漿 中 Cl^- 含 量 (%)
								水 W	水泥 C	細骨材 S	粗骨材 G	減水劑 (I)	AE 劑 (cc)	
普通卜特蘭水泥	NO	淡水	25	6.6	3.4	52.7	37.0	153	290	740	1,261	2.9	—	—
		海水	25	5.6	3.2	53.4	36.0	155	290	718	1,277	2.9	—	0.277
	N2	淡水	25	6.4	4.0	54.5	37.0	158	290	734	1,251	2.9	—	—
		海水	25	5.1	3.4	55.2	36.0	160	290	713	1,270	2.9	—	0.235
早強卜特蘭水泥	HO	淡水	25	3.7	3.9	53.1	37.0	154	290	748	1,258	2.9	—	—
		海水	25	5.7	3.1	55.2	36.0	160	290	711	1,263	2.9	—	0.235
中庸熟卜特蘭水泥	MO	淡水	25	6.5	4.8	52.4	37.0	152	290	742	1,264	2.9	—	—
		海水	25	4.6	4.0	53.1	36.0	164	290	720	1,280	2.9	—	0.226
B 型 高 爐 水 泥	BO	淡水	25	3.5	3.0	52.4	37.0	152	290	738	1,258	2.9	—	—
		海水	25	4.0	3.8	53.1	36.0	154	290	716	1,274	2.9	—	0.226
	B2	淡水	25	4.2	3.8	54.8	37.0	159	290	729	1,242	—2.9	—	—
		海水	25	4.7	4.1	55.5	36.7	161	290	708	1,258	2.9	—	0.237
高 鋁 水 泥	AL	淡水	25	6.3	3.1	52.1	37.0	151	290	737	1,256	2.9	20	—
		海水	25	5.1	5.5	52.8	36.0	153	290	716	1,272	2.9	—	0.225

水 淬 高 爐 石 水 泥 混 凝 土 之 短 期 曝 露 試 驗 評 估

表 4 鋼筋腐蝕面積率^(20,21)

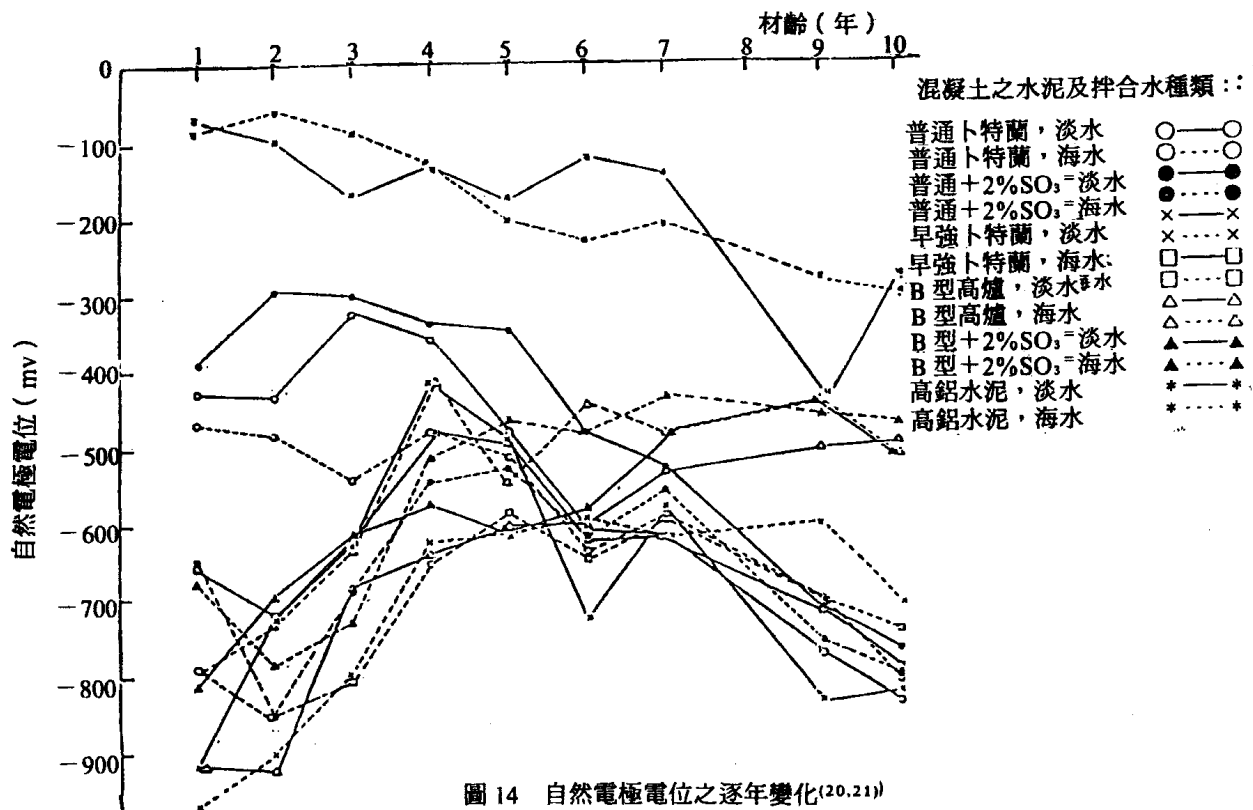
(單位%)

