

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
Degradation rate of concrete barrier materials for
low-level radwaste disposal

計畫編號：992001INER015

受委託機關(構)：國立中央大學

計畫主持人：黃偉慶 博士

核研所聯絡人員：張清土、陳鈺沛

聯絡電話：(03)425-7062

E-mail address：t321655@ncu.edu.tw

報告日期：99 年 12 月 31 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	VI
英文摘要.....	VII
壹、計畫緣起與目的.....	1
貳、文獻回顧.....	6
一、硫酸鹽侵蝕.....	6
二、鹼質粒料反應.....	7
三、碳化作用.....	13
四、氯離子侵蝕.....	14
五、溶解與析晶.....	17
六、溶出失鈣效應.....	18
參、研究方法與過程.....	23
一、氯離子入侵試驗.....	25
二、硫酸鹽侵蝕試驗.....	27
三、碳化試驗.....	28
四、溶出失鈣試驗.....	29

五、滲透試驗	30
肆、主要發現與結論	33
一、氯離子入侵試驗	33
二、硫酸鹽侵蝕試驗	36
三、碳化試驗	39
四、溶出失鈣試驗	40
五、滲透試驗	43
六、混凝土劣化預估方法	44
七、研究初步結論	47
伍、參考文獻	48

圖 目 錄

圖 1.1 影響混凝土耐久性因素.....	5
圖 2.1 台灣地區之鹼質粒料反應概況.....	10
圖 2.2 Ca/Si 與劣化深度關係圖.....	19
圖 2.3 式(2.4)模型所建立各參數與失鈣劣化深度之關係圖.....	22
圖 3.1 研究流程圖.....	24
圖 3.2 HIC 混凝土試體浸泡前置圖.....	25
圖 3.3 HIC 混凝土試體浸泡圖.....	25
圖 3.4 粉末採樣研磨機.....	26
圖 3.5 Titrino 877 電子滴定儀.....	26
圖 3.6 碳化試驗機.....	29
圖 3.7 溶出失鈣浸泡圖.....	30
圖 3.8 滲透試驗裝置示意圖.....	32
圖 4.1 HIC 歷時 90 天氣離子濃度剖面.....	34
圖 4.2 HIC 歷時 180 天氣離子濃度剖面.....	34
圖 4.3 混凝土試體歷時 90 天氣離子濃度剖面.....	35
圖 4.4 HIC 歷時 90 天 SO_4 濃度剖面.....	37
圖 4.5 HIC 歷時 180 天 SO_4 濃度剖面.....	37
圖 4.6 混凝土試體歷時 90 天 SO_4 濃度剖面.....	38
圖 4.7 中性化深度量測.....	40
圖 4.8 HIC 混凝土試體不同深度鈣離子面掃描圖.....	42
圖 4.9 浸泡人工海水歷時 360 天鈣矽比.....	43
圖 4.10 浸泡硝酸銨溶液歷時 360 天鈣矽比.....	43
圖 4.11 滲透試驗圖.....	44

圖 4.12 氯離子濃度 1 ppm 劣化關係圖.....	45
圖 4.13 氯離子濃度 100 ppm 劣化關係圖	45
圖 4.14 硫酸鹽濃度 150 ppm 劣化關係圖	46
圖 4.15 硫酸鹽濃度 1500 ppm 劣化關係圖	47

表 目 錄

表 2.1 鹼質粒料反應檢驗法.....	12
表 2.2 鋼筋混凝土服役年限.....	17
表 3.1 HIC 混凝土配比.....	23
表 3.2 ACI 混凝土配比.....	24
表 3.3 人工海水成分.....	30
表 4.1 各混凝土配比不同歷時之氯離子表面濃度及擴散係數.....	36
表 4.2 各混凝土配比不同歷時之硫酸鹽表面濃度及擴散係數.....	39
表 4.3 混凝土配比.....	42

混凝土障壁材料品質劣化速率模式研究

Degradation rate of concrete barrier materials for low-level radwaste disposal

委託單位：行政院原子能委員會核能研究所

計畫主持人：黃偉慶 博士

國立中央大學土木工程學系

中文摘要

關鍵詞：高完整性保固桶、鋼纖維、混凝土障壁、劣化速率

本研究針對低放射性廢棄物最終處置高完整性保固桶(High Integrity Container, HIC)預定使用之鋼纖維混凝土配比進行長期耐久性試驗，掌握 HIC 於不同劣化環境侵襲下之劣化速率，以確保低放射性廢棄物最終處置作業的安全。模擬之環境侵襲作用包括氯離子入侵、硫酸鹽侵襲及混凝土碳化等。依目前已取得之氯離子入侵及硫酸鹽侵蝕濃度剖面與擴散係數等成果，顯示 HIC 鋼纖維混凝土抵抗環境離子入侵之能力遠較傳統混凝土為佳，具備工程障壁材料之預期功能。後續將待劣化試驗歷時延長，取得更多數據以便能掌握混凝土障壁材料品質劣化速率之主要影響因子，並更準確針對混凝土障壁材料品質之劣化速率進行推估。

ABSTRACT

Key words: High Integrity Container, steel fiber, concrete barrier, degradation rate

This study focused on the degradation mechanism of High Integrity Container (HIC) as an engineered barrier subjected to specific environmental and geochemical conditions at the low-level radioactive waste disposal site. Since the HIC is expected to be fabricated with steel fiber reinforced concrete, tests are conducted to investigate the effects of the sulfate attack, chloride ion ingress, carbonation, and leaching on the degradation rate of the long-term durability of the concrete barrier. In addition, analytical models will be developed to predict the degradation rate of HIC and concrete barrier for the final disposal of low-level radioactive wastes.

壹、計畫緣起與目的

低放射性廢棄物的最終處置通常採用多重障壁的概念，混凝土障壁及外包裝容器(高完整性保固桶，High Integrity Container, 簡稱 HIC)為處置設施中近場主要障壁元件，以給予適當的屏蔽防護及提供緩衝區，使其與人類生活環境長期或永久隔離。由於台灣地區多雨且四面臨海，於是離島、近海地區或地表下之坑道等，均有作為低放射性廢棄物處置場場址的可能。因此，不論是障壁本身或 HIC 皆易因海水或地下水的的作用而造成混凝土障壁或 HIC 遭受侵蝕劣化，可能遭遇狀況如受到氯離子、硫酸鹽類的侵蝕外，豐沛的雨量所夾帶的酸性物質，以及地下水活動或長期飽和等環境，都可能對混凝土障壁材料的耐久性與強度造成不利的影響，如圖 1.1 所示。

目前國內 HIC 預定採用混凝土材質，並添加鋼纖維(Steel fiber)，以避免國內鍍鋅保固桶易鏽蝕的缺點。本研究即針對 HIC 預定使用之鋼纖維混凝土配比進行長期耐久性試驗，以確保低放射性廢棄物最終處置作業的安全，取得 HIC 受不同劣化機制下之劣化情況，以建立 HIC 材料品質劣化速率分析模式，供未來使

用設計 HIC 之安全及長期功能評估之依據。

混凝土障壁材料會因為暴露環境之不同而造成混凝土障壁材料品質的降低，而主要造成混凝土障壁材料品質劣化的原因如下：

一、氯離子侵蝕或碳化 (carbonation) 引致鋼筋腐蝕。

氯離子侵蝕是由於混凝土材料本身或外界入侵的氯離子穿透過混凝土，並且透過擴散過程滲入鋼筋與混凝土的界面，而當氯離子與鈍態保護膜的氫氧根離子之比值 (Cl^- / OH^-)，達到一臨界值時將會造成鋼筋表面之鈍態保護膜分解，進而產生鋼筋腐蝕。氯離子在反應過程中被釋放，並與鐵產生反應使鐵不斷的釋出而形成鐵銹 ($Fe(OH)_3$)，整個反應過程中，氯離子行為如同催化劑在加速腐蝕，逐漸造成混凝土產生龜裂、剝落甚至結構物的損壞。而碳化作用主要因鋼筋在混凝土中受到保護，因為在混凝土內部中孔隙水溶液能維持一個高鹼度之環境 (pH 約 12~13)。而當二氧化碳 (CO_2) 經由混凝土孔隙進入混凝土內與水泥水化產物氫氧化鈣形成化學反應，生成碳酸鈣 ($CaCO_3$)，進而使混凝土內之孔隙水的 pH 值下降。此時，鋼筋表面之鈍態保護膜 (Fe_2O_3) 可能被破壞，使

鋼筋產生銹蝕及體積膨脹，導致混凝土產生裂縫，保護層剝落，將危害混凝土結構物安全性(Young, 2002; Mehta, 1986)，此乃碳化劣化作用之影響。

二、地下水中硫酸鹽類(sulphate)侵襲劣化。

在土壤與地下水中，尤其是黏土層和海水中均含有大量的硫酸鹽類（硫酸鎂、硫酸鈉等），一旦硫酸根離子滲入混凝土中，易與水泥漿體中的氫氧化鈣（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）反應結合成石膏鹽類（ $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ ），造成體積膨脹；石膏再與混凝土中的單硫型鋁酸鈣水化物（ $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{C}\bar{\text{S}}\cdot\text{H}_{12}$ ）透過水的媒介下，而形成鈣釩石（ $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{C}\bar{\text{S}}\cdot 32\text{H}$ ），產生體積二次膨脹，可能造成混凝土膨脹破裂或剝落。

三、組成元素溶出失鈣效應(leaching)。

混凝土長期受到地下水流動或地下水位影響時，混凝土材料中的鈣離子逐漸溶出，造成混凝土內部孔隙增加與強度降低，此種現象稱之為溶出失鈣(leaching)。失鈣現象產生後，因內部孔隙增加，將會使有害物質（如氯離子或酸性物質等）更容易侵入混凝土中，造成混凝土 pH 值降低，因而降低其服務年限。

四、鹼質-粒料反應(alkali-aggregate reaction)

混凝土結構物發生鹼質粒料反應，是由於粒料中含有酸性的矽酸鹽及鋁酸鹽，或鹼性的碳酸鈣碳酸鎂，在混凝土中被氫氧根離子分解後，再結合水泥或混凝土中的鹼金屬（鈉、鉀）形成鹼矽膠體，此反應產物吸水後會造成膨脹，使得混凝土表面產生地圖狀或平行主應力方向之裂縫。混凝土產生裂縫後，若有害物質侵入其內，很容易造成鋼筋腐蝕，使混凝土結構物強度降低和構件變形，嚴重時甚至會造成混凝土結構物崩毀。而就處置場混凝土障壁材料而言，混凝土如發生較大裂縫，將嚴重傷害其障壁功能，因此應嚴密防止鹼質粒料反應之發生。

由此可見，掌握影響混凝土材料品質之劣化機制及劣化速率為一重要的課題，若能確實瞭解劣化機制及劣化速率，藉以發展混凝土障壁材料品質劣化速率分析模式，以做為混凝土障壁材料安全及其長期功能評估之依據，提昇低放射性廢棄物盛裝容器(HIC)的安全性。

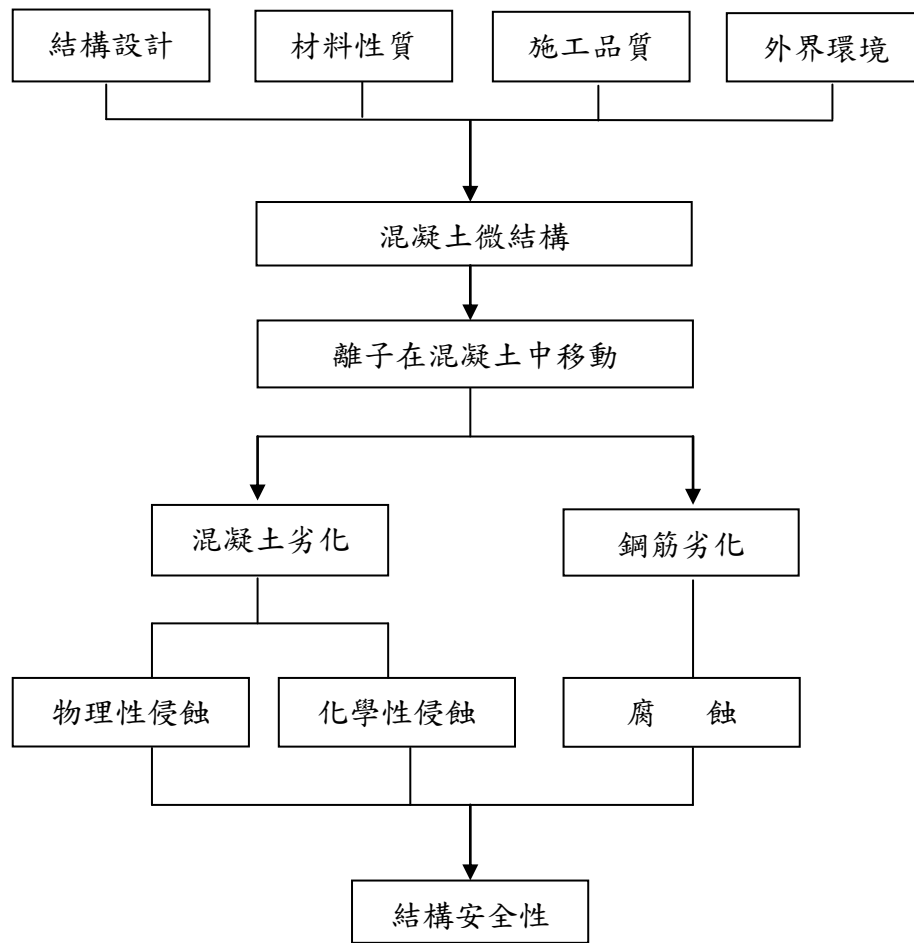


圖1.1 影響混凝土耐久性因素

貳、文獻回顧

混凝土耐久性根據 ACI 201 描述，波特蘭水泥混凝土耐久性定義為：「混凝土抵抗風化作用、化學侵蝕、磨損及其他劣化過程能力；換句話說，混凝土材料暴露在不同的環境下，仍保有原來的幾何形狀、外觀、品質與實用性」。

