

行政院原子能委員會
放射性物料管理局
委託計畫研究報告

低放處置場混凝土障壁溶出
失鈣效應與服務年限推估模式評估

計畫編號：97FCMA007

受委託機關：國立中央大學

計畫主持人：黃偉慶

中華民國九十七年十二月

目錄

目錄	I
圖目錄	III
表目錄	VI
壹、緣起與目的.....	1
貳、文獻回顧.....	3
2.1低放射性廢棄物	3
2.1.1低放射性廢棄物來源	3
2.1.2低放射性廢棄物處置	3
2.2混凝土耐久性	6
2.2.1混凝土耐久性之定義	6
2.2.2物理性侵蝕	6
2.2.3化學性侵蝕	7
2.3溶出失鈣劣化	17
2.3.1失鈣劣化之過程與機理	18
2.3.2失鈣劣化對內部結構的影響	19
2.3.3影響水泥漿體溶出劣化之因素	20
2.3.4失鈣劣化深度	21
2.3.5失鈣劣化對力學性質之影響	22
2.3.6劣化深度預測模式	24
2.4混凝土服務年限的預估方法	27
2.5 4SIGHT概述	29
參、試驗材料與方法.....	34
3.1試驗材料	34
3.2主要試驗設備	36
3.3試驗內容及方法	39
3.3.1試驗流程	39
3.3.2試驗變數	39
3.3.3試驗方法	44
肆、結果與分析.....	49

4.1掃描式顯微鏡SEM之能量分散光譜儀EDS分析	49
4.1.1各水泥基材在不同溶出環境中SEM-EDS分析	49
4.2容積比重	62
4.2.1各水泥基材在不同溶出環境中對容積比重之影響	62
伍、敏感度分析.....	68
5.1參數敏感度分析	68
5.2氯離子侵入剖面之參數分析	72
5.2.1混凝土性質參數	73
5.2.2水泥性質參數	79
5.2.3邊界條件參數	81
5.3溶出失鈣分析	88
5.4小結	90
第六章 結論與建議.....	92
6.1結論	92
6.2建議	93
參考文獻.....	95

圖目錄

圖 2.1 瑞典SFR海床下中低放射性廢棄物貯存場	5
圖 2.2 芬蘭Olkiluoto中低放射性廢棄物貯存場	5
圖 2.3 混凝土抵抗凍融所需總含氣量與粒料最大粒徑之關係	7
圖 2.4 台灣地區之鹼質粒料反應概況.....	9
圖 2.5 ASTM C289 法試驗及鑑定粒料活性流程圖	12
圖 2.6 ASTM C126 法試驗及鑑定粒料活性流程圖	13
圖 2.7 Ca/Si與劣化深度關係圖	22
圖 2.8 受失鈣劣化與未受失鈣劣化之應力-應變曲線	23
圖 2.9 失鈣劣化面積與強度損失比之關係圖	23
圖 2.10 式 (2.10) 模型所建立各參數與失鈣劣化深度之關係圖	26
圖 2.11 4SIGHT使用介面	30
圖 3.1 混凝土拌和機.....	37
圖 3.2 掃描式電子顯微鏡.....	37
圖 3.3 高速精密鑽石切割機.....	38
圖 3.4 鑽石切割刀.....	38
圖 3.5 電子天平及比重測試組.....	38
圖 3.6 試驗研究流程圖.....	40
圖 3.7 試體封蠟完成.....	45
圖 3.8 試片切割圖.....	46
圖 3.9 試片切割圖.....	46
圖 4.1 水泥漿試體浸泡於純水中歷時 30 天之鈣矽比	50
圖 4.2 水泥砂漿試體浸泡於純水中歷時 30 天之鈣矽比	51
圖 4.3 混凝土試體浸泡於純水中歷時 30 天之鈣矽比	51
圖 4.4 水泥漿試體浸泡於純水中歷時 60 天之鈣矽比	52
圖 4.5 水泥砂漿試體浸泡於純水中歷時 60 天之鈣矽比	52
圖 4.6 混凝土試體浸泡於純水中歷時 60 天之鈣矽比	53
圖 4.7 水泥漿試體浸泡於人工海水中歷時 30 天之鈣矽比	53
圖 4.8 水泥砂漿試體浸泡於人工海水中歷時 30 天之鈣矽比	54
圖 4.9 混凝土試體浸泡於人工海水中歷時 30 天之鈣矽比	54
圖 4.10 水泥漿試體浸泡於人工海水中歷時 60 天之鈣矽比	55
圖 4.11 水泥砂漿試體浸泡於人工海水中歷時 60 天之鈣矽比	55
圖 4.12 混凝土試體浸泡於人工海水中歷時 60 天之鈣矽比	56
圖 4.13 水泥漿試體浸泡於硝酸銨溶液中歷時 30 天之鈣矽比	57

圖 4.14	水泥砂漿試體浸泡於硝酸銨溶液中歷時 30 天之鈣矽比	57
圖 4.15	混凝土試體浸泡於硝酸銨溶液中歷時 30 天之鈣矽比	58
圖 4.16	水泥漿試體浸泡於硝酸銨溶液中歷時 60 天之鈣矽比	59
圖 4.17	水泥砂漿試體浸泡於硝酸銨溶液中歷時 60 天之鈣矽比	59
圖 4.18	混凝土試體浸泡於硝酸銨溶液中歷時 60 天之鈣矽比	60
圖 4.19	混凝土試體浸泡於硝酸銨溶液中歷時 30 天之面掃瞄圖	61
圖 4.20	水泥漿試體浸泡於純水水歷時 30 天之容積比重	62
圖 4.21	水泥砂漿試體浸泡於純水水歷時 30 天之容積比重	63
圖 4.22	混凝土試體浸泡於純水水歷時 30 天之容積比重	63
圖 4.23	水泥漿試體浸泡於人工海水歷時 30 天之容積比重	64
圖 4.24	水泥砂漿試體浸泡於人工海水歷時 30 天之容積比重	64
圖 4.25	混凝土試體浸泡於人工海水歷時 30 天之容積比重	65
圖 4.26	水泥漿試體浸泡於硝酸銨溶液歷時 30 天之容積比重	66
圖 4.27	水泥砂漿試體浸泡於硝酸銨溶液歷時 30 天之容積比重	66
圖 4.28	混凝土試體浸泡於硝酸銨溶液歷時 30 天之容積比重	67
圖 5.1	氯離子環境濃度 10 ppm 下之氯離子入侵剖面	74
圖 5.2	氯離子環境濃度 50 ppm 下之氯離子入侵剖面	74
圖 5.3	氯離子環境濃度 100 ppm 下之氯離子入侵剖面	75
圖 5.4	氯離子環境濃度 300 ppm 下之氯離子入侵剖面	75
圖 5.5	組成因子變化下歷時 1 年氯離子入侵剖面	78
圖 5.6	組成因子變化下歷時 10 年氯離子入侵剖面	78
圖 5.7	組成因子變化下歷時 100 年氯離子入侵剖面	79
圖 5.8	使用鹼當量 0.54 之水泥拌製混凝土之氯離子入侵剖面	80
圖 5.9	使用鹼當量 0.62 之水泥拌製混凝土之氯離子入侵剖面	80
圖 5.10	使用鹼當量 1.19 之水泥拌製混凝土之氯離子入侵剖面	81
圖 5.11	靜水壓力變化下歷時 1 年氯離子入侵剖面	82
圖 5.12	靜水壓力變化下歷時 10 年氯離子入侵剖面	82
圖 5.13	靜水壓力變化下歷時 50 年氯離子入侵剖面	83
圖 5.14	靜水壓力變化下歷時 100 年氯離子入侵剖面	83
圖 5.15	各環境氯離子濃度變化下 1 年氯離子入侵剖面	84
圖 5.16	各環境氯離子濃度變化下 10 年氯離子入侵剖面	85
圖 5.17	各環境氯離子濃度變化下 50 年氯離子入侵剖面	85
圖 5.18	各環境氯離子濃度變化下 100 年氯離子入侵剖面	86
圖 5.19	各環境硫酸根離子濃度變化下 1 年硫酸根離子入侵剖面	87
圖 5.20	各環境硫酸根離子濃度變化下 5 年硫酸根離子入侵剖面	87
圖 5.21	各環境硫酸根離子濃度變化下 10 年硫酸根離子入侵剖面	88
圖 5.22	4SIGHT與diffusion equation歷時 1 年比較圖	89
圖 5.23	4SIGHT與diffusion equation歷時 10 年比較圖	89

圖 5.24 4SIGHT與diffusion equation歷時 100 年比較圖 90

表目錄

表 2.1 鹼質粒料反應檢驗法	11
表 2.2 鋼筋混凝土服務年限	17
表 2.3 各國預測模式評估	29
表 3.1 試驗材料之化學成份	35
表 3.2 粗、細粒料物理性質	35
表 3.3 化學藥劑使用用途及來源	36
表 3.4 人工海水成分 (ASTM-D1141)	41
表 3.5 環境及歷時時間模擬	42
表 3.6 水泥漿配比	43
表 3.7 水泥砂漿配比	43
表 3.8 混凝土配比	44
表 4.1 不同配比浸泡硝酸不同歷時溶出失鈣深度	61
表 5.1 程式參數與參數值	69
表 5.2 分析範圍	71
表 5.3 分析範圍	72
表 5.4 由經驗公式計算所得之組成因子數值	73

壹、緣起與目的

台灣地區人口密集，良好的處置場址不易尋得，因此離島、近海地區或地表下之隧道等，均有作為低放射性廢棄物處置場址的可能。在此環境中，混凝土工程障壁可能受到氯離子、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的耐久性與強度造成不利的影響。故評估混凝土障壁材料受環境與地化特性之侵蝕與劣化的影響，對於低放射性廢棄物處置時，障壁材料的選擇與配比設計、障壁功能與服務年限評估等，均為設計與管制單位的重要考量。

混凝土工程障壁受溶出失鈣效應雖然所需歷時較為長久，但內部氫氧化鈣溶出造成混凝土孔隙率增加，亦牽動其他劣化機制(包括氯離子及硫酸鹽類的侵襲)對混凝土障壁長期成效之影響，故掌握混凝土溶出失鈣行為對其劣化機制之協合作用及服務年限評估甚為重要。

本研究主要探討混凝土材料受溶出失鈣效應，利用水泥基材分別製作水泥漿、水泥砂漿及混凝土試體，針對不同環境探討環境變化下混凝土材料受溶出失鈣之影響，以純水及人工海水浸泡混凝土試體模擬不同環境情況下失鈣情形，並以硝酸銨溶液模擬加速失鈣劣化。針對各水泥基材於不同溶液環境歷時30天以上之試體，觀測試片之鈣矽比與距離表面深度之關係，以及溶出深度及孔隙率之變化情形，藉以判定其失鈣溶出深度，並比較不同水泥基材之溶出失鈣效應，以掌握溶出失鈣之長期作用機制，供未來混凝土障壁劣化預估模式定性驗證之用。同時，再利用美國國家標準署之混凝土耐久性與劣化預估程式，針對混凝土障壁材料參數、水泥參數及

環境參數等，對於混凝土障壁受多種不良環境侵襲機制作用下之劣化行為，進行敏感度分析，藉以評估影響混凝土障壁成效之重要影響因素，以供國內興建低放射性廢棄物處置場混凝土工程障壁劣化與服務年限推估之參考依據，提昇低放射性廢棄物處置場設置的安全性。

貳、文獻回顧

2.1 低放射性廢棄物

2.1.1 低放射性廢棄物來源

我國低放射性廢棄物產生單位及來源，包括台電公司（現有核一、二、三廠及興建中的核四廠）、核能研究所及其接收全國醫、農、工、學、研同位素應用業界之低放射性廢棄物。低放射性廢棄物主要是來自核能電廠在維護及運轉過程中所產生受放射性物質污染的污泥、廢樹脂與濃縮廢液等溼性廢棄物以及防護衣物、手套、工具與廢棄的零組件設備等乾性廢棄物。這些低放射性廢棄物經處理、壓縮及固化裝桶後，目前均貯存在核能電廠的廢棄物倉庫及蘭嶼貯存場。核能電廠以外小產源所產生之廢棄物，係由核能研究所負責接收處理。其服務的對象包括有醫院、工廠、學校、研究機構等共三百多個單位，所接收的廢棄物包括廢射源、廢液、塑膠廢棄物、鉛罐、過濾器、壓克力、保麗龍及廢紙等。

