

卜作嵐材料對混凝土微觀特性與耐久性影響之研究

紀茂傑*、黃然*、楊仲家**

Effect of Fly Ash and Slag on the Microstructure Characteristics and Durability of Concrete

Jack Chi*, Ran Huang*, and Chung-Chia Yang**

摘 要

飛灰與爐石分別為火力發電廠燃煤及在煉鐵過程中伴隨產生之工業副產品，為了有效利用原本為廢棄物的飛灰及爐石與提昇混凝土品質，本研究利用不同的混凝土配比包含變化飛灰取代水泥量及變化爐石與飛灰之混合比例，並配合各齡期進行抗壓強度試驗、吸水率試驗、快速氯離子滲透試驗、氯離子浸泡試驗及電阻率試驗等，來探討添加卜作嵐材料對混凝土的微觀特性與耐久性影響。研究結果顯示卜作嵐材料取代水泥之混凝土耐久性優於一般混凝土；而在相同卜作嵐材料取代水泥量下，飛灰與爐石以不同混合比例取代水泥之混凝土優於飛灰取代水泥之混凝土。

關鍵詞：卜作嵐材料、快速氯離子滲透試驗、氯離子浸泡試驗、耐久性。

ABSTRACT

The object of this study is to investigate the effect of fly ash and slag on the microstructure characteristics and durability of concrete. Seven groups of concrete specimens with fly ash/slag were cast and tested. In this study, compressive strength test, absorption rate test, rapid chloride penetration test (RCPT), chloride ponding test, and resistivity test were performed. Test results show that the application of pozzolanic materials can reduce the permeability and improve the mechanical properties of concrete. The amount of charge passed and diffusion coefficient of concrete decreases and resistivity increases with an increasing fly ash replacement of cement, and concretes with a combination of fly ash and slag are more beneficial than those only with fly ash for a given water/binder ratio.

Keywords: pozzolan, rapid chloride penetration test, chloride ponding test, durability

* 國立台灣海洋大學河海工程系
Department of Harbor and River Engineering, National Taiwan Ocean University

** 國立台灣海洋大學材料工程研究所
Institute of Materials Engineering, National Taiwan Ocean University

一、前言

混凝土本身是一種孔隙性材料，所含孔隙大小及形狀都不盡相同。混凝土中孔隙形成原因，除搗實或添加輸氣劑造成較大孔徑之孔隙外，其餘大部份為孔徑較小的毛細孔隙及膠體孔隙 [1]。當混凝土構造物長期暴露在大氣環境中，有害物質常以液體或氣體的型態利用許多互相連通孔隙藉著滲透、擴散、吸附的方式進入混凝土中，降低結構物的服務年限，所以孔隙結構的特性是影響混凝土耐久性的重要因子，而水泥漿體、漿體的比例與用量直接影響孔隙結構與化學組成及界面過渡區 (Transition zone) 的大小與性質。微觀孔隙之結構 (包含孔隙大小、分佈及連通性) 與化學組成直接影響混凝土巨觀行為，其行為包含力學性質與耐久性。

飛灰與爐石分別為火力發電廠燃煤及在煉鐵過程中伴隨產生之工業副產品，為了有效利用原本為廢棄物的飛灰及爐石與提昇混凝土品質，許多混凝土技術研究者於探討添加飛灰與爐石對混凝土性質之影響方面投注很大的心力，各種研究結果也呈現相當程度的差異性。Shi et al. 指出添加卜作嵐材料將使孔隙變小並阻斷孔隙連續性，且孔隙溶液的離子性質也隨之改變，如爐石取代水泥降低孔隙溶液中 OH^- 與 K^+ 濃度，但無法大幅度改變 pH 值；飛灰取代水泥時會減低孔隙溶液中 OH^- 與 Ca^{2+} 濃度等 [2]。Thomas 研究結果顯示添加飛灰或爐石之混凝土在兩年齡期時，其滲透能力大約會降低 10 倍；到達一百年時更會降低到 100 倍 [3]。可見添加卜作嵐材料可以減少混凝土孔隙增加混凝土緻密性，因而提高結構物抵抗有害離子侵蝕的能力。然而，Bier 卻指出卜作嵐材料會消耗水泥漿體中的鹼含量使得水泥漿體的孔隙水溶液 pH 值降低 [4]，進而破壞鋼筋表面的鈍態保護膜 [5]，使得鋼筋腐蝕速度加快，造成結構物更嚴重的破壞。因此，本研究目的即針對混凝土中添加卜作嵐材料對微觀結構特性與其耐久性之影響做深入探討。

