

## 第三章 水泥之水化反應

### §3-1 卜特蘭水泥之製造過程與物化性質

#### §3-1-1 卜特蘭水泥之製造與組成

製造卜特蘭水泥的原料為石灰岩、黏土或頁岩【5, 16, 22】，其主要化學成分為氧化鈣( $\text{CaO}$ ; C)、氧化矽( $\text{SiO}_2$ ; S)、氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; A)、氧化鐵( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; F)及其他少量之氧化物如氧化鎂( $\text{MgO}$ )、鹼( $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ )…等，典型卜特蘭水泥氧化物組成如表 3-1【5】；此原料礦物研磨後置於旋窯(Rotary kiln)內燒結，隨溫度的變化形成不同的單礦物，主要包含矽酸三鈣( $\text{C}_3\text{S}$ )、矽酸二鈣( $\text{C}_2\text{S}$ )、鋁酸三鈣( $\text{C}_3\text{A}$ )、鋁鐵酸四鈣( $\text{C}_4\text{AF}$ )，其中 $\text{C}_2\text{S}$ 是旋窯在  $1350^\circ\text{C}$  煅燒時形成，而 $\text{C}_3\text{S}$ 則是旋窯在  $1450^\circ\text{C}$  煅燒時形成，因此水泥是經過高溫煅燒所得到之高能量產物，即至少要在  $1000^\circ\text{C}$  以上才會形成具有粘結性質的矽酸三鈣( $\text{C}_3\text{S}$ )、矽酸二鈣( $\text{C}_2\text{S}$ )，煅燒完成之產物稱為水泥熟料，再添加約 5% 的石膏經研磨後之產物才稱為水泥，其製造程序如圖 3-1【5, 23】所示。

此外水泥的種類可藉由改變水泥中 $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{A}$ 、 $\text{C}_4\text{AF}$ 之四種主要單礦物含量，以滿足不同工程之需求性質，表 3-2【5】、3-3【24, 25, 26】為ASTM卜特蘭水泥之分類及各種單礦物對水泥性質之影響。

#### §3-1-2 卜特蘭水泥之化學成分與物理性質

水泥是由四個主要單礦物 $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{A}$ 、 $\text{C}_4\text{AF}$ 及少量的次要成分如 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ …等所組成，當水泥與水拌合後立即產生水化作用，生成各種水化產物及晶體而影響水泥漿體之工程性質，在一般水泥中，強度的發展是由 $\text{C}_3\text{S}$ (不純物稱Alite)及 $\text{C}_2\text{S}$ (不純物稱Belite)所支配，其中 $\text{C}_3\text{S}$ 早期與晚期的強度均高，而 $\text{C}_2\text{S}$ 的作用較為遲緩，主要是提高水泥漿體的晚期強度，這兩者的水化產物均為 $\text{C-S-H}$ 及 $\text{CH}$ ；另外 $\text{C}_3\text{A}$ 及 $\text{C}_4\text{AF}$ 之主要影響為水化熱及凝結時間，對水泥漿體的強度並不提供重要之貢獻，其水化產物為鈣鉍石(Ettringite)及 $\text{C-A-H}$ 水化物。上述四種單礦物對水泥漿性質之影響分述如下【5, 16, 22】：

##### 1、 $\text{C}_3\text{S}$

$\text{C}_3\text{S}$ 乃水泥熟料之主要礦物，為決定水泥強度特性之主要成分，就水化速率來說， $\text{C}_3\text{S}$ 之水化速率比 $\text{C}_3\text{A}$ 慢，但延續時間長強度大，因其水化熱僅次於 $\text{C}_3\text{A}$ ，故在中度抗硫中度水化熱水泥中規定 $\text{C}_3\text{S}$ 之含量應小於 50%。

Alite(含雜質之 $\text{C}_3\text{S}$ )主要成分除了 $\text{C}_3\text{S}$ 外，尚有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{MgO}$ 等雜質；1952 年第

三屆國際水泥化學討論會中發表Alite之分子式為： $C_3S=91\%$ 、 $C_3A=8\%$ 、 $M=1\%$ ；Alite之性質與 $C_3S$ 相似，其水化物之早期強度與晚期強度均高，為普通及早強水泥之主要成分，在SEM觀察下Alite為白色，在普通卜特蘭水泥中含量為35~55%。