水 泥 種 類	拌 合 水	保 護 層 厚 度					
		2 cm		4 cm		7 cm	
		個 別	平 均	個 別	平 均	個 別	平 均
普 通 卜 特 蘭 水 泥 (NO+N2)	自 來 水	5.3	1.03	1.0	0.25	0.0	0.0
		0.8		0.0		0.0	
		1.6		0.0		0.0	
		0.0		0.0		0.0	
	海 水	0.0	0.0	0.0	0.07	0.0	0.15
		0.0		0.3		0.0	
		0.0		0.0		0.1	
		0.0		0.1		0.3	
		0.0		0.0		0.0	
		0.0		0.0		0.5	
早 強 卜 特 蘭 水 泥 (HO)	自 來 水	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		0.0		0.0		0.0	
	海 水	2.0	3.60	0.0	0.0	0.0	0.0
		4.5		0.0		0.0	
		4.3		0.0		0.0	
中 庸 熱 卜 特 蘭 水 泥 (MO)	自 來 水	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		0.0		0.0		0.0	
		0.0		0.0		0.0	
	海 水	0.0	0.87	0.0	0.0	0.5	0.43
		1.8		0.0		0.8	
		0.8		0.0		0.0	
B 型 高 爐 水 泥 (BO+B2)	自 來 水	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
		0.0		0.0		0.0	
		0.0		0.0		0.0	
	海 水	0.0	0.03	0.0	0.0	0.0	0.03
		0.0		0.0		0.0	
		0.2		0.0		0.2	
		0.0		0.0		0.0	
		0.0		0.0		0.0	
		0.0		0.0		0.0	
高 鋁 (AL)	自 來 水	0.0	0.1	0.0	0.05	0.0	0.0
		0.2		0.1		0.0	
	海 水	2.3	1.9	1.7	1.4	1.5	1.4
		1.3		0.5		1.3	
		2.1		2.0		14	

表 5 拌合水、水泥種類及保護層厚等腐蝕面積率之影響性^(20,21)

(%)

拌合水	腐蝕面積率	水泥種類	腐蝕面積率	保護層厚度	腐蝕面積率
自來水	0.19	普通卜特蘭水泥	0.40	2 cm	0.82
海水	0.43	早強卜特蘭水泥	0.60	4 cm	0.04
		中庸熱卜特蘭水泥	0.22	7 cm	0.08
		B 型高爐水泥	0.03		

圖 14 自然電極電位之逐年變化^(20,21)(3) 氯離子 (Cl⁻) 含量

齡期十年，混凝土試體中之保護層之氯離子含量為在鋼筋旁各採取 5—10 公克之混凝土量測其所含之 Cl⁻ 數量，如表 6 所示，由表中可見不論使用任何水泥型態，試體中之 Cl⁻ 含量隨保護層厚度而遞減，就水泥種類而言，以高爐水泥中 Cl⁻ 含量較少。

2. 台灣省交通處港灣技術研究所

本所於民國 76 年初開始規劃 RC 試體之長期曝露試驗工作，並邀請國內專家學者共同研商，

同年 10 月陸續投入龐大的人力製作試體，試體擺放之情形如下：

- (1) 本所海水循環水槽，海中區擺置 1305 個試體，潮汐區擺置 1017 個試體。
- (2) 台中港 3 號碼頭（貯木池碼頭）斜坡上：潮汐區擺置 81 個試體。
- (3) 本所試驗大樓三樓平頂屋頂上，距台中港碼頭約 50 公尺之大氣區擺置 270 個試體。

試體曝露時間分為 1、5、10、15、20 及 25 年期，使用之材料及配比為：

水 淬 高 爐 石 水 泥 混 凝 土 之 短 期 曝 露 試 驗 評 估

表 6 材齡十年之氯化物含量^(20,21)

(水泥漿重量%)

水 泥 種 類	保 護 層 (cm)	自 來 水 拌 合	海 水 拌 合 (1)	海水拌合時 Cl ⁻ 含量 (2)	(1)-(2)
普通卜特蘭水泥 (NO)	2	1.73	1.65	0.28	1.37
	4	1.55	1.70		1.42
	7	1.33	1.30		1.02
早強卜特蘭水泥 (HO)	2	1.63	2.70	0.24	2.46
	4	1.40	1.75		1.51
	7	1.00	1.50		1.26
B 型高爐水泥 (BO)	2	1.08	1.50	0.23	1.27
	4	0.80	0.98		0.75
	7	0.40	0.98		0.75
高鋁水泥 (AL)	2	0.36	—	0.23	—
	4	0.16			
	7	0.08			

- (1)採用卜特蘭 I、II 或 V 型水泥等 3 種。
- (2)鋼筋有一般省產竹節鋼筋表面刨光，塗覆環氧樹脂或鍍鋅鋼筋。
- (3)使用防銹劑、矽灰（10%），飛灰（20%）或高爐石水泥（50%）。
- (4)使用大甲溪之河川砂石，其最大粒徑為 3/4" 及細骨材和自來水拌合。
- (5)水灰比有 0.4、0.5 及 0.7 三種，坍度為 8~10 cm。
- (6)試體為 15cm ϕ ×30cm 之標準圓柱型試體，每一試體中各在保護層 2、4 及 7 公分厚度之處理置 1 根鋼筋。
- (7)以恆溫（23±0.7℃）及恆溫（相對濕度 100%）下，養生 7 天及 28 天兩種。

由於篇幅受限，第一年及第二年數據詳見參考文獻²²，由測試結果發現雖然電位高達 -750 mv，但是將試體劈裂並未發見鋼筋有銹蝕跡象，部份試體內鋼筋發生銹蝕大多集中在試體頂端及底兩側不及 2 公分處，可能該處混凝土之材質不均所致，另外部份有蜂窩的不良試體亦有輕微銹蝕。由諸多數據顯示以自然電位值作為判斷

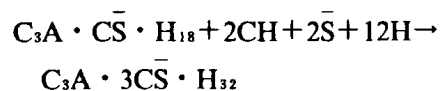
鋼筋腐蝕機率不見得正確、值得深入探討，本所未來長期海洋曝露試驗結果將可提供學術界及工程界參考。

四、高爐石水泥具耐硫酸鹽侵蝕及耐海水性之文獻回顧

1. 耐硫酸鹽侵蝕

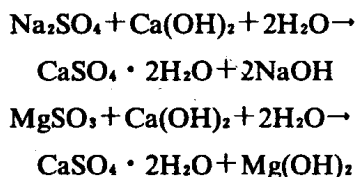
硫酸鹽侵蝕混凝土而影響其黏著性與強度，而有關混凝土耐硫酸鹽之能力可使用高爐石水泥取代部份卜特蘭水泥而獲得改善^(23,24)，在德國⁽²⁴⁾、法國⁽²⁵⁾、及荷蘭⁽²⁶⁾的水泥中含有高量之高爐石而且多年來在高硫酸鹽環境下被認為是適當的使用材料。

