

第六章 常溫濕拌混凝土過渡區加速劣化(耐久性)之試驗結果與討論

§6-1 加速劣化前後混凝土過渡區水化產物及孔隙結構隨齡期之發展

以 14 天齡期之 SEM，比較不同水膠比在不同養護條件下，其加速劣化前後之水化產物的變化，圖 6-1~圖 6-4 是利用 RGB 色彩模型所建立之 14 天齡期在飽和石灰水及飽和硫酸鈉養護及不同養護條件下經 15 次加速劣化前後各種水膠比的 SEM 微觀晶相圖。其中圖 6-1 及圖 6-2 分別為 14 天齡期下在不同水膠比及養護條件下未實施加速劣化試驗的 SEM 微觀晶相圖，由圖 6-1(a) 可發現 $W/B=0.35$ 因其水泥用量最多，在 14 天齡期時已有較多由水泥水化生成的 C-S-H 膠體且形成網狀結構，均勻分佈在 $100\ \mu\text{m}$ 範圍內，同時也發現少許的 AFm 集中分佈在 $75\sim 100\ \mu\text{m}$ 之間，少許的飛灰表面覆蓋有因卜作嵐反應所生成的水化產物，也可觀察到許多未水化的水泥與飛灰顆粒。 $W/B=0.45$ 與 $W/B=0.35$ 雖然同為低水膠比高漿量的設計，但是 $W/B=0.45$ 之飛灰用量為 $180\text{kg}/\text{m}^3$ 較 $W/B=0.35$ 之 $300\ \text{kg}/\text{m}^3$ 少了 $120\ \text{kg}/\text{m}^3$ ，故其漿體結構比較鬆散，由圖 6-1(b) 發現由水泥水化生成的 C-S-H 膠體較 $W/B=0.35$ 少了許多，呈現鬆散的網狀結構，但可發現較多的飛灰表面覆蓋有因卜作嵐反應所生成的水化產物，同時也發現較多的 AFm 均勻分佈在 $100\ \mu\text{m}$ 範圍內，而 $W/B=0.54$ 與 $W/B=0.65$ 均為高水膠比低漿量的設計，由圖 6-1(c) 與圖 6-1(d) 發現其過渡區之水化產物的發展趨勢同 $W/B=0.45$ ，但由水泥水化生成的 C-S-H 膠體較 $W/B=0.45$ 還少，故水化產物結構不再是網狀結構，而是呈現零星散亂的分佈，已無 AFm 的出現，飛灰產生卜作嵐反應的現象較 $W/B=0.45$ 明顯的減少。圖 6-2 為在飽和硫酸鈉養護下各種水膠比之 SEM 微觀晶相圖，由圖可看出在不同水膠比之水化產物及飛灰的卜作嵐反應之發展情形大致與飽和石灰水養護情形相似，只有生成量明顯的減少及在 $W/B=0.54$ 下仍發現有 AFm 均勻分佈在 $100\ \mu\text{m}$ 範圍內，如與圖 5-2(b) 比較可知在飽和硫酸鈉養護下 AFm 延後出現。最後由 14 天之經過 15 次加速劣化試驗後的 SEM 圖(如圖 6-3 及圖 6-4 所示)可發現， $W/B=0.35$ 及 $W/B=0.45$ 之 C-S-H 生成量均較 $W/B=0.54$ 及 $W/B=0.65$ 為多，此原因為加速劣化係在水中進行，故水泥水化作用及飛灰之卜作嵐反應在加速劣化試驗期間仍會繼續進行，且 $W/B=0.35$ 及 $W/B=0.45$ 之水泥用量均為 $240\text{kg}/\text{m}^3$ ，但飛灰用量分別為 $300\text{kg}/\text{m}^3$ 及 $180\text{kg}/\text{m}^3$ ，較 $W/B=0.54$ 及 $W/B=0.65$ 之水泥用量為 $200\text{kg}/\text{m}^3$ ，飛灰用

量分別為 150kg/m^3 及 120kg/m^3 為多，故其 C-S-H 生成量較多，但是由於加速劣化的破壞，使得生成之 C-S-H 中存在有較多的孔隙，尤其在飽和硫酸鈉養護下之試體更明顯，雖然飛灰之卜作嵐反應有填充孔隙及增加抗壓強度之效果，但在硫酸鈉侵蝕的環境下，會使已生成之 C-S-H 膠體變成多孔與疏鬆的網狀結構，而在加速劣化後的情況更為明顯，此現象足以說明加速劣化有明顯阻止飛灰產生卜作嵐反應填充孔隙及破壞已生成 C-S-H 結構並形成多孔隙之 C-S-H 的現象，將會進一步影響其抗壓強度及耐久性。

