

鋼筋混凝土在蒸餾水及 人工海水中之電化學性質研究

蔡文達* · 李汝桐* · 楊昭宗**

Electrochemical Behavior of Steel in Concrete
in Distilled Water and in Artificial Sea Water
Wen-Ta Tsai*, Ju-Tung Lee*, and Chao-Tsung Yang**

摘 要

本文探討鋼筋混凝土之製備條件以及暴露環境對其電化學性質的影響。實驗結果顯示鋼筋混凝土試片在蒸餾水中之電位較在人工海水中者高0.4V；而水泥種類、攪拌液及養生條件對電位之影響較不顯著。交流阻抗測試結果顯示暴露在人工海水中3個月或5個月之不同試片，其電化學反應機構有明顯的差異。

ABSTRACT

The effects of sample preparation procedures and exposure environments on the electrochemical behavior of steel in concrete have been investigated. The results showed that the electrochemical potential measured in distilled water was about 0.4 V higher than that in artificial sea water. Whereas, the type of cement used, the mixing water and the curing procedure had no discernible effects on the electrochemical potential measurements both in distilled water and in artificial sea water. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was employed and the results showed that the electrochemical reaction mechanisms differed appreciably for the specimens immersed in artificial sea water for 3 and 5 months, respectively.

一、前 言

鋼筋混凝土是很優良的結構材料，但是其壽命仍然有限，主要原因有二^(1,2)，(一)是混凝土的劣化(二)是混凝土中鋼筋的腐蝕。混凝土的劣化是指其本身受到外界或內在的因素，導致化學或物理性質的變化，使得混凝土發生中性化，膨脹破裂，水合反應或產生孔隙等現象。而混凝土中鋼筋的腐蝕所生成的銹會造成很大的內應力^(4,7)而

導致混凝土的崩裂，加速結構物的劣化速率。以上兩種現象皆會使鋼筋混凝土防水功能顯著的降低。此外這兩種現象常互相影響，尤其混凝土的劣化會加速鋼筋的腐蝕，使得此鋼筋混凝土的強度大幅下降，而危及整體的安全性。

影響鋼筋混凝土腐蝕的因素很多，譬如：使用含鹽海沙、混凝土的覆蓋厚度、水泥/沙/碎石混合比、水泥/水混合比、孔隙度、裂縫、鋼筋加工過程、銹皮、施工條件，以及鋼筋本身的規格等。然而有關混凝土中鋼筋的腐蝕機構仍然不是很清楚，所以有效的防蝕措施，世界各國還

* 國立成功大學材料工程系

** 原子能委員會放射性待處理物料管理處

在研究當中。而鋼筋混凝土防蝕資料的欠缺乃是由於實驗數據不足之故；故為了補充這方面的資料，有必要對這一課題加以研究探討。

在本研究中以電化學的方法包括開路電位測定以及交流阻抗測試法，評估以下三個項目對鋼筋腐蝕性質的影響：

- (一)水泥種類的效應
- (二)不同水泥攪拌用水的效應
- (三)鋼筋混凝土不同暴露環境的效應

二、實驗方法

(一)試片準備

本實驗全部採用某水泥公司所產的第 I、II、V 型水泥，其化學成份與物理性質分別列於表 1、2，而包埋的鋼筋是含碳量 0.13 wt% 的低碳鋼，水：灰：沙 = 1：2：4，骨材的粒度分佈如圖 1 所示，所用攪拌水分別為蒸餾水和人工海水 (ASTM D1141-75) 成份如表 3。

表 1 本實驗所使用之各型水泥之化學成份

Item		Type I Cement	Type II Cement	Type V Cement
SiO ₂	%	20.68	20.80	21.12
Al ₂ O ₃	%	5.41	5.13	3.43
Fe ₂ O ₃	%	3.23	4.41	4.21
CaO	%	63.95	63.80	64.99
MgO	%	1.98	1.07	1.54
SO ₃	%	2.43	2.53	2.07
Ig. LOSS	%	1.04	1.31	1.26
Ins. Res.	%	0.10	0.18	0.10
C ₃ A	%	—	6.1	2.0
C ₄ AF + 2C ₃ A	%	—	—	16.8