有關高爐石水泥之行爲有許多之解釋，而主要是高爐石能固結可能被硫酸鹽侵蝕之鈣鹽。水泥中所含 $C_3A > 5\%$ ，則大多數氧化鋁會形成 $C_3A \cdot \bar{CS} \cdot H_{18}$ 當水泥漿水化遇到硫酸鹽則會產生鈣矾石如下式：

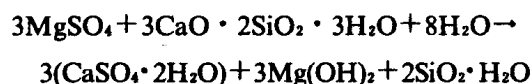


由於硫酸侵蝕出現針狀形之鈣矾石而造成混

凝土發生膨脹龜裂現象，也有可能因形成石膏而造成膨脹現象如下列兩種反應式：



前者生成 NaOH，使鹼性提高，而使 C-S-H 更為穩定，然而後者則生成不易溶解及低鹼性之 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，而使 C-S-H 再度受 MgSO_4 之侵蝕如下式：



而影響反應之重要因素為在多孔性系統中離子之擴散速率，如表 7 所示，高爐石水泥砂漿之擴散係數不僅較一般水泥砂漿小，且隨材齡增加迅速降低⁽²⁷⁾；另外透水性亦為要因，係因水為造成膨脹反應機理之要素，根據 Bakker⁽²⁷⁾之研究結果發現不管水灰比多大，高爐石水泥砂漿之透水性比卜特蘭水泥砂漿約低 10~100 倍（圖 15），在加拿大曾將含有 12.2% C_3A 之 ASTM I 型水泥砂漿試體及高爐石水泥取代 50% 者浸泡在 3×10^3 ppm 硫酸溶液與加速條件（ 5×10^4 ppm

表 7 卜特蘭水泥及高爐水泥砂漿對各種離子之擴散係數⁽²⁷⁾

離子	水泥砂漿材齡 (日)	$D_m (10^{-8} \text{cm}^2/\text{s})$	
		CP	C.H.F.
Na^+	3	7.02	1.44
	14	2.38	0.10
K^+	3	11.38	2.10
	14	3.58	0.21
Cl^-	5	5.08	0.42
	103	2.96	0.04

符號說明：W/S=0.5

CP：卜特蘭水泥砂漿

CHP：高爐石水泥砂漿

硫酸溶液）比較其膨脹率如圖 16 所示，圖中可見摻加高爐石水泥者具有很大之耐硫酸鹽能力⁽²⁸⁾。加拿大並且已經將摻加 50% 之高爐石水泥於卜特蘭 I 型水泥之性能，如同卜特蘭第五型水泥⁽²⁹⁾。Hogan 與 Meusel⁽³⁰⁾證實當使用之高爐石量超過 50% 並曾使用 II 型水泥則具有很高之耐硫酸鹽侵蝕能力。由圖 17 可發現高爐石含量對於耐硫酸鹽能力之影響性甚於水灰比⁽³¹⁾。而根據 Ludwig 之報告⁽³²⁾，而硫酸鹽之蝕之水泥必須 C_3A 含量小於水泥重量 3%，高爐石水泥含量超過 70% 及非標準水泥如高鋁和超硫酸水泥，Ludwig 說過這種水泥具高耐硫性是由於硫酸根離子滲入和自石灰石濾走石灰同時進行，而導致 pH 值及氫氧化鈣減少之故。同時由表 8⁽³³⁾亦可發現爐石含量高之混凝土對各種離子及水之滲透性低，故具耐硫酸鹽特性。而根據 Mather 之試驗數據，II 型卜特蘭水泥及爐石取