2.1.2 低放射性廢棄物處置

低放射性廢棄物最終處置場的設計，世界各國皆採「多重障壁」的概念，也就是利用多項的防護措施，隔絕放射性廢棄物於人類生活環境之外。這些多重障壁包括放射性廢物固化體障壁、廢棄物容器障壁、填充材料障壁、排水設施障壁及天然障壁等。

低放射性廢棄物在進行最終處置前，皆須依廢棄物的物理型態與化學特性分類處理成固體型態，其所含之放射性核種通常以鈷及銫為主，其中銫之半衰期最長為 30 年，故經由 300 年後，絕大部份的放射性將自然消

失。低放射性廢棄物因其放射性較低、半衰期較短，可採淺地層掩埋處置或坑洞處置，目前世界各國對於低放射性廢棄物陸地最終處置之方式可分成下列三大類：

1. 近地表處置

所謂近地表處置係將廢棄物置放於地表上或地表下 10 公尺以內，最深不超過 30 公尺處的處置方式，是目前最廣為使用的一種低放射性廢棄物處置方法，依工程設計概念不同可分成幾種方式：

1. 淺地層掩埋 (Shallow Land Burial)
2. 地面式貯存 (Ground Storage)
3. 土丘混凝土庫 (Earth-Mounded Concrete Bunker)
4. 混凝土模組箱貯存 (Modular Concrete Canister Storage)

2. 山洞貯存

洞穴貯存是利用山區地形開挖洞穴，以處置低放射性廢棄物的方法。此處置方法較為隱密，不但可防止人員無意的闖入，更有厚實的山區做為天然屏蔽，防止輻射外釋。洞穴貯存與近地表處置比較，最大的優點在於較不受天候如洪水、暴雨之影響，且處置區也沒有地層下陷的問題，惟其開挖費用高、廢棄物輸送路線、操作設備可能較複雜。

3. 中地層處置

為將低放射性廢棄物置於距地表面較深 (60 公尺以下) 之岩盤內貯存的方式，較典型的例子如圖 2.1 所示之芬蘭的地下坑道與圖 2.2 之瑞典的海床下坑道處置。

低放射性廢棄物處置方式的選擇，必須配合當地自然、社會、環境與廢料特性等進行通盤考量，所以各國採取的作法不盡相同。目前法國、美國、日本、瑞典、英國、西班牙、德國與芬蘭等國家都已完成低放射性廢棄物最終處置場，且順利運轉中。各國的處置方式雖因本身條件而異，但

都能做到將放射性廢棄物與人類生活環境隔離，以保障大眾安全，維護環境品質。

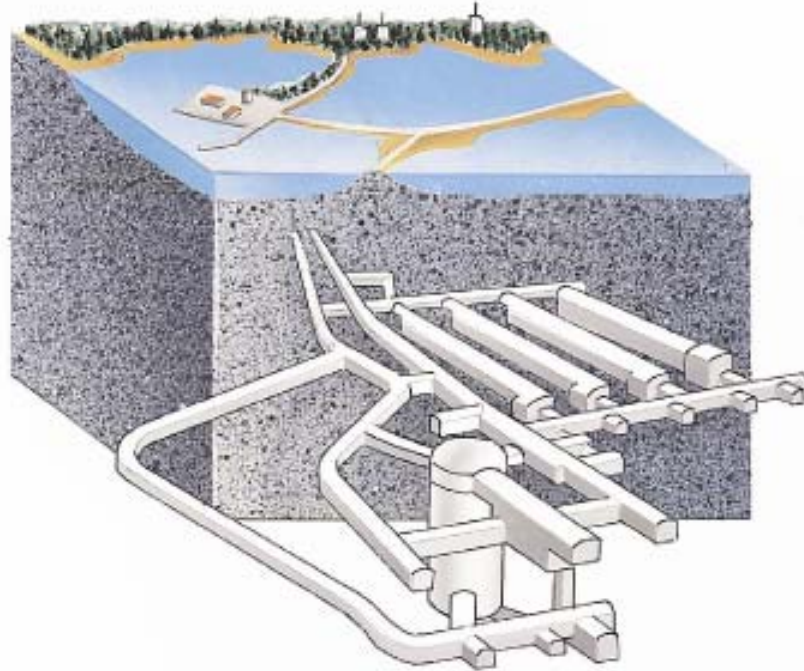


圖 2.1 瑞典 SFR 海床下中低放射性廢棄物貯存場(原能會, 2006)

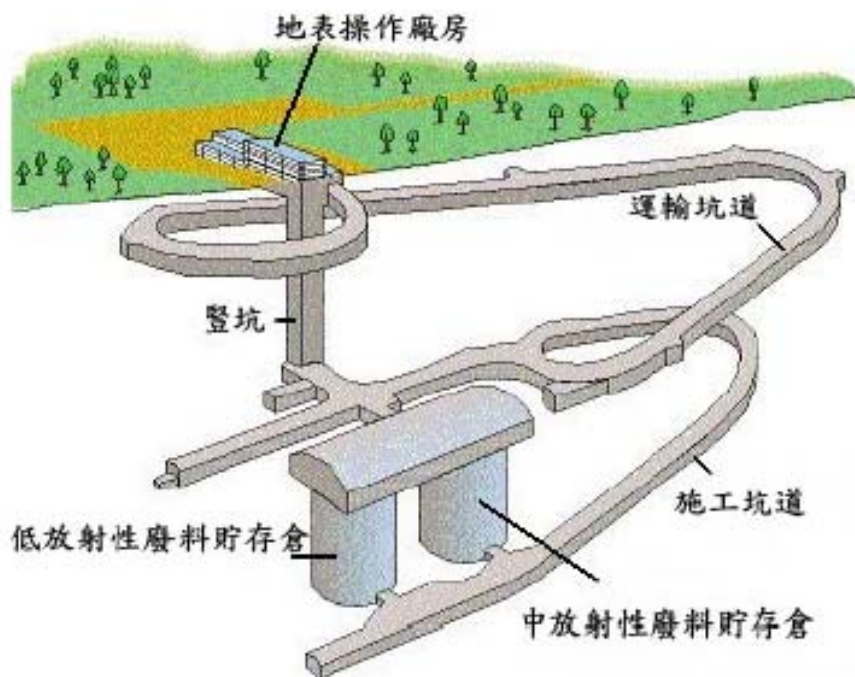


圖 2.2 芬蘭Olkiluoto中低放射性廢棄物貯存場(原能特會, 2006)

2.2 混凝土耐久性

2.2.1 混凝土耐久性之定義

根據 ACI 201 之描述，波特蘭水泥混凝土耐久性之定義為：「混凝土抵抗風化作用、化學侵蝕、磨損及其他劣化過程之能力；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之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之工程障壁時，由於要求之服務年限長達三百年以上，因此，混凝土結構物之耐久性更顯得重要。

2.2.2 物理性侵蝕

1. 風化作用

風化作用發生的主要原因為混凝土材料受到溫度、濕度及氣候上的變化，使混凝土長期受到反覆交替之凍融作用或反覆的乾濕循環作用下，造成混凝土體積發生變化，導致混凝土產生損害或劣化。

根據 Powers 研究指出，混凝土發生凍融現象，主要膨脹的因素歸咎於孔隙水壓的產生，由於孔隙水在毛細孔中凍結時，伴隨著體積的增加造成剩餘水壓縮，此壓力可藉水從毛細管或自由區排除而宣洩，但若水分移動至外部的距離太遠，將導致毛細管膨脹的現象，而周圍的材料同時也會受到壓力的作用，再加上鄰近毛細孔在漿體中將造成張力強度，破裂隨之發生。混凝土材料抵抗凍融作用的設計，一般採用較低水膠比、減少拌合水用量或添加輸氣劑等方法，其目的為增加混凝土強度、減少結冰因子及紓

解內部壓力，圖 2.3 為混凝土抗凍融所需含氣量與粒料最大粒徑的關係 (Young, 2002；黃兆龍，2003)。

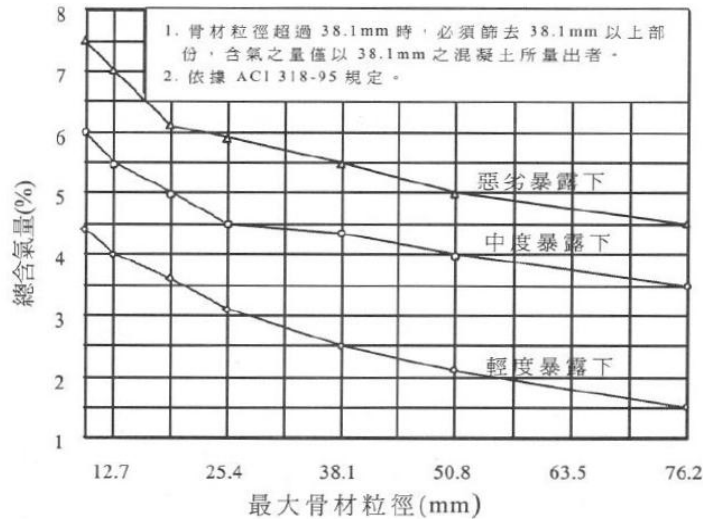


圖 2.3 混凝土抵抗凍融所需總含氣量與粒料最大粒徑之關係(黃兆龍，2003)

2. 磨損作用

混凝土易受到超載、衝擊載重、反覆載重作用以及水的沖刷、刷蝕作用等，造成混凝土表面的磨損或沖蝕破壞等現象。一般而言，高密度及低水膠比之混凝土材料其強度愈高，則抵抗磨損的能力愈好。

2.2.3 化學性侵蝕

1. 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 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 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，而形成鈣鈣石 ($\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{C}\bar{\text{S}}\cdot 32\text{H}$)，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成鈣釩石，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)。

2. 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，一般可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)。

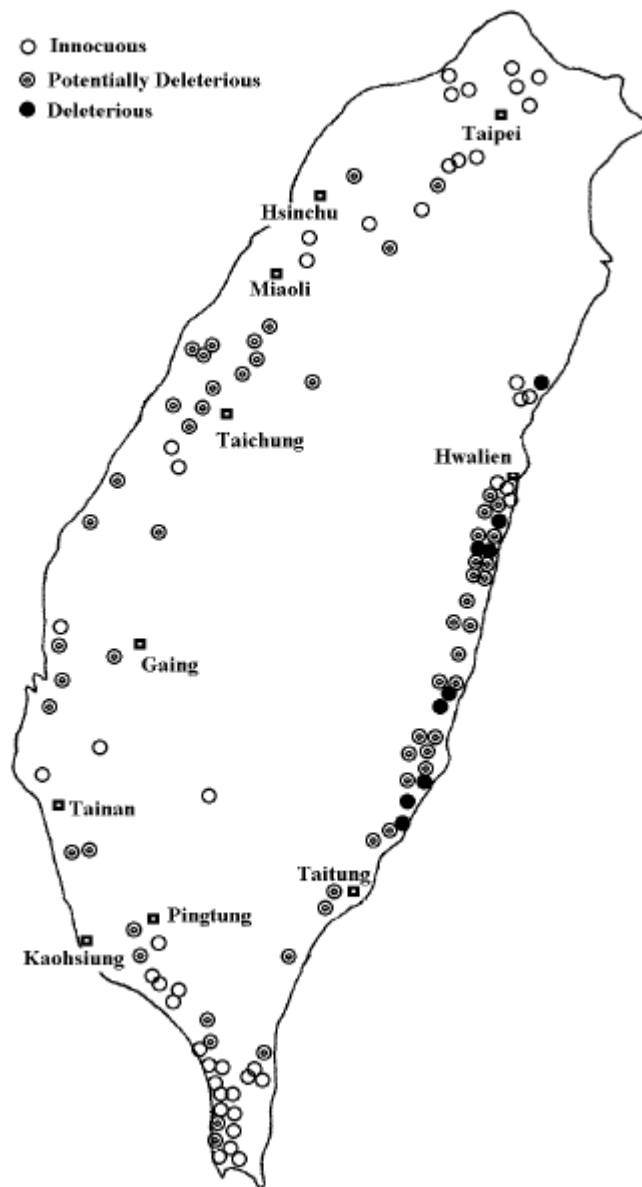


圖 2.4 台灣地區之鹼質粒料反應概況 (ASTM C289) (王櫻茂，2000)

圖 2.4 為王櫻茂針對全台灣全區取得之 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二個位在東部，應特別注意混凝土障壁所用之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。實驗室中對活性粒料之檢驗方法，包括

