

# 礦物摻料或以表面塗封材料保護之混凝土抗氯離子滲透性

廖肇昌 \*

Chloride Penetration Into Concrete Incorporating Mineral Admixtures or Protected with Surface Coating Material Under Chloride Environments

J. C. Laiw

## 摘要

本文將對混凝土添加礦物摻料及以表面塗封材料於混凝土表面後，其在防止氯離子滲透之成效做一報告。混凝土以高、中及低水灰比，添加及不添加礦物摻料，混凝土表面以塗封及不塗封等方式為試驗變數。鋼筋混凝土版試樣以濃度4%之氯化鈉溶液浸置其表面再於空氣中乾燥，反覆乾濕循環70次。混凝土內的氯離子測定分別於10，20，60及70次乾濕循環後進行。試驗結果顯示，混凝土添加礦物摻料能明顯的減少氯離子滲透。此外，良好耐久的表面塗封能幾乎完全防止氯離子滲入混凝土中。換言之，混凝土結構採用礦物摻料或以表面塗封材料加以保護，比一般混凝土暴露在氯離子的環境下，將有顯著的延長其使用壽命，又良好的表面塗封材料對使用壽命的延長比礦物摻料更為有效。

關鍵詞：氯離子滲透，混凝土表面塗封，礦物摻料，鋼筋腐蝕。

## ABSTRACT

The effects of mineral admixtures and concrete surface coatings on the prevention of chloride intrusion into concrete is reported. Concrete of high, low and medium water to binder ratio, with and without mineral admixtures, or with and without a protected surface coating were designed. Reinforced concrete slab specimens were subjected up to 70 cycles of wetting and drying by ponding 4.0% sodium chloride solution and drying in atmospheric air. The chloride content in concrete was evaluated after 10, 20, 60 and 70 cycles of wetting and drying. The results show that the incorporation of mineral admixtures has a significant effect in reducing the chloride intrusion into concrete. As a result, it can be said that the service life of concrete structures incorporating mineral admixtures or protected with surface coating materials becomes significantly longer than that of the structures made of plain concretes when exposed to chloride environments, but, a good surface coating is far more effective and superior in enhancing service life than the incorporation of mineral admixtures.

Key words: chloride penetration, surface coating, mineral admixture, corrosion.

\* 國道新建工程局結構組副組長

Deputy-Director, Design Division, National Expressway Engineering Bureau.

## 一、前 言

許多海岸結構物發生惡化的原因主要被認為是與氯離子造成鋼筋腐蝕有關。混凝土的高鹼性能在鋼筋表面形成鈍態保護膜，防止鋼筋產生腐蝕亦已被廣泛接受。然而，足量的氯離子亦會使得高鹼性混凝土環境下的鋼筋產生銹蝕。氯離子的存在可能導因於混凝土本身之骨材或水中含有之，或混凝土與海水接觸，氯離子即會自外界滲透其中。氯離子的滲入將破壞水泥漿體對鋼筋所形成的保護膜，致當有水份及氧氣存在時會產生鋼筋的腐蝕，本研究探討兩種防止氯離子滲入的方法，實驗提供足量的數據顯示礦物摻料及表面塗封材料在防氯離子滲入之成效。

## 二、實驗過程

### 2.1 方法

試驗計畫包括以循環方式將 4% 氯化鈉溶液浸置於 10 塊鋼筋混凝土版的上方。主要研究變數有：水膠比( $W/B=0.45$ ， $0.60$  及  $0.75$ )，礦物摻料〔爐石粉(GGBFS)，飛灰(FA)及矽灰(SF)〕及高彈性表面塗封材料。版共經過 70 次暴露循環，氯離子滲入剖面分別在 10，20，60 及 70 次循環時加以測定。

### 2.2 試樣一版

圖 1 為試樣版之尺寸( $1000 \times 500 \times 150\text{mm}$ )及鋼筋(20mm 直徑)的位置。每塊版的周圍以長方形壓克力版加以圍束形成水池以使版的表面能為氯化鈉溶液浸泡其表面。表 1 為本研究所使用的各種版試樣。試樣 1，2 及 3 為一般混凝土不使用礦物摻料或任何表面塗封材料。試樣 4，5 及 6 為一般混凝土不加礦物摻料，但以表面塗封材料保護版的表面。試樣 7，8，9 及 10 為混凝土添加礦物摻

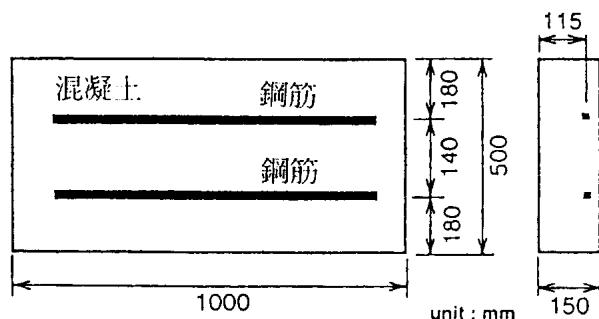


圖 1 試樣一版之尺寸。

Fig. 1 Specimen-size of slab.