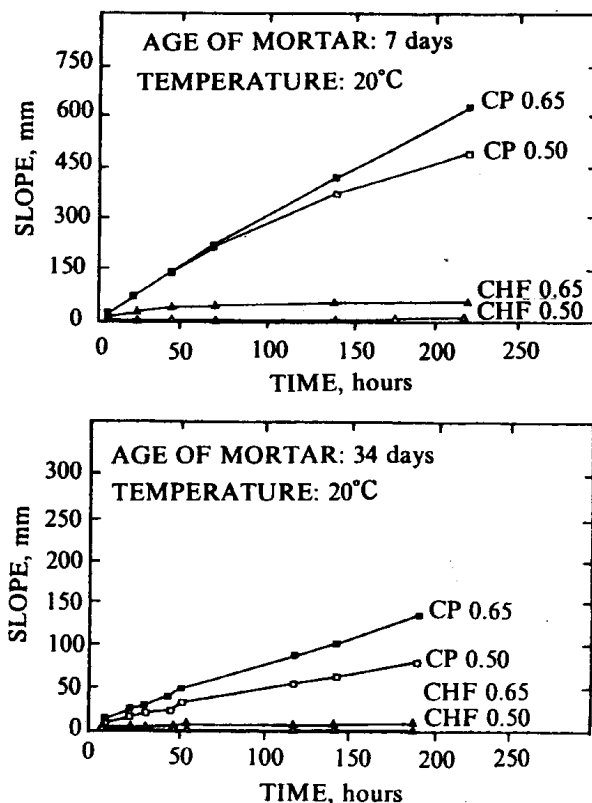


圖 15 高爐水泥與卜特蘭水泥砂漿之相對透水性⁽²⁷⁾

水淬高爐石水泥混凝土之短期曝露試驗評估

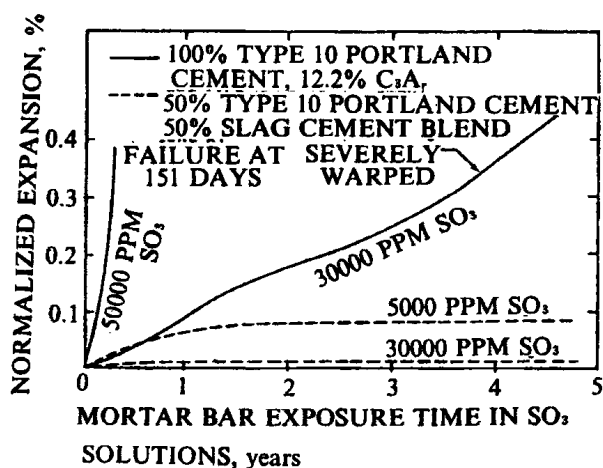


圖 16 砂漿柱 (25×25×250mm) 浸泡在硫酸鹽溶液下之膨脹率比較⁽²⁸⁾

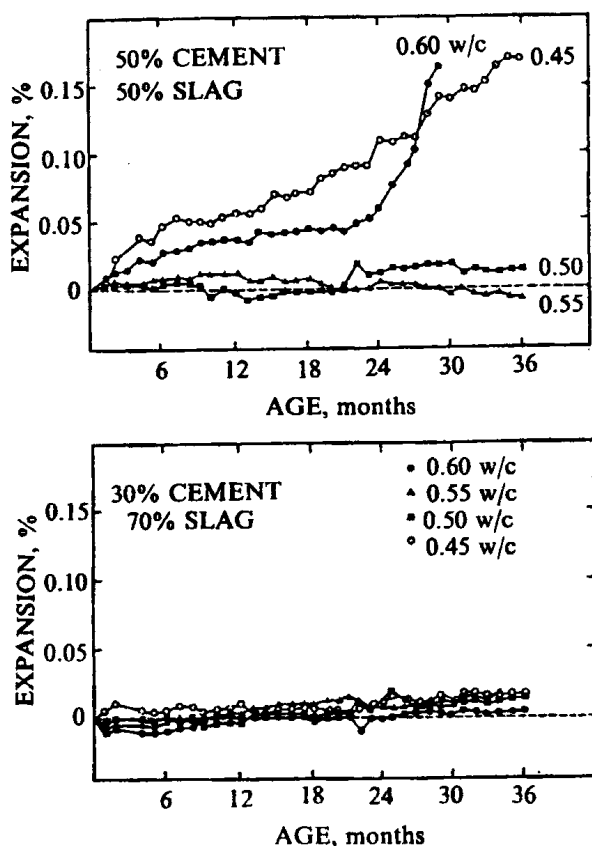


圖 17 摻加爐石水泥製作之砂漿柱之膨脹特性⁽³¹⁾

代量40~60%，具有優越之抗硫酸鹽性能（圖18）^(34,35)。當高爐石水泥使用量足夠；則有一些現象改變，因而可增進其耐硫酸鹽特性，例

表 8 各種硬固水泥漿及砂漿對 Na、K 及 Cl 離子之擴散係數⁽³³⁾

Diffused Ion	Hardening time, days	W/C	D _a (10 ⁻⁸ cm ² /s)		Slag content (%)
			OPC	BFC	
Na ⁺	3	0.50	7.02	1.44	75
	14	0.50	2.38	0.10	75
	28	0.55	1.47	0.05	60
	28	0.60	3.18	0.05	60
	28	0.65	4.73	0.06	60
K ⁺	3	0.50	11.38	2.10	75
	14	0.50	3.58	0.21	75
Cl ⁻	28	0.55	3.57	0.12	60
	28	0.60	6.21	0.23	60
	28	0.65	8.53	0.41	60
	5	0.50	5.08	0.42	75
	103	0.50	2.96	0.04	75
	60	0.50	4.47	0.41	65

符號說明：OPC：普通卜特蘭水泥

BFC：高爐石水泥

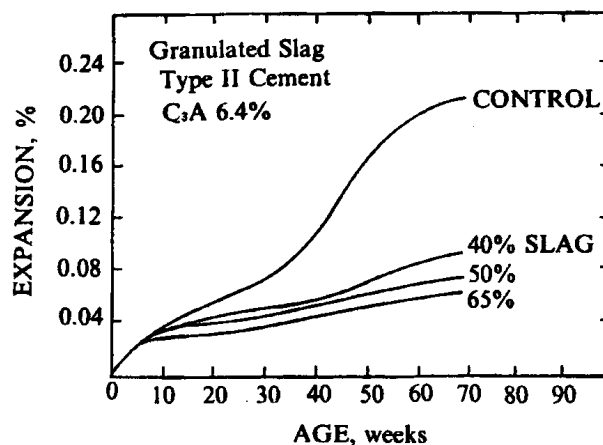


圖 18 利用 Wolochow 測試法量測高爐石水泥砂漿柱之耐硫酸鹽特性⁽³⁰⁾

如：

- ①依所使用之爐石量，會使得 C₃A 相對地降低，而根據 Lea 報導⁽³⁰⁾耐硫酸鹽能力之增加不僅依卜特蘭水泥之 C₃A 含量，而且亦

依高爐石水泥中所含 Al_2O_3 之量而定。Lea 又曾報導若使用之爐石量為 20–50%，則不論卜特蘭水泥中所含 C_3A 數量多寡，若爐石中所含 Al_2O_3 量少於 11%，則耐硫酸鹽特性將增加。

- ②由於在形成 C-S-H 膠體之可溶性 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量之減少，所以形成鈣矽石之環境亦相對地減少。
- ③耐硫酸鹽侵蝕之能力相當依賴混凝土或水泥漿之滲透性而定^(33,37,38)。在孔隙空間之 C-S-H 膠體之形成經常被鹼鹽及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 所佔據，而降低水泥漿之滲透性故可防制侵略性硫酸鹽之入侵。

由圖19可以發現到含高爐石水泥70%之水泥漿體在材齡28天具有優越之耐硫酸鹽侵蝕能力，可能因出現之細孔所佔比率較多，因此 Mehta⁽³⁹⁾ 提出高爐石水泥主要是由於包含去除 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之波索蘭反應有關之孔隙變細之過程所致，因此具有高度耐化學性。

