

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

混凝土耐久性指標之研究 (I) — 子計畫二：

混凝土中水泥漿和顆粒骨材界面特性與耐久性之研究

The Research of Interface Characteristics and Durability from
Paste and Aggregate within Concrete

計畫編號：NSC 89-2211-E-009-087

執行期限：89 年 8 月 1 日至 90 年 10 月 31 日

主持人：彭耀南 國立交通大學土木工程學系

一、中英文摘要

本研究主要是觀測混凝土的過渡區，在 SEM 觀測下發現，距顆粒骨材界面處 100 μm 範圍內之水泥漿，隨齡期之增加孔隙之分佈由初期水化時的大型塊狀、條狀分佈，漸成不定形的小型塊狀組織，在 56 天齡期之孔隙大部份集中在距顆粒骨材邊緣 0~15 μm 之間，其水化生成物之結實程度在任何齡期下均隨著距骨材界面距離之增加而更緻密。另外在飽和石灰水養護下 7 天時可發現有 AFT 及 AFM 產生，但在飽和硫酸鈉養護下則需 14 天才發現，且由試驗結果可得在飽和硫酸鈉養護下其水化產物及孔隙結構之發展與飽和石灰水養護的發展情況相同，但都延後發生。

關鍵詞：過渡區、孔隙轉換區、水化產物、TAICON

Abstract :

This research is to investigate the interfaces of Transition Zone (ITZ) of high performance concrete. From SEM, we can find the pore distribution was appeared large lump or strip, fallow curing age increase, the pore distribution was became to small lump gradually. At 56 days curing age, pore concentrated in 0-15 μm from aggregate edge. The density degree of hydration products was higher by distance increase from aggregate edge. The hydration products AFT and AFM appeared in the sample at 7 days age curing in lime water, but it appeared at 14 days age in the sample curing in sodium sulfate. The result showed that, the hydration products and pore structure has a like tendency of development by curing in lime water and sodium sulfate solution, but the

tendency of later was postpone to be find.

Keywords: Interfacial Transition Zone、
Porous Transition Zone、
Hydration products、TAICON

二、緒論

混凝土的強度與骨材及漿體界面處過渡區之水化生成物與孔隙情況有莫大關係，一般來說強度好的混凝土，其耐久性亦佳。因而本研究主要是探討混凝土中水泥漿和顆粒骨材界面特性與耐久性之關係，同時做加速腐蝕試驗(採用硫酸鹽)測試，並與所作之耐久性結果互相比較，以作為混凝土耐久性評估指標之主要依據。

三、試驗規劃

本研究採用卜特蘭 I 型水泥、飛灰，參考 ACI 318-95 及其先導性之研究成果選定 $f'_c = 5000 \text{ psi}$ (簡稱為 TAICON 中強度) 其水泥用量低於 300 kg/m^3 ，初期坍度為 $22 \pm 2 \text{ cm}$ ，坍流度為 $55 \pm 5 \text{ cm}$ ，45 分鐘後坍度應大於 20cm，坍流度在 40cm 以上，56 天之電阻應大於 $30 \text{ k}\Omega\text{-cm}$ 之原則分成下列兩個探討主題製作 10 cm*20 cm 之試體：

- (1) 飽和石灰水養護 1 天、7 天、14 天、28 天、56 天
- (2) 置於硫酸鹽溶液 1 天、7 天、14 天、28 天、56 天

俟試體達到規劃齡期後進行抗壓試驗並取樣之，而後進行 TGA 燒失量量測，判定其水化程度及氫氧化鈣結晶含量；SEM 觀測晶相外觀形狀，用以分析出不同齡期下界面處過渡區之微觀結構。