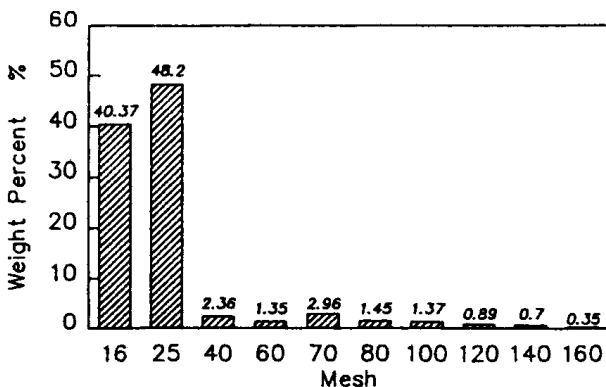


圖 1 骨材之粒度分佈

表 2 本實驗所使用之各型水泥之物理性質

Item	Type I Cement	Type II Cement	Type V Cement
Fineness, ASTM			
Blaine method (m ² /kg)	331	340	430
Soundness (%)	0.05	0.05	0.01
Compress Strength (psi) :			
3 days	3000	2810	3030
7 days	4020	3580	4050
28 days	5480	5110	5490
Time to setting : (hr : min)			
Initial set	2 : 30	1 : 58	2 : 27
Final set	3 : 50	3 : 58	3 : 31

表 3 人工海水的主要成份與濃度 (ASTM D 1141-75)

化合物	濃度 (g/l)	化合物	濃度 (g/l)
NaCl	24.53	NaHCO ₃	0.201
CaCl ₂	5.20	KBr	0.101
Na ₂ SO ₄	4.09	H ₃ BO ₃	0.027
NaCl	1.15	SrCl ₂	0.025
KCl	0.695	NaF	0.003

pH 值以 0.1N NaOH 調整至 8.2

將頂端接有銅線的鋼筋分別固定於直徑 9.6 或 5.8 公分的圓柱型塑膠模，然後周圍灌以調配好的混凝土如圖 2。灌製過程以人工搗實，並將空氣逐出，在塑膠模中固化 24 小時後脫模，部份試片置於空氣中養生 (Curing) 21 天，其餘試片則在蒸餾水中養生 21 天。由於試片繁多，故將試片以三位符號編號，以便確認：

第一位符號代表水泥攪拌用水：

D—蒸餾水

S—人工海水

第二位符號代表水泥型號：

I—第一型水泥

II—第二型水泥

V—第五型水泥

第三位符號代表試片直徑：

9—9.6 公分

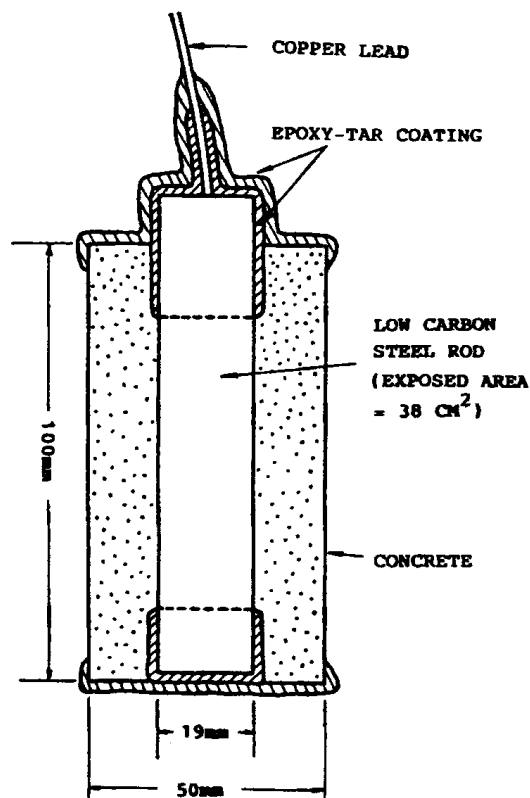


圖 2 鋼筋混凝土試片之示意圖

5—5.8公分

如 D I 9 表第一型水泥，直徑 9.6 公分，蒸餾水為攪拌液，SV 5 表五型水泥，直徑 5.8 公分，人工海水為攪拌液，本實驗使用之測試溶液分別為蒸餾水和人工海水。

