

鋼筋混凝土結構物腐蝕惡化現象研討

林維明 * 論述

摘要

本文概述影響鋼筋混凝土惡化過程之現象，所有這些現象均有兩個共同點，就是膨脹反應和有水份存在。精確的化學反應和物理作用結果係受混凝土的組成和環境因素等變化所影響。惡化現象必須考慮硫酸鹽反應，海水惡化，鹽類結晶，凍融和鹼性骨材反應等。同時本文並檢討鋼筋腐蝕之實驗室試驗及現場觀測之分析結果。

一、前言

鋼筋混凝土結構物造成惡化之原因有二，即(1)有害之環境因子的侵入，與混凝土或鋼筋起電化學反應造成體積膨脹，以及(2)有濕氣或水份存在之狀況下，產生氧化還原反應。混凝土暴露於海洋環境下，容易受到許多惡劣環境因子的侵襲，因此，為使結構物能使用耐久，必須特別注意設計與施工之技術。

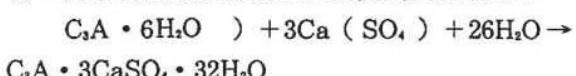
海水為一複雜的混合物，其平均組成物質大約是氯化鈉2.72%、氧化鎂0.38%、硫酸鎂0.17%、硫酸鈣0.13%、硫酸鉀0.09%、溴化鎂($MgBr_2$)0.01%及碳酸鈣0.01%總共溶解鹽物約為3.5%，事實上真正的鹽濃度隨污染情況及流況等之變化而各海域會有所差異。溶氧量隨水深增加而遞減，潮汐與波浪會對結構物產生動力造成沖蝕(Erosion)及磨損(Abrasion)等現象。如圖1所示為蘇澳港外防波堤曾受到波浪沖蝕及磨損作用之破損情形。

因此可想像架設一可以看見的腐蝕與耐久性之劇場佈景，此將經常會發現到有悲劇的情景或滑稽的場面，通常這是非常難得一見的；如同倫敦或荷蘭著名的風車一樣，永未休止的在進行著。

二、硫酸鹽害

硫酸鹽反應為硫酸鹽與水泥漿之間的反應，主要是與水化鋁酸鹽之作用，此經常可在磚造之水泥砂漿和水泥基塗泥(Cement Based Renders)的結構物上發現，此乃由於作用後產生膨脹反應，造成變形、龜裂及剝落之損害。

許多土壤及海水含有相當量的硫酸鹽。在混凝土基礎中，尤其是基樁之設計上，硫酸鹽害為重要考慮因素之一。硫酸鹽害易於實驗室加以證明，經常引用的是將鋁酸三鈣變為鈣汎石即：



式中 $C = CaO$, $A = Al_2O_3$



圖1 防波堤面受波浪沖蝕及磨損作用所造成之嚴重災害。

* 省交通處港灣技術研究所港工材料組組長

鈣矾石 (Ettringite) 結構中的 ($\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) $^{3+}$ (SO_4) $^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是與硫酸鹽作用產生的反應生成物，體積的確會增加很大，但混凝土與硫酸鹽反應並未顯示有大量的鈣矾石結晶來迫使混凝土產生分離現象。更正確的說，通常看見有纖細針型輻射叢狀生成於混凝土孔隙中，但仍有很多空間可供結晶再度發展，現在已知有許多針狀之結晶例如 Thaumasite [$\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$] 及其他含鈣之硫酸鹽化合物。

在硫酸鹽反應中，可觀察到有一些不良結晶，甚至像膠體的中間反應生成物的形成。這些生成物的特性具有吸水能力，因而會造成體積膨脹，此有利於硫酸鹽反應所產生的鈣矾石結晶生成物的發展。

混凝土結構物受到力學作用，例如船隻碰撞碼頭，若在意外事件過後一段時間仔細地檢查，則將會發現裂縫內有針狀的硫酸鹽化合物生成（圖 2）。

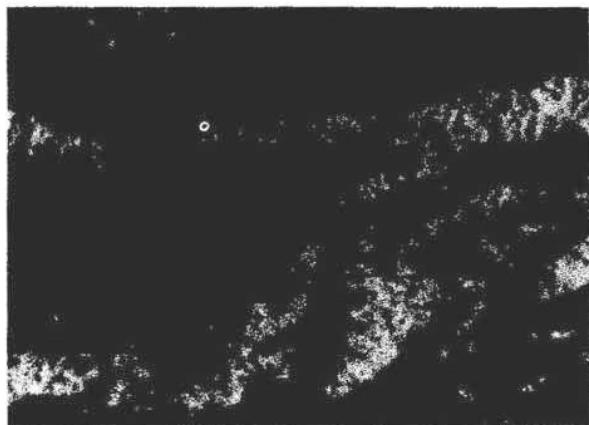


圖 2 在受硫酸鹽害混凝土細薄斷面內有類似鈣矾石之針狀結晶材料。

混凝土基樁之耐久性一直受到工程界很大的關心，例如高坍度混凝土之水灰比較抗硫酸鹽之建議值為高。在軟地層，如黏土、樁承載是靠表面摩擦，而靠端支承者較低。故若在樁的周界承受硫酸鹽反應對表面摩擦會造成什麼樣的影響？此有兩種可能情形會發生：