水膠比也是影響過渡區微觀晶相及平面孔隙率的另一個重要參數，本研究係選用低水膠比高漿量之配比設計方式，圖 6-5 表示不同水膠比及養護條件下之平面孔隙率變化，由圖 6-5 可看出不管是在飽和石灰水或飽和硫酸鈉養護下，其平面孔隙率均隨水膠比之減小而減少且有相同的發展趨勢。而在 $W/B=0.35$ 及 0.45 之低水膠比高漿量配比下出現 7 天的孔隙率大於 1 天的孔隙率，此原因除了從圖 6-7 發現 7 天的 CH 含量大於 1 天的 CH 含量，因為 CH 晶體與骨材間之界面能 (interfacial energy) 小於其與水泥漿體之界面能，使其於水化作用過程中，鈣離子會有朝骨材移動的趨勢。故骨材周圍之過渡區極易形成過飽和溶液，促使 CH 晶體析出並附著於骨材的表面。而這些 CH 晶體排列具方向性，無法形成緻密的堆積，造成多孔隙的微觀結構外。又有水泥水化產生之 C-S-H 填充孔隙的速度小於產生塑性裂縫的速度，故造成在飽和石灰水及飽和硫酸鈉養護下 7 天的平面孔隙率均大於 1 天的平面孔隙率，但在 $W/B=0.54$ 及 0.65 之高水膠比低漿量配比下則無此現象，7 天後的平面孔隙率則隨齡期之增加而減少。平面孔隙率之降低效果以 $W/B=0.35$ 及 0.45 之低水膠比高漿量配比優於 $W/B=0.54$ 及 0.65 之高水膠比低漿量配比，又以 $W/B=0.35$ 之飛灰用量為 300kg/cm^3 ，高於 $W/B=0.45$ 、 0.54 、 0.65 之 180kg/cm^3 、 150kg/cm^3 、 120kg/cm^3 甚多，故造成在 28-56 天齡期時，因飛灰產生卜作嵐反應生成 C-S-H 填充孔隙的作用明顯，故在此齡期以 $W/B=0.35$ 降低平面孔隙率之效果最為顯著。

§6-2 加速劣化試驗前混凝土之抗壓強度、CH 含量、超音波速及電阻值之發展

圖 6-6 為不同配比及養護條件下之抗壓強度發展，由圖 6-6(a) 可知在 $W/B=0.35$ 、 0.45 之水泥量均為 240kg ，故其在 14 天以前之抗壓強度發展曲線的

斜率相近，而 $W/B=0.54$ 、 0.65 之抗壓強度發展曲線的斜率亦同，由 14 天之 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，此現象亦可由圖 6-7(a)中 $W/B=0.45$ 、 0.54 及 0.65 之 CH 含量的變化得到印證，即在齡期 14 天至 28 天之間，CH 的含量在此開始呈現明顯負成長的改變，因為飛灰在水化初期為惰性水化材料，不參與水化，因此 CH 的生成在初期時隨著水泥漿體的水化反應而增加快速，而水化作用進行至第 14 天齡期時，飛灰之卜作嵐反應開始進行，並大量消耗 CH，故 CH 開始呈現下降的趨勢。在 28 天-56 天的齡期下，由於飛灰的卜作嵐反應加速，造成抗壓強度的發展及曲線斜率變大。另外由圖 6-6(b)可知硫酸鈉溶液會使混凝土產生硫酸鹽侵蝕，使得抗壓強度下降，此現象可由硫酸鈉溶液養護下，隨齡期之抗壓強度發展曲線較飽和石灰水之抗壓強度發展曲線來得平緩得到印證，另外由圖 6-7(b)發現其 CH 含量低於石灰水中養護之試體，此乃由於混凝土中的氫氧化鈣，在水化的進行中除了與飛灰產生卜作嵐反應外，又與硫酸鈉反應生成石膏及氫氧化鈉，以致造成氫氧化鈣的大量消耗。此狀況也說明了卜作嵐反應在硫酸鈉溶液中沒有像在飽和石灰水中有改善混凝土界面而增加抗壓強度的現象，最後由要求的 56 天抗壓強度來看，不管在任何養護條件下，只有 $W/B=0.35$ 之高水泥量(240kg)及高飛灰用量(300kg)的配比能達到設計強度的要求，而 $W/B=0.45$ 配比的水泥量雖然也是 240kg，但因飛灰使用量僅 180kg 較 $W/B=0.35$ 之 300kg 少 120kg，所以在強度表現上只有在飽和石灰水養護下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在強度設計及耐久性設計上的重要指標【62，63】。

