

第五章 常溫濕拌混凝土過渡區之基本性質試驗結果與討論

§5-1 混凝土過渡區水化產物隨齡期之發展

在混凝土中水泥漿和骨材的介面區內，以 2000 倍的倍率為一 SEM 觀測單位，從骨材邊緣向水泥漿處觀測並連續拍攝，以水泥漿和骨材的界面區內 $100\ \mu\text{m}$ 為主要觀察區域。在進行電子顯微鏡(SEM)拍攝時是以黑白兩色為原色，而由於光線照射角度的不同，可能會因較大的水化生成物或飛灰球或骨材遮擋而形成陰影，致使在利用照片判讀時會與孔隙所形成的陰影混淆，造成判讀上的失誤，因此在進行 SEM 相片的觀察之前，先以 PhotoImpact 之影像處理軟體來建立 RGB 色彩模型，我們在電腦螢幕上看到的所有色彩，都是由 Red、Green、Blue(紅、綠、藍)三種顏色組成的，每個原色從最暗到最亮共有 256 種明暗度變化，將三原色依不同的比例(0~255)混合，就可產生各種不同的顏色且更具層次，故本研究首先將黑白的 SEM 照片利用 PhotoImpact 之縫圖功能先建立成連續的 SEM 照片，然後執行『格式/影像類型/RGB』將其轉換成 RGB 色彩模型，先製作成一張紅色的 SEM 照片，再依上述方法製作成一張綠色的 SEM 照片，將此兩張 SEM 照片利用縫圖做重疊，如此可將原來是黑白的照片轉變成更有層次的彩色照片，藉此可得到更明顯的比對效果。圖 5-1 是飽和石灰水養護下 W/B=0.35 在 1 天齡期、W/B=0.45 在 7 天齡期、W/B=0.54 在 14, 28, 56 天齡期下之混凝土試體，利用 RGB 色彩模型所建立之微觀晶相圖。雖然無法由同一試片進行不同齡期的 SEM 觀測，但在百餘張的 SEM 照片比對及組合之下，亦可略窺過渡區端倪，其在不同齡期下的觀測結果說明如下：

1 天齡期：

- 在骨材的邊緣處，有較多未水化的水泥顆粒或是初步水化之生成物堆積於該處，其範圍自 $10\sim 25\ \mu\text{m}$ 不等。
- 於電子顯微鏡觀測中可發現，在 1 天齡期即有少數 C-S-H 膠體出現，隨著時間的增長而迅速的增加。早期的 C-S-H 膠體呈包覆於其他水化生成物表面之短而細的針狀物。其他如鈣氫石、單硫鋁酸鈣、氫氧化鈣等水化產物皆有發現，各種水化產物如圖 4-13 所示。另外，飛灰顆粒亦可在其中明顯的發現，且表面已有些許的水化生成物附著其上，初期尚無明顯的反應或異狀。

7 天齡期：

- 單硫鋁酸鈣水化物(AFm)突然增多；且均勻分佈在 $100\ \mu\text{m}$ 的範圍內，換句話說，在 1 天齡期時所觀察到的未水化水泥顆粒或部分的水化生成物，此時轉化形成單硫鋁酸鈣的結構組織，且自 $10\sim 25\ \mu\text{m}$ 之間的組織結構較為鬆散，自此範圍之後，結構組織又漸趨緻密。
- 針刺狀的 C-S-H 漸增而逐漸形成網形根狀的膠體，此乃由於密度較高的球形針刺狀 C-S-H 膠體互相擠壓所形成。此時的飛灰粒子尚無明顯的變化，水化生成物彼此之間存在著孔隙。

14 天齡期：

- 這時已可明顯的發現形成網形根狀的 C-S-H 膠體，但其間結構的孔隙仍是明顯的分佈於其中，與先前比較則因水泥水化之 C-S-H 彼此交錯填充於網形根狀的孔隙，使其結構由網形根狀逐漸轉變成平面結構的趨勢。而飛灰顆粒的玻璃外層逐漸破裂剝落，並從其中長出針刺狀的 C-S-H 膠體，即部分飛灰球表面已開始產生卜作嵐反應。
- 先前 7 天齡期中可明顯發現的鈣氫石及單硫鋁酸鈣水化物，在此亦可發現，惟數量已不多。