(二) 開路電位 (Open Circuit Potential) 測試

鋼筋混凝土為工作電極 (Working Electrode)，飽和甘汞電極 (Saturate Calomel Electrode) 為參考電極，鹽橋溶液為飽和氯化鉀溶液，以 YOKOGAWA 4177 型 12 頻道紀錄器紀錄約 150 天，比較各種不同條件下其開路電位變化的情形。

(三) 交流阻抗 (AC Impedance) 測試

將浸泡 90 天或 150 天後之鋼筋混凝土試片取出，以 PAR 378 交流阻抗測試系統測試，外加之交流訊號頻率自 100 kHz 至 0.1 mHz，振幅為 10 mV，直流電位控制在各試片之開路電位。結果以 Nyquist 圖及 Bode 圖表示。

三、結果與討論

(一) 電位測定

(1) 在人工海水中的電位變化

所有試片皆在蒸餾水中養生 21 天，大部份之試片在浸泡於人工海水中 20 天左右以後，開始量測其電位。其結果依攪拌水、水泥種類及保護層 (試片直徑) 之不同分別說明如下：

以蒸餾水為攪拌液，試片直徑為 5.8 公分，但水泥成份不同之試片，其電位之經時變化曲線示於圖 3(a)。由圖 3(a) 可發現除了在最初 60 天內電位經時變化範圍較大之外，其後之電位大約在 -0.6V (相對於甘汞電極電位, SCE) 左右，並維持穩定。由此圖亦可看出雖然所用水泥種類不同，但是試片之電位並沒有明顯的差異。對於以人工海水當作攪拌液且試片直徑為 5.8 公分之試片，其電位與時間之關係亦相當穩定，其結果示於圖 3(b)，電位大致在 -0.55V ~ -0.65V 範圍間。直徑為 9.6 公分之試片，其電位之變化趨勢亦與圖 3 類似。

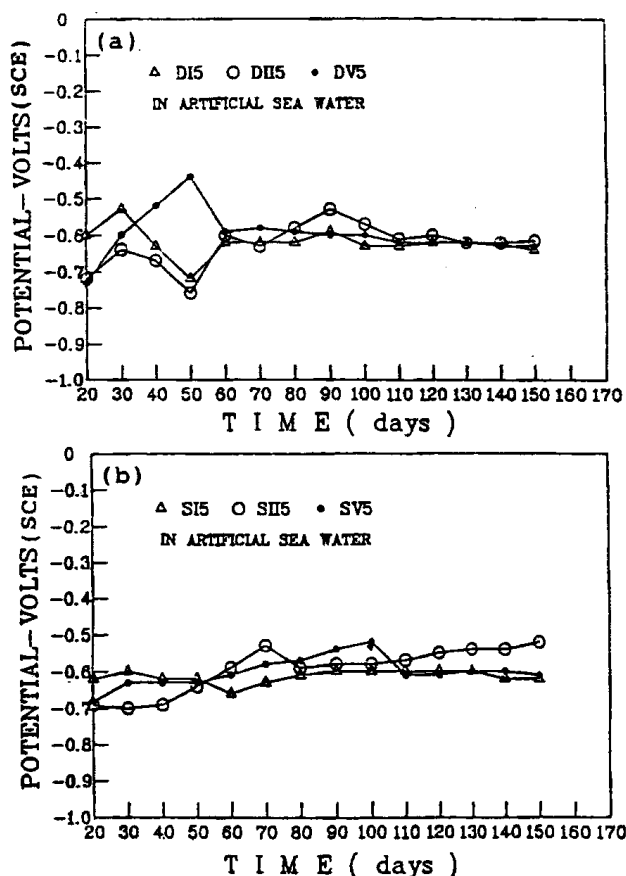


圖 3 水泥種類對鋼筋混凝土試片在人工海水中之電位的影響 (a) 蒸餾水攪拌液，直徑 5.8 公分；(b) 人工海水攪拌液，直徑 5.8 公分

在先前之研究中⁽⁹⁾發現，在空氣中養生四十天之鋼筋混凝土試片在人工海水或3.5%NaCl溶液中之電位在最初數天有明顯往負電位方向變化的趨勢，電位由-0.1V (SCE) 左右降至-0.5V (SCE) 左右時，始趨於穩定，部份文獻指稱是鋼筋開始腐蝕所引起的現象⁽⁹⁾。不過岸谷⁽¹⁰⁾認為在初斯電位降低的原因乃是由於混凝土中所含氣濃度降低所促成。惟在本研究中，並無初始電位明顯下降之現象發生。