## 2、 $\beta-C_2S$

水泥熟料燒結溫度在 $1420^\circ\text{C}$ 以下會產生 $\alpha-C_2S$ ，於緩慢冷卻下之熟料均發生「粉化」現象，即初為一堅硬物體，但不久就急速崩裂，最後全部變為白色之粉末，以顯微鏡檢查後發現其中之 $C_2S$ 均為 $\gamma$ 型且含玻璃質極少，但在急速冷卻之熟料中其 $C_2S$ 均為 $\beta$ 型且有玻璃質存在。故當燒結料快速冷卻至 $670^\circ\text{C}$ 時即轉化成安定之 $\beta-C_2S$ ，因 $C_2S$ 被玻璃質所包圍而可阻止 $\beta \rightarrow \gamma$ 之轉化，故不至於發生粉化現象；因 $\beta-C_2S$ 為介穩型之水泥熟料，其特性為：(1)介穩而熱力學不穩。(2)配位數不規則而活性高。(3)若有雜質介入或穩定劑介入其結構，則活性大。(4)孔隙少且活性比 $C_3S$ 小；故 $\beta-C_2S$ 之水化速率較 $C_3S$ 慢，但晚期強度逐漸增加， $C_2S$ 含量較多之水泥其晚期強度可以提高。

## 3、 $C_3A$

純料之 $C_3A$ 為立方晶體(Cubic)，且不具多形結晶狀況，然而在有Na的取代下，會轉變成含Na的立方晶體( $Na < 2.5\%$ )、菱方晶體( $Na = 2.5\% \sim 4\%$ )、四方晶體( $Na = 4\% \sim 5\%$ )及單斜晶體( $Na > 5\%$ )...等；其活性為立方晶體 $>$ 菱方晶體 $>$ 四方晶體 $>$ 單斜晶體，由此可知Na的成分越高， $C_3A$ 之活性越低。 $C_3A$ 之特性為水化速率最快，其原因為：(1)晶體中 $Ca^{2+}$ 具不規則分配數，因此具有較大之活性。(2)鋁酸根離子配位多種，但均具甚大之活性。(3)晶格中孔隙大，因此 $C_3A$ 之水化速率特別快。

$C_3A$ 為水泥單礦物中水化速率最快者，與水接觸數分鐘之後即產生水化，由於凝結時間短，因此易造成閃凝現象，為防止此現象，在水泥熟料中加入石膏( $C\bar{S}H_2$ )來調節凝結時間，另外因 $C_3A$ 之水化熱高，故ASTM C150 規定第IV型低熱水泥中 $C_3A$ 的含量應在8%以下。

## 4、 $C_4AF$

如果水泥熟料中所含之 $Al_2O_3$ 少於 $Fe_2O_3$ ，則兩者化合後即形成鋁鐵酸四鈣，為一種混合晶相，以 $2 CaO \cdot Fe_2O_3$ 為最後連項(Final Link)，其中Fe可不斷地被Al所取代，此種混合晶體原本可超過 $Al_2O_3 : Fe_2O_3 = 2 : 1$ (莫耳比)，惟卜特蘭水泥熟料含有極高之CaO，經三者化合形成 $Al_2O_3 : Fe_2O_3 = 1 : 1$ ，進一步產生 $4 CaO \cdot Al_2O_3$ 。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>即C<sub>4</sub>AF；C<sub>4</sub>AF之水化速率慢，水化熱亦低，且早期與晚期強度均低，更由於收縮性與放熱量低之故，可適用於道路及水壩等需低水化熱之工程，另外水泥中之C<sub>4</sub>AF含量越多則抗硫性越佳。

## §3-2 卜特蘭水泥之水化機理

### §3-2-1 卜特蘭水泥在常溫下之水化機理

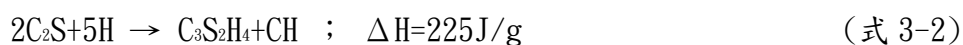
當卜特蘭水泥與水接觸後立即產生水化作用，其主要單礦物之水化速率大小順序如下：C<sub>3</sub>A>C<sub>3</sub>S>C<sub>2</sub>S>C<sub>4</sub>AF，如圖 3-2 所示【5，26】，水泥單礦物之水化速率除了其本身之化學性質外，還會因細度及水泥燒結時降溫速率而影響其活性；另外Alite和Belite比純C<sub>3</sub>S和C<sub>2</sub>S水化要快，因為在其結構中含有雜質的關係。