四、結果與討論

圖 1 為在不同水膠比及養護條件下之 SEM 圖，由圖可知 1 天齡期時在飽和石灰水養護下，顆粒骨材的邊緣處，有較多未水化的水泥顆粒或是初步水化之生成物堆積於其處，其範圍自 $10\sim 25\mu\text{m}$ 不等另外，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，在飽和硫酸鈉養護下，在 $0\sim 100\mu\text{m}$ 範圍內只發現少許水化之生成物堆積。但與飽和石灰水養護相比較可說是極少水化現象。7 天齡期時在飽和石灰水養護下，單硫鋁酸鈣水化物(AFM)突然增多且集中分佈在 $25\mu\text{m}$ 的範圍內。針刺狀的 C-S-H 漸增而逐漸形成網形根狀的膠體，飛灰粒子尚無明顯的變化，水化生成物有孔隙存在。在飽和硫酸鈉養護下，並未發現單硫鋁酸鈣水化物(AFM)。飛灰顆粒在 7 天之前，表面仍然十分光滑，尚未產生反應，針刺狀的 C-S-H 漸增而逐漸形成網形根狀的膠體，其結構組織較飽和石灰水養護下來得疏鬆。14 天齡期時在飽和石灰水養護下，其 C-S-H 膠體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。在飽和硫酸鈉養護下，發現有硫鋁酸鈣水化物(AFT)及單硫鋁酸鈣水化物(AFM)，較在飽和石灰水養護下晚發生，且集中分佈在 $25\mu\text{m}$ 的範圍內。28 天齡期時在飽和石灰水養護下，由骨材面起算約 $20\sim 50\mu\text{m}$ 範圍內，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。在飽和硫酸鈉養護下，骨材邊緣處未發現由卜作嵐反應所產生的水化生成物堆積，直到 $25\mu\text{m}$ 後才有 C-S-H，但數量較飽和石灰水養護下來得少。孔隙結構仍呈現網形結構。

至於過渡區孔隙結構隨齡期的變化，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，如圖 2 所示，經觀察發現，在 1 天材齡時，孔隙的發展是成大塊條狀的分佈，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，但大略尚可以看出，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 2 之 28 天齡期中可明顯的察覺，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 $8\sim 15\mu\text{m}$ 範圍內，如圖 2 之 56 天齡期所示，其餘部位則呈現零星且小型塊狀的分佈。在飽和硫酸鈉養護下，孔隙發展情形與飽和石灰水養護相似，在飽和石灰水養護下，14 天發現之條狀的孔隙分佈在飽和硫酸鈉養護下，28 天齡期才出現，至 56 天仍呈現條狀的孔隙分佈。

由 14 天齡期之加速腐蝕試驗的 SEM 觀測結果發現，經 15 次加速腐蝕後之 C-S-H 水化生成物，存在有許多孔隙，且在 $100\mu\text{m}$ 範圍內之 C-S-H 以外的水化生成物(如 CH、AFT、AFM)非常少，孔隙量及未反應之飛灰較飽和石灰水養護的為多，如圖 3 所示，另外就 1 天、7 天、14 天、28 天之電阻量測結果發現，在飽和石灰水養護下，1 天齡期之 15 次加速腐蝕後的電阻值大於第 1 次，而 7 天與 14 天之第 1 次與第 15 次的電阻值大約相近，只有在養護 28 天者第 15 次的電阻值才明顯的低於第 1 次，如圖 4 所示。在飽和硫酸鈉養護下，1 天與 7 天齡期之 15 次加速腐蝕後的電阻值均大於第 1 次，14 天齡期之第 1 次與第 15 次的電阻值大約相近，仍然在養護 28 天者第 15 次的電阻值才明顯的低於第 1 次，如圖 5 所示。此現象說明了飛灰在 14 天以後才會產生卜作嵐反應，因加速腐蝕係在水中進行，故 1 天與 7 天齡期之卜作嵐反應仍能在加速腐蝕下進行，進而防止硫酸鹽腐蝕。唯有在 28 天時因卜作嵐反應已達相當高的程度，造成第 15 次的電阻值明顯的低於第 1 次，如圖 4 所示。有關 15 次加速腐蝕後之抗壓強度以齡期愈長及高水泥量與高飛灰用量為高，如表 1 所示，此現象說明飛灰確實具有提高耐久性之功能。