28 天齡期：

- 骨材邊緣處依然有很多由卜作嵐反應所產生的水化生成物堆積，由於彼此間的堆疊，致使其間存在著相當多的孔隙，其範圍由骨材面起算約介於 $20\sim 50\ \mu\text{m}$ 不等；而在此範圍之後，可發現先前齡期中原本是孔隙之處，已漸由水化生成物填充，原先佈滿孔隙的網形結構逐漸轉變成平面結構，且隨著時間的發展而愈趨明顯。此外，由其中的微觀晶相中亦可發現，距離顆粒骨材邊緣處愈遠的地方，其孔隙愈少。
- 觀察中發現，飛灰顆粒的玻璃外層依舊繼續持續破裂剝落，並從其中長出針刺狀的 C-S-H 膠體，但仍有飛灰球其表面仍尚未產生反應。網形根狀 C-S-H 膠體與球形針狀 C-S-H 膠體同時存在，並佈滿於試體之中。CH 晶體相較於前期反應的晶相結構，已少了許多，此乃由於卜作嵐反應消耗所致。

56 天齡期：

- 此時的晶相結構又更趨緻密，如圖 5-1(e)，孔隙的孔徑又較先前小，

平面結構持續形成，網形根狀 C-S-H 膠體與球形針狀 C-S-H 膠體皆可觀測到。

- 相較之前的微觀結晶結構，亦可觀察到飛灰顆粒的粒徑愈來愈小，此是由於飛灰的結構為玻璃圓球，在當表層與外界開始反應後，表層將會逐漸剝落，而使得內層亦能持續反應，然後以此過程連續不斷重複，以使飛灰顆粒完全反應，填滿孔隙為止。
- 顆粒骨材邊緣處依舊約有 15~30 μm 較鬆散的水化生成物附著，雖說結構鬆散，但與先前齡期的比較，其界面結構亦較為緻密，且組織範圍明顯的縮短了許多。

進一步比較相同水膠比在飽和石灰水及飽和硫酸鈉養護下水化產物之變化，圖 5-2，圖 5-3 是利用 RGB 色彩模型所建立之 W/B=0.65 在飽和石灰水及飽和硫酸鈉養護下不同齡期的 SEM 微觀晶相圖。其水化產物在不同齡期的變化情形整理如下表所示：

不同齡期及養護條件下水化產物變化之比較表

齡期	飽和石灰水	飽和硫酸鈉
1 天	<ul style="list-style-type: none"> • 在骨材的邊緣處，有較多未水化的水泥顆粒或是初步水化之 C-S-H 生成物零星分佈在 100 μm 的範圍內。 • 有離骨材界面愈遠，C-S-H 膠體量愈多的趨勢。飛灰顆粒亦可在其中明顯的發現，初期尚無明顯的反應或異狀，如圖 5-2(a) 所示。 	<ul style="list-style-type: none"> • 在 0~100 μm 範圍內發現少許之 C-S-H 水化之生成物堆積。大都是未水化的水泥顆粒及飛灰顆粒，如圖 5-3(a) 所示，但 C-S-H 生成量較飽和石灰水養護情況少很多。
7 天	<ul style="list-style-type: none"> • 單硫鋁酸鈣水化物 (AFm) 大量增多且集中分佈在 25 μm 的範圍內，且自 10~25 μm 之間的組織結構較為鬆散，自此範圍之後，結構組織又漸趨緻密，飛灰粒子尚無明顯的變化，如圖 5-2(b) 所示。 	<ul style="list-style-type: none"> • 與飽和石灰水養護相比較，並未發現單硫鋁酸鈣水化物 (AFm)，水泥水化之 C-S-H 膠體持續成長且有逐漸形成網狀結構之趨勢，如圖 5-3(b) 所示。 • 飛灰顆粒在 7 天之前，表面仍然十分光滑，尚未產生反應。
14 天	<ul style="list-style-type: none"> • 先前 7 天齡期中可明顯發現的單硫鋁酸鈣 (AFm) 水化物，在此齡期已無發現，C-S-H 膠體呈現零星分佈，但由 14 天齡期不同水膠比之 SEM 圖中發現 W/B=0.35 仍有 AFm 出 	<ul style="list-style-type: none"> • 先前 7 天齡期中可明顯發現的網狀 C-S-H 膠體已轉變成條狀結構，飛灰表面仍然十分光滑，尚未產生反應，如圖 5-3(c) 所示。 • 另外由 14 天齡期不同水膠比之