①反應將導致圓柱表面有變弱、風化、降低基樁

的有效直徑，而結構物有顯著的沉陷。

②體積的增大導致混凝土樁對其週界之黏土有插進作用，使負荷承載能力加大。

Harrison 在英國倫敦 Northwick 公園對混凝土抗硫酸鹽所進行的調查結果可供設計者參考⁽²⁻⁴⁾。但是至今僅在證實不良之混凝土才可發現有顯著的硫酸鹽害。在海洋條件下通常未見有硫酸鹽反應之膨脹型態，一般該處有水泥漿之冲蝕，以致產生骨材曝露之效應，然後造成混凝土斷面積減少，故流況繼續攻擊再加上磨損結果為主要因素，溶液中之氧化物亦會影響化學反應，降低膨脹效應及刺激固體的氫氧化鈣分解。

半浸於海中之鋼筋混凝土碼頭、基樁和其他海洋結構物之滲漏冲蝕 (Hour Glass Erosion) 主要由於間歇的乾濕和凍融作用所致。類似的傷害發生於鹽水能藉毛細管作用向上升，因此在蒸發區（水面或地下水 0.3–0.5 公尺）會產生鹽結晶，造成混凝土剝落，此現象與結霜之作用極相似。的確此種類似混凝土冲刷剝落可作為檢查易受結霜骨材之鹽結晶試驗的根據⁽⁵⁾。此種特殊之試驗僅可指出在結凍條件下之性能，但它的最大優點是不需冷凍裝備。

鹽份蒸發造成之損害亦發生於混凝土版上，該處會產生凹凸不平之蝕坑，如圖 3 和圖 4 所示，此種同心之脊谷圖案（圖 4），令人聯想到 Leisegang 環狀。這種現象特別可在一些風化的岩石上看到，且 Leisegang 現象為水泥漿和某些類似玻璃的骨材產生鹼性-矽酸反應所致。

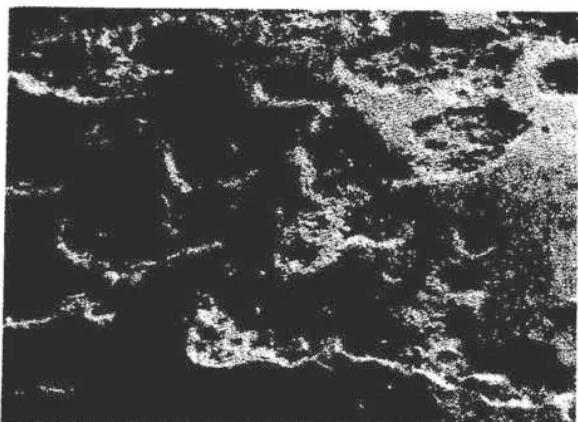


圖 3 混凝土碼頭表面剝落和受蒸發海水結晶沖蝕之現象。

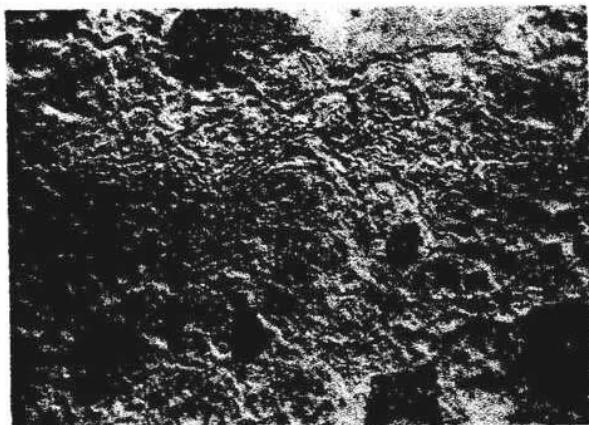


圖 4 混凝土版受到海水潑濺，所造成的表面沖蝕現象。該處由於持續的鹽結晶與蒸發循環而產生 Liesegang 環狀似洋蔥外皮的剝落。⁽⁵⁾

三、氯化物之影響性

希望在營建工程中不再有因為填加微量的氯化鈣為速凝劑產生氯化物反應而造成膨脹損害，即在鋼筋混凝土施工時不允許填加氯化物摻料。但即使如此，亦可能有氯化物溶解於拌合水中而摻入拌合中。黏性的氯化鈣凝集則即使使用較大的混凝土拌合機也難以使之分散，而澆鑄後會殘存於混凝土中，氯化鈣具吸濕性，會在混凝土成熟期間產生膨脹，造成混凝土表面有凸出之現象，此為早期的現象。故混凝土沒有目視可見任何微裂，但就有可能潛伏性的產生變形現象。

四、凍融現象

混凝土受到鹽害再加上凍融的作用會造成混凝土有鱗片剝落及成塊的剝落。凍融本身為一種物理作用，因此在冰進行融化期間，於水泥漿孔隙中本來就會和吸水和鹽份，而使得混凝土結構體中毛細孔受冰融解作用產生膨脹應力，這種現象在台灣海域發生之機會不大，因此本文不加詳細檢討。

五、鹼性骨材反應

鹼性骨材反應是由於含有矽酸鹽的骨材與水泥中所含氫氧根離子作用，產生之鹼矽酸鹽膠體，而此膠體會吸收水分子，產生 10–15Mpa 之

水壓力，其超過一般混凝土的抗拉強度因而降低混凝土的品質及與鋼筋的握裹強度，而使混凝土產生惡化。

在寒帶地區，橋樑面板須撒鹽除雪，或是在濱海經常受到海水潑濺或海風所挾帶之鹽份沉積於結構物上等情形下，再加上鹼性骨材反應將會使混凝土損傷程度及速率加劇。主要原因是鈉離子之濃度增加之故。而氯化鈣亦與氯化鈉有類似的影響性，似乎是氯離子能加速鹼性骨材反應。可能是因為由於氯離子之出現而使水泥漿之孔隙流體滲透壓改變所致。