五、結論

1. 置於飽和硫酸鈉溶液中侵蝕之試體，其內部之飛灰顆粒在 7 天之前，表面仍然十分光滑，尚未產生反應，置於飽和石灰水中養護之試體，內部之飛灰球表面上已有水泥之水化生成物聚簇其上，由硫酸鈉侵蝕之微觀結構發現，在第 14 天齡期過後，其表面的組織結構漸與石灰水中養護之試體呈現不同的反應，表面產生疊層狀痕跡，與飽和石灰水養護比較存在著較多的未反應的飛灰顆粒。
2. 由於水泥水化產生之 CH 在飽和硫酸鈉養護下，先轉變成石膏，再與 C₃A 化合成 AFT，使得在飽和石灰水養護下 7 天產生的 AFT 及 AFm 在飽和硫酸鈉養護下 14 天才產生，也使得飛灰與 CH 產生卜作嵐反應填充孔隙，造成分割孔隙形成條形分佈的現象也延後，即在飽和石灰水養護下是在 14 天產生，而在飽和硫酸鈉養護下卻在 28 天才產生。
3. 混凝土的抗壓強度、超音波波速、電阻等，隨界面結構組織的緻密程度發展，而可得到較佳的成長。
4. 經 15 次加速腐蝕後之 C-S-H 水化生成物，存在有許多孔隙，且在 100 μ m 範圍內，C-S-H 以外的水化生成物非常少，孔隙量及未反應之飛灰較飽和石灰水養護為多
5. 在飽和石灰水養護下，1 天齡期之試體，經 15 次加速腐蝕後的電阻值大於第 1 次循環者，而 7 天與 14 天之第 1 次與第 15 次的電阻值大約相近，只有在 28 天養護的試體經加速腐蝕試驗，第 15 次的電阻值才明顯的低於第 1 次。在飽和硫酸鈉養護下，1 天與 7 天齡期之 15 次加速腐蝕後的電阻值均大於第 1 次，14 天齡期之第 1 次與第 15 次的電阻值大約相近，仍然在 28 天養護者第 15 次的電阻值才明顯的低於第 1 次。

六、計劃結果自評

抗滲性是決定耐久性的主要因素，而過渡區則是控制抗滲性的重要指標。由研究顯示，過渡區約界於距顆粒骨材邊緣處起算的 25 μ m 之間，且隨著不同的環境、配比及齡期下有不同的變動。過渡區的形成，起因於初拌和之時沿骨材周圍形成水膜，從而造成接近骨材處較遠離骨材處所形成的水灰比高，因此欲改善過渡區之孔隙結構，則添加卜作嵐材料是有效的措施，因為卜作嵐反應所生成之 C-S-H 可以填充孔隙，使得混凝土更緻密，進一步改善混凝土之耐久性。

七、參考文獻

- [1]. Mehta, P.K., "Concrete Structure, property and Materials". 民全書局，民國 75 年。
- [2]. Mindess, S. and J. F. Young, "Concrete", Prentice-Hall, Englewood Cliff, N.J., 1981. Park R. and T. Paulay, "Reinforced Concrete Structures" John Wiley & Sons, Chapter 9.
- [3]. 黃兆龍，「混凝土性質與行為」，詹氏書局，台北，民國 86 年。
- [4]. ACI Committee 211 Report, "Standard Practice for Selecting Proportions for Normal, Heavyweight, and Mass Concrete (ACI 211.1-91)", American Concrete Institute.
- [5]. 洪國祥，「本土化中強度高性能混凝土(TAICON)高溫蒸汽養護效能研究」國立交通大學，碩士論文，民國 88 年 6 月。

表 1 加速腐蝕前後之抗壓強度

抗壓強度	0.35W56	0.45W56	0.54W56	0.65W56
腐蝕前(kg/cm ²)	521.7	417.44	368.29	270.05
腐蝕後(kg/cm ²)	230	195	130	127
抗壓強度	0.35N56	0.45N56	0.54N56	0.65N56
腐蝕前(kg/cm ²)	383.55	309.89	290.04	219.84
腐蝕後(kg/cm ²)	261	215	197	171