一般而言，混凝土結構物會因暴露環境的不同，而遭受各種物理性(如風化、磨損等)或化學性侵蝕(如硫酸鹽侵蝕、鹼質粒料反應、中性化、氯離子侵蝕等)使其結構物未達設計服務年限即產生損害或劣化現象。混凝土材料應用於低放射性廢棄物處置工程障壁時，由於要求的服務年限長達三百年以上，因此，混凝土工程障壁的耐久性更顯重要。

一、硫酸鹽侵蝕

在土壤與地下水中，尤其是黏土層和海水中均含有大量的硫酸鹽類(硫酸鎂、硫酸鈉等)，一旦硫酸根離子滲入混凝土中，易與水泥漿體中的氫氧化鈣(Ca(OH)_2)反應結合成石膏鹽類($\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$)，造成體積膨脹；石膏再與混凝土中的單硫型鋁酸鈣水化物($\text{C}_3\text{A}\cdot\text{C}\bar{\text{S}}\cdot\text{H}_{12}$)透過水的媒介下，而形成鈣鈎石($\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{C}\bar{\text{S}}\cdot 32\text{H}$)，產生體積二次膨脹，可能造成混凝土膨脹破

裂或剝落。硫酸鹽類中以硫酸鎂對混凝土的侵蝕最為嚴重，硫酸鎂除了會將單硫型鋁酸鈣水化物轉變為鈣釩石，造成混凝土體積膨脹破壞之外，鎂離子亦會以陽離子交換方式，將 C-S-H 膠體中的鈣離子由鎂離子取代，形成不具膠結性的 M-S-H，使混凝土強度及耐久性降低。

為了抵抗硫酸鹽侵蝕，一般採用較低水膠比與添加卜作嵐材料等方法。降低水膠比目的在減少硫酸根離子滲入混凝土中造成膨脹作用；添加卜作嵐材料則可產生卜作嵐反應，先行消耗氫氧化鈣，並產生孔隙細化的效果減少孔隙，此兩種方法均以降低混凝土滲透性的方式減少水的滲入，達成改善混凝土抵抗硫酸鹽侵蝕能力的效果(Young, 2002; Mehta, 1986)。

二、鹼質粒料反應

混凝土結構物發生鹼質粒料反應，是由於粒料中含有酸性的矽酸鹽及鋁酸鹽，或鹼性的碳酸鈣碳酸鎂，在混凝土中被氫氧根離子分解後，再結合水泥或混凝土中的鹼金屬（鈉、鉀）形成鹼矽膠體，此反應產物吸水後會造成膨脹，使得混凝土表面產生地圖狀或平行主應力方向之裂縫。混凝土產生裂縫後，若有害物質侵入其內，很容易造成鋼筋腐蝕，使混凝土結構物強度降低和構

件變形，嚴重時甚至會造成混凝土結構物崩毀。而就處置場工程障壁而言，混凝土如發生較大裂縫，將嚴重傷害其障壁功能，因此應嚴密防止鹼質粒料反應之發生。

為避免混凝土發生鹼質粒料反應，一般添加卜作嵐材料或減少拌合水量等方法。卜作嵐材料的反應是以其材料本身所含的氧化矽及氧化鋁與水泥水化生成之氫氧化鈣或鹼性物質產生水化反應。因此，添加卜作嵐材料可抑制並消耗鹼性物質，同時增加膠結反應，降低鹼質粒料反應發生的機會。由於溶解矽酸鹽的水最直接的就是來自拌合水，因此，減少拌合水量可抑制鹼質粒料反應，並使混凝土的滲透性降低、增加水密性，提高混凝土的緻密性(Young, 2002; Mehta, 1986)。

圖 2.1 為王櫻茂(2000)針對台灣地區取得之 123 件粒料樣本進行化學分析法 (ASTM C289) 檢驗，研究結果顯示台灣東部的砂石普遍較西部具有較高的鹼質粒料反應潛能，其中並發現取自台灣東部海岸之安山岩類粒料具有危害性 (王櫻茂，2000)。由於目前國內低放處置場潛在場址中有一個位在東部，應特別注意混凝土障壁所用原料應避免使用有害性粒料，且須建立活性粒料的檢驗與方法標準。試驗室中對活性粒料檢驗方法，包括下列

試驗項目：

(一)水泥與粒料之組合潛在鹼質反應性試驗法(水泥砂漿棒法)(ASTM C227 或 CNS13619)。

(二)粒料之潛在鹼質與二氧化矽反應性試驗法(化學法)(ASTM C289 或 CNS13618)。

(三)混凝土岩相分析指引(ASTM C295 或 CNS13617)。

(四)岩石圓柱試驗(ASTM C586 或 CNS13620)。

(五)ACR 混凝土角柱試驗(ASTM C1105)。

(六)加速水泥砂漿棒法(ASTM C1260)。

(七)混凝土角柱試驗(ASTM C1293)。

(八)X-Ray 繞射分析(XRD)。

(九)X-Ray 能量分散光譜儀分析(EDS)

(十)掃描式電子顯微鏡分析(SEM)。

上述檢驗項目中，(1)~(7)為鑑別粒料活性之方法，(8)~(10) X 光繞射試驗分析粒料石英的結晶度、及掃描式電子顯微鏡及能量分散 X 光等反應產物辨識法，作為輔助方法鑑別粒料活性。表 2.1 為鹼質粒料反應檢驗法，鑑別粒料是否為活性粒料，判別其為有害粒料、潛在有害粒料或無害粒料，皆需製作水泥砂漿試

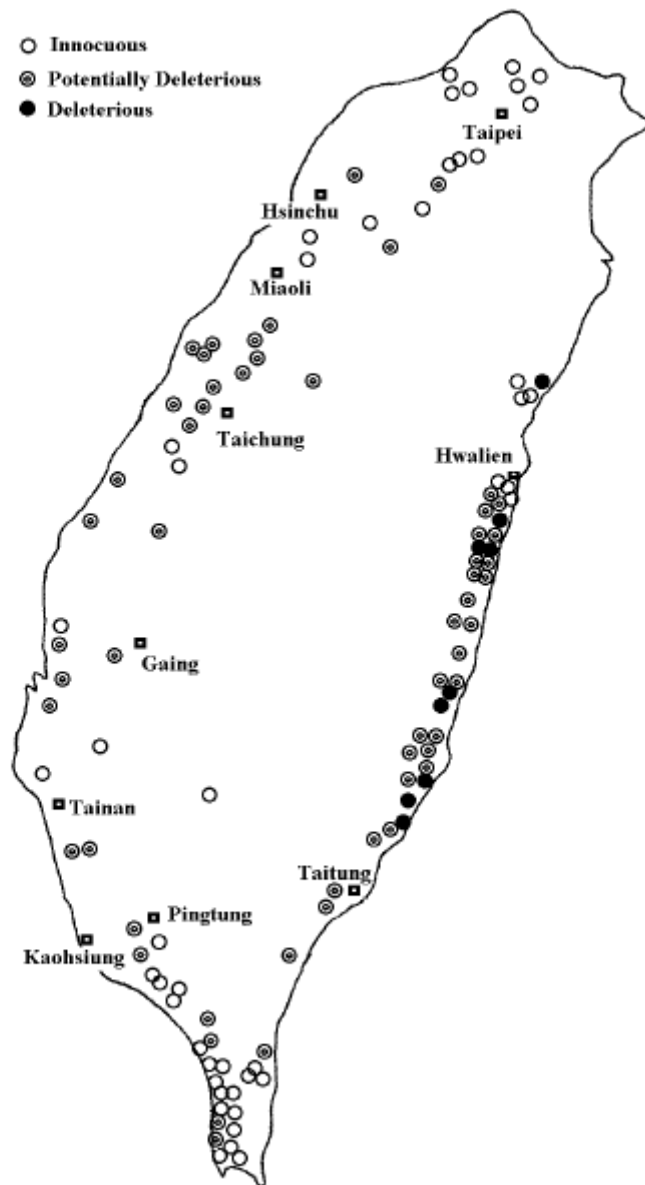


圖 2.1 台灣地區之鹼質粒料反應概況 (ASTM C289) (王櫻茂，2000)

體、圓柱試體或角柱試體，經過相當時間之檢驗判斷方可依規範規定判斷其粒料之性質，必要時須相互配合試驗法評估粒料之活性。而 ASTM C289 化學法，相較之下可較為快速的判別粒料是否為有害粒料、潛在有害粒料或無害粒料。ASTM C289 化學法

雖較快速，但此試驗法判定非活性粒料具有較高準確性，可作為快速判斷非活性粒料方法，但對潛在及活性粒料判別就較不準確。而運用於工程執行中較快速的檢驗法為 ASTM C 1260 加速水泥砂漿棒法，製作試體、拆模到活性判斷只需 16 天即可鑑定出粒料活性。

ASR 由 Stanton (1940) 發現於加州海岸，其內部含有玉髓的頁岩(shale)及燧石(chert)，在常溫下會與水泥中的氫氧化鹼(Na, K)發生反應，進而生成鹼矽膠體，膠體經吸水後產生膨脹，所產生的膨脹壓力一旦大於混凝土抗張強度，將使混凝土結構物發生龜裂，是迄今發現對工程損害最多、分佈最廣、研究最多的一種鹼質與粒料反應類型。

混凝土發生鹼質與粒料反應之三項基本條件為：(1) 孔隙溶液中有氫氧根離子與鹼金屬離子、(2) 粒料中含有活性矽的成分、(3) 混凝土含有足夠的水分。而防範鹼質與粒料反應發生的策略，在於掌握上述發生條件，若能控制其中任何一項不發生，則可降低產生鹼質與粒料反應的機會，因此，一般預防及維修策略概分下列方法：(1) 控制孔隙溶液中的 pH 值、(2) 控制鹼金屬的濃度，如使用低鹼水泥、(3) 控制活性矽的含量，避免使用

表 2.1 鹼質粒料反應檢驗法

檢、試驗方法		評估項目	適用性、限制
岩相法	CNS 13617 (ASTM C295) 混凝土岩相分析指引	ASR* ACR*	以礦物鑑定作為判斷依據，其結果對判斷粒料的種類及分析引起破壞的原因等有一定的功能，但不能定量評估活性程度。
化學法	CNS 13618 (ASTM C289) 粒料之潛在鹼質與二氧化矽反應性試驗法	ASR	以化學法測定粒料與鹼質的潛在反應性。粒料浸泡於 80℃ 1N NaOH 溶液中，經 24 小時後量測矽的溶出量與 OH ⁻ 的消耗量，以判斷粒料之活性程度。此試驗法判定非活性粒料具有較高準確性，可作為快速判斷非活性粒料之方法。
測長法	CNS 13620 (ASTM C586) 岩石圓柱試驗法	ACR	為快速篩檢粒料 ACR 活性的方法，鑽取岩石圓柱試體，於室溫下浸泡 1N NaOH 溶液中，若 28 天膨脹量 ≥ 0.1% 則判定粒料具有 ACR 的潛在活性，需再以 ASTM C1105 做最終檢測。
	CNS 13619 (ASTM C227) 水泥與粒料之組合潛在鹼質反應特性試驗法(水泥砂漿棒法)	ASR	3 個月膨脹量 > 0.05% 或 6 個月 > 0.1% 視為潛在有害； 3 個月膨脹量 > 0.05% 而 6 個月膨脹量 < 0.1% 則屬無害。 (若無 6 個月數據時，始得以 3 個月數據判定)
	ASTM C1293 混凝土角柱試驗	ASR	三個試體一年平均膨脹量 ≥ 0.04% 視為潛在有害。在缺少粒料現地實績資料情形下，多以此試驗結果作為粒料 ASR 活性的最終判定標準。
	ASTM C 1260 加速水泥砂漿棒法	ASR	為快速試驗檢測法，可運用於工程執行中初步品管檢測工具。16 天膨脹量 < 0.1% 在多數案例中無害、> 0.2% 視為潛在有害、介於 0.1-0.2% 間，則須視 28 天膨脹量並配合現地使用經驗綜合判斷。