下列試驗項目：

- (1) 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)。
- (2) 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)。
- (3) 混凝土岩相分析指引(ASTM C295 或 CNS13617)。
- (4) 岩石圓柱試驗(ASTM C586 或 CNS13620)。
- (5) ACR 混凝土角柱試驗(ASTM C1105)。
- (6) 加速水泥砂漿棒法(ASTM C1260)。
- (7) 混凝土角柱試驗(ASTM C1293)。
- (8) X-Ray 繞射分析(XRD)。
- (9) X-Ray 能量分散光譜儀分析(EDS)
- (10) 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。鑑別粒料是否為活性粒料，判別為有害粒料、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，試驗程序如圖2.5所示。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之方法，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，其鑑定活性流程如圖2.6所示。

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°C 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，鑷取岩石圓柱試體，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	三個試體一年的平均膨脹量 ≥ 0.04% 視為潛在有害。 在缺少粒料現地實績資料的情形下，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的品管檢測工具。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

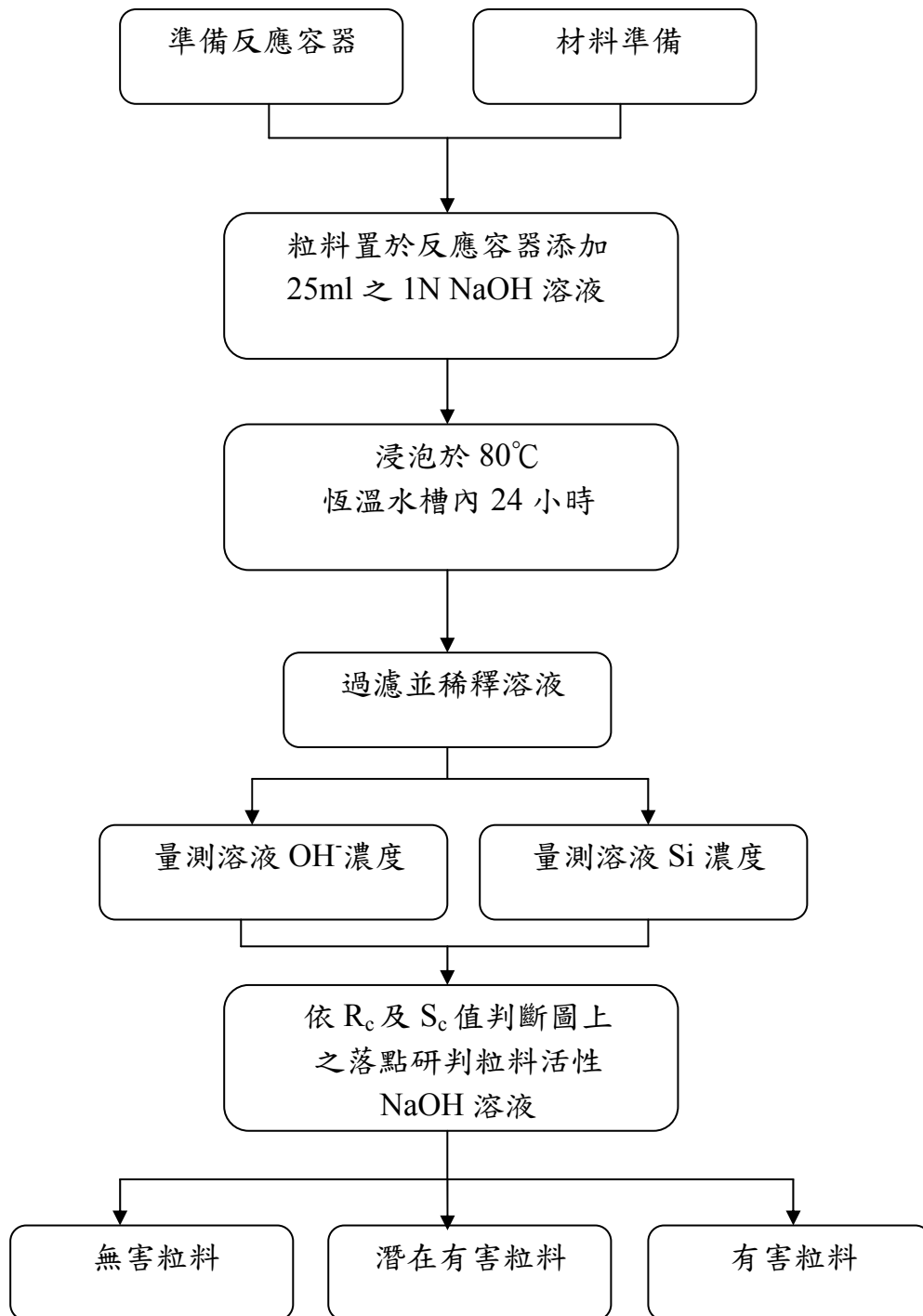


圖2.5 ASTM C289法試驗及鑑定粒料活性流程圖(王韡蒨, 2003)

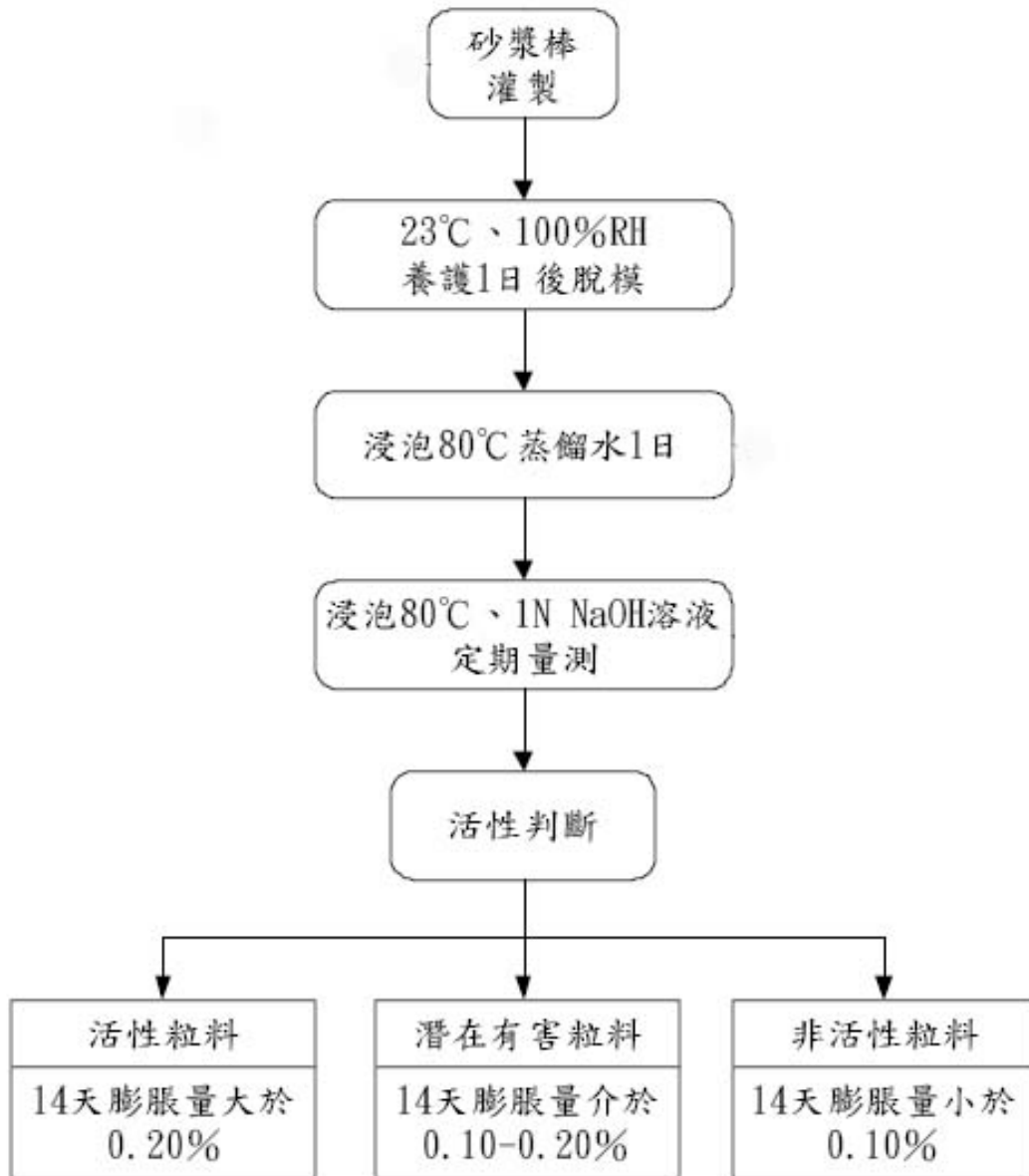


圖2.6 ASTM C126法試驗及鑑定粒料活性流程圖

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的抗張強度，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。

3. 中性化作用

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)實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。

4. 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：(1) 潛伏期、(2)發展期、(3)加速期。

(1)潛伏期：當氯離子從混凝土表面擴散到鈍化膜表面時間。

(2)發展期：當鋼筋表面鈍化膜被破壞時間。

(3)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

則經由該經驗公式(2.1)計算，則開始腐蝕時間為 618.90 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

5. 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）。

2.3 溶出失鈣劣化(Leaching)

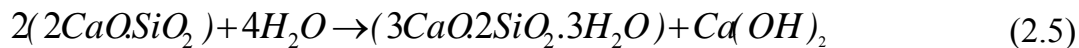
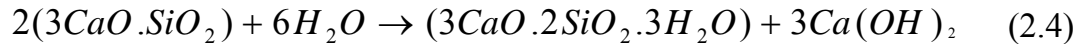
由於低放射性廢棄物處置場的工程障壁主要為混凝土結構，長期處於接觸地下水的環境中，且其服務年限長達數百年，為了有效隔絕低放射性廢棄物，因此混凝土工程障壁的耐久性對處置場的安全格外重要。

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。

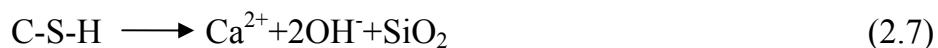
2.3.1 失鈣劣化之過程與機理

當水泥進行水化作用時，其過程可以下列化學方程式表示：



由上式可得，水泥經水化作用後，均產生兩個主要水化產物 $Ca(OH)_2$ 及 C-S-H 膠體。 $Ca(OH)_2$ 的產生，使得混凝土形成一個 pH 值約為 13.5 左右之強鹼環境（王櫻茂，2000）。但由於氫氧化鈣是一種無附著性的六角狀晶體，極易被溶出，因此當發生失鈣時， $Ca(OH)_2$ 溶出的速率較 C-S-H 膠體快，直到 $Ca(OH)_2$ 完全溶出後，此時 C-S-H 膠體開始溶出。

由於水化產物中的氫氧化鈣與 C-S-H 膠體若長期與水接觸時，氫氧化鈣中鈣離子易被水溶出，更甚者連 C-S-H 膠體中鈣離子也會被溶出（Saito, et al., 1999）。其在孔隙水中的離子化學反應式如下所示：



當孔隙水中的 Ca^{2+} 或 OH^- 濃度降低時，此時 $Ca(OH)_2$ 的溶出，恰好填補孔隙水中的 Ca^{2+} 以維持式(2.6)平衡，但卻造成混凝土緻密性降低、孔隙增加，因而使得混凝土強度的降低。

另外，由式(2.7)可得知，當 $Ca(OH)_2$ 完全溶出後， Ca^{2+} 離子的來源，改由 C-S-H 膠體中溶出，然而當 C-S-H 膠體中 Ca^{2+} 離子完全溶出後，將使

C-S-H 膠體侵蝕 SiO_2 膠體。

2.3.2 失鈣劣化對內部結構的影響

在水泥進行水化反應且經適當養護齡期後，水化產物的氫氧化鈣與 C-S-H 膠體會逐漸將原先充滿水的位置填滿，而未填滿的部份，當水蒸發後則形成孔隙。混凝土內部孔隙大小可分為毛細孔隙、過渡孔隙及膠體孔隙，其中大於 $0.1\mu\text{m}$ 的為毛細孔隙， $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ 的為過渡孔隙， $0.01\mu\text{m}$ 以下的為膠體孔隙。

混凝土材料與水接觸反應的時間愈長，混凝土之表面的孔隙大小與孔隙會愈大，當水泥砂漿試體受到失鈣劣化時，水灰比愈高者，其劣化後之孔隙率隨之變大；此外，隨著水灰比的遞增，孔隙粒徑分佈情形有著遷移的現象，孔隙粒徑小於 $0.1\mu\text{m}$ 的孔隙會因水灰比的增加而有遞增的趨勢 (Saito, et al.,2000)。