本研究之試驗結果顯示，混凝土保護層厚度對於試片在人工海水中之電位並無顯著之影響，惟厚度差異甚大時之變化情形則值得探討。

攪拌液對試片在人工海水中之電位變化可以圖 4(a)、(b)兩例說明。不論以人工海水或蒸餾水當攪拌液，直徑5.8公分含 I 型水泥之鋼筋混凝土試片之電位皆約為-0.6V (圖 4(a))；圖 4(b)

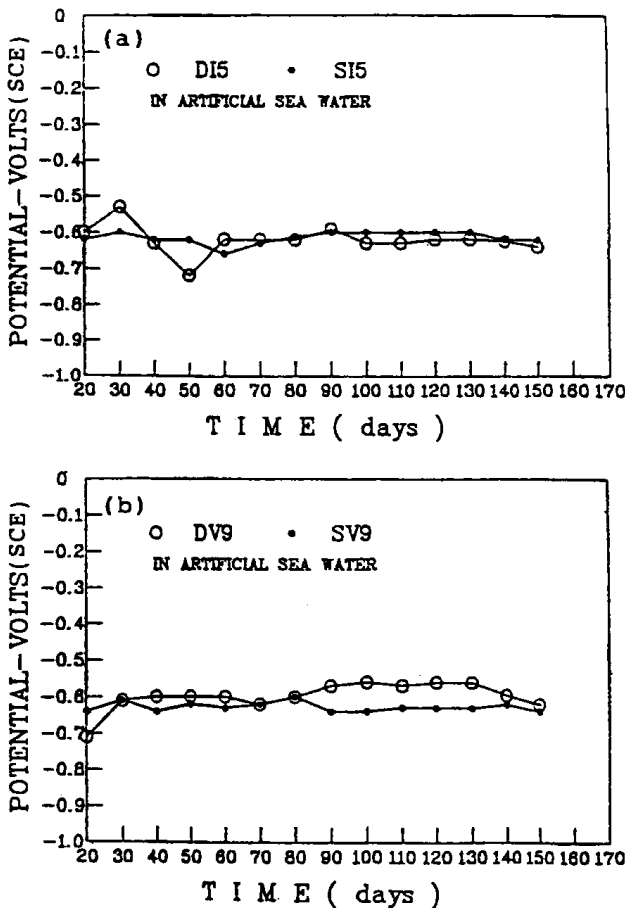


圖 4 攪拌液對鋼筋混凝土試片在人工海水之電位的影響(a) I 型水泥，直徑5.8公分；(b) V 型水泥，直徑9.6公分

則為直徑9.6公分以 V 型水泥調配並分別以蒸餾水及人工海水攪拌之試片電位對時間的關係。由此兩圖可看出，在本實驗之條件下，攪拌液不影響試片之電位變化。此原因乃是因為試片浸泡之環境為人工海水，在經過二十天之後，人工海水已可擴散並傳播到鋼筋之表面；對於以蒸餾水當攪拌液之試片而言，此時鋼筋表面之環境與以人工海水當攪拌液而配製者相若，因此之故，在本實驗中所測定之電位幾乎相同。

(2)在蒸餾水中的電位變化

此一部份之試驗所使用之試片以蒸餾水當攪拌液，有兩種不同之養生處理 (21天)，分別為(1)在空氣中，和(2)在蒸餾水中。前者之試片編號中第四位符號以 A 代表之，後者則以 W 代表之。

在空氣養生之試片，其在蒸餾水中浸泡所得之電位大致皆維持在-0.1~-0.2V 之間，在150天之量測時間內，電位沒有明顯的變化，無論使用水泥種類或試片直徑大小，其結果皆相似，圖 5 為直徑5.8公分之試片電位變化之一例。

