

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

混凝土障壁材料品質劣化速率模式研究(72-02)

計畫編號：1052001INER030

受委託機關(構)：國立中央大學土木工程學系

計畫主持人：黃偉慶

聯絡電話：(公) 03-4257062 (宅) 02-27016775

E-mail address：t321655@ncu.edu.tw

研究期程：中華民國 105 年 2 月至 105 年 12 月

研究經費：新臺幣 572,000 元

核研所聯絡人員：陳鈺沛

報告日期：105 年 11 月 30 日

中文摘要

關鍵詞：氯離子、活性粉混凝土、高溫養護。

本研究針對低放射性廢棄物最終處置障壁混凝土可能使用之配比 C 與配比 M 兩種混凝土，建立抗壓強度發展及其他工程特性基本數據，探討抗壓強度與其孔隙結構之關係，以便進一步評估混凝土之耐久性。

為尋求新方法能讓混凝土耐久性提升，於本研究利用不同養護溫度 60°C (1、2、4 天) 及 80°C (3、4、3 天+200°C 烘箱 12 小時)，觀察是否能提升混凝土之耐久性，達到提高品質之效果，分別進行抗壓強度試驗、孔隙率試驗與孔隙粒徑分布，評估不同養護方式與養護齡期之影響。於孔隙率、孔隙分佈、電阻率等，相較於常溫養護使用 80°C 高溫熱水養護能有效提升品質，使孔隙更緻密，可影響氯離子入侵之能力，而試驗成果最佳高溫養護天數為 4 天。

並依據 ASTM C1556 規範製作標準試體，於到達養治齡期時，將試體浸泡氯化鈉溶液 36 天，再以 ASTM C1152 量測不同齡期、不同的高溫養護方式之混凝土濃度剖面，藉由費克第二定律衍生式，計算出表面氯離子濃度與瞬時擴散係數。由瞬時擴散係數結果得知經高溫養護後之混凝土可增快混凝土早期水化速度，使期結構更加緻密，讓氯離子更難入侵。並以實驗數據計算瞬時擴散係數隨時間增加而降低之速率，求取時間因子 m 值，據以推算不同齡期瞬時擴散係數的變化。依據 ACI 所發表程式 Life-365，針對鋼筋混凝土受氯離子入侵之服務年限推估方法，發展一套計

算程序，可用於推估未來處置設施其使用年限。

英文摘要

The final disposal of low-level radioactive wastes will be using concrete barriers. Due to the long service time, it is likely to encounter adverse environments and thus the service life of the concrete barrier needs be explored.

In this study, two concrete mixes possibly used for fabricating highly integrated containers, namely mixes C and M, will be tested by ASTM C1556 standard procedures to determine their diffusion coefficient under the attack of chloride ions. The profile of chloride concentration at various depths will be determined for concrete specimens at 28, 90, and 183 days of age after immersing in NaCl solution for over 35 days. Then, Fick's second law can be used to obtain chloride diffusion coefficient and surface chloride content using non-linear regression technique. And the experimental data will be used to estimate the change in diffusion coefficient with time for the two concrete mixes.

Finally, a computation scheme will be developed to calculate the time required for chloride ions to penetrate 35 mm (approximately one-half of the thickness of containers) of the concrete barrier and reaching a concentration level of 0.05% by weight of concrete. The calculated results can be compared and verified with those derived from Program Life-365 to validate the effectiveness of the program. By using the computation scheme, the service life, in terms of resistance to chloride attack, of the two concrete mixes can be found.

目錄

| | |
|----------------------------|-----------|
| 中文摘要 | 2 |
| 英文摘要 | 3 |
| 壹、計畫緣起與目的 | 6 |
| 一、研究背景 | 6 |
| 二、研究目的 | 6 |
| 三、研究內容 | 7 |
| 貳、文獻回顧 | 8 |
| 一、基本設計原理 | 8 |
| 二、活性粉混凝土 | 9 |
| 三、水灰比 | 9 |
| 四、活性粉混凝土之運用現況 | 10 |
| 五、添加卜作嵐材料之影響 | 10 |
| 六、高溫養護之影響 | 12 |
| 七、蒸氣養護建議 | 14 |
| 八、以熱養護改善微結構 | 16 |
| 九、高溫下的化學反應 | 16 |
| 十、養護溫度對混凝土孔隙的影響 | 17 |
| 十一、氯離子入侵模式 | 18 |
| 十二、程式 LIFE-365 簡介 | 22 |
| 十三、服務年限推估模式 | 26 |
| 十四、計算程序與 LIFE-365 驗證 | 32 |
| 十五、加速氯離子傳輸試驗模式 | 34 |
| 十六、混凝土收縮變形機制 | 37 |
| 參、研究方法與過程 | 39 |
| 一、實驗材料 | 39 |
| 二、試驗規劃 | 43 |

| | |
|-------------------------|-----------|
| 三、試驗流程 | 44 |
| 四、配比 | 46 |
| 五、試驗方法 | 48 |
| 肆、主要發現與結論 | 57 |
| 一、抗壓強度試驗 | 57 |
| 二、孔隙率試驗 | 60 |
| 三、孔隙分佈與孔隙結構分析 | 62 |
| 四、電阻試驗 | 69 |
| 五、乾縮試驗 | 71 |
| 六、氯離子入侵混凝土濃度量測與分析 | 72 |
| 七、加速氯離子傳輸試驗 | 83 |
| 八、服務年限推估 | 85 |
| 伍、結論 | 88 |
| 陸、參考文獻 | 90 |

圖目錄

| | |
|--|----|
| 圖 2.1 矽灰摻量對 RPC 強度之影響(Papadakis V . G, 2000)..... | 12 |
| 圖 2.2 矽灰添加量對體積乾縮之影響 | 12 |
| 圖 2.3 養護溫度對活性粉混凝土強度之影響(Lee and Chisholm, 2005) | 14 |
| 圖 2.4 活性粉混凝土壓汞試驗結果(Cheyrezy et al., 1995)..... | 14 |
| 圖 2.5 混凝土吸附作用示意圖 | 19 |
| 圖 2.6 水膠比或添加礦物摻料對表面濃度之影響 | 22 |
| 圖 2.7 程式 Life-365 介面 | 23 |
| 圖 2.8 程式 Life-365 使用介面 | 23 |
| 圖 2.9 服務年限(初始階段 t_i +腐蝕階段 t_p)..... | 26 |
| 圖 2.10 實驗與推估模型之濃度剖面比較(來源：Ann et al., 2009)..... | 27 |
| 圖 2.11 驗與推估模型之濃度剖面比較(來源：Song et al., 2008)..... | 27 |
| 圖 2.12 各時間名稱之定義圖(來源:Nokken et al.,2006)..... | 28 |
| 圖 3.1 粗粒料粒徑分佈曲線圖 | 41 |
| 圖 3.2 細粒料粒徑分佈曲線圖 | 42 |
| 圖 3.3 流程圖 | 43 |
| 圖 3.4 混凝土浸泡飽和石灰水示意圖 | 50 |
| 圖 3.5、3.6 試體的切割尺寸圖、混凝土浸泡 NaCl 溶液示意圖 | 51 |
| 圖 3.7 試體分層示意圖 | 51 |
| 圖 3.8 研磨後的試體與其分層粉末 | 52 |
| 圖 3.9 研磨後的試體與其分層粉末分析階段 | 52 |
| 圖 3.10 ACMT 試驗示意圖 | 55 |
| 圖 3.11 ACMT 試驗儀器圖..... | 55 |
| 圖 3.12 孔隙率試驗試體 | 56 |
| 圖 4.1 C 配比 60°C 養護方式對抗壓強度之影響..... | 58 |
| 圖 4.2 C 配比 80°C 養護方式對抗壓強度之影響..... | 59 |
| 圖 4.3 M 配比 60°C 養護方式對抗壓強度之影響..... | 59 |
| 圖 4.4 M 配比 80°C 養護方式對抗壓強度之影響..... | 59 |
| 圖 4.5 養護條件對 C 配比孔隙率之影響..... | 61 |
| 圖 4.6 養護條件對 M 配比孔隙率之影響..... | 62 |

| | |
|--|----|
| 圖 4.7 C 配比不同齡期孔隙結構關係圖..... | 64 |
| 圖 4.8 M 配比不同齡期孔隙結構關係圖..... | 65 |
| 圖 4.9 C 配比不同齡期孔隙分布圖..... | 67 |
| 圖 4.10 M 配比不同齡期孔隙分布圖..... | 69 |
| 圖 4.11 養護條件對 C 配比電阻率之影響..... | 70 |
| 圖 4.12 養護條件對 M 配比電阻率之影響..... | 70 |
| 圖 4.13 養護條件對 C 配比乾縮率之影響..... | 71 |
| 圖 4.14 養護條件對 M 配比乾縮率之影響..... | 72 |
| 圖 4.15 配比 C 不同齡期與不同養護之氯離子濃度剖面圖..... | 74 |
| 圖 4.16 配比 C 不同齡期與不同養護之氯離子濃度剖面圖..... | 76 |
| 圖 4.17 配比 C 各齡期與瞬時擴散係數關係圖..... | 78 |
| 圖 4.21 配比 C 齡期與瞬時擴散係數之雙對數圖..... | 80 |
| 圖 4.23 配比 C 瞬時擴散係數推估及實驗數據比較圖..... | 82 |
| 圖 4.24 配比 M 瞬時擴散係數推估及實驗數據比較圖..... | 82 |
| 圖 4.27 處置場封閉後受氯離子入侵濃度剖面推估圖..... | 86 |
| 圖 4.28 配比 HIC-C 短時間內受氯離子入侵濃度剖面推估圖..... | 88 |
| 圖 4.29 配比 HIC-M 短時間內受氯離子入侵濃度剖面推估圖..... | 88 |

表目錄

| | |
|---|----|
| 表 2.1 活性粉混凝土與普通混凝土之力學性質比較 (李騰芳等人, 1999)..... | 9 |
| 表 2.2 程式 Life-365 參數設定範圍與試驗配比參數 | 24 |
| 表 2.3 美國各州氯離子成長速率及最大表面氯離子濃度值歸納表 | 25 |
| 表 2.4 台東與 Florida 各月均溫 (單位: °C)..... | 25 |
| 表 2.5 受氯離子入侵之混凝土時間因子可能範圍 | 31 |
| 表 2.6 計算濃度剖面方法比較 | 33 |
| 表 3.1 試驗材料的化學成分 | 40 |
| 表 3.2 粗、細粒料物理性質 | 41 |
| 表 3.3 混凝土配比 C 與 M (單位: kg/m ³)..... | 47 |
| 表 3.4 水泥漿塊配比 | 47 |
| 表 3.5 養護方法 | 48 |
| 表 4.1 配比 C 及 M 瞬時擴散係數值及表面氯離子濃度值 | 77 |
| 表 4.2 配比 C 與配比 M 瞬時擴散係數與時間的關係 | 80 |
| 表 4.3 齡期 28 天 C、M 配比 ACMT 試驗結果..... | 85 |

壹、計畫緣起與目的

一、研究背景

低放射性廢棄物最終處置場採用「多重障壁」概念，係利用多重防護設施將低放射性廢棄物與人類生活圈隔絕；由於工程障壁需長期提供阻絕功能，因此需探討障壁材料長期於最終處置場環境下可能造成劣化現象與其劣化速率情形。目前最終處置場候選場址可能建造於濱海區域且可能為淺地層處置，此環境易於造成金屬腐蝕現象之發生，使影響混凝土長期耐久性。本研究持續利用鋼纖維混凝土為處置場工程障壁材料，根據最終處置盛裝容器可能採用之混凝土配比，探討混凝土配比抵抗氯離子入侵之能力，依據 ASTM C1556 標準方法製作試體並進行實驗，求取預定使用混凝土配比之氯離子擴散係數及時間因子。此外，為進一步提升盛裝容器混凝土之品質，採用高溫養治方式，以期改善混凝土微結構，並提升其性能。最後，將針對常溫與高溫養治之混凝土，進行一系列的特性及耐久性成效比較，以評估混凝土配比高溫養治的效能。

研究成果將用於評估障壁用混凝土配比之抗氯離子入侵能力能否滿足最終處置場服務年限之需求及推算其劣化速率，以提供國內興建低放射性廢棄物最終處置場之指標參考，提升低放射性廢棄物最終處置設施之安全性。

二、研究目的

低放射性廢棄物最終處置場採用「多重障壁」概念，係利用多重防護設施將低放射性廢棄物與人類生活圈隔絕；由於障壁需長期提供阻絕功能，因此需探討障壁材料長期於最終處置

場環境下可能造成劣化現象與其劣化速率情形。目前最終處置場候選場址可能建造於濱海區域且可能為淺地層處置，此環境易於造成鋼筋腐蝕現象之發生，使影響混凝土長期耐久性。本研究將持續利用鋼纖維混凝土為處置場工程障壁材料，根據最終處置盛裝容器可能採用之混凝土配比，探討混凝土配比抵抗氯離子入侵之能力，依據 ASTM C1556 標準方法製作試體並進行實驗，求取預定使用混凝土配比之氯離子擴散係數及時間因子。此外，為進一步提升盛裝容器混凝土之品質，將採用高溫養治方式，以期改善混凝土微結構，並提升其性能。最後，將針對常溫與高溫養治之混凝土，進行一系列的特性及耐久性成效比較，以評估混凝土配比高溫養治的效能。

研究成果將用於評估障壁用混凝土配比之抗氯離子入侵能力能否滿足最終處置場服務年限之需求及推算其劣化速率，以提供國內興建低放射性廢棄物最終處置場之指標參考，提升低放射性廢棄物最終處置設施之安全性。

三、研究內容

本研究探討低放射性廢棄物最終處置設施障壁混凝土材料，受氯離子入侵，氯離子於混凝土內部擴散，並推估至鋼筋開始腐蝕之混凝土使用年限。其主要內容分述如下：

(一) 本研究針對可能使用於盛裝容器之配比 C 與封蓋之填縫材料配比 M，依據 ASTM C1556 製作標準試體，養護至預定之不同齡期，然後浸泡氯化鈉至少 36 天，依據 ASTM C1552 取得在不同深度之氯離子濃度剖面，計算出表面氯離子濃度 C_s 與瞬時擴散係數 D ，以及其隨時間增加而變化之情形。

(二) 使用之前研究者依據 AASHTO T259 製作之標準試體，進行飽和石灰水養護皆 28 天後，將浸泡於氯化鈉不同歷時之試體，依據 AASHTO T260 取得在不同深度之累積氯離子濃度剖面，計算出累積表面氯離子濃度 C_s 與視擴散係數 D_{app} 。

(三) 依據 ACI 所發表程式 Life-365，針對鋼筋混凝土受氯離子入侵之服務年限推估模式方法，發展一套計算程序，可用於推估未來處置設施可能使用配比其使用年限。

(四) 藉由孔隙率試驗與氮氣吸附試驗，嘗試建立孔隙率、孔隙體積與擴散係數的關聯性。

貳、文獻回顧

一、基本設計原理

國內外有關 RPC 文獻研究發現，各國學者以改善混凝土性能為主要目標，大致以增加漿體之密實性、提高其強度發展、利用高分子材料降低孔隙率提升抗壓強度，活性粉混凝土則採取上述性能作為改善機制。活性粉混凝土基本原理係通過減少材料內部缺陷(包括孔隙及微裂縫)以提高強度及耐久性，設計理念基於五項原則：

(一) 去除粗粒料以增加材料均勻性。

(二) 以材料最佳化粒狀堆積方式設計配比，並在凝結過程中

(三) 壓應力增進材料緻密性。

(四) 高溫養護方式改善材料微結構，進而提升相關性能。

(五) 添加鋼纖維提高材料延展性，必要時取代鋼筋之使用。

(六)相較一般傳統混凝土之拌合及澆灌作業等盡量維持方式一致。

二、活性粉混凝土

活性粉混凝土(Reactive Powder Concrete, RPC)發展由 1990 年開始，相較於高性能混凝土(1980 年)發展年代為晚，起初由法國 Bouygues 公司投入研發，此種材料僅使用於法國軍方之軍事工程，於 1994 年 Bouygues 公司將其研究成果發表於美國混凝土學會(ACI)會議，始被外界開始探討。由於活性粉混凝土不但具有高抗壓強度，其值可達 200 MPa，若經高壓高溫養護抗壓強度可高達 800 MPa，且具有高抗彎強度及耐久性，相較於傳統混凝土，如表 1-1 所示，活性粉混凝土力學性質(抗壓強度、抗彎強度及彈性模數)皆較普通混凝土、高性能混凝土性能佳。

表 2.1 活性粉混凝土與普通混凝土之力學性質比較 (李騰芳等人，1999)

| 性質 | 普通混凝土 | 高性能混凝土 | 活性粉混凝土 | |
|---------------|-------|--------|---------------------|---------------------|
| | | | RPC-200 (高溫浸水養護) | RPC-800 (高壓蒸氣養護) |
| 抗壓強度 (MPa) | 10-40 | 60-100 | 170-230 | 500-800 |
| 抗彎強度 (MPa) | 3-6 | 6-10 | 30-60 | 45-140 |
| 彈性模數 (GPa) | 30-35 | 35-45 | 50-60 | 65-75 |

三、水灰比

理論上水灰比越小將得到較低的孔隙率、較高的抗壓強度、及較低的滲透性，但在實際應用上，較低的水灰比由於工作性不佳，要達到完整的搗實將氣泡趕出是十分困難的，故僅用搗實其效果在低水灰比時，強度並不如理論般理想，所以要使普通混凝土具備較高的抗壓強度及適當工作性，藥劑的添加是必要的。

四、活性粉混凝土之運用現況

目前活性粉混凝土研發狀況主要有以下方向。法國：Bouygues 集團與法國原子能委員會於 1994 年推出兩項產品 RPC-200 及 RPC-800(其中 200 及 800)代表抗壓強度值，以 MPa 計。法國原子能委員會研究方向為將活性粉混凝土應用於核廢料貯存筒之產製，文獻研究資料(Torronti and Maret, 1996)指出活性粉混凝土在力學性質、微觀結構均符合核廢料貯藏之要求。

加拿大：加拿大國家高性能混凝土研究中心(Concrete Canada)建造世界第一座活性粉混凝土試驗橋，主體為薄壁不銹鋼管活性粉混凝土桁架結構。(Adeline, 1998)

五、添加卜作嵐材料之影響

活性粉混凝土與普通混凝土比較，可得知活性粉混凝土之抗壓強度及韌性皆超過普通混凝土，主要原因為添加卜作嵐材料增加其緻密程度。活性粉混凝土中添加之卜作嵐材料、矽灰及石英粉。王起帆(2007)發現活性粉混凝土強度隨水膠比降低而增高，但同時流動性降低，應綜合分析工作性佳且強度發展良好之水膠比。

矽灰形成過程中，因相變過程受表面張力之作用，形成非

結晶相圓球狀顆粒，且表面光滑，因其表面積大，亦為高反應之卜作嵐材料，與飛灰及水泥粒子尺寸比較，矽灰之尺寸只有飛灰及水泥粒子尺寸十分之二。與水泥水化生成之氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)進行卜作嵐反應，產生穩定矽酸鈣水化物(C-S-H)，利用粒徑極小之特性，不但可填充不同粒徑顆粒間孔隙增加密實性，亦提高混凝土強度及增加耐久性。Papadakis (2000)發現混凝土中添加越多矽灰用量，越可提高混凝土緻密性，減少孔隙率，有效阻擋氯化物等有害化學物質侵入結構造成破壞，顯示矽灰可強化混凝土微觀結構。時術兆(2009)試驗結果發現隨矽灰添加量增加，強度增加但流動性降低，主要因矽灰填充效應。周錫玲(2007)試驗結果顯示矽灰摻量之增加對抗壓強度有增強作用，但若添加量過多則漿體流動性下降，工作性降低。Papadakis(2000)利用抗壓強度試驗發現依矽灰取代粒料比例越高，抗壓強度有增強之現象，如圖 2.1 所示。Rao (2003)使用不同矽灰添加量觀察體積乾燥收縮之情形，矽灰添加量分別為 0、5、10、15、20、25 及 30%，如圖 2.2，結果發現乾燥收縮量隨矽灰添加量增加而提高，但矽灰之添加對於耐久性能之影響，需觀察長時間齡期對於乾燥收縮之變化較為準確。矽灰使用於活性混凝土中，主要有三種功能(Gleize et al., 2003)：

(一)利用粒徑極小之特性，可填充孔隙增加密實性。

(二)與水泥進行水化作用產生之氫氧化鈣進行卜作嵐反應，以增加強度。

(三)藉由其球狀粒子，產生潤滑效果，以提高混凝土之流動性。

上述文獻資料顯示，矽灰之添加量將影響 RPC 之工作性、緻密程度、抗壓強度及乾縮變化量，因此針對耐久性能之考量，矽灰添加量是重要的影響因子。

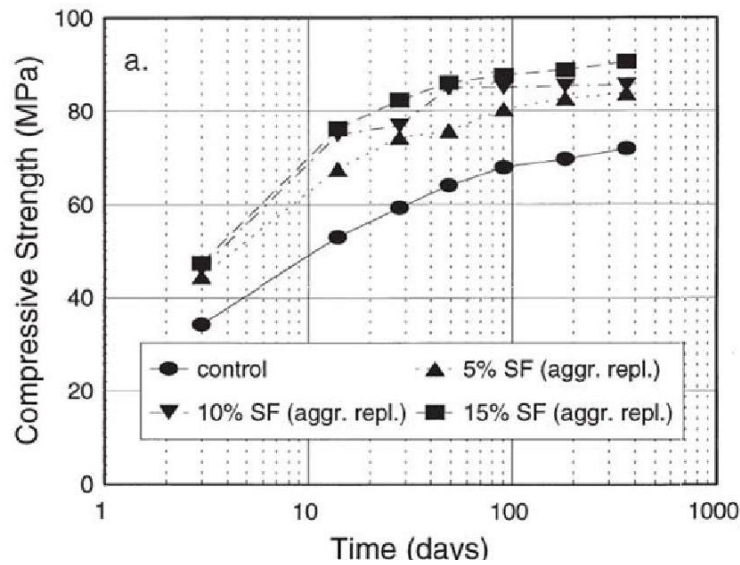


圖 2.1 矽灰摻量對 RPC 強度之影響(Papadakis V . G, 2000)

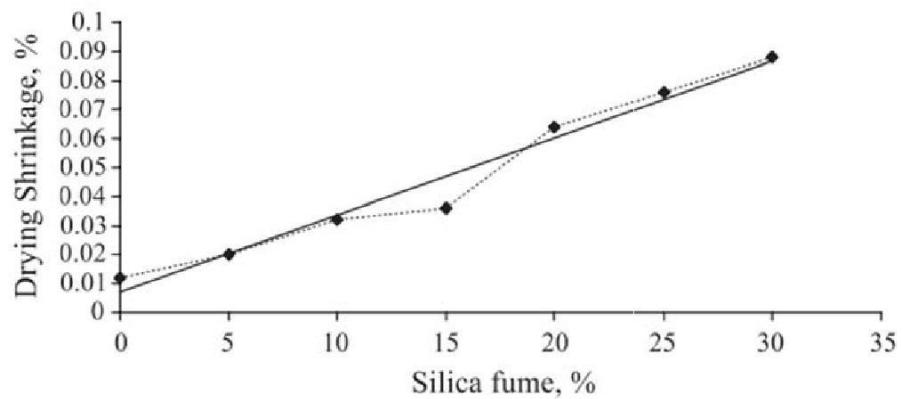


圖 2.2 矽灰添加量對體積乾縮之影響(Rao, G.A. 2003)

六、高溫養護之影響

根據文獻資料顯示若混凝土經熱養護處理，可加速提升混凝土強度及耐久性，亦於短時間養護齡期內使混凝土中卜作嵐材料與水泥進行卜作嵐反應(Pozzolanic reaction)，而活性粉混凝土特色係添加高含量矽灰與石英粉屬高活性卜作嵐材料，因此活性粉混凝土施行熱養護主要目的即為加速卜作嵐反應，利用養護溫度提升混凝土強度。Zanni et al. (1996)研究指出活性粉混凝土添加矽灰及石英粉，經核磁共振儀分析得知，活性粉混凝土在 20 °C 水中養護 28 天，其卜作嵐反應緩慢且不明顯，水化物 C-S-H 膠體鏈結長度較短；而在 90 °C 水中養護 48 小時，則明顯看出隨溫度增高加速卜作嵐反應，且水化物 C-S-H 膠體鏈結長度亦有變長現象，證實高溫養護可激發矽灰及石英粉活性，有助於混凝土卜作嵐反應及水化作用之進行。

Lee and Chisholm(2005)利用養護溫度分別為 23、90 與 160 °C 進行養護，如圖 2.3 所示，發現養護溫度提升其抗壓強度有明顯增強之現象。Cheyrezy et al. (1995)利用壓汞試驗(Mercury porosimetry)測試活性粉混凝土經各養護溫度(20、90、200 及 400 °C)及施予壓力(配比 SC 為 1 atm、P 為 310 atm)之養護方式對於累積孔隙量之影響，如圖 2.4 所示，觀察粒徑 3.75 nm 至 300 μm 之孔徑，發現相較於養護溫度 20 °C(B20 °C/SC)，使用養護溫度 90°C(B90 °C/SC)其累積孔隙量有減少之現象，亦發現使用壓力 310 atm 之配比(B20 °C/P)其累積孔隙量低於常壓養護(B20 °C/SC)，說明經過高壓處理以利消除殘留於混凝土內之空氣及增加密實程度。吳建興(2003)將試體置於恆溫恆濕櫃(90 °C) 養護 4 天發現 9 天抗壓強度達 192.6 MPa，且活性粉混凝土經 28 天及

90 天之飽和石灰水養護與早期強度相近。經上述文獻資料顯示活性粉混凝土經熱養護有助於加速卜作嵐反應、抗壓強度提昇。

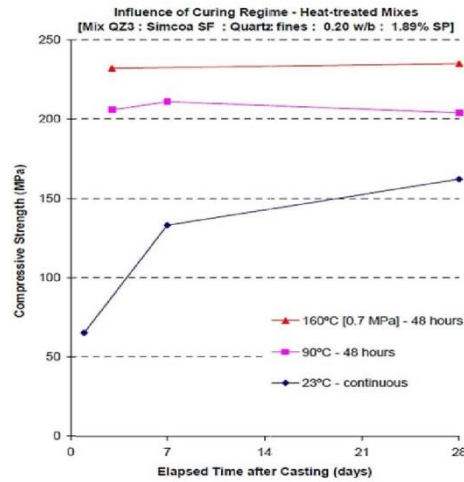


圖 2.3 養護溫度對活性粉混凝土強度之影響(Lee and Chisholm, 2005)

Sellevold (1974) 還發現，在高溫固化水泥漿體將導致較粗孔隙結構 Rachel J. Detwiler(1990)證實，50 °C 的環境下，水泥分子間有多孔的 C-S-H 存在，認為水化物高度集中於此水化顆粒周圍，以至於阻礙後續的水化，而對長期強度造成不良影響。

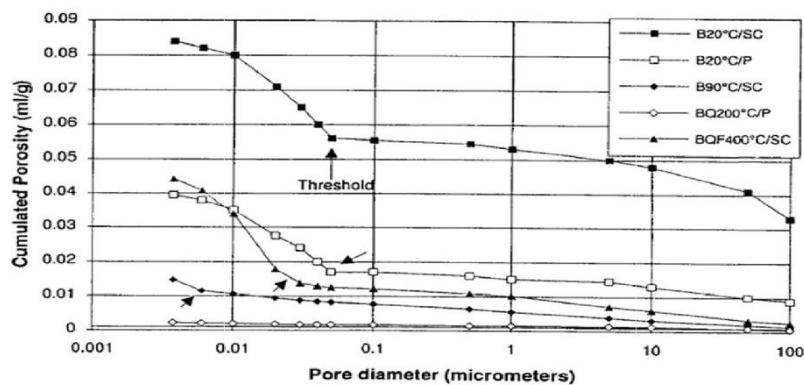


圖 2.4 活性粉混凝土壓汞試驗結果(Cheyrezy et al., 1995)

七、蒸氣養護建議

蒸汽養護最主要的優點在於能快速增加混凝土強度，於適當的養護過程下，超過 60% 之溼室養護下的 28 天混凝土抗壓強度，可以在 24 小時內達到，但許多調查及試驗過程中也發現，養護過程中較高的初期溫度會減少晚期之抗壓強度，至於抗張與撓曲強度及彈性模數，在養護過程中也有類似抗壓強度的變化，只是程度較抗壓強度為小。