	<p>現，如圖 6-1(a)所示。</p> <ul style="list-style-type: none"> • 而飛灰顆粒的玻璃外層逐漸破裂剝落，並從其中長出 C-S-H 膠體，即部分飛灰球表面已開始產生卜作嵐反應，如圖 5-2(c)所示。 	<p>SEM 圖中發現 W/B=0.54 仍有發現 AFm，如圖 6-2(c)所示，但在 14 天前之各種水膠比均無發現 AFm，故可推說在飽和硫酸鈉養護下 AFm 較飽和石灰水養護晚 7 天出現。</p>
28 天	<ul style="list-style-type: none"> • 由於飛灰卜作嵐反應所產生的 C-S-H 膠體填充孔隙，使得在 14 天以前零星分佈的 C-S-H 膠體逐漸再度結合成網狀結構的趨勢，如圖 5-2(d)所示。 	<ul style="list-style-type: none"> • 條狀的 C-S-H 膠體因硫酸鈉之腐蝕作用及破壞而轉變成稀疏的網狀結構，且集中在 25~50 μm 之間。 • 亦可發現飛灰顆粒的玻璃外層已產生破裂剝落，表面上覆蓋有 C-S-H 膠體，如圖 5-3(d)所示。可推估卜作嵐反應也延後發生。
56 天	<ul style="list-style-type: none"> • 因卜作嵐反應持續填充孔隙及連接零星分佈的 C-S-H 膠體，可明顯看出過渡區之 C-S-H 膠體形成網狀結構，如圖 5-2(e)所示。 	<ul style="list-style-type: none"> • 因硫酸鈉之腐蝕作用及破壞使得網狀的 C-S-H 膠體明顯的減少，但可發現飛灰的卜作嵐反應明顯的增加，如圖 5-3(e)所示。

§5-2 混凝土過渡區孔隙結構隨齡期之變化

水泥接觸水即產生瞬間水化，為一種激烈的化學反應作用，此種「隨機接觸型」的行為，使得未參與水化的水及被包裹的空氣，將形成毛細管孔隙，呈現不定形外觀，其孔隙含量(孔隙率)隨水灰比(W/C)或水固比(W/S)、齡期及溫度而異且齡期愈長則孔隙含量愈少，本研究利用 PhotoImpact 之魔術棒工具，選用 10% 之像素點色差，將電腦合成之過渡區 SEM 圖中的孔隙框選出來，以建立過渡區相對應之平面孔隙圖形及利用方格紙計算平面孔隙所佔之整個平面結構的大致比例(稱為孔隙率)來探討過渡區孔隙結構之變化。當然，可能由於人為的錯誤，而造成所選擇圖面上的像素點並非實際結構之孔隙，再加上所分析的晶相結構並非由同一試片同一點位進行拍攝記錄及非同一試片之平面孔隙面積，故所得之比例關係僅能作為定性之分析。雖然如此，利用繪圖軟體將其孔隙分割出來並計算其平面孔隙率來分析過渡區的孔隙結構，不啻為一可行之方式。

圖 5-4 及圖 5-5 為 W/B=0.54 及 0.65 在飽和石灰水養護下之混凝土試體，利用像素點色差的原理將合成之連續 SEM 照片中的平面孔隙框選出來的過渡區孔隙分佈圖，黑色部分表示孔隙，經觀察發現，在 1 天材齡時，孔隙的發展是成大

塊或條狀的分佈，且與水化生成物的發展，呈現一間歇交錯式的產生，在 7 天齡期時，愈發明顯，不過此時原本為大塊條狀的孔隙，開始有被分割為不連續的趨勢。14 天齡期時，先前所呈現的大範圍區域孔隙結構，則由於水化生成物的填充孔隙，造成孔隙的不連續，雖然孔隙的孔徑、形狀仍成不定形成長與分佈，但大略尚可看出，孔隙的形狀仍呈現類似不連續條狀的分佈，第 28 天齡期起，較遠邊處原本為孔隙的範圍，已由水化生成物填充，由圖 5-4(d)及圖 5-5(d)中可明顯的察覺，此時孔隙的結構形狀已非先前齡期呈條狀的型態，而是轉化成為一不定形的小型塊狀組織。第 56 天齡期時，孔隙大都集中在靠近骨材邊緣處 0~15 μm 範圍內，見圖 5-4(e)及圖 5-5(e)，其餘部位則呈現零星且小型塊狀的分佈。若將 56 天齡期之孔隙分佈範圍定義為 HPC 過渡區之平均厚度時，則本研究結果發現較 H. Uchikawa, S. Hanehara and D. Sawaki 【61】所研究 W/C=0.5，28~56 天齡期的普通混凝土之 0~25 μm 為小。進一步以計算所得之孔隙率分析時，孔隙率將隨齡期的增加而減少，14 天以後因飛灰的卜作嵐反應填充孔隙，使得 28~56 天之孔隙率急速降低，此現象可更進一步證明卜作嵐反應具有提高混凝土耐久性的效果。