水化反應之定義為水與各水泥單礦物或部分水化之單礦物化合，生成有明確成分之化合物，而水分子在此等化合物中構成水化化合物結晶體之一部分【5】。由上述定義可知不論是水與水泥單礦物、水與已水化之單礦物或單礦物間水化時是會相互影響的，但為了簡化起見，在說明水泥水化作用機理時，常假設水泥單礦物間在水化時互不相干，下列化學式即卜特蘭水泥四種主要單礦物在上述假設下的水化反應式【5，16，23】：



↑

(C-S-H 膠體)



↑

(C-S-H 膠體)

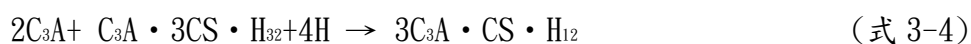


↑

↑

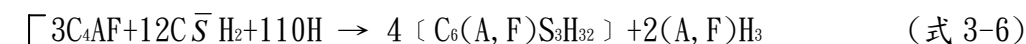
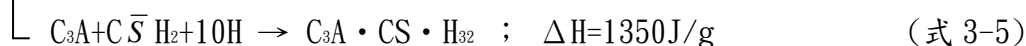
↑

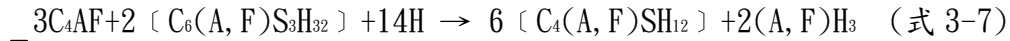
(石膏) (水) (鈣鉬石 Ettringite)



↑

(單硫鋁酸鈣 Monosulfate)





欲瞭解水泥水化的反應過程，以測定不同時間發熱率所描繪的熱量曲線來說明最為方便，卜特蘭水泥的典型水化放熱曲線如圖 3-3【5，26】所示，其水化過程可分為(1)水解期，(2)潛伏期，(3)加速期，(4)減速期，(5)穩定期等五個階段，每一個階段的主要反應說明如下【5，16，24，26，27】

#### 1、水解期(最初 15 分鐘)

當水與水泥拌合在一起時，水泥顆粒即刻被水濕潤，濕潤程度與使用水量有密切關係。水量少時水泥顆粒表面呈現潮濕狀態，水量多時顆粒被水包覆，甚至懸浮於水中。導致部分氧化鈣(CaO)從C<sub>3</sub>S表面脫落並溶於水中，形成Ca<sup>2+</sup>及OH<sup>-</sup>離子，降低其鈣矽比(即CaO/SiO<sub>2</sub>；C/S比值)。當CaO溶於水中時，釋放熱能，在幾分鐘內pH值便升高到 12 左右，此現象稱為水解。一般水解在加水後 15 分鐘內完成，而所形成之Ca<sup>2+</sup>支配水泥的初凝時間。在這段時間內也有其他水泥單礦物起反應，例如C<sub>3</sub>A和C<sub>4</sub>AF溶於水中時，立即與由石膏所供應的硫酸鹽類和水共起反應，生成六角針狀的鈣氈石(Aft)與雜項凝膠。

#### 2、潛伏期(15 分鐘~3 小時)

緊接著水解階段，水化反應乎停止，水化熱幾近於定值，此階段稱為潛伏期，事實上水化反應階段之劃分並不明朗，在潛伏階段的最後一小時內，小部分的C<sub>3</sub>S開始微弱之水化作用，產生少量的C-S-H凝膠與CH晶胚。這一段時間仍被考慮為水化程度無增期，因此水泥漿體停留在塑性狀態中，俾使混凝土澆置工作能夠順暢完成，此階段末期水泥漿開始初凝。

#### 3、加速期(3~8 小時)

潛伏期一過，C<sub>3</sub>S加速水化反應，水化熱快速釋放，C-S-H凝膠與CH晶體大量形成。C<sub>2</sub>S也與水作用，產生類似C<sub>3</sub>S的水化物，但反應速度緩慢，其熱能釋放自然不如C<sub>3</sub>S那麼多。此外C<sub>3</sub>A和C<sub>4</sub>AF也起水化作用，產生鈣氈石。在此反應階段因快速形成之水化物填充水化空間，水泥漿體由塑性慢慢轉變為剛性，即由初凝達終凝。

#### 4、減速期(8~24 小時)

一旦越過加速期的尖峰點，水化速率逐漸減低，構成的另一個階段稱為減速期，此時水化作用繼續由水泥顆粒表面向核心進行，反應動力逐漸由化學控制轉變為物理現象的擴散控制。C<sub>3</sub>S與C<sub>2</sub>S繼續水化，更多C-S-H膠體與CH晶體相應成