(一) 強度

前置時間對強度的影響：由於混凝土剛澆置完成，水化反應尚未達到混凝土硬化之程度，必須有一段前置時間，使混凝土穩定，若此段時間過短，則蒸汽養生可能影響強度之發展。Shiedeler 等指出，養護溫度愈高時，需較長之前置時間，其早期強度(24 小時)愈佳。可見適當之前置時間，混凝土早期硬化佳，對於溫度造成之熱應力抵抗較佳，使混凝土足以形成足夠之抗張強度，可減少蒸汽養生過程中生成裂縫，降低晚期強度之損失。

升溫速率對強度影響：Hanson 之研究顯示，在適當的前置時間下，自 11°C/hr 至 44°C/hr 的升溫速率都不會對混凝土早期與晚期強度造成影響，但若未有適當之前置時間，過高的升溫速率，對強度有不利之影響，將造成強度損失，且升溫速度愈高，對強度之影響則愈大，原因同前所訴述，由於無適當前置時間則使混凝土早期硬化較差，易於產生開裂縫所致。

養護溫度及時間對強度影響：Klieger 研究即指出，較高的養護溫度，使混凝土早期強度較高，但晚期強度之損失亦較大，因為溫度愈高，混凝土固然因水化反應加速，造成強度快

速增加，但卻因內外溫度差形成熱應力裂縫及較大孔隙，造成強度損失。

溫度超過會造成其強度影響：Shideler 提出超過 74°C 之養護溫度，對混凝土強度將造成損害。Nasser 等有關於巨積混凝土之相關研究也顯示，溫度超過 71°C 之養護溫度會導致混凝土晚期強度的損失，因此損失即溫度升高而加大。

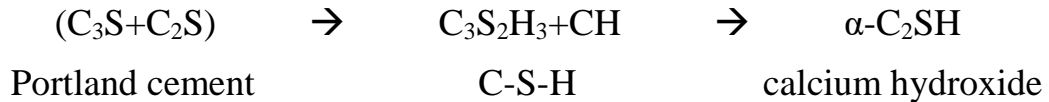
八、以熱養護改善微結構

RPC 熱處理於硬固後實施，一般在大氣壓力環境下加熱，依據 Richard(1995)，RPC200 可以利用 90°C 的水中養護或蒸氣養護進行混凝土的製程，主要是為了加速卜作嵐反應，改善已成形的水化物結構，但水化物的結構仍是非結晶形態，僅為鏈長加長的聚合物。RPC800 則施以 250 °C 到 400 °C (僅適合於鋼纖維 RPC) 的熱處理，利用鋼纖維來提升力學性質。並由 Marcel Cheryrezy(1995) 中，XRD 分析其結晶形態的水化物 Xonotlite 於 200 °C 以上時生成，其分子式為 C_6S_6H ，相當 H/C 比例為 1/6，而此比例在常溫下為 1，到轉變為 Xonotlite 時為 1/6，因此其分子之形成是相當多水分散失導致強烈脫水之結果。

由高溫脫水過程中產生的水蒸氣，被 RPC 緻密的結構困在試體內，創造了一高溫高壓蒸氣環境，而此條件正是結晶產物所需求的。由 XRD 分析中，由角隅所取得之混凝土碎片中，未發現 Xonotlite，因此可以解釋為局部的限制是不足以產生此高溫高壓的環境。

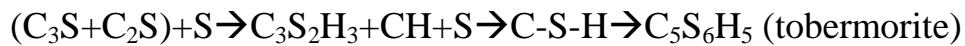
九、高溫下的化學反應

盧凱偉(2001)僅使用普通卜特蘭水泥為膠結料的混凝土，施以高溫蒸氣養護，將無法得到預期的高強度。其原因與其水化物在高溫的轉變下有很大的關係。於 180°C 的高溫下水化物 C-S-H 膠體將轉變成 α -二鈣矽酸鹽，反應如下



α -C₂SH 的產生將伴隨水化物密度的增加及相對固相體積縮小的現象。因而使整體孔隙率上升，降低強度。

若於配比中加入活性的矽質材料，將改變其高溫狀態下的水化反應狀況，反應如下



此反應由於卜作嵐材料的作用，將用去水化作用產生的氫氧化鈣，以及作用出低鈣比例的膠體。此低鈣的膠體在持續加熱而轉變成 tobermorite 長鏈膠體。矽質材料的來源可由矽灰、飛灰等卜作嵐材料中取得。最佳強度將發生於不產生 α -C₂SH 的情況下，此情況需添加 30~40 % 的矽，其量與水泥相關，過多的矽質材料的加入，由於不水化僅形成填充物，故將影響混凝土強度。

RPC 由於養護溫度高，使得 C-S-H 膠體轉變成結晶狀態的 Xonotlite。Xonotlite 的生成伴隨水分大量的散失。可由 Marcel Cheryrezy (1995)研究看出，Xonotlite 之結構為矽-氧四面體聯結鄰近三個四面體而存在。

十、養護溫度對混凝土孔隙的影響

水泥水化在高溫時水化速率快，使水化產物快速的在水泥顆粒周圍形成高密度的擴散屏障，使得水化產物不均勻分布。且一般，在高溫時 C3S 會產生較粗糙的水化結構，導致孔隙體積增高。因混凝土之組成材料含有空氣和水此具有較大的膨脹量，故因膨脹量不同產生應力差，導致裂縫生成。

十一、氯離子入侵模式

1.離子擴散機制

離子在混凝土中有著許多的傳輸方法，在種種研究中，離子影響鋼筋腐蝕可能是最主要原因之一，學者依照可能的傳輸原因，提出下列幾種傳輸行為：

離子擴散傳輸：混凝土中離子擴散是一種由高濃度往低濃度移動之現象。而現今在混凝土中離子擴散有幾種方式，其形式有毛細吸附和濃度梯度所引起的普通擴散(Ordinary diffusion)，另外有因壓力、溫差、外力所引起之壓力擴散(Pressure diffusion)、與因溫度而加速離子移動的熱擴散(Thermal diffusion)及利用電流等強制力移動的強制力擴散(Force diffusion)等擴散機制(王茂齡，1987)。

離子因毛細作用移動：含有離子之水分子，因為混凝土的表面毛細作用而運動傳輸，此方式的離子大多分佈在未飽和混凝土的表面(Young et al., 2002)。

離子離散運動：離散運動(Dispersion)又稱凡得瓦力(van der Waals' force)，是由於離子因相同極性，離子和離子或離子和介質間因相同電極而相互影響，混凝土中離子會因不同的化合物或不等向的顆粒影響，使離子因凡得瓦力互相排

斥而移動(Young et al., 2002)。

離子因吸附作用而產生移動現象：吸附作用是結合了前述第 1 點與第 2 點的移動方式，混凝土中離子因水產生了吸收作用而移動，乾燥的混凝土接觸水份產生了結合毛細作用和蒸發擴散的吸附運動進而帶動離子移動，移動過程如圖 2.5 所示(Zibara et al., 2000)。

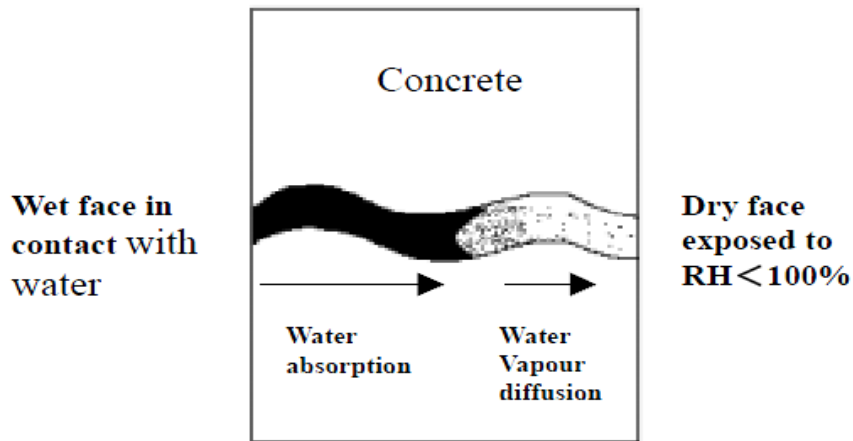


圖 2.5 混凝土吸附作用示意圖(Zibara et al., 2000)

2. 氯離子擴散係數

氯離子擴散係數是由離子移動的化學勢能梯度和擴散通量呈正比的比例常數。而計算混凝土中氯離子的傳輸多利用費克定律來說明，費克利用質量傳輸的基本觀念引導費克第一定律，其利用擴散係數來表示某種成份體中擴散之快慢(Stanish et al., 2003)，其定理如式(2.1)所示：

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.1)$$

其中 J：氯離子通量

D：氯離子擴散係數

C：氯離子濃度

x：物質擴散所達到的距離

利用質量守恆定律的定義，如式(2.2)所示：

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} = 0 \quad (2.2)$$

其中 F_x ：x 方向單位面積物質通過率

F_y ：y 方向單位面積物質通過率

F_z ：z 方向單位面積物質通過率

當擴散係數 D 固定，由式(2.1)與式(2.2)可得式(2.3)：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (2.3)$$

若簡化成單一擴散方向，可得式(2.4)：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

式(2.4)即為費克第二定律，又稱擴散方程式 (Diffusion equation)，此方程式廣泛應用於固體或靜止液體之擴散問題。

ASTM C1556 提出費克第二定律其衍生式為式(2.5)：

$$C(x, t) = C_s - (C_s - C_i) \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4 \cdot D_a \cdot t}} \right) \quad (2.5)$$

其中 $C(x, t)$ ：在深度 x 與時間 t 下的氯離子濃度，單位(%)。

C_s ：表面氯離子濃度，單位(%)。

C_i ：初始氯離子濃度，單位(%)。

x ：深度，單位(m)。

D_a ：視擴散係數，單位為(m²/s)。

erf：高斯誤差函數

3. 表面氯離子 C_s

Sherman, R. M. (1996)提出添加礦物摻料與低水膠比之混凝土，其抵抗氯離子入侵能力有較佳的效果。但因其孔隙結構較不連續，造成低水膠比或添加礦物摻料的混凝土，在表面層反而比高水膠比混凝土有較高的氯離子濃度，如圖 2.6 所示。

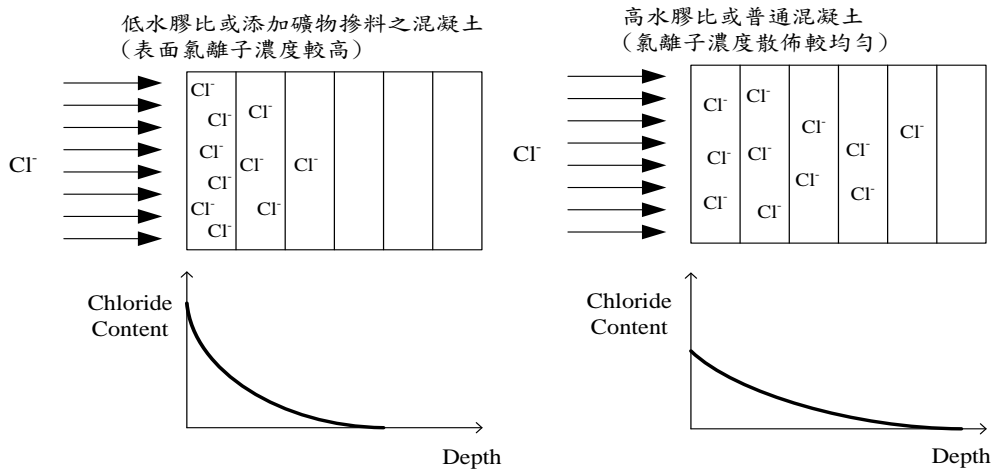


圖 2.6 水膠比或添加礦物摻料對表面濃度之影響(Sherman, R. M., 1996)

4. 時間因子 m

混凝土置於氯離子環境中，氯離子由接觸面開始向內入侵，其入侵的速度以擴散係數(diffusion, D)描述，一般經常使用的單位為 m^2/s 。藉由實驗對單一試體分層(不同深度)研磨成粉，量測不同相對深度的總氯離子濃度，利用最小平方方法代入費克第二定律衍生式，求得表面氯離子濃度(Surface content of chloride, C_s)及擴散係數值。因時間改變水化程度增加，使得孔隙率下降，氯離子在混凝土內部擴散能力將受阻擋，故擴散係數下降，擴散係數隨著時間變化的關係常數，稱時間因子(m)。

十二、程式 Life-365 簡介

1. 發展背景

美國混凝土協會(American Concrete Institute, ACI)的策略發展委員會(Strategic Development Council, SDC)於 1999 年成立一個機構，研發電腦程式系統 Life-365。此程式可用於預測鋼筋混凝土結構物暴露於氯離子環境下的服務年限與生命週期成本。Life-365 為免費下載的單機版程式，目前最新版本為 2013 年版，其介面如圖 2.7 及圖 2.8 所示。

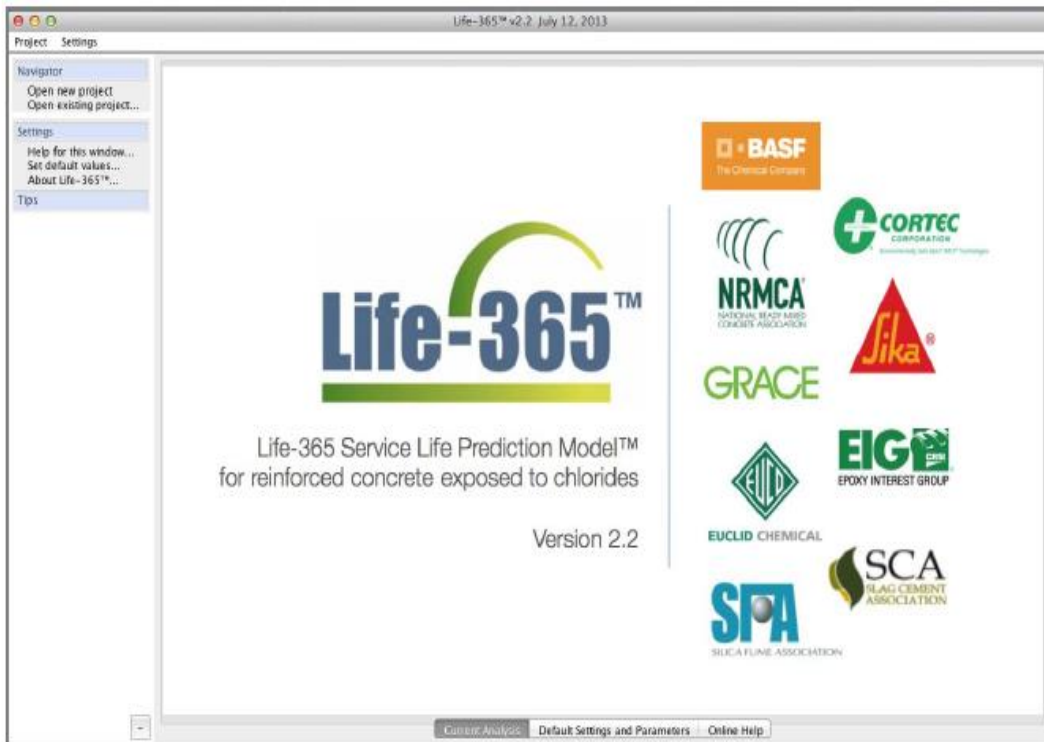


圖 2.7 程式 Life-365 介面

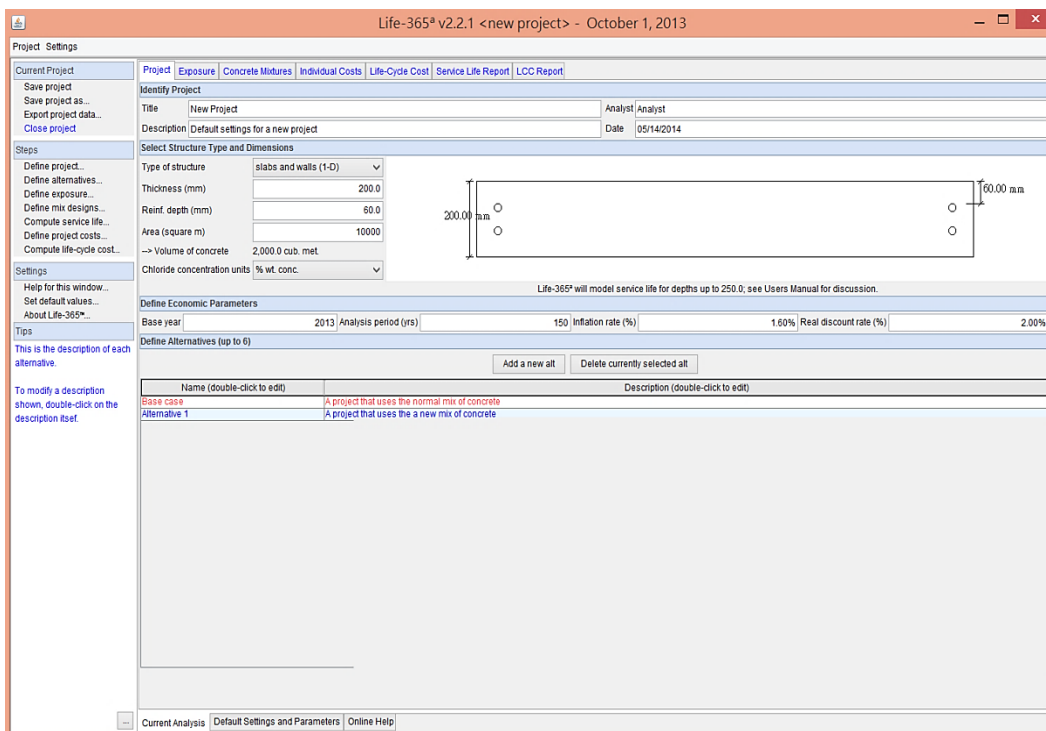


圖 2.8 程式 Life-365 使用介面

2. 參數設定

陳品臻(2015)Life-365 程式主要利用費克第二定律推算氯離子在混凝土內部的擴散，除氯離子擴散係數及其時間因子 m ，亦考慮溫度的循環對擴散係數的影響，最終目的為預測此鋼筋混凝土可使用之年限。除此之外，輸入材料成本，亦可推算其維修所需花費。若不考慮維修問題，只探討結構物受氯離子入侵至鋼筋腐蝕至需要維修的時間，使用者需輸入以下參數，參照陳品臻(2015)所設定：

結構物基本性質與混凝土材料參數如表 2.2 所示，若材料參數超越程式設定，其替代方案為使用者自行輸入齡期 28 天之擴散係數 D_{28} 、時間因子 m (限制範圍為 0.20 - 0.60)。

表 2.2 程式 Life-365 參數設定範圍與試驗配比參數

| Life-365 程式參數 | | | 試驗配比參數 | | | |
|---------------|---------------|------------|--------|-------|-------|-------|
| | 參數 | 設定範圍 | HIC-C | HIC-M | C | M |
| 結構物 基本性質 | 厚度(mm) | 75-2500 | 75 | | | |
| | 保護層厚度 (mm) | 30-75 | 35 | | | |
| 混凝土 材料參數 | 水膠比 | 0.25~0.60 | 0.26 | 0.24 | 0.24 | 0.26 |
| | 飛灰含量(%) | 0.00~50.00 | 21.35 | 0 | 23.52 | 0 |
| | 爐石含量(%) | 0.00~70.00 | 18.56 | 20.97 | 14.38 | 20.93 |
| | 矽灰含量(%) | 0.00~15.00 | 4.11 | 16.14 | 4.60 | 16.18 |

所在氯離子環境之每月平均溫度及其氯離子濃度，可選用程式中的資料庫(其範圍為美國各州)，或是使用者自行輸

入相關參數。

程式 Life-365 以美國各州的氯離子環境條件作為數據庫，最大表面氯離子濃度值 C_{max} 累積方式以及最大值依各地而異，如下表 2.3 為美國各地區表面氯離子成長速率以及表面氯離子最大值與達最大值的時間，此四項為濱海地區會出現的情形，達到最大表面氯離子濃度值的時間範圍為 1 年至 30 年。

表 2.3 美國各州氯離子成長速率及最大表面氯離子濃度值歸納表

| | Build-up rate (%/year) | Maximum (%) | Time to max (year) |
|----------------------------|---------------------------|-------------|-----------------------|
| Marine tidal zone | instantaneous | 0.8 | 1 |
| Marine spray zone | 0.10 | 1.0 | 10 |
| Within 800 m of the ocean | 0.04 | 0.6 | 15 |
| Within 1.5 km of the ocean | 0.02 | 0.6 | 30 |

根據程式 Life-365 的數據庫中，找到其中 Florida 的各月均溫與候選場址的台東各月均溫接近如表 2.4 所示，此地區距海水 800 公尺內的結構物，達到最大值時間為 15 年，作為計算表面氯離子濃度達到最大值的時間參考值。

表 2.4 台東與 Florida 各月均溫 (單位：°C)

| 地區 | 1月 | 2月 | 3月 | 4月 | 5月 | 6月 | 7月 | 8月 | 9月 | 10月 | 11月 | 12月 | 平均 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 台東 | 19.5 | 20.0 | 21.8 | 24.1 | 26.2 | 27.8 | 28.9 | 28.7 | 27.5 | 25.7 | 23.3 | 20.5 | 24.5 |
| Miami of Florida | 19.6 | 20.3 | 22.1 | 24.0 | 25.9 | 27.4 | 28.1 | 28.2 | 27.7 | 25.7 | 23.1 | 20.6 | 24.4 |

計算鋼筋表面(埋設深度處)達到其開始腐蝕之門檻值(預設為 0.05% wt. conc.)之時間為使用年限，使用年限加上鋼筋腐蝕至需要維修的時間即為程式 Life-365 定義之服務年限(Service Life)，如圖 2.9。

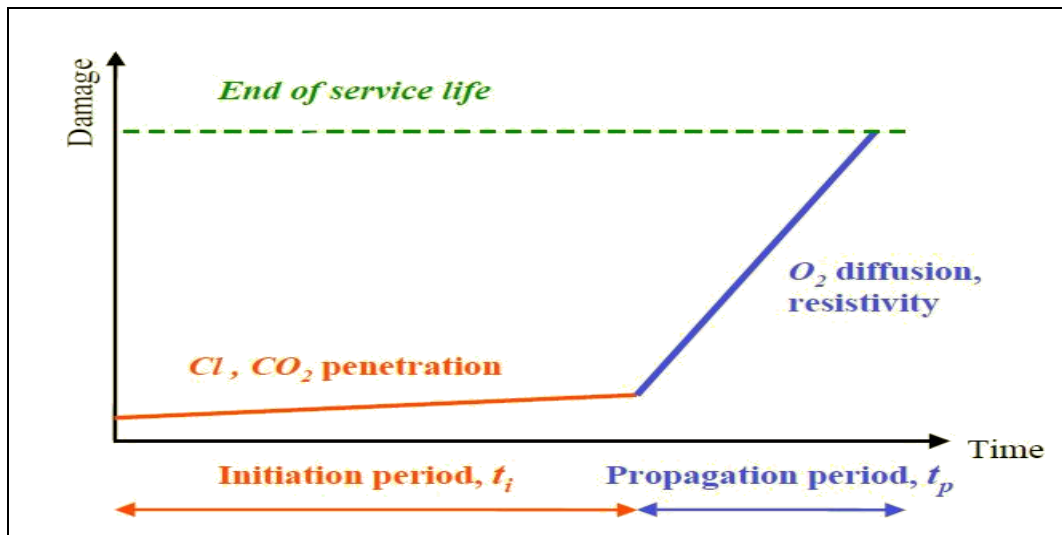


圖 2.9 服務年限(初始階段 t_i +腐蝕階段 t_p)

十三、服務年限推估模式

1. 去除第一層數據

Ann et al. (2009)及 Song et al.(2008)量測試體氯離子濃度剖面時，接觸氯離子環境的表面必須與外界環境的濃度達到平衡，量測出的濃度剖面如圖 2.10 及圖 2.11，虛線為建立氯離子模型時所使用的濃度剖面線，而實線則為實際量測值，因此，在得到氯離子濃度剖面後，通常不使用表層的量測數據套入費克第二定律計算擴散係數及表面氯離子濃度值。

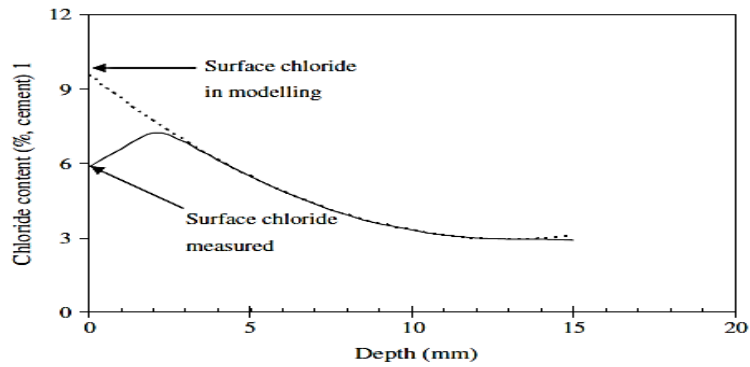


圖 2.10 實驗與推估模型之濃度剖面比較(Ann et al., 2009)

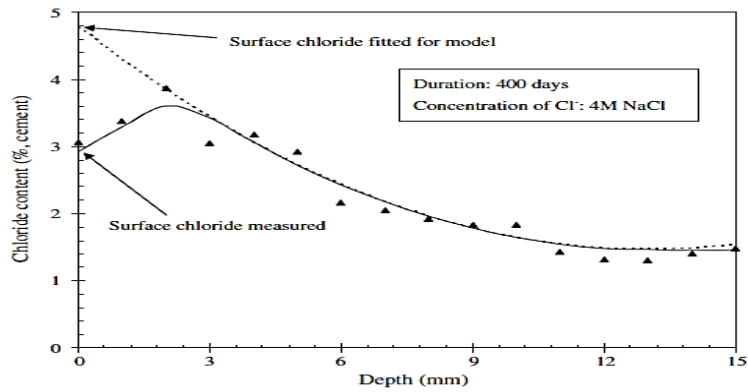


圖 2.11 驗與推估模型之濃度剖面比較(Song et al., 2008)

2. 擴散係數推估方式

依據 AASHTO T259 所得之試體，其氯離子濃度剖面代入費克第二定律衍生式，以最小平方法求得表面氯離子濃度 (C_s) 及擴散係數 (D) 值，此擴散係數為視擴散係數 (D_{app} , apparent diffusion coefficient) 稱該齡期為如圖 2.12 之總時間 (t_{total} , total time)，其總時間為(養護時間+浸泡時間)。視擴散係數為某一特定齡期之瞬時擴散係數，而此特定齡期稱為有效時間 (t_{eff} , effective time)，故有效時間 (t_{eff}) 相對應之擴散係數為瞬時擴散係數。

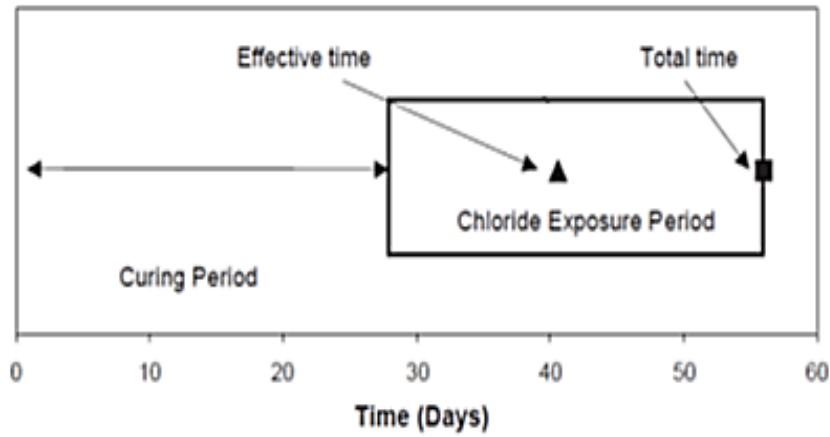


圖 2.12 各時間名稱之定義圖(Nokken et al.,2006)