表 1 試樣類別  
Table 1 Types of specimen

試樣編號	水膠比(W/B)	礦物摻料取代量	表面塗封
1	0.45	—	—
2	0.60	—	—
3	0.75	—	—
4	0.45	—	是
5	0.60	—	是
6	0.75	—	是
7	0.60	65% 爐石粉 (GGBFS)	—
8	0.60	30% 飛灰 (FA)	—
9	0.60	10% 矽灰 (SF)	—
10	0.75	65% 爐石粉 (GGBFS)	—

表2 水泥、爐石粉、飛灰及矽灰之化學成份(以%表示)  
Table 2 Chemical composition of cement, slag, fly ash and silica fume (%)

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	L.O.I.
水 泥	21.0	5.3	3.1	64.4	2.6	—
爐石粉	34.2	11.3	1.2	41.6	8.2	—
飛 灰	51.4	28.1	11.1	1.4	1.6	3.5
矽 灰	97.0	—	—	—	—	1.1

料但表面不加塗封。

### 2.3 混凝土配比

混凝土中所使用的水泥為普通卜特蘭水泥 (ASTM I型)，水泥的比表面積為  $345\text{m}^2/\text{kg}$ ，其化學成份如表 2。粗、細骨材為經水洗之天然骨材。砂在 SSD 狀態下的吸水率為 1.37%，比重為 2.60。粗骨材為圓形及碎石骨材的混合，最大粒徑 10mm，SSD 下之吸水率 0.8%，比重為 2.62。各

表 3 混凝土配比(kg/m<sup>3</sup>)  
Table 3 Mix proportion of concrete

試樣編號	水膠比	水泥	水	粗骨材	細骨材	礦物摻料
1,4	0.45	350	158	1250	590	—
2,5	0.60	350	210	1250	590	—
3,6	0.75	350	263	1250	590	—
7	0.60	122	210	1250	590	228 (GGBFS)
8	0.60	245	210	1250	590	105 (FA)
9	0.60	315	210	1250	590	35 (SF)
10	0.75	122	263	1250	590	228 (GGBFS)

表 4 混凝土不同齡期下之抗壓強度結果（單位：MPa）  
Table 4 compression strength of concrete at different ages  
(unit: Mpa)

試樣編號	齡 期				
	7 天	28 天	128 天	242 天	556 天
1,4	54	72	70	71	81
2,5	32	46	45	46	50
3,6	22	31	33	34	37
7	17	33	35	47	53
8	17	26	33	33	42
9	35	50	55	61	65
10	15	23	29	35	43

版所使用的膠結材料為 350kg/m<sup>3</sup>。礦物摻料的使用係直接取代水泥的方式（重量比）進行。骨材 / 水泥比為 5.26/1，砂在全部骨材中所佔比例為 32%。所有版之配比如表 3 所示。混凝土抗壓強度（以 10cm 立方體進行）經不同齡期至 556 天時其強度如表 4。

## 2.4 矿物掺料

本研究所使用之矿物掺料化学成份如表 2，矽石粉的细度為 417m<sup>2</sup>/kg，其化學指數(Chemical modulus)(CaO+MgO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/SiO<sub>2</sub> 為 1.79；另 CaO/SiO<sub>2</sub> 為 1.22，兩項都符合 BS6699 之規定。飛灰的 MgO 含量 1.62%，(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 為 90.6%，CaO 為 1.38%，屬低氧化鈣含量之飛灰，亦符合 BS3892 之規定。矽灰的比重為 2.2，二氧化矽含量達 97%。

## 2.5 混凝土澆置及養護

表 5 塗封材料規格  
Table 5 Specification of coatings

層別	外觀及性質	粘滯性(OPS)	用量(kg/m <sup>2</sup> )
粘層	合成樹脂，有機溶劑	30	0.3
底層	壓克力樹脂溶液	25000-35000	1.7
頂層	壓克力 -urethane enamel 主劑 / 硬化劑 / 稀釋劑 =4/1/2.5	100-200	0.5