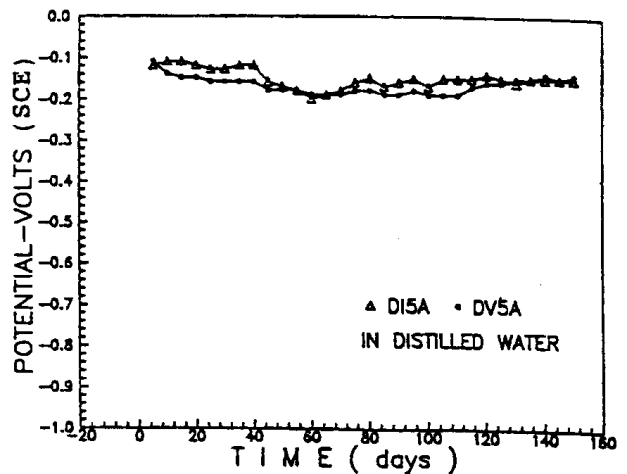


圖 5 DI5A, DV5A 試片在蒸餾水中之電位變化曲線圖

至於在蒸餾水中養生之試片其電位自養生階段即開始量測。對於直徑5.8公分之試片，使用第 I 型水泥者在養生階段之電位自-0.43V 降至-0.58V；隨後則又慢慢增加，經60天後，其電位大約維持-0.15至-0.2V 之間。而使用第 V 型

水泥之試片，其電位自養生階段起至150天之浸泡期間內，其電位皆維持在 -0.1 至 $-0.2V$ 之間，沒有明顯之變化（圖6）。對於直徑9.6公分之試片而言，其電位變化較大，惟在80天以後，其電位大致仍落在 $-0.1V$ 至 $-0.2V$ 之間（圖7）。

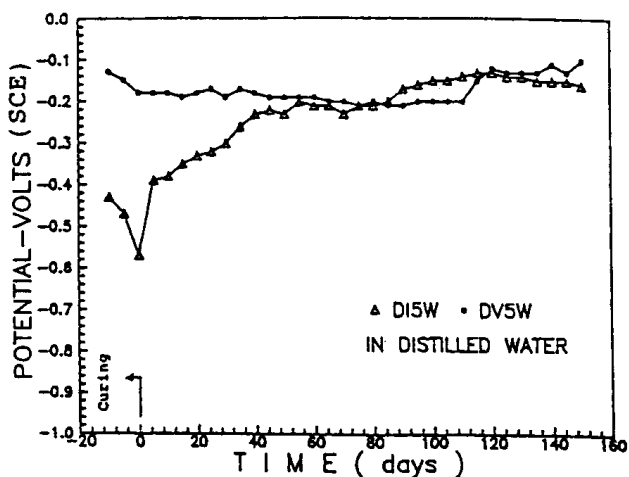


圖6 DI5W, DV5W 試片在蒸餾水中之電位變化曲線圖

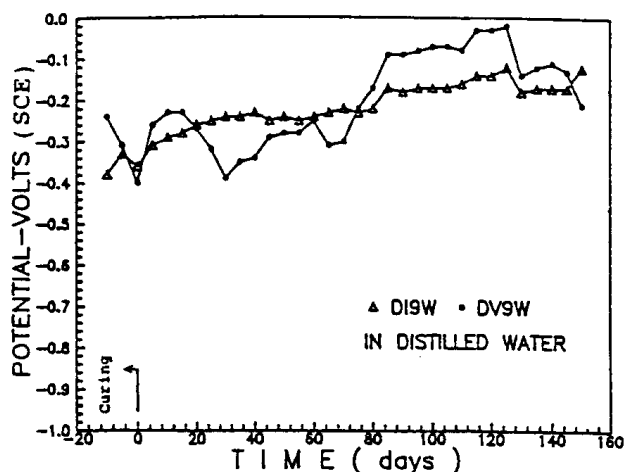


圖7 DI9W, DV9W 試片在蒸餾水中之電位變化曲線圖

(3) 浸泡溶液對電位之影響

由上述(一)、(二)部份之結果可看出浸試溶液對於鋼筋混凝土之電位之變化影響頗明顯。不論試片之製備及養生條件為何，其在人工海水中之電位在較長之浸泡時間後約落在 -0.55 ~ $-0.65V$

之間；而在蒸餾水中之電位則約趨於 -0.1 ~ $-0.2V$ 之間。在人工海水中，氯離子等元素可擴散至鋼筋表面，促使鋼筋在此狀況下較為活潑，故其電位較在蒸餾水中量測者為低。另外，在此試驗中所量測的電位實際上包含：水溶液中電阻所造成之電位降 (IR_w)，水溶液與混凝土之界面電位 ($E_{w/c}$)，混凝土電阻所造成之電位降 (IR_c)，以及混凝土與鋼筋之界面電位，即鋼筋溶解電位 ($E_{c/s}$)。浸泡溶液不同不僅影響 $E_{c/s}$ 值，也可能其所含離子性質之不同而影響 IR_w 、 IR_c 以及 $E_{w/c}$ 。至於各項因素之影響程度則有待區分。圖8即為以不同試片在人工海水及在蒸餾水中之電位比較圖。