長，此階段之水化特徵係放熱速率逐步下降，水化物相互鍵結，填塞水泥漿體間之孔隙，產生早期強度。

#### 5、穩定期(24 小時以後)

大約在水拌合後 24 小時，放熱速率大幅減緩，水化體系的溫度不再上升，反應轉變為擴散控制。整體而言，漿體孔隙繼續減小，強度與體積穩定性繼續增加，此時孔隙率及水化物鍵結型態是決定硬固漿體極限強度的因子。

### §3-2-2 硬固漿體的結構

一般而言，水泥與水攪拌約 24 小時後凝結成固體，在掃瞄式電子顯微鏡(SEM)觀測下，水泥漿體之結構呈現固相與非固相的複雜組織。固相包括水化矽酸鈣(C-S-H)、氫氧化鈣(CH)、鈣鈣石(Aft)、單硫型水化硫鋁酸鈣(Afm)及未水化水泥核心【5, 28, 29】，非固相包括孔隙與水。

C-S-H 是一種錯綜複雜的固相物，由結晶欠完善的膠體組合而成，化學成分不固定，也難以分類，一般而言，在 100°C 以下所生成之水化矽酸鈣大都是欠完善的微晶體，如 C-S-H(II)、C-S-H(I) 等，在溫度 100°C 以上，壓力大於一大氣壓時始能形成完善之結晶，如托勃莫萊石(Tobermorite)、矽酸鈣石(Afwillite)、C-S-H(B)、C-S-H(A) 等【16, 22】。

C-S-H 凝膠係刺球狀之連續母體，佔水泥漿體體積約 50~70%【5】，是混凝土強度的主要來源，其體積穩定性不十分良好。其次氫氧化鈣為六角形片狀排列的結晶，佔漿體體積的 20~25%【5】，主要功用為填塞漿體中的孔隙，對強度稍有貢獻，但對耐久性有不良影響。當粗骨材或鋼筋底面發生泌水時，就在泌水處形成 CH 晶體【25】，荷載時容易延晶體界面發生剪力破壞，導致鋼筋或骨材粘結面滑移。

鈣鈣石( $C_3A \cdot 3CS \cdot 32H$ ，簡寫為 Aft)，外貌呈六角針狀，佔水泥漿體體積的 10~15%。由於比重較小(約 1.75)，在水化過程中體積易膨脹，導致  $C_3A$  的包覆層局部破壞，當石膏供應不足時，鈣鈣石會逐漸轉變為單硫型水化硫鋁酸鈣【5】。

當水泥顆粒吸附水分子時，由外表層先起水化，產生的水化物附著在水泥顆粒的表面，致使後繼水分不易滲入水泥顆粒內部，需藉水化後期的擴散作用，水始能滲入，產生內部水化物【30】，並且顆粒內部仍殘留未水化水泥。Young 認為當水灰比小於 0.42 時，水泥會有未水化核心與漿體自乾現象【5】。Mehta 更

進一步指出，外表層水化而內部未水化之水泥顆粒，也可能產生組織緻密，毛細孔徑狹小的水化物【27】。

### §3-3 強塑劑之化學成分及作用機理

#### §3-3-1 強塑劑之化學成分

化學摻料對混凝土各項性質之改善，已是無可爭議之事實，HPC及自充填混凝土(self-compacting concrete, SCC)之產製，重要的一環係於混凝土中添加較高量之強塑劑(superplasticizers, SP)【31, 32, 33】，因此可以說沒有強塑劑等化學摻料，就沒有今天的HPC及SCC，進一步基於節省能源及資源再利用之理念及為了達到減少卜特蘭水泥使用量來降低二氧化碳(CO<sub>2</sub>)排放量之生態性考慮，導致各種工業副產品，如矽灰、飛灰及水淬爐石做為部分膠結材之使用，有越來越多之趨勢。尤其在高性能混凝土中有較高量飛灰及水淬爐石之應用，為增進卜作嵐材料之效益，強塑劑之共同使用將是不可或缺的。