圖 6-8 表示混凝土在各種不同配比、齡期、養護環境下超音波速之變化。由圖 6-8(a)可看出，在 14 天以前因水泥持續水化填充孔隙，使得混凝土的超音波速持續的成長，到 28 天齡期時， $W/B=0.45\sim 0.65$ 之飛灰含量較少，使得卜作嵐反應填充孔隙的速度不及內部漿體或界面因水泥水化產生龜裂的速度而造成超音波速下降的現象。但在 28~56 天齡期時，超音波速再度持續的成長，唯有

W/B=0.35 高水泥量及高飛灰用量的配比，其超音波速呈穩定的成長，此現象與抗壓強度的發展機理完全吻合，由圖 6-8(b)可看出在不同養護環境下之混凝土，其超音波速值亦不相同，從中發現，在飽和硫酸鈉中侵蝕之試體，其超音波速均高於飽和石灰水中養護之試體，其原因係飽和硫酸鈉之結晶填充孔隙之效果高於石灰的填充，因而造成飽和硫酸鈉侵蝕試體之超音波速高於飽和石灰水養護之試體，只是曲線發展較飽和石灰水中養護來得平緩，另外在製作混凝土抗壓試體時，雖然四種水膠比均控制在 TAICON 的要求條件下，但是漿體量與骨材量之比例會影響灌模的難易度及成模性，在混凝土抗壓試體製作過程中以 W/B=0.45 之工作性最佳，可減少試體製作時之氣泡產生，進而造成該組之超音波速高於其他各組，為進一步證明是否超音波速均以 W/B=0.45 最高，加做一組試體，由同一個試體分別量測其 1 天、7 天、14 天、28 天、56 天、90 天之超音波速，如圖 6-9 所示，其結果與前述由不同試體所量測的結果相同，其超音波速仍以 W/B=0.45 最高，雖然在任何養護條件下之超音波速均以 W/B=0.45 最高，但電阻值卻不然，電阻值仍以 W/B=0.35 為最高，此現象亦可進一步說明為何耐久性指標選用電阻值而不採用超音波速的原因。

對長期耐久性的瞭解，當然以長期直接觀測為最佳，但時間過長又不可行，由以往研究顯示，耐久性最主要的物理化學變化都與「離子移動」有關【63】，因此可以離子在混凝土中移動的難易程度來判別耐久性，其中以電阻系數【64】或離子滲透率【65】的檢測較簡易且可於現場執行。同時要具耐久性必須低滲透性，此牽涉到 Fick' s 法則。古典測試滲透性係以透水性為準，近年來發覺由於水分子過大(25.4 μm)，在 W/C 降至 0.4 時即無法滲入，然而氯離子較小，W/C 為 0.4 時仍然可以滲入混凝土中，因此 AASHTO 改以氯離子滲透為主，依據 ASTM C1202 規定，2000~1000 庫倫為滲透性低，1000 庫倫以下為非常低滲透性。其相應之電阻在 20K Ω -cm 及 30K Ω -cm 範圍，而加拿大跨峽大橋及台灣屏東海洋生物博物館為同一高耐久性等級之設計。此項規定在國內為之少見，然而 ACI 318-95 中亦將電滲量設定為耐久性指標(ACI 318-95 第 4.4.2 節說明)，而電阻超過 20K Ω -cm 為鋼筋不產生腐蝕之指標。由圖 6-10(a)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)，唯有 W/B=0.65 配比的用水量 200kg，高於其他配比的 181kg，其電阻值最低，即用水量愈大，其相

應電阻值愈低，表示水分子在混凝土中與離子一起移動，其現象類似水的滲透，但是仍然大於 56 天要求的 $30\text{k}\Omega\text{-cm}$ ，而在飽和硫酸鈉中養護之試體(見圖 6-10(b))，14 天以前之電阻值仍呈現緩慢的增加(即斜率較平緩)，但在 14-28 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)且其電阻值與飽和石灰水養護試體相近，唯有在 56 天齡期時之電阻值才小於飽和石灰水養護，另外 W/B=0.65 配比之電阻值在 56 天齡期時仍小於 $30\text{k}\Omega\text{-cm}$ ，其餘各種水膠比均符合 56 天之電阻應大於 $30\text{k}\Omega\text{-cm}$ 之要求。此現象足以說明卜作嵐材料是提高混凝土耐久性的可行方法。