另外比較相同水膠比在飽和石灰水及飽和硫酸鈉養護下過渡區孔隙結構之變化，圖 5-6 及圖 5-7 分別為 W/B=0.45 在飽和石灰水及飽和硫酸鈉養護下利用像素點色差的原理將合成之連續 SEM 照片中的孔隙框選出來的過渡區孔隙分佈圖，黑色部分仍表示孔隙，將圖 5-6，圖 5-7 之飽和石灰水及飽和硫酸鈉養護環境下在不同齡期之孔隙結構的觀測結果整理如下表所示：

飽和石灰水及飽和硫酸鈉養護環境下在不同齡期之孔隙結構的觀測結果

齡期	飽和石灰水	飽和硫酸鈉
1 天	• 孔隙的發展是呈大塊或條狀的分佈，且與水化生成物的發展，呈現一間歇交錯式的產生。	• 孔隙的發展也是呈大塊或條狀的分佈，與水化生成物呈現一間歇交錯式分佈，其現象較飽和石灰水養護更明顯。
7 天	• 交錯現象愈發明顯，不過此時原本為大塊或條狀的孔隙，開始有被分割為不連續的趨勢。	• 孔隙的發展仍是呈大塊或條狀的分佈，與水化生成物呈現一間歇交錯式分佈，無被分割為不連續的趨勢。
14 天	• 先前所呈現的大範圍區域孔隙結構，則由於水化產物的填充孔隙，造成孔隙的不連續，雖然孔隙的孔	• 孔隙開始有被分割為不連續的趨勢，與水化生成物呈現一間歇交錯式分佈現象較 1 天、7 天更明顯。

	徑、形狀仍成不定形成長與分佈，但大略尚可看出，孔隙的形狀呈現類似條狀的分佈。	其分割現象在飽和石灰水養護下 7 天就出現，在飽和硫酸鈉養護下則延後至 14 天才出現。
28 天	• 較遠處原本為孔隙的範圍，已由水化生成物填充，由圖片中可明顯的察覺，此時孔隙的分佈集中於骨材邊緣處，形狀已非先前齡期呈條狀的型態，轉化成為一不定形的小型塊狀組織。	• 由於水化產物的填充孔隙，造成孔隙的不連續，雖然孔隙的孔徑、形狀仍呈現不定形成長與分佈，但大略尚可看出，孔隙的形狀呈現類似條狀的分佈。而條狀分佈在飽和石灰水養護下 14 天就出現了，故仍有延後出現的現象。
56 天	• 孔隙結構呈現不定形的小型塊狀組織，且塊狀面積與前面齡期比較，分佈的更零星，並分散在 0~100 μm 的範圍間。	• 孔隙仍呈現類似條狀的分佈，並分散在 0~75 μm 的範圍間。

最後以計算所得之孔隙率分析時，在飽和石灰水及飽和硫酸鈉養護條件下，均有 7 天齡期之孔隙率大於 1 天的現象，其原因為飛灰於 14 天才開始產生卜作嵐反應，故水泥水化產生之 C-S-H 填充孔隙的速度小於水泥產生塑性裂縫的速度，而水泥水化產生之 CH 在飽和硫酸鈉養護下，先轉變成石膏，再與 C_3A 化合成 AFt 或 AFm，使體積膨脹，兩者均是造成 7 天的孔隙率大於 1 天的原因，但在 14 天以後，因飛灰開始產生卜作嵐反應，使得孔隙率慢慢減少，而在 28-56 齡期時，因飛灰的加速卜作嵐反應，使得孔隙率急速的減少，又發現在飽和硫酸鈉養護下之孔隙率，在任何齡期均大於飽和石灰水養護的孔隙率。

§5-3 混凝土過渡區水化產物堆積程度隨齡期之變化

圖 5-8 至圖 5-12 為 0.54 水膠比 1 天至 56 天齡期之水化產物緻密程度(相對高度)比較圖，取距骨材界面 25 μm 處隨機取一點，定義為第一點並假設其高程為 100 單位，分別在 25~50 μm 、50~75 μm 及 75~100 μm 之範圍內隨機取數點並計算其高程，因為第一點係隨機取樣，若選取的為最高點，則其他所取的點之高程均小於第一點，反之亦然，故無法比較不同齡期之水化產物緻密程度，僅能就某一齡期比較其 100 μm 範圍內之水化產物緻密程度，依據 Maso 研究可知在新拌混凝土中，沿骨材周圍形成水膜，使接近骨材處較遠離骨材(指水泥漿本體)所形成的水灰比高。水化產物生成量較少，孔隙較多，隨水化的進行，所生成的水化產物有填充孔隙之效果，使得距離骨材處較遠處之水化產物排列之堆積程度愈