目前國內所使用的強塑劑，大多數是廠商自國外進口原料，在國內加水摻配成市售之液態強塑劑，市場上強塑劑的成份概略可分為磺酸化萘甲醛聚合物(Sulfonated Naphthalene Formaldehyde Condensates, 簡稱 SNF)、磺酸化三聚氰氨甲醛聚合物(Sulfonated Melamine Formaldehyde Condensates, 簡稱 SMF)、改良式磺化木質素(Modified Lignosulfonated, 簡稱 MLS)、羧酸高分子聚合物(Polycarboxylic Acid Sodium Salt, 簡稱 PCA)和其他高分子聚合物等數類，其中以 SNF 類的強塑劑較多，各廠商為改善其特性，亦常添加其他成份之摻料，其成份通常被視為商業機密，一般使用者無法得知其詳細成份和特性，因此在強塑劑種類眾多且成份互異的情形下，使用者常不易掌握不同強塑劑的成份，亦無法科學化的規劃強塑劑的最佳應用策略，更不易建立本土化之強塑劑在混凝土上應用的標準。

依 ASTM C494 對混凝土化學摻料之規定，強塑劑係屬於其中之 Type F 及 G 型(高性能減水劑及高性能減水緩凝劑)，此規範屬於功能性規範，僅要求其加入混凝土中所表現出之性質，對其化學成份並不作嚴格規定。儘管如此，目前商業所使用強塑劑之化學成份，分別說明如下【34~39】：

1. 磺酸化萘甲醛聚合物(Sulfonated Naphthalene Formaldehyde Condensates, 簡稱SNF)：由萘酸(Naphthalene)經由磺化甘油或三氧化硫程

序，然後與甲醛(Formaldehyde)作用誘導聚合，而硫酸被氫氧化鈉中和而產生，其聚合數(n值)約為 5-10，分子量為 2000，固體含量為 42% 之水溶液(密度為  $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ )，外觀呈暗棕色為弱鹼性，氯( $\text{Cl}^-$ )含量極微，可降低拌和水的表面張力，亦能使水泥顆粒表面帶有等向性電位，具有雙重分散作用，高減水率，但不耐混凝土之侵蝕，分散性只能維持 10-15 分鐘，嚴重坍度損失，且易泌水及龜裂，對於溫度高低變化使用量也會有較大的改變，使用者較難適從，簡稱SNF型。

2. 磺酸化三聚氰氨甲醛聚合物(Sulfonated Melamine Formaldehyde Condensates, 簡稱SMF)：由一般製造樹脂(Resinification)技術生產而成，聚合數(n值)約為 50-60 之間，其分子量約為 20000 左右，固體含量為 20% 之水溶液(密度為  $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ )，外觀上呈透明帶有輕微混濁之乳白色，氯含量約為 0.005% ，其主要作用為在水泥顆粒表面包覆一層潤滑膜(Lubricating Film)。由於磺化鍵群在邊鍵上而使之易溶於水，且在高用量時不會太過延遲或增加輸氣，早期強度好，但摻劑本身會隨時間、溫度及酸鹼度而改變分子量，甚至放久會形成硬化樹脂，造成安定性不良，尤其台灣之高溫環境下使用上極不方便，坍度損失甚劇，適用性較差，簡稱SMF型。
3. 改良式磺化木質素(Modified Lignosulfonated, 簡稱 MLS)：為生產木材紙漿的副產品，經過中性化析晶(Precipitation)和發酵作用(Fermentation) 程序而產生不同純度之磺化木質素，此種分子構造為酚丙烷(Pheny-Propane)的取代物，包括氫氧根(hydroxye)、碳酸根(carboxye)、甲氧基(methoxy)和磺酸團(sulphonic)，平均分子量約 20000 至 30000，而分子量變化範圍由數百至 100000，其分子量可以由膠體滲透分析儀(G.P.C)測出。新拌混凝土凝結時間較長，絕不能超量使用，否則會有析離之隱憂。摻劑本身也較易產生沈澱、發霉不利使用。磺化木質素有許多鹽類形式，以鈉鹽及鈣鹽最廣泛，但鈉鹽在水中的溶解度與解離度較高，在低溫環境下較不會有沈澱析離現象，可提供較穩定的效能，因此儘管價格上較鈣鹽稍高，但在工程上使用較普遍，外觀呈淡棕色，固體含量為 20% ，簡稱MLS型。
4. 羧酸高分子聚合物(Polycarboxylic Acid Sodium Salt, 簡稱PCA)：由多聚羧酸高分子聚合而成，呈長鏈狀高分子，行為和 SNF 與 SMF 大不相同。平均分子量為 20000，多以鈉鹽形式存在，外觀呈棕褐色，pH 值為 8~9.5。長鏈