Stanish et al.(2003) ，視擴散係數(D_{app})值於試驗某一特定時間等同於瞬時擴散係數，為尋找此視擴散係數(D_{app})等同於某一特定時間之瞬時擴散係數，如式(2.6)。其中 D_{ref} 、 t_{ref} 及 m 為常數項，而求解此積分方程式結果可表示為式(2.7)。可利用式(2.7)與式(2.8)的推導，求得有效時間的計算方式，為式(2.9)。

$$D_{app} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} D_{ref} \left(\frac{t_{ref}}{t}\right)^m dt}{\int_{t_1}^{t_2} dt} \quad (2.6)$$

$$D_{app} = \begin{cases} D_{ref} t_{ref}^m \frac{t_2^{1-m} - t_1^{1-m}}{(1-m)(t_2 - t_1)} & m \neq 0, 1 \\ D_{ref} t_{ref}^m \frac{\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}{t_2 - t_1} & m = 1 \end{cases} \quad (2.7)$$

$$D_{app} = D_{ref} \left(\frac{t_{ref}}{t_{eff}}\right)^m \quad (2.8)$$

$$t_{\text{eff}} = \begin{cases} \left[\frac{(1-m)(t_2-t_1)}{t_2^{1-m}-t_1^{1-m}} \right]^{1/m} & m \neq 0, 1 \\ \frac{t_2-t_1}{\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)} & m = 1 \end{cases} \quad (2.9)$$

D_{ref} ：參考時間 t_{ref} 之擴散係數值

m ：時間因子

t_1 、 t_2 ：暴露開始及結束時間

t_{eff} ：有效時間

程式 Life-365 在進行服務年推估時，假設 1 年為 360 天並以 30 天為一個時間步驟，28 天則當作第 1 個時間步驟(30 天)的擴散係數值 D_{28} 配合時間因子 m 計算每個時間步驟的擴散係數值，Life-365 中若無特殊情形，則假設 25 年為混凝土水化作用完成的時間，也就是 25 年後因水化完成，孔隙結構不再改變，擴散係數值不再改變，皆為 $D(25 \text{ 年})$ 的數值。

$$D(t) = D_{\text{ref}} \left(\frac{t_{\text{ref}}}{t} \right)^m$$

(2.10)

D_{ref} ：參考時間 t_{ref} 之擴散係數值

$D(t)$ ：特定時間 t 之擴散係數值

m ：時間因子

3. 時間因子推估方式

Nokken et al.(2006)將實驗數據之總時間(養護 28 天+浸泡氯化鈉時間)與視擴散係數值，繪製雙對數座標圖，並求

其線性迴歸，此線性迴歸之斜率(稱總時間因子， m_{total})，將此數值代入式(2.10)後求出各齡期之假設有效時間，將假設有效時間與擴散係數繪製雙對數座標圖求線性迴歸斜率，得到一時間因子 m ，將此值當作假設值 m 再與此假設值所計算出新一組有效時間因子，再繪製雙對數座標圖，求得新的斜率 m ，重複此步驟直至代入公式計算的時間因子與雙對數座標圖的斜率負值相等為止，而此時間因子 m 即為有效時間因子(m_{eff})及相對應的有效擴散係數及有效時間。

時間因子 m 為擴散係數隨著時間增加而降低的速率，為長期使用年限推估之重要參數，通常使用的單位為 m^2/s ，時間因子 m 會因所添加的卜作嵐材料的重量及含量不同而不同。整理近年來受氯離子入侵相關試驗，添加不同含量之卜作嵐材料對時間因子的影響，以及添加不同種類卜作嵐材料對時間因子的影響，整理如表 2.5。

Mangat et al.(1994)將混凝土試體放置於飛濺區與潮汐區，設計水膠比為 0.58，利用三種卜作嵐材料取代水泥，進行 2 年的試驗，測定總氯離子含量，計算其有效時間因子，可看出混凝土以卜作嵐材料取代水泥可以提高時間因子，增加擴散係數下降的速率。

Stanish et al.(2003)設計水膠比為 0.50，將試體浸泡於氯離子水溶液，進行 90 天、180 天、1 年及 4 年試驗，量測總氯離子含量，並計算其有效時間因子，發現添加越高含量的飛灰，時間因子越大。

Nokken et al.(2006)設計水膠比為 0.30，將試體浸泡 1.0

mol/L 的氯化鈉水溶液中，浸泡時間為 28 天、90 天、140 天、1 年及 3 年，發現越高含量的卜作嵐材料取代，亦可提高時間因子值。根據表 2.5 的結果顯示，取代或添加卜作嵐材料可有效地增加時間因子 m 值，使得擴散係數下降的速率增加，越高含量的卜作嵐材料，可增加越高的時間因子 m 值。

表 2.5 受氯離子入侵之混凝土時間因子可能範圍

| 來源 | 配比內容 | 時間因子 m |
|----------------------|----------------------|----------|
| Mangat et al.(1994) | OPC | 0.53 |
| | 25% 飛灰取代 | 1.34 |
| | 60% 爐石粉取代 | 1.23 |
| | 15% 矽灰取代 | 1.13 |
| Stanish et al.(2003) | OPC | 0.32 |
| | 25% 飛灰添加 | 0.66 |
| | 56% 飛灰添加 | 0.79 |
| Nokken et al.(2006) | 4% 矽灰取代 | 0.88 |
| | 4% 矽灰取代 | 0.96 |
| | 25% 爐石粉取代 | |
| | 8% 矽灰取代 25% 爐石粉取代 | 1.19 |

4. 表面氯離子推估方式

Chalee et al. (2009) 將添加卜作嵐材料之混凝土放置於濱海環境，進行五年的氯離子觀測試驗，針對表面氯離子隨著時間的變化，得到式(2.11)的表面氯離子推算公式。此外，實驗發現較低水膠比或較高含量的卜作嵐材料取代，擁有較佳抵抗氯離子入侵能力。

$$C_s = \alpha \ln(t) + \gamma \quad (2.11)$$

其中， α 、 γ ：材料參數

十四、計算程序與 Life-365 驗證

琦茵(2015)，嘗試平均法、差值法、單一法三種方法，進行使用年限之濃度剖面計算，以估計標準誤差(Standard Error of Estimate，文後稱 SEE)判斷各計算方式與 Life-365 結果之誤差(離散程度)，以確認計算程序與 Life-365 結果之吻合度，計算方法為式(2.12)，SEE 越小表示此組預測值與真值越吻合。

發展出氯離子入侵混凝土濃度剖面之計算程序，分別針對混凝土水膠比設計範圍為 0.25 - 0.50，以 W 表示，如水膠比 0.4 代碼寫成 W40；鋼筋埋設深度 55 mm - 63 mm，以 D 表示，如鋼筋埋設於 55 mm 代碼寫成 D55，設計多種條件比較各計算法，所得濃度剖面並與 Life-365 結果比對。以 W40D55 為例，由表 2.6 可以得知其中以差值法為最符合 Life-365 程式方法。

$$\sigma_{est} = \sqrt{\frac{\sum(Y-Y')^2}{N}} \quad (2.12)$$

其中，Y：真值

Y'：預測值

N：組數

差值法為第一個時間間隔(0 天至 30 天)的表面氯離子濃度值(0%)及擴散係數值，代入費克第二定律；再將第二個時間間隔(30 天至 60 天)的表面氯離子濃度增加值及擴散係數值，代入費克第二定律；以此類推，直至最後一個時間間隔之表面氯離子濃度增加值及擴散係數值，代入費克第二定律後，將所有氯離子濃度於同深度處累加起來，以此累加法計算濃度剖面線至使用年限，達最大值時間後，每個時間間隔以表面氯離子濃度的差值及擴散係數值，代入費克第二定律，而暴露時間則需扣除達最大值時間，將過最大值時間至使用年限的氯離子濃度累加後，以原累加值扣除，得到新的濃度剖面線。以此法對水膠比 0.4，保護層厚度 55 mm 之狀況(W40D55)進行濃度剖面計算，結果如圖 2.13，由圖中可見所發展差值法計算程序與 Life-365 結果相當吻合。

表 2.6 計算濃度剖面方法比較

| 計算方法 | SEE (%) | 說明 |
|------|---------|-----------------------------|
| 平均法 | 0.0469 | 10 - 60 mm 明顯高於 Life-365 結果 |
| 差值法 | 0.0138 | 每個預測點皆貼近 Life-365 結果 |
| 單一法 | 0.0690 | 5 - 60 mm 明顯高於 Life-365 結果 |

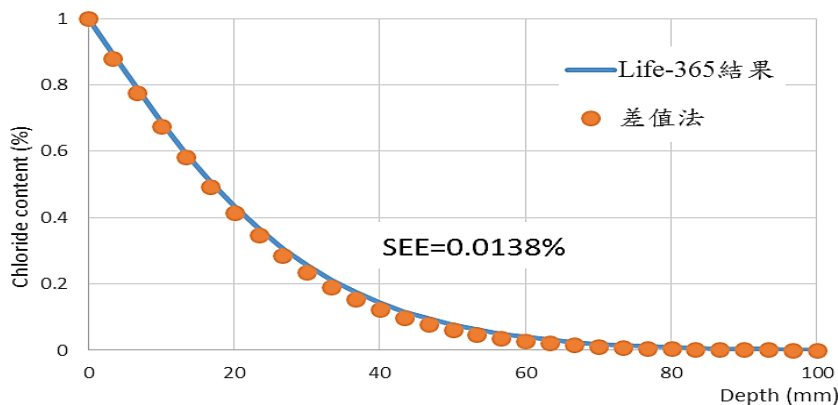


圖 2.13 代碼 W40D55 差值法與程式結果比較圖

十五、加速氯離子傳輸試驗模式

加速氯離子傳輸試驗(ACMT)，為海洋大學楊仲家教授利用 ASTM C1202 的快速氯離子滲透試驗(RCPT)所改良而成。是利用電位差加速氯離子於混凝土試片中傳輸，量測電流以及試驗槽(NaOH)於各時間之氯離子濃度變化。加速氯離子傳輸試(ACMT)與快速氯離子滲透試驗(RCPT)不同之處為使用電壓從 60 V 更改至 24 V，兩槽溶液量也從 250 ml 提高至 4500 ml，此用意是為了使試驗過程中不會因熱焦耳效應而使溫度上升且影響離子移動速度導致改變電流大小，試體厚度混凝土試體為 3 cm 水泥砂漿 5 cm，試驗配置如圖 2.14。

利用氯離子滲透試驗不僅可量測滲透係數亦可從中發現組成材料對耐久性之影響。黃韋智(2012)ACMT 試驗結果，證明礦物摻料取代水泥，傳輸係數會因細粒料含量增加而降低，且其研究發現若砂漿試體中含礦物摻料，使用 ACMT 評估耐久性準確性優於 RCPT 試驗。卓世偉(2002)提出藉由加速氯離子傳輸試驗可說明粒料對水泥基複合材料氯離子傳輸行為分別阻隔、界面過渡區與滲透連通效應之影響，當粒料用量大將影響界面過渡區互相連接，造成加快氯離子移動速率。Yang (2004)利用加速氯離子傳輸試驗得到混凝土擴散係數隨水膠比增加而提高，因水膠比增加混凝土內部產生更多孔隙與擴散路徑，並利用混凝土之擴散係數說明添加飛灰與爐石粉其擴散係數顯著下降，證明礦物摻料可改善混凝土孔徑、縮小擴散路徑。

圖 2.15 為外加電場加速氯離子傳輸示意圖。第一階段為擴散過程，當無外加電場影響時，氯離子侵入混凝土內部時，其氯離

子行為為擴散作用，侵入之機制係毛細現象伴隨離子擴散，濃度隨侵入深度而遞減；第二階段為遷移過程，當混凝土施予外加電場，使得試體內部孔隙水產生導電，此時試體一側放置具待測離子之溶液，使其離子藉由電位梯度進入試體，即利用電解系統加速氯離子遷移，可評估氯離子對混凝土材料傳輸特性；第三階段為擴散與遷移過程，即通電歷時期間氯離子陸續進入試體並在陽極槽累積濃度，當氯離子穩定遷移至陽極槽，造成試體內部離子種類與濃度均一，此時反應速率衰退，遷移過程漸轉變為擴散作用。

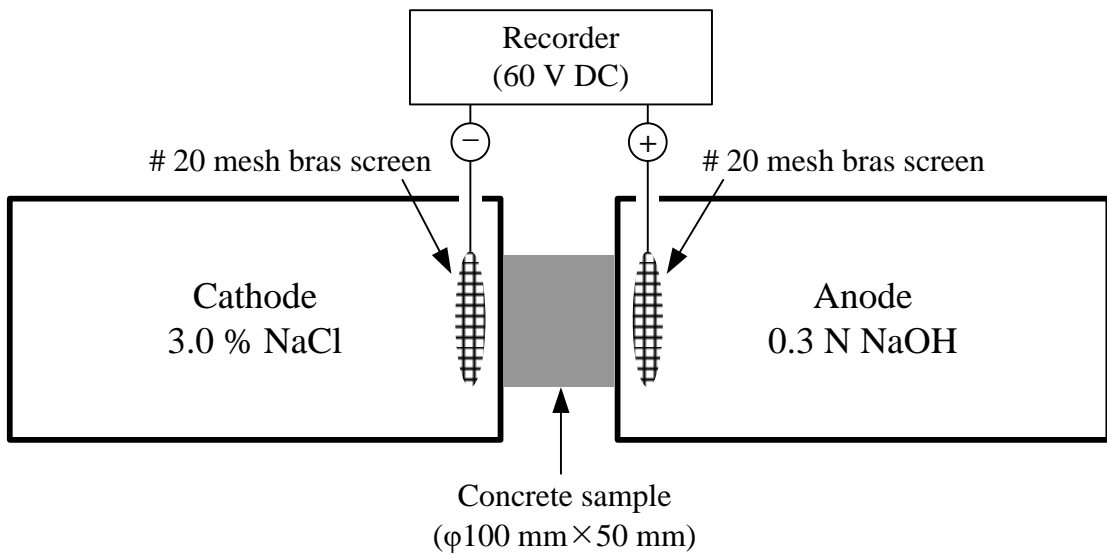
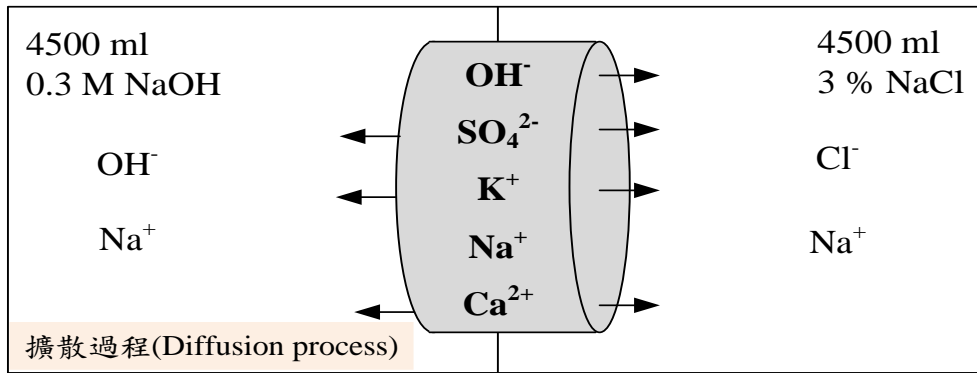
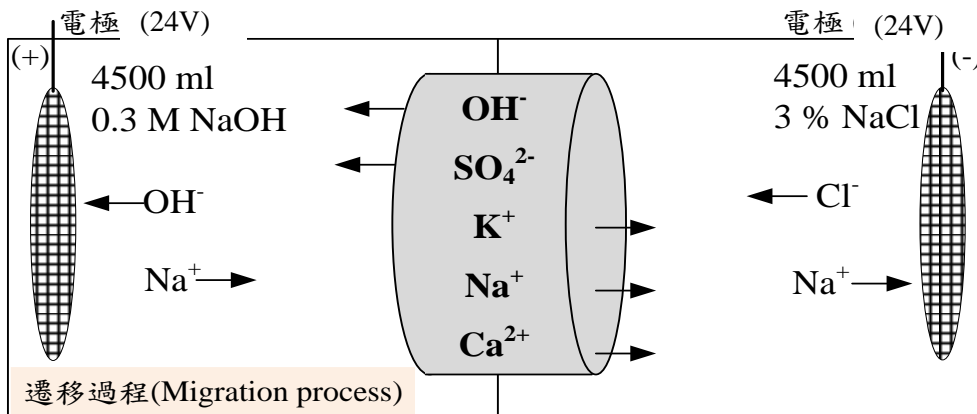


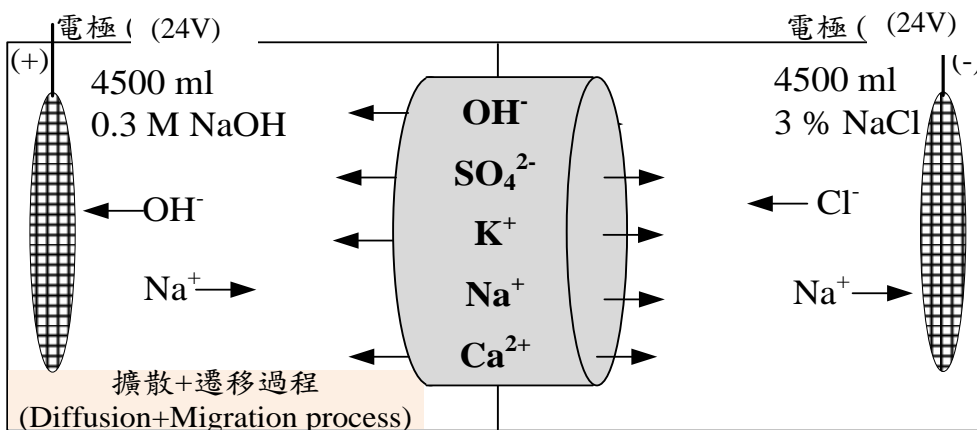
圖 2.14 加速氯離子傳輸試驗示意圖(卓世偉，2002)



(a) 擴散過程



(b) 遷移過程



(c) 擴散與遷移過程

圖 2.15 外加電場加速氣離子傳輸示意圖(Andrade, 1993)

十六、混凝土收縮變形機制

混凝土的收縮變形往往持續相當長的時間，甚至數十年後尚會持續發生；一般而言，其二星期的收縮量會達二十年收縮量的20-25%；三個月內，約會完成二十年收縮量的50-60%；在一年內會完成二十年收縮量的75-85%，收縮速率隨時間而急速下降，一般而言混凝土的收縮變形，依其作用機理的不同，可分為下列三種：

1. 塑性收縮

塑性收縮又稱毛細孔隙收縮 (capillary shrinkage)，發生在混凝土澆置完成的初期，主要發生的原因為混凝土表面毛細孔隙中的水分，因養護不當或外界環境因素的影響而移除後，使得原本水分所佔據的孔隙產生負的孔隙壓力 (negative capillary pressures)，而增加混凝土表面的張應力，進而導致混凝土表面的體積收縮，這種收縮經常會使得混凝土表面產生裂縫。

2. 自體收縮

在混凝土與外界無濕度交換的情況下，隨著水化作用的進行，會消耗混凝土孔隙結構內部的水份，使混凝土產生“自乾現象”而導致收縮，稱為自體收縮。根據其發生的原因，自體收縮可分為水解收縮 (Dehydration Shrinkage)、碳化收縮 (Carbonation Shrinkage)、轉化收縮 (Conversion Shrinkage)，以上三種收縮均屬於化學收縮。

一般而言，普通混凝土因為水灰比較高，所以因為水化作用使得毛細孔隙所產生的負孔隙壓力，可由存在於孔隙結構內多餘

的水份來平衡，因此普通混凝土的自體收縮量並不明顯，大約介於 50~100 $\mu\text{m}/\text{m}$ ，所以在計算收縮變形時，通常不以考慮。但就高性能混凝土而言，由於卜作嵐材料的添加及通常採用低水灰比高漿量，使得高性能混凝土可能具有不可忽視的自體收縮量，這對於應用高性能混凝土於隔絕環境或大體積之結構上時，顯然必須加以評估與考量混凝土潛在的自體收縮量可能導致的工程問題。

3. 乾燥收縮

對普通混凝土而言，乾燥收縮是在所有收縮變形中最重要，乾燥收縮係指混凝土在未承受載重，並處於乾燥環境的情況下，混凝土內部的水分会逐漸向外移動而散失。混凝土在乾燥的初期，所排出大孔隙內的自由水，僅會造成非常小的收縮量，而當乾燥作用持續進行時，就會使得存在於膠體間的吸附水與層間水被排出，導致膠體間的相互移動，使得混凝土產生收縮變形。Neville(1981)研究指出，當孔隙水失去時將引起膠體間吸附水之移動而產生乾縮，因此塑性乾縮將伴隨產生乾燥收縮。

參、研究方法與過程

一、實驗材料

為探討混凝土結構物受氯離子入侵行為，首先選擇最終處置工程障壁材料可能採用的混凝土配比製作試體，並以低放射性廢棄物最終處置設施遭遇四面環海的環境條件下，模擬氯離子以單一方向往混凝土內部入侵進行長期試驗，藉以瞭解氯離子入侵情形。本研究利用不同比例的卜作嵐材料取代部分水泥製作成低水膠比之水泥漿，分別進行各項試驗研究。

(一) 卜特蘭水泥

本研究所使用的水泥為卜特蘭 I 型水泥，由台灣水泥公司生產的商業產品。波特蘭水泥乃一次整批購進，並密封包裹置於乾燥的儲藏室避免受潮影響其性質。

(二) 飛灰

飛灰為燃煤火力發電廠的副產物，屬於卜作嵐材料的一種。本研究中所使用的飛灰為 F 級飛灰，其主要氧化物成份 ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) 為 91.07 %，符合 CNS 3036 規範的最小值 70 % 要求。其來源為台灣電力公司的台中火力發電廠。以整批取得並加以包封儲存，材料品質穩定。

(三) 爐石

爐石為煉鋼廠在煉鐵過程所產生的副產品，亦屬於卜作嵐材料的一種。本研究中所使用的爐石為水淬高爐石，由中聯公司所生產提供。為維持試驗品質穩定，亦為整批取得並加以包封儲存，其化學成份。

(四) 矽灰

矽灰為提煉含有矽金屬礦物與鐵矽合金過程中所獲得的副產品。由於矽灰可與水泥水化生成物中的氫氧化鈣發生卜作嵐反應而形成具膠結性物質，補強粒料界面的結合力；且矽灰粒徑比水泥為細，可填充於粒料間隙進而降低孔隙量，增加混凝土的緻密性。

表 3.1 試驗材料的化學成分

| 化學成分(%) | 主要試驗材料 | | | |
|--------------------------------|----------|-------|-------|-------|
| | I 型波特蘭水泥 | 飛灰 | 爐石 | 矽灰 |
| SiO ₂ | 19.98 | 54.09 | 33.34 | 94.61 |
| Al ₂ O ₃ | 4.74 | 28.94 | 14.36 | - |
| Fe ₂ O ₃ | 3.00 | 8.04 | 0.59 | 0.54 |
| CaO | 63.70 | 3.28 | 41.35 | 0.01 |
| MgO | 3.58 | 1.46 | 6.18 | 0.29 |
| SO ₃ | 2.29 | 0.17 | 0.99 | 0.12 |
| Na ₂ O | 0.28 | 0.57 | 0.23 | 0.14 |
| K ₂ O | 0.51 | 1.54 | 0.20 | 0.11 |
| C ₃ S | 59.00 | - | - | - |
| C ₂ S | 12.00 | - | - | - |
| C ₃ A | 7.50 | - | - | - |
| C ₄ AF | 9.10 | - | - | - |

(五)粗、細粒料

本實驗所使用的粗、細粒料來源為台灣大安溪的天然河砂及天然石塊碎石。粗、細粒料的物理性質分別，如表 3.2 所示，粗、細粒料級配符合 CNS 1240 的規定，其級配曲線，如圖 3.1 及圖 3.2 所示。

表 3.2 粗、細粒料物理性質

| 試驗項目 | 試驗材料 | | 試驗規範 |
|---------|------|------|---------|
| | 粗粒料 | 細粒料 | |
| 比重(SSD) | 2.65 | 2.64 | CNS 488 |
| 吸水率(%) | 1.0 | 1.1 | CNS 488 |

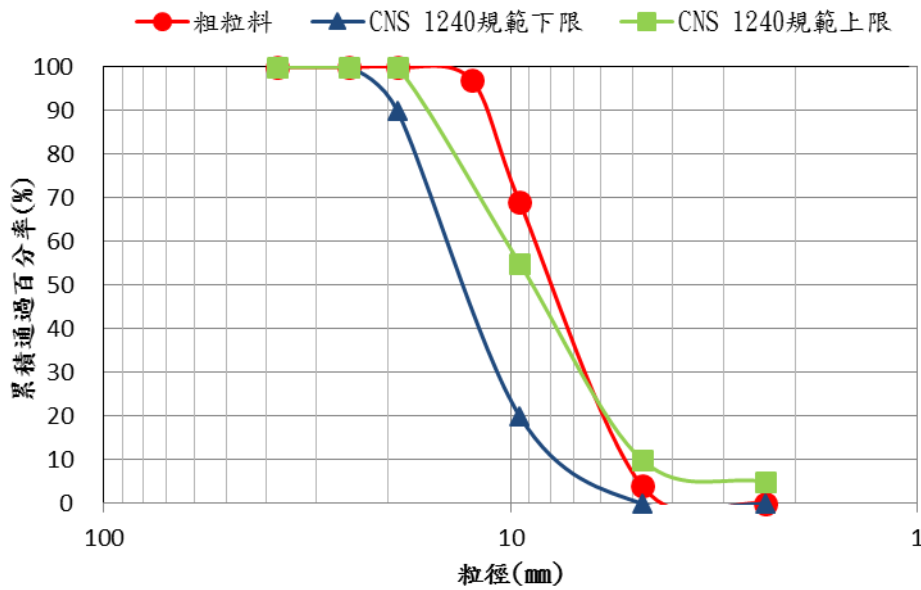


圖 3.1 粗粒料粒徑分佈曲線圖

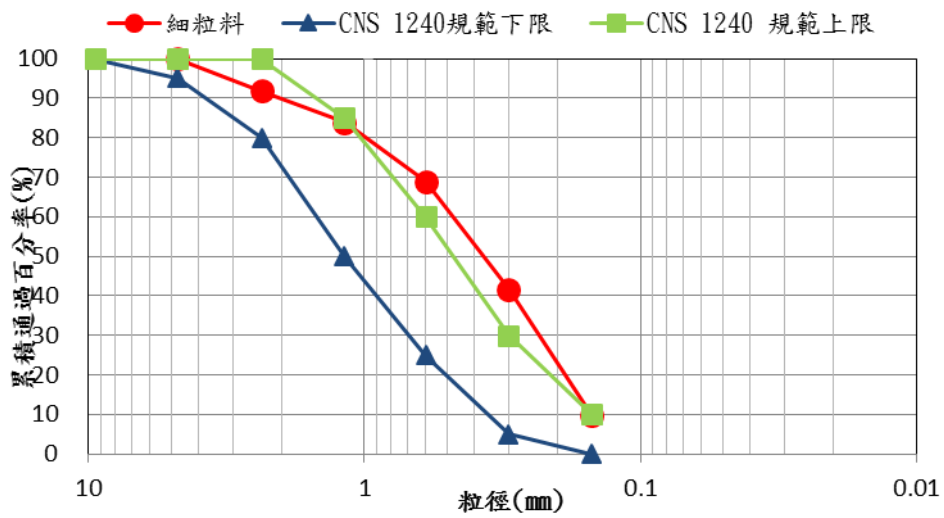


圖 3.2 細粒料粒徑分佈曲線圖

(六)減水劑

本試驗中所添加的減水劑為 F 型高性能減水劑，由台灣西卡公司所提供，其減水效能為 13 %，作為製作混凝土的化學摻料，此減水劑一次取得試驗所需用量。

二、試驗規劃

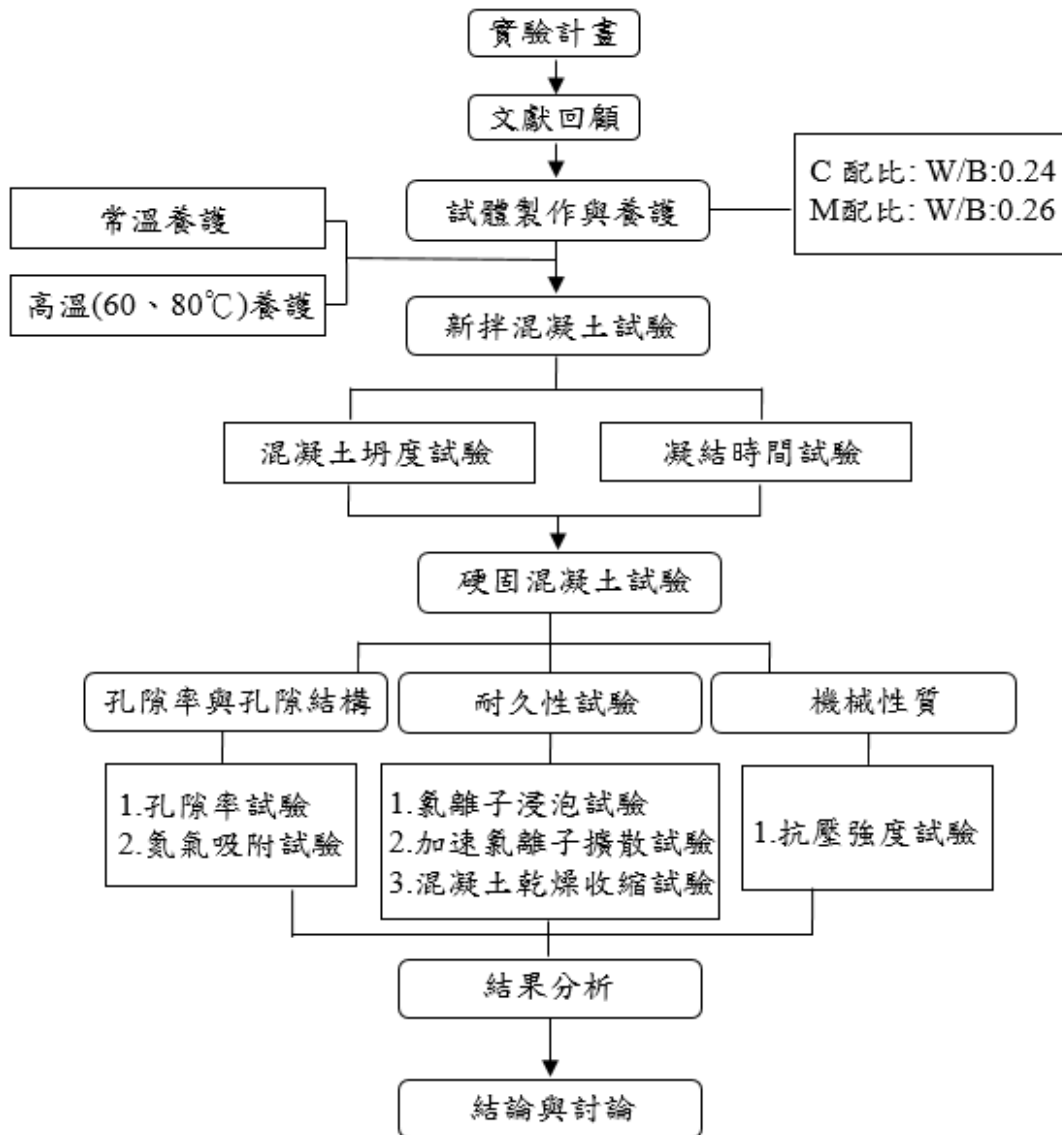


圖 3.3 流程圖

為探討不同養護方式對混凝土的影響，製作混凝土材料試體，首先選擇最終處置工程障壁材料可能採用的混凝土配比製作，建立材料基本物理性質，包括抗壓強度、孔隙率、氮氣吸附試驗、電阻率等，其次針對低放射性廢棄物最終處置設施可能處於臨海地區的環境條件下，分別進行材料耐久性之長期試驗，包括加速氯離子傳輸試驗以及模擬氯離子以單一方向往混凝土內