2. 耐海水侵蝕

海水含有硫酸鹽會對海洋混凝土結構物造成侵蝕，除化學作用外，在混凝土之孔隙內之鹽結晶產生結晶壓力可能導致混凝土龜裂現象。鹽結晶發生於孔隙水即將蒸乾之際，故此類侵蝕僅發生於高於海水水位之混凝土，在混凝土中之鹽溶液藉毛細孔作用而上升，所以只在水能穿進混凝土時才會發生。因此滲透性是一個很重要之因素，混凝土承受乾濕反覆作用則受海水侵蝕將較為嚴重，而長久浸於海水中之混凝土則較輕微。當混凝土之孔隙受 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生成物淤積堵塞，則將使受海水侵害進行速率減慢。

在某些情況下，混凝土受海水之侵害再加上波浪沖擊，及磨損等而加速惡化速率。

海水所含硫酸鹽對混凝土之作用與地下水所含硫酸鹽之作用相似，目前者之侵害並不隨之發生混凝土膨脹現象，因為海水中含有大量之氯

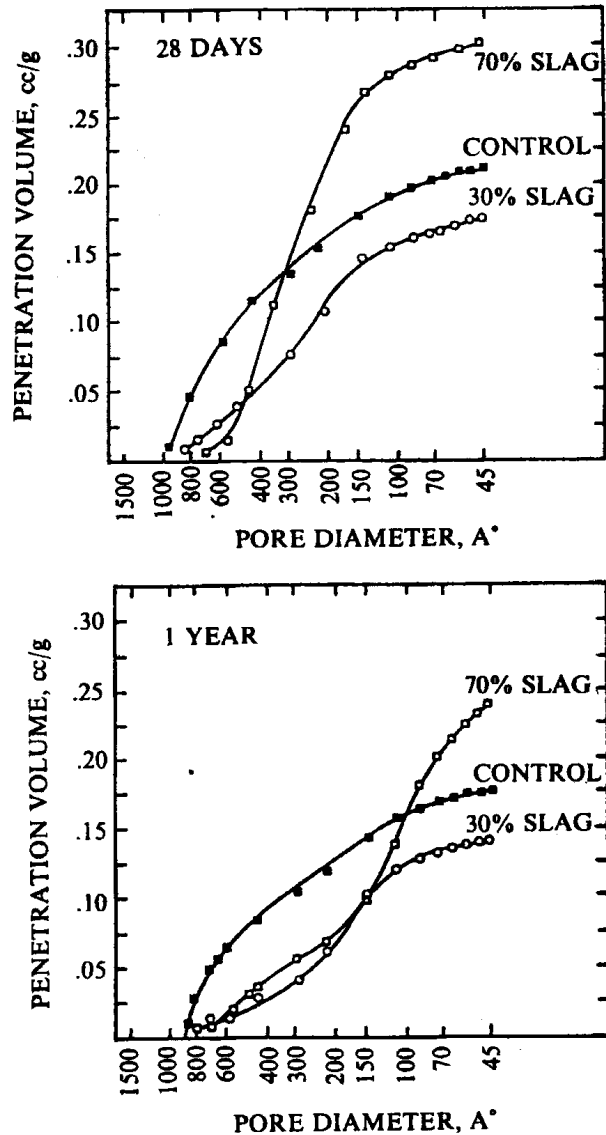


圖 19 含 70% 及 30% 之高爐石水泥漿體在 28 天及 1 年之孔隙分佈⁽³⁷⁾

化物可抑制膨脹之發生。石膏和硫酸氧化鋁鈣 (Calcium sulphoaluminate) 在氯化物溶液比在水中更容易溶解，因此不易生成反應物或易受海水沖走。

在鋼筋混凝土情況，所吸收之鹽將建立陽極與陰極區所形成之電化學反應導致鋼筋之腐蝕，銹蝕之鋼筋體積膨脹而壓擠其周圍之混凝土，因此海水對 RC 結構物之威脅性比一般素混凝土更

大。壓實良好之混凝土及良好之施工技術尤其是施工縫是相當地重要，而有關水泥之性能如採用高鋁水泥、抗硫酸、卜特蘭高爐及卜特蘭一波索蘭水泥等都可以得到很好之結果⁽⁴⁰⁾。

Regourd 等人曾研究布 La Rochelle 港自 1904 年就曝露一於海水中之水泥砂漿方塊所得到的結論是所有卜特蘭高爐石水泥含高爐石量大於 60% 者在海水中之性能良好。在高爐石含量少之情況， $MgSO_4$ 與 C_3S 及 C_2S 水化生成物 $Ca(OH)_2$ 反應而產生石膏，再與氧化鋁反應形成膨脹性之鈣矾石⁽⁴¹⁾。

而 Mehta 則支持海水中混凝土之惡化並非由於膨脹所引起的。而是受沖蝕及混凝土結構物中的堅實組成分喪失所致，他曾提出鈣矾石膨脹因為在海洋環境下 OH^- 離子已經被 Cl^- 離子取代而受到抑制之看法⁽²³⁾。

在海水中，含有大量之高爐石水泥或波索蘭材料之養治良好之混凝土，在使用上勝過一般普通混凝土，因為前者經過養治後含有較少之未合成之 $Ca(OH)_2$ 。在可滲透的混凝土、海水中所含之 CO_2 量足以分解其中之水泥質生成物，由長期曝露在海水中之惡化混凝土之水泥漿中可發現有矽碳酸鈣 (Thaumasite)，碳鋁酸鈣水化物 (Hydrocalumite) 及碳酸鈣 (Aragonite) 等生成物之存在。

Guyot 等報導卜特蘭水泥含 15% 高爐石粉，其行為如同卜特蘭 II 型水泥符合法國在海水中工作之要求；而含高爐石量愈高之水泥其性能愈佳，其殘留應力與高爐石水泥含量具有良好之相關性 (圖 20)，雖然研究許多水泥不同 C_3A 含量，然而發現 C_3A 之影響性並不顯著 (圖 21)⁽⁴²⁾。