以往評定混凝土的品質常常以強度為依據，但

是强度高並不一定表示耐久性佳；混凝土的耐久性係指混凝土於使用年限內能維持其物理特性與力學性質不致發生嚴重劣化，以保障結構物安全。因此，結構物設計的目的是使結構物能長期發揮其應有之功能。混凝土結構物的耐久性主要受到材料的選擇、配比設計、製造、施工養護以及構造物本身所處的環境等因素影響。混凝土材料的品質及耐久性與其本身的滲透性有很大的關連；而混凝土的滲透性又取決於其本身的孔隙結構；孔隙結構特徵主要表現於總孔隙體積、孔隙連續性以及孔隙大小和分布型態 [6]；故長期以來，控制混凝土的孔隙體積被認為是改善混凝土耐久性的最佳途徑，所以如何利用各種量測的方法去決定混凝土的微觀特性，將是評定結構物服務年限之重要指標。歷年來混凝土耐久性大多利用各種不同的試驗方法加以評估，如快速氯離子滲透試驗、氯離子溶液浸泡試驗、混凝土電阻試驗、中性化深度、腐蝕速率、超音波等，並配合適當的預測模式來評估結構物的服務年限。本研究係利用不同的混凝土配比（包含變化飛灰取代水泥量及變化爐石與飛灰之混合比例）並配合各齡期進行抗壓強度、吸水率試驗、氯離子溶液浸泡試驗、快速氯離子滲透試驗及電阻率試驗等，探討添加卜作嵐材料對混凝土的微觀特性與耐久性影響。

二、試驗計畫

2-1 試驗材料與配比設計

本研究計劃採用亞洲水泥公司所生產之洋房牌卜特蘭第一型水泥；卜作嵐材料採用深澳火力發電廠生產之飛灰 (符合 ASTM C618 規定之 F 級) 與寶虹水泥股份有限公司所提供爐灰。粗骨材 (最大粒徑通過 3/8 英吋，比重 2.63) 與細骨材 (細度模數 2.69，比重 2.71) 均產自蘭陽溪，級配分布曲線皆符合 ASTM C-33 規定。本研究使用之配比係依據 ACI 211.1 規範設計水灰比 0.5 為基礎配比 (F0)；

固定水膠比、粗骨材用量、細骨材用量及漿體用量，飛灰以重量取代法分別為 10% (F10)、20% (F20) 及 30% (F30) 取代量取代水泥比例；另爐灰混合比例變化也是以水灰比 0.5 為基礎配比，卜作嵐材料取代水泥 30% 的重量，爐石與飛灰混合的比例變化為爐石/飛灰= 0.5 (FS1)、1.0 (FS2)、2.0 (FS3)，而產生之體積變化以砂修正，混凝土配比設計如表一所示。

2-2 試驗方法

本研究混凝土壓力強度依據 ASTM C39 規定；吸水率試驗是參考 ASTM C642-90 硬固混凝土吸水率試驗法進行實驗。快速氯離子滲透試驗 (Rapid Chloride Penetration Test；RCPT) 參照 ASTM C1202-97 之規定 [7]；本試驗取直徑 10cm 厚度 5cm 之混凝土圓柱試片，先將試片進行抽真空處理後再將其浸置於水中 16~20 小時，取出試片，置於電滲槽中，在陽極的槽中置入 0.3N 的氫氧化鈉 (NaOH) 溶液，陰極的槽中置入 3% 的氯化鈉 (NaCl) 溶液，並完成電路。通以外加 60V 的直流電壓，便可以得到第一個電流值 I_0 並記錄。ASTM 是建議每 30 分鐘紀錄其通過混凝土電流的大小，並利用梯形法則求出 6 小時內所通過的總通電量，將此紀錄之電流值代入方程式 $Q=I*t$ (庫倫=安培*秒) 計算其電量，可作為評估氯離子滲透性的指標。氯離子溶液浸泡試驗係參考 AASHTO T 259-80 規範之規定 [8]。本試驗先進行澆灌立方公分之混凝土試體，並置於水中養護 14 天後移至大氣環境中再養護 28 天；養護完畢後將表面水泥乳膜用鋼刷刮除，使用四方形壓克力薄片圍水，圍水設施處理完畢後加入 3% 氯化鈉溶液且維持靜水面高度為 13mm，並使用保鮮膜封住，避免水分蒸發；試體於乾燥環境靜置 90 天後用鋼刷將其表面氯結晶物刷乾淨，然後鑽取每 5mm 深度的粉末，深度由 0 至 25mm 共五層如圖一所示。鑽取出之粉末參考 AASHTO T260-97 規範進行氯離子電位自動滴定，並求得各深度的氯離