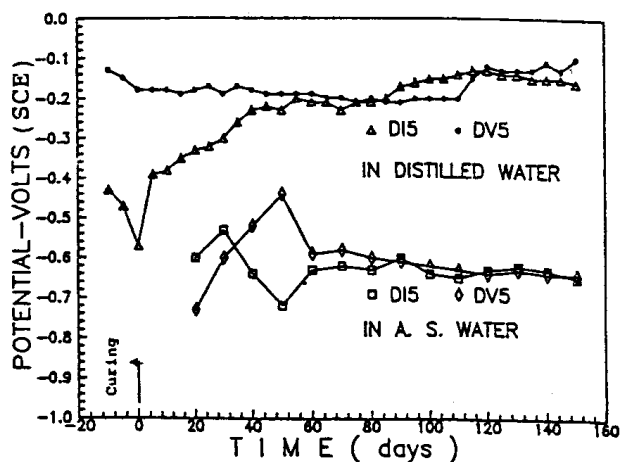


圖8 浸泡溶液對鋼筋混凝土之電位影響關係圖

(二) 交流阻抗測試

試片在人工海水中經浸泡3個月或5個月之後取出，在人工海水中再測定交流阻抗及相關參考數值。

經3個月浸泡之試片 Nyquist 圖皆呈半圓形，此一結果顯示電荷交換 (Charge transfer) 是主要的反應⁽¹¹⁻¹⁸⁾。圖9是試片 DV9 與 DV5 之 Nyquist 圖。其對應之 Bode 圖則示於圖10，其等效電路如圖11所示。其中 R_s 為溶液電阻， R_p 為極化電阻而 C_d 為電雙層電容。由圖9或圖10皆可算出鋼筋在本實驗條件下極化電阻 (R_p)，對 DV9 及 DV5 試片而言，其 R_p 分別為1475及5226 $\Omega \cdot cm^2$ 。奇怪的是：上述結果顯示直徑小