高。故本研究利用航空測量及衛星定位系統的測量觀念，配合立體鏡及視差尺的運用來計算晶相結構中彼此間的高差，同時定義相對高度愈大，表示水化產物之堆積量愈多，因此進一步以相對高度來探討距離骨材界面 $100\ \mu\text{m}$ 範圍內過渡區之水化產物堆積程度，首先由圖 5-8 至圖 5-12 之 $W/B=0.54$ 的 1 天至 56 天相對高度圖可更清楚看出水化產物形狀之變化，即 1 天之 C-S-H 零星分布於 $100\ \mu\text{m}$ 範圍內，至 7 天與 14 天時則由零星分布轉變成條形分布，此現象表示 C-S-H 零星分布之空間逐漸被水化產物填充而形成條形分布，至 28 天與 56 天時，因更進一步的填充，使得條形分布的 C-S-H 逐漸形成平面結構，以圖 5-10 之相對高度圖為例，由圖可發現在 $25\sim 50\ \mu\text{m}$ 、 $50\sim 75\ \mu\text{m}$ 、 $75\sim 100\ \mu\text{m}$ 之範圍內，其相對高度分別為 $100\sim 114$ 、 $114\sim 119$ 、 $119\sim 130$ 單位，即距離骨材界面愈大，其相對高度愈大，可推論 C-S-H 水化產物之堆積量愈多，此現象亦可說明混凝土過渡區之 C-S-H 生成量有距離骨材界面愈大，其生成之 C-S-H 愈多愈緻密，不管在何種齡期下，均有相同的現象。

§5-4 混凝土過渡區孔隙結構與巨觀行為之關係

圖 5-13(a) 為不同配比之 HPC 試體在飽和石灰水養護下隨齡期的抗壓強度發展，由圖可知任何配比在 14 天以前的抗壓強度發展係由 W/C 及水泥用量來控制，雖然 $W/B=0.54$ 及 $W/B=0.65$ 的水泥用量均為 $200\text{kg}/\text{m}^3$ ，但 0.65 水膠比之用水量 $200\text{kg}/\text{m}^3$ 高於 0.54 水膠比之 $181\text{kg}/\text{m}^3$ ，另外由圖 5-4 及圖 5-5 可發現在不同齡期下， 0.65 水膠比之孔隙率亦大於 0.54 水膠比之孔隙率，故 0.54 水膠比之抗壓強度大於 0.65 水膠比之抗壓強度，且強度發展之趨勢也相近，由圖 5-1(c) 之 14 天的 SEM 照片發現飛灰球外層逐漸破裂剝落，並從其中長出針刺狀的 C-S-H 膠體，因此 14 天為飛灰開始發生卜作嵐反應，有改善混凝土界面而增加抗壓強度的現象，尤其在 28 天-56 天的齡期下，因飛灰的加速卜作嵐反應，使得抗壓強度的發展及曲線斜率變大。此現象顯示 W/C 及水泥用量為 HPC 早期 (14 天以內) 抗壓強度之控制因子，而 W/B 為 HPC 中期抗壓強度之控制因子，亦可說明為何 ACI318-95 將 W/B 作為強度及耐久性之設計因子，在 56 天時 $W/B=0.54$ 的配比已達到設計強度的要求，而 $W/B=0.65$ 的配比僅接近設計強度的要求，此現象亦說明了卜作嵐材料的使用量是高性能混凝土配比設計的考慮重點。

圖 5-13(b)、(c) 為不同配比之 HPC 試體在飽和石灰水養護下隨齡期的 CH

含量及超音波速發展，由圖可清楚發現在 14 天以前各種配比的 HPC，隨水化作用的進行，CH 含量及超音波速亦隨時間成長，但在 14-28 天之間，因卜作嵐反應開始消化 CH 及因飛灰剛開始卜作嵐反應，其填充孔隙的速度不及內部漿體組織或界面因水泥水化產生龜裂的速度，使得 CH 含量及超音波速呈現下降的現象。

就耐久性指標的電阻值來看，由圖 5-13(d)可知 14 天以前係由 W/C 控制，故電阻值呈現緩慢的增加(即斜率較平緩)，但在 14-56 天時因卜作嵐反應生成之 C-S-H 再度填充孔隙，使得電阻值急速增加(即斜率變陡)，此現象足以說明利用飛灰之卜作嵐反應來提高混凝土耐久性是有效的方法，兩者均符合 56 天之電阻應大於 $30\text{k}\Omega\text{-cm}$ 之要求。