子重量百分濃度，再經由各深度的氯離子重量百分濃度值，利用 Fick 第二定律求得各試體擴散係數，Fick 第二定律方程式如下所示：

$$c_x = c_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \right) \right]$$

其中 D_a 為擴散係數 (m^2/s)， C_x 為 x 深度的氯離子重量百分濃度， C_s 為表面 ($x = 0$) 重量百分濃度， x 為距離 (m)。進行混凝土電阻試驗時，需先將於水中養護 14 天之圓柱試體取出，用蒸餾水洗淨並用不織布將試體表面擦乾，放置於乾燥環境直到 132 天，並於齡期 14、28、56、91、132 天時，利用四極式探針接觸混凝土表面來量測電阻係數。

三、結果與討論

3-1 抗壓強度試驗

抗壓強度一直是評估混凝土品質的重要指標。本研究拌製七種不同配比混凝土試體並於室溫下養護，分別在 28 天及 132 天時各取三個試體進行混凝土抗壓強度試驗，結果如圖二所示。變化飛灰取代量對抗壓強度之影響顯示在齡期 28 天時，飛灰取代量愈多抗壓強度愈低；而在齡期 132 天時抗壓強度隨飛灰取代量增加反而提高，但是仍然略低於與控制組抗壓強度。在飛灰與爐石以不同混合比例取代水泥時，抗壓強度隨著爐石的使用量增加而些微增加。在齡期 28 天時，飛灰與爐石以不同混合比例取代水泥之混凝土試體抗壓強度仍不及控制組，但在 132 天時則略高於控制組，其中以爐石 20% 與飛灰 10% 混合比例之試體抗壓強度表現較顯著。由於早期齡期時，水泥產生較大量之水化反應可提供抗壓強度，但是隨著齡期增加，卜作嵐反應持續緩慢進行，消化氫氧化鈣形成 C-S-H 膠體而填充混凝土內大毛細孔隙 [9]，因此混凝土抗壓強度增加。

3-2吸水率試驗

本實驗係依據 ASTM C642 規範進行吸水率試驗，藉以了解添加卜作嵐材料對混凝土內部孔隙特性之影響。試驗結果如圖三所示。飛灰取代部分水泥量之混凝土，其吸水率低於控制組，且飛灰與爐石以不同混合比例取代水泥之混凝土吸水率低於純飛灰取代部分水泥量之混凝土。由於飛灰材料具有較高量的矽酸鹽將與氫氧化鈣反應成為 C-S-H 膠體，使大孔隙變成小孔隙，因此吸水率下降；而爐石兼具膠結與卜作嵐反應，提供混凝土低密度 C-S-H 膠體漿體及 C-A-H 鹽類填塞孔隙，降低孔隙率與孔隙連通性。

3-3快速氯離子滲透試驗 (RCPT)

本試驗方法係依據 ASTM C1202-97 之規定，利用電場加速之離子移動來評估混凝土抵抗氯離子滲透的能力。氯離子快速滲透試驗主要是求得通電後六小時所累積之電荷通過量，由於其方法簡單且能快速的比較混凝土中氯離子之滲透能力，因此被美國材料試驗學會 (ASTM) 採納，當作評估混凝土抵抗氯離子滲透能力的試驗方法。本研究試驗結果如圖四所示。顯示在相同水膠比下飛灰取代水泥量愈高時，相對的電荷通過量也隨之減少且飛灰與爐石以不同混合比例取代水泥時，其電荷通過量亦較純飛灰取代水泥時為低，大約減少 30 ~ 40%，其中爐石 10% 與飛灰 20% 混合比例之試體電荷通過量較純飛灰取代水泥 30% 之試體表現最顯著，因為爐石粒徑比水泥小，添加爐石可以增加顆粒堆積緻密性。由於混凝土中的離子是利用孔隙結構進行傳輸，而混凝土中的電流傳導也必須依賴孔隙結構的特性與孔隙溶液的成份來傳送，因此當混凝土中添加卜作嵐材料(如飛灰或爐石)時，會阻斷混凝土中的連續通路使孔隙細緻化與孔隙溶液的成份改變，而有助於降低電荷通過量。由於孔隙的連續通路被阻斷與細緻化便直接降低了混凝土的滲透性，進而提升其耐久性。