版之混凝土澆置係分三層進行，每層並加以搗實。50mm 高的長方形壓克力板分別粘附於版的四周以在版的上方形成圍堤，作為儲蓄氯化鈉溶液進行滲透試驗。混凝土澆置後經 7 天的濕養再拆模於室內空氣中養護 21 天。

## 2.6 表面塗封材料

表面塗封材料係由三層組成，分別是粘層、底層及頂層，厚度合計為 1mm，這是一種橡膠性塗封劑，由壓克力樹脂及其他原料聚合而成，其典型特性如表 5，塗封過程共需 14 天。

## 2.7 暴露方式（乾濕循環）

版的表面以 4% 氯化鈉溶液浸泡表面後 7 天，再隨之將溶液移除使表面於室內下乾燥 3 天，此為一次乾濕循環。

## 2.8 氯離子含量試驗法

氯離子含量的測定的樣品係以電鑽（直徑 20mm）自版的表面鑽取粉末。每個樣品係由版的六個不同的位置取得。每個樣品位置再由表面向

下分為 5 種不同的深度，分別為 5-25，25-45，45-65，65-85 及 85-105mm。氯離子含量分析係以酸溶法方式進行，並以水泥重量的百分率表示。

### 三、試驗結果

氯離子從混凝土表面滲入，在研究期間發現，經過 60 次乾濕循環後，混凝土內氯離子含量已近飽和。圖 2 至圖 4 為版經 20 及 60 次循環後氯離子剖面圖。圖 2 為一般混凝土，水膠比為 0.45，0.60 及 0.75。圖中顯示典型的剖面分佈，即氯離子含量隨深度遞減，隨暴露循環次數而增加。同時水膠比愈高，氯離子剖面含量亦高。

圖 3 所示為混凝土版水膠比 0.45，0.60 及 0.75，其表面經塗封，60 次乾濕循環暴露後，氯離子滲透剖面。由圖所見在表面塗封的混凝土其氯離子含量幾乎沒有，即氯離子的滲透為表面塗

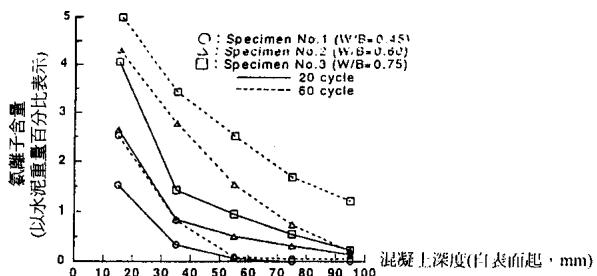


圖 2 一般混凝土之氯離子滲透剖面（試樣 1，2 及 3）。  
Fig 2 Chloride profiles of normal concrete (specimens 1,2, 3).

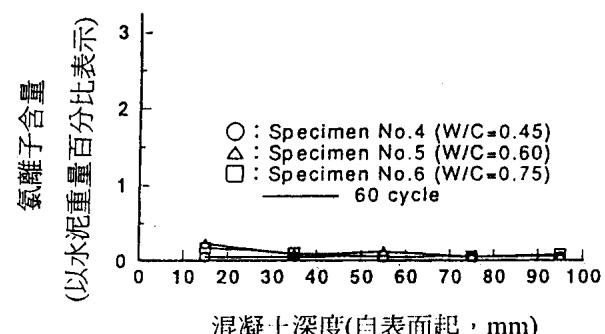


圖 3 表面塗封之混凝土氯離子滲透剖面（試樣 4，5 及 6）。  
Fig 3 Chloride profiles of concrete with surface coating.

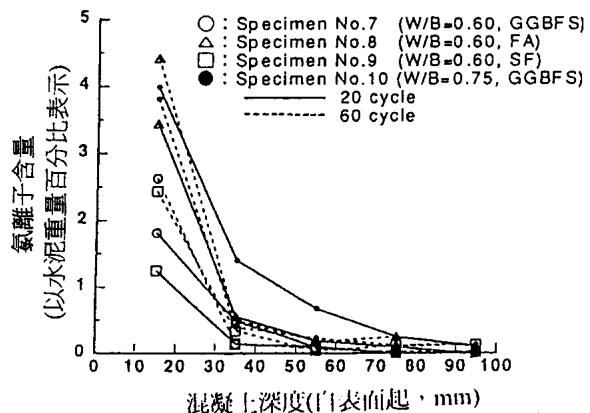


圖 4 混凝土添加礦物摻料之氯離子滲透剖面（試樣 7，8，9 及 10）。  
Fig 4 Chloride profiles of concrete with mineral admixture.