上之支鏈可依需要外接不同化學分子結構，水泥漿流變行為會因添加不同外接分子而有不同的行為變化，其特性在於減少傳統強塑劑易坍度損失之問題及改善易泌水及析離現象，另較不易受溫差大小而對混凝土強度有很大之改變。

### §3-3-2 強塑劑之作用機理

在水泥的水化過程中，理論上的用水量約水泥重量的 26-28%，但實際施工上在如此低的用水量之下，根本無法有良好的工作度，但若因此而再加水，則又會發生強度降低、泌水、乾縮及凝結時間變長等品質不良現象，而且在混凝土拌和時，水會吸附水泥顆粒，形成結團，為使反應面積增加，則必須加入更多的水來打散水泥團塊。而強塑劑是一種介面活性劑(Surface active agents)，會吸附在水泥顆粒表面產生負電荷，在未加入強塑劑之前，水泥顆粒表面帶有正負兩種殘留電荷，而帶有相異電荷的水泥顆粒會相互吸引，集結成水泥團，稱為聚簇現象。而被包覆在水泥團間的水分，無法有效利用，使得工作度下降。通常強塑劑為帶負電之離子化合物，當加入強塑劑之後，其分子被膠結料顆粒表面所吸附，使顆粒表面皆是負電荷【40】，使得水泥顆粒相互排斥，形成分散的狀態，水泥顆粒之聚簇(Flock)現象消失後便放出之前所包覆的水分，增加了水泥漿體的流動性，因此大幅提高混凝土的工作性。強塑劑的作用機理如圖 3-4 所示【40】。這種分散作用對水泥顆粒效果最好，但亦會對顆粒較細的材料如飛灰、矽灰及高爐爐石發生作用，所有細微材料在與水拌和時都會有凝集的現象，所以強塑劑的用量是以總膠結料來作為計算的依據【41】。

已往之強塑劑係包圍在水泥顆粒表面，藉同電荷相斥原理來達到水泥顆粒之分散效果，但因水泥顆粒與水的接觸面積小，所以水化較慢，而最近之強塑劑則是在水泥顆粒上長出針刺狀東西來達到分散效果，水泥顆粒與水的接觸面積較大，故水化較快。

### §3-3-3 G、F 型強塑劑之比較

依據 ASTM C494 的分類，G 型為高性能減水緩凝劑(添加了木質素磺酸鹽的磺酸化茶甲醛縮和物)；而 F 型為高性能減水劑(磺酸化茶甲醛縮和物、磺酸化三聚氰氨甲醛縮和物屬之)，文獻【42】指出，F 型屬於一般型強塑劑，其加入對水泥漿體之水化作用和凝結時間的影響較輕微，但可增進試體的抗壓強度；相對的 G 型屬於緩凝型強塑劑，會明顯抑制漿體之水化作用且延長凝結時間，加入 G



型試體的抗壓強度(28 天齡期)反而低於添加者。

### §3-3-4 強塑劑對混凝土的影響

強塑劑對混凝土的影響可分為新拌和硬固兩方面來討論：

#### 一. 對新拌混凝土性質的影響

工作度：

工作度的增加是強塑劑的主要功能之一，研究結果顯示【43，44，45】強塑劑的種類、分子量、用量、添加時間、水灰比、水泥或骨材特性與種類、溫度等因素，都會影響強塑劑在水泥表面的吸附行為，進而影響混凝土的分散性、流度或坍度。其中關於添加時間方面，發現強塑劑的延遲添加可以得到更佳的流動性，且建議適當的添加時間應在水泥水化作用的潛伏期(Dormant Period)之前。學者【46】則認為強塑劑的適當添加時間應在水泥水化作用第一階段完成之前，此時混凝土會有較理想的流動性和工作度。

強塑劑添加於混凝土內，可降低混凝土的黏滯性，使得流動性增大，工作更為容易，一般情況是隨著劑量之增加，坍度也隨著增大【47】，當劑量增加到某種程度時，坍度增加率開始變小，甚至會有減低的情況，而此劑量的極限則隨著水灰比的增大而逐漸減小，當坍度不再繼續增大時，便會使得泌水量增大而會有析離現象產生。過量使用強塑劑將使水泥粒子凝聚結構網破壞，使得混凝土本身穩定性遭到破壞，雖然黏滯性降為極低，但此種過度泌水及析離現象，反而不利於工作。