3-4氯離子溶液浸泡試驗

氯離子的滲入為影響鋼筋混凝土耐久性的重要因素之一，有關氯離子在混凝土中的穿透及反應一直為混凝土研究者所關心的問題。本研究參考 AASHTO T 259-80 規範之氯離子溶液浸泡試驗，探討氯離子在混凝土中的行為，藉以了解混凝土微觀結構與氯離子入侵混凝土之關係；經由各種深度的氯離子重量百分濃度值，代入 Fick 第二定律可求得各試體之擴散係數。不同混凝土試體在各深度之氯離子重量百分濃度與擴散係數如圖五~六所示。由試驗結果顯示氯離子擴散係數隨飛灰取代量增加而降低，接近混凝土表面之氯離子重量百分濃度隨飛灰取代量的增加而上昇，然而飛灰取代部分水泥之混凝土，其氯離子重量百分濃度隨著深度降低的幅度大於一般混凝土；而飛灰與爐石以不同混合比例取代水泥之混凝土與飛灰取代部分水泥之混凝土具有相同的趨勢，且當爐石 15% 與飛灰 15% 混合比例時，其氯離子重量百分濃度隨著深度降低之幅度更加顯著。本研究依照 AASHTO T259-80 規範將試體濕養護 14 天且於大氣環境養護 28 天後開始施做氯離子溶液浸泡試驗，初期浸泡時卜作嵐反應尚未完全，內部孔隙較多，水分易入侵，同時氯離子也以較快的速度進入混凝土，因此當卜作嵐材料取代部分水泥之混凝土，在接近混凝土表面之氯離子重量百分濃度較高。但是浸泡溶液的水分正好可提供混凝土後期卜作嵐反應需要之水分，而且部分進入混凝土內部之氯離子會與飛灰的鋁化物反應形成法拉第鹽 (Friedel's salt) [10]，在上述兩種反應交互作用下，使得混凝土內部連通孔隙減少，因此添加卜作嵐材料之混凝土其氯離子重量百分濃度隨著深度降低的幅度增加。

3-5混凝土電阻率試驗

混凝土為多相的複合材料，內部存在著許多的連通孔隙，而飽和連通孔隙內存在許多離子，通電

時離子就可以在這些孔隙中自由傳輸。雖然影響電阻值的因素眾多，但仍可以利用電阻試驗來探討混凝土孔隙結構及孔隙內溶液離子特性。本研究以電阻試驗探討添加卜作嵐材料對混凝土特性之影響，試驗結果如圖七所示。飛灰取代量增加時，相對的電阻率也隨之增加，飛灰取代量變化對晚齡期電阻率的影響較為明顯，而飛灰與爐石以不同混合比例取代水泥之混凝土其電阻值較純飛灰取代部分水泥之混凝土略高，並隨爐石對飛灰之混合比例提高而下降。由於卜作嵐反應生成低密度的 C-S-H 膠體填塞連通孔隙結構，並改變混凝土孔隙溶液中的離子特性，且爐石兼具膠結與卜作嵐反應，提供混凝土低密度 C-S-H 膠體漿體及 C-A-H 鹽類填塞孔隙，降低孔隙率與孔隙連通性，因此使電阻率上昇。

3-6 氯離子快速滲透試驗與導電度及初始電流之關係

氯離子快速滲透試驗係通電後氯離子受陽極的吸引而穿越混凝土並且量得累積六小時電流來推算庫倫值。電阻率試驗為飽和的混凝土中以電源，使混凝土流通電流，其後再測得內部兩探針間電位差，電位差除以所流通的電流值，求電阻值並以 $\rho = 2 \pi a R$ 得到電阻率。兩種試驗在實驗原理上不盡相同，但兩試驗值同樣都受到孔隙結構與孔隙溶液性質影響。Luiz 等人 [11] 提出混凝土庫倫值與導電性及初始電流確實有一良好關係，且水灰比變化或混合其他材料配比並不能影響三者之相關性。圖八顯示所有配比之初始電流與庫倫值成正比且其相關性良好。