總體而言，失鈣劣化會使得混凝土整體的孔隙率增加，導致混凝土變得較不緻密及強度降低，這對於有害物質的侵入有助長的效應，對混凝土結構物產生損害甚而發生鋼筋腐蝕，降低混凝土結構物的承載力，縮短混凝土結構物使用年限，這對於混凝土結構物之安全性與耐久性都會造成相當程度的影響。

失鈣劣化除了造成混凝土內部孔隙率的增加，Alonso et al., (2006) 更指出，經失鈣劣化後，其對於混凝土孔隙水 pH 值之影響，可分為以下幾各階段：

- (1) 水泥水化後，初始混凝土呈現高鹼性(pH 13.5 左右)，經失鈣後，由於內部的氫氧根離子(Na^+ 、 K^+)易溶出，此時混凝土 pH 快速降至 12.5。
- (2) 第二階段，由於持續溶出 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，因此造成內部孔隙增加，有害物質侵入，此時 pH 值從 12.5 降至 11.5。

- (3) 第三階段，當 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 完全溶出後，失鈣劣化將轉向溶出 C-S-H 膠體中的 Ca^{2+} 離子，但由於 C-S-H 膠體溶解度較低，因此需要較長時間才能將 C-S-H 膠體中的鈣離子溶出，此時混凝土 pH 值從 11.5 逐漸下降至 10.5。
- (4) 最後階段，隨著 C-S-H 膠體陸續被溶出，其他水泥產物如水化矽石、鈣氫石也開始被溶出，此時混凝土呈現之 pH 值約 7~10.5，且造成混凝土強度及耐久性降低等不良影響。

2.3.3 影響水泥漿體溶出劣化之因素

影響水泥漿體溶出劣化的主要因素可分為外在因素（環境）與內在因素（材料性質）兩方面來探討：

外在環境因素主要與水泥漿體接觸的物質及外在環境溫度有關。

- (1) 接觸物質：水泥基材長期與地下水接觸，其對於水泥漿體溶出的現象較為緩慢；若與酸性物質接觸如硝酸銨(NH_4NO_3)，則會加速水泥漿體溶出劣化 (Heukamp et al., 2001; Carde et al., 1997)，溶出劣化的進行路徑是經由混凝土材料本身內部孔隙，藉由液態水或其它酸性溶液透過孔隙，先溶出孔隙中的鈣離子，進而溶出孔隙壁周圍氫氧化鈣中之鈣離子，更甚者則會溶出 C-S-H 膠體中之鈣離子。Carde et al. (1997)指出當混凝土長期處於濕潤環境，將造成不斷溶出鈣離子的劣化現象，倘若處於乾溼循環的環境下，此時造成離子濃度和內部張力的增加而造成微裂縫。
- (2) 溫度：溫度的增加，將加速擴散和溶出的速率並影響一些水化產物的穩定性，如鈣氫石。Kamali et al. (2003)指出當溫度高於 70°C 時，此時單硫型鋁酸鈣將消失，若溫度又恢復到常溫時，此時將形成二次膨脹的鈣氫石，由此可知溫度的增加不僅提高

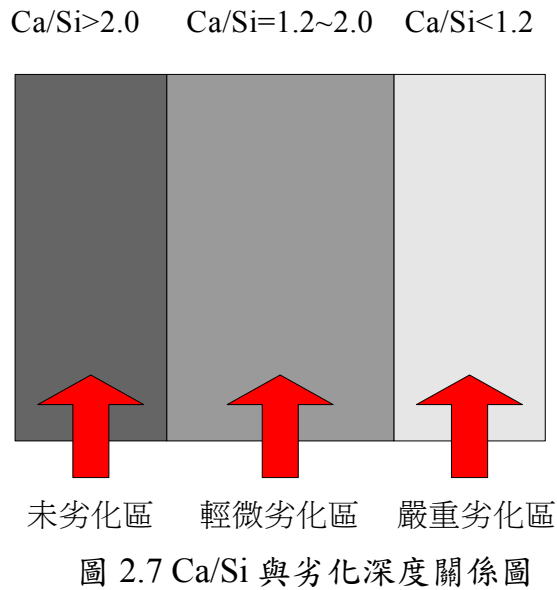
溶出的速率更影響到漿體本身的安定性。

內在因素主要為材料本身的組成因素，如水灰比、水泥種類與摻料等均會影響漿體孔隙的分佈。

- (1) 水灰比：溶出的速率與離子間的移動速率有密切的關係，當水灰比增加時，由於內部孔隙增加，此時離子與離子間的擴散速率增加，因而加速溶出的速率，造成漿體內部毛細孔隙數量的增加及高滲透性的現象產生。
- (2) 水泥種類及摻料：添加卜作嵐材料可有效增加漿體的緻密性及降低漿體的孔隙率，主要原因為卜作嵐材料會與水化產物之氫氧化鈣進行反應，使結構更緻密、孔隙更小，故添加卜作嵐材料能有效抑制混凝土的溶出劣化(Saito et al., 2000)。

2.3.4 失鈣劣化深度

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 2.7 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。



2.3.5 失鈣劣化對力學性質之影響

由於混凝土受失鈣劣化後，其內部之氫氧化鈣與 C-S-H 膠體之鈣離子被溶出，導致混凝土本身會發生孔隙增加、孔隙率增大的情況，並進一步使混凝土之抗壓強度明顯降低。Carde et al. (1997) 探討未受失鈣（控制組）與受失鈣後（觀測組），對於強度損失之影響，其計算強度損失比率如式 (2.8) 所示：

$$\frac{\Delta \sigma_c}{\sigma_c} = \frac{\sigma_c - \sigma_{cd}}{\sigma_c} \quad (2.8)$$

其中 $\Delta \sigma_c$ ：因失鈣劣化所造成抗壓強度損失量

σ_c ：未受失鈣劣化之抗壓強度

σ_{cd} ：失鈣劣化後之殘餘抗壓強度

經由計算可得知失鈣所造成的強度損失量與劣化面積之關係，由圖 2.8 中可發現，隨著劣化面積之增加其強度損失量隨著增加，此外由研究結果

指出，水泥砂漿試體受失鈣劣化後，隨著劣化面積增加，其抗壓強度與彈性模數皆明顯下降，並由圖 2.9 中可以發現，抗壓強度損失量與劣化面積比呈線性關係。

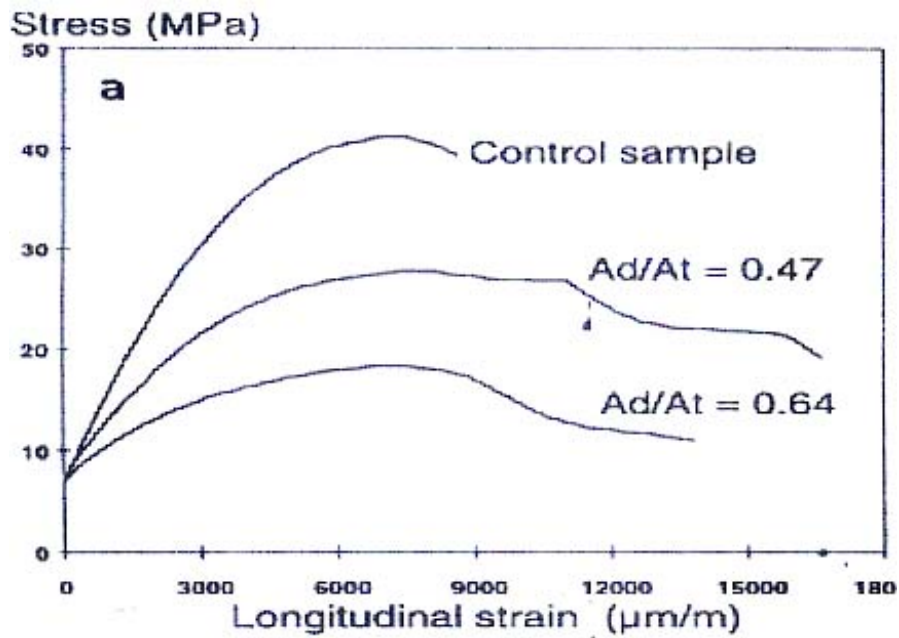


圖 2.8 受失鈣劣化與未受失鈣劣化之應力-應變曲線 (Carde et al., 1997)

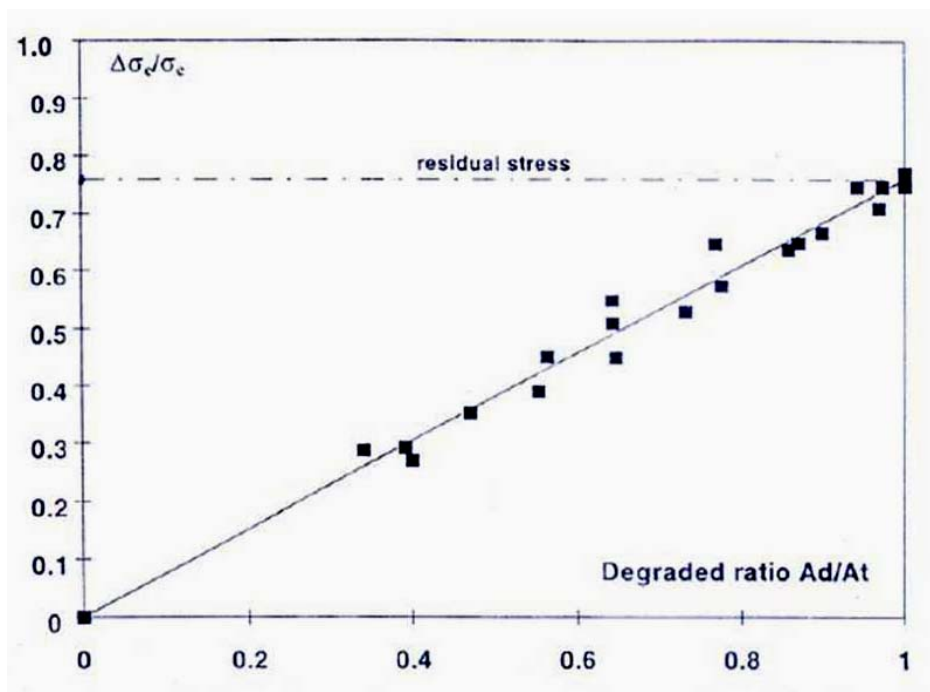


圖 2.9 失鈣劣化面積與強度損失比之關係圖 (Carde et al., 1997)

若試體已完全失鈣劣化後，其抗壓強度損失量與劣化面積比之關係如下：

$$\frac{\Delta \sigma_c}{\sigma_c} = 0.76 \frac{A_d}{A_t} \quad (2.9)$$

其中 A_d ：失鈣劣化面積

A_t ：試體總面積

由式(2.9)可明顯看出，水泥砂漿試體完全失鈣後之殘餘抗壓強度約為未失鈣劣化試體之抗壓強度的四分之一，由此可知失鈣劣化對於抗壓強度之影響甚大。

2.3.6 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實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（水膠比及矽灰含量）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（2.10）所示：

$$L_d = a \times t^{\frac{1}{n}} \quad (2.10)$$

其中 L_d ：劣化深度

a ：常數參數

t ：歷時的時間（天）

n ：當 $n=1$ 時，沒有利用電加速實驗

當 $n=2$ 時，利用電加速實驗

式 (2.10) 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：

$$a = e \times f(w/b) \times g(SF) \times h(pH) \times i(T) \times j(Prot) \quad (2.11)$$

(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) $j(Prot)$ ：實驗方式參數

(1) $Prot=1$ ：為自然環境下

(2) $Prot=2$ ：為浸泡硝酸銨加速實驗

(3) $Prot=3$ ：為電加速實驗

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 2.10 所示。由圖 2.10 (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 2.10 (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 2.10 (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 2.10

(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。至於實驗方式，由圖 2.10 (e) 可得知，*Prot 2* (浸泡硝酸銨溶液實驗) 及 *Prot 3* (電加速實驗) 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程度較為明顯，而 pH 值對於劣化的影響程度較低。