*ASR: 鹼質與二氧化矽反應；ACR: 鹼質與碳酸鹽反應

活性粒料、(4) 控制混凝土含水量、(5) 改變鹼—矽膠體性質，如添加氫氧化鋰等鋰化合物、(6) 適當使用卜作嵐材料。

三、碳化作用

鋼筋在混凝土中受到保護，主要在於混凝土內部孔隙水溶液能維持一個高鹼度之環境($\text{pH}=12\sim13$)。然而，當二氧化碳(CO_2)經由混凝土孔隙進入混凝土內與水泥水化產物氫氧化鈣形成化學反應，生成碳酸鈣(CaCO_3)，進而使混凝土內之孔隙水的 pH 值下降。此時，鋼筋表面之鈍態保護膜(Fe_2O_3)可能被破壞，使鋼筋產生銹蝕及體積膨脹，導致混凝土產生裂縫，保護層剝落，將危害混凝土結構物安全性(Young, 2002; Mehta, 1986)。二氧化碳除存在空氣中外，亦會以二氧化碳酸氣或碳酸狀態而存在水中，所以混凝土若在水中，中性化也是會緩慢的進行。王櫻茂(2000)指出，碳酸鈣在十分濕潤狀態下， pH 值約為10，因此鋼筋腐蝕影響較不大，這也是一般混凝土不進行浸泡中性化試驗的原因之一。曾子彥(2003)試驗指出以氣體侵入的中性化深度最大，浸泡碳酸氫鈉次之，而浸泡二氧化碳水溶液的速度則非常緩慢。但於水中長時間使用之混凝土結構仍須考慮中性化的進行速度。混凝土中性化除了由碳酸反應所造成之外，仍會與各種酸反

應而產生劣化，除了化學藥品外還有天然的酸類，亞硫酸與硫酸等之氣體、溶液或鹽類進行反應劣化，但這些反應皆歸類於硫酸鹽侵蝕，不在中性化作用探討。

四、氯離子侵蝕

氯離子侵蝕是由於混凝土材料本身或外界入侵的氯離子穿透過混凝土，並且透過擴散過程滲入鋼筋與混凝土的交界面，而當氯離子與鈍態保護膜的氫氧根離子之比值 (Cl^- / OH^-)，達到一臨界值時將會造成鋼筋表面之鈍態保護膜分解，進而產生鋼筋腐蝕。氯離子在反應過程中被釋放，並與鐵產生反應使鐵不斷的釋出而形成鐵銹 ($Fe(OH)_3$)，整個反應過程中，氯離子行為如同催化劑在加速腐蝕，逐漸造成混凝土產生龜裂、剝落甚至結構物的損壞。

鋼筋混凝土結構物之使用壽命(亦即服務年限)通常包含三個階段：(a)潛伏期、(b)發展期、(c)加速期。

(a)潛伏期：當氯離子從混凝土表面擴散到鈍化膜表面時間。

(b)發展期：當鋼筋表面鈍化膜被破壞時間。

(c)加速期：當鋼筋逐漸腐蝕到影響鋼筋混凝土結構物設計安全時間。

而利用 Fick's 第二定律所發展的模式只能描述潛伏期時間，且因發展期及加速期的時間模式更為複雜不易掌握，故針對氯離子入侵混凝土結構物的預測模式通常僅針對氯離子從混凝土表面擴散到鈍化膜表面時間來描述鋼筋混凝土結構物服務年限。

鋼筋混凝土結構開始腐蝕時間，Walton et al. (1990)預測氯離子入侵造成鋼筋腐蝕之經驗公式：

$$t_c = \frac{129x_c^{1.22}}{(WCR)[Cl^-]^{0.42}} \quad (2.1)$$

t_c ：開始腐蝕時間(年)

x_c ：保護層厚度(英吋)

WCR：水灰比

Cl⁻：地下水中氯離子濃度(ppm)

假設保護層厚度為 10 英吋，水灰比 0.5，地下水中氯離子濃度 100 ppm，經由該經驗公式(2.1)計算，則開始腐蝕時間為 618.9 年。

當混凝土處於腐蝕的環境下，外界的有害因子經由混凝土內部之連通孔隙，藉由擴散的方式，逐漸到達鋼筋表面，當氯離子滲透進入混凝土內部孔隙，其所累積的氯離子濃度與時間之關

係，可以從 Fick's 第二定律為基礎，來推估氯離子從混凝土表面擴散至鈍化膜間的時間 t 。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (2.2)$$

$$\text{For } t = 0: \quad C = 0 \quad \text{at } x > 0$$

$$\text{For } t \geq 0: \quad C = C_0 \quad \text{at } x = 0$$

$$C = 0 \quad \text{at } x = L$$

$$C = C_0 \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (2.3)$$

C : 時間 t 距離 x 之氯離子濃度

C_0 : 混凝土外在氯離子濃度

x : 擴散距離

D : 氯離子擴散係數

t : 擴散時間

若已知混凝土外在受氯離子入侵的濃度、氯離子擴散係數及保護層厚度(即擴散距離)，即可代入(2.3)式推估出氯離子從混凝土表面傳輸滲透到鈍化膜之擴散時間。假設氯離子門檻值濃度為 0.4%，混凝土外在氯離子濃度為 0.7%，鋼筋混凝土服務年限即氯離子從混凝土表面擴散到鈍化膜表面時間如表 2.2 所示。不同氯離子擴散係數及保護層之厚度，乃是影響氯離子入侵的重要因

素。而氯離子擴散係數主要因為混凝土添加卜作嵐材料讓混凝土較緻密，使氯離子擴散係數降低，延緩氯離子入侵時間，增加鋼筋混凝土的服務年限。

表 2.2 鋼筋混凝土服務年限 單位：年

保護層厚度 (mm)	氯離子擴散係數 m^2/s		
	5×10^{-11}	5×10^{-12}	5×10^{-13}
25	2.3	23	230
50	5	50	500
75	9	90	900

五、溶解和析晶

波特蘭水泥水化產物中之氫氧化鈣甚易溶解於水中，若經水份滲透或乾濕循環作用下，常因毛細管作用將溶解物析出於混凝土表面，堆積形成白色之鹽類（含碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鈣等）此種析晶現象堆積物，俗稱「白華」，因會使混凝土孔隙率增加，而間接有害混凝土耐久性（黃兆龍，2003）。

為避免混凝土發生溶解與析晶現象，一般可減少拌和水量、減少水泥量及添加卜作嵐材料，目的即在減少氫氧化鈣（CH），氫氧化鉀（KH）及氫氧化鈉（NH）之供應量，透過交換而消耗CH、KH及NH之策略（黃兆龍，2003）。

六、溶出失鈣效應 (Leaching)

由於低放射性廢棄物處置場的工程障壁主要為混凝土結構，長期處於接觸地下水的環境中，且其服務年限長達數百年，為了有效隔絕低放射性廢棄物，因此混凝土工程障壁的耐久性對處置場的安全格外重要。

當混凝土長期受到地下水流動或地下水位影響時，混凝土材料中的鈣離子逐漸溶出，造成混凝土內部孔隙增加與強度降低，此種現象稱之為溶出失鈣(leaching)。失鈣現象產生後，因內部孔隙增加，將會使有害物質（如氯離子或酸性物質等）更容易侵入混凝土中，造成混凝土 pH 值降低，因而降低其服務年限。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 C-S-H 膠體為兩大主要水化產物，由於 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 較易被溶出，因此長期處於失鈣狀態時，僅剩 C-S-H 膠體提供 Ca^{2+} 溶出。為了有效判定失鈣劣化的程度，Flatt et al.(2004)在距試體表面不同深度取樣，依成份定量分析求出距表面不同深度處之鈣矽比，如圖 2.2 所示，當 C-S-H 膠體中的鈣矽比 (Ca/Si) 大於 2 者，則判定該深度為未劣化區；若鈣矽比 (Ca/Si) 介於 1.2~2.0 者判定此深度為輕微劣化區，若鈣矽比 (Ca/Si) 小於 1.2 者則判定劣化為嚴重。

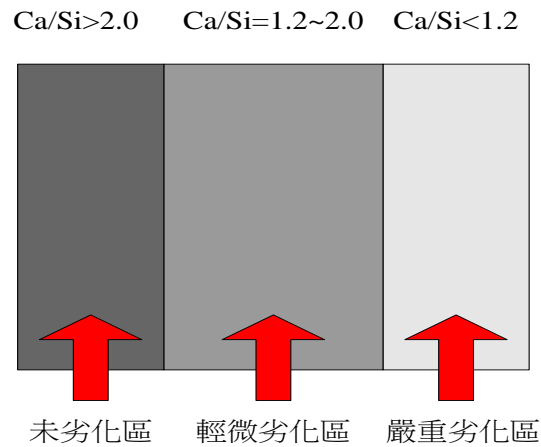


圖 2.2 Ca/Si 與劣化深度關係圖

溶出失鈣劣化深度預測模式，由於混凝土工程障壁服務年限，遠較一般混凝土結構物為長久，因此對於長期劣化的可能產生的負面效應必須格外加以重視。混凝土工程障壁多設置於淺層地表下，長期與水接觸，但由於水溶出的速率較為緩慢，因此許多學者多以加速試驗的方式來探討混凝土長期失鈣劣化行為。

Kamali et al.(2003)根據多篇文獻試驗結果，主要針對材料參數（水膠比及砂灰含量）及環境因素（pH 值、溫度及試驗方式）等影響因子，建立推估混凝土劣化深度與時間的關係式，如式(2.4)所示：

$$L_d = a \times t^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

其中 Ld ：劣化深度

a ：常數參數

t ：歷時的時間（天）

n ：當 $n=1$ 時，沒有利用電加速試驗

當 $n=2$ 時，利用電加速試驗

式(2.4)中的 a (常數參數(主要由以下幾個影響參數所建立其關係式如下：

$$a = e \times f(w/b) \times g(SF) \times h(pH) \times i(T) \times j(Prot) \quad (2.5)$$

(a) e ：常數參數為 0.147

(b) $f(w/b)$ ：水膠比函數參數

(c) $g(SF)$ ：矽灰的含量函數參數

(d) $h(pH)$ ：溶出媒介的 pH 值函數參數

(e) $i(T)$ ：溫度變化函數參數

(f) $j(Prot)$ ：試驗方式參數

(1) $Prot=1$ ：為自然環境下

(2) $Prot=2$ ：為浸泡硝酸銨加速試驗

(3) $Prot=3$ ：為電加速試驗

Kamali et al. (2003)利用上述所建立之模式，探討各參數對於

劣化程度之影響程度，其模擬結果如圖 2.3 所示。由圖 2.3 (a)可發現，除了水膠比與劣化深度成線性關係外，另外隨著歷時時間的增加，其劣化深度也隨之增加。至於添加矽灰方面，由圖 2.3(b)可發現，由於添加卜作嵐摻料，將使得結構較為緻密，因此對於抵抗失鈣有較好之成效。另外以添加量的角度可發現，添加 10% 矽灰之試體，其對於抑制失鈣劣化較 6% 有較好之成效，且隨著歷時時間之增加，劣化深度趨於平緩狀態，因此由此可得知最佳矽灰添加量 10%，將有助於長時間抵抗失鈣現象。從圖 2.3(c) pH 值變化可發現，隨著 pH 值越小，將助長失鈣劣化之產生，但其影響程度卻遠不及溫度變化，因為溫度變化對於失鈣現象是非常敏感的，由圖 2.3 (d)可看出，當長時間處於高溫時，將增加離子間的擴散速率，也間接加速其溶出的速率。至於試驗方式，由圖 2.3(e)可得知，Prot 2（浸泡硝酸銨溶液試驗）及 Prot 3（電加速試驗）均屬於加速試驗方式，因此其劣化程度均較 Prot1（自然環境下）劣化較為劇烈。