3-7 氯離子快速滲透試驗與氯離子溶液浸泡試驗關係

氯離子快速滲透試驗為施加一電場驅使離子移動，量得電流值並推算電荷通過量來評估混凝土抵抗氯離子滲透的能力；氯離子溶液浸泡試驗則是藉由離子擴散作用，使氯離子緩慢侵入混凝土，雖然

比較接近實際氯離子在混凝土中的行為，但試驗非常耗時。兩種試驗原理並不同，然而由前述試驗結果顯示所有配比之電荷通過量與擴散係數間約呈現正比的關係如圖九所示。

3-8 混凝土耐久性的評估

本研究混凝土耐久性的評估方式係依據各項試驗結果，比較相同試驗項目不同配比試體間之相對百分比後進行加總予以評分，總評比最高者耐久性最佳。因氯離子快速滲透試驗、氯離子溶液浸泡試驗與吸水率試驗等試驗，其試驗值愈大表示混凝土耐久性愈差，因此在進行百分比加總時，此三項試驗值之百分數以負號表示之。此外，評比標準分別以 F30 之各項試驗結果為基準，將其他不同配比試體之試驗值計算其相對於 F30 之百分數後進行比較，評估結果如表二所示。由表二之總評欄中顯示在相同水膠比條件下，以卜作嵐材料取代水泥之混凝土耐久性優於一般混凝土，飛灰取代量較高者其耐久性較好；而飛灰與爐石以不同混合比例取代水泥之混凝土在各項試驗中各有表現，耐久性總評估亦相差不大，不易判讀何種混合比例具較佳之耐久性；但是在相同卜作嵐取代水泥量下，飛灰與爐石以不同混合比例取代水泥之混凝土耐久性可明顯看出優於純以飛灰取代水泥之混凝土。此外，在各項試驗方法中，不同配比試體抗壓強度最高與最低相差 21%、氯離子快速滲透試驗最高與最低相差 161%、氯離子溶液浸泡試驗最高與最低相差 65%、電阻率試驗最高與最低相差 77%、吸水率試驗最高與最低相差 19%。因此，氯離子快速滲透試驗、氯離子溶液浸泡試驗與電阻率試驗等可較明顯比較出不同配比試體間之差異性，為較佳之混凝土耐久性評估方式。

四、結論

近年來，台灣營建工程在飛灰與爐石的使用量

上有大幅成長的趨勢，因此為確保混凝土品質，使用者應對各組成材料進行各嚴謹的品管，並推導更合理的配比方法及制定相關施工規範以提昇施工技術水準。研究結果顯示卜作嵐材料取代水泥之混凝土耐久性優於一般混凝土。飛灰取代水泥量增加時，可降低電荷通過量及擴散係數並提高電阻率；但抗壓強度及吸水率則影響較不明顯，其中以飛灰取代水泥量30%時有較佳之耐久性；而在相同卜作嵐材料取代水泥量下，飛灰與爐石以不同混合比例取代水泥之混凝土優於飛灰取代水泥之混凝土。

參考文獻

1. A. M. Brandt, "Cement-based Composites: Material, Mechanical Properties and Performance", First edition, 1995.
2. C. Shi, J. A. Stegemann, and R. J. Caldwell, "Effect of Supplementary Cementing Materials on the Specific Conductivity of Pore Solution and Its Implications on the Rapid Chloride Permeability Test (AASHTO T277 and ASTM C1202) Results", *ACI Materials Journal*, V. 95, No. 4, July-August, 1998.
3. M. D.A. Thomas, P. B. Bamforth, "Modelling Chloride Diffusion in Concrete Effect of Fly Ash and Slag", *Cement and Concrete Research* V. 8, pp.487-495, 1999.
4. T. H. Bier, "Influence of Type of Cement and Curing on Carbonation Progress and Pore Structure of Hydrated Cement", *Materials Research Society Symposium*, 85, pp123-134, 1987.
5. S. A. Bradford, "CORROSION CONTROL", Van Nostrand Reinhold, 1998.
6. I. Jawed, J. Skalny and J. F. Yang, "Hydration of Portland Cement", P. Barnes Maryland, 1987.
7. ASTM C1202-97, Test Method for Electrical Indication of Concrete Ability to Resist Chloride Ion Penetration, ASTM, PA, 1997.
8. AASHTO T259-80, "Resistance of Concrete to Chloride Ion Penetration", American Association of State Highway and Transportation Officials, Washington, 1990.
9. 黃然、鄭安，"國內外飛灰爐石混凝土施工及應用"，飛灰爐石於混凝土工程之合理運用論文集，台灣營建研究院，pp81-89，2000年6月。
10. K. O. Ampadu, K. Torii, and M. Kawamura, "Beneficial Effect of Fly Ash on Chloride Diffusivity of Hardened Cement Paste", *Cement and Concrete Research*, V. 29, pp.585-590, 1999.
11. K. Byfore, "Influence of Silica Fume and Flyash on Chloride Diffusion and PH Values in Cement Paste", *Cement and Concrete Research*, Vol.17, No. 1, pp. 115-130, 1987.