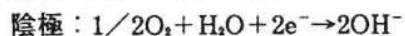
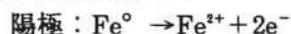
六、鋼筋之腐蝕

氯化物侵入混凝土結構體至鋼筋處，干擾到水泥漿對鋼筋的正常化學保護，因此在高 pH 值之鐵鈍態穩定情況被破壞，造成銹蝕，而腐蝕的陽極區 pH 值的降低，亦更加速腐蝕之持續進行。

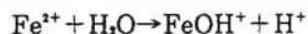
鐵銹生成形成之式依混凝土化學及物理結構和溶液之真正特性而定。有不少學者曾根據現場調查及試驗室之研究，分析鐵銹生成反應及其生成物之變化現象。

在暴露於海洋大氣、飛沫、潮漁區，由於氧氣供應量充分而產生大量的鐵銹。另外氯化鈉鹽會分解，氯離子易集中於鋼材周界，而鈉離子游離與水泥漿反應。形成如 Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $2\text{H}_2\text{O}$ 之 Trona 結晶，造成膨脹損害。氯離子受酸環境之影響，氯離子或鐵離子會在鋼材上而生成氫氧化鐵、氯化鐵之生成物，如 Fe(OH)_2 , FeCl_2 及 $3\text{Fe(OH)}_2 \cdot \text{FeCl}_2$ 等，而後者為形成 Akaganeite 之中間產物⁽⁷⁻⁸⁾。

正常的卜特蘭水泥混凝土當 pH 值大於 10，則會受穩定的氫氧化鐵鈍態保護層所保護⁽⁹⁾。化學反應式如下：

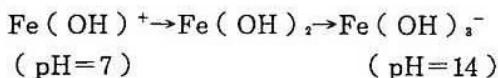


氫氧根離子會與鐵離子結合成氫氧化鐵。在腐蝕地點，由於水解使 pH 值降低⁽¹⁰⁻¹¹⁾即：



事實上，在腐蝕陽極區的正確 pH 值，依與

鐵離子結合的氫氧根離子的數量多寡有關如下式所示 (12-13)



鋼材由於外界之攪亂而形成局部地區之電位差，成為巨觀的腐蝕電池的一部份，繼續產生鐵離子及形成腐蝕生成物。在鋼筋混凝土常見者可能是黑色，其緊密附著於鋼筋上，有時亦會生成體積大的黃紅棕色鐵銹。在某些環境下，鋼材可能腐蝕很深或完全被吃掉，但在混凝土體內，則很有腐蝕生成物之跡象（圖5），在海水中有時可看見白銹⁽¹⁰⁻¹⁴⁾或可能發現有綠銹之出現。

似乎氯化物特別會增加點蝕的發生，其真正的腐蝕反應亦牽涉到混凝土之組成，如水泥含量、水灰比等之函數。

七、鐵錆之形態

鐵銹之生成反應相當複雜，表 1⁽¹⁸⁾ 為經整理鋼材發生腐蝕可能之生成物特性，而鐵銹生成路徑圖如圖 6⁽¹⁹⁾ 和圖 7⁽²⁰⁾ 所示。在不同環境下



圖 5 由於海水侵入已碳化的混凝土，所造成嚴重鋼筋的腐蝕

生成之錆層的成份有所不同如表2^(21,22)及表3⁽²³⁾所示，而圖9⁽²³⁾為在人工海水鋼材發生腐蝕之反應生成物之形成模式。

英國建築研究站 (Building Research Station) 數年前曾進行研究鐵錆形態與礦物學、水泥和骨材配比及水灰比之關係。其係使用水泥砂

表 1 鐵腐蝕可能生成之氧化物、氫氧化物和非晶質複合物之一些特性⁽³⁾

化合物 (礦物名)	$\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}}$	顏色	結晶形態	磁性	電氣傳導性	密度	加熱後產生構造轉移現象
Fe(OH)_3	0	白	CdI ₆ 六方晶系	常磁性	絕緣體	3.40	約100°C分解成 Fe_2O_3 和 H_2 (Schikorr反應)
FeO (Wustite)	0	黑	NaCl 立方晶系	常磁性	半導體	5.4 ~5.73	570°C分解成 Fe 和 Fe_2O_3
Fe_3O_4 (magnetite)	0.67	黑	Spinel 立方晶系	強磁性	導體	5.2	
$\alpha-\text{FeO} \cdot \text{OH}$ (goethite)	1.0	黃	$\alpha-\text{FeOOH}$ 斜方晶系	常磁性	絕緣體	4.3	約200°C脫水成 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\beta-\text{FeO} \cdot \text{OH}$ (akaganeite)	1.0	淡褐色 ~白	$\alpha-\text{MnO}_2$ 正方晶系	(常磁性)	(絕緣體)		約300°C脫水成 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (或 $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$)
$\gamma-\text{FeO} \cdot \text{OH}$ (lepidocrocite)	1.0	橙色	$\gamma-\text{MnO}_2$ 斜方晶系	(常磁性)	(絕緣體)		約200°C脫水成 $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\delta-\text{FeO} \cdot \text{OH}$	1.0	褐色	不規則的 CdI ₆ 六方晶系	強磁性		(4.32)	約200°C發生 $\alpha-\text{FeO} \cdot \text{OH}$ 變態 約300°C脫水成 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (hematite)	1.0	赤~黑	Al_2O_3 三方晶系	常磁性	絕緣體	5.2	
$\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite)	1.0	褐色	Spinel 立方晶系	強磁性	半導體 ~絕緣體	4.88	約400°C的 $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$
綠銹 I 綠銹 II (green rusts)	(0.33) (0.5)	綠 綠	六方晶系 六方晶系		green rust I 的生成, Cl^- 是必要的 green rust II 的生成, SO_4^{2-} 是必要的		
無定形錫 (非晶質的物質)	(1.0)	(褐色)	無定形 (amorphous)		存於大氣腐蝕的錫層中, 經 X-ray 線射為擴散 繞射圖, 推測為非晶質水氧化錫。		