由此推估模式可發現，水膠比、溫度變化、添加矽灰及試驗的方式對於失鈣劣化影響程度較為明顯，而 pH 值對於劣化影響程度較低。

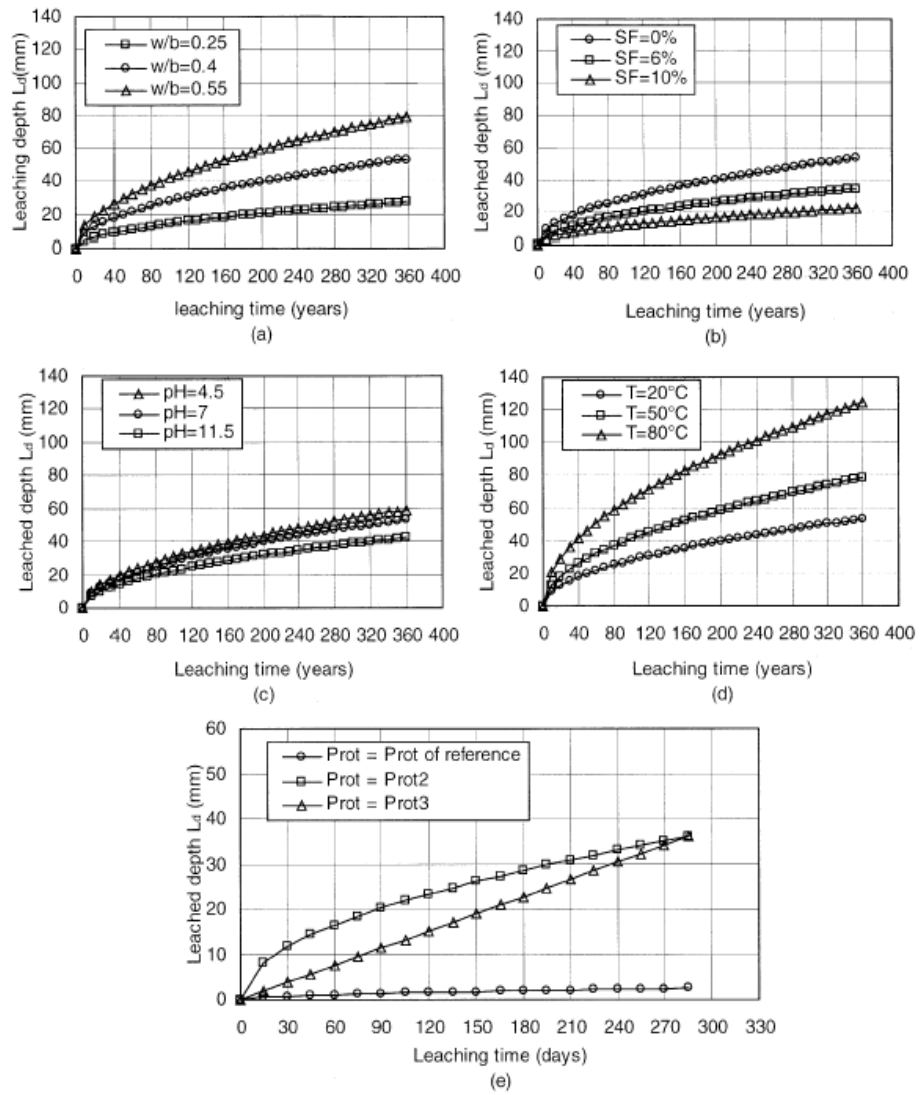


圖 2.3 式(2.4)模型所建立各參數與失鈣劣化深度之關係圖

參、研究方法與過程

本研究主要乃是針對 HIC 預定使用之鋼纖維混凝土配比進行長期耐久性試驗，以確保低放射性廢棄物最終處置作業的安全，取得 HIC 混凝土材質受不同劣化機制下之劣化情況。HIC 混凝土試體配比如表 3.1 所示，此配比係由核能研究所提供，為添加鋼纖維所製作之 $\phi 10 \times 20$ 公分圓柱試體。表 3.2 為傳統混凝土依照 ACI 規範設計之配比，做為對照組，以與 HIC 混凝土試驗結果加以比較。待混凝土圓柱試體養護完成後，利用切割機將其切割成 $\phi 10 \times 5$ 公分圓柱試體，以利進行耐久性試驗及分析，取得不同劣化機制作用下不同歷時所產生的濃度剖面，進而掌握 HIC 於不同劣化環境侵襲下之劣化速率。本年度所進行之試驗項目如下：

- 一、 氯離子入侵試驗
- 二、 硫酸鹽侵蝕試驗
- 三、 碳化試驗
- 四、 溶出失鈣試驗
- 五、 滲透試驗

完成上述試驗項目後，對於 HIC 混凝土試體受不同劣化機制作用下之影響因素有所瞭解，以便進行取得更長久歷時之不同劣化機作用之劣化速率。研究流程圖如圖 3.1 所示。

表 3.1 HIC 混凝土配比(kg/m³)

水泥	爐石	飛灰	矽灰	細粒料	粗粒料	鋼纖維	水(含藥劑)
341	114	130	25	901	719	117	159

表 3.2 ACI 混凝土配比(kg/m³)

	F20	S40	SF20	SF20C5
水泥	350	263	263	243
爐石	-	175	88	88
飛灰	88	-	88	88
矽灰	-	-	-	28
粗粒料	1003	1003	1003	1003
細粒料	675	686	667	658
水(含藥劑)	214.4	214.4	214.4	214.4

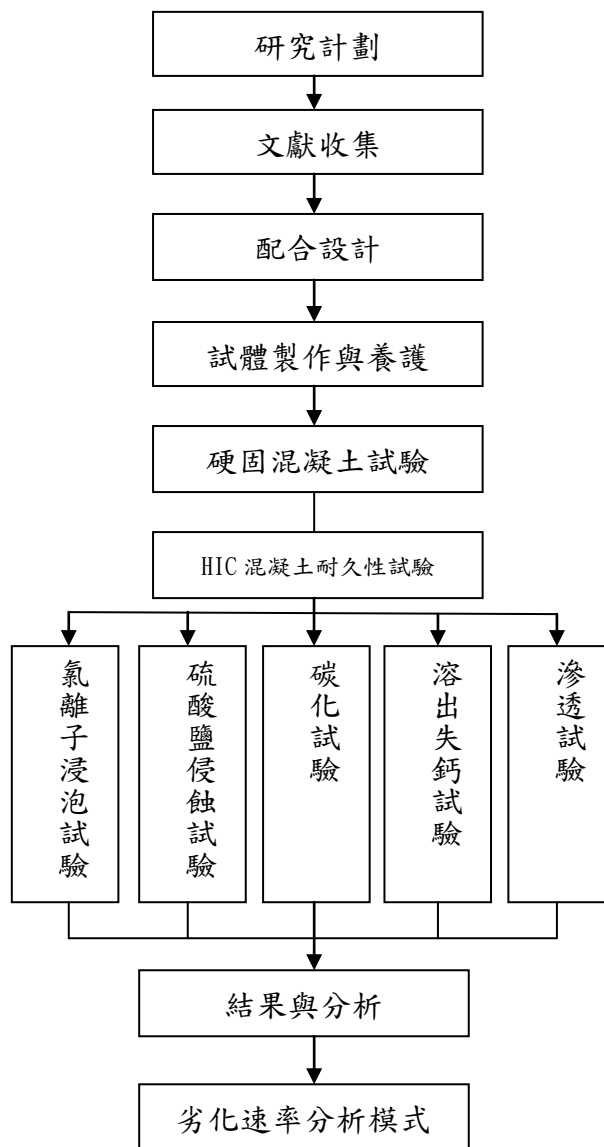


圖 3.1 研究流程圖

一、氯離子入侵試驗

氯離子入侵試驗採用 AASHTO T259-90 試驗改良之浸泡試驗，其試驗方法如下所述。

- (一)將 $\phi 10 \times 5$ 公分 HIC 混凝土與試體高約 8 公分之 PVC 水管，利用 epoxy 將 HIC 混凝土與 PVC 水管緊密結合如圖 3.2 所示。
- (二)待試體乾燥後，於其上倒入 3% NaCl 溶液 2 cm 刻劃高度時使用保鮮膜將其封住(如圖 3.3)，使溶液不易蒸發。



圖 3.2 HIC 混凝土試體浸泡前置圖



圖 3.3 HIC 混凝土試體浸泡裝置圖

(三)為使溶液保持一定濃度，每 2 至 3 星期將溶液採步驟(二)更換一次，等達到實驗天數後，將試體上的 PVC 環除去，並使用粉末採樣研磨機，如圖 3.4 所示。取得所需試體試驗深度之粉末。



圖 3.4 粉末採樣研磨機



圖 3.5 Titrino 877 電子滴定儀

- (四)參照 AASHTO T260 之酸洗法，先將待測深度試體之粉末 3g 試樣置於 250ml 燒杯內，加入 10ml 蒸餾水，攪拌分散之。
- (五)加入濃硝酸，再次輕微搖晃燒杯，直到物質完全分解。
- (六)再加入 40 ml 加溫蒸餾水，繼續搖晃燒杯，確保分解完全。
- (七)於試液中加入 4-5 滴甲基橙指示劑後，直至試液呈現粉紅-紅色不消失為止(表示試液充分酸化)。
- (八)接著將試液燒杯覆蓋鋁箔紙，置於加熱板上加熱，直至沸騰後靜置。
- (九)進行過濾程序，使用前需先將過濾紙(No.1)用蒸餾水濕潤，再放置於錐形瓶上之漏斗中，並以真空泵協助過濾。
- (十)取 60 ml 加溫蒸餾水逐步使用，直到試液之泥漿完全沖洗至

過濾紙上。

(十一) 將濾液倒回空燒杯中，再使用 40 ml 加溫蒸餾水洗滌錐形瓶，並倒入燒杯中收集完成。

(十二) 過濾完之最終濾液約為 150 ml，將分成三等分進行滴定。

(十三) 使用 0.01N AgNO_3 進行滴定，當電位變化差值最大時，表示已達滴定終點。

(十四) 氯離子在試樣中所佔的百分比，是由三杯 50 ml 濾液滴定結果之平均而得。利用下式(3.1)求取氯離子濃度：

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

其中 V ： AgNO_3 滴定溶液耗用量之體積

N ： AgNO_3 滴定溶液之當量濃度

二、硫酸鹽侵蝕試驗

本研究主要考量貯存環境長期受到外在環境中的硫酸鹽侵蝕可能受到的影響。在坑道式貯存環境中易受到地下水中所含硫酸鹽之影響，因此依據 ASTM C1012(CNS 14794) 規範所使用之濃度(352mol/m³ 硫酸鈉 Na_2SO_4)，並控制 pH 值介於 6~8 之間之硫酸鈉溶液單面浸泡試體，裝置與浸泡亦如圖 3.1 及圖 3.2。待達到預定實驗天數後，將試體上的 PVC 環除去，使用粉末採樣研磨機。取得所需試體試驗深度之粉末。

依據 ASTM C114 (CNS 1078) 規範進行試驗，將研磨取得之粉末取 1g 重，加入 25 mL 蒸餾水混和攪拌，加入 5 mL 之 HCl 混和後，在溶液稀釋至 50 mL，並在低於沸點溫度下浸置 15 分

鐘，用濾紙過濾並以熱水沖洗殘渣，再將溶液稀釋至 250 mL 並加熱至沸騰，將 10 mL 之 BaCl_2 (每 L 100g) 溶液逐滴加入溶液中，繼續煮沸至沈澱充分形成，再將此溶液置於低於沸點溫度下保持 12~24 小時，溶液體積需保持在 225~260 mL 之間，過濾並用熱水沖洗，將含沈澱之濾紙放置於已秤重的瓷坩鍋中加熱至 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 燒灼，冷卻後所秤之重量即為 BaSO_4 之重量，將此重量乘上 41.14% 即為 SO_4 之含量。利用不同試體深度之粉末重覆上述步驟以取得不同試體深度之硫酸鹽侵蝕剖面。

三、碳化試驗

台灣地區各月份的平均溫度約 23°C ，平均相對溼度約介於 70~90%，本研究相對溼度控制在 55%，二氧化碳濃度選擇 30、50、70%，進行混凝土加速碳化試驗，探討在二氧化碳濃度及相對溼度環境下，不同試驗歷時時間下，混凝土碳化之劣化程度，再經透過噴灑酚酞於混凝土藉以量測碳化深度。

碳化試驗主要乃是利用核研所所提供之碳化試驗機(如圖 3.6)，目前試驗設定為相對溼度控制在 55%，二氧化碳濃度選擇 50% 作用下，歷時 7、14 及 28 天之碳化試驗，再利用酚酞試液測定碳化深度。