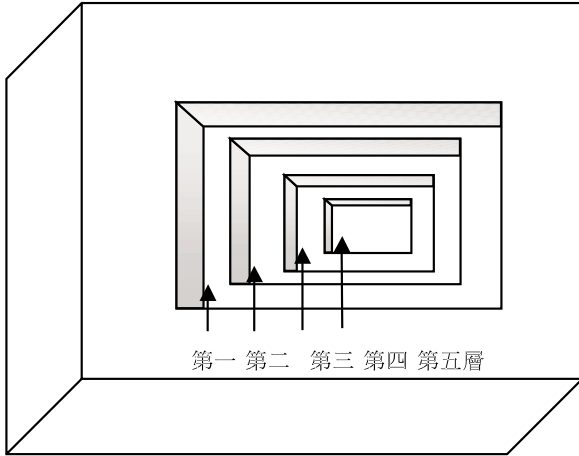


圖1. 氯離子溶液浸泡試體鑽心取樣圖
Fig.1 Schematic diagram of profile cored samples

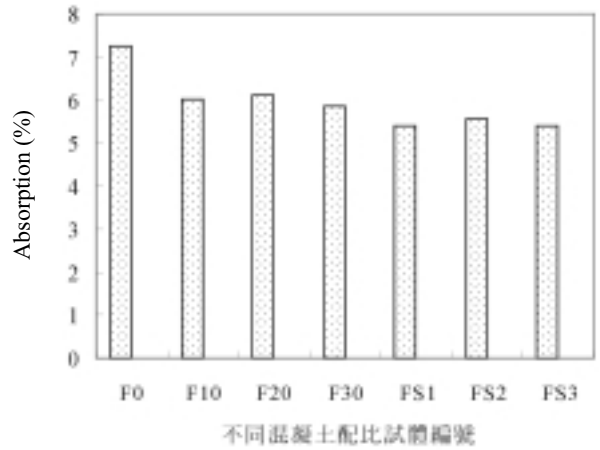


圖3. 不同混凝土 132 天齡期吸水率比較圖
Fig.3 Absorption rate for various concrete at the age of 132 days