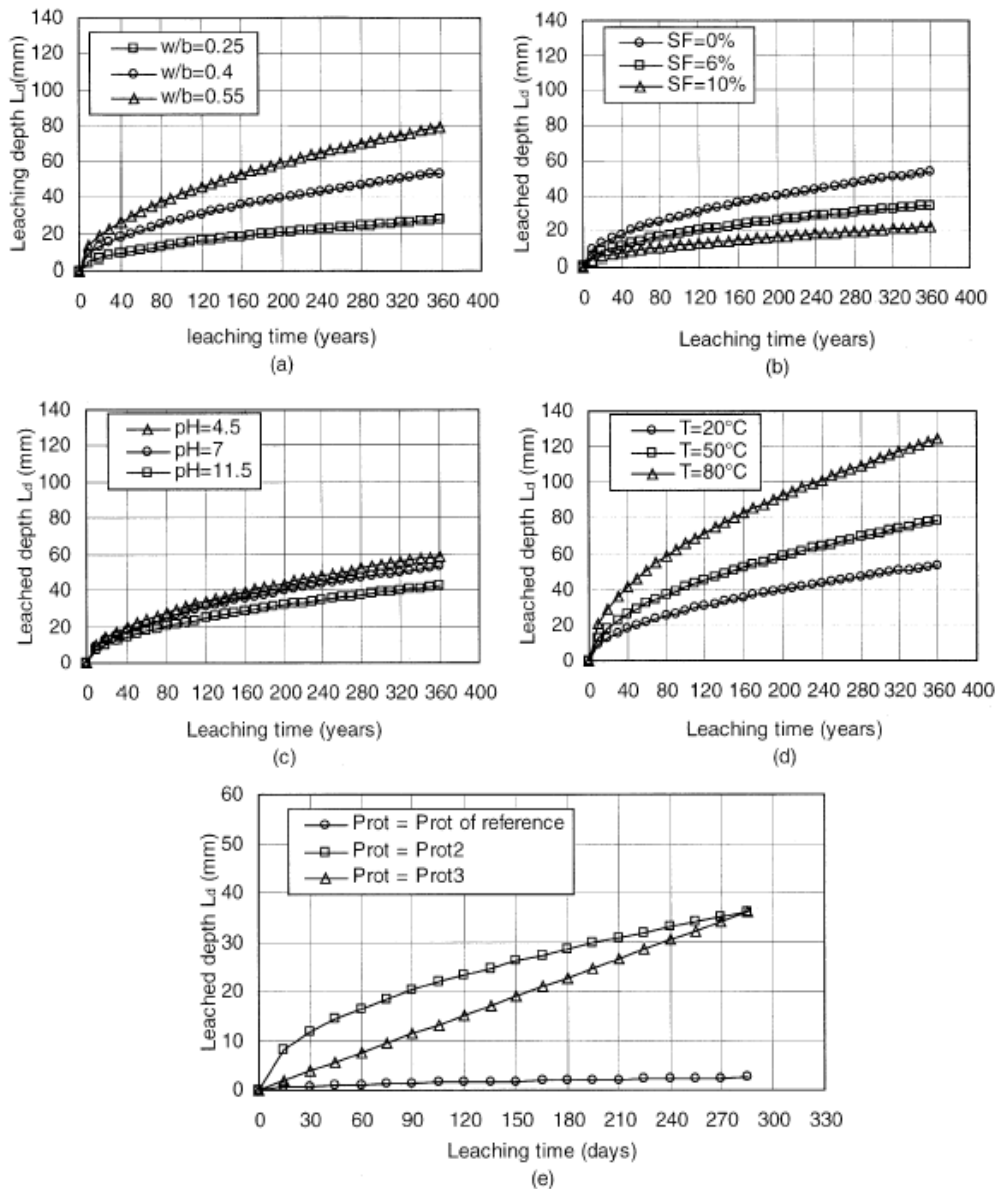


圖 2.10 式 (2.10) 模型所建立各參數與失鈣劣化深度之關係圖

2.4 混凝土服務年限的預估方法(Clifton, 1993)

混凝土服務年限的預估方法，大致可以分為：

(1)經驗法(estimates based on experience)：

依據實驗室與現地測試以及實際經驗累積之知識所建立的混凝土服務年限定量推估經驗方法。當擬預估的混凝土需要的服務年限超過目前混凝土的使用經驗時、或遭遇新的曝露環境時、或欲使用新混凝土材料時，即難以應用此法進行服務年限推估。

(2)依據服務成效的比較進行推估(Predictions based on comparison of performance)：

本法基本假設係認為混凝土如已成功服務一段時間，則相似的混凝土在類似環境下將可服務相同的時間。此法運用的限制在於各混凝土結構不論材料、幾何尺度、施工方法等皆有其獨特性，且混凝土材料的性質已與過去有相當多的改變，例如現今水泥研磨的細度已較四十年前大幅提高。此外，化學添加劑與礦物摻料已使混凝土的性能與耐久性獲得提昇，因此欲根據新舊混凝土服務成效的比較進行預估並不容易。

(3)加速試驗法(accelerated testing)：

利用如溫度、濃度、相對濕度甚至於電加速等進行試驗，加速劣化現象進而預測混凝土成效及服務年限。使用加速試驗法的主要困難在於缺乏混凝土長期服務成效的數據，使加速試驗的加速效率評定困難。

(4)利用劣化程序的化學與物理原理建立數學模式(mathematical modeling based on chemistry and physics of degradation processes)：

由於混凝土的劣化程序皆與水、離子或氣體侵入混凝土有關，此種程序如能針對劣化介質入侵混凝土之速率及化學反應與物理程序的速率加以考量，則可建立推估混凝土服務年限的數學模式。由對流與擴散機制引致水、鹽類或氣體入侵混凝土所造成劣化程序，目前已有發展完成的數學模式。

(5)利用信賴度與可能率方法(reliability and stochastic concepts)：

利用信賴度與可能率於預測模式，主要是假定服務年限無法根據前面四項之方法精確的推論出，因為有很多影響服務年限的因子其相互作用無法真正瞭解，所以利用信賴度與可能率之觀念於服務年限的預測模式中，主要就是結合經驗法及加速試驗配合物理及化學特性最後加入信賴度觀念建立服務年限之預測。

上述方法雖為個別討論，但實際應用時這些方法常為相互結合運用。

Andrade et al.(2006)針對西班牙為設置服務年限達 300 年以上之 El Cabril 處置場，以廢棄物處置的相同環境從 1995 年開始，在地下結構物中埋設感測元件，連續 10 年對鋼筋腐蝕參數進行監測，同時也對地下處置場的溫度效應加以探討，在不考慮硫酸鹽侵蝕及鹼質粒料反應條件下，推估出鋼筋混凝土的服務年限。

Takuro et al. (2007)在不同溫度狀況下探討氯離子對鋼筋混凝土結構耐久性之影響，利用不同溫度、時間、不同水灰比並加入中性化試驗，討論氯離子入侵及中性化加氯離子入侵造成鋼筋混凝土結構耐久性的差異。

有關溶出失鈣研究方面，Trägårdh & Lagerblag (1998)，採取使用達 90 年混凝土水槽為分析樣本，分析樣本的劣化狀況，利用 SEM-EDS 及 SEM 影像處理，針對樣本由裡到外元素含量的變化及孔隙率的變化來瞭解其溶出失鈣程度。Lagerblag (2001)則針對長時間浸泡於水中之混凝土建築物進行溶出失鈣的研究，包括瑞典 Norsborg 水槽、馬拉爾湖 Malaren 的橋墩鑽心取樣，利用 SEM 影像處理，瞭解孔隙率、鈣砂比、pH 值的變化情形。利用這些長時間浸泡於水中之結構物探討混凝土溶出失鈣行為，以溶出失鈣速率及孔隙率變化等參數建立溶出失鈣之劣化預測模式。Höglund(2001)利用模式描述混凝土長期的劣化過程，主針對混凝土工程障壁溶出失鈣進行探討，內容分三部份。(1)探討地下水流在混凝土中之擴散情況，(2)探討地下水流在混凝土中移流情況，(3) 探討地下水流在砂層/膨脹土層之擴散情況。並與 shrinking-core model 比較討論溶出失鈣效應之溶出失鈣深度與

溶出失鈣時間。

美國 4SIGHT 程式中模擬多種離子在混凝土中之傳輸行為，利用延散-移流方程式、達西定律、連續方程式等描述離子在混凝土之間之傳輸行為，包括氯離子入侵、溶出失鈣及硫酸鹽侵蝕等。係利用所建立之傳輸方程式，以有限差分法撰寫成為電腦程式，模擬時將一連續之物理區間，以有限個形狀規則的網格填滿。亦即將時間分割成離散的區間，代入控制方程式中，配合起始條件及邊界條件，於每一時間區格計算水化產物及電荷間之化學平衡，且每一時間區間內，孔隙間固體鹽類的變化會影響混凝土孔隙率，因此改變其傳輸係數，使得以模擬各種劣化機制之協合作用。4SIGHT 程式藉以模擬單一劣化作用或協合作用下離子在混凝土中傳輸狀況，讓使用者可以瞭解單一劣化作用或協合作用下離子在混凝土中不同時間混凝土各深度之濃度剖面。關於美國 4SIGHT 程式內容詳細敘述如 2.5 節。

表 2.3 各國預測模式評估

國家	考慮之劣化程序	預估方法組合
西班牙 El Cabril disposal	針對氯離子入侵	(1)+(2)+(4)
日本	針對氯離子入侵+中性化	(1)+(3)+(4)
瑞典 (SKB report and Swedish cement and concrete research institute)	針對溶出失鈣效應	(1)+(2)+(4)
美國 4SIGHT	包括氯離子入侵+溶出失鈣 +硫酸鹽侵蝕	(1)+(2)+(3)+(4)

2.5 4SIGHT概述 (Snyder, K.A., 2001)

本研究所採用之分析程式為美國國家標準署 (National Institute of Standards and Technology, NIST)所研發的電腦程式系統(4SIGHT computer

program)。此程式參照未來可能遭遇之處置場地下環境，預測外在環境因子與混凝土內在濃度導致混凝土受侵入之程度影響。此程式為web版非單機版程式，其使用介面如圖2.11所示。先前的4SIGHT版本，其介面被評論為過於複雜，經簡化改善後，現今輸入的檔案雖有較多限制，但是所要求的參數相對較少，有助於簡化使用者的負擔。

Comment		Problem Description			
Concrete Properties		Units	x_0	$\%_0$	Distribution
Formation Factor			2000	0	Delta
Porosity			0.06	0	Delta
Permeability	cm/s		1.0E-9	0	Delta
w/c			0.45	0	Delta
Cement Properties					
K ₂ O	Mass %		1.2		
Na ₂ O	Mass %		0.4		
Geometry					
Concrete Thickness	m		1.0	0	Delta
Reinforcement Depth	m		0.8	0	Delta
Crack Spacing	m		10.0	0	Delta
Crack Width	m		0.000100	0	Delta
Crack Depth	[0-1]		0.2	0	Delta
Boundary Conditions			External Surface	Internal Surface	λ
Concentrations					
<input type="checkbox"/> OH ⁻	mol/L		0.0	0.0	0.0
<input type="checkbox"/> K ⁺	mol/L		0.0	0.0	0.0
<input type="checkbox"/> Na ⁺	mol/L		0.0	0.0	0.0
<input type="checkbox"/> Cl ⁻	mol/L		0.0	0.0	0.0
<input type="checkbox"/> SO ₄ ²⁻	mol/L		0.0	0.0	0.0
<input type="checkbox"/> Mg ²⁺	mol/L		0.0	0.0	0.0
Hydraulic Pressure	m (head)		0	0	
Monte Carlo					
Random Seed			48275		
Iterations			1		
Termination					
Time Limit	years		100		
Response					

圖2.11 4SIGHT使用介面

4SIGHT程式首創於1995年，利用延散-移流方程式、達西定律、連續方程式等模擬多種離子在混凝土內部之傳輸行為，程式結合離子傳輸(ion transport)、化學反應(chemical reaction)數值模式(numerical model)，建立傳輸方程式，使用有限差分法撰寫成為電腦程式，模擬時將一連續之物理區間，以有限個形狀規則的網格填滿。亦即將時間分割成離散的區間，代入控制方程式中，配合起始條件及邊界條件，於每一時間區格計算水化產物及電荷間之化學平衡，且每一時間區間內，孔隙間固體鹽類的變化會影響

混凝土孔隙率，因此改變其傳輸係數，使其得以模擬各種劣化機制之協合作用 (synergistic degradation effects)。

完全傳輸方程式為由擴散、傳導與滲透所構成的通量，由容積微結構擴散係數 D_μ 、自身擴散係數 D_i^s 、組成因子 F 與達西速 v_b 所定義之時間相依傳輸方程式，如(2.11)式所示：

$$\frac{\delta \varphi c_i}{\delta t} = \frac{D_i^s}{F} \nabla \cdot \left(1 + \frac{\delta \ln \gamma_i}{\delta \ln c_i}\right) \nabla c_i + \frac{z_i F D_i^s}{RT} \nabla \cdot c_i \nabla \psi_D + \nabla \cdot \frac{k_b c_i}{\mu} \nabla P \quad (2.11)$$

c_i 為離子濃度、 t 為時間、 φ 為孔隙率、 γ_i 為活性係數、 z_i 為原子價、 F 為法拉第常數、 R 為氣體常數、 T 為絕對溫度、 ψ_D 為擴散潛能、 k_b 為容積滲透率 (bulk permeability)，這個方程式之重大意義在於它只需提供三個數值 (φ, F, k_b)，來描繪各類離子傳輸性的數值。