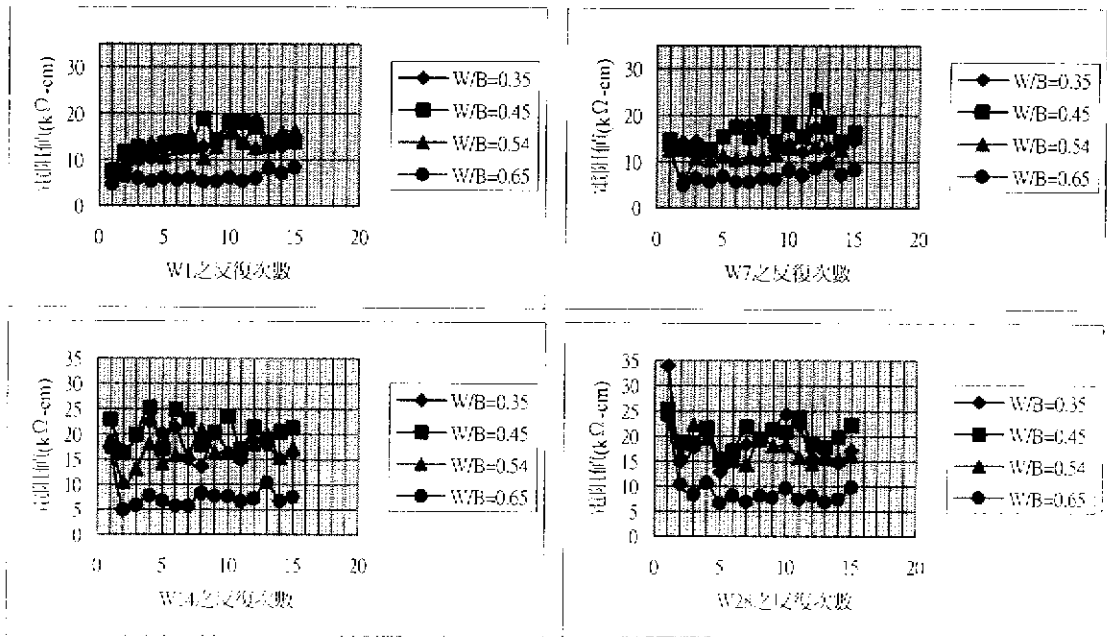


圖 4 飽和石灰水養護試體加速腐蝕之電阻值

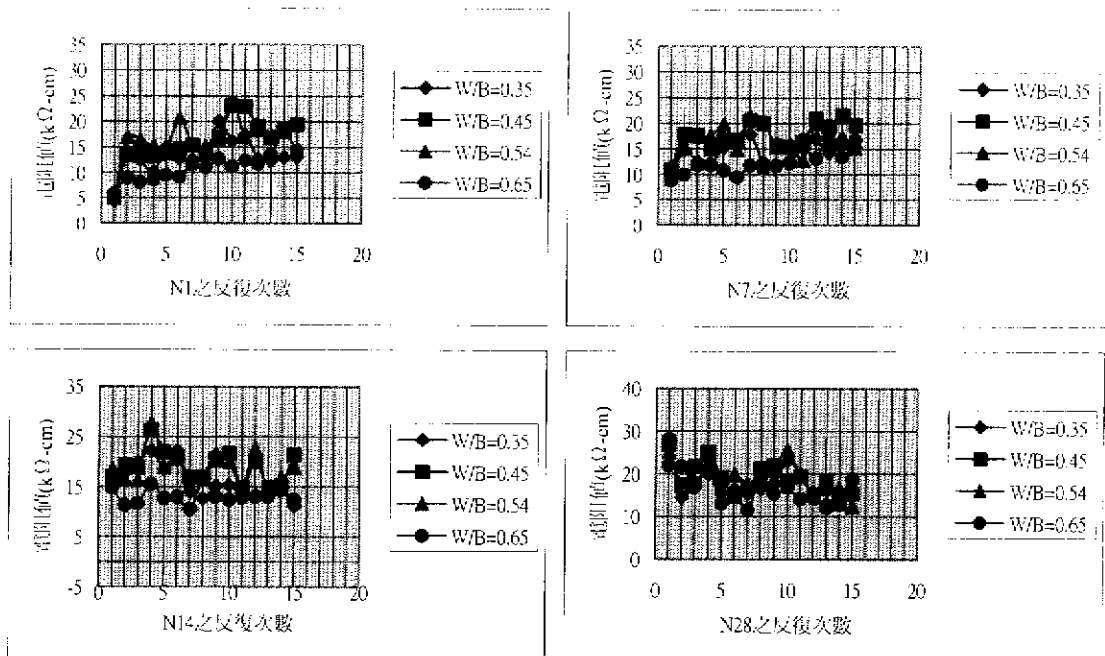
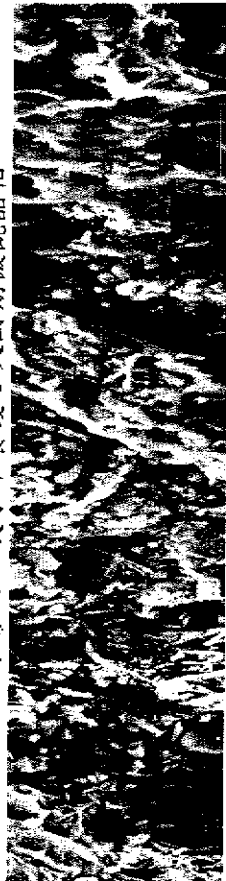