封材料所阻隔，完全不受混凝土之水膠比的影響且壓克力橡膠塗封材料在一段時間後仍能保持其完整性。<sup>(1,2,3)</sup>

圖 4 為混凝土添加礦物摻料後其氯離子滲透剖面。結果亦顯示氯離子含量隨剖面深度之增加而減少及隨暴露時間增加而增加。圖 4 與圖 2 比較，可見礦物摻料能減少氯離子的滲入，特別是在深度超過 30mm，試樣 9 包含 10% 砂灰之混凝土中氯離子含量比其它試樣（爐石粉及飛灰試樣）為低。

綜合言之，混凝土添加礦物摻料可顯著地減少氯離子的滲入。此外，表面塗封方式能完全防止氯離子滲入混凝土中。故礦物摻料及表面塗封材料在海域環境中防止氯離子滲入有其重要之角色。新建構造物暴露在中度的氯離子環境，使用礦物摻料能實質地減少氯離子滲入。在更嚴重之氯離子暴露狀況下，以優良品質的表面塗封材料能幾乎完全地防止氯離子滲入。對於既存，損壞或惡化結構中，表面塗封材料能防止或實質地減少更進一步的氯離子滲透。

### 四、結果討論

鋼筋混凝土構造物因氯離子滲入造成的惡化，可分為兩個階段，“初期”及“延展期”。此

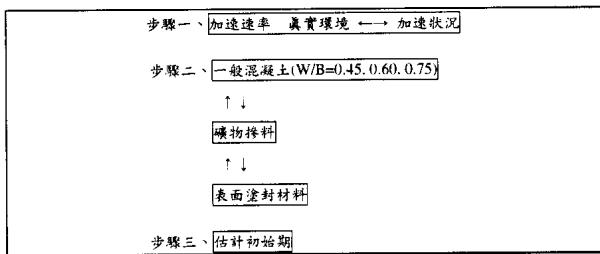


圖 5 分析架構。

Fig 5 Analysis step of corrosion initial period.

表 6 加速度率

Table 6 Rate of acceleration

深度	35mm	55mm
試樣 3(W/B=0.75)	6.7	11.0

兩階段的分界點為鋼筋開始生銹；換言之，鋼筋開始生銹係當氯離子在鋼筋的周圍累積達到一定的臨界值。對於此一臨界值，目前普遍認為是水泥含量的 0.4%<sup>(4,5)</sup>。在本研究分析中，亦以 0.4% 做為臨界值。圖 5 所示為分析的架構。首先是加速狀況與實際環境間的關係以決定加速速率。其次是比較各種不同的混凝土在加速試驗中，需經過多少次的乾濕循環後氯離子在鋼筋周圍的臨界值含量會達 0.4%，最後再估計每種混凝土在加速度率下的初期。

表 7 估計之初期期  
Table 7 Estimated corrosion initial period

試樣編號	估計初期期 (年)	
	保護深度 =35mm	保護深度 =55mm
1 (一般混凝土 w/c=0.45)	3.9 年 (n=21)	>21 年
2 (一般混凝土 w/c=0.60)	1.8 年 (n=10)	5.1 年 (n=17)
3 (一般混凝土 w/c=0.75)	0.6 年 (n=3)	2.4 年 (n=8)
4 (表面塗封 w/c=0.45)	>12 年	>21 年
5 (表面塗封 w/c=0.60)	>12 年	>21 年
6 (表面塗封 w/c=0.75)	>12 年	>21 年
7 (爐石粉 w/b=0.60)	>12 年	>21 年
8 (飛灰 w/b=0.60)	3.7 年 (n=20)	>21 年
9 (矽灰 w/b=0.60)	>12 年	>21 年
10 (GGBFS w/b=0.75)	2.4 年 (n=13)	19.6 年 (n=65)

估計初期期 (年) = n \* 10 (天) / 365 (天) \* r

n：氯離子含量至 0.40% 時所經循環次數

r：加速度率 (35mm 深為 6.7，55mm 深為 11.0)

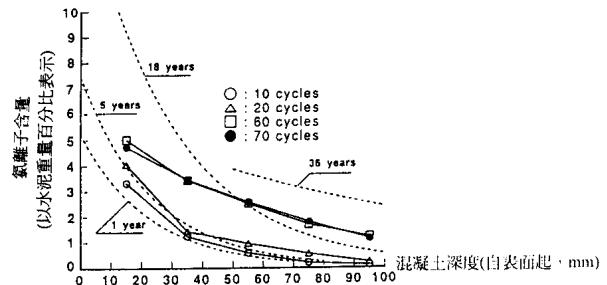


圖 6 實際環境與加速狀況比較。

Fig 6 Comparison of real environment and accelerated condition.