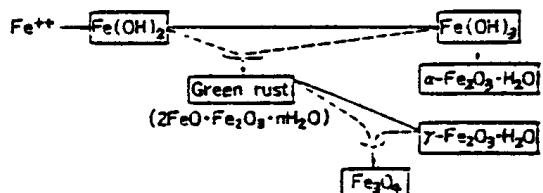


圖6 Deiss 和 Schikorr 之實驗結果顯示之鐵生銹之生成路徑圖⁽¹⁹⁾

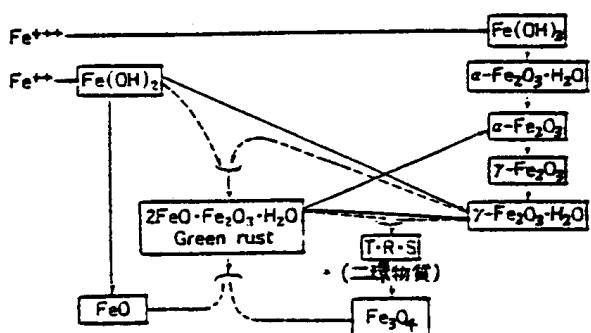


圖7 鐵銹生成路徑圖⁽²⁰⁾

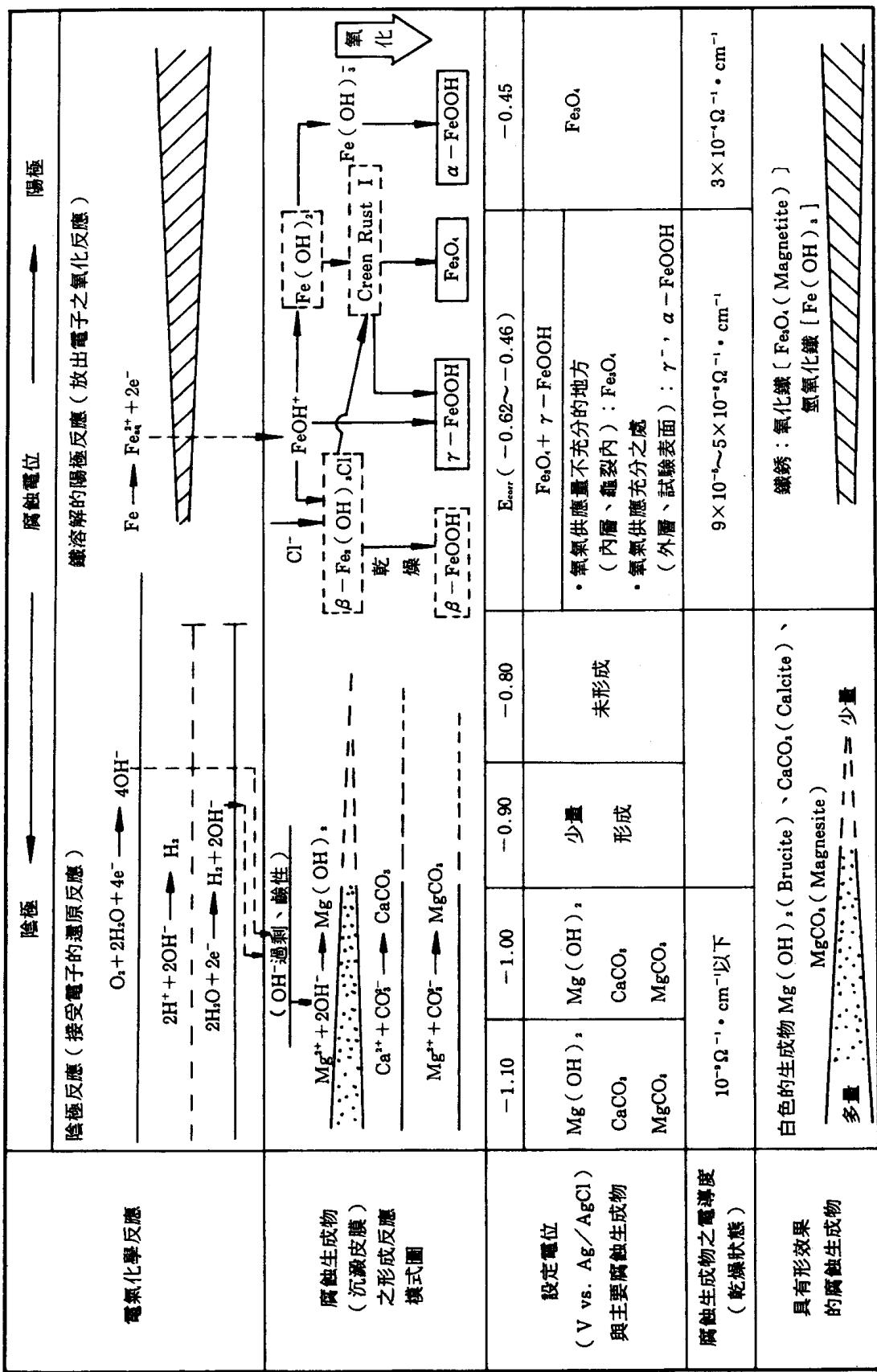
漿的小試體，其中埋設有鋼棒（圖9），含氧或無氧之氯化物環境下，發生電化學腐蝕現象。表4說明試驗變數，所有試體浸於飽和氫氧化鈣及塗加氯化鈉使氯離子濃度為750mg／公升，腐蝕電流維持在6毫安培，因此在空氣中陽極與陰極間之電位差為1.2—2.9伏特，而在缺氧之氮氣環境下之試體陰陽電位差維持在2.4—4.2伏特。電氣腐蝕進行48小時後，劈裂成兩半，立即取出腐蝕生成物的試樣，此鐵銹迅速的被放於礦物油底下，然後置於X光繞射試體保存器而使用聚乙烯貼著膠帶密封。X光繞射形態為使用銅K— α X光和一種鋁箔濾光器，經4小時之暴露分析時間。在每一試體所取第二次鐵銹試體是使用差溫法檢查，鐵銹形態（Rust Morphologies）是使用立體雙目攝影的和岩石分類光學顯微鏡分析研究的。表5說明X光繞射分析結果，而圖10為比較各種試體用目視發現鐵銹形態與X光繞射分析檢查結果之相關性。