圖 5 飽和硫酸鈉養護試體加速腐蝕之電阻值



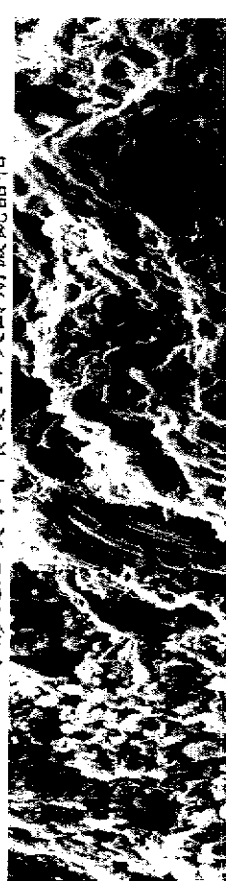
0.35 水膠比石灰水中養護 1 天齡期微觀晶相



0.65 水膠比石灰水中養護 7 天齡期微觀晶相



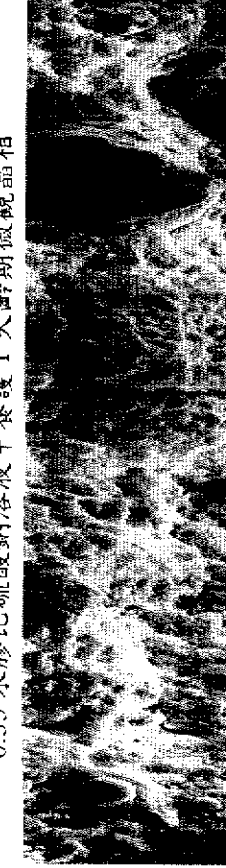
0.54 水膠比石灰水中養護 14 天齡期微觀晶相



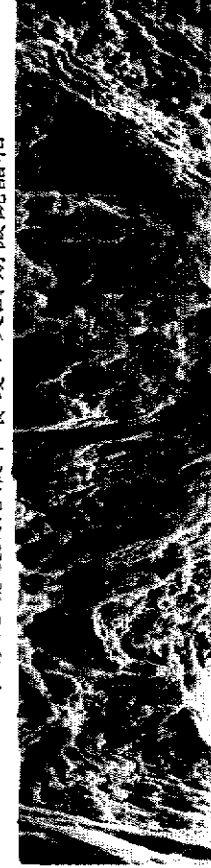
0.65 水膠比石灰水中養護 28 天齡期微觀晶相



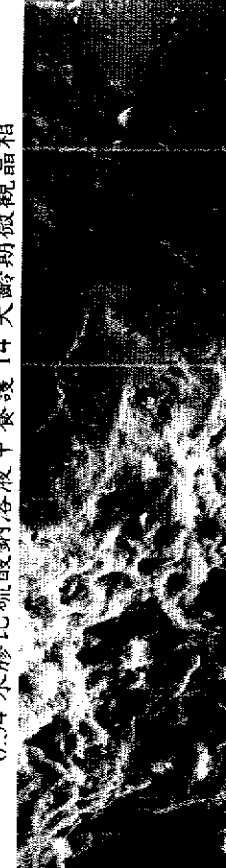
0.35 水膠比硫酸鈉溶液中養護 1 天齡期微觀晶相