泌水性質：【47】

添加強塑劑會使得泌水率增大，且隨著添加劑量的增多而增大，但相較於未添加強塑劑而坍度相同者，其泌水率約僅為 1/2 左右，低水灰比時拌和水量較少，雖添加劑量較大，但其泌水率仍較同坍度未添加強塑劑者低，而水灰比越高，其泌水率逐漸與同坍度未添加強塑劑者相若，由此可說明提高拌和水，增大工作度的方式，將會分散水泥本身之凝聚結構體積而使得水份很容易大量析出，而添加強塑劑對水泥凝聚結構體積，並沒有很大之改變，所以其泌水率並未增加。

凝結時間：【47】

初凝及終凝的快慢需視強塑劑的類型及添加量而定，添加強塑劑後之水泥初終凝時間均較未添加者為長，一般型強塑劑在正常劑量下，延緩時間約在 90 分鐘內，而緩凝型強塑劑可延緩凝結時間約至 300 分鐘，若過量使用緩凝型強塑

劑，不僅會產生嚴重泌水、析離現象，甚至會造成無法凝結的現象。

## 二. 強塑劑對硬固混凝土的影響

### 抗壓強度：【48】

強塑劑的添加對抗壓強度沒有不良的影響，在使用得當的情況之下，強度會略增，然而，其卻不是強塑劑可增加強度，在經由孔隙量測及顯微鏡圖片中得知，此乃係由於良好的分散性質，使得水泥顆粒分佈均勻，孔隙排列更趨緊密，進而使得抗壓強度增大。

乾縮：

Morgan【49】曾指出，使用化學摻料會增加膠體內的層間水和吸附水的量。由於高分子聚合物吸水後體積大量膨脹，脫水後體積大幅縮小的特性，也造成膠體薄片間，因層間水與吸附水的排除而發生較大的收縮變形，拌和時均勻溶解於拌和水中的強塑劑分子，在混凝土凝固之後，則隨著水分子存在於混凝土內，而由於強塑劑分子與水分子間之相互吸引力強，因此，膠體薄片間會因強塑劑分子的幫助，而保留了較多的層間水，而膠體薄片表面，也同樣保留了較多的物理吸附水，在自乾現象顯著的低水灰比高性能混凝土中，則因較多的層間水與吸附水的蒸散，而產生較大的自體收縮量。

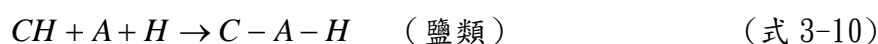
## §3-4 飛灰之反應機理及其對混凝土的影響

### §3-4-1 飛灰之來源及成分

飛灰是煤燃燒後的產物，在ASTM C618 飛灰使用在混凝土的標準中，將飛灰分為兩類：F和C類。飛灰的種類是根據含煤量的多寡來區分，含煤量越高，所得到的飛灰的熱值也就越高。F類飛灰是由燃燒無煙煤和煙煤得來，而C類飛灰則是燃燒次煙煤和褐煤而得。C類飛灰除有卜作嵐性質外，通常有膠結性質，F類則沒有膠結性質。F類飛灰的主要活性成份是矽土質或矽酸鋁質玻璃，當 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 種成份的總和 $\geq 70\%$ ，則稱為F類飛灰。

### §3-4-2 飛灰與水泥漿體的反應機理

當水泥加入飛灰之後，其中的 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 便與漿體中的氫氧化鈣發生反應，產生結晶狀的鈣鋁化合物(C-A-H)以及低密度膠體的鈣矽化合物(C-S-H)，其化學反應式如下：



(3-10)式類似卜作嵐反應，而C-A-H之特性會隨著鋁酸鹽之含量及活性而改變，且會與硫酸鹽作用而產生鈣釩石(Ettringite)造成體積的膨脹【50】。(3-11)式表示卜作嵐反應，是不定型(Amorphous)的矽酸鹽與水泥水化作用所產生之CH作用而形成的C-S-H膠體，此反應非常緩慢，而此膠體是水泥後期強度的來源。氫氧化鈣是一種比C-S-H膠體強度還高的水泥水化產物，但它易溶於水的特性，造成混凝土的耐久性不佳，而飛灰的加入，正好可以與氫氧化鈣反應，消耗掉氫氧化鈣，而他們反應後的生成物同樣也是C-S-H膠體，恰好可繼續填充孔隙增加混凝土的強度，甚至有研究指出，飛灰與氫氧化鈣反應所生成的C-S-H膠體，其組織比水化反應生成的C-S-H膠體結構更為緻密。