表2 不同環境下，生成銹層之成分^(21, 22)

環 境	支 配 因 子 (鋼材表面水膜 pH)	銹 成 份 之 相 對 量
工 業 地 區	$\text{SO}_4^{2-} \sim \text{SO}_3^{2-}$ (酸性~中性)	$\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH} > \gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH} > \text{Fe}_3\text{O}_4$ 硫酸鐵鹽，非晶質銹促進 $\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH} \rightarrow \alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ 之變態
海 岸 地 區	Cl^- (海水性 pH~8.1)	$\text{Fe}_3\text{O}_4 > \alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH} > \gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ $\beta\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ ，非晶質銹
鄉 野 地 區	濕氣 (中性)	$\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH} > \alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH} > \text{Fe}_3\text{O}_4$ 非晶質銹

表3 海洋環境下鋼材之生銹特性⁽²³⁾

海洋環境	鐵銹之主要成分	銹 層
大氣區	Fe_3O_4 (內層)	飛來的海鹽類顆粒及高溫度會妨害保護性銹之形。
瀕濱區	$\gamma\text{-FeOOH}$ (外層)	銹易受力學性的破壞。
潮汐帶	$\alpha\text{-FeOOH}$ (外層)	
水中部	$\beta\text{-FeO}\cdot\text{OH}$	保護性鐵層（主要成分為 Fe_3O_4 固著於內層）之形成、即氯離子擴散受抑制及 2 層鐵銹層 ($\text{FeOOH}/\text{Fe}_3\text{O}_4$) 氧化還原反應之抑制。



工海水 (pH值8.2、25°C) 中之鋼材發生腐蝕，這種溶解量單位下腐蝕反應生成物之形成模式圖

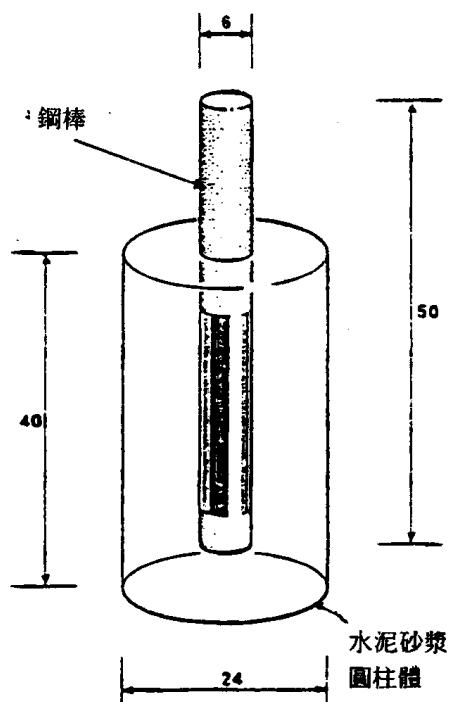


圖9 電化學腐蝕試驗試體透視圖。
(圖中在鋼棒上點畫區表示塗蠟或羊毛脂)⁽¹⁴⁾

表4 鋼棒埋於水泥漿及水泥砂漿之試驗變數⁽¹⁴⁾

A.純水泥砂漿：水灰比0.25~0.50

B.水泥砂漿配合比為1:2~1:6

C.試驗條件：正常空氣大氣下，

缺氧氮氣大氣下，

二氧化碳下，

由這些試驗結果顯示最緊密的鐵锈形態與使用之水泥含量高及水灰比低有關。而體積大及球狀之鐵锈會在貧級配比及潮濕的配比下發現。在含氧量多或缺氧的空氣或氮氣環境下都有此現象，而含氧量較豐富的環境下，發生點蝕現象較為普遍。

$\text{Akaganeite} (\beta-\text{FeOOH})$ 鐵锈已知特別與氯化物之出現有關，而此锈礦物可在水泥含量最少，水灰比最高之配比的一般空氣中，及在水泥與骨材比1:3及高水灰比的氮氣環境下被觀察到。使用X光繞射分析技術不能分辨磁鐵礦(Fe_3O_4)與Maghemite($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$)，此由於繞射線太接近之故，最新的技術可使用Mossbauer