部入侵之長期試驗，藉以瞭解氯離子入侵情形。本研究利用不同比例卜作嵐材料取代水泥製作成低水膠比之水泥漿，分別進行各項試驗研究。

採用養護溫度之 60 °C、80 °C 並養護不同時間進行抗壓強度之比較，以較良好之抗壓強度來評估混凝土品質成效。養護溫度確定後，進行硬固混凝土試驗，以參照 ASTM C642-13 確定養護後，硬固水泥砂漿之之孔隙率，並以氮氣吸附試驗驗證養護過後之混凝土內卜作嵐材料之二次水化反應是否有減小孔隙大小、孔細數量之效果，並尋找合種養護時間，可達到最佳減少孔隙數量之效果。已氯離子浸泡試驗及加速氯離子擴散試驗，確認所製作之混凝土抵抗離子滲透之能力，並藉此模擬混凝土之耐久性。因不同養護溫度及時間，會影響混凝土之乾燥收縮性質，而收縮量可能會造成混凝土內部裂縫之生成，進而降低混凝土之耐久性。因此以乾燥收縮試驗檢驗混凝土高溫養護過後，混凝土之收縮特性。抗壓強度為較簡易檢測混凝土品質之方式，因此若混凝土之抗壓強度不良，耐久性也可能不佳，因此藉由抗壓強度試驗，檢測混凝土品質，並檢測混凝土之抗壓強度是否有持續進行水化反應，使強度隨時間上升。

三、試驗流程

在材料配合設計方面，本研究使用之混凝土為可能使用盛裝容器(含蓋子) 混凝土配比(文後稱配比 C)、封蓋之填縫材料(文後稱配比 M)。混凝土配比 C 水膠比為 0.24，添加卜作嵐材料包含飛灰、爐石及矽灰；而砂漿配比 M 水膠比為 0.26，所添加之卜作嵐材料為爐石及矽灰。

本研究探討低放射性廢棄物最終處置設施障壁混凝土材料，在先前研究團隊所使用 AASHTO T259 與 ASTM C1556 的數據基礎下，為探討可否有方式能讓混凝土耐用度提高，於本研究將尋求新方法，將利用不同養護方式後，是否能提升混凝土之耐用程度，達到提高品質的效果。試驗進行抗壓強度試驗、孔隙率試驗、氮氣吸附試驗、電阻率試驗、加速氯離子試驗(ACMT)，以及接續之前兩位研究者使用之 ASTM C1556 與 AASHTO T259 兩種不同方式的氯離子浸泡試驗來進行海水入侵模擬試驗。試驗內容主要分為材料配合設計與試驗設計兩大部分。

在材料配合設計方面，本研究使用的混凝土配比為可能使用於盛裝容器(含蓋子) 混凝土配比(文後稱 C 配比)、封蓋之填縫材料(文後稱 M 配比)。C 配比之混凝土水膠比為 0.24，主要添加卜作嵐材料包含飛灰、爐石及矽灰；而 M 配比之砂漿水膠比為 0.26，所添加之卜作嵐材料為爐石及矽灰。

在試驗設計方面，利用混凝土硬固後接受不同的養護方式達齡期後進行各項基本性質試驗及耐久性試驗。主要將各配比製作完成之混凝土試體進行不同溫度養護達設定齡期 3 天、4 天、3 天加 200°C 烘箱養護 12 小時完成後，再浸泡飽和石灰水達指定齡期為 28 天、90 天後將試體取出，接著進行基本性質試驗中的抗壓強度試驗以及孔隙率、氮氣吸附與電阻率試驗，而耐久性試驗是將試體切割成所需尺寸抽真空達指定值後，再進行加速氯離子傳輸試驗(ACMT)，擷取溶液後利用 AASHTO T260 得總氯離子含量，進行後續分析得到擴散係數，模擬低放射性廢棄物最終處

置設施在不同齡期，遭受海水及地下水入侵的影響，其研究流程，如圖 3.9 所示。

另外採用研究團隊於民國 103 年製作之配比 C 與配比 M，在試驗設計方面，模擬混凝土於不同齡期受氯離子入侵，而針對其擴散行為進行探討。依據 ASTM C1156 將製作完成之混凝土試體，浸泡飽和石灰水達指定齡期為 28 天、90 天、183 天、365 天後將試體取出，再浸泡於 $165 \pm 1 \text{ g/L}$ 氯化鈉水溶液中 36 天，依據 ASTM C1152 進行相關氯離子含量測定，並利用其結果推估混凝土之瞬時擴散係數及表面氯離子濃度情形。模擬低放射性廢棄物最終處置設施在不同齡期，遭受海水及地下水入侵的影響。

四、配比

(一)混凝土配比

本研究使用核能研究所研發中可能使用於承裝低放射廢棄物的盛裝容器(含蓋子)配比 C 與封蓋之填縫材料配比 M，如表 3.3 所示，水膠比採用 0.24 與 0.26，進行試體的製作與養護，並進行氯離子浸泡的實驗與分析。拌合步驟如下所述：

- 1.水含藥劑先下，添加粉料(預先混合均勻)，拌合時間約一分半鐘。
- 2.添加細粒料，拌合到出漿，拌合時間約三分鐘。
- 3.添加粗粒料，拌合時間約一分鐘。
- 4.添加鋼纖維，拌合時間約一分鐘。

表 3.3 混凝土配比 C 與 M (單位：kg/m³)

| 配比名稱 | I 型 W/B 水泥 | 飛灰 | 爐石 | 矽灰 | 粗粒料 | 細粒料 | 鋼纖維 | 水 (含藥劑) | water(ssd) 粒料用水 | |
|------|------------|-------|-----|-------|-------|-------|--------|---------|-----------------|------|
| C | 0.24 | 325.2 | 133 | 81.3 | 26 | 747.2 | 936.1 | 117 | 135.7 | 23.7 |
| M | 0.26 | 603.4 | - | 200.8 | 155.2 | - | 1094.3 | - | 253.0 | 10.9 |

藥劑用量建議為總粉料重量的 0.7%~0.9% 視當天溫溼度做調整

拌合水量應為配比中 water+water(ssd)-藥劑重量

(二) 水泥漿塊配比

本研究主要係探討低放射性廢棄物最終處置設施之混凝土障壁可能面臨海水及地下水中之氯離子入侵，其氯離子入侵的速率與孔隙率有很大的關聯性，因此將可能使用於承裝低放射廢棄物的盛裝容器(含蓋子) 配比 C 與封蓋之填縫材料配比 M，去除粗細粒料與鋼纖維製作成水泥漿塊，如下表所示，量測其孔隙率。

表 3.4 水泥漿塊配比

| 配比 | I 型水泥%P | 飛灰%FA | 爐石%SG | 矽灰%SF | 水膠比 |
|---------|---------|-------|-------|-------|------|
| CSF4.6 | 57.5 | 23.5 | 14.4 | 4.6 | 0.24 |
| MSF16.2 | 62.9 | 0.0 | 20.9 | 16.2 | 0.26 |

表中各試驗參數配比代碼定義如下：

P：代表水泥添加量(%)。

SF：代表矽灰添加量(%)。

FA：代表飛灰添加量(%)。

CSF4.6：表 3.3 混凝土配比 C 之漿料。

SG：代表爐石添加量(%)。

MSF16.2：表 3.3 混凝土配比 M 之漿料。

表 3.5 養護方法

| 試體編號 | 水中養護溫度 (°C) | 水中養護時間 (day) | 烘箱 200°C 養護 |
|----------|----------------|-----------------|-------------|
| W | 23 | 至齡期 | |
| 60-1D | 60 | 1 | |
| 60-2D | 60 | 2 | |
| 60-4D | 60 | 4 | |
| 80-3D | 80 | 3 | |
| 80-4D | 80 | 4 | |
| 80-3D12H | 80 | 3 | 12(6+6)hr※ |

※ 在 6 小時之升溫時間直到溫度到達 200 °C，並維持 200 °C 之養護溫度 6 小時，總養護時間為 12 小時。

五、試驗方法

(一)凝結時間試驗

本實驗依據 ASTM C191 水泥凝結時間試驗進行量測，分為初凝時間及終凝時間，以判定標準費開氏針自漿體表面，於 30 秒內貫入深度達 25 mm 之時間為凝結時間，而直至費開氏針無法在將體表面留下痕跡時，即為終凝時間。

(二)抗壓強度試驗

本試驗參照 ASTM C39 的規定進行混凝土抗壓試驗。當混凝土試體達到所需試驗齡期時，因本研究混凝土強度較高無法使用蓋平時高，因此使用磨平機進行混凝土圓柱表面磨平，以得到平整的混凝土表面。再將磨平完成後之混凝土試體置於萬能試驗機上，量測所需試驗齡期之混凝土試體抗壓強度。待混凝土試體破壞時，紀錄其最大荷重值，再將最大荷重值除以

受力面積即可得到混凝土試體的抗壓強度。

(三)混凝土乾縮試驗

本實驗參考 CNS11056 規範之要求，水泥砂漿在特定溫度、相對溼度之環境下，膠結材料對砂漿試體之自體收縮之測定方法。

將水泥砂漿試體灌入試體尺寸 25×25×285 mm 之柱狀模具中，將試體移至溫度 23°C 相對溼度 95 % 以上之蒸氣養護室內養護 24 小時後才進行脫模，再進行浸水養護 48 小時。於齡期 72 小時將試體從水中取出，並立即以數位式比長儀量測初始值，再將試體以保鮮膜確實包裹。

避免水分無法散失，並存放於相對濕度 50±2 %、溫度 23 °C 環境中乾養護，往後進行各齡期量測各齡期之長度變化量，以計算其乾縮率。

(四)氯離子浸泡試驗

試驗階段

氯離子浸泡試驗參照 ASTM C1556，內容如下所述其詳細說明：

(1)將表 3.3 所提供的配比製作成 $\phi 10 \times 15$ cm 混凝土試體，浸泡在飽和石灰水中如圖 3.4 所示。

(2)等待齡期到期後將試體取出，用自來水刷洗標本，並分為三大部分如圖 3.5 所示，第一部分為浸泡氯化鈉規定厚度必須大於 75 mm，而第二部分測初始值規定厚度必須大於 20 mm，其考量試樣取得方便，將第二部分厚度取為 45 mm，第三部分則丟棄不用。

(3)將圖 3.5 第一部分 $\phi 10 \times 7.5$ cm 混凝土試體，利用環氧樹脂與混凝土試體緊密結合，除了切割面以外。

(4)等待環氧樹脂乾掉後，將其試體再次放入飽和石灰水中，每 24 hr 秤一次，直到重量變化 $< 0.1\%$ 確定其試體為飽和狀態。

(5)將其試體放入 165 ± 1 g/L 氯化鈉溶液中至少 35 天如圖 3.6 所示。

(6)將齡期到的試體取出，待試體乾燥後，使用研磨機將試體分層深度如圖 3.7 所示，要測初始值的試體研磨一條直線，每層磨 2 mm 共磨五層，將其粉末均勻混和裝袋，將有浸泡過氯化鈉的試體研磨一個平面，前六層各磨 1 mm，後兩層各磨 2mm，每層分開裝袋，如圖 3.8 所示。



圖 3.4 混凝土浸泡飽和石灰水示意圖

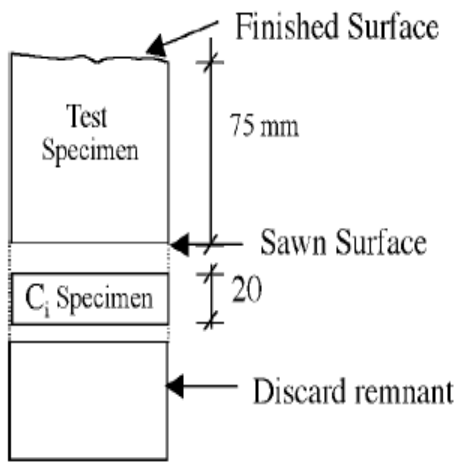


圖 3.5、3.6 試體的切割尺寸圖、混凝土浸泡 NaCl 溶液示意圖

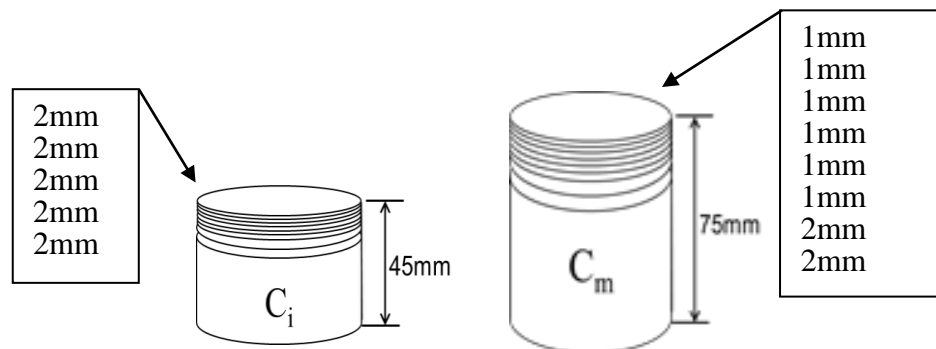


圖 3.7 試體分層示意圖



圖 3.8 研磨後的試體與其分層粉末



圖 3.9 研磨後的試體與其分層粉末分析階段

總氯離子含量試驗參照 ASTM C 1152，步驟如下所述：

(1)取出 5 g 粉末於 250 ml 燒杯中，加入 37.5 ml 蒸餾水，輕微搖晃使粉末與蒸餾水融合。

(2)加入 12.5 ml 稀硝酸(50 %)，再次輕微搖晃燒杯直到物質完全溶解。

(3)滴入 3 滴甲基橙試劑，判斷酸化程度，溶液呈現紅色或粉紅色，表示試液充分酸化。若溶液頂部出現黃或黃橙色,代表酸化不完全,需再加入 10 滴硝酸攪拌至紅或粉紅色為止。

(4)接著將試液燒杯覆蓋鋁箔紙，迅速加熱至沸騰後冷卻，不可過度沸騰可能導致氧化物揮發，使液體沸騰 10 秒就足夠了。

(5)進行過濾程序，需先將過濾紙用蒸餾水濕潤，再放置於錐形瓶上的漏斗中，並以真空幫浦協助過濾。取 37.5 mL 加溫蒸餾水逐步使用，直到試液的泥漿完全沖洗至過濾紙上，將濾液倒入燒杯中，過濾完的最終濾液約為 87.5

ml。

(6)使用 0.05N AgNO₃ 進行滴定，當電位變化差值最大時，表示已達滴定終點，得到此數據後利用公式求期待測液體氯離子濃度如式(3.1)。

$$Cl^{-}\% = 3.5453 \times V \times N \quad (3.1)$$

其中 V：AgNO₃ 滴定溶液耗用量的體積

N：AgNO₃ 滴定溶液的當量濃度

(五)加速氯離子擴散試驗

1. 加速氯離子傳輸試驗(ACMT)

本試驗係在判斷不同養護方式與齡期對滲透性影響程度。其試驗方法與設備配置如下所述：

試驗階段

(1)待混凝土圓柱試體達試驗齡期時將試體取出，使用混凝土切割機切取試體中間部分，C 配比切割成直徑 ϕ 10×5cm，M 配比切割成直徑 ϕ 10×3cm 之圓柱試樣。將環氧樹脂灌注於試片與 PVC 模間之空隙，以防止試驗中水滲出模具。

(2)環氧樹脂硬固後，將試體置入真空乾燥器內，開啟真空泵浦使壓力降至 133 Pa(1 mm Hg)以下，維持三小時，後加入水淹沒試體，維持運轉一小時後關閉，試體將浸置於水中達 18±2 小時。

(3)ACMT 試驗設備示意圖，如圖 3.10、3.11 所示。本試驗採用直流電壓 24 V，試體厚度為 50 mm 與 3 mm，在試驗期間每 12 小時擷取陽極槽溶液，量測試驗槽內氯離

子濃度，繪出隨時間增加氯離子濃度變化之累積圖，並取濃度開始上升至穩定狀態後之濃度值進行線性迴歸。

分析階段

(1)利用量測之氯離子濃度，隨著時間增加繪出氯離子濃度隨時間變化之累積圖，並取濃度開始顯著上升至穩定狀態後之濃度值進行迴歸。將繪出之線性關係線段之斜率定義為氯離子傳輸速率(K_{cl} ，單位： mole/l/sec)，即氯離子穿透試體進入陽極槽之速率。則其氯離子通量可依下式(3.1)計算。

$$J_{cl} = \frac{K_{cl}\bar{V}_{anode}}{A} \quad (3.1)$$

其中 J_{cl} : 氯離子通量 ($\text{mole}\times\text{sec}^{-1}/\text{cm}^2$)

K_{cl} : 氯離子傳輸速率 (mole/L/sec)

\bar{V}_{anode} : 陽極槽溶液容積 (公升, L)

A : 試體斷面積 (cm^2)

(2)經由換算代入 Andrade(1993)所推出氯離子擴散係數理論式：Nernst-Planck 方程式(3.2)。

$$D_{cl} = \frac{J_{cl}RTl}{Z_{cl}FC_{cl}\Delta E} \quad (3.2)$$

其中 D_{cl} : 試體之氯離子擴散係數 (cm^2/sec)

R : 氣體常數 ($8.31 \text{ Joule}\times\text{mole}^{-1}/\text{K}$)

T : 絕對溫度 (K)

L : 試體厚度 (cm)

Z_{cl} : 離子價數 (Cl⁻ 為 1)

F : 法拉第(Faraday)常數 (96500 coulombs/mole)

C_{cl} : 為陰極槽氯離子起始濃度 (mole/cm³)

ΔE : 兩電極間所施加之電壓 (Volt)

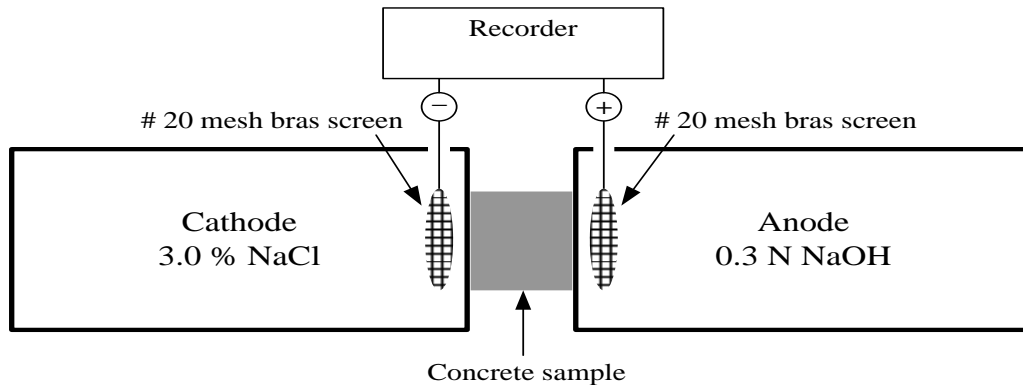


圖 3.10 ACMT 試驗示意圖

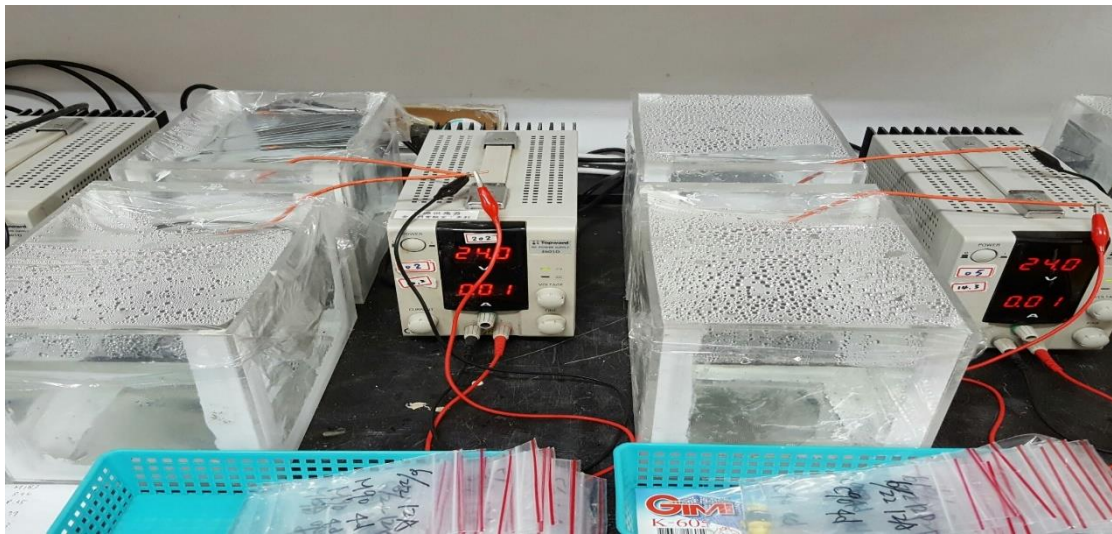


圖 3.11 ACMT 試驗儀器圖

(六)孔隙率試驗

製作水泥漿試體，尺寸為 2.5×2.5×1.25 cm 之試體，如圖 3.12 所示。分別測定 7、28、90、183 天之孔隙率數值。分別以下敘方式量測水泥漿試體孔隙率：

烘乾→浸泡→煮沸:參照 ASTM C642-13 ，步驟如下：

1.齡期到期後取出試體，放入烘箱 24 hr 溫度為 $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，冷卻後秤其重量，直至恆重小於 0.5 %，即得 A 為烘乾重。

2.將其試體浸泡於水中，不少於 48hr，直至重量變化小於 0.5 %，即得 B 為浸泡水直到面乾內飽和重。

3.將其試體進行煮沸 5hr，等待冷卻不少於 14 hr，即得 C 為浸泡與煮沸的面乾內飽和。

4.將其試體取出秤水中重，即得 D 為浸泡與煮沸的水重。

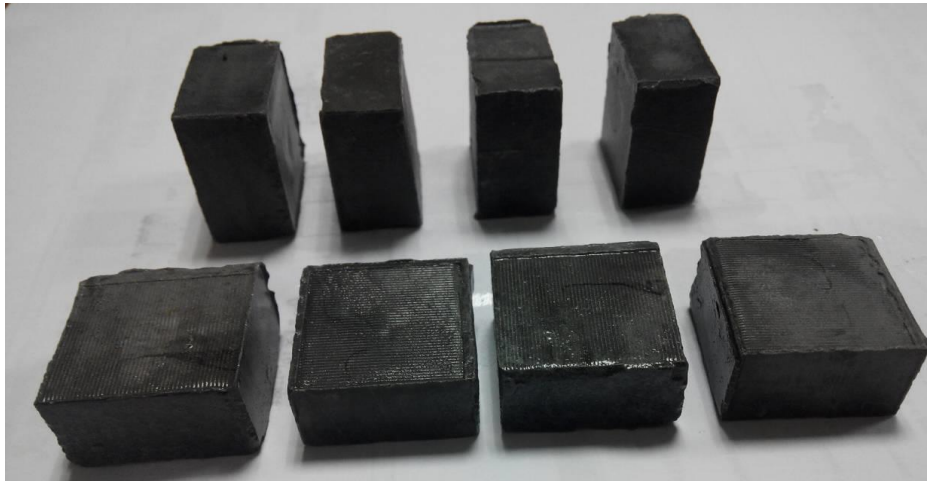


圖 3.12 孔隙率試驗試體

(七)氮氣吸附試驗

將製作水泥漿試體，尺寸為 $2.5 \times 2.5 \times 1.25\text{ cm}$ 之試體，如圖 3.9 所示。齡期到期後，先將測試樣品烘乾 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 約 24 小時，藉以去除殘留於樣品上之水分，並研磨以通過 #30 篩之粉末。置入 77 K 之氮氣吸附儀進行孔徑大小分佈之量測。

肆、主要發現與結論

依據前人研究方式期望尋求新方法能提高生產效率又能讓混凝土耐用度提高，此研究將利用不同養護方式，觀察是否能提升混凝土之耐用程度，達到提高品質的效果。將混凝土基本性質試驗分為力學試驗、孔隙率試驗、孔隙粒徑分布與耐久性試驗，評估不同養護方式與養護齡期之影響。

一、抗壓強度試驗

抗壓強度是用來判斷混凝土品質重要性質之一，一般以抗壓強度作為衡量混凝土強度指標試驗。本研究混凝土經過常溫養護或高溫(60°C、80°C)浸水養護；試驗目的在於分別比較不同養護環境、養護齡期，對於其力學特性之影響。