### §3-4-3 飛灰對混凝土的影響

#### (1) 工作度:

飛灰之光滑球型顆粒減少了材料間的摩擦，從而使得飛灰改變了水泥漿體的流動行為，及使得混凝土的用水量減少【51】，除了顆粒形狀的原因之外，飛灰之減水機理主要係由極細之飛灰顆粒吸附於部分水泥顆粒表面，造成水泥顆粒分散之結果，類似於有機減水劑之作用機理【52】。

#### (2) 抗壓強度:

飛灰混凝土的強度，和飛灰的種類、取代量、水灰比、及其他材料性質所影響，飛灰強度的貢獻在低水灰比時尤其明顯【53】。飛灰取代水泥的量越多，早期強度增加較緩慢，後期強度較高【54，55】。對強度而言，文獻【56】顯示，飛灰取代量以20%最佳，而飛灰的正常取代量在20~30%左右。

#### (3) 彈性模數:【57】

飛灰對彈性模數的影響並不如對強度的影響那麼明顯，飛灰混凝土的彈性模數與抗壓強度一樣，與不加飛灰之混凝土比較，在早期時略低而晚期時略高。

#### (4) 乾縮:

當水灰比相同時，飛灰之取代量越高其乾縮量越小，主要是因為飛灰與混凝土中的CH不斷反應產生額外的C-S-H膠體，而填滿了水泥漿中的毛細孔隙，並阻止了孔隙中水分的流動而減少了乾縮。

### §3-5 硫酸鹽的侵蝕機理

混凝土常會受到硫酸鹽的侵蝕，為化學性侵蝕中最廣泛且常見的一種。一般混凝土抵抗化學侵蝕的能力，通常都較低，當混凝土暴露在惡劣的環境中，如土壤或水中含有有害化學物質時，則易導致混凝土膨脹龜裂、強度降低等不良影響，使混凝土的使用年限縮短。一般卜作嵐水泥長時期暴露在超過 1000ppm 之硫酸鹽溶液中，即易產生惡化，此情形謂之硫酸鹽侵蝕【58】。硫酸鹽類對混凝土所形成的侵蝕環境，一般是由多種的鹽類併存於地下水或海水中，並非以單純的型態存在，且須透過溶液型的滲透方式才能侵入混凝土，同時亦需超過一定量才會對混凝土造成危害。

混凝土由於水泥水化反應，以及水泥中之鹼物質( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ )的影響，會使混凝土之PH值保持在 11~13 之間而呈鹼性反應，其可對鋼筋混凝土結構物形成優勢的保護作用。混凝土的水化產物氫氧化鈣 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 屬於高度溶解物，很容易溶解於水中(特別是水中含有二氧化碳時)，因此當受到水份的滲入，再藉著毛細管作用或水份的蒸發，皆可將溶解物析出結構體外，造成所謂的“白華”現象。基本上氫氧化鈣之溶解並不會產生不良的反應，然而由於氫氧化鈣被溶解而造成混凝土孔隙的增加，使得混凝土內部結構更為開放，增加透水性，因此製造外界有害物質侵蝕的機會。由於混凝土中之水泥為高鹼材料，因此一旦水中含有酸離子( $\text{H}^+$ )或受到外界惡劣環境的侵蝕，則酸鹼中和性的剝蝕作用必將發生，此時氫氧化鈣將被溶解並與其它有害物質結合，而發生鹽類溶出或結晶的現象產生，進而侵蝕混凝土或使之龜裂剝落與崩壞。

一般硫酸鹽對混凝土的侵蝕乃由於 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 等硫酸鹽類與混凝土中之水化產物氫氧化鈣 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 起反應，形成石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )使混凝土變質，反應後之石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )將造成體積膨脹約 1.24 倍，所以當結晶形成時產生壓力而使得混凝土脹裂。且石膏會再與水泥中之鋁酸三鈣( $\text{C}_3\text{A}$ )起化學反應而生成針狀形之鈣鈣石(Ettringite)，此反應產物即為因硫酸鹽導致混凝土膨脹的主因。由於鈣鈣石之結晶體積可膨脹至原來的 2~2.5 倍，其膨脹所產生之壓力可達 240Mpa(2400kgf/cm<sup>2</sup>)【5】，導致混凝土受到嚴重損傷而導致龜裂、崩壞的情形發生。