加拿大礦業與能源技術研究中心 (CANMET) 自 1978 年曾與加拿大之 New Brunswick 大學合作在美國崔特島曝露試驗場進行填加高爐石飛灰，矽灰及強塑劑於混凝土後之耐久

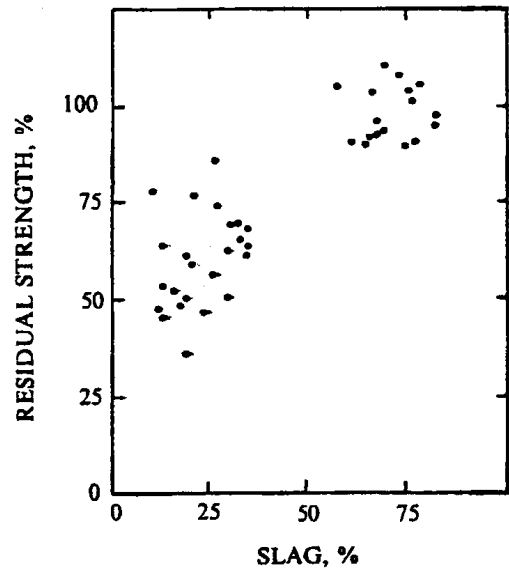


圖 20 高爐石水泥砂漿浸於海水中其高爐石含量與殘留應力之關係⁽⁴²⁾

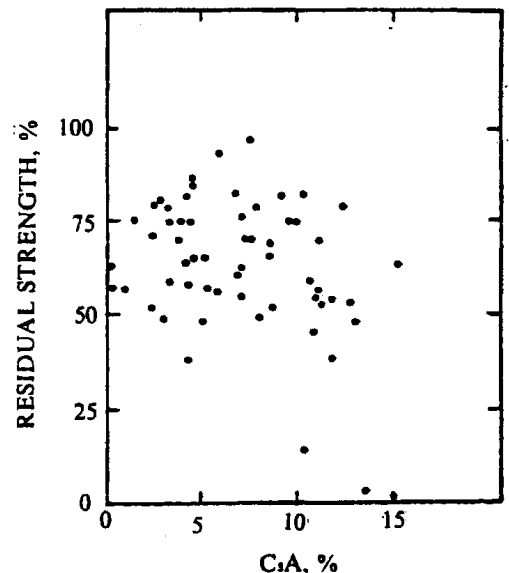


圖 21 卜特蘭水泥砂漿浸於海水中其 C_3A 含量與殘留應力之關係

性，選址之原因是該地區平均潮差為 5.5 公尺，最高可達 9.15 公尺，每年平均凍融次數為 135 次，有時可達 242 次，在如此嚴酷之乾濕及凍融反覆作用下，混凝土材料容易因破壞而失去其強度，目測評估混凝土劣化等級標準如圖 22 所示，根據報導曝露結果概述如下⁽⁴³⁾：

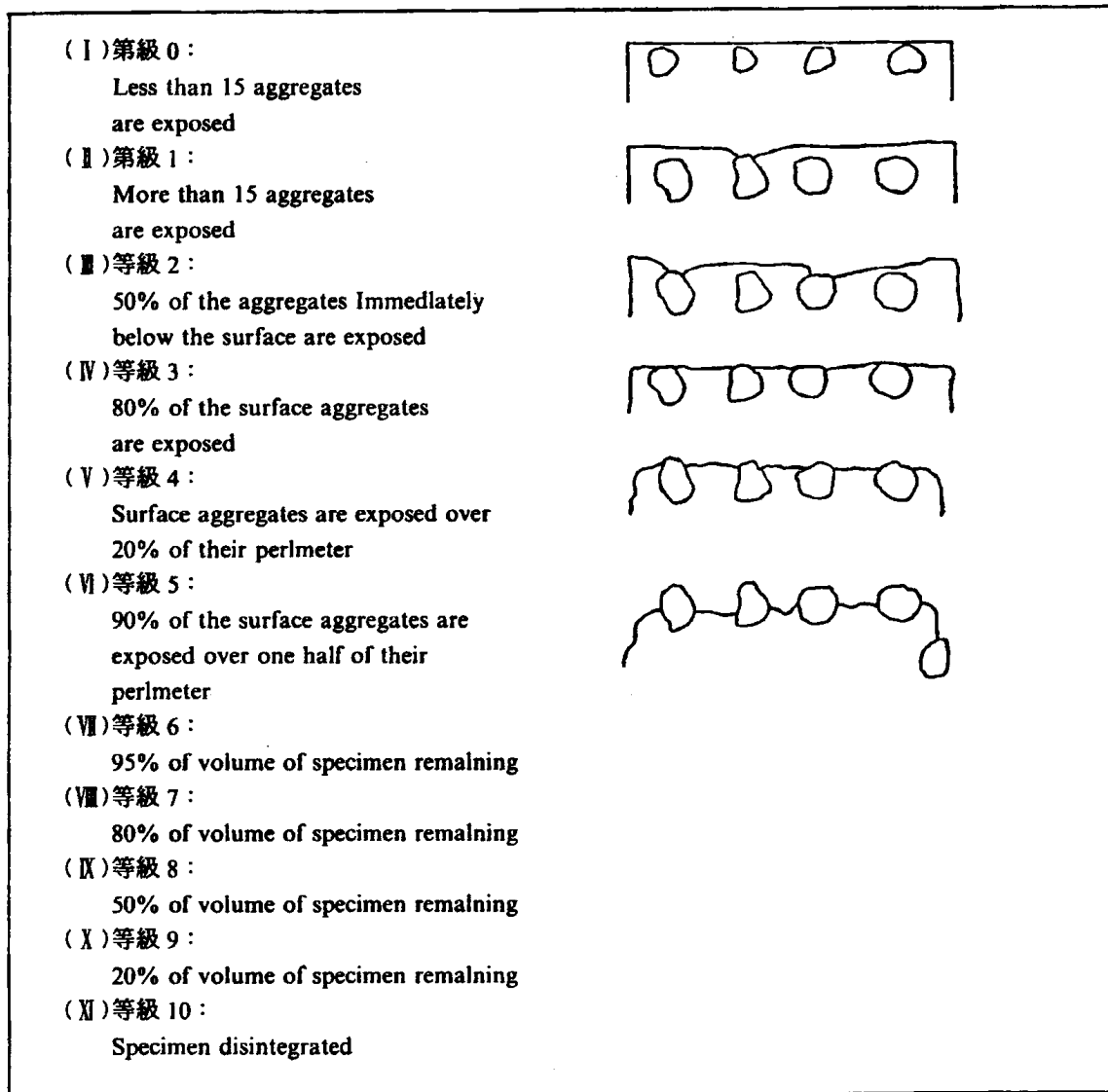


圖 22 目測評估混凝土劣化等級標準^(4,3)