之試片有較高之極化電阻，而直徑大之試片則有較小的 R_p 值，此一結果可能是混凝土與浸泡液界面的界面電位影響所致。類似之結果亦可在其他試片之測示中發現。

至於經 5 個月的浸泡後，其 Nyquist 圖與

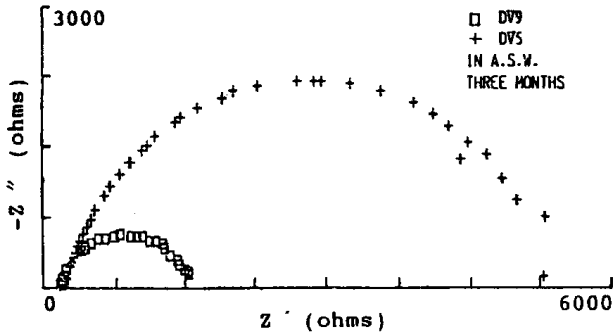


圖 9 DV5 和 DV9 試片在人工海水中浸泡三個月後在人工海水中之 Nyquist 圖

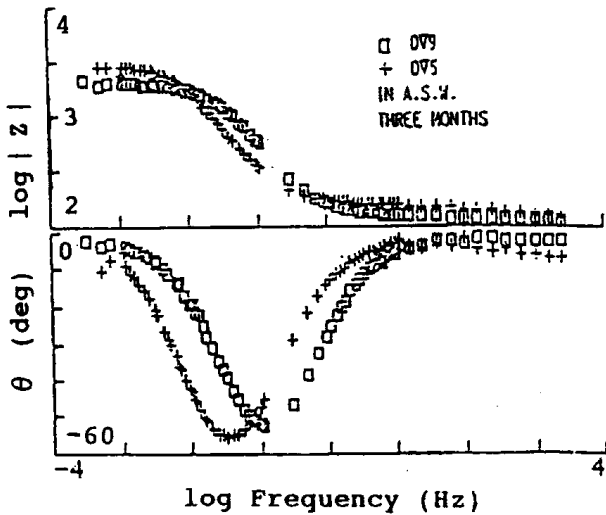


圖 10 圖 9 對應之 Bode 圖

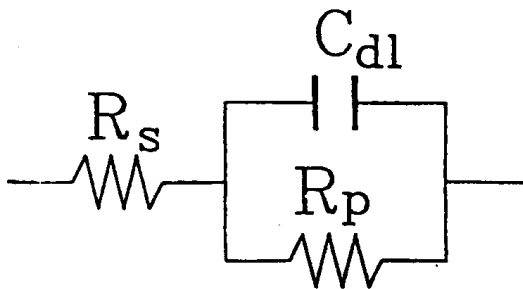


圖 11 圖 9 及圖 10 之等效電路圖

Bode 圖則與在上述條件下測定者不同。在此階段所測得之 Nyquist 圖已不再是半圓形，似乎隱約由 2 至 3 個半圓形所組成⁽³⁾；而 $\log |Z|$ 對 $\log(\text{frequency})$ 之 Bode 圖亦可看出有兩個電容元件 (Capacitive Component) 存在。圖 12 及圖 13 分別為 SII5 之 Nyquist 及 Bode 圖。此一結果可能與鋼筋表面有某種膜存在有關，其等效電路可能如圖 14，其中 C_f 及 R_f 分別為鋼筋表面膜之電容及電阻。

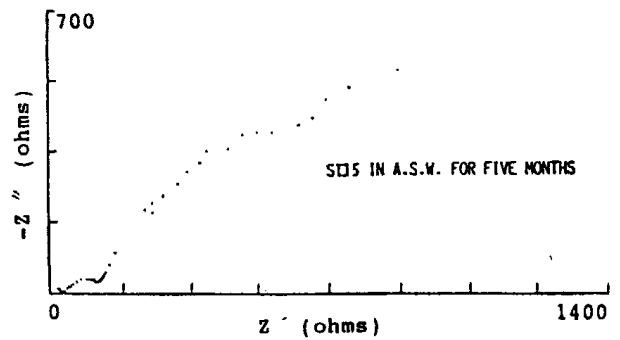


圖 12 SII5 試片在人工海水中浸泡五個月後在人工海水中之 Nyquist 圖

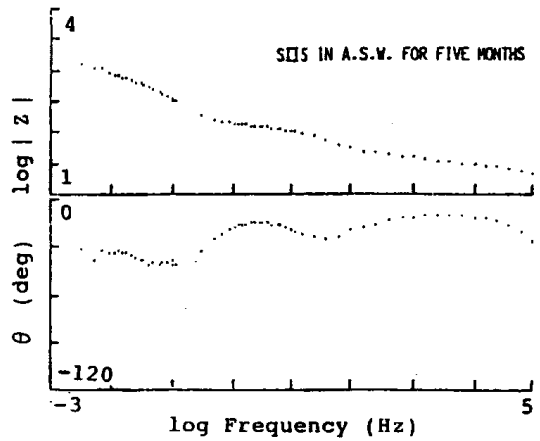


圖 13 圖 12 對應之 Bode 圖

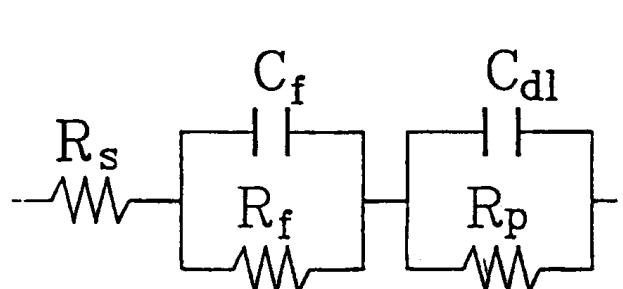


圖 14 圖 12 及圖 13 之等效電路圖

分析以上之交流阻抗測試結果，並計算極化電阻，其 R_p 值列於表 4。表 4 中 R_p 值並無規律可循，不過其範圍在 $450 \sim 15000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 之間。依 Stern-Geary 之公式⁽¹⁷⁾：

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p}$$

並引用 $B = 50 \text{ mV}$ 之值⁽⁸⁾，可以估計其腐蝕速率約 $1.5 \sim 50 \text{ mpy}$ 。

表 4 鋼筋混凝土在人工海水中之極化阻抗值 (R_p)