§6-3 加速劣化試驗後混凝土之抗壓強度、超音波速及電阻值的發展

圖 6-11 為在不同配比及養護條件下經 15 次加速劣化前後之抗壓強度發展，由圖可發現 15 次加速劣化後之抗壓強度，在各種齡期下均較劣化前的抗壓強度明顯降低了很多，雖然在加速劣化試驗期間，水泥及飛灰均能繼續水化及產生卜作嵐反應，但是在飽和硫酸鈉加速劣化條件下，其阻止生成 C-S-H 的速度高於水泥及飛灰生成 C-S-H 的速度，因此造成加速劣化後之抗壓強度明顯的下降，即使在 56 天之高齡期下，C-S-H 已完成填充孔隙而得到高抗壓強度，但在飽和硫酸鈉加速劣化條件下，由於反復破壞現象顯著，仍會破壞 C-S-H 的結構(即生成之 C-S-H 存在有孔隙)而造成抗壓強度明顯的下降，此狀況也可由圖 6-3 及圖 6-4 之 14 天加速劣化後的 SEM 圖發現多孔結構的 C-S-H 得到印證【66】。

另外就 1 天、7 天、14 天、28 天、56 天之超音波速及電阻量測結果發現，W/B=0.35、0.45、0.54 試體在飽和石灰水養護下，1 天齡期之 15 次加速劣化後的超音波速大約等於第 1 次，而電阻值則大於第 1 次，因為在 1 天齡期時，水泥之水化程度不高，而加速劣化又在飽和硫酸鈉溶液中進行，水泥可繼續進行水化，但因硫酸鈉之侵蝕及 $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ 之烘乾均會產生微裂縫，抵消了水泥水化填充孔隙的效果，又因微裂縫對於耐久性的影響大於強度，因此造成第 1 次與第 15 次的超音波速相近，但第 15 次的電阻值則大於第 1 次，而 7 天與 14 天之第 1 次與第 15 次的超音波速及電阻值大約相近，其原因為 7 天與 14 天之水泥水化程度大於 1 天且飛灰之卜作嵐反應才剛開始，造成硫酸鈉之侵蝕及 $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ 之烘乾所產生微裂縫與水泥水化填充孔隙的效果相近。只有在養護 28 天及 56 天之第

15 次的超音波速及電阻值才明顯的低於第 1 次，因為在 28 天與 56 天之水泥水化程度及飛灰之卜作嵐反應已經很高，故在加速劣化試驗其間僅有飛灰之卜作嵐反應持續來填充孔隙，又因在飽和硫酸鈉侵蝕下，使得卜作嵐反應填充孔隙之速度小於 $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ 之烘乾所產生微裂縫的速度，進而造成第 15 次的超音波速及電阻值明顯的低於第 1 次，如圖 6-12 及圖 6-14 所示。在飽和硫酸鈉養護下，其超音波速及電阻值之發展趨勢亦同，如圖 6-13 及圖 6-15 所示，僅有 $W/B=0.65$ 之試體因其用水量最多，其超音波速及電阻值之發展趨勢亦同，但其值最小。此現象可進一步說明了飛灰在 14 天以後才會產生卜作嵐反應，因加速劣化係在水中進行，故 1 天與 7 天齡期之卜作嵐反應仍能在加速劣化試驗下進行，進而防止部分的硫酸鈉腐蝕。唯有在 28 天及 56 天時因卜作嵐反應已達相當高的程度，但硫酸鈉腐蝕仍會破壞 C-S-H 的結構(即生成之 C-S-H 存在有孔隙)而造成抗壓強度明顯的下降及造成第 15 次的電阻值明顯的低於第 1 次，另外由圖 6-16 至圖 6-19 在飽和石灰水與飽和硫酸鈉養護下各齡期之加速劣化的第 1 次與第 15 次之超音波速與電阻值之變化來看，超音波速之變化較為零亂，但是電阻值則可清楚發現齡期愈長電阻值愈大，且齡期在 1 天及 7 天時因水化未完全，故其第 15 次電阻值大於第 1 次，而在 14 天、28 天及 56 天時則第 15 次電阻值明顯地低於第 1 次，硫酸鈉養護試體之加速劣化試驗，也有相同的結果。此現象可進一步印證在飽和硫酸鈉加速劣化條件下，由於反復破壞現象顯著，仍會破壞 C-S-H 的結構(即生成之 C-S-H 存在有孔隙)而造成抗壓強度明顯的下降，同時也降低了混凝土的耐久性。