程式採用組成因子 F ，起源來自於地物研究中的滲透孔隙介質，對充滿孔隙傳輸溶液之不傳導多孔性固體而言，組成因子 F 為孔隙溶液傳導率 σ_p (pore solution conductivity) 與容積傳導率 σ_b (bulk conductivity) 之比，亦是孔隙溶液擴散率 D_p (pore solution diffusivity) 與容積擴散率 D_b (bulk diffusivity) 的比值，如下(2.12)式所示：

$$F = \frac{\sigma_p}{\sigma_b} = \frac{D_p}{D_b} \quad (2.12)$$

使用組成因子 F 的電測量法，執行在濃縮電解質中多孔性樣本的滲透，孔隙溶液傳導率 σ_p 是離子濃度 I (ionic strength) 的函數，兩者成比例關係，舉例來說，當離子濃度的數值接近零時，傳導性的數值也會接近於零，相同地，容積傳導率與孔隙溶液傳導率，也有著與上述相同的關係，忽略表面傳導的貢獻，如果孔隙溶液傳導率加倍，容積傳導率也會同樣加倍。

擴散係數在濃縮電解液中，與離子濃度有不同形式的相關連性，自身擴散係數在限制濃度與擴散潛能的情況下，被限制的數值會趨近於零。在實際狀況稀釋限制中，陽離子與陰離子含有 1:1 原子價的電解液，由於電中性的因素，最終會擴散在一起，導致擴散潛能的創造，因此，孔隙溶液擴散係數 D_p 必須是離子濃度、活性係數與擴散潛能的函數，如(2.13)式所示：

$$D_p = D^s [1 + g(I, \gamma, \psi_D)] \quad (2.13)$$

函數 g 是包含離子濃度 I 、活性係數 γ 與擴散潛能 ψ_D 的複合函數，它具有擴散離子種類與容積電解液間互動的特徵， D^s 為自身擴散係數，在容積擴散係數 D_b 中，亦有著類似的特徵關係，如(2.14)式所示：

$$D_b = D_\mu [1 + g(I, \gamma, \psi_D)] \quad (2.14)$$

(2.21)式與(2.22)式中之函數 g 相同，因為擴散之各種離子使用相同的電解液。微結構擴散率的數值，與降低限制的容積擴散率相符合，和活性係數與擴散潛能二者不相依，藉由以上關係，組成因子 F 可以被寫成離子濃度 I 、活性係數 γ 與擴散潛能 ψ_D 的函數，如(2.15)式所示：

$$F \frac{\sigma_p(I)}{\sigma_B(I)} = \frac{D^s [1 + g(I, \gamma, \psi_D)]}{D_\mu [1 + g(I, \gamma, \psi_D)]} = \frac{D^s}{D_\mu} \quad (2.15)$$

組成因子與離子濃度和離子種類無關，此事實藉由數值估算在微小構造模型中的組成因子可加以證明， D_μ 在預測服務使用年限時非常有用，因為它所用的電擴散率方程式，是試驗中決定此數值的關鍵，組成因子被充分應用於離子傳輸模型，精確地預測使用年限，所要求的模型可根據固

體的微細構造或是孔隙溶液的化學作用判斷，二擇其一。適當的電腦程式可以從現有的相關經驗關係式中，估計出離子活性係數 γ ，與使用狹義電中性條件去解決擴散潛能，繼而推得電擴散率傳輸方程式。微小構造擴散係數 D_{μ} 在電擴散方程式中，從組成因子 F 與降低限制的自身擴散係數 D^s 被計算得出，如(2.16)式所示，此關係可使用於所有離子種類。

$$D_{\mu} = \frac{D^s}{F} \quad (2.16)$$

對於服務年限下受外在環境因素侵蝕的混凝土，入侵參數之不確定性(uncertainty)，4SIGHT程式使用蒙地卡羅計算法(Monte Carlo calculation)，藉由亂數種子(Random Seed)的產生，模擬混凝土於自然環境中所可能產生的動態變化影響(dramatic effect)。

參、 試驗材料與方法

3.1 試驗材料

為探討混凝土材料受溶出失鈣效應，利用混凝土材料製作試體進行環境模擬試驗。環境模擬以真實環境相類似的條件為原則進行長期模擬試驗，藉以瞭解溶出失鈣變化情形。本研究利用水泥漿、水泥砂漿及混凝土分別以10%及20%飛灰取代部份水泥製成之混凝土材料進行各項試驗研究。

1. 波特蘭水泥

本研究所使用之水泥為波特蘭Ⅱ型水泥，為由台灣水泥公司生產之商業產品。波特蘭水泥乃一次整批購進，並密封包裹置於乾燥的儲室避免受潮影響其性質，其化學成份分析如表3.1所示。

2. 飛灰

飛灰為燃煤火力發電廠之副產物，屬於卜作嵐材料之一。本研究中所使用之飛灰為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規範之最小值70%要求。其來源為台灣電力公司之台中火力發電廠。以整批取得並封口儲存，材料品質穩定，飛灰之化學成份如表3.1所示。

3. 粗、細粒料

本實驗所使用之粗、細粒料由國產水泥預拌公司中壢廠所提供，粗、

細粒料其來源為天然石塊之碎石及閩江之大陸砂，粗、細粒料之物理性質如表3.2所示。

表 3.1 試驗材料之化學成分

化學成分 (%)	主要試驗材料	
	II 型波特蘭水泥	飛灰
SiO ₂	24.42	54.09
Al ₂ O ₃	4.45	28.94
Fe ₂ O ₃	3.82	8.04
CaO	62.07	3.28
MgO	3.38	1.46
SO ₃	2.05	0.17
Na ₂ O	0.15	0.57
K ₂ O	0.60	1.54
C ₃ S	46.00	-
C ₂ S	27.00	-
C ₃ A	5.30	-
C ₄ AF	11.60	-
燒失量		5
細度(cm ² /g)		3800

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)	2.6	2.54	CNS 488
吸水率(%)	1.0	0.57	CNS 488
單位重(kg/m ³)	1636	-	CNS 1163
最大粒徑(mm)	12.5	-	CNS 486
細度模數(F.M.)		2.60	CNS 486

4. 化學藥劑

本研究所使用之化學藥劑包括氯化鈉 (NaCl)、氫氧化鈉 (NaOH)、氯化鎂 (MgCl₂·6H₂O)、氯化鈣 (CaCl₂)、氯化鉀 (KCl)、硝酸銨 (NH₄NO₃)，其用途及來源如表3.3所示。

表3.3 化學藥劑使用用途及來源

藥劑名稱	用途	藥劑來源
氯化鈉	調配人工海水	日本小島公司 (試藥級)
氯化鎂	調配人工海水	日本小島公司 (試藥級)
硫酸鈉	調配人工海水	日本小島公司 (試藥級)
氯化鈣	調配人工海水	日本小島公司 (試藥級)
氯化鉀	調配人工海水	日本小島公司 (試藥級)
硝酸銨	失鈣試驗之藥劑	日本小島公司 (試藥級)

5. 減水劑

本實驗中所添加之減水劑為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%，作為製作混凝土之化學摻料，此減水劑一次取得試驗所需用量，且在有效日期內使用。

3.2 主要試驗設備

1. 混凝土拌合機

本研究進行混凝土拌合使用之拌合機為強拌式拌合機，拌合裝備由迴轉軸、臂及翼片等組成，用以攪拌粗、細粒料、膠結料及拌合水等混合料，混合攪拌製成混凝土。拌合機為Milano Italy公司所生產，其型號為STD2069

拌合機，如圖3.1所示。



圖 3.1 混凝土拌和機

2. 低真空-掃描式電子顯微鏡 (Lv-SEM)

本實驗採用的低真空掃描式電子顯微鏡是日本HITACHI公司所製，其型號為S-3500N，如圖3.2所示。此儀器係利用電子發射高能量聚焦電子光束掃描試體表面，當電子光束撞擊試體表面時會在附近產生訊號，以偏壓訊號收集器進行偵測，並將訊號傳輸顯現於陰極射線管上，此時可以得到樣本表面或是結晶外觀影像。

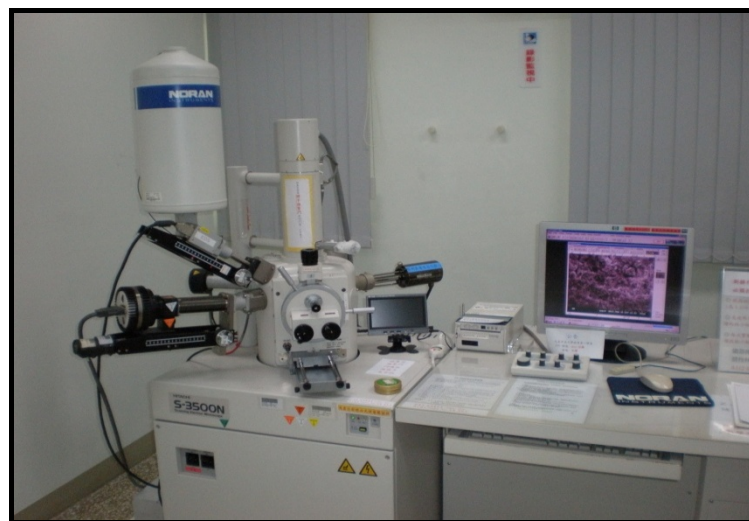


圖3.2 掃描式電子顯微鏡

3. 高速精密鑽石切割機

本試驗所用切割儀器由丹麥製造金達股份有限公司所代理，型號為Secotom-10，如圖3.3及3.4所示，為半自動切割機，轉速為在50Hz時為2800 rpm，切割試片為鑽石刀片其尺寸可換裝大小為3-8吋，其主要功能將受侵蝕之水泥砂漿及水泥漿試體切割成薄片，再進一步分析其侵蝕程度。



圖3.3 高速精密鑽石切割機

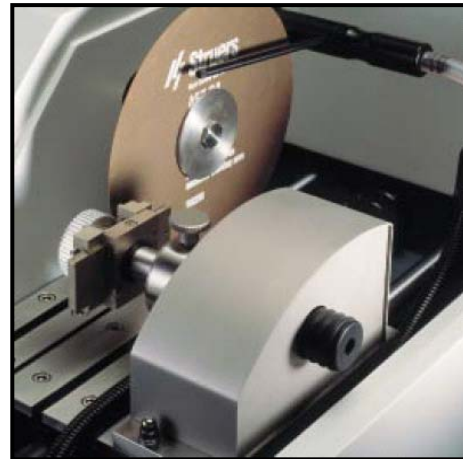


圖3.4 鑽石切割刀

4. 電子天平及比重測試組

本試驗所用電子天平及比重測試組由德國製造哈納(HANNA)儀器所代理，型號為BP221S，如圖3.5所示，其主要功能為容積比重測試之用。

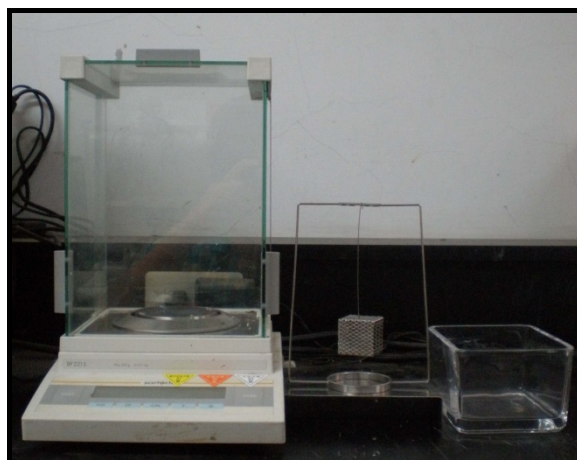


圖 3.5 電子天平及比重測試組

3.3 試驗內容及方法

3.3.1 試驗流程

本研究主要針對水泥漿、水泥砂漿以及混凝土長期受地下水流動等各種環境下，探討混凝土材料之失鈣劣化情形。在試驗計畫方面，則主要分成材料配合設計與試驗計劃兩大部份。

在材料配比設計上，分別在水泥漿、水泥砂漿以及混凝土中添加礦物摻料，以ACI 349-97中有關核能安全混凝土結構物規定及ASTM C305-94針對水泥砂漿製作之規定，考量添加礦物摻料之比例，進行水泥漿、水泥砂漿以及混凝土配比製作，做為實驗所用之試體，並詳加探討添加卜作嵐材料因素的影響。