目前台灣針對低放射性廢棄物最終處置場工程障壁材料之力學性質尚未有設計規範要求，因此本研究利用不同養護溫度嘗試進一步提高混凝土承裝容器的品質。比較 C、M 配比對於不同養護條件之影響，試驗結果如圖 4.1、4.2、4.3、4.4 所示。

首先觀察養護溫度 60°C 對混凝土早期強度的影響，由圖 4.1、4.2 可以發現利用 60°C 養護方式，各浸泡於熱水的養護天數(1-4 天)其早期齡期抗壓強度較一般常溫養護試體僅有些細微增加，且隨著齡期 7 天、28 天、90 天的增長，抗壓強度有明顯隨齡期升高的趨勢。

觀察另外一組使用 80°C 高溫浸水養護的方式的試體抗壓強度，如圖 4.2、4.4 所示，結果顯示浸泡於 80°C 試體之抗壓強度，於齡期 7 天就開始有明顯的強度增長，並且隨齡期增加其抗壓強

度皆比一般常溫養護來的高，尤其以 C、M 配比試驗參數中 80 °C 養護三天後再以 200°C 處理 12 小時者(80-3D12H)特別顯著，推論由於高溫養護係將水化反應與卜作嵐反應加速進行，將會增強混凝土結構。使用高溫養護使得混凝土早期強度快速增長，可以縮短養護所需要的時間，並且降低在養護期間所可能遭遇的外力因素，如:地震、搬運過程碰撞等，能確保盛裝容器早期的安全。

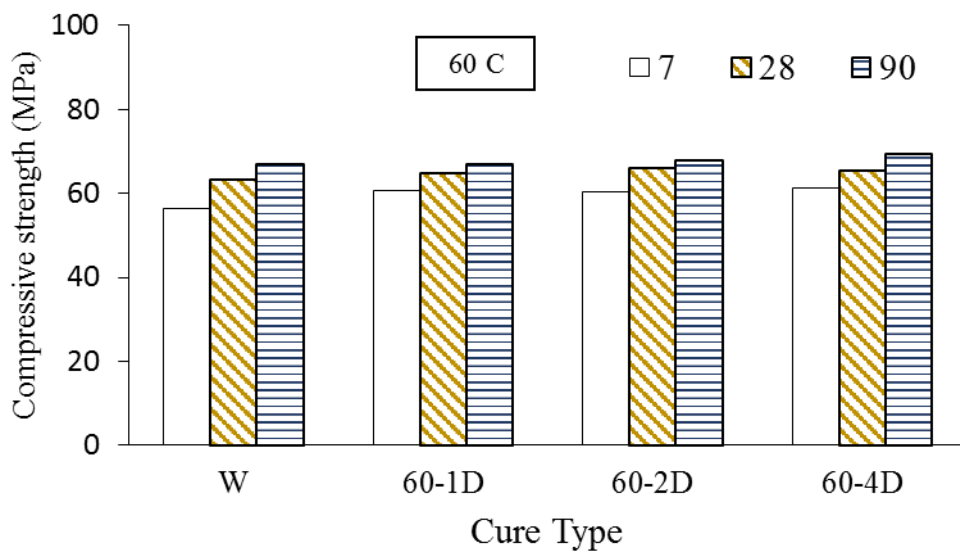


圖 4.1 C 配比 60°C 養護方式對抗壓強度之影響

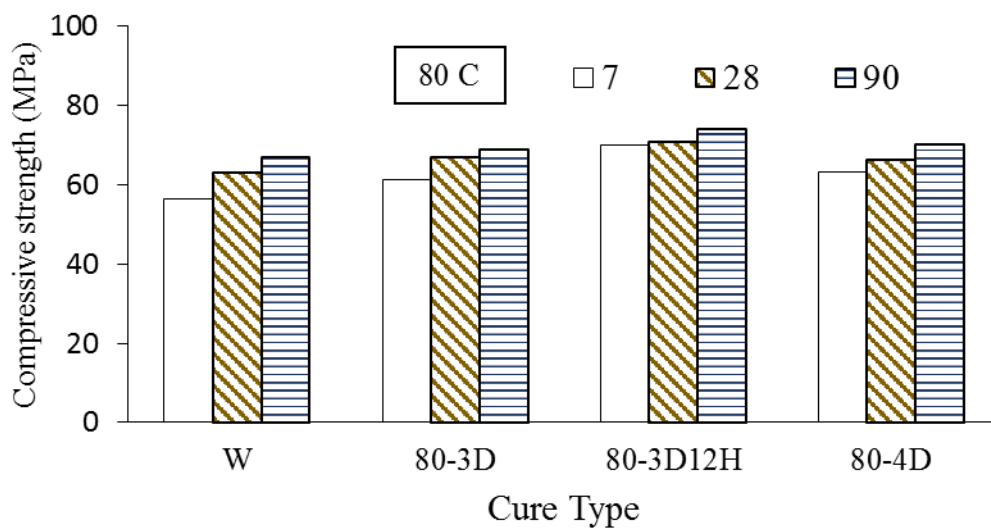


圖 4.2 C 配比 80°C 養護方式對抗壓強度之影響

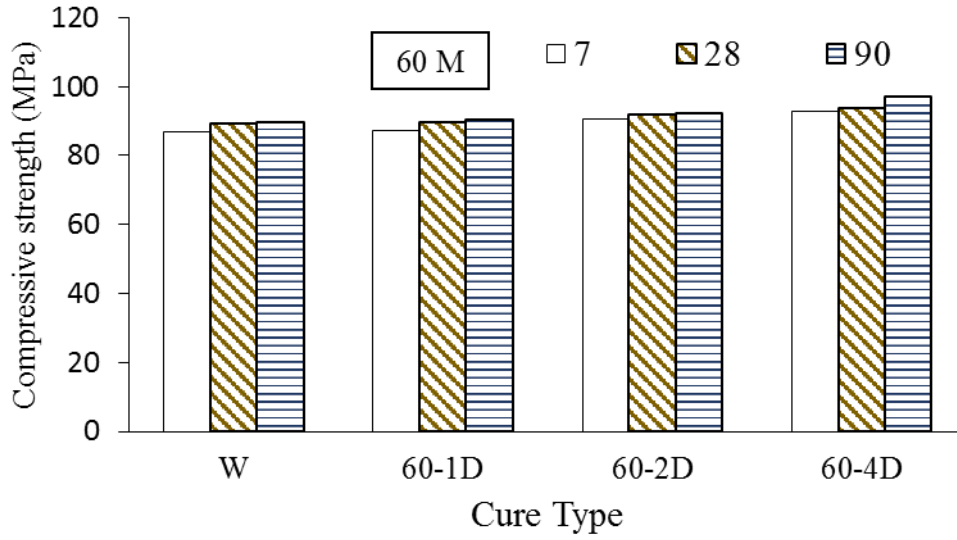


圖 4.3 M 配比 60°C 養護方式對抗壓強度之影響

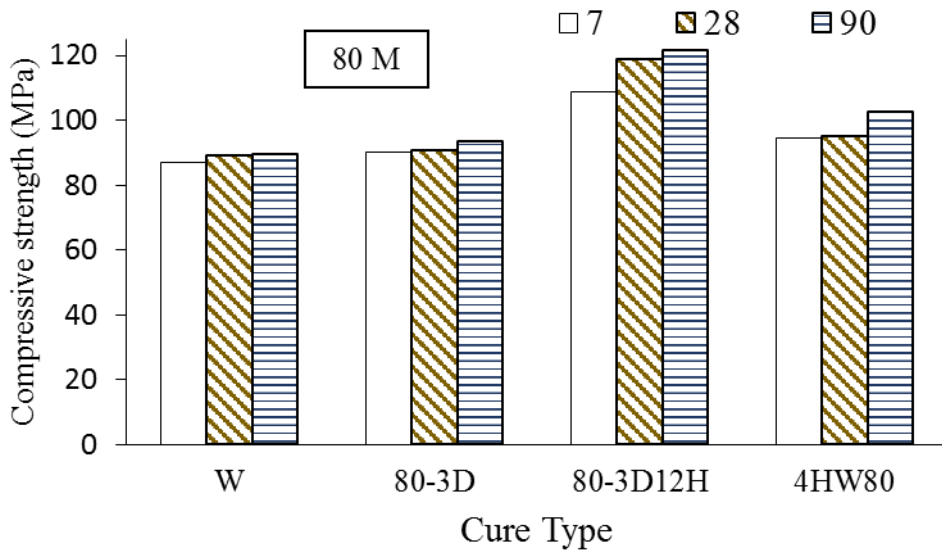


圖 4.4 M 配比 80°C 養護方式對抗壓強度之影響

二、孔隙率試驗

孔隙率試驗主要指水泥漿體到達飽和狀態時測定漿體可以吸附的蒸餾水重，與乾燥狀態下的重量差，而計算水泥漿體孔隙率，目的在於利用蒸餾水分子由外界進入水泥漿體的能力，以了解水泥漿體對於 80°C 熱水養護條件及養護齡期(28 天、90 天)，對水泥漿體孔隙率之影響。孔隙試驗結果主要是依照 ASTM C642 所進行，即先烘乾再浸泡再煮沸的方法。

針對齡期對孔隙率的影響分析，齡期為 28 天、90 天和 183 天，進行孔隙率試驗，圖 4.5、4.6 為 80°C 養護條件對 C、M 配比孔隙率的影響，首先觀察 C 配比齡期 28 天時的孔隙率，常溫養護之孔隙率為 18.69%，經過 80°C 高溫養護 4 天(80-4D)的漿體其孔隙率最低降至 17.75%(80-4D)，兩者差異 0.94%，接著比照 M 配比 28 天時常溫養護孔隙率為 16.53%，經過 4 天 80°C 高溫養護後其孔隙率最低降至 15.34%，兩者差異 1.19%，可見高溫養護可以有效加速卜作嵐反應，其中水化產物之 C-S-H 膠體能夠有效填補孔隙，使得連通孔隙變成封閉孔隙，隨著齡期增長 C 配比的 80-4D，齡期 28 天至 183 天孔隙率降低 4.86%；M 配比的 80-4D，齡期 28 天至 183 天孔隙率降低 4.30%，兩個配比明顯隨著養護齡期增加而降低孔隙率。由於早期齡期時，水泥會產生水化反應將會提高水泥漿體至密程度，隨齡期增加所添加的卜作蘭材料產生反應，填充毛細孔隙，使水泥漿體內部較大孔隙轉變成較小孔隙，將可以阻絕孔隙連通性，增加緻密性，使得水泥漿體隨齡期增加而孔隙率降低。

於 80°C 在養護 3 天再以 200°C 高溫處理 12 小時(80-4D12H) 的試體並沒有因高溫養護狀態下產生孔隙率下降的情形，孔隙率反而比常溫養護還高，且於 C、M 配比皆有此狀況產生，這是因為試體為水泥漿體當受到烘箱高溫 200°C 12 個小時持續加溫下，使試體明顯產生微小裂縫，由此可見 200°C 烘箱養護 12 小時雖然在強度方面有助益，但亦有可能產生裂縫而使孔隙率增加，因而影響其阻止氯離子擴散之能力。

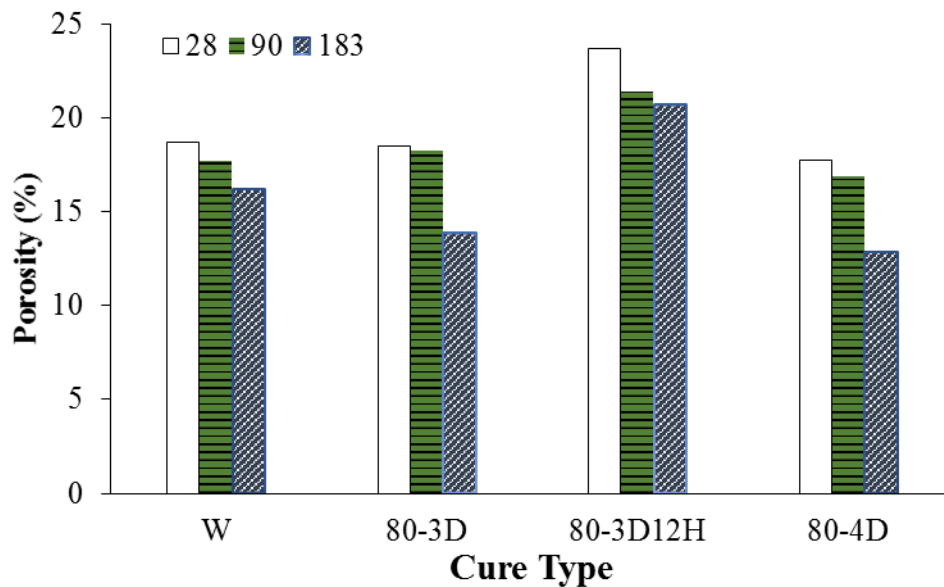


圖 4.5 養護條件對 C 配比孔隙率之影響

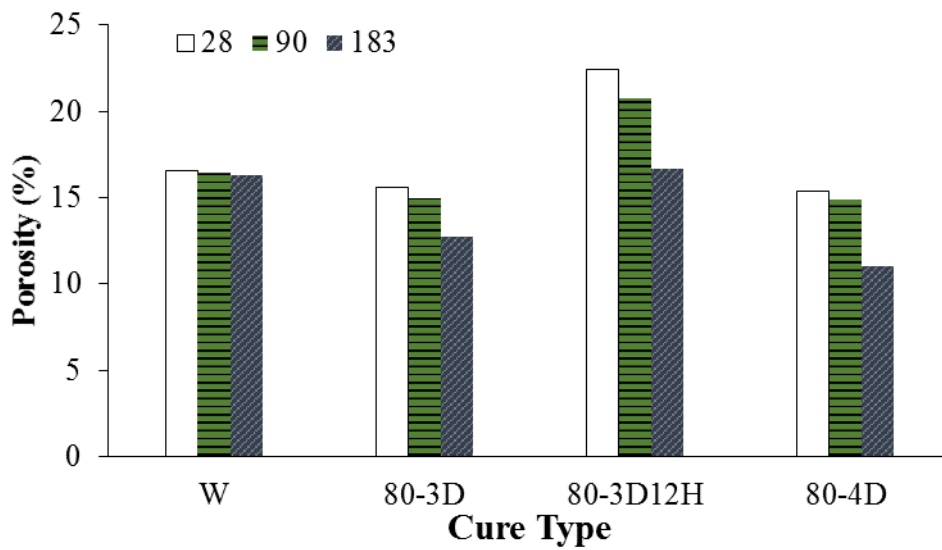
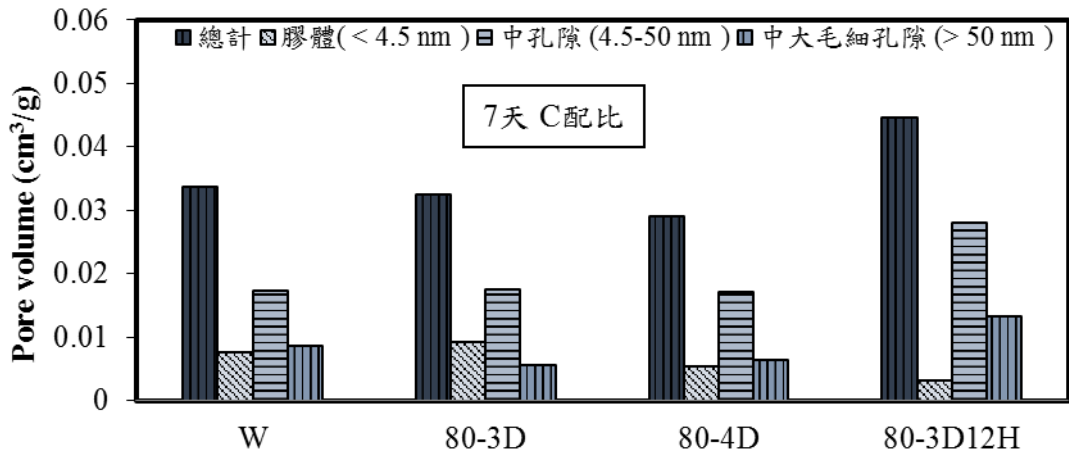


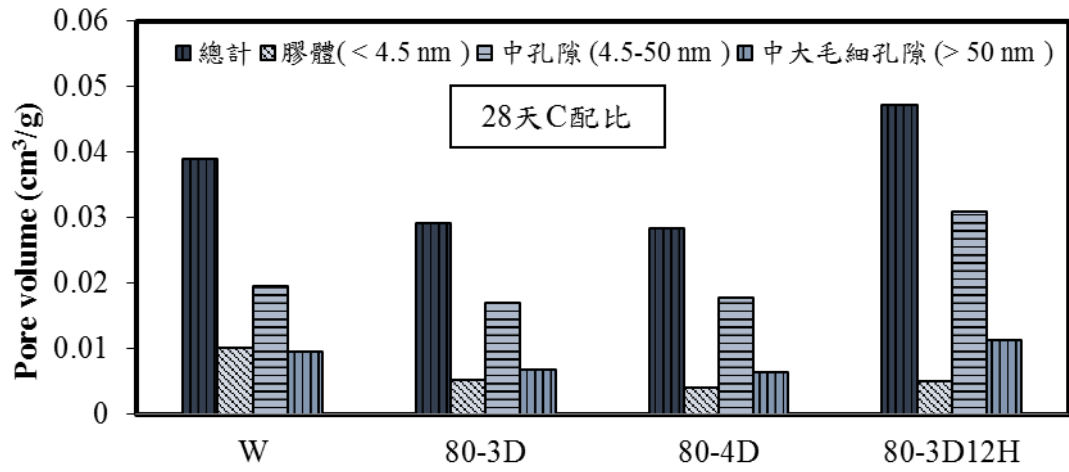
圖 4.6 養護條件對 M 配比孔隙率之影響

三、孔隙分佈與孔隙結構分析

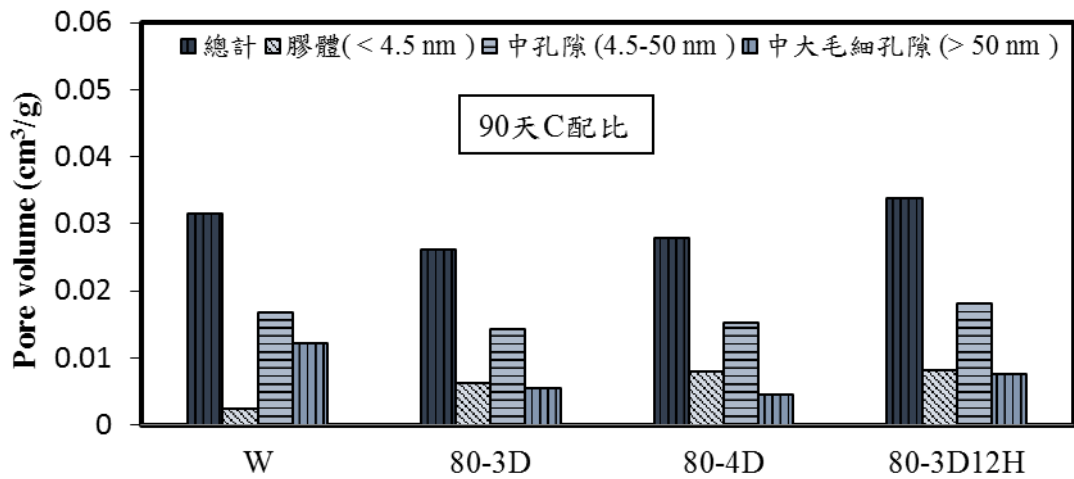
由圖 4.7、4.8 為氮氣吸附試驗 C 配比與 M 配比各齡期之孔隙結構分類圖，圖 4.7、4.8 圖明顯看出經過高溫養護後其孔隙結構之中孔孔隙及中大孔隙量減少，且熱水養護 3 天及 4 天的孔隙結構差異不大。而孔隙中體積量最少的為膠體孔隙，中大孔隙次之，中孔孔隙最多。此外，因為 M 配比的卜作嵐材料使用量較多，使 M 配比於各孔徑範圍的體積量都低於 C 配比，孔隙量越低離子在其中的擴散越不易進行。



(a)7 天



(b)28 天



(c)90 天

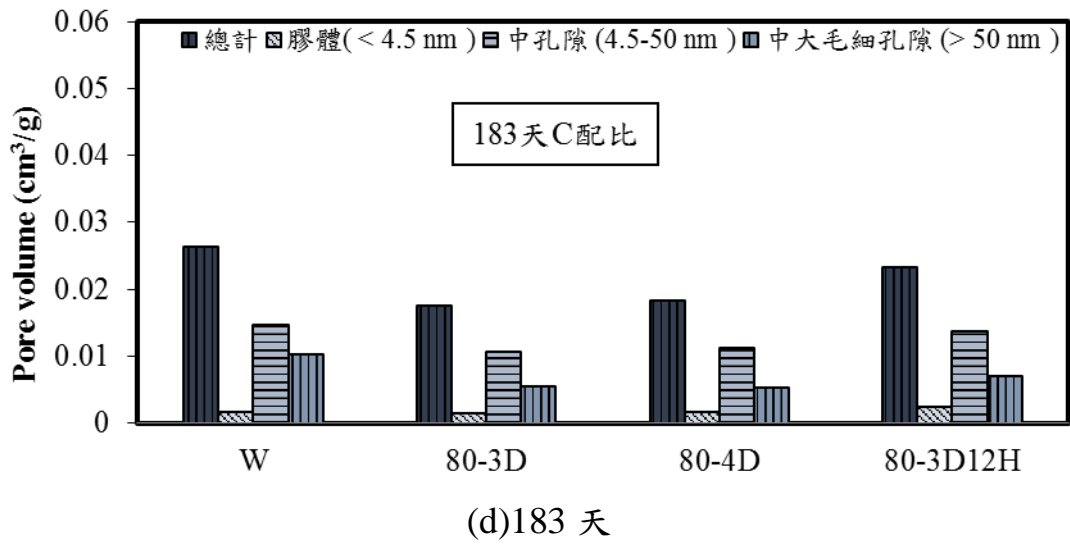
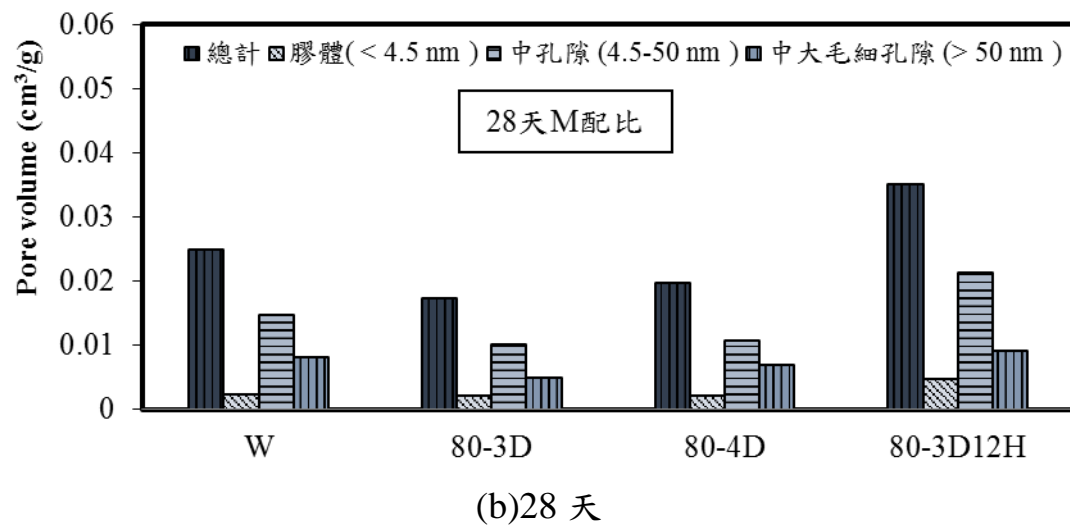
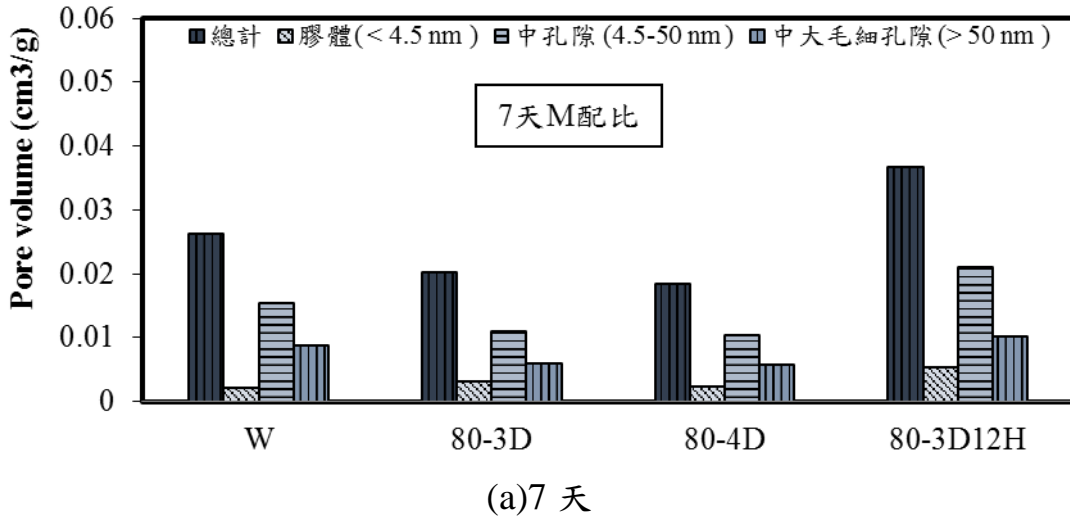


圖 4.7 C 配比不同齡期孔隙結構關係圖



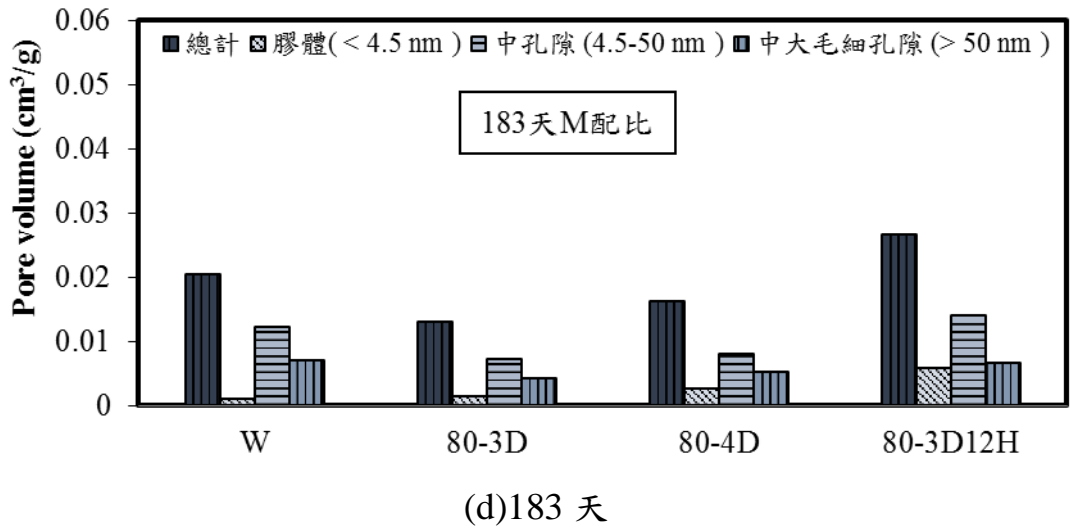
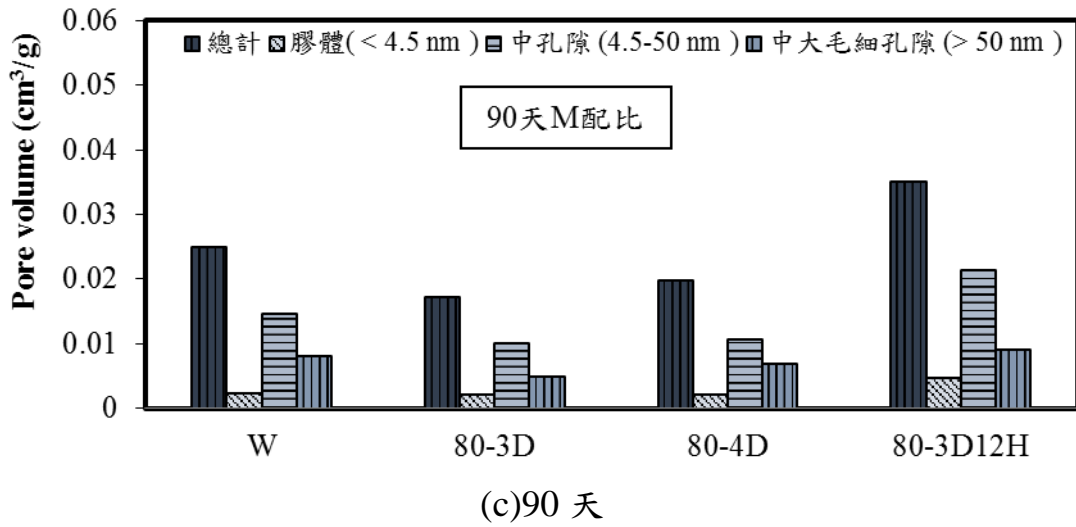
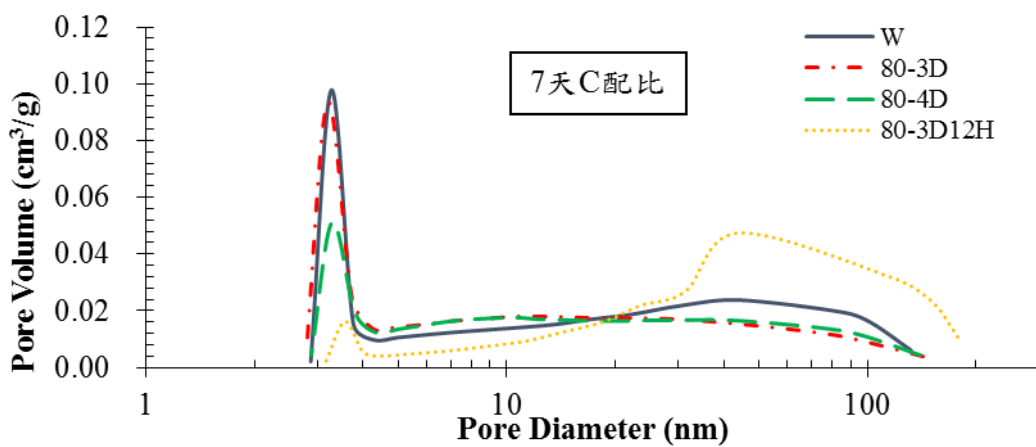