- (1) 輪氣混凝土，水灰比為 0.6 含爐石量 65% 經過 7 年之曝露，目測劣化等級為 4。
- (2) 輪氣混凝土水灰比為 0.4 含爐石量 65% 經過 7 年之曝露目測劣化等級為 1，上述兩種配比係使用 Pelletized blast-furnace slag 製作之試體。
- (3) 輪氣混凝土，水灰比 0.4~0.6 含水淬爐石量 80% 經三年曝露，目視劣化等級小於 1，不管水灰比大小均如此，由於曝露時間短，因此無法比較 Pelletized blast-furnace slag 與

Granulated slag 兩種爐石型態之優劣點。

五、結 論

根據本研究之測試數據初步歸納高爐石水泥混凝土耐海水之特性如下：

- (1) 高爐石水泥混凝土具水密性高以水灰比 0.5 及填加 60% 為佳。
- (2) 填加 60% 高爐石水泥及水灰比 0.5 情況下晚期強度最高。

- (3) 填加高爐石水泥有緩凝之功效，但填加量過高則終凝時間拉的太長，因此仍以填加60%為宜。
- (4) 由加速試驗發現填加40%及60%之高爐石水泥，其腐蝕電位較低，氯化物含量亦較低。
- (5) 長期曝露試驗僅有一年數據，尚無法作合理之評估。
- (6) 根據日本運輸省港研所十年之曝露結果發現高爐水泥具有鋼筋之腐蝕面積率少，氯離子含量少，鋼筋有較難發生腐蝕之傾向。
- (7) 高爐石水泥能固結可能被硫酸鹽侵蝕之鈣鹽，而且高爐石水泥漿之透水性及離子滲透性低，孔隙率小。其耐硫酸鹽特性依可降低 C_3A 含量及其所含 Al_2O_3 而定，因此具有優越之抗硫酸鹽性能是肯定的。
- (8) Regourd 等人研究曝露在海水中數十年之水泥砂漿方塊發現高爐水泥含量大於60%者在海水中之性能良好。
- (9) Mehta 強調海水中混凝土惡化並非由於膨脹所致，而是受沖蝕及組成分被沖走之故，鈣鈣石膨脹受抑制主要是在海洋中氫氧根離子已被氯離子取代所致。
- (10) 在海洋中高爐石含量高之水泥其性能愈佳，殘留應力與高爐石含量之相關性較之與 C_3A 之相關性為佳。
- (11) CANMET 在美國崔特島之長期曝露七年後結果發現使用高爐石型態為 Pelletized blast-furnace slag 製作水灰比0.4 爐石含量65%之試體幾乎沒有表面劣化現象出現，而使用 granulated slag 經過3年之曝露發現不論水灰比多少，爐石含量80%均未出現惡化現象。

參考文獻

- (1) J. Daube and R. Bakker, "Portland Blast-Furnace Slag Cement: A Review." Blended Cement. ASTM STP 897, G. Frohnsdorff. Ed., American Society for Testing & Materials, Philadelphia, 1986. pp. 5-14.
- (2) G. Frigione, "Manufacture and Characteristics of

- Portland Blast Furnace Slag Cements." in Blended Cement. ASTM STP 897. G. Frohnsdorff. Ed., ASTM, Philadelphia. 1986. pp. 15-38.
- (3) P. Mehta, Kumar "Pozzolanic and Cementitious Byproducts as Mineral Admixtures for Concrete A Critical Review", ACI publication, SP. 79-1, pp. 1-46, 1983.
- (4) R. D. Hooten, J. J. Enery and C. A. Low, "Sulfate Resistance of Slag Cements "Proceedings, International Conference on Slags & Blended Cements, Mons. Belgium, September 1981.
- (5) P. K. Mehta, "Sulfate Resistance of Blended Portland Cements Contain Pozzolans and Granulated Blast Furnace Slag", *ibid.*, pp. 35-50.
- (6) Robert, Guyost. Roger, Ranc. & Andre, Vari, zator, "Comparison of the Resistance to Sulfate-Solutions & to Sea Water of Different Portland Cements with or without Secondary Constituents", ACI publication, SP 79-24, pp. 453-470, 1979.
- (7) P. H. Frearson, "Sulfate Resistance of Combinations of Portland Cement & Ground Granulated Blast Furnace Slag", ACI SP 91-74, pp. 1495-1524. 1986.
- (8) F. W. Locher, "zur Frage des Sulfat des Sulfat widerstandes Von Huttzementen" ("The Problem of the Sulfate Resistance of Slag Cement"), Zement-Kalk-Gips. 9, 1966, pp.396-401.
- (9) A. Cattanes and G. Frigione, "Performance of Blast Furnace Slag Cement", Cement, Concrete and Aggregate, CCAGDP Vol. 5, No. 1, pp. 42-46. 1983.
- (10) A. Koch and H. Steinegger, Zement-Kalk-Gips. Vol. 13 No. 7, July 1960, pp. 317-324.
- (11) P. K. Mehta and O. E. Gjorv, Journal of Testing and Evaluation, Vol. 2. No. 6, Nov. 1974, pp. 510-514.
- (12) P. K. Mehta, Journal of the American Concrete Institute, Proceedings, Vol. 72. No. 10, Oct. 1975, pp. 573-575.
- (13) F. W. Loncher, Zement-Kalk-Gips. Vol. 66. No. 9, Sept. 1977. pp. 420-429.
- (14) R. F. Feldman, "Significance of Porosity Measurements on Blended Cement Performance", ACI SP 79-22. 1983, pp. 415-433.
- (15) G. S. Wong and T. S. Poole, "The Effect of Pozzolans and Slags on the Sulfate Resistance of Hydraulic Cement. Mortars", ACI SP-100, pp. 2121-