在試驗方面，環境模擬水泥漿、水泥砂漿以及混凝土試體浸泡於不同環境中長期受失鈣劣化的影響下，本研究利用純水、人工海水及硝酸銨三種不同環境，以純水及人工海水浸泡混凝土試體模擬不同環境情況下失鈣情形，並以硝酸銨溶液(6N)模擬加速失鈣劣化，待試驗齡期後取出試體用切割機將試體切成試驗所需大小，再進行微觀分析之方式進行失鈣效應之探討，以評估低放射性廢棄物處置設施之混凝土材料的安全性。整體試驗研究流程如圖3.6所示。

3.3.2 試驗變數

本研究之試驗條件設定，主要針對水泥基材料在受到地下水流動環境和歷時時間長短的模擬，試驗材料分別為水泥漿、水泥砂漿及混凝土三種，以下針對環境模擬及試驗材料配比詳加說明。

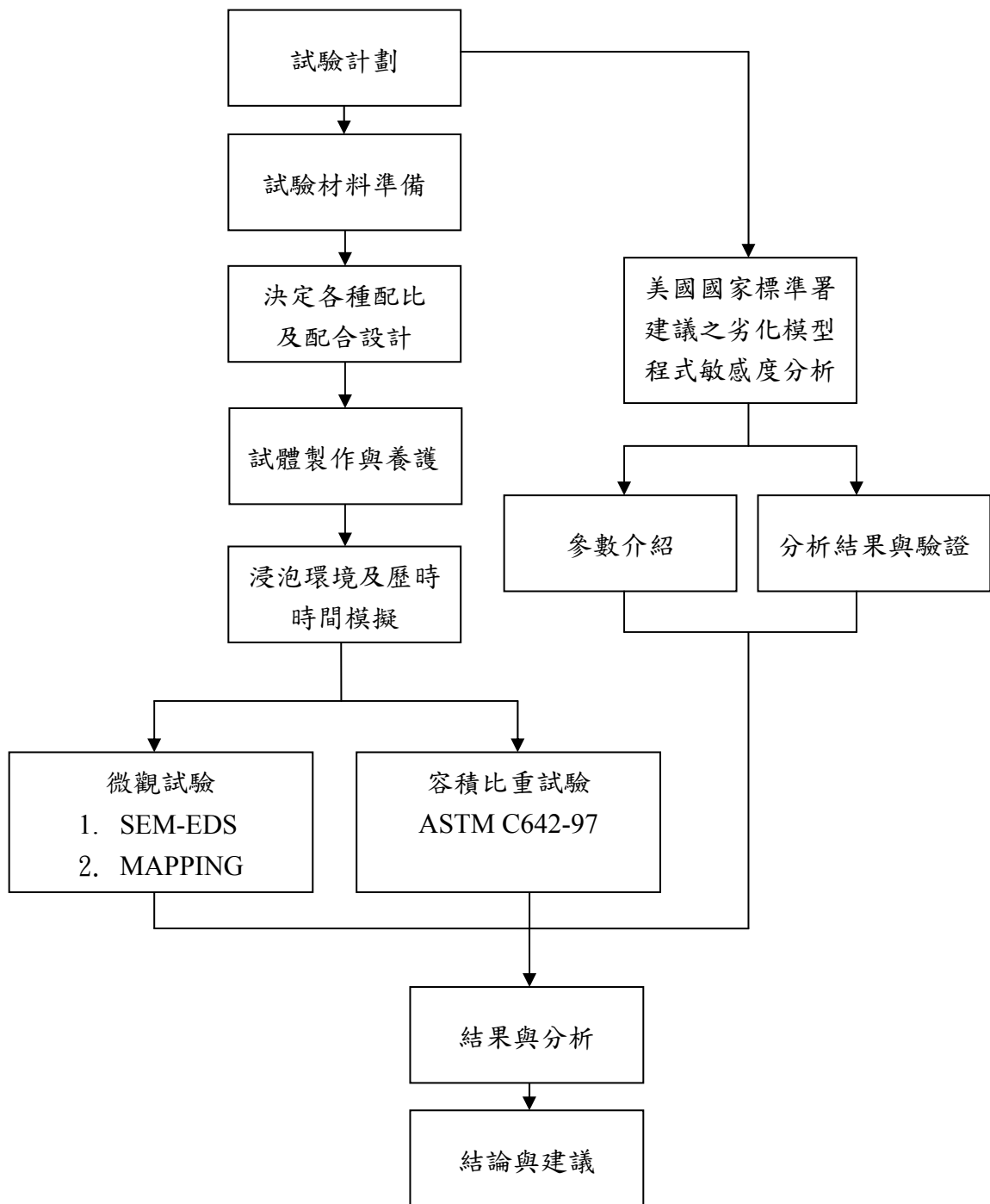


圖3.6 試驗研究流程圖

1. 環境模擬

本研究針對低放射性最終處置場混凝土工程障壁的功能需求，主要考量混凝土障壁長期處於地下水流動的環境所產生之劣化情形。由於低放射性處置場初步規劃將設置於地表面下，而設置地點可能選擇臨海地區，所以其環境接觸地下水的機率大為增加，長期處於地下水的環境可能使混凝土中的鈣離子溶出導致內部孔隙增加進而強度降低。

本研究針對三種環境下水泥基材的劣化行為加以模擬，進行溶出失鈣長期實驗觀察。製作水泥漿、水泥砂漿及混凝土分別以純水及人工海水(成分如表3.4所示)浸泡混凝土試體模擬不同環境情況下失鈣情形，並以硝酸銨溶液(6N)模擬加速失鈣劣化。在環境模擬前，所有試驗用試體置於相對濕度100%的養護室養護至49天，使水泥基材發展成熟，再將試體從養護室取出直接放置於模擬環境中，進行環境及歷時時間的模擬，最後進行各項試驗。

表 3.4 人工海水成分 (ASTM-D1141)

組合化合物	濃度 (g/L)
氯化鈉	24.50
氯化鎂	11.10
硫酸鈉	4.10
氯化鈣	1.20
氯化鉀	0.70

受限於時間，各配比試體於本計畫執行期間內可完成歷時30天、60天、及90天試體之各項分析及試驗。由於水泥基材受溶出失鈣劣化反應時間甚長，試體在不同環境模擬條件下更長期之溶出失鈣情形，將於計畫時程結束後，配合可能之其他計畫，繼續更長歷時之試體分析與試驗，目前規畫之試體，足夠進行溶出失鈣試驗至歷時達三年之試體分析與試驗。環境及歷時時間的模擬如表3.5所示。

表 3.5 環境及歷時時間模擬

環境模擬	模擬狀況	本計畫期間內 完成歷時時間(天)	預定持續進行 歷時時間(天)
純水	自然環境	30、60、90	150、240、360、 540、720、1080
硝酸銨溶液	加速溶出	30、60、90	
人工海水	地下水環境	30、60、90	

1. 水泥漿配比

本研究水泥漿配比主要考量以礦物摻料不同取代量，以純水、人工海水及硝酸銨溶液分別模擬水泥漿長期受到地下水活動產生溶出劣化之評估，其配比如表3.6所示。其中配比編號係依所添加不同比例礦物摻料而有所差別：POPC純水泥漿配比，此配比中未添加任何礦物摻料；PF10與PF20組配比則添加飛灰取代水泥用量，分別為10%及20%重量比例。試體製成直徑 $\phi 5 \times 10$ cm 水泥漿圓柱試體，拆模後養護49天，始浸泡溶液進行溶出失鈣試驗。

表3.6 水泥漿配比

配比編號	膠結材料(g)		水 W (g)
	II 型水泥	飛灰	
POPC	500	0	285
PF10	450	50	285
PF20	400	100	285

w/b : 0.57, 卜作嵐材料取代水泥用量：飛灰(F)10%及 20%

2. 水泥砂漿配比

本研究水泥砂漿配比主要考量以礦物摻料不同取代量，以純水、人工海水及硝酸銨溶液分別模擬水泥砂漿長期受到地下水活動產生溶出劣化之評估，依據ASTM C305-94試驗方法之規定，以水 (0.57) : 膠結材 (1) : 粒料 (2.75) 之配合比例，分別製成3種不同配比，且在配比中均添加高性能減水劑，增進其流動性，如表3.7所示。其中配比編號係依所添加不同比例礦物摻料而有所差別：MOPC純水泥砂漿配比，此配比中未添加任何礦物摻料；MF10與MF20組配比則添加飛灰取代水泥用量，分別為10%及20%重量比例。試體製成直徑 $\phi 5 \times 10$ cm 水泥砂漿圓柱試體，拆模後養護49天，始浸泡溶液進行溶出失鈣試驗。

表 3.7 水泥砂漿配比

配比 編號	膠結材料(g)		水 W (g)	細粒料 (g)	減水劑 (g)
	II 型水泥	飛灰			
MOPC	500	0	285	1375	5
MF10	450	50	285	1375	5
MF20	400	100	285	1375	5

w/b : 0.57, 卜作嵐材料取代水泥用量：飛灰(F)10%及 20%

3. 混凝土配比

本試驗混凝土配比設計主要考量礦物摻料不同取代量，對於混凝土障壁材料長期受地下水活動可能造成的影響加以評估。混凝土配比設計係依據ACI 349-97中關於核能安全混凝土結構物的材料規定，將水膠比（w/b, water-binder ratio）固定，添加不同比例礦物摻料以取代水泥，製作設計抗壓強度為4000 psi之混凝土。混凝土配比如表3.8所述，水膠比採用0.57，且所有配比均添加F型高性能減水劑，使其工作性達到所要求之坍度。其中配比編號係依所添加不同比例礦物摻料而有所差別：COPC純水泥混凝土配比，此配比中未添加任何礦物摻料；CF10與CF20組配比則添加飛灰取代水泥用量，分別為10%及20%重量比例。試體製成直徑 $\phi 5 \times 10$ cm 混凝土圓柱試體，拆模後養護49天，始浸泡溶液進行溶出失鈣試驗。

表 3.8 混凝土配比

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	403.51	-	974.89	680.97	230	4.035
CF10	363.16	40.35	974.89	680.97	230	4.035
CF20	322.81	80.70	974.89	680.97	230	4.035

w/b：0.57，卜作嵐材料取代水泥用量：飛灰(F)10%、20%

3.3.3 試驗方法

1. 溶出失鈣試驗

本研究製作水泥漿、水泥砂漿及混凝土試體，並以礦物摻料取代不同水泥用量，製成直徑 $\phi 5 \times 10$ cm 圓柱試體，拆模後養護49天，為能長期

觀察試體溶出的狀況，利用封蠟法塗封試體各表面，使試體僅能有單面與溶液環境接觸(如圖 3.7 所示)，以便進行長時間的溶出失鈣試驗。



圖 3.7 試體封蠟完成

溶出失鈣試驗分別利用純水、人工海水及硝酸銨三種不同溶液，以純水及人工海水浸泡混凝土試體模擬不同環境情況下溶出失鈣情形，而以硝酸銨溶液(6N)模擬加速失鈣劣化，試驗則是將試體分別置於裝滿不同試驗溶液之塑膠盆中，進行長期溶出失鈣試驗之模擬。

待浸泡達預定歷時時間後取出，再利用混凝土切割機及鑽石切割機將試體切割成待測試樣厚度為 2mm，如圖 3.7 所示。然後進行掃描式顯微鏡 SEM-EDS 及試體容積比重之分析，分析試體溶出失鈣劣化情形。



圖 3.7 試片切割圖

2. 掃描式顯微鏡SEM之能量分散光譜儀EDS分析

SEM試驗樣本取得，為求精確及連貫描述出利用SEM-EDS所取得的試體中鈣離子含量以及鈣矽含量比值(Ca/Si ratio)變化。將浸泡到達試驗齡期之試體取出，利用切割機將圓柱試體切割成長條狀，再利用鑽石切割機進行細部之切割，切割試片厚為2mm，如圖3.8所示。