試片	極化電阻值 (浸泡 3 個月) $\Omega \cdot \text{cm}^2$	極化電阻值 (浸泡 5 個月) $\Omega \cdot \text{cm}^2$	
DI 5	4550	14290	
DI 9	2071	1808	
DI 5	2617	11590	
DI 9	1280	3480	
DV 5	5226	460	
DV 9	1475	1466	
※浸泡 5 個月			
試片	極化電阻值 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	試片	極化電阻值 $\Omega \cdot \text{cm}^2$
DI 5	14290	SI 5	2626
DI 9	1808	SI 9	3970
DI 5	11590	SI 5	8138
DI 9	3480	SI 9	4860
DV 5	460	SV 5	6220
DV 9	1466	SV 9	2641

四、結 論

鋼筋混凝土在人工海水中之電位經長時間（約 60 天以上）浸試後達於 $-0.55 \text{V} \sim -0.65 \text{V}$ 之間；而在蒸餾水中之腐蝕電位則大致維持在 $-0.1 \sim -0.2 \text{V}$ 之間。浸泡溶液中不同離子之含量可能是造成此一差異之主要原因。至於試片製作條件及養生所處介質對於其在上述不同浸試溶液中電位之變化影響不顯著。

交流阻抗試驗結果顯示鋼筋混凝土經浸泡三個月或五個月後，其阻抗值約在 $450 \sim 15000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 之間。浸泡三個月之試片其等效電路具有一個電容元件，而浸泡五個月之試片則顯現二個以

上之電容反應效應。

五、誌 謝

本文承蒙原子能委員會經費支援，以及放射性待處理物料管理處蔡昭明處長之支持，在此深致謝意。試驗部份由張益順及吳聖雄兩位先生之協助完成，而打字工作由王美玉小姐協助，一致致謝。

參考文獻

- (1) J. E. Slater, Corrosion/78, Paper # 70, NACE, Houston, TX, 1987.
- (2) J. E. Slater, ASTM STP 818, Philadelphia, Pennsylvania, Dec., 1983.
- (3) G. J. Verbeck, in "Corrosion of Metals in Concrete", ACI, SP-49, pp.21-38, 1975.
- (4) E. B. Rosa, B. McCollum, C. S. Peters, NBS TP-18, 2nd ed., Dept. of Commerce, Washington DC, August, 1979.
- (5) J. H. Hoke, C. Chama, K. Rosengarth, Corrosion/83, Paper # 168, NACE, Houston, TX, 1983.
- (6) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, NACE, Houston, TX, p.313, 1974.
- (7) S. J. Hudak, R. A. Page, Corrosion, Vol. 39, No.7, p.285, 1983.
- (8) 黃俊源，蔡文達，李汝桐，原委會七十七年度研究發展計劃成果討論會，論文 III-6。
- (9) D. G. John, P. C. Searson and J. L. Dawson, British Corrosion Journal, Vol.16, No.2, p.103, 1981.
- (10) 岸谷，中日鋼筋混凝土構造物耐久性研討會第 6~15 頁，民國七十七年三月七~九日。
- (11) F. Mansfeld, Corrosion Vol.36, p.301, 1981.
- (12) F. Mansfeld, M. W. Kendig and S. Tsai, Corrosion Vol.38, p.570, 1982.
- (13) D. D. Macdonald, and M. C. H. McKubre "Impedance Measurements in Electrochemical Systems", in Modern Aspects of Electrochemistry No. 14, ed. by J. O' M Bockris, B. E. Conway and R. E. White, Plenum Press, New York,

1982.

(14) P. Lay, P. F. Lawrence N. J. M. Wilkins and D. E. Williams, J. Applied Electrochemistry Vol.15, p.755, 1985.

(15) B. B. Hope, J. A. Page, and A. K. C. Ip, Cement and Concrete Research, Vol.16, p. 771,

1986.

(16) N. G. Thompson, K. M. Lawson, and J. A. Beavers, Corrosion, Vol.44, p.581, 1988.

(17) M. Stern and A. L. Geary, J. Electrochem. Soc., Vol.104, p.56, 1957.

廣 告 價 目 表

版 面 位 置	長×寬 (mm) (直 式)	價 目		色 紙 黑 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。