圖 4.8 M 配比不同齡期孔隙結構關係圖

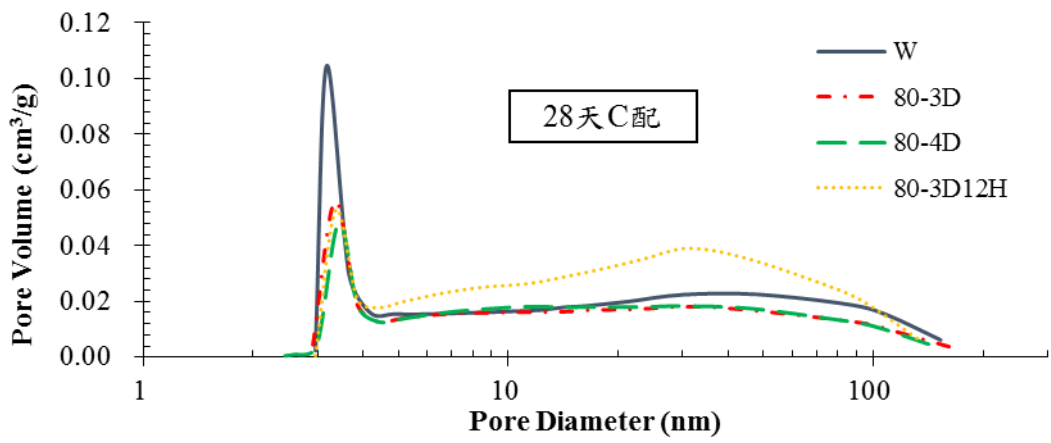
孔隙率試驗，僅能得出試體整體的孔隙率，無法清楚判斷試體內部孔隙的尺寸與孔徑的分布，故藉由氮氣吸附試驗進行孔隙分析，(Metha et al.2006)依照孔隙直徑大小可以分為中大毛細孔隙(>50 nm)、中孔孔隙(4.5 nm - 50 nm)、膠體孔隙(<4.5 nm)，試體孔隙的形成從拌合過程就產生具有連通性之孔隙，膠體孔隙主要是 C-S-H 膠體間的縫隙以及針狀或板狀的結晶結構間交錯所形成的孔隙，並不是影響抗壓強度的主要因素，由於互相不連通

也不是離子傳輸的主要路徑，並且相較於其他孔隙尺寸而言緻密性極高。中大孔隙，主要受到水化程度、水化空間所影響，而中孔孔隙多寡主要影響混凝土離子傳輸行為，與外界有害物質侵入的重要因子，因此它會影響水泥漿體品質，降低使用年限。本研究將針對不同養護條件與齡期做探討，參照前述孔隙率試驗配比製作 C、M 配比水泥漿體。

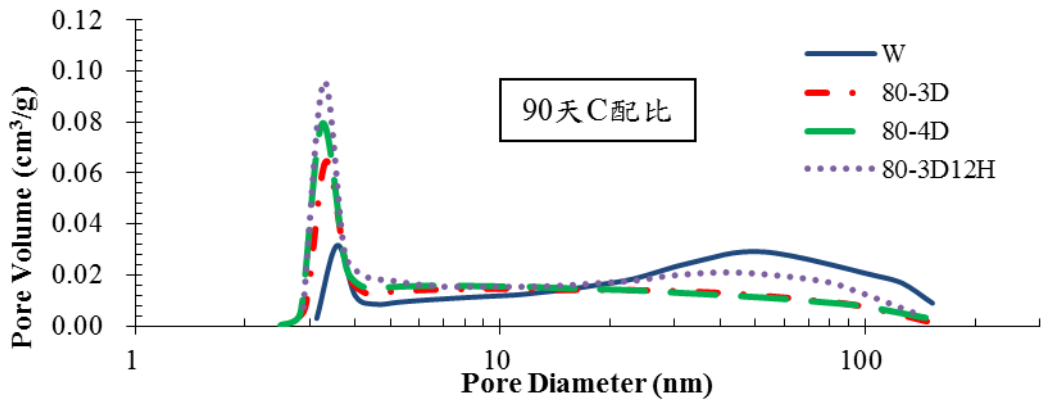
圖 4.9 為 C 配比氮氣吸附儀各齡期之孔隙體積分布圖，由前述孔隙率試驗得知高溫養護可以有效降低水泥漿體孔隙率，且對卜作嵐材料能加快反應，有效降低中孔與中大孔隙使孔隙體積下降，由圖 5.8(a)整體來看 80-4D 漿體之孔徑分布皆較其他組來的低，其驗證上述說明，圖 5.8(b)可以發現經過高溫養護隨齡期增長，其高溫養護試體之膠體孔隙明顯下降，因為隨齡期增長水化的反應使孔隙更為緻密。而 80-3D12H 於 7、28 天的中孔與中大孔隙都偏高許多，推論因為試體為水泥漿體當受到烘箱高溫 200 °C 12 個小時持續加溫下，使試體產生明顯微小裂縫，所以導致其中孔與中大孔隙大幅增加。



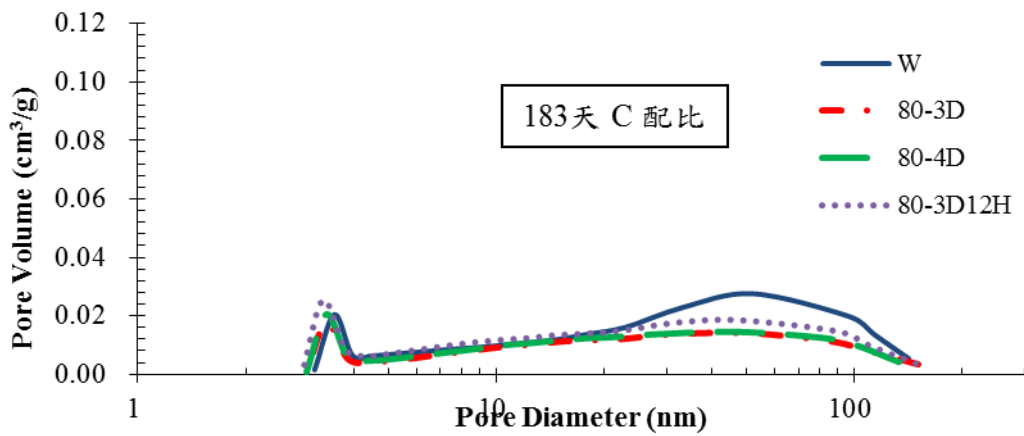
(a)



(b)

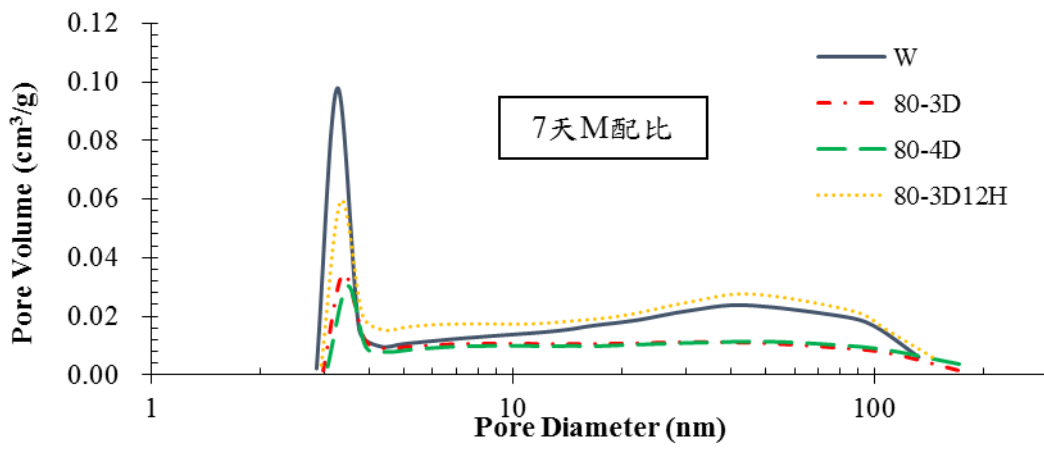


(c)

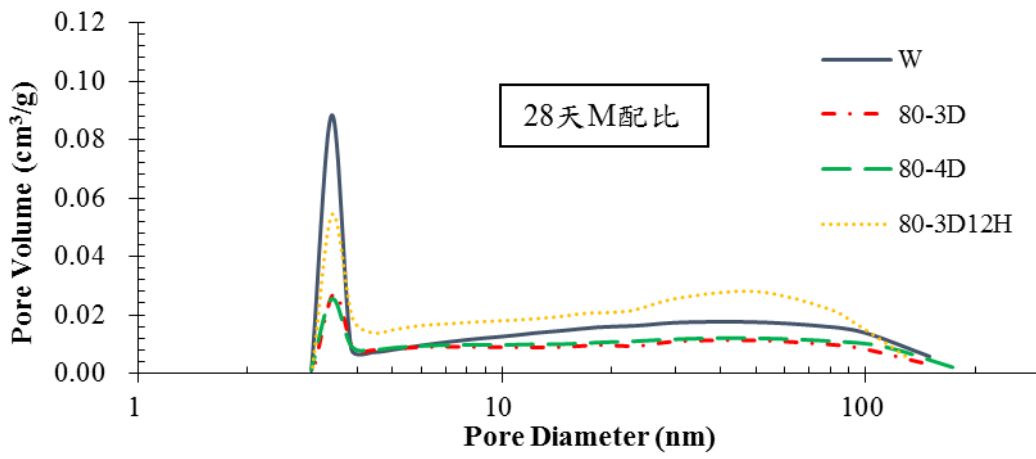


(d)

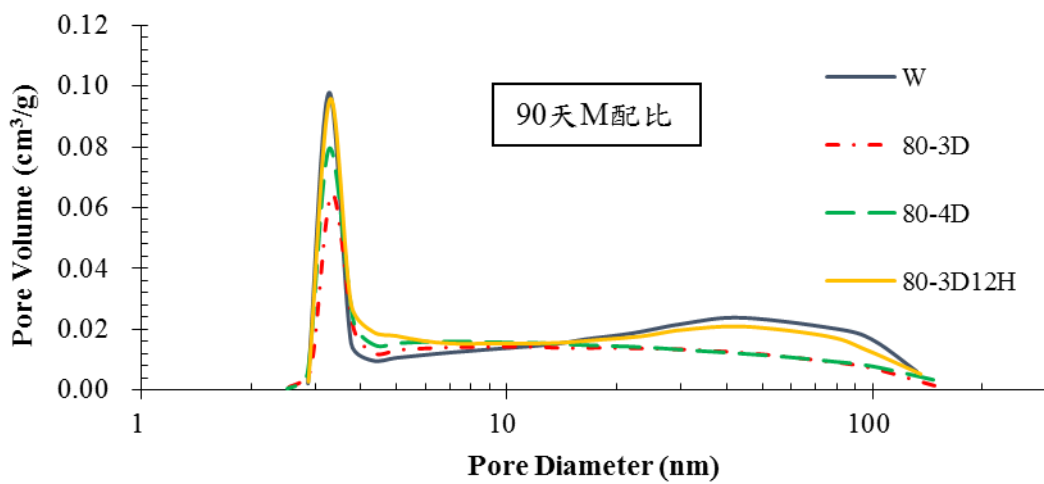
圖 4.9 C 配比不同齡期孔隙分布圖



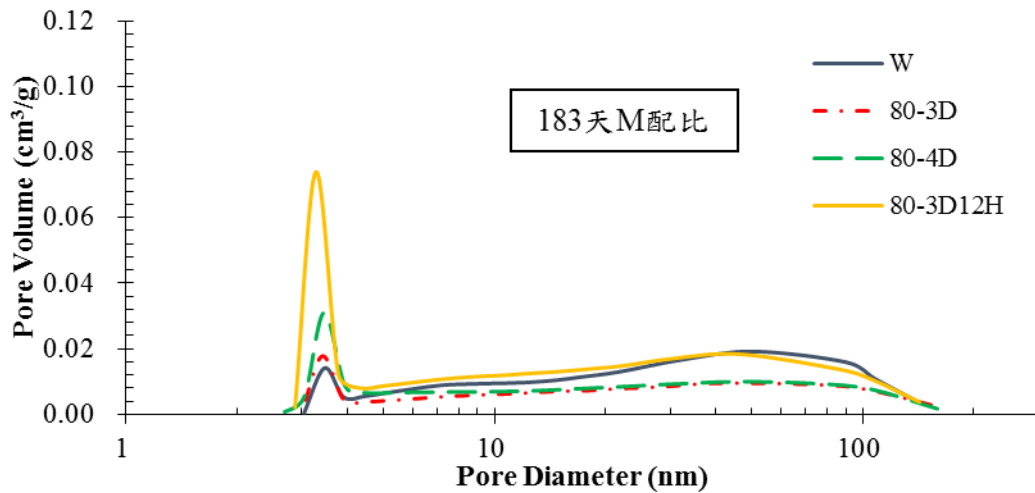
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4.10 M 配比不同齡期孔隙分布圖

四、電阻試驗

電阻試驗是很常被利用於量測混凝土性質方法之一，優點是為非破壞性試驗，且可以快速量測得知實驗數據並容易操作，為混凝土耐久性的一項重要指標，即利用混凝土電阻率來評估混凝土內部孔隙大小與水分多寡的一個指標，電阻越大，流經混凝土的電流越少，則混凝土越緻密耐久性越高。

圖 4.11、4.12 為 80°C 養護條件對試體電阻率之影響，因鋼纖維會有導電功能，所以電阻率所使用之混凝土配比為未添加鋼纖維之 C 配比，觀察到 C、M 配比經過高溫養護後其電阻率皆明顯的大於常溫養護，且 80-4D 之電阻率比其餘養護參數高，而 80-3D 次之。觀察齡期改變的影響，隨著齡期提升至 56 天，全部養護條件的電阻率皆提升，其原因應是混凝土與水泥砂漿孔隙隨水化產生之 C-S-H 膠體的成長，使導電通路受阻而提高電阻係數。而

兩配比相較之下 M 配比之電阻率較 C 配比较高，因為 M 配比为水泥砂漿試體，其內部孔隙連接較不易，量測得到的數值也較大。

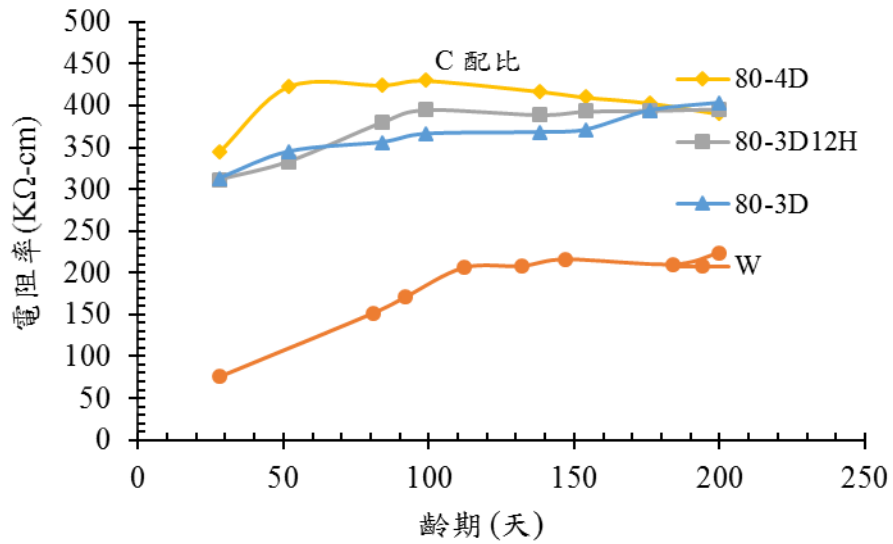


圖 4.11 養護條件對 C 配比電阻率之影響

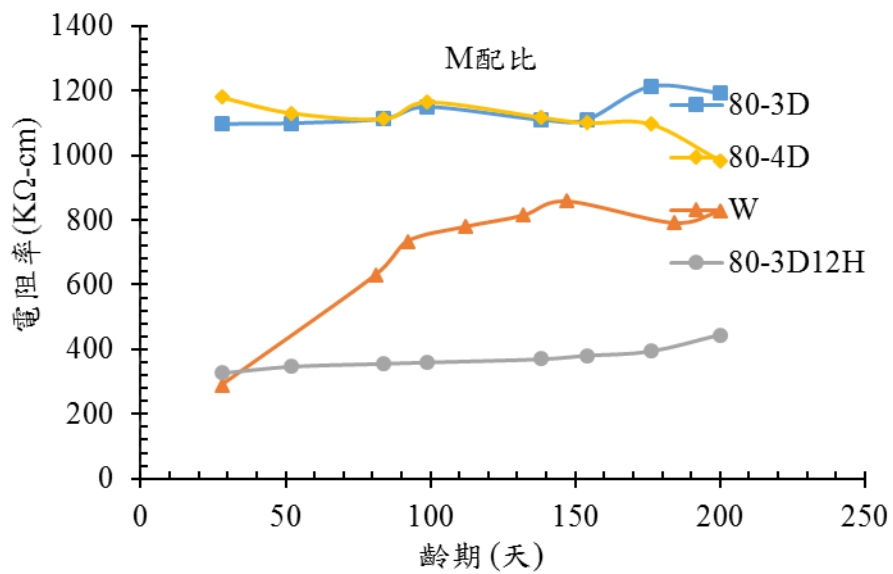


圖 4.12 養護條件對 M 配比電阻率之影響

五、乾縮試驗

乾燥收縮為混凝土體積穩定性重要指標之一，其目的在於評估混凝土之體積變化量，若混凝土乾縮率高則容易因體積變化過大而產生裂縫。

當混凝土有較高乾縮率可能因材料收縮量不同，造成混凝土裂縫生成，使混凝土品質下降。由實驗結果圖 4.13、4.14 可以看出，混凝土經過高溫養護後，乾縮率有明顯的下降，此結果可有效提升混凝土品質。

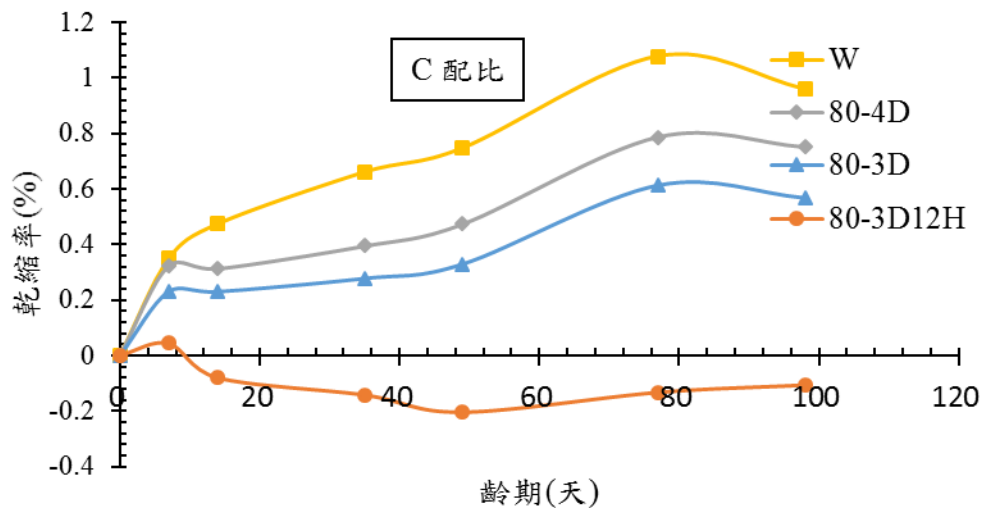


圖 4.13 養護條件對 C 配比乾縮率之影響

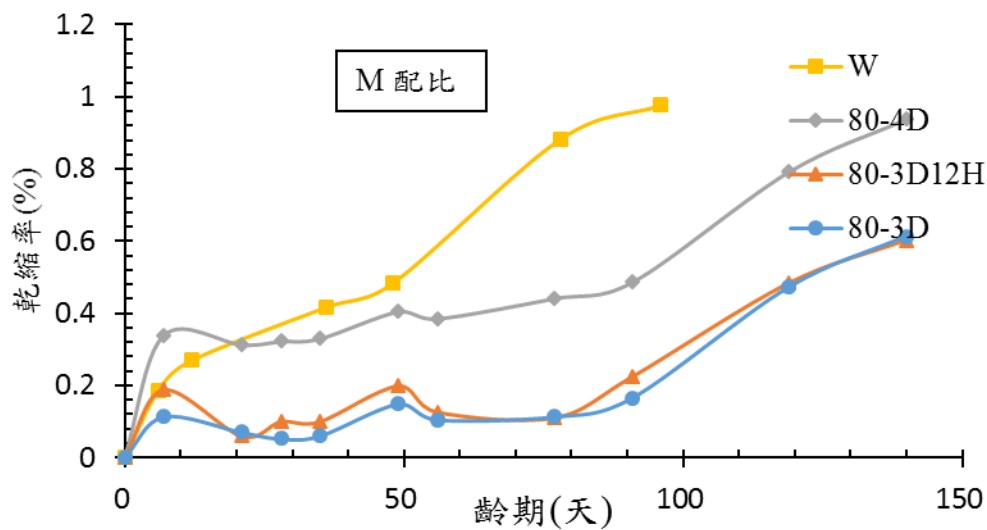


圖 4.14 養護條件對 M 配比乾縮率之影響

六、氯離子入侵混凝土濃度量測與分析

本研究依據 ASTM C1556 規範製作配比 C 及配比 M 之混凝土試體，試驗方法為試體浸泡飽和石灰水養治到預定齡期，再浸泡於 $165 \pm 1 \text{ g/L}$ 氯化鈉水溶液中，皆 36 天，將試體取出分層磨粉，依據 ASTM C1152 規範取得含氯離子濃度之溶液，再利用氯離子滴定儀進行濃度測定，得到各試體濃度剖面，於齡期 28 天、90 天、183 天、365 天進行試驗。使用此數據前重新進行檢視，因為齡期 183 天之擴散係數值高於齡期 90 天，此擴散係數值結果不合理，故剔除較異常之數據重新審視計算擴散係數，重新繪製成圖。

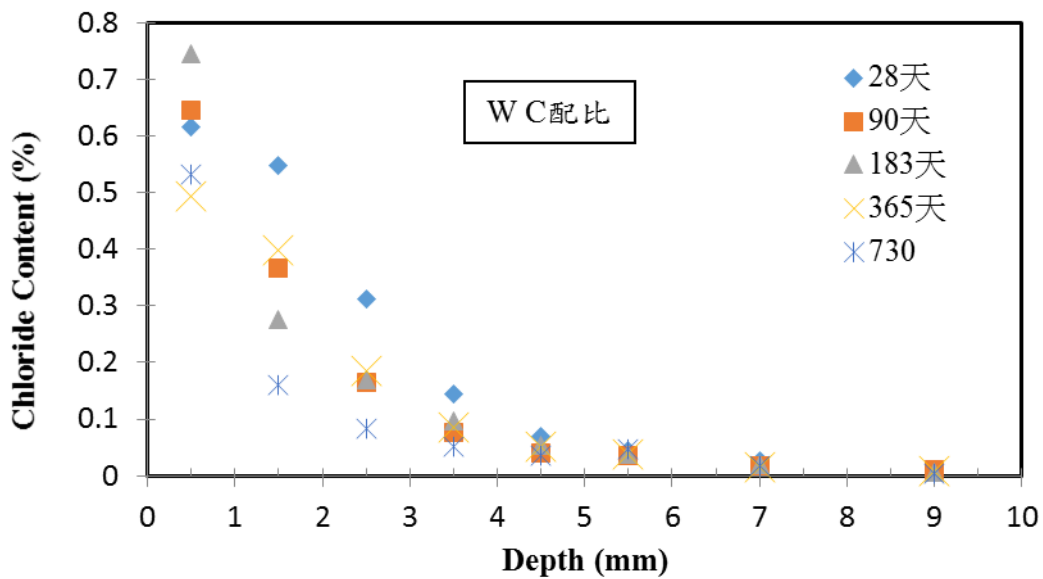
(一) 氯離子浸泡試驗配比 C、M 的剖面濃度

配比 C 和配比 M 於養護後至預定齡期，接著浸泡 36 天氯化鈉之氯離子濃度剖面圖，由下圖可明顯看出養護齡期較長之混凝土受氯離子入侵時，能夠將氯離子有效的阻擋在表層，使

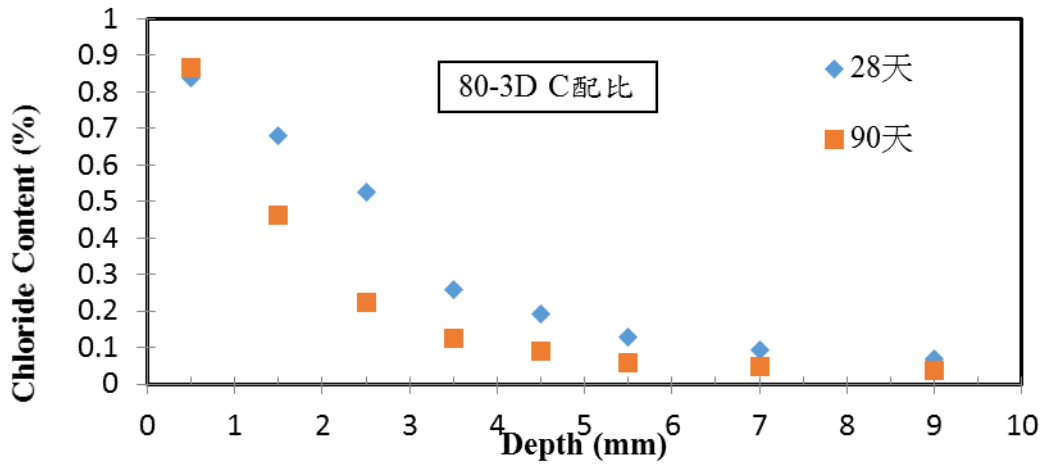
氯離子被阻擋在表層無法快速向內擴散，且養護齡期達 730 天時，因混凝土水化程度較完全，使氯離子較難向內部入侵於表層 0.5 mm 處可看出其氯離子濃度明顯低於先前實驗齡期。