#### 4.1 乾濕循環的加速度率

“加速度率”初定義為在加速狀況下（乾濕循環）氯離子滲入一般混凝土的量與在真實海濱環境下氯離子滲入混凝土的臨界值含量之比（在此係指各種海域狀況下最惡劣的侵蝕環境潰濺區）。圖 6 為由文獻中<sup>(6)</sup>取得一潰濺區之臨界氯離子含量與本研究中試樣 3(W/B=0.75) 經各種加速乾濕循環後之氯離子含量的比較。採用最易滲透之混凝土 (W/B=0.75) 的氯離子剖面，此剖面在加速的狀況幾乎可以被認為是在“臨界的範圍”。因此，經由比較在真實環境及加速狀況下的兩種臨界氯離子剖面，“加速度率”即可加以獲得。比較係以

60 次循環的氯離子剖面來進行，因為氯離子含量在 60 次的乾濕循環後會達到飽和值。故所獲得的加速速率如表 6。在不同的深度取不同的速率值，深度 35mm 為 6.7，深度 55m 為 11.0。60 次乾濕循環約為 1.65 年，6.7 為 11 年 /1.65 年而 11.0 為 18 年 /1.65 年。

## 4.2 初始期估計

表 7 為每一混凝土配比的“估計初始期”，其計算係選取二個不同的深度 35mm 及 55mm。由此表可見表面塗封材料所提供之防止氯離子滲入的成效非常明顯。

即使經過 60 次乾濕循環，採用表層保護之混凝土其氯離子含量皆在 0.4%（腐蝕臨界值）以下，因此是無法加以估計其初始期的長短。換言之，表面塗封的混凝土其初始期變成很長。至於添加礦物摻料的混凝土，其影響對於表層（50mm 以內）及內層（深度 50mm 以下）是不同的，其影響對於內層較為顯著。故混凝土添加礦物摻料，其鋼筋的保護層應大於 50mm。

## 五、結論

- (1) 在一般混凝土試驗中，混凝土內氯離子含量隨水膠比之降低而減少。特別是水膠比低於 0.50 時可明顯減少氯離子滲入。
- (2) 使用礦物摻料在相同水膠比下能較一般混凝土實質的降低氯離子滲入。特別是在更內部的混凝土，其功效更為顯著。
- (3) 即使礦物摻料具抗離子滲入之成效，仍建議以低水膠比減少氯離子滲入。

- (4) 表面塗封材料可完全防止氯離子滲入，即使在高水膠比混凝土亦能防氯離子滲入。
- (5) 在所研究的參數下，所獲得的氯離子含量檢測在 60 次循環後，已達飽和。
- (6) 使用礦物摻料之混凝土其使用壽命能實質的增強。使用表面塗封材料能更顯著延長混凝土構造的使用壽命。

## 參考資料

1. R.N. Swamy(1994) Design - The Key to Concrete Material Durability and Structural Integrity, Reinforced Concrete Materials in Hot Climate, Vol. 1, pp. 1-36.
2. S. Tanikawa and R.N. Swamy(1994), Protection of Steel in Chloride Contaminated Concrete Using an Acrylic Rubber Coating, Proc. Of Int'l Conf. On Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete, Editor R.N. Swamy, Vol. 2, pp. 1055-1068.
3. S. Tanikawa and R.N. Swamy(1994), Unprotected and Protected Concrete On-site Chloride Penetration with Time in an Aggressive Environment, Proc. Of Int'l Conf. On Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete, Editor R.N. Swamy, Vol. 2, pp. 1069-1080.
4. Building Research Establishment, The Durability of Steel in Concrete; Part 2. Diagnosis and Assessment of Corrosion Cracked Concrete", BRE Digest264, Aug. 1982.
5. Hope, B.B. and Ip, A.K.C., Chloride Corrosion Threshold in Concrete", ACI Material Journal, July-Aug. 1982, pp. 306-314.
6. R.N. Swamy, H. Hamada and J.C. Laiw(1994), A Critical Evaluation of Chloride Penetration into Concrete in Marine Environments, Proc. Of Int'l Conf. On Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete, Editor R.N. Swamy, Vol. 1, pp. 404-419.