圖 3.6 碳化試驗機

酚酞為 PH 指示劑的一種，噴灑於混凝土試體切割面，於 PH 值 8.2~10.0 之間由無色變成紫紅色，PH 值 9.0 以上顯現紅色，PH 值 8.2~9.0（中性）則為無色的特性，簡易的來量測中性化的深度。試驗時將試體利用手持試切割機切成二半，表面保持乾燥，並參照 JIS K8006 所建議之方法，將 1g 的酚倒入容量 90 cm³ 濃度 95% 的乙醇中，再加蒸餾水稀釋成 100 cm³，即為試劑，然後在割裂面噴上酚指示劑，靜置三天待其穩定，再量測試體表面至酚發色點的距離，即為預估的碳化深度，

四、溶出失鈣試驗

考慮未來處置場設置地點可能選擇臨海地區，利用人工海水浸泡試體模擬受溶出失鈣效應狀況，人工海水依據 ASTM D1141 調配(如表 3.3)，並以硝酸銨溶液進行加速失鈣劣化，探討人工海水與硝酸銨加速劣化之長期試驗觀察及其關連性，浸泡如圖 3.7。待浸泡達預定歷時時間後取出，利用切割機將試體切割成待測試樣厚度為 2mm，然後進行掃描式顯微鏡 SEM-EDS，分析試體溶出失鈣劣化情形。

表 3.3 人工海水成分 (ASTM-D1141)

組合化合物	濃度 (克/升)
氯化鈉	24.5
氯化鎂	11.10
硫酸鈉	4.10
氯化鈣	1.20
氯化鉀	0.70



圖 3.7 溶出失鈣浸泡圖

五、滲透試驗

本試驗係在判斷試體隨齡期增加滲透性之變化程度，以及單一或雙重劣化機制下混凝土滲透性受影響之程度。其試驗方法與設備配置如下所述：

- (一)待混凝土圓柱試體 $\phi 10 \times 5$ cm 達試驗齡期時加以清洗。
- (二)選取管徑約 15 cm(6 in)之 PVC 管，將其切割為 5.5 cm 高，作為滲透試體之外模。
- (三)製作滲透試體時，先以卡點西德紙將試片上下面及 PVC 模底封住，再利用調製完全均勻之環氧樹脂灌注於試片與 PVC

模間之空隙，以防止漏水。

- (四)灌注環氧樹脂時，須注意 PVC 底部之密封性，放置約 24 小時後，待環氧樹脂完全凝固，將滲透試體浸置水中，待其飽和狀態。
- (五)試驗安裝時，將滲透試體上部加上壓克力製成之止水環，此環之內徑略大於試片直徑(10cm)，在止水環與環氧樹脂中間需放置橡膠墊片，並在墊片上下兩面塗抹真空膠封口，防止滲水。
- (六)再將試體置於兩壓克力墊塊中間，並以 4 根螺絲柱鎖緊，然後加壓使水流通於整個滲透系統中(如圖 2.8 所示)，確定水經由加壓已滲透過試體(觀察試體底部壓克力塊之流出孔是否有水滲出)，期間亦須確定加壓水中不含氣泡以免微小氣泡堵塞試體孔隙影響滲透試驗結果。
- (七)滲透速率穩定後，加壓至 0.49 MPa(5 kg/cm²)，並定時記錄水頭差，以計算混凝土之滲透係數，則滲透係數(k)可由達西定律(Darcy's Law) 式(3.2) 求得(潘致遠，1999)。

$$k = \frac{\sigma h Q}{PA} \quad (3.2)$$

其中 k ：混凝土滲透係數(cm/sec)

σ ：流體密度(g/cm³)

h ：試片厚度(cm)

Q ：流出速率(cm³/sec)

P ：流體壓力(gf/cm²)

A ：混凝土試片斷面積(cm²)

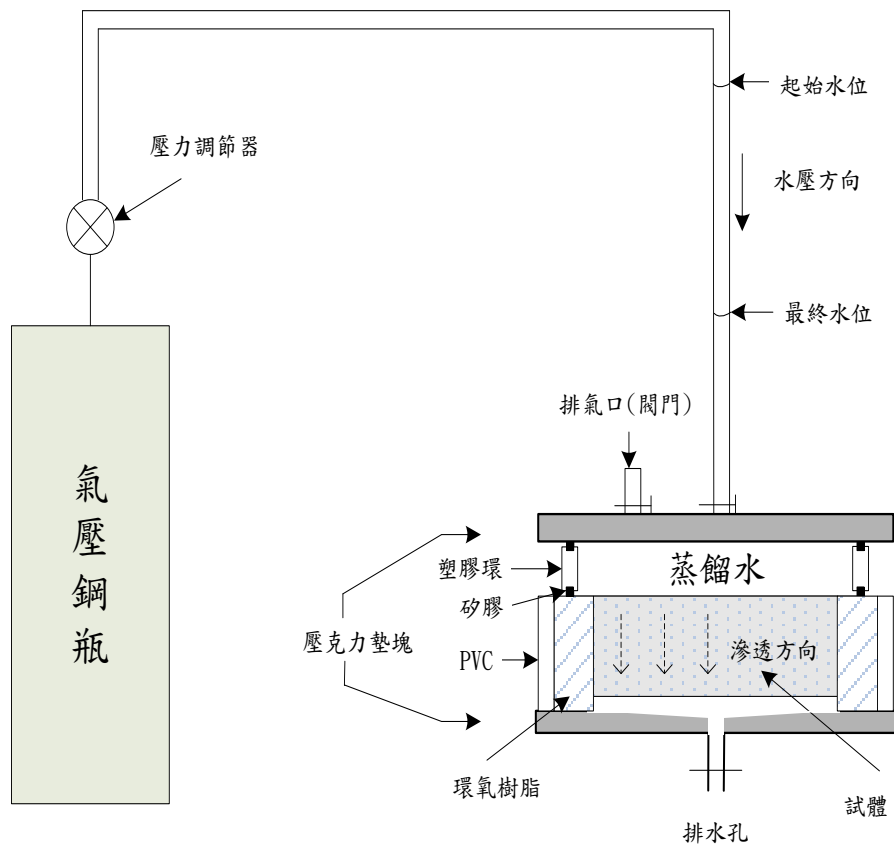


圖 3.8 滲透試驗裝置示意圖

肆、主要發現與結論

本研究計畫針對高完整性保固桶(High Integrity Container, HIC)將採用之鋼纖維混凝土規劃為期四年之耐久性試驗內容為期四年。根據核研所提供之 HIC 預定配比，製作試體以進行相關之耐久性試驗，規劃進行之實驗如下述，規劃期程為四年。將依據所規劃之劣化試驗取得材料品質劣化速率進而建立材料品質劣化分析模式。目前已試驗取得歷時達 90 及 180 天的各劣化環境侵襲作用下之試驗結果。

一、氯離子入侵試驗

本試驗以 HIC 混凝土試體為主要研究對象，另以波特蘭 II 型水泥與添加三種不同的卜作嵐礦物摻料(飛灰、爐石、矽灰)取代水泥製成四種不同配比之混凝土，進行氯離子浸泡試驗，試驗歷時齡期為 90 天與 180 天。圖 4.1~4.2 為 HIC 混凝土試體歷時 90 及 180 天氣離子入侵濃度剖面。

圖 4.1 及圖 4.3 為 90 天歷時齡期下，可看到所有配比其氯離子濃度均呈現隨著深度增加而遞減，這是典型氯離子入侵模式，假設完全未含氯離子之試體，於表層曝露於高濃度的氯離子溶液，氯離子在混凝土中因濃度梯度的效應而使氯離子由高濃度往低濃度方向移動，但在受到混凝土內部結構的影響下，其入侵路徑只能依混凝土內部孔隙結構而決定，因此越接近混凝土表層處會有較高的氯離子濃度，而氯離子濃度會隨著入侵深度的增加而遞減，直到趨近於零。亦可由圖 4.3 發現，HIC 混凝土試體抵抗氯離子入侵能力明顯優於其他傳統混凝土配比，而四種傳統

ACI 混凝土配比再歷時時間 90 天的抵抗氯離子入侵之能力差異並不明顯，以 SF20 及 SF20C5 較優，S40 相對較差。

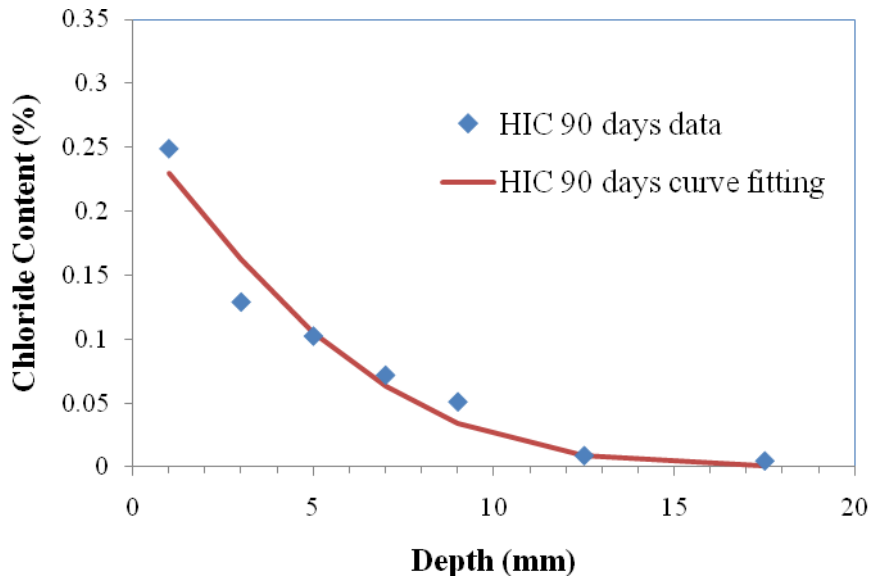


圖 4.1 HIC 歷時 90 天氣離子濃度剖面

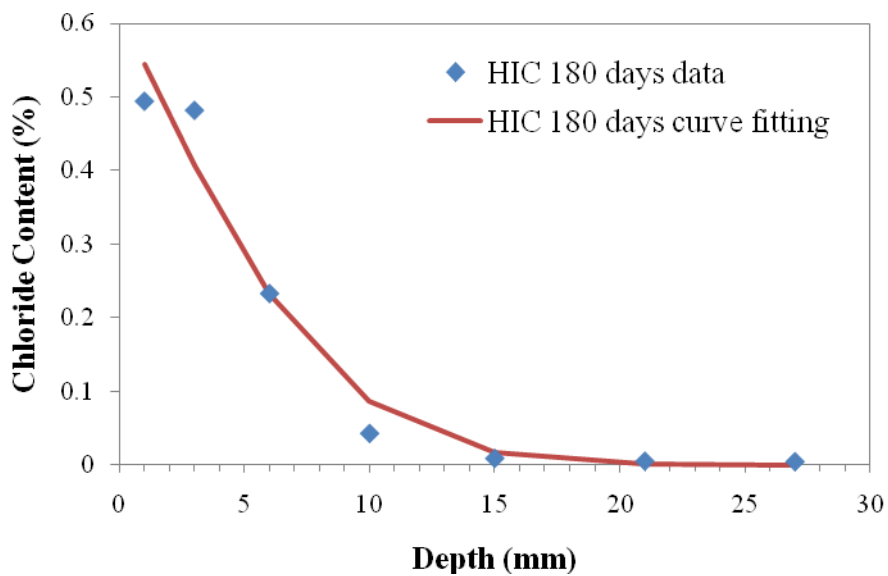


圖 4.2 HIC 歷時 180 天氣離子濃度剖面

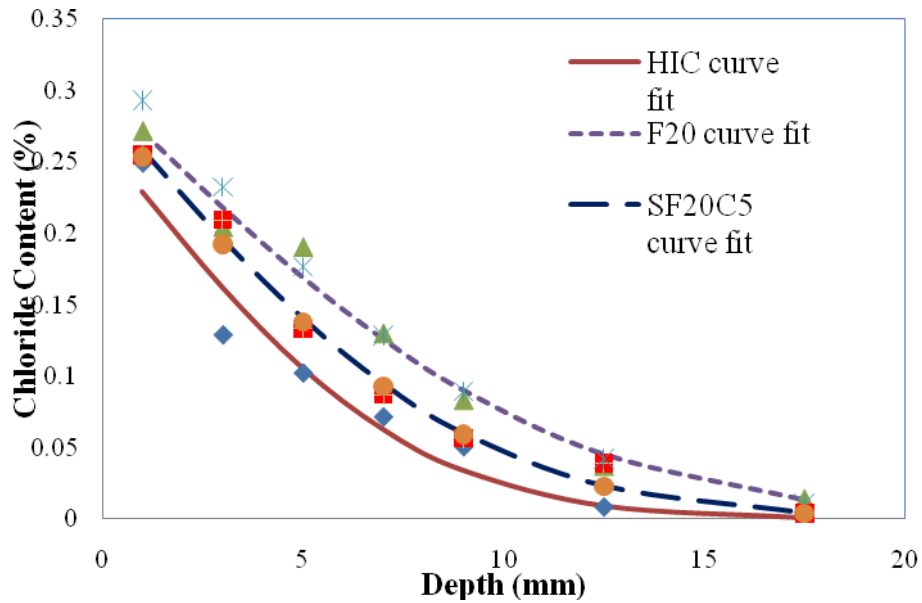


圖 4.3 混凝土試體歷時 90 天氣離子濃度剖面

表 4.1 列出各混凝土配比依其氯離子濃度剖面計算所得之表面濃度(C_s)及擴散係數(D)，由表中可見 HIC 混凝土試體之擴散係數隨時間遞減的趨勢。HIC 擴散係數比傳統 ACI 混凝土配比低，甚至只有 F20 及 S40 的一半。可見 HIC 混凝土有較佳的抵抗氯離子入侵之能力，比傳統 ACI 混凝土添加卜作嵐材料如飛灰、爐石及矽灰混凝土能更有效的抵抗氯離子入侵。雖 HIC 配比與 ACI 配比都有添加卜作嵐材料，但其造成混凝土抵抗氯離子入侵優劣主要差異點在內部緻密的程度及效果不一，才會在抵抗氯離子入侵上有明顯的差異。