0.65 水膠比硫酸鈉溶液中養護 7 天齡期微觀晶相

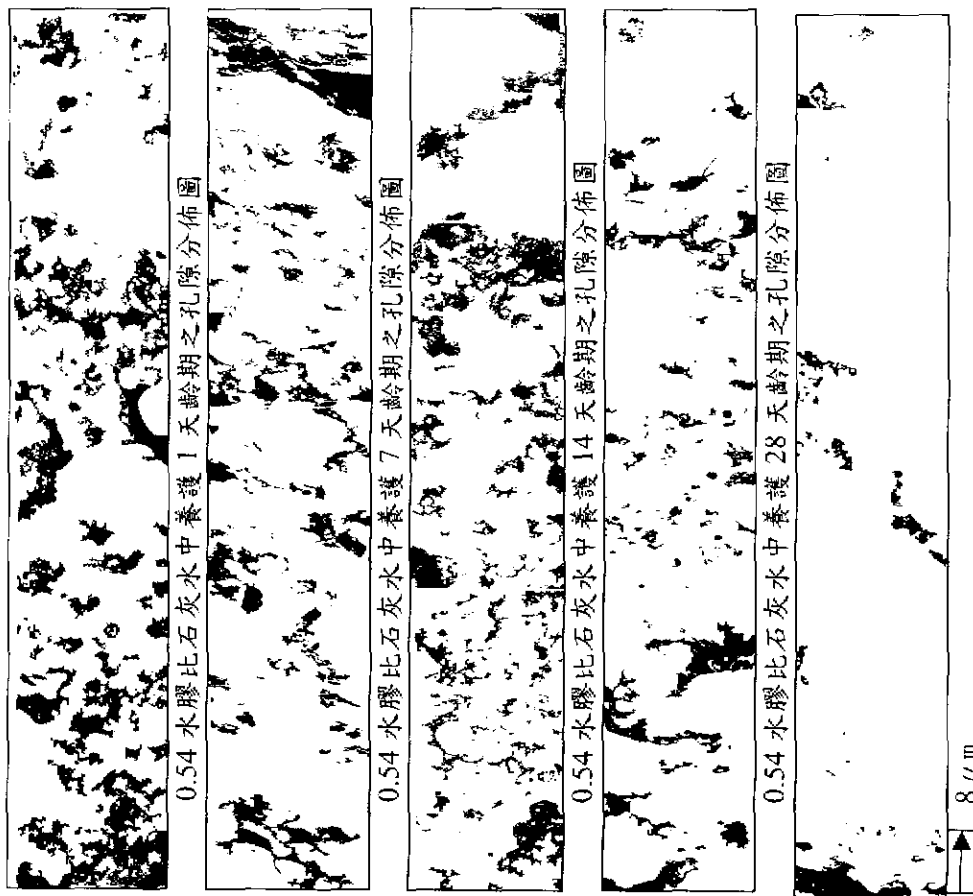


0.54 水膠比硫酸鈉溶液中養護 14 天齡期微觀晶相

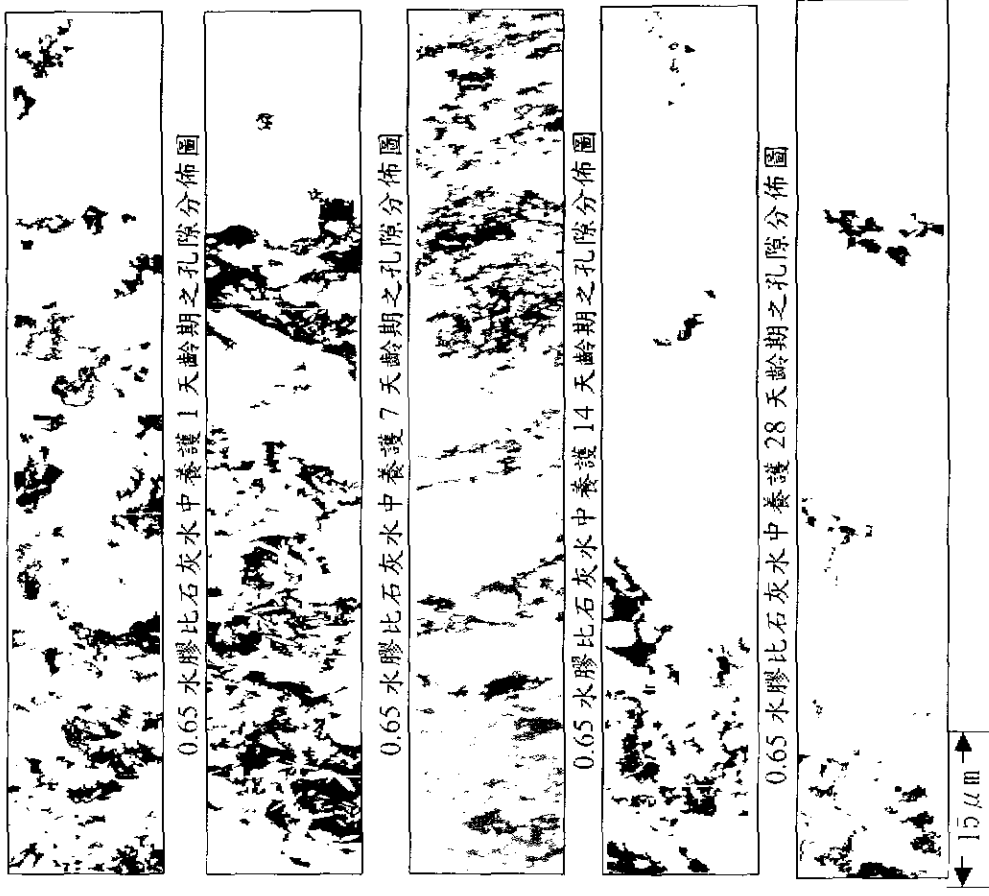


0.65 水膠比硫酸鈉溶液中養護 28 天齡期微觀晶相

圖 1 比較不同水膠比及養護環境下混凝土微觀結構觀測結果



0.54 水膠比石灰水中養護 56 天齡期之孔隙分佈圖



0.65 水膠比石灰水中養護 56 天齡期之孔隙分佈圖

圖 2 孔隙分佈及形狀



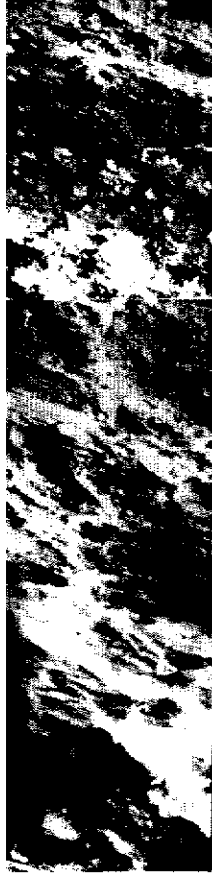