表5 水泥砂漿中鋼筋電化學腐蝕試驗鐵
锈生成物，根據X光繞射鑑定結果⁽¹⁴⁾

試驗 條件	水泥：砂 拌合比	水 灰 比			
		0.7	0.8	0.9	1.0
正常 大氣 下	1:2	MGH	—	M	MGHL
	1:3	M	MH	MHHH	GH
	1:4	M	MALW	MH	MLY
	1:5	M	MALY	M	MGH
	1:6	MGH	MA	M	MGHA
	1:2	M	M	MY	—
氮 氣 大 氣	1:3	G	M	—	A
	1:4	M	—	MY	—
	1:5	MH	F	—	—
	1:6	MFY	M	—	—
	1:2	—	—	—	—

鐵锈生成物符號表示：

M=Magnetite (Fe_3O_4) or Marhemite (gamma Fe_2O_3)

G=Goethite (alpha $\text{FeO} \cdot \text{OH}$)

A=Akaganeite (beta $\text{FeO} \cdot \text{OH}$)

L=Lepidocrocite (gamma $\text{FeO} \cdot \text{OH}$)

Y=Limonite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

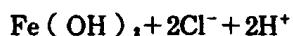
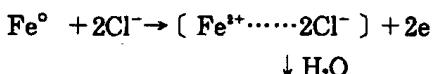
W=Wustite (FeO)

F=Ferrous HYdroxida (Fe(OH)_2)

H=Hematite (alpha Fe_2O_3)

光譜以區分之⁽¹⁵⁺¹⁶⁾。而根據目視結果顯示在正常溫度下，大多數試體在最接近鋼材之腐蝕生成物的外觀像磁鐵礦，而 Maghemite 似乎不是主要的鐵锈成分。

在這些試驗中，明顯之觀測結果為在所有電化學電池溶液中顯示的一種毛狀紅棕色沉澱物，是氫氧化鐵，此現象甚至在缺氧氮氣環境下亦是如此。Virmani⁽¹¹⁾曾示範使用6伏特之電動勢電解分離水，而在陽極生成氯氣（同樣的在氮氣環境下亦需相同之伏特值）。此反應發生於無氯化物存在之情況。而在有氯化物存在之情況下，雖然缺氧，然而在陽極，由於形成二價鐵與氯化合物之中間物，因此仍繼續發生腐蝕現象，反應式如下：