待傳統 ACI 混凝土歷時 180 天，其四種配比之擴散係數結果，可以再探討歷時時間的增加，傳統 ACI 混凝土擴散係數與 HIC 混凝土試體擴散係數再作探討。因為氯離子乃是藉由擴散方式持續入侵至混凝土內部，而當傳統 ACI 混凝土中卜作嵐材料發揮成效讓混凝土內部結構較緻密時，是否將氯離子阻擋在較淺

之深度，使氯離子不易入侵至混凝土內部，能與 HIC 混凝土試體之擴散係數趨近，這是往後值得探討的部份。

表 4.1 各混凝土配比不同歷時之氯離子表面濃度及擴散係數

Properties	Exposure (days)	Concrete Mix				
		HIC	F20	S40	SF20	SF20C5
C_s (%wt. concrete)	90	0.265	0.299	0.324	0.285	0.291
	180	0.616				
D ($\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	90	2.26	4.89	4.37	3.28	3.26
	180	1.49				
R^2	90	0.956	0.985	0.981	0.973	0.989
	180	0.966				

二、硫酸鹽侵蝕試驗

本試驗以 HIC 混凝土試體為主要研究對象，另以波特蘭 II 型水泥與添加三種不同的卜作嵐礦物摻料(飛灰、爐石、矽灰)取代水泥製成四種不同配比之混凝土，進行硫酸鹽侵蝕試驗，試驗歷時齡期為 90 天與 180 天。圖 4.4~4.6 為 HIC 混凝土試體歷時 90 及 180 天硫酸鹽侵蝕濃度剖面。

圖 4.4 及圖 4.6 為 90 天歷時齡期下，所有配比其硫酸鹽濃度均如氯離子入侵般呈現隨著深度增加而遞減，而硫酸鹽濃度也隨著入侵深度的增加而遞減，直到趨近於零。也可由圖 4.6 發現，HIC 混凝土試體之抵抗硫酸鹽侵蝕能力明顯優於其他傳統混凝土配比，而四種傳統 ACI 混凝土配比再歷時時間 90 天的抵抗硫酸鹽侵蝕能力以 S40 表現較不理想。

HIC 混凝土試體隨著浸置的時間增加，可發現各種混凝土配

比在硫酸鹽濃度不變的條件下，其侵入之深度皆有些許的增加，而四種傳統 ACI 混凝土配比待歷時 180 天硫酸鹽濃度分析完成再進行比較。

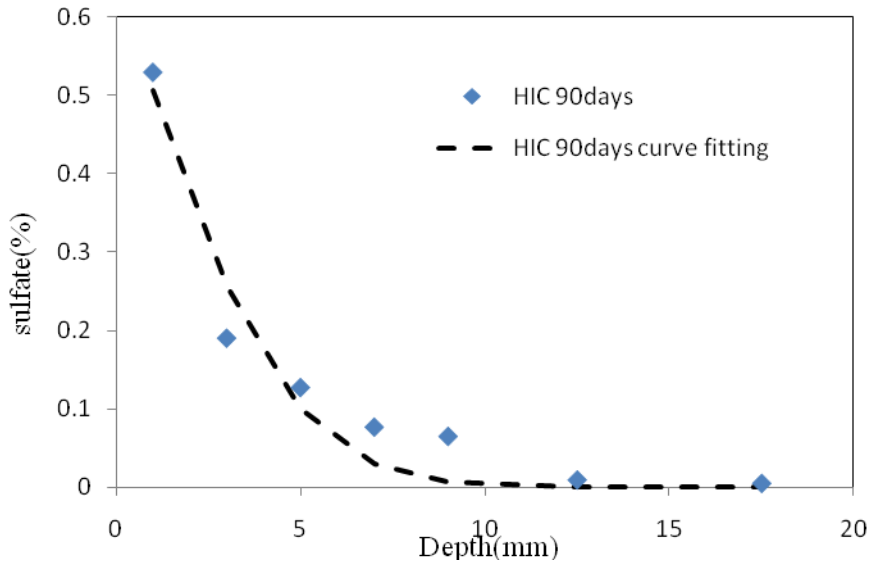


圖 4.4 HIC 歷時 90 天 SO_4 濃度剖面

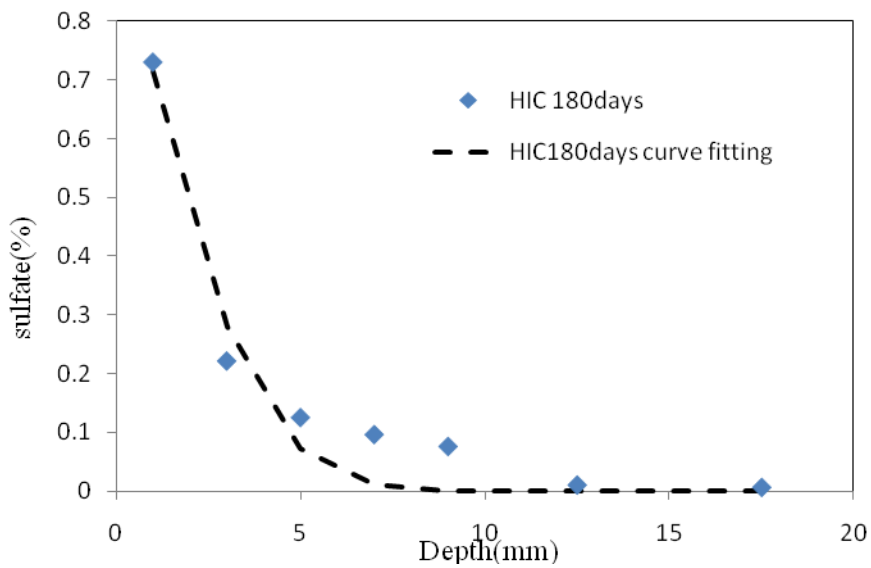


圖 4.5 HIC 歷時 180 天 SO_4 濃度剖面

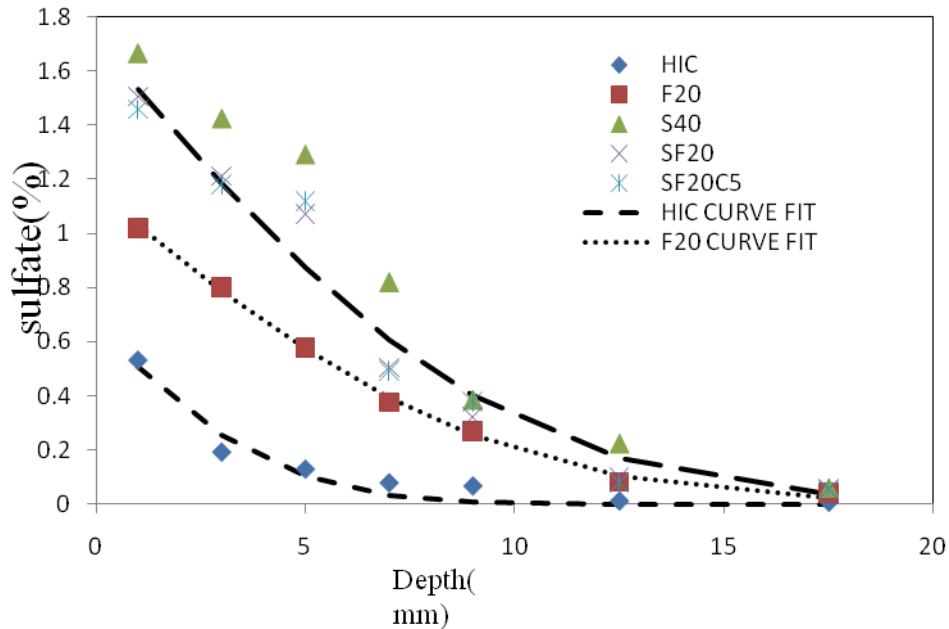


圖 4.6 混凝土試體歷時 90 天 SO_4 濃度剖面

表 4.2 為各混凝土配比依其硫酸鹽濃度剖面計算所得之表面濃度(C_s)及擴散係數(D)，可發現 HIC 混凝土試體之擴散係數隨時間有減小的趨勢。HIC 擴散係數比傳統 ACI 混凝土配比低。可知 HIC 混凝土抵抗硫酸鹽侵蝕之能力，比傳統 ACI 混凝土添加卜作嵐材料如飛灰、爐石及矽灰混凝土抵抗硫酸鹽侵蝕能力更有效。待傳統 ACI 混凝土歷時 180 天，其四種配比之擴散係數結果，可以再探討歷時時間的增加，傳統 ACI 混凝土擴散係數與 HIC 混凝土試體擴散係數再作探討。因為硫酸鹽亦如氯離子入侵般以擴散方式持續入侵至混凝土內部，而當傳統 ACI 混凝土中卜作嵐材料發揮成效讓混凝土內部結構較緻密時，能否與 HIC 混凝土試體之擴散係數趨近，這是往後值得探討的部份。

表 4.2 各混凝土配比不同歷時之硫酸鹽表面濃度及擴散係數

Properties	Exposure (days)	Concrete Mix				
		HIC	F20	S40	SF20	SF20C5
C_s (%wt. concrete)	90	0.652	1.153	1.990	1.823	1.714
	180	0.993				
D ($\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	90	0.79	3.47	3.78	3.51	3.68
	180	0.50				
R^2	90	0.943	0.997	0.957	0.948	0.940
	180	0.949				

三、碳化試驗

台灣地區各月份的平均溫度約 23°C，平均相對溼度約介於 70~90%，本研究相對溼度控制在 55%，二氧化碳濃度選擇 30、50、70%，進行混凝土加速碳化試驗，探討在二氧化碳濃度及相對溼度環境下，不同試驗歷時時間下，混凝土碳化之劣化程度，再經透過噴灑酚酞於混凝土藉以量測碳化深度。

碳化試驗主要乃是利用核研所所提供之碳化試驗機，試驗設定為相對溼度控制在 55%，二氧化碳濃度選擇 50% 作用下，歷時 7、14 及 28 天之碳化試驗，再利用酚酞試液測定碳化深度。由圖 4.7 可以看到經過碳化試驗 7、14 及 28 天 HIC 混凝土試體利用酚酞試液測定碳化深度均未呈現出受碳化作用之影響。碳化主要乃是二氧化碳經由碳化試驗使二氧化碳經由混凝土表面經由孔隙進入混凝土內與水泥之水化產物之氫氧化鈣產生化學反應生成碳酸鈣，使混凝土 pH 值降低，造成混凝土本身高鹼環境

產生變化。本次試驗所選定的相對溼度 55% 及二氧化碳濃度 50%，經過歷時時間皆未產生碳化，主要原因可能(1)歷時時間不夠久，(2)相對溼度及二氧化碳濃度的選定，(3)試驗在常壓下進行，是否可以加壓。這幾個原因都是往後碳化試驗需要改進討論的重點，在取得 HIC 混凝土試體之碳化劣化速率。