比較經高溫養護後，試體有較良好阻擋氯離子滲透的能力，推論因為高溫養護使水化速率增快，增強前期阻擋氯離子滲透能力，使混凝土在最容易受到氯離子入侵之齡期，能有良好的抵抗能力。且後續齡期之混凝土因持續水化，使混凝土更加緻密，因此阻擋氯離子入侵之能力能持續上升。

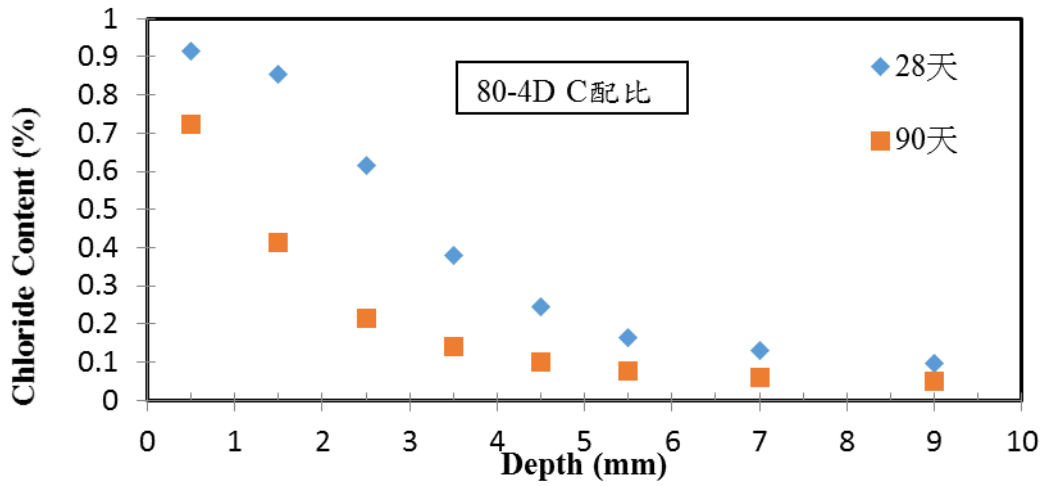
未來將持續進行實驗，已驗證混凝土在持續水化後，阻擋氯離子入侵之能力能持續上升，並依據更多的實驗數據進行時間推估，用以增加時間推估的正確性。



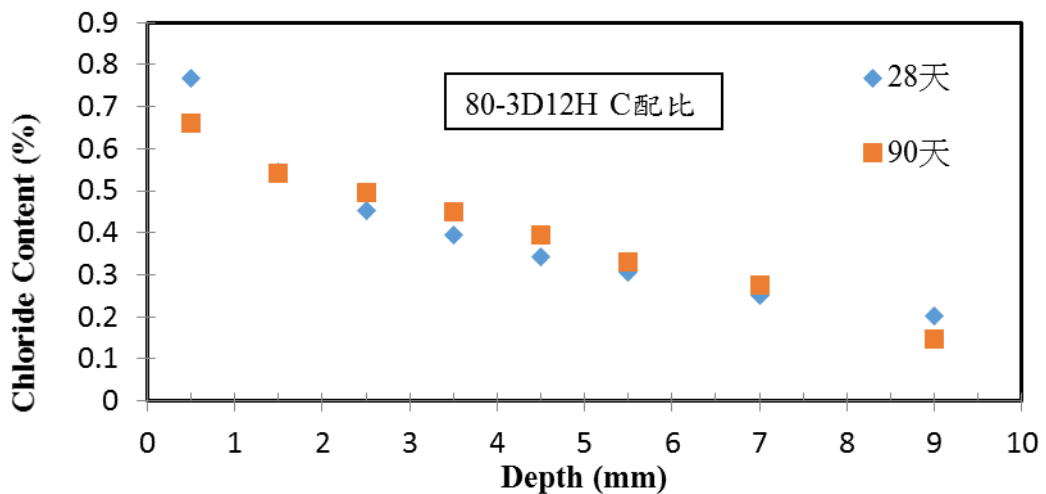
(a)



(b)

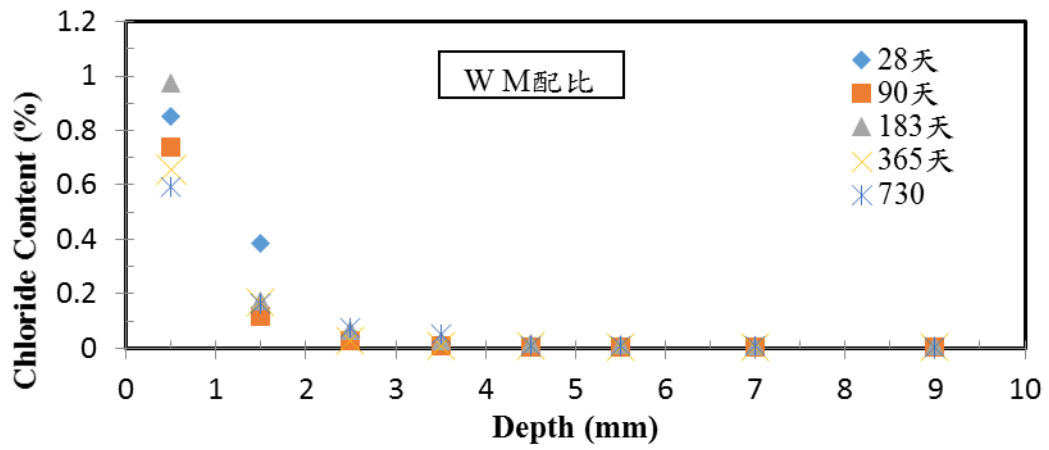


(c)

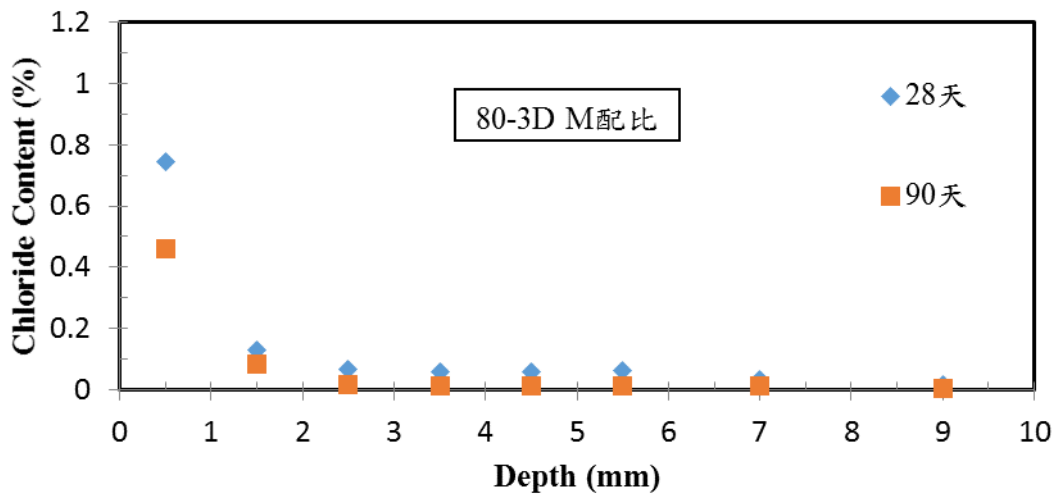


(d)

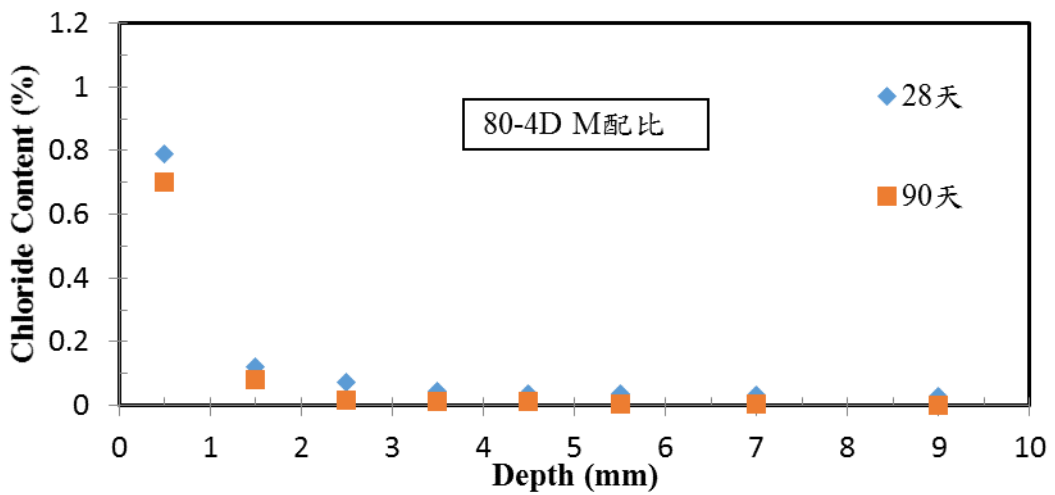
圖 4.15 配比 C 不同齡期與不同養護之氯離子濃度剖面圖



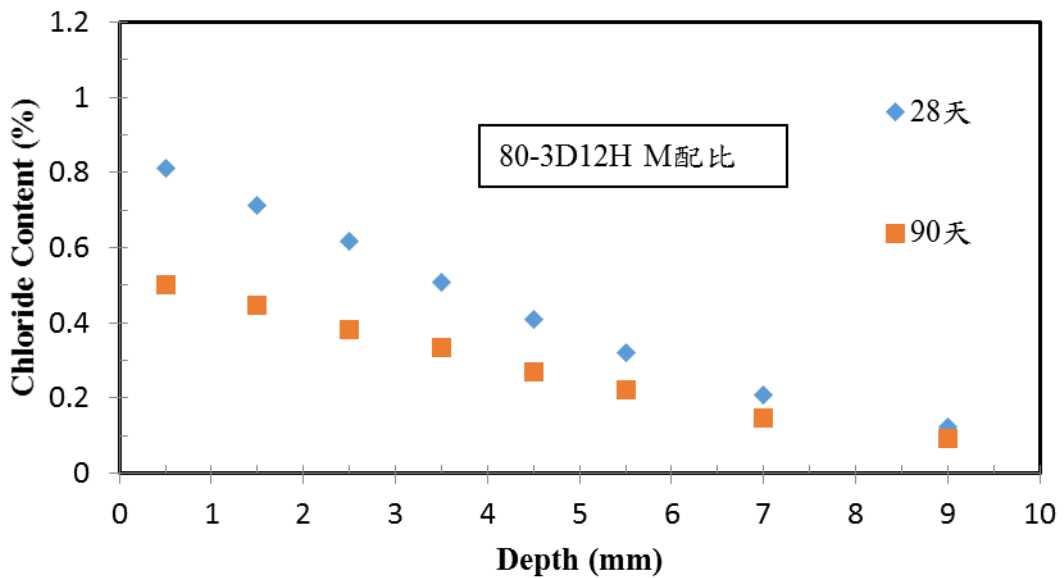
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4.16 配比 C 不同齡期與不同養護之氯離子濃度剖面圖

(二) 氯離子擴散係數 D 與表面氯離子濃度 C_s

為考慮外在環境可能會對混凝土接觸面產生影響 Song et al. (2008)及 Ann et al. (2009)兩篇文獻中，認為套入擴散模式的數據應不採用最外層數據，ASTM C1556 也同樣建議，因此於文後之實驗數據呈現以及實驗數據分析，將不使用最外層(0-1 mm)氯離子濃度數據套入費克第二定律進行運算。

將費克第二定律後求得之擴散係數及表面氯離子濃度值，利用費克第二定律求得與實驗數據相對應深度的氯離子含量，稱為預測值，以此預測值與實驗數據代入統計學中判定係數 R^2 ，如表 4.1，求得預測點與實驗數據點之相關性，來說明實驗數據與費克第二定律之吻合度，可發現其相關性非常好。

表 4.1 配比 C 及 M 瞬時擴散係數值及表面氯離子濃度值

| 配比名稱 | 浸泡時間 (days) | C_s (% weight concrete) | D ($\times 10^{-12}$ m ² /s) | R^2 |
|------|----------------|---------------------------------|---|--------|
| C | 28 | 1.020 | 1.209 | 0.9967 |
| | 90 | 0.763 | 0.276 | 0.9891 |
| | 183 | 0.455 | 0.252 | 0.9954 |
| | 365 | 0.458 | 0.123 | 0.9962 |
| | 730 | 0.654 | 0.042 | 0.9892 |
| M | 28 | 1.390 | 0.235 | 0.9970 |
| | 90 | 0.454 | 0.108 | 0.9992 |
| | 183 | 0.295 | 0.092 | 0.9982 |
| | 365 | 0.952 | 0.018 | 0.9996 |
| | 730 | 0.336 | 0.034 | 0.9829 |

由圖 4.17、4.18 顯示混凝土試體隨著齡期增長水化程度會增加，能夠有效的阻擋氯離子的在表層，無法快速向內入侵擴散，使瞬時擴散係數隨養護齡期增加而下降。

由圖 2.19 看出經 200°C 養護後的試體擁有明顯高出其他養護方式的瞬時擴散係數，認為因在高溫養護階段造成材料不均勻膨脹及水分喪失時所產生的裂縫有極大的關係，氯離子可由這些裂縫順利進入混凝土中，造成瞬時擴散係數的提升，這也導致混凝土品質下降。因為這些裂縫使混凝土更容易受外來物質入侵，降低混凝土耐久性。

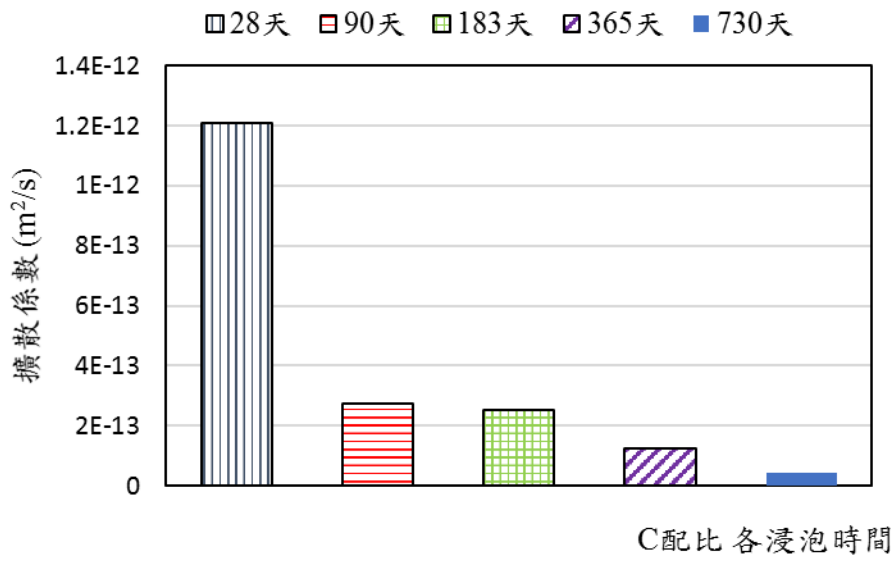


圖 4.17 配比 C 各齡期與瞬時擴散係數關係圖

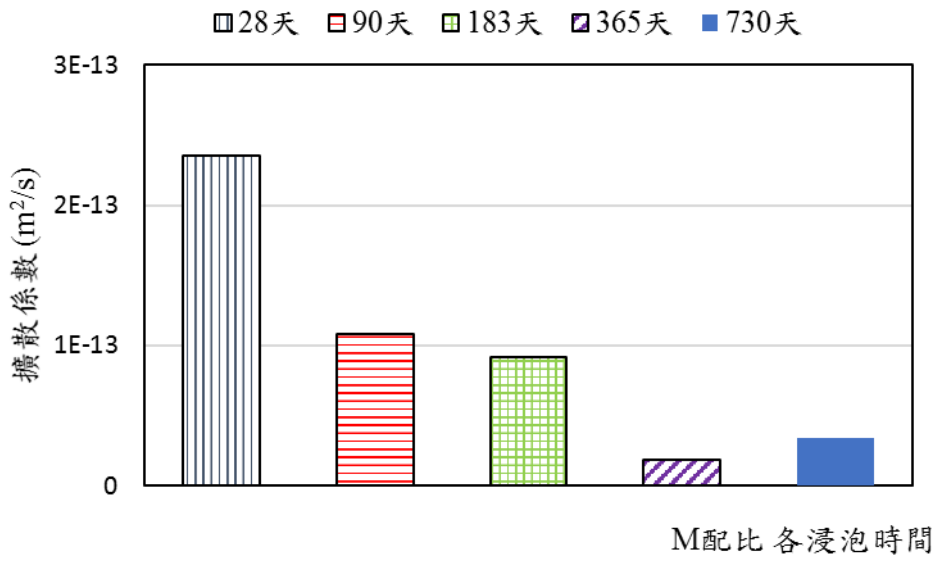


圖 4.18 配比 M 各齡期與瞬時擴散係數關係圖

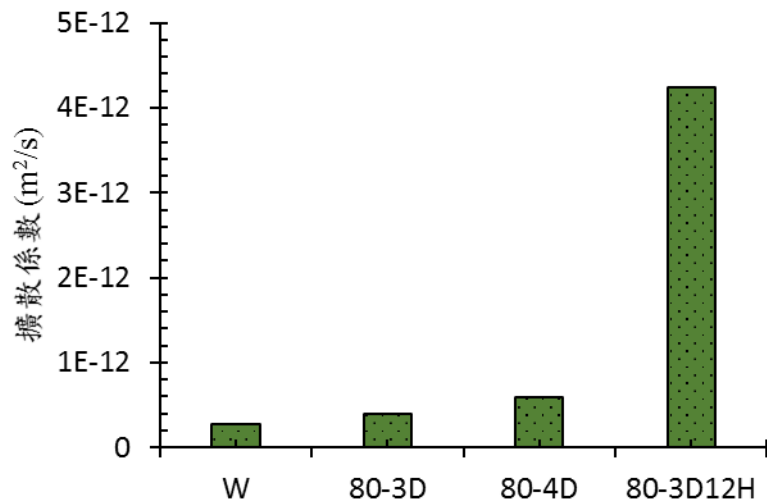


圖 4.19 配比 C 齡期 90 天各養護方式瞬時擴散係數關係圖

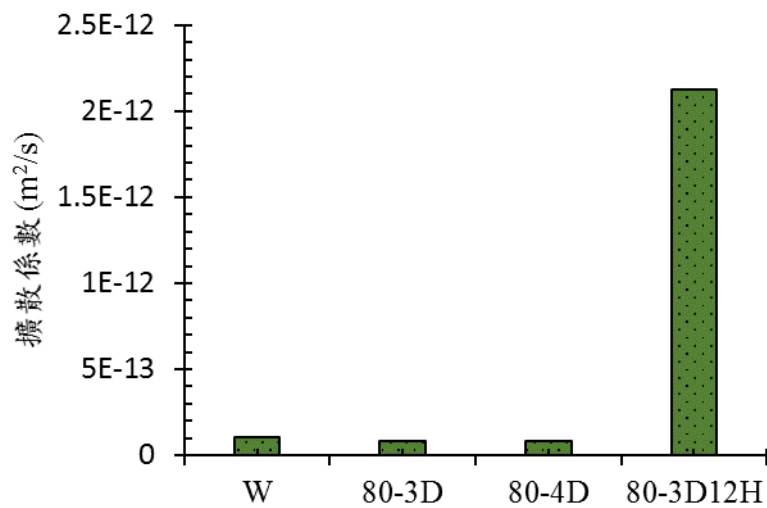


圖 4.20 配比 M 齡期 90 天各養護方式瞬時擴散係數關係圖

(三) 時間因子 m 值計算

依據 ASTM C1556 所製作的試體，浸泡飽和石灰水於預定齡期後，再利用氯化鈉溶液浸泡 36 天，所測得氯離子含量為試體指定齡期瞬時擴散係數所表現出之濃度剖面，故不需要再經過有效時間的轉換，求得瞬時擴散係數值以及表面氯離子

濃度值。表 4.2 為配比 C 與配比 M 擴散係數與時間的關係，將齡期及擴散係數繪製雙對數圖，求出斜率即稱時間因子 m ，如圖 4.21 與圖 4.22，得配比 C 時間因子 $m = 0.95$; 配比 M 時間因子 $m = 0.707$ 。

表 4.2 配比 C 與配比 M 瞬時擴散係數與時間的關係

| | 配比 C | 配比 M |
|----------|---------------------------|-----------|
| 齡期(days) | 瞬時擴散係數(m ² /s) | |
| 28 | 1.21E-12 | 2.36E-13 |
| 90 | 2.76E-13 | 1.08E-13 |
| 183 | 2.52E-13 | 9.22E-14 |
| 365 | 1.23 E-13 | 1.91 E-14 |
| 730 | 4.25E-14 | 3.39E-14 |

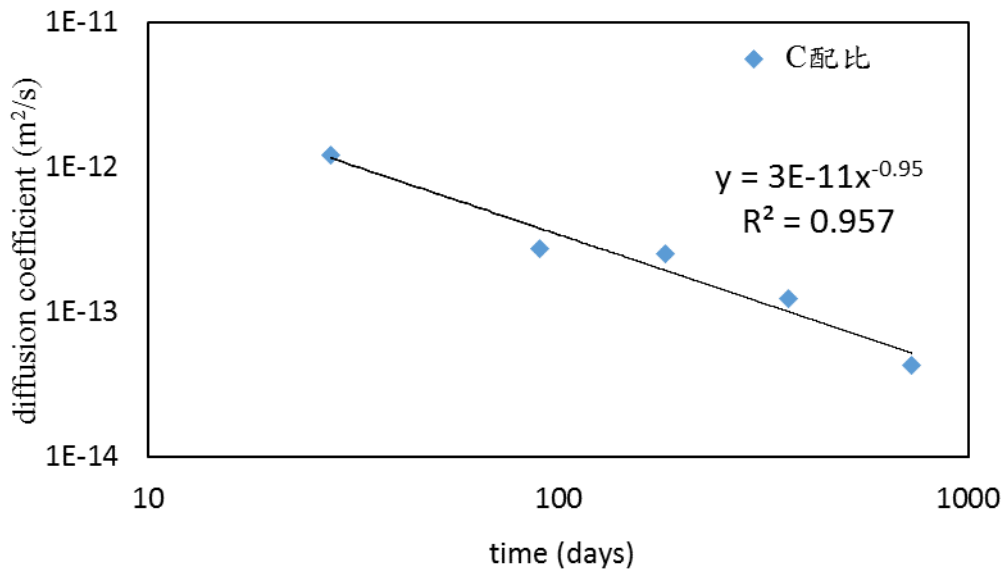


圖 4.21 配比 C 齡期與瞬時擴散係數之雙對數圖

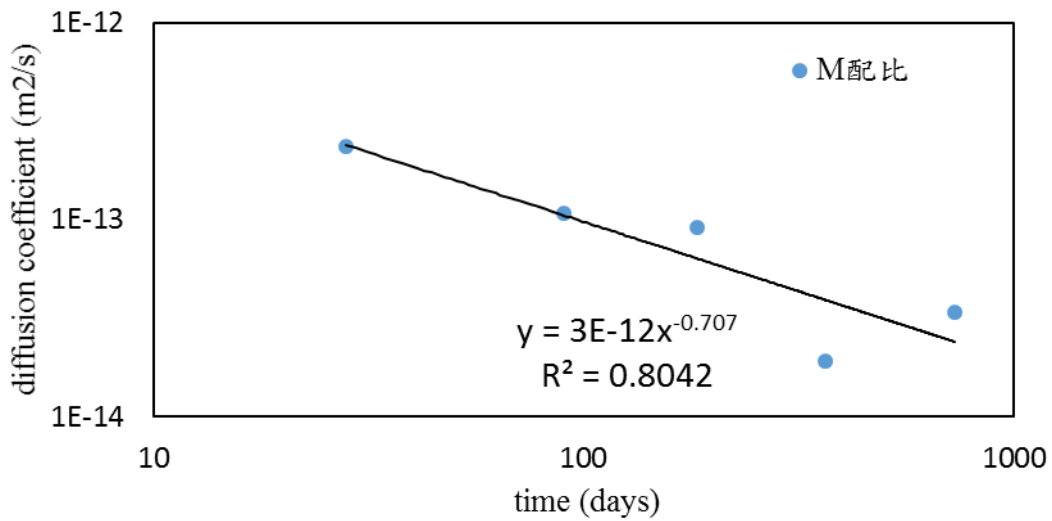


圖 4.22 配比 M 齡期與瞬時擴散係數之雙對數圖

(四) 氯離子擴散係數之推估方法

研究依據 ASTM C1556 規範製作配比 C 及配比 M 之試體，試驗齡期為泡飽和石灰水養治到預定齡期，然後浸泡於 165 ± 1 g/L 氯化鈉水溶液中，皆 36 天。以配比 C 進行說明，其參考時間(t_{ref})為 28 天，參考擴散係數值(D_{ref})即為瞬時擴散係數 $8.36E-13$ m²/s，時間因子為前述所得推算結果($m = 0.847$)，代入公式，依照 Life-365 程式計算程序，以 30 天為時間步驟推算至 25 年的瞬時擴散係數，同 Life-365 所述，25 年時水化作用已經完成，25 年後的瞬時擴散係數皆等於 $D(25 \text{ 年}) = 7.78E-15$ m²/s，此瞬時擴散係數推算曲線繪至 35 年，以此方式推算的結果與實驗量測之結果進行比較，如圖 4.23。

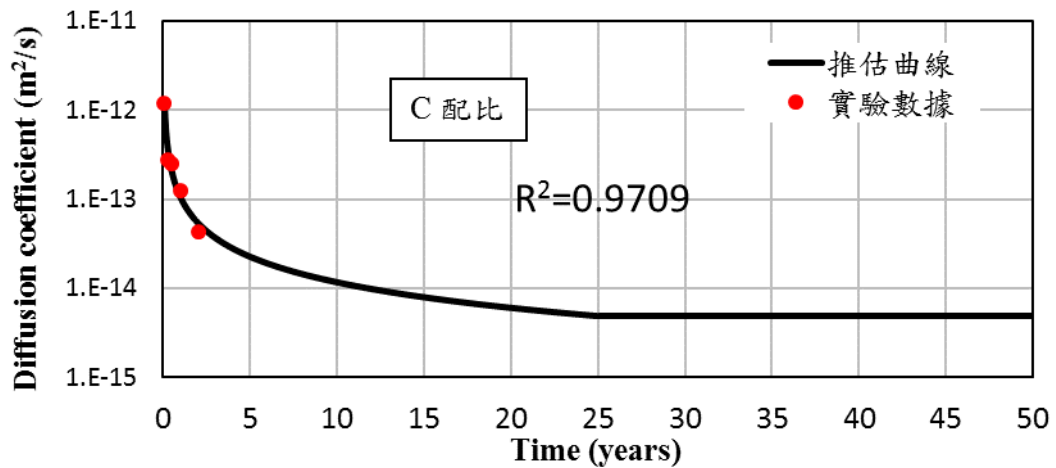


圖 4.23 配比 C 瞬時擴散係數推估及實驗數據比較圖

如前述方法，進行瞬時擴散係數及實驗數據的比較。配比 M 參考時間(t_{ref})為 28 天，其參考擴散係數值(D_{ref})即為瞬時擴散係數 $2.29E-13 \text{ m}^2/\text{s}$ ，時間因子為前述所得推算結果 ($m=0.899$)，代入式(2.12)，依照 Life-365 程式計算程序，以 30 天為時間步驟推算至 25 年的瞬時擴散係數，同 Life-365 所述，25 年時水化作用已經完成，25 年後的瞬時擴散係數皆等於 $D(25 \text{ 年})= 1.60E-15 \text{ m}^2/\text{s}$ ，此瞬時擴散係數推算曲線繪至 35 年，如圖 4.25。