反應結果將再產生氯化物，而使腐蝕程序持

鋼筋混凝土結構物腐蝕惡化現象研討

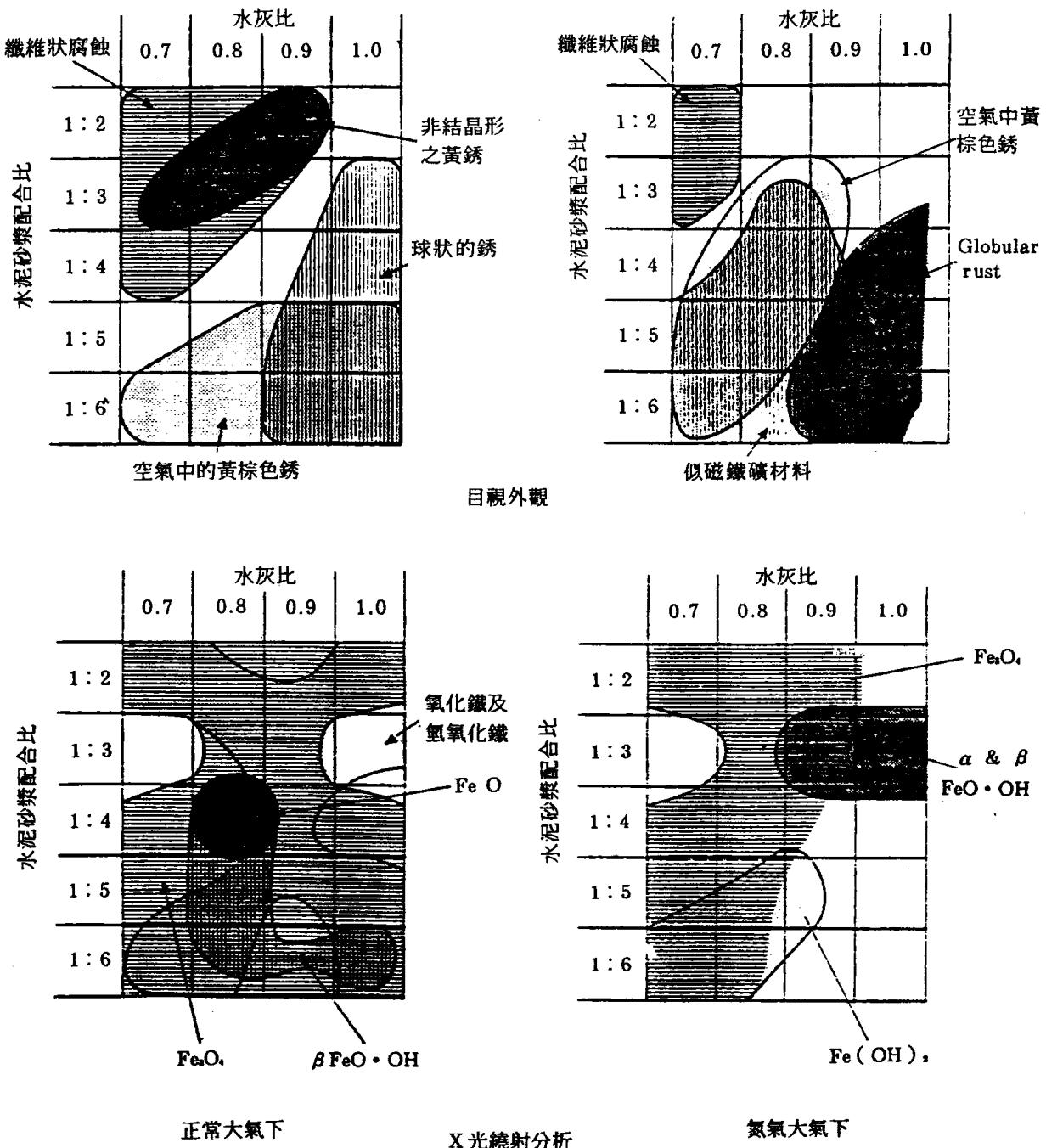


圖10 在正常大氣及氮氣大氣情況下，試體進行電化學試驗之觀測結果⁽¹⁴⁾

續進行。首先形成的是氫氧化亞鐵和含氫的氧化物，亞鐵與三價鐵混合物及氫氧化鐵等都是具有膠狀的特性，雖然在X光繞射形態上有所區別。水泥砂漿試體之電化學腐蝕試驗產生大量的膠狀鐵锈，包括壯麗的球狀又像泡沫形狀者，但此

僅在水份過多之情況下才會形成的。

以前許多學者認為由於鋼筋腐蝕所引起的龜裂可能包含氫氧化亞鐵或含氫的氧化物膨脹所致。上述水泥砂漿小試體試驗並未顯示有龜裂現象，但可充分地確定有大量膠狀腐蝕生成物之產生。

在另一方面 Akaganeite ($\beta - \text{Fe} \cdot \text{OH}$) 很明顯的與氯離子出現有關，因為龐大的氯離子與鐵並列，易形成四角形腐蝕生成物。Akaganeite 似乎特別發生於中間的孔 (intermediate porosities) 該處相當緩慢移動的氯離子能有效地匹敵於快速移動但較少氧原子之陽極鐵區。在較低孔處 (lower porosities)，氯化物似乎被擠出，而磁鐵礦 (Fe_3O_4) 主要的腐蝕生成物。水泥砂漿試驗並未出現有任何綠銹，雖然有一實例可認出有氯氧化鐵的“白銹”。白銹與綠銹似乎與含氧量低及出現氯離子有關。此現象可在長期浸於海中之鋼筋混凝土結構物中亦可看見，例如英國 Sea Action 委員會曾進行之長期耐久性試驗之試驗樁就發現過⁽¹⁴⁾。這些試體有些被破壞後，顯露有一種白色膠狀的腐蝕生成物。而在經過大約 1 小時，就經由綠色變紅棕色。此材料收集在一細塑膠毛細管中，再使用 Guinier 照相機獲取 X 光繞射形態，經分析腐蝕生成物含有 Akaganeite (?)。

綠銹 (和綠色混合物) 似乎是形成磁鐵礦之先兆。磁鐵礦本身常有一綠色光澤。綠銹 I (Green Rust I) 為在含氧量低、適度鹼性環境及出現氯離子情況下形成的。它被描述為具有藍綠色彩。使其可能被形容為窄尖鋼管 (Narrow Tapering Steel Tube) 之腐蝕生成物，其具有鉻二三氧化物之顏色 (Chromium Sesquioxide Colour)⁽¹⁷⁾。

綠銹 I 含二價及三價鐵離子的比值如下，
 $\text{Fe}^{3+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 0.2 - 0.5$
 雖然氯化物似乎是其形成之要件，但其組成為 $\text{Fe}_3^{2+} \cdot \text{Fe}_6^{3+} \cdot \text{O}_8 \cdot \text{H}_{12}$ (或 $3\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 可分覆地沖洗而清除所有的氯化物。

磁鐵礦特別與含氧量受限及在水泥砂漿試體試驗下之腐蝕有關，最接近已腐蝕鋼材之腐蝕生成物，外觀像磁鐵礦，而腐蝕生成物之最外層的紅棕／黃銹可能為針鐵礦 (Geothite) 赤鐵礦 (Hematite) 或 Lepidocrocite ($\gamma - \text{FeO} \cdot \text{OH}$)。後者似乎是在含水環境下，腐蝕鋼筋期間最常形成的氯氧化物，如在海洋環境下，氧氣受限及有氯化物之情況產生者。

陽極 Fe^{2+} 位置更換之角逐，較有利於龐大

緩慢之氯離子，形成最終的 $\beta - \text{FeO} \cdot \text{OH}$ (Akaganeite)。

八、結論

所有鋼筋混凝土受到海水或鹽害所造成之損傷過程的共同特徵為內部壓力之發展。

在鹼性骨材反應，其體積增大可被推斷是由於骨材顆粒出現化學變化而出現鹼矽膠體之膨脹所致。此膠體擠進裂縫而形成膨脹力造成龜裂，有時從裂縫中被擠出而出現於混凝土結構物表面上如圖11所示。



圖 11 由於鹼性骨材反應與乾濕循環共同作用下，造成鋼筋混凝土防浪牆發生龜裂與出現滲出物之現象。

硫酸鹽反應造成體積膨脹亦因生成物 (鈣矾石) 為一種針狀結晶，產生體積膨脹所致。中間之鋁硫酸鹽生成物不易由 X 光或紅外線研究來認定。同時在混凝土內亦見不到任何堆積產物。但有一種可能是滲透的硫酸鹽之反應過程如一同形成 Leisegang 圈一樣，使其尺寸逐漸擴大，而放出能量供鈣矾石結晶之活動，然而至今仍僅可看見反應之最後階段的現象。

鹽結晶傷害似乎是一種混凝土表面連續的產生成片或整塊剝落，而造成自外表面向內沖蝕之

鋼筋混凝土結構物腐蝕惡化現象研討

現象，其未發生一般的膨脹效應。

乾濕或凍融循環傷害亦包含產生壓力差，因而造成混凝土內部抗張龜裂。乾燥時，鹽份留在混凝土內；潮濕時，有大量的氯離子及水份侵入，因此容易造成鹽濃縮與結晶化之膨脹壓，而造成龜裂。