(a) 試體原樣



(b) 碳化 7 天



(c) 碳化 14 天



(d) 碳化 28 天

圖 4.7 中性化深度量測

四、溶出失鈣試驗

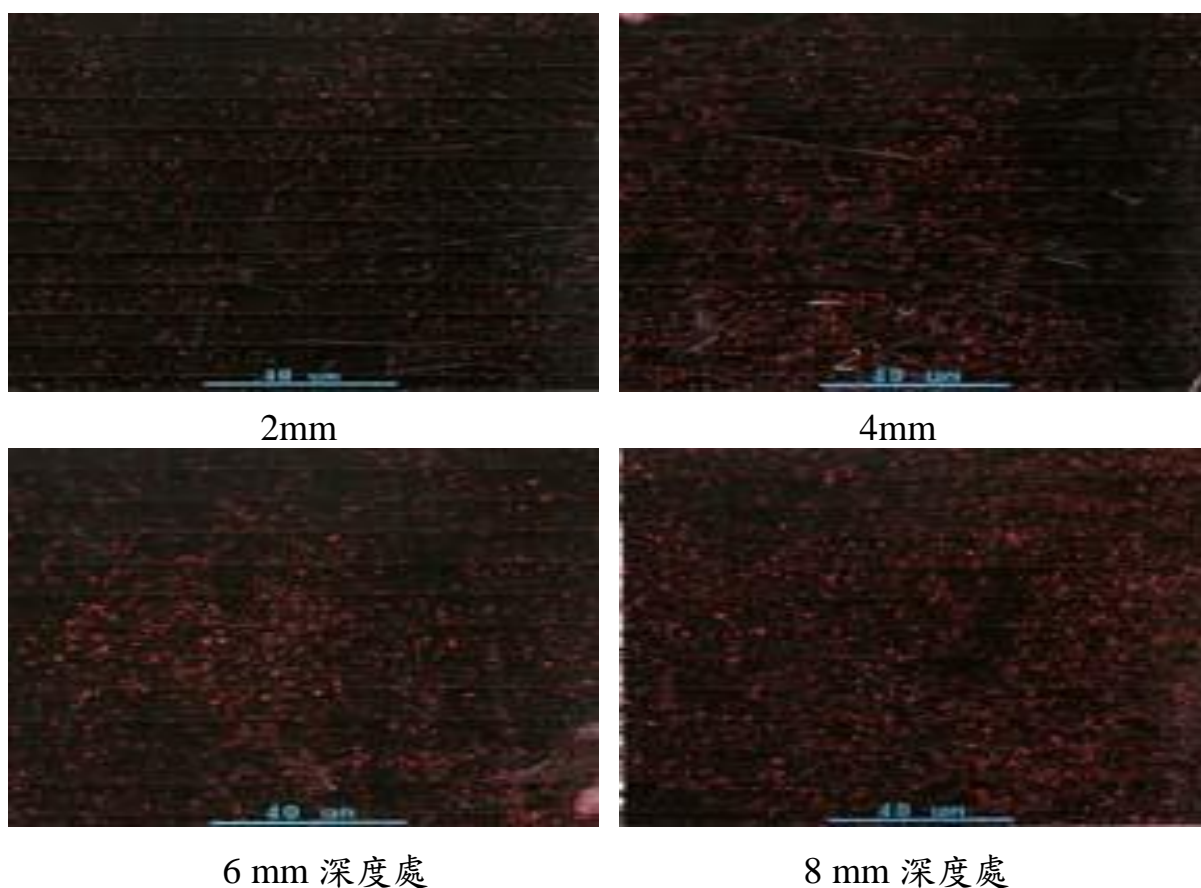
未來處置場設置地點可能選擇臨海地區，利用人工海水浸泡試體模擬受溶出失鈣效應狀況，並以硝酸銨溶液進行加速失鈣劣

化，探討人工海水與硝酸銨加速劣化之長期試驗觀察及其關連性。待浸泡達預定歷時時間後取出，利用切割機將試體切割成待測試樣厚度為 2 mm，然後進行掃描式顯微鏡 SEM-EDS，分析試體溶出失鈣劣化情形。

本研究利用 SEM-EDS 定量分析觀察試體在不同深度的鈣矽比值(Ca/Si)，根據 Saito et al. (1999)研究指出當鈣矽比值大於 2.0 時，則判定為未失鈣劣化；鈣矽比之值 1.2~2.0 則視為輕微劣化；當鈣矽比小於 1.2 時視為嚴重劣化。試體經 SEM-EDS 量測後若鈣矽比值小於 2.0 則視此深度為失鈣劣化之深度。

本研究利用 SEM-EDS 量測的深度以每 2mm 為一單位，0-2mm 的深度以平均值 1mm 表示之，2-4mm 的深度以平均值 3mm 表示之，以此類推。圖 4.8 為不同深度鈣離子面掃描之結果，由左至右為試體表面往試體內部深度 2mm 至 8mm。由圖中可觀察出鈣含量的變化，當離試體表面愈近時鈣離子溶出較多會使鈣離子的含量變的較低。

由於先前研究之經驗，混凝土試體浸泡人工海水歷時 150 天皆未產生溶出失鈣，所以浸泡人工海水溶出失鈣部份待歷時時間增加再進行溶出失鈣試驗。圖 4.9 及圖 4.10 為先前研究混凝土試體(配比如表 4.3)浸泡人工海水及硝酸銨溶液浸泡 360 天之溶出失鈣鈣矽比，由圖 4.9 及圖 4.10 可見，人工海水浸泡 360 天只有 4mm 達輕微劣化狀況，所以 HIC 混凝土試體待歷時時間較長始進行鈣矽比之測定，最後再取得浸泡人工海水與硝酸銨溶液溶出失鈣速率之關係。



2mm

4mm

6 mm 深度處

8 mm 深度處

圖 4.8 HIC 混凝土試體不同深度鈣離子面掃描圖

表 4.3 混凝土配比

編 號	膠結材(kg/m ³)		粒料(kg/m ³)		水 (kg/m ³)	減水劑 (kg/m ³)
	II 型水泥	飛灰	粗粒料	細粒料		
COPC	404	-	975	681	230	4
CF10	363	40	975	681	230	4
CF20	323	81	975	681	230	4
C5%	404	20	975	681	230	4
C10%	404	40	975	681	230	4

w/b : 0.57 , 卜作嵐材料取代水泥用量 : 飛灰(F)10%、20%

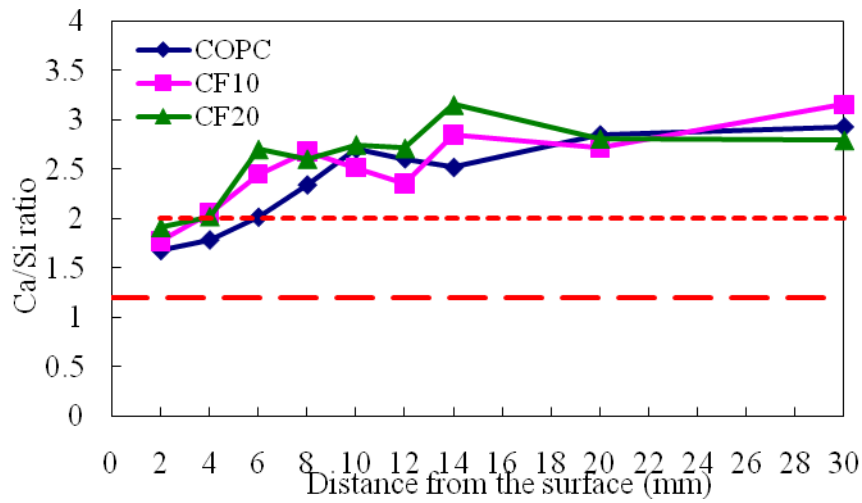


圖 4.9 浸泡人工海水歷時 360 天鈣矽比

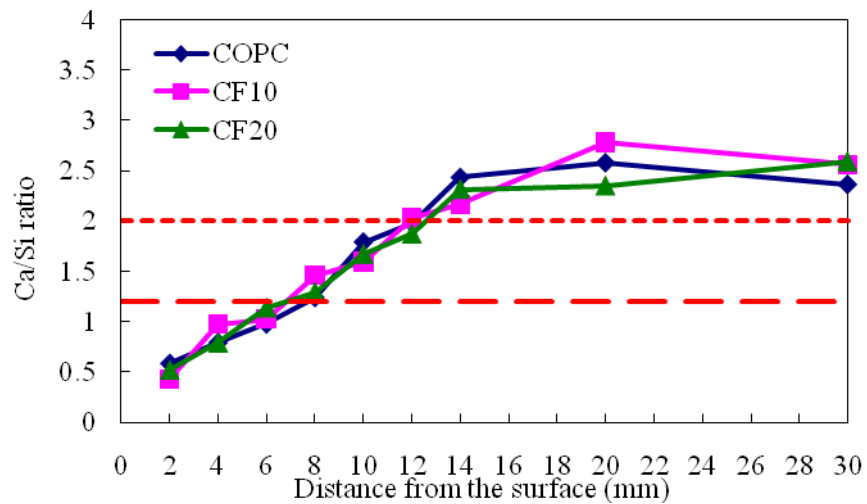


圖 4.10 浸泡硝酸銨溶液歷時 360 天鈣矽比

五、滲透試驗

本試驗係在判斷試體隨齡期增加滲透性之變化程度，以及單一或雙重劣化機制下混凝土滲透性受影響之程度，圖 4.11 為滲透試驗圖。滲透試驗之滲液尚未穿過試體取得數據，主要試體尚未劣化，滲透性極低，持續觀測長歷時之滲透係數。



圖 4.11 滲透試驗圖

六、混凝土劣化預估方法

混凝土劣化預估方法大致可以分五種：經驗法、服務成效推估法、加速試驗法、利用劣化物化理論建立數學模式及利用信賴度可能率法等五種。本研究為劣化速率研究之氯離子入侵及硫酸鹽侵蝕之經驗法加以瞭解。

(一) 氯離子入侵

Walton et al. (1990)提出預測氯離子入侵造成鋼筋腐蝕之經驗公式如式(2.1)所示。

$$t_c = \frac{129x_c^{1.22}}{(WCR)[Cl^-]^{0.42}} \quad (4.1)$$

t_c ：開始腐蝕時間(年)

x_c ：保護層厚度(英吋)

WCR ：水灰比

Cl^- ：地下水中氯離子濃度(ppm)

根據式(4.1)若掌握地下水中氯離子濃度(ppm)，即可瞭解不同氯離子濃度對混凝土障壁之劣化深度，圖 4.12 及 4.13 為利用 HIC 之配比與不同環境氯離子濃度之劣化狀況。

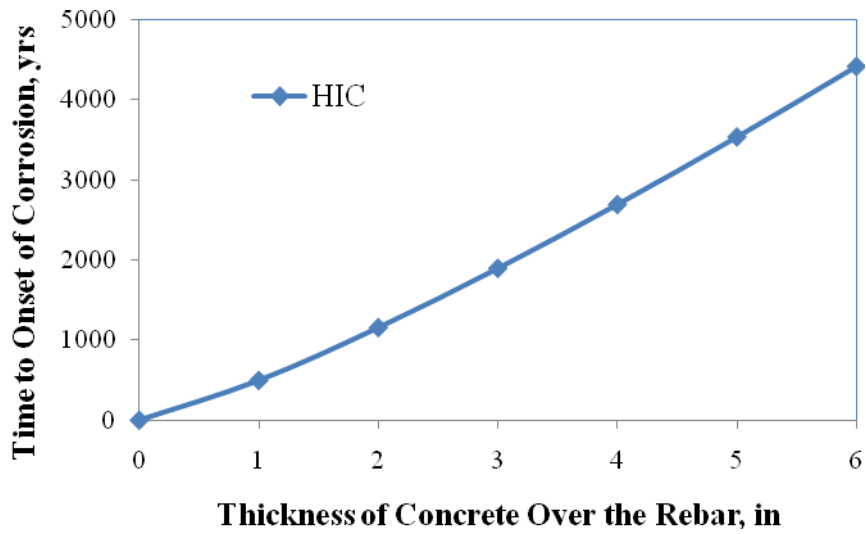


圖 4.12 氯離子濃度 1 ppm 劣化關係圖

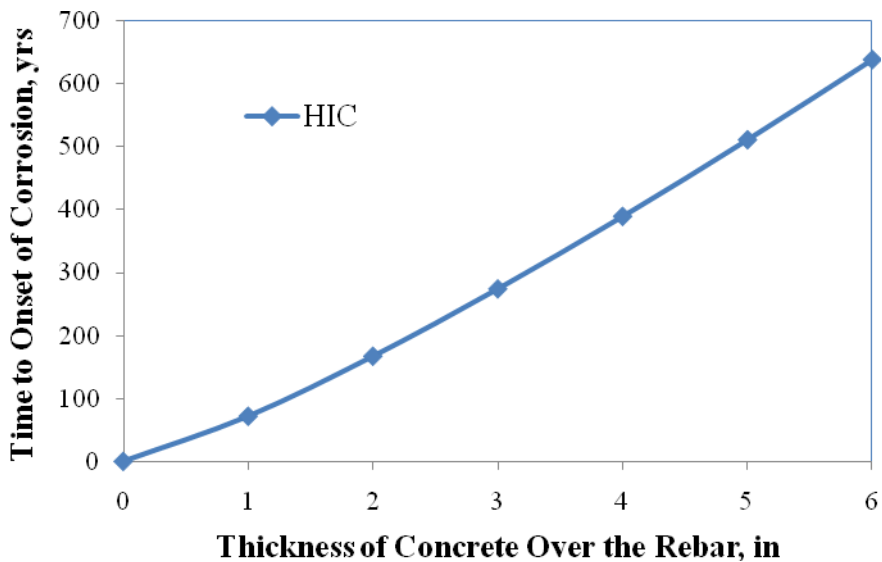


圖 4.13 氯離子濃度 100 ppm 劣化關係圖

(二) 硫酸鹽侵蝕

在 Walton et al. (1990) 提出硫酸鹽侵蝕造成劣化深度之經驗式如式(4.2)。

$$x = 1.86 \times 10^6 C_s (Mg^{2+} + SO_4^{2-}) D_t t \quad (4.2)$$

根據式(4.2)不同硫酸鹽濃度及其混凝土之擴散係數，即可利用式(4.2)推估硫酸鹽侵蝕對混凝土障壁之劣化深度造成之影響。圖 4.14 及 4.15 為利用 HIC 混凝土配比 90 天之擴散係數與不同硫酸鹽濃度之劣化狀況。