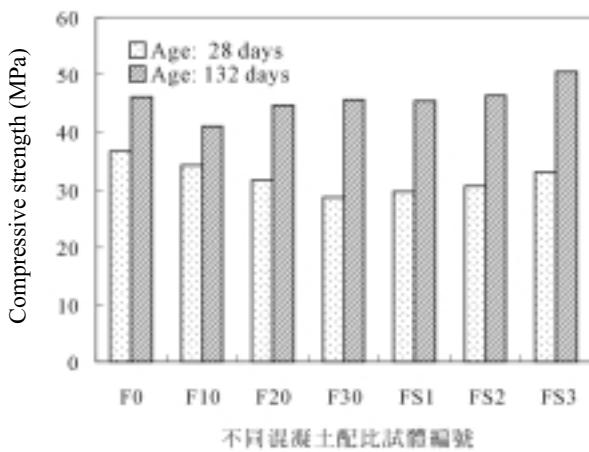


圖2. 抗壓強度比較圖
Fig.2 Compressive strength for various specimens

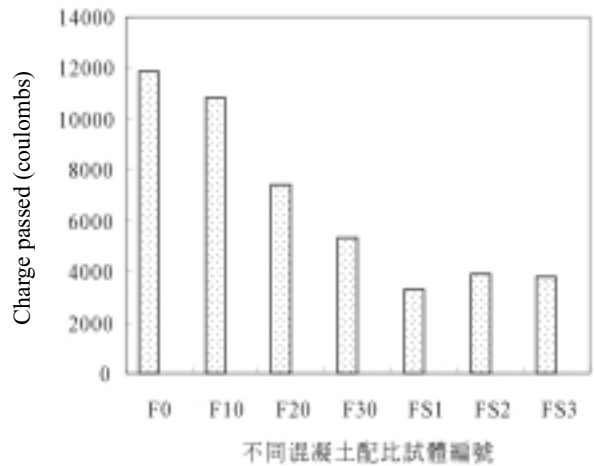


圖4. 不同混凝土電荷通過量比較圖
Fig.4 Total amount of charge passed for various concrete

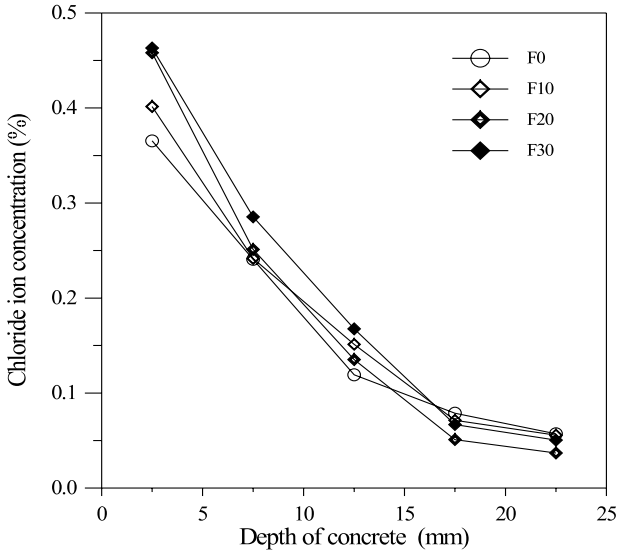


圖5. 飛灰取代量變化時各深度的氯離子重量百分濃度關係圖

Fig.5 Weight percent concentration of chloride ions vs depth of concrete with various fly ash replacement of cement

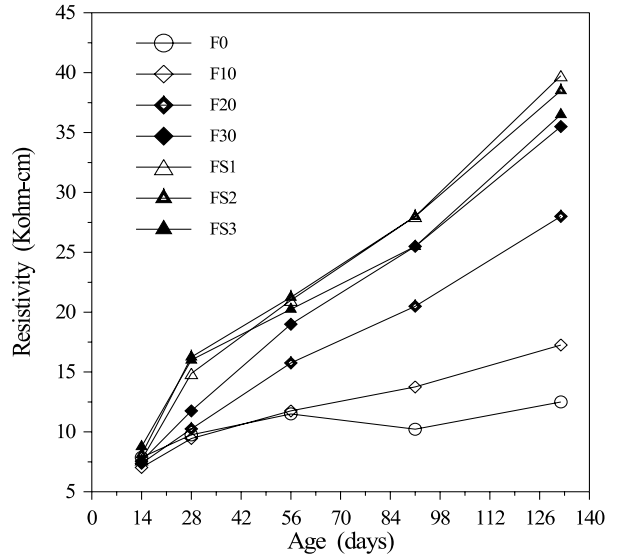


圖7. 不同混凝土電阻率與齡期關係圖

Fig.7 Resistivity vs age for various concrete

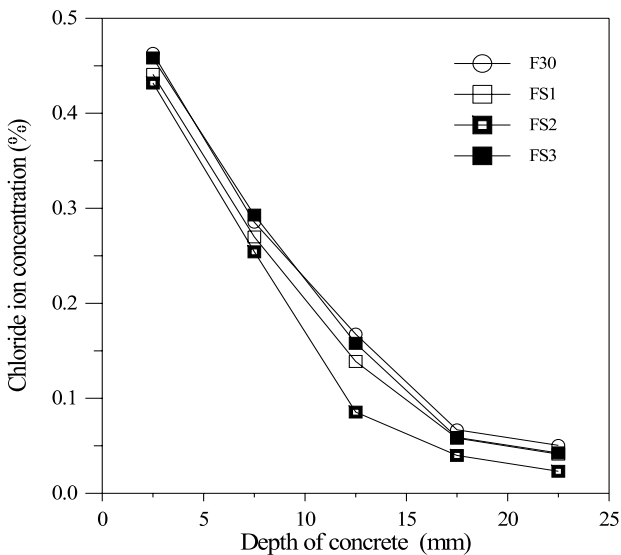


圖6. 爐灰混合比例變化時各深度的氯離子重量百分濃度關係圖

Fig.6 Weight percent concentration of chloride ions vs depth of concrete with various combination of fly ash and slag replacement of cement