鋼筋腐蝕會產生大量的腐蝕生成物，有些是氯化物或膠狀物。有些離子化合物相能相當穩定的移往距腐蝕陽極相當距離，而有些則由於壓力的產生和膠體膨脹，造成體積膨脹因而產生膨脹壓，引起混凝土結構物龜裂、剝落及崩毀現象。

本文僅蒐集一些惡化現象之觀測結果，有關膨脹及傷害機理之完整性探討，為日後研究追求之目標。

參考文獻

- (1) Kirkaldy, J. F. General principles of geology, Hutchinson Scientific & Technical, London, 2nd edition, 1962.
- (2) Harrison, W. H., Teychenne, D. C., Forrester, J. A. and Spratt, B. H. Long term investigation of sulphate resistance of concrete at Northwick Park: Field installation and initial testing of concrete. Construction Industry Research & Information Association, 6 Storey's Gate, London SW1P 3AU, Technical Note No 57, July 1974, 102+(vi) pp.
- (3) Harrison, W. H., Teychenne, D. C. Sulphate resistance of buried concrete: Second interim report on long-term investigation at Northwick Park. Building Research Establishment, HMSO, London, 1981.
- (4) Harrison, W. H. and Lees, T. P. Precast concrete in sulphate ground conditions (the Northwick Park experiment) Paper given to the Road & Building Materials Group of the Society of Chemical Industry, 14/15 Belgrave Square, London SW1X 8PS, 21 April 1988.
- (5) ASTM C88-76 Standard test method for soundness of aggregate by use of sodium sulphate or magnesium sulphate. American (Na₂CO₃•NaHCO₃•2H₂O) in concrete deterioration products. Cement & Concrete Research, Vol. 6, pp. 691-696, 1976.
- (7) Bernal, J. D., Dasgupta, D. R. and Mackay, A. L. The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships. Clay Minerals, 1959, Vol. 4, pp. 15-30.
- (8) Mackay, A. L. Some aspects of the topochemistry of the iron oxides and hydroxides. Proceedings, 4th International Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam, May 1960, pp. 571-583.
- (9) Alvarez, M. G. and Galvele, J. R. The mechanism of pitting of high purity iron in NaCl solutions. Corrosion Science, 1984, Vol. 24, No. 1, pp. 27-48.
- (10) Wilkins, N. J. M. and Stillwell, J. A. The corrosion of steel reinforcement in cracked concrete immersed in seawater. Proceedings, Marine Concrete '86 Conference, London, 22-24 September 1986, Construction Industry Research & Information Association for the Department of Energy, pp. 15-27.
- (11) Virmani, Y. P., Jones, W. R. and Jones, D. H. Steel corrosion in concrete: pH at corrosion sites Public Roads, December 1984, Vol. 48, No. 3, pp. 96-102.
- (12) Misawa, T., Kyuno, T., Suetaka, W. and Shimodaira, S. The Mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels. Corrosion Science, 1971, Vol. 11, pp. 35-48.
- (13) Misawa, T., Hashimoto, K. and Shimodaira, S. Mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature. Corrosion Science, Vol. 14, No. 2, Feb 1974, pp. 131-149.
- (14) Lea, F. M. and Watkins, C. M. The durability of reinforced concrete in seawater National Building Studies, Research Paper No. 30, London, London HMSO, 1960.
- (15) Graham, M. J. and Cohen, M. Analysis of iron corrosion products using Mossbauer spectro-

- version electron Mossbaure spectrometric study of corrosion products of iron immersed in sodium chloride solution. Corrosion (National Association of Corrosion Engineers), 1988, Vol. 44, No. 3, pp. 131-135.
- (17) Figg, J. W. Green Rust Letter to the Editor, Chemistry & Industry, 4 December 1982, No. 23, p. 924.
- (18) 岡本 剛, 井上勝也: “腐食と防食”, P.31, 大日本圖書(1977)。
- (19) E. Deiss & G. Schikorr: Z. Anorg. Allg. Chem., 172, 32 (1928); 191 322 (1930).
- (20) Evans, U. R. "The Corrosion and Oxidation of Metals" P118 Edward Arnold (1960).
- (21) 阿部隆治, 吉岡 英, 上田良二: 科學, 19, 472 (1949).
- (22) 鈴木一郎, 増子 昇, 久松敬弘: 防食技術, 23, 141 (1974).
- (23) 三沢俊平: 高張力鋼の海洋環境強度の総合的評価する研究(研究課題番号: 59350006) - 昭和60年度科學研究費補助金總合研究(A)(研究代表者: 駒井謙治郎)、研究成果報告書(昭和61年3月) P.63.

廣告價目表

版面位置	長×寬(mm) (直式)	價目			色紙黒字
		彩色	黑白		
封面裡	全頁(190×263)	30,000	15,000		照定價加一成
封底面	全頁(190×263)	40,000	20,000		"
第一特頁	全頁(190×263)	30,000	15,000		"
封底裡	全頁	20,000	10,000		"
	半頁	15,000	6,000		"
後特頁	全頁	20,000	10,000		"
	半頁	15,000	6,000		"
內頁	全頁	15,000	6,000		"
	半頁	14,000	5,000		"

說明: 1. 本會團體會員委刊廣告, 按上表七折優待。長期委刊廣告, 五折優待。
2. 非團體會員長期委刊廣告七折優待。