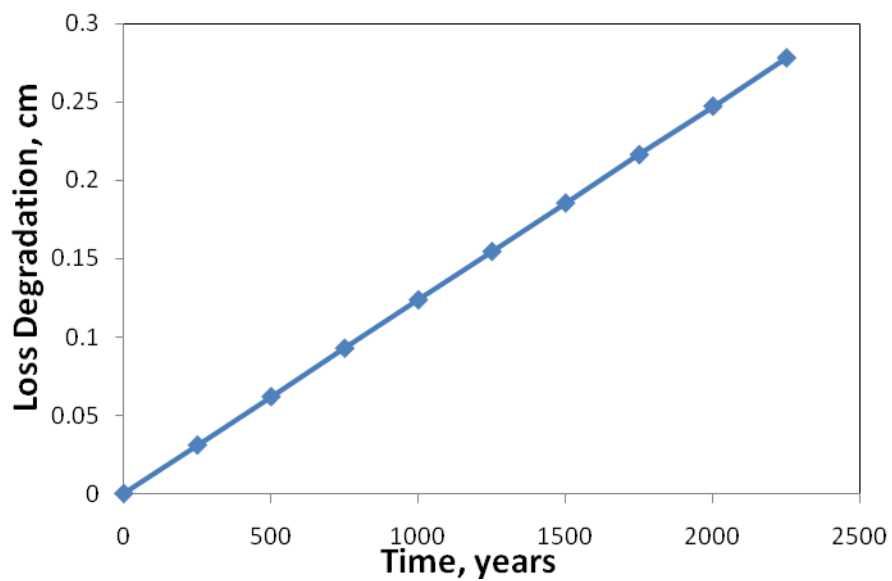


圖 4.14 硫酸鹽濃度 150 ppm 劣化關係圖

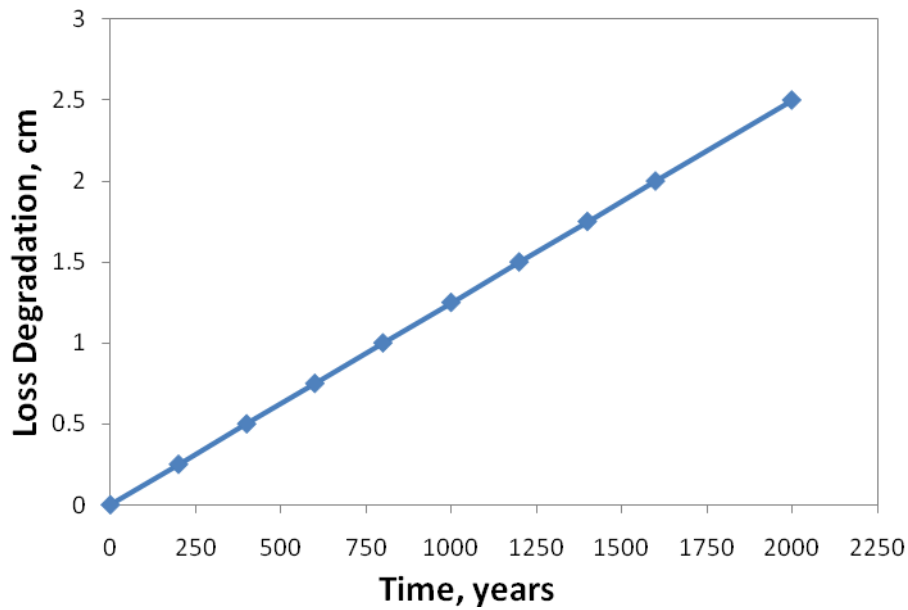


圖 4.15 硫酸鹽濃度 1500 ppm 劣化關係圖

七、研究初步結論

- (一)試驗結果至目前為止，HIC 混凝土配比不論在氯離子入侵試驗及硫酸鹽侵蝕試驗方面，都表現出比傳統 ACI 配比之混凝土更具有抵抗氯離子入侵及硫酸鹽侵蝕之能力，待試驗歷時時間增加，以取得更有利證明 HIC 混凝土抵抗氯離子入侵及硫酸鹽侵蝕之能力之數據。
- (二)目前試驗歷時時間尚短，待往後歷時時間增加，將進一步取得不同劣化機制之長期試驗成果。再依據往後取得之不同劣化機制作用下不同時間之 HIC 混凝土劣化濃度剖面及滲透係數等瞭解掌握在多種環境作用下之劣化速率，建立 HIC 混凝土之經驗方程式，發展劣化速率之分析模式，以做為混凝土障壁安全及其長期功能評估之依據。

伍、參考文獻

- 1.AASHTO T259-90 (1990), "Resistance of Concrete to Chloride Ion Penetration," *AASHTO Designation*.
- 2.AASHTO T260 (1997), "Sampling and Testing for Chloride Ion in Concrete and Concrete Raw materials," *AASHTO Designation*.
- 3.ACI Committee 201.2R (1992), "Guide to durable concrete," *ACI Manual of Concrete Practice*.
- 4.ACI Committee 349 (1997), "Code Requirements for Nuclear Safety Related Concrete Structures," *ACI Manual of Concrete Practice*.
- 5.Andrade, C., Martinez, I., Castellote, M. and Zuloaga, P. (2006), "Some principles of service life calculation of reinforcements and in situ corrosion monitoring by sensors in the radioactive waste containers of El Cabril disposal (Spain), " *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 358, pp. 82-95.
- 6.Alonso, C., Castellote, M., Llorente, I. and Andrade, C. (2006), "Ground water leaching resistance of high and ultra high performance concretes in relation to the testing convection regime, " *Cement and Concrete Research* , Vol. 36, pp. 1583-1594.
- 7.Bai, J., Wild, S. and Sabir, B.B. (2003), "Chloride ingress and strength loss in concrete with different PC-PFA-MK binder compositions exposed to synthetic seawater, " *Cement and Concrete Research* , Vol. 33, pp. 353-362.
- 8.Bentz, D.P. (2007), "A virtual rapid chloride permeability test, " *Cement and Concrete Composites*, Vol. 29, pp. 723-731.

9. Bentz, D.P., Garboczi, E.J. (1992), "Modelling the leaching of calcium hydroxide from cement paste: Effects on pore space percolation and diffusivity," *Materials and Structures*, Vol. 25, pp. 523-533.
10. Carde, C., Francois, R. and Torrenti, J.M. (1996), "Leaching of both calcium hydroxide and C-S-H from cement paste: Modeling the mechanical behavior," *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, pp. 1257-1268.
11. Carde, C. and Francois, R. (1997), "Effect of the Leaching of Calcium Hydroxide Cement Paste on Mechanical and Physical Properties," *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, No. 4, pp. 539-550.
12. Carde, C. and Francois, R. (1999), "Modelling the Loss Strength and Porosity Increase due to the Leaching of Cement Pastes," *Cement and Concrete Composites*, Vol. 21, pp. 181-188.
13. Flatt, R. J. (2004), "Dispersion force in cement suspension," *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, pp. 399-408.
14. Haga, K., Sutou, S., Hironaga, M., Tanaka, S. and Nagasaki, S. (2004), "Effect of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste," *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, pp. 1764-1775.
15. Heukamp, F.H., Ulm, F.J. and Germaine, J.T. (2001), "Mechanical properties of calcium-leached cement pastes Triaxial stress states and the influence of the pore pressures," *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, pp. 767-774.
16. Kamali, S., Gerard, B. and Moranville, M. (2003), "Modelling the

- leaching kinetics of cement-based materials— influence of materials and environment, ” *Cement and Concrete Composites*, Vol. 25, pp. 451-458.
- 17.Lagerblad, B. (2001), “Leaching performance of concrete base on studies of samples from old concrete constructions, ” *Swedish Cement and Concrete Research Institute*.
- 18.Marchand, J., Bentz, D.P., Samson, E. and Maltais, Y. (2001), “Influence of Calcium Hydroxide Dissolution on the Transport Properties of Hydrated Cement Systems, ” *Materials Science of Concrete*, 11. 113-129.
- 19.Mehta, P.K. (1986), *Concrete Structure Properties and Materials*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, U.S.A.
- 20.Saito, H. and Nakane, S. (1999), “Comparison between diffusion test and electrochemical acceleration test for leaching degradation of cement hydration products, ” *ACI Mater J* 96 (2) 208-211.
- 21.Saito, H. and Deguchi, A. (2000), “Leaching tests on different mortars using accelerated electrochemical method, ” *Cement and Concrete Research* , Vol. 30, pp. 1815-1825.
- 22.Snyder, K.A. (2001), “The relationship between the formation factor and the diffusion coefficient of porous materials saturated with concentrated electrolytes: theoretical and experimental considerations, ” *Concrete Science and Engineering*, Vol. 3, No. 12, pp. 216-224.
- 23.Snyder, K.A. (2001), “Validation and Modification of the 4SIGHT

- Computer Program, ” National Institute of Standards and Technology
Gaithersburg, MD 20899, NISTIR 6747
24. Tragardh, J. and Lagerblad, B. (1998), “Leaching of 90-year old
concrete mortar in contact with stagnant water, ” *Swedish Cement and
Concrete Research Institute*
25. Young, J. F., Mindess, S. and Daewin, D. (2002), *Concrete*,
Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, New Jersey, U.S.A.
26. 王櫻茂, 「混凝土結構物的耐久性系列-鹼骨材反應(I)中性化
(II)」, 國立成功大學土木工程材料試驗室, 台南(2000)。
27. 曾子彥, 「以浸泡方式加速混凝土中性化反應之研究」, 碩士論文,
國立成功大學土木工程研究所, 台南(2003)。
28. 核能研究所, 低放射性廢料高完整性盛裝容器(HIC)品質及檢驗
規範之研擬, 行政院原子能委員會委託研究計畫, (2000)。
29. 盧秉璋, 「混凝土工程障壁之氯離子及失鈣劣化行為」, 碩士論文,
國立中央大學土木工程研究所, 中壢 (2006)。
30. 吳清哲, 「低放射性廢棄物處置場障壁受硫酸鹽侵蝕之劣化模式評
估」, 碩士論文, 國立中央大學土木工程研究所, 中壢(2006)。
31. 潘奕銘, 「低放射性廢棄物處置場混凝土障壁材料溶出劣化效應評
估」, 碩士論文, 國立中央大學土木工程研究所, 中壢(2007)。
32. 邱怡瑄, 「低放處置場工程障壁之溶出失鈣及劣化敏感度分析」,

- 碩士論文，國立中央大學土木工程研究所，中壢(2009)。
- 33.劉志添，「低放射性廢棄物最終處置高完整性容器應用介紹」，台電工程月刊，(2004)。
- 34.黃兆龍，「高性能混凝土理論與實務」，詹氏書局 (2003)。
- 35.黃兆龍「高完整性承裝容器製程自動化研究」，行政院原子能委員會委託研究計畫，(2007)。
- 36.黃兆龍「放射性廢棄物設施混凝土結構物長期安全規範之研究」，行政院原子能委員會物管局委託研究計畫，(2008)。