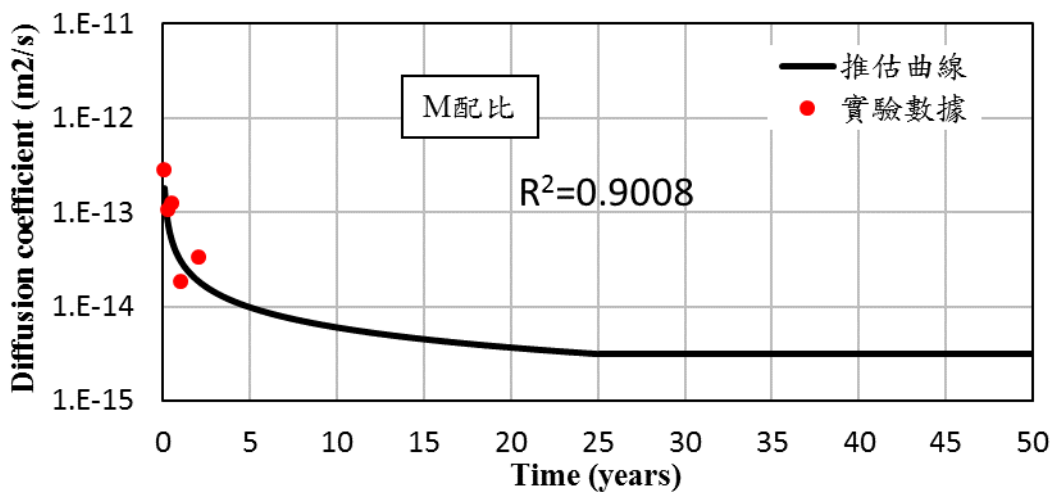


圖 4.24 配比 M 瞬時擴散係數推估及實驗數據比較圖

七、加速氯離子傳輸試驗

本研究期望改進實驗方法，更有利於後續氯離子入侵之混凝土耐久性長期觀察。為探討混凝土材料受氯離子入侵之傳輸速率，使用電化學方法即加速氯離子傳輸試驗(ACMT)，方法係利用電位差加速氯離子於混凝土試體中傳輸，試驗期間量測試陽極槽(NaOH)在各時間之氯離子濃度變化，以便繪製氯離子穿透混凝土試體之傳輸歷時圖。

以圖 4.25 為例可將氯離子於混凝土試體內的傳輸歷時主要分為三個階段，分別為起始期、穩態期、及衰退期，起始期間又可細分為非穩態期以及過渡期，第一階段可發現起始期電流隨時間上升，此階段之試體孔隙水原本存在的陰離子陸續遷移，第二階段穩態期為氯離子穩定遷移至陽極槽，最後衰退期氯離子傳輸速率減緩，電流值隨時間下降。試驗期間氯離子開始穿透混凝土試體進入陽極槽，使陽極槽氯離子之累積量持續增加，由陰極槽進入陽極槽之氯離子逐漸於水中累積濃度，因此陽極槽的電流除有穩定析出之鈉(Na^+)離子電流外，亦有氯離子進入試體累積濃度之電流，造成起始濃度上升之原因(卓世偉，2002)。

而遲滯時間即為氯離子累積濃度達 0.0001%時所需歷時時間，對遲滯時間而言，氯離子濃度傳輸時間越久代表穿透試體路徑越長。藉由遲滯時間來判斷氯離子由陰極槽穿透試體進入陽極槽所需時間，可判斷不同配比影響氯離子穿透試體之情形，由圖 4.28 可看出 C 配比其遲滯時間為 48 小時，圖 4.26M 配比之遲滯時間則為 72 小時，由圖中可以發現隨歷時時間加長，氯離子濃度隨之增加，且本研究混凝土配比之水膠比極低，混凝土緻密性

高，導致氯離子進入陽極槽時間較長，初始測得之電流也較低。由表 4.10 之 C、M 配比 ACMT 試驗結果可以看出 M 配比之擴散係數(D_{cl}) $8.20 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{sec}$ 較 C 配比 $9.46 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{sec}$ 較低，此結果與 ASTM C1556 試驗方法結果相似，因為 M 配比之卜作嵐材料使用量較高，使試體於養護後整體結構較為緻密，氯離子較難入侵以致於擴散係數低。

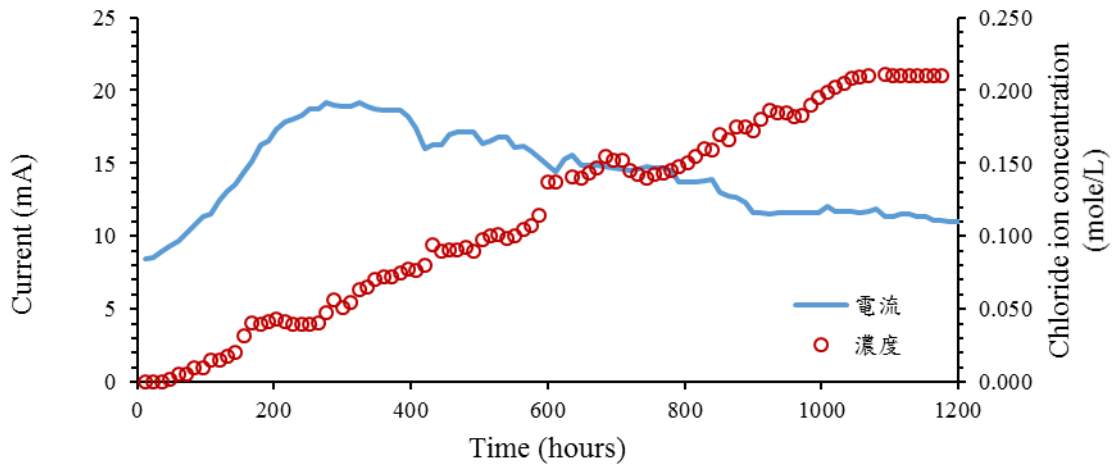


圖 4.25 C 配比齡期 28 天氣離子濃度與時間關係圖

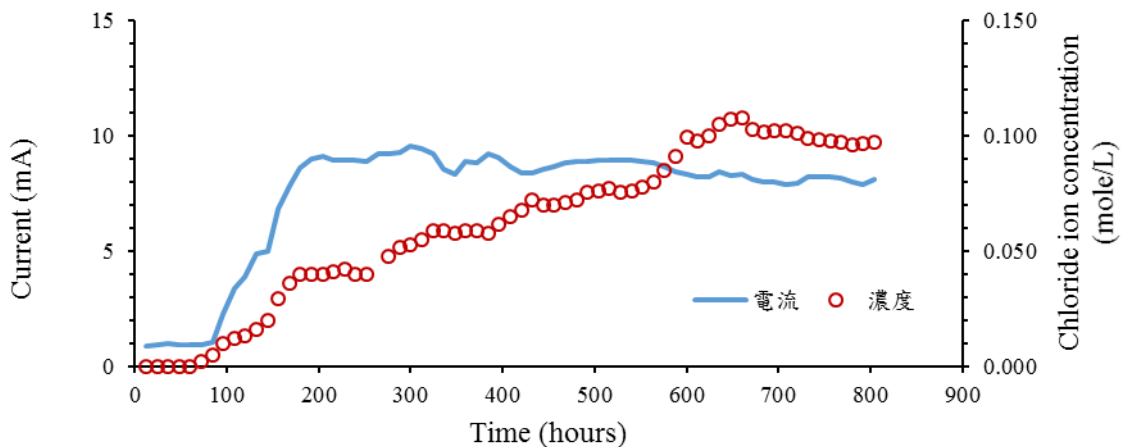


圖 4.26 M 配比齡期 28 天氣離子濃度與時間關係圖

表 4.3 齡期 28 天 C、M 配比 ACMT 試驗結果

| 試體代號 | 氯離子傳輸速率 K_{cl} (10^{-8} mole/L/sec) | 氯離子通量 J_{cl} (10^{-9} mole \times sec ⁻¹ /cm ²) | 擴散係數 D_{cl} ($\times 10^{-12}$ m ² /sec) |
|------------|---|--|---|
| W-C | 6.19 | 3.55 | 0.946 |
| 80-3D-C | 156 | 89.2 | 19 |
| 80-4D-C | 183 | 105 | 22.4 |
| 80-3D12H-C | 189 | 108 | 23.1 |
| W-M | 3.22 | 1.85 | 0.82 |
| 80-3D-M | 38.9 | 22.3 | 4.75 |
| 80-4D-M | 58.3 | 33.4 | 7.13 |
| 80-3D12H-M | 114 | 65.3 | 13.9 |

八、服務年限推估

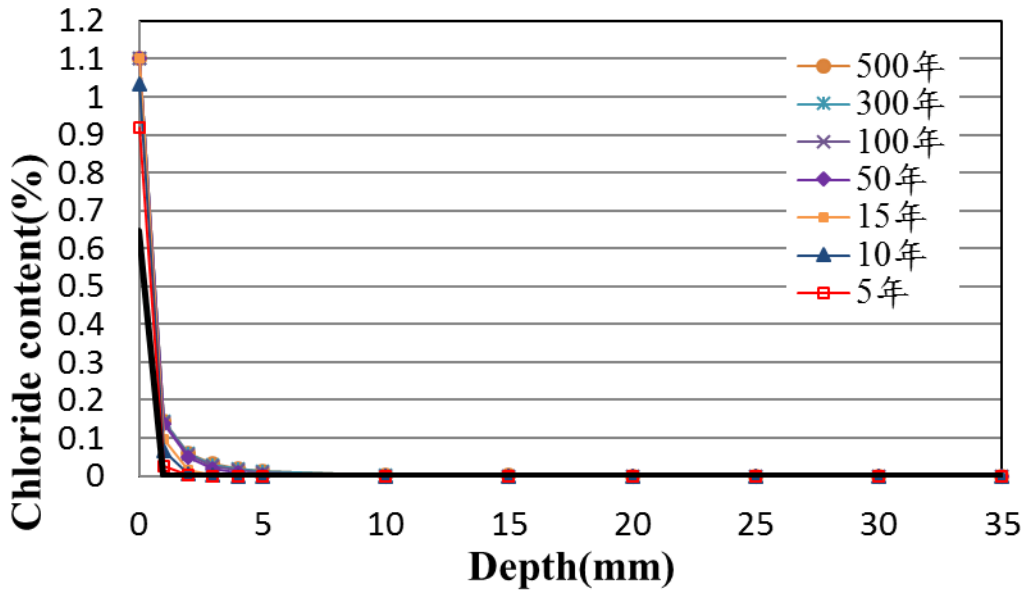
(一) 處置場封閉後受氯離子入侵之使用年限推估

考慮最終處置場營運時間甚長，假設混凝土於製作及養護完成後，歷經營運及封閉過程，經過長時間才受到氯離子入侵。

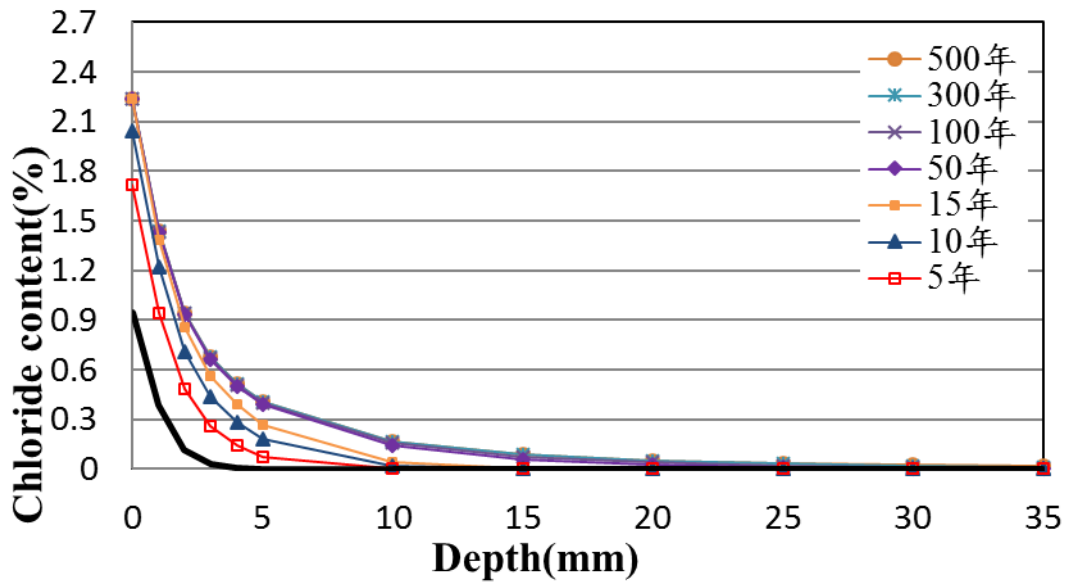
混凝土使用年限推估方法，以 15 年最大表面氯離子濃度值 C_{max} 為例，假設混凝土於水化完成時(即為 25 年)，開始遭受氯離子入侵。推估使用年限，其處置容器，厚度為 7 公分厚，避免氯離子向內入侵太快，採保守值 3.5 公分處，觀測是否超過腐蝕門檻值 0.05%。

圖 4.27 為處置場封閉後受氯離子入侵濃度剖面推估圖，(a) 配比 HIC-C (b) 配比 HIC-M，如圖所示，經 25 年水化完成後，以遭受氯離子入侵時間起算第一年濃度剖面，及受氯離子入侵 100 年後(實際時間為 125 年)，亦繪於圖 4.27。

若混凝土於製作完成經長時間後，才遭受氯離子入侵，表面氯離子濃度不斷增加，但由於擴散係數極低，其向內擴散的速率非常緩慢，如圖 4.27(a) 配比 HIC-C 其使用年限遠超過 500 年，如圖 4.27(b) 配比 HIC-M 其使用年限超過 500 年。



(a) 配比 HIC-C.



(b) 配比 HIC-M

圖 4.27 處置場封閉後受氯離子入侵濃度剖面推估圖

(二) 短時間內受氯離子入侵之使用年限推估

假設混凝土於製作及養護完成後，於濱海環境即刻遭受氯離子入侵，針對混凝土於製作完成後短時間內受氯離子入侵推估使用年限，其處置容器厚度為 7 公分，為確保處置容器安全，採保守值 3.5 公分處，觀測是否超過腐蝕門檻值 0.05%。

以推估配比 HIC-C 累積氯離子濃度剖面 50 年為例，於取得擴散係數及表面氯離子濃度後，以 30 天為時間步驟，直至 50 年之表面氯離子濃度增加值及擴散係數值，代入費克第二定律後，將 0 至 50 年於相同深度處之氯離子濃度，以累加法加總。

當混凝土表面濃度達最大值後(15 年)，每個時間步驟以表面氯離子濃度的差值及擴散係數值，代入費克第二定律，而暴露時間則需扣除達最大值時間(15 年)，將超過最大值 15 年至 50 年的氯離子濃度累加後，以原累加值(0 年至 50 年)扣除，得到 50 年濃度剖面線。

圖 4.28 為配比 HIC-C 以累加法計算至 500 年的濃度剖面圖，圖中顯示 500 年時，深度 35 mm 處氯離子含量仍然很低，由於此混凝土配比採用極低水膠比，並添加高含量的卜作嵐材料，故能有效阻擋氯離子的入侵。深度 35 mm 處的氯離子濃度接近腐蝕門檻值 0.05% 的時間，推算結果遠超過 500 年。

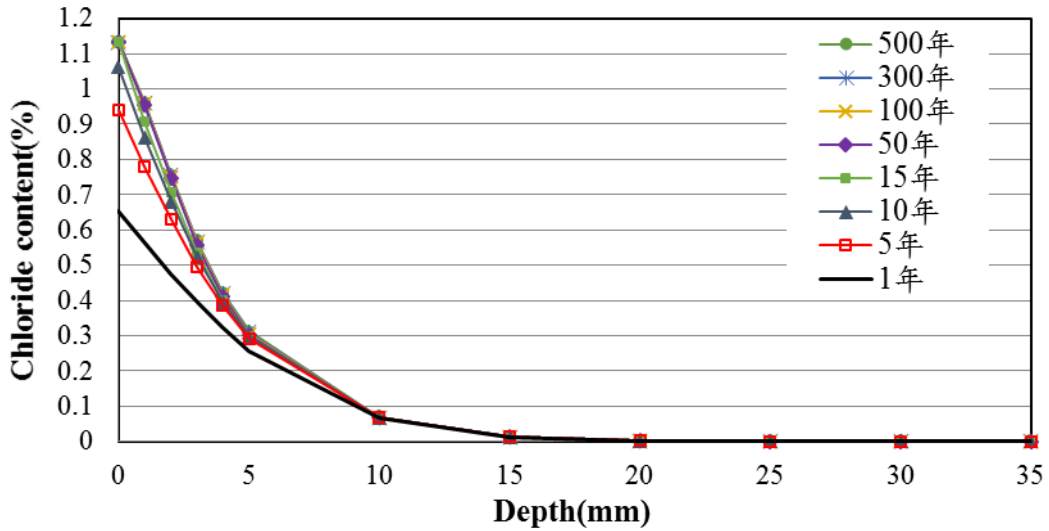


圖 4.28 配比 HIC-C 短時間內受氯離子入侵濃度剖面推估圖

圖 4.29 為配比 HIC-M 以同樣方法計算至 500 年的濃度剖面圖。由於 HIC-M 不使用粗粒料，且添加高含量卜作嵐材料，使表面氯離子濃度甚高，而使整個混凝土剖面之氯離子濃度提高。但推估氯離子接近腐蝕門檻值 0.05% 的時間仍超過 500 年。

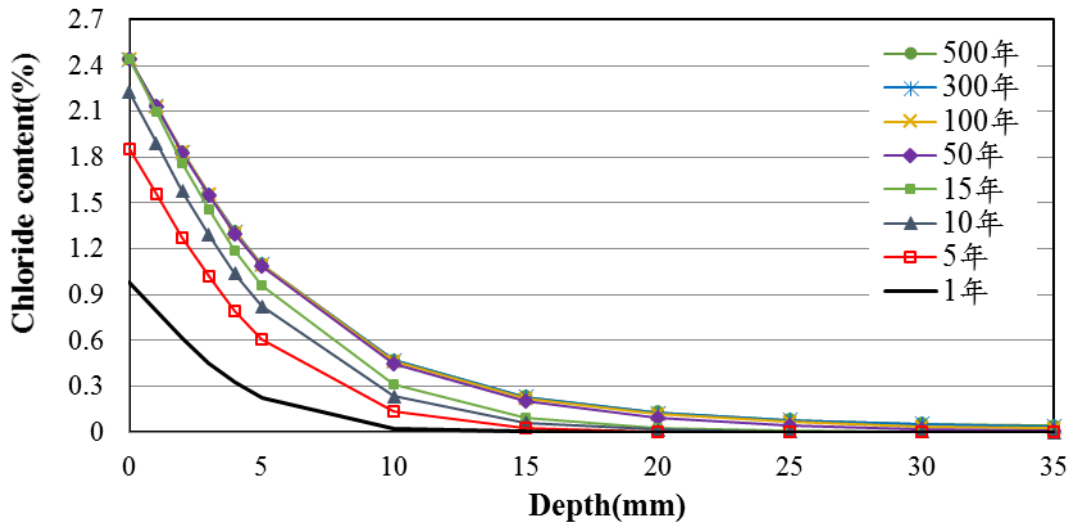


圖 4.29 配比 HIC-M 短時間內受氯離子入侵濃度剖面推估圖

伍、結論

本研究期望尋求新方法能讓混凝土耐用度提高，利用不同養護方式，觀察能否提升混凝土之耐用程度，達到提高品質的效果。將混凝土基本性質試驗分為力學試驗、孔隙率試驗、孔隙粒徑分布與耐久性試驗，評估不同養護方式與養護齡期之影響。

結論如下：

1. 氯離子浸泡試驗將養護至預訂齡期之混凝土浸泡氯離子溶液 36 天，混凝土隨著齡期增加水化程度上升，使得氯離子入侵趨於困難，故瞬時擴散係數隨齡期增加而降低。
2. 使用 ASTM C1556 方法對混凝土受氯離子入侵的服務年限進行推估，此法為試體養護至齡期才受到氯離子入侵，較能模擬隨時間增加而擴散係數降低的特性，但還尚需更長期的試體氯離子入侵濃度數據強化數據的有效性及可信度。
3. 使用高溫浸水養護促使混凝土加速卜作嵐反應，有助於提升早期抗壓強度，可縮短所需養護齡期即可完成養護程序且提升混凝土品質，降低施工期間失敗風險。
4. 以 80°C 養護跟 60°C 養護之抗壓試驗比較，以 80°C 養護擁有較高之混凝土抗壓強度，在其他實驗結果中沒有明顯差異，因此建議以 80°C 養護，能加速混凝土早期水化、提升混凝土早期品質。
5. 以 80°C 養護 3 天再以 200°C 處理 12 小時(80-3D12H)之抗壓試驗中為強度值明顯最高，但於其他試驗中較無優良表現，造成其不確定性，而低放廢棄物處置場混凝土障壁的安全要求高，因此不建議使用。

6. 混凝土經過高溫養護後，乾縮率有明顯的下降，減少混凝土因乾燥而變形的情況。
7. 於孔隙率、孔隙分佈、電阻率等，相較於常溫養護使用 80 °C 高溫熱水養護能有效提升品質，使孔隙結構更緻密，可影響氯離子入侵之能力，試驗成果最佳高溫養護天數為 4 天。

陸、參考文獻

1. 行政院原子能委員會：<http://www.aec.gov.tw/>。
2. 台灣電力公司：<http://www.taipower.com.tw/>。
3. DataFit (URL)：<http://www.curvefitting.com/>。
4. Life-365 (URL)：<http://www.life-365.org/>。
5. 莊美玲，「活性粉混凝土應用於低放射性廢棄物最終處置場工程障壁材料之耐久性評估」，博士論文，國立中央大學土木工程研究所，(2014)。
6. 彭琦茵，「障壁混凝土受氯離子入侵剖面及使用年限推估之方法比較」，碩士論文，國立中央大學土木工程研究所，(2015)。
7. 陳品臻，「低放處置場混凝土障壁受氯離子入侵之使用年限推估」，碩士論文，國立中央大學土木工程研究所，(2015)。
8. 楊珮琳，「不同養護條件下天加飛灰或爐石對水泥質材料性質影響之研究」，碩士論文，國立台灣海洋大學河海工程研究所，(2005)。
9. 盧凱偉，「超高強活性粉混凝土高壓高溫製程之研究」，碩士論文，國立台灣大學土木工程研究所，(2001)。
10. 卓世偉，「加速氯離子移動試驗探討氯離子於水泥基複合材料中之傳輸行為」，博士論文，國立臺灣海洋大學材料工程研究所，基隆 (2002)。
11. 時術兆等，「纖維增強活性粉末混凝土高溫力學性能的實驗研究」，西南科技大學先進建築材料四川省重點實驗室，(2009)。
12. 李騰芳、徐力平、廖淑萍、姚錫齡，「活性粉混凝土(RPC)應用之探討」，現代營建，土木技術第二卷，第十期，第 108-117 頁 (1999)。
13. 吳建興，「活性粉混凝土補強混凝土構件與耐久性能之測試研

- 究」，碩士論文，朝陽科技大學營建工程系，台中 (2003)。
14. Erik J. Sellevold.,“Mercury porosimetry of hardened cement paste cured or stored at 97°C”, *Construction and Building Materials*, Volume 4, pp.399-404(1974).
 15. K.O. Kjellsen, Rachel J. Detwiler, and Odd E.Gj~rv,“ Backscattered electron imaging of cement pastes hydrated at different temperatures”, *Cement and Concrete Research* , Volume 4, pp.308-311(1990).
 16. A.E.Ahmed, A.H.Al-Shaikh and T.I.Arafat,“ Residual compressive and bond strengths of limestone aggregate concrete subjected to elevated temperatures”,*Magazine of Concrete Research*, No. 159, pp.117-125(1992).
 17. Helene Zanni, Marcel Cheyrezy, Vincent Maret, Samuel Philippot, and Pedro Nieto.,“Investigation of hydration and pozzolanic reaction in reactive powder concrete (RPC) using “Si NMR”, *Cement and concrete research* , Volume 26, pp.93-100(1996).
 18. Marcel Cheyrezy., Vincent Maret. and Laurent Frouin., “Microstructural analysis of RPC (reactive powder concrete) ,” *Cement and concrete research* , Volume 25, pp.1491-1500(1995).
 19. Pierre Richard.,and Marcel Cheyrezy.,“COMPOSITION OF REACTIVE POWDER CONCREXES”, *Cement and concrete research* , Volume 25, pp.1501-1511(1995).
 20. Young, J. F., Mindess, S., and Darwin, D. (2002), *Concrete*, Prentice Hall, Inc., Upper Saddle River, New Jersey, U.S.A..
 21. Stanish, K., and Thomas, M., “The use of bulk diffusion tests to establish time-dependent concrete chloride diffusion coefficients,” *Cement and concrete research*, Vol. 33, pp. 55-62(2003).
 22. Sherman, R. M., David, M. B., and Pfeifer, D. W., “Durability

- aspects of precast prestressed Concrete-Part 1 and 2,” *Journal of PCI*, Vol. 41, No. 4, pp. 60-64(1996).
23. Song, H.-W., Lee, C.-H., and Ann, K. Y., “Factors influencing chloride transport in concrete structures exposed to marine environments,” *Cement and concrete composites*, Vol. 30, pp. 113-121(2008).
 24. Ann, K. Y., Ahn, J. H., and Ryou, J. S., “The importance of chloride content at the concrete surface in assessing the time to corrosion of steel in concrete structures,” *Construction and building materials*, Vol. 23, No. 1, pp. 230-245(2009).
 25. Mangat, P. S., and Molloy, B. T., “Prediction of long term chloride concentration in concrete,” *Material and structures*, Vol. 27, pp. 338-346(1994).
 26. Nokken, M., Boddy, A., Hooton, R. D., and Thomas, M. D. A., “Time dependent diffusion in concrete—three laboratory studies,” *Cement and concrete research*, Vol. 36, No. 1, pp. 200-207(2006).
 27. Chalee, W., Jaturapitakkul, C., and Chindapasirt, P., “Predicting the chloride penetration of fly ash concrete in seawater,” *Marine structures*, Vol. 22, No.1, pp. 341-353(2009).
 28. Zanni, H., M. Cheyrezy, V. Maret, S. Philippot and Nieto P., “Investigation of hydration and pozzolanic reaction in reactive powder concrete (RPC) using ^{29}Si NMR,” *Cement and concrete research*, Vol.26, No. 1, pp.93-100 (1996).
 29. Adeline, R., Lachemi, M. and Blais P., “Design and Behavior of the sherbrooke footbridge,” International Symposium on high-performance and reactive powder concretes, Sherbrooke, Canada, pp. 89-97 (1998).
 30. Papadakis V. G., “Effect of supplementary cementing materials on

- concrete resistance against carbonation and chloride ingress,” *Cement and concrete research*, Vol. 30, No. 2, pp.291-299 (2000).
31. Rao G. A., “Investigations on the performance of silica fume-incorporated cement pastes and mortars,” *Cement and concrete research*, Vol. 33, pp. 1765-1770(2003).
 32. Nokken, Michelle, Boddy, Andrea, Hooton, R. D., and Thomas, M. D. A., Time dependent diffusion in concrete – three laboratory studies, *Cement and concrete research*, 36, p. 200-207(2006).
 33. Stanish, Kyle, and Thomas, Michael, The use of bulk diffusion tests to establish time-dependent concrete chloride diffusion coefficients, *Cement and concrete research*, 33, p. 55-62(2003).
 34. Mehta, P. K., Concrete Structure Properties and Materials., Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, U.S.A. (1986)
 35. Papadakis V. G., “Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress,” *Cement and concrete research*, Vol. 30, No. 2, pp.291-299(2000).
 36. Gleize, P.J.P., “ Microstructural investigation of a silica fume–cement–lime mortar,” *Cement and concrete composites*, Vol. 25, No. 2, pp.171-175(2003)
 37. Lee, N. P. and Chisholm D. H., Reactive Powder Concrete., Building Research Levy., Australia(2005).
 38. Sellevold E.J. “Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress, ”*Cement and Concrete Research*, Vol. 3, pp.723-728(1973).
 39. J. Hanson, Optimum steam curing procedure in precasting plants, *ACI J Proc*(1963).
 40. Klieger, Paul,Effect of Mixing and Curing Temperature on Concrete Strength,*ACI Journal*, Proceedings Vol.54, No.12, pp. 1063-1081

(1958).

41. J. Shideler, W.H. Chamberlin, Early strength of concrete as affected by steam curing temperatures, ACI J Proc(1942).
42. Yang, C. C., Cho, S. W., Chi, Jack M. and Huang R., “An electrochemical method for accelerated chloride migration test in cement-based materials,” Materials Chemistry and Physics, No. 77, pp.461-469(2002).