213. 1987.
- (16) V. M. Malhotra, "Strength and durability characteristics of concrete incorporating a pelletized blast furnace slag"; Proceedings, First International Conference in the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral By-Products in Concrete; Montebello, Quebec, Canada; Editor, V. M. Malhotra; Vol. 2:892-921 and 923-931; 1983.
- (17) 李釗、楊玉輝 "添加水淬爐石對混凝土抵抗硫酸塩侵蝕能力之影響", 國立中央大學土木工程研究所研究報告, 民國77年9月。
- (18) 林維明等 "高爐水泥對港灣混凝土結構物耐久性 & 抑制鋼筋腐蝕效應研究計劃報告", 港灣技術研究所專利第67號, 民國80年3月
- (19) 林維明等 "高爐水泥對港灣混凝土結構物而耐久性及抑制鋼筋腐蝕效應研究計劃第一年報告", 港灣技術研究所, 民國81年1月
- (20) 大即信明 "コンクリートの劣化に關する最近の研究, 昭和62年港灣技術研究所講演集, pp. 155-212 Dec. 1987."
- (21) 運輸省港灣技術研究所, 社團法人ヤソト協會 "コンクリートの耐海水性に關する研究一材令10年試驗結果報告" 昭和56年3月。
- (22) 林維明 "港灣鋼筋混凝土結構物耐久性研究", 港灣技術研究所, 80研(九)研究報告, 民國80年6月
- (23) P. K. Mehta, Concrete: Structure, Properties and Materials; Prentice-Hall; Editor, W. J. Hall; 105-169; 1986.
- (24) DIN 1164, Part 1 "Portland, Eisenportland, Hochofen und Trabzement (Portland, Blast Furnace and Pozzolanic Cements)"; November 1978.
- (25) Bulletin Officiel du Ministere de l'Equipeement et de l'Amenagement du Territoire, Circulaire No. 79-91, Paris, France, 17 June 1977.
- (26) NEN 3550 "Netherlands Standard for Cement"; 1979.
- (27) R. F. M. Bakker, "La durabilite des betons de ciment de Haute Fourneau"; Silicates Industriels; 90-95; 1982-3.
- (28) J. J. Emery, "Sulfate resistance of Standard's slag cement"; Progress Report, Trow Ltd. Consulting Engineers, April 1983.
- (29) B. Chojnoki, "Sulfate resistance of blended (slag) cement"; Report EM-52, Ministry of Transportation and Communications, Ontario, Canada; 1981.
- (30) F. J. Hogan and J. W. Meusel, "Evaluation for durability and strength development of ground granulated blast furnace slag"; ASTM, Cement, Concrete and Aggregates 3(1): 40-52; 1981.
- (31) J. P. H. Frearson, "Sulfate resistance of combination of portland cement and ground granulated blast furnace slag"; Proceedings, Second International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Poazzolans in Concrete. Vol 2:1495-1524; Editor, V. M. Malhotra, Madrid, Spain; 1986.
- (32) U. Ludwig, "Durability of cement mortars and concrete"; In: Durability of Building Materials and Components; Editors, P. J. Sereda and G. G. Litvan; ASTM Special Technical Publication 691:269-281; 1980.
- (33) R. F. M. Bakker, "Permeability of belended cement concretes"; Proceedings, First International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral By-Products in Concrete; Montebello, Quebec, Canada; Editor, V. M. Malhotra; Vol. 1:589-605; 1983.
- (34) B. Mather, "Investigation of portland blast furnace slag cement"; Technical Report 6-455, Supplementary data; U. S. Army Engineer Water Ways Experimental Station, Vicksburg, Miss.; 1965.
- (35) D. Wolochow, "Determination of the sulfate resistance of portland cement"; ASTM Proceedings 52:250-266; 1952.
- (36) F. M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete"; E. Arnold Ltd., London; 1970.
- (37) P. K. Mehta, "Durability of concrete in marine environment: A review"; ACI SP-65, Performance of Concrete in Marine Environment; Ediro, V. M. Malhotra; Detroit; pp. 1-15; 1980.
- (38) D. M. Roy and G. M. Idorn, "Hydration, structure and properties of blast furnace slag cements, mortar and concretes"; ACI Journal 74-43:444-457; 1982.
- (39) P. K. Mehta, "Sulfate resistance of blended portland cements containing pozzolans and granulated blast furnace slag"; Proceedings, Fifth International Symposium on Concrete Technology, Monterey, Mexico; 35-50; 1981.
- (40) A. M. Neville, "Properties of Concrete"; John Wi-

水 淬 高 爐 石 水 泥 混 凝 土 之 短 期 曝 露 試 驗 評 估

ley & Son; 1963.

(41) M. Regourd, H. Hornain and B. Montureux, "Resistance a l'eau de mer des ciments au laitier"; *Silicates Industriels*; 1977-1:19-27; 1977.

(42) R. Guyot, R. Ranc and A. Varizat, "Comparison of the resistance to sulfate solutions and to sea water of different portland cements with or without secondary constituents"; *Proceedings, First International Conference on the Use of Fly Ash, Silica*

Fume, Slag and Other Mineral By-Products in Concrete; Montebello, Quebec, Canada; Vol. 1, ACI Special Publication SP-79:453-470; Editor, V. M. Malhotra; 1983.

(43) V. M. Malhotra and G. G. Carette and T. V. Bremner, "Durability of concrete containing supplementary cementing materials in marine environment. Status Report as of 1985"; *Division Report MRP/MSL 86-14 (IR)*, CANMENT, Energy, Mi-