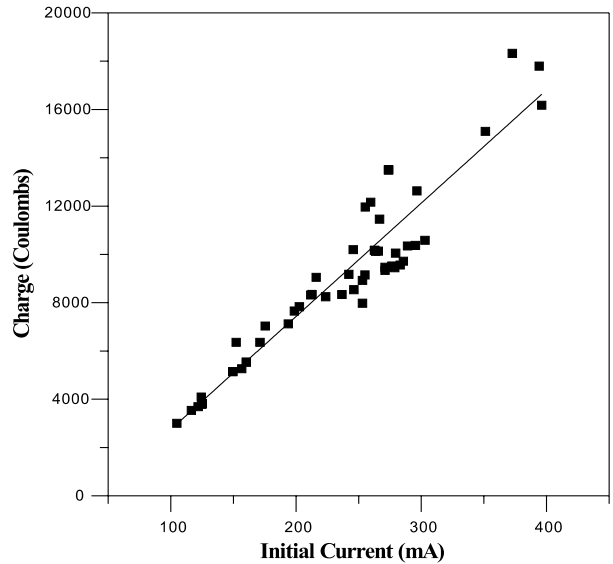


圖8. 初始電流與平均電荷通過量關係圖

Fig.8 Initial current vs charge passed (coulombs)

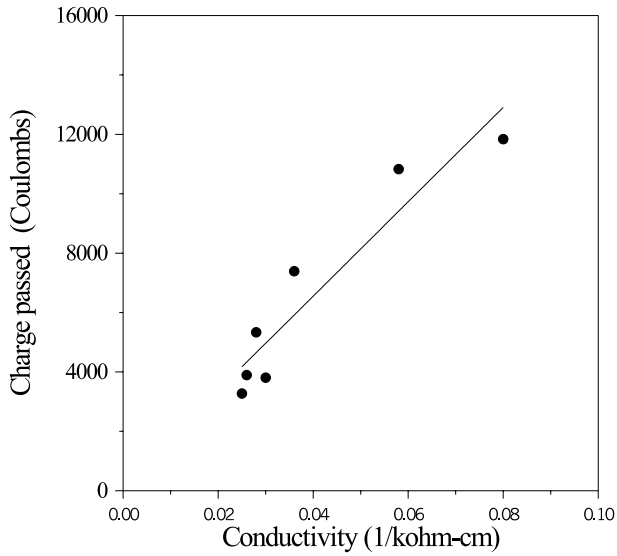


圖9. 電荷通過量與氯離子擴散係數關係圖
Fig.9 Total amount of charge passed vs chloride ion diffusion coefficient

表1. 混凝土配比設計 (m³)

Table 1. Concrete mix

編號	爐石/飛灰比例	水泥 (kg/m ³)	水 (kg/m ³)	爐石 (kg/m ³)	飛灰 (kg/m ³)	細骨材 (kg/m ³)	粗骨材 (kg/m ³)
F0	---	458	229	--	---	860	732
F10	---	412	229	--	46	842	732
F20	---	366	229	--	92	823	732
F30	---	321	229	--	137	804	732
FS1	0.5	321	229	46	92	820	732
FS2	1.0	321	229	68	69	827	732
FS3	2.0	321	229	92	46	835	732

表2. 以各種試驗法評估不同配比混凝土耐久性

Table 2. Durability evaluation of concrete with various test results

試驗項目 \ 試體編號	F0 (%)	F10 (%)	F20 (%)	F30 (%)	FS1 (%)	FS2 (%)	FS3 (%)	試驗方法評估
抗壓強度	101	90	98	100	100	102	111	4
氯離子快速滲透試驗	-222	-203	-139	-100	-61	-73	-71	1
氯離子溶液浸泡試驗	-151	-118	-106	-100	-104	-86	-105	3
電阻率	35	49	79	100	112	108	103	2
吸水率	-111	-103	-104	-100	-92	-95	-92	5
總評	-347	-255	-172	-100	-45	-44	-54	