0.35 水膠比石灰水中養護 14 天加速腐蝕微觀晶相



0.45 水膠比石灰水中養護 14 天加速腐蝕微觀晶相



0.54 水膠比石灰水中養護 14 天加速腐蝕微觀晶相



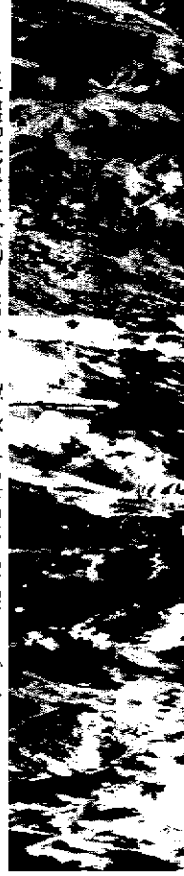
0.35 水膠比硫酸鈉溶液中養護 14 天加速腐蝕微觀晶相



0.45 水膠比硫酸鈉溶液中養護 14 天加速腐蝕微觀晶相



0.54 水膠比硫酸鈉溶液中養護 14 天加速腐蝕微觀晶相



0.65 水膠比石灰水中養護 14 天加速腐蝕微觀晶相

0.65 水膠比硫酸鈉溶液中養護 14 天加速腐蝕微觀晶相

圖 3 比較不同水膠比及養護環境下混凝土試體加速腐蝕微觀結構觀測結果