圖3.8 試片切割圖

試片切割後，取待測試樣並將試樣放進低溫烘箱（40°C）中進行乾燥處理，試樣乾燥後利用SEM-EDS專用承座及碳膠帶將試樣固定於專用承

座，再將試樣放置於鍍金機上進行表面鍍膜處理，使試樣具有導電性，最後再將試樣放置於電子顯微鏡試驗儀器中進行觀察。

3. 容積比重

根據ASTM C642-97，將浸泡於不同環境中之試體，待達試驗歷時時間後，烘乾秤重，並放置於水中24小時，量其濕潤狀況之重量，再將其放置沸騰水中5小時，待試體冷卻後量其重量，並秤其水中重量，利用ASTM C642-97計算出其容積比重。但是利用ASTM C642-97所需試體最少體積約350cm³或是重量約800公克，由於本試驗欲取得受溶出失鈣試體每隔2mm之容積比重變化，藉由容積比重變化判斷溶出失鈣劣化之程度。若依ASTM C642-97要求每2mm之試片無法利用其方法求得容積比重，所以利用封蠟法來取得每隔2mm之容積比重。將浸泡到達試驗齡期後試體取出，利用切割機將圓柱試體切割成長條狀，再利用鑽石切割機進行細部之切割，切割試片厚為2mm。封蠟法試驗步驟如下所示：

- (1) 未封蠟試體之質量：試體放置在室溫之空氣中至少持續1小時後秤其重量，作為W1。
- (2) 封蠟試體在空氣中之質量：以融解之石蠟塗在試體全部表面，應具足夠厚度密封試體全部表面之空隙。讓封蠟試體在室溫空氣中冷卻30分鐘，然後秤其重量，作為W4。
- (3) 封蠟試體在水中之質量：將封蠟試體浸入溫度25°C之水中後秤其重量，作為W5。
- (4) 計算試體容積比重依下列公式計算：

$$\text{容積比重} = W1 / [W4 - W5 - (W4 - W1) / G]$$

式內，W1=乾燥試體在空氣中之質量(g)

W4=乾燥試體封蠟後在空氣中之質量(g)

W5=乾燥試體封蠟後在水中之質量(g)

G=石蠟在 25°C 時之比重(0.90)

肆、結果與分析

低放射性廢棄物處置場工程障壁主要為混凝土結構其服務年限長達數百年以上，且長期處於接觸地下水的環境中，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甚為重要。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。溶出失鈣現象產生後，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、鋼筋腐蝕或引發硫酸鹽侵襲而產生膨脹裂縫等，因而降低其服務年限。

本研究之目的乃探討混凝土材料受溶出失鈣效應，利用混凝土材料製作試體進行環境模擬試驗。環境模擬以真實環境相類似的條件為原則進行長期模擬試驗，藉以瞭解溶出失鈣變化情形，並嘗試建立溶出深度預估模式。

本研究主要是利用低真空掃描式電子顯微鏡SEM附屬能量分散光譜儀EDS分析，將浸泡不同溶液不同配比之試驗齡期之試體，利用SEM-EDS分析取得試體由溶液曝露面從外而內之鈣離子的分佈以及鈣矽含量比值的變化，以便判定混凝土材料之劣化情況。

4.1 掃描式顯微鏡 SEM 之能量分散光譜儀 EDS 分析

4.1.1 各水泥基材在不同溶出環境中 SEM-EDS 分析

本研究以掃描式電子顯微鏡SEM內附之能量分散光譜儀試驗EDS求得

試體受溶出後各內部部位之鈣矽含量比值 (Ca/Si)，依此鈣矽比之範圍來界定出鈣離子溶出所入侵之劣化深度。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。

本研究利用SEM-EDS量測試體的深度以每2mm為一單位，0~2 mm的深度以2 mm表示之，2~4 mm的深度以4 mm表示之，以此類推。以下針對各水泥基材在受不同溶出環境之歷時時間作用後，探討鈣矽比 (Ca/Si) 之變化情形。由於溶出失鈣效應在初期並明顯，為節省試驗時間及經費，僅利用SEM-EDS量測2~10mm、20mm及30mm共七個試片，量測結果如下所示。

1. 浸泡於純水環境中

鈣矽比值係利用SEM-EDS量測所得，經SEM-EDS量測後可得知鈣與矽含量，經計算後可得其鈣與矽之比值 (Ca/Si)，藉此數值以判定其劣化深度。

圖4.1~圖4.3為水泥漿(P)、水泥砂漿(M)及混凝土(C)試體浸泡於純水中，歷時30天，利用SEM-EDS所測出其鈣矽比與距表面深度之剖面圖。

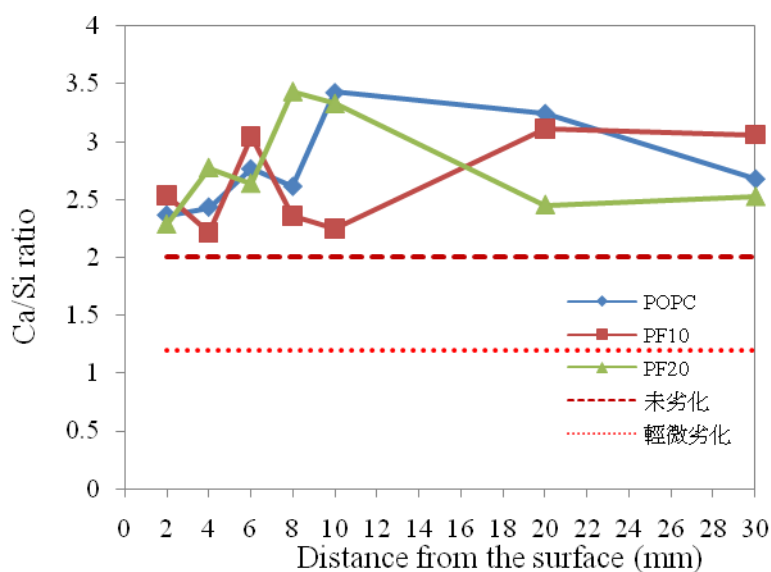


圖4.1 水泥漿試體浸泡於純水中歷時30天之鈣矽比

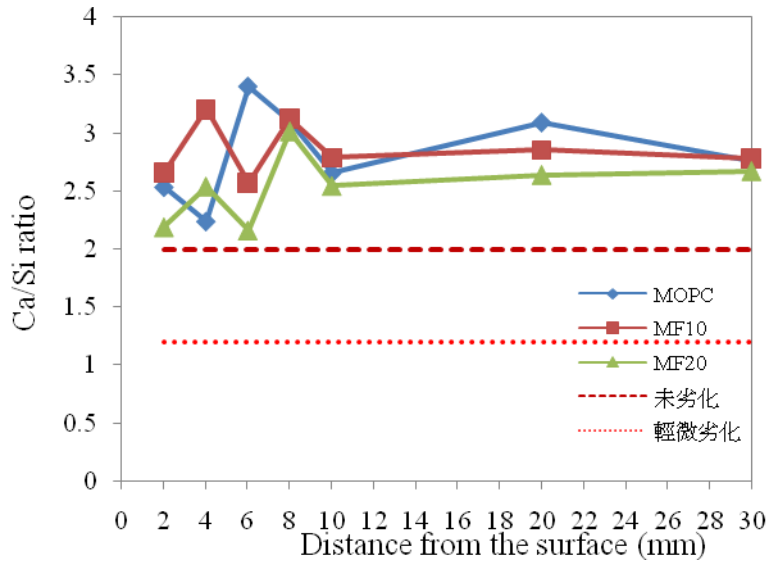


圖4.2 水泥砂漿試體浸泡於純水中歷時30天之鈣矽比

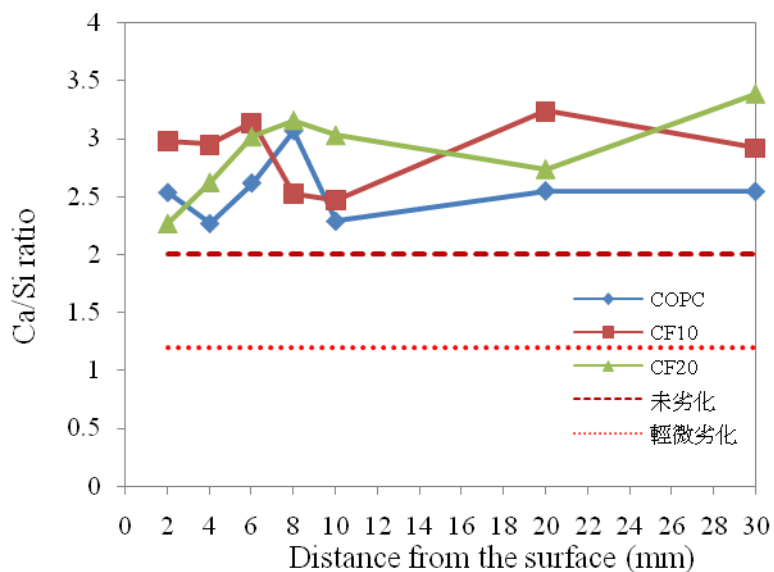


圖4.3 混凝土試體浸泡於純水中歷時30天之鈣矽比

由圖4.1~圖4.3可以看出三種試體浸泡於純水中，其各深度之鈣矽比值由於分析係針對微區我進行，因此量測值呈現有起伏現象，但其值皆大於2.0，所以判斷皆未受溶出失鈣影響而產生劣化現象。

圖4.4~圖4.6為水泥漿(P)、水泥砂漿(M)及混凝土(C)試體浸泡於純水

中，歷時60天鈣矽比與距表面深度之剖面圖。由圖4.4~圖4.6亦可以看出三種試體浸泡於純水歷時60天，其各深度之鈣矽比值也皆大於2.0，可見尚未受溶出失鈣影響而產生劣化現象。圖4.1~圖4.6各試體浸泡於純水中歷時30、60天各深度切片試體利用SEM-EDS其鈣矽比皆高於2.0，試體由外到內皆未受純水溶出影響，未來將持續觀測歷時90、150、270、360天之結果。

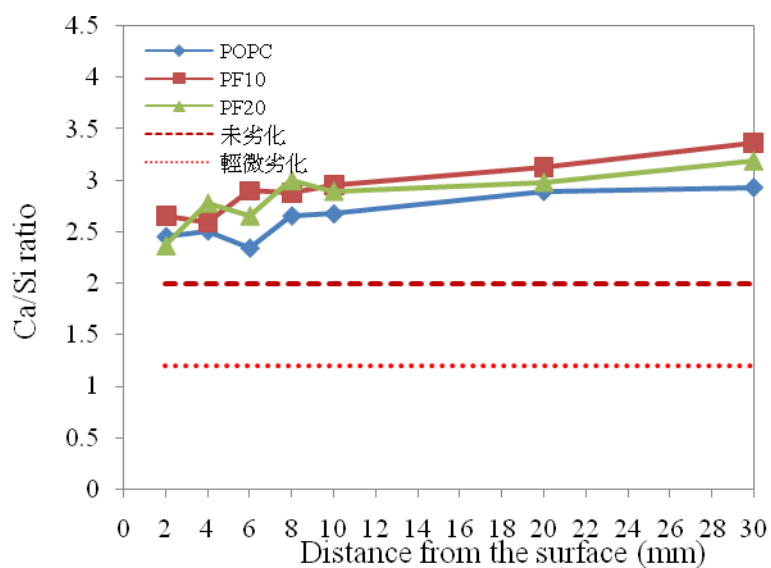


圖4.4 水泥漿試體浸泡於純水中歷時60天之鈣矽比

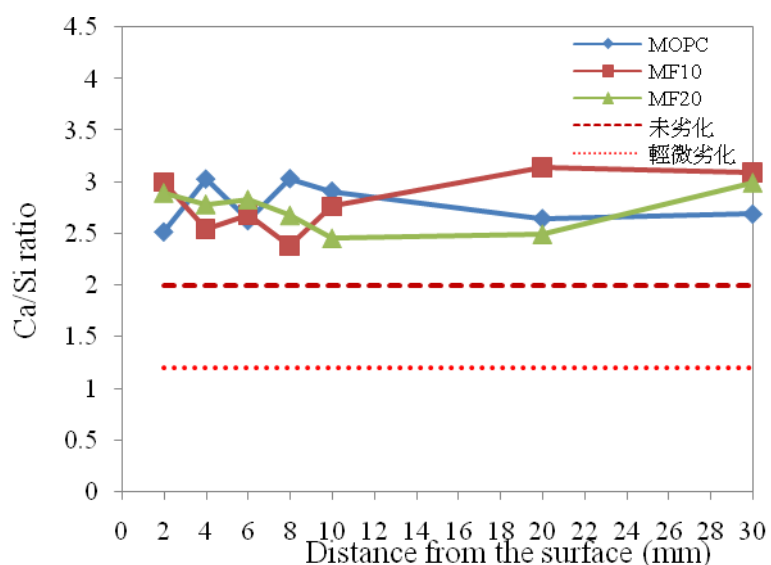


圖4.5 水泥砂漿試體浸泡於純水中歷時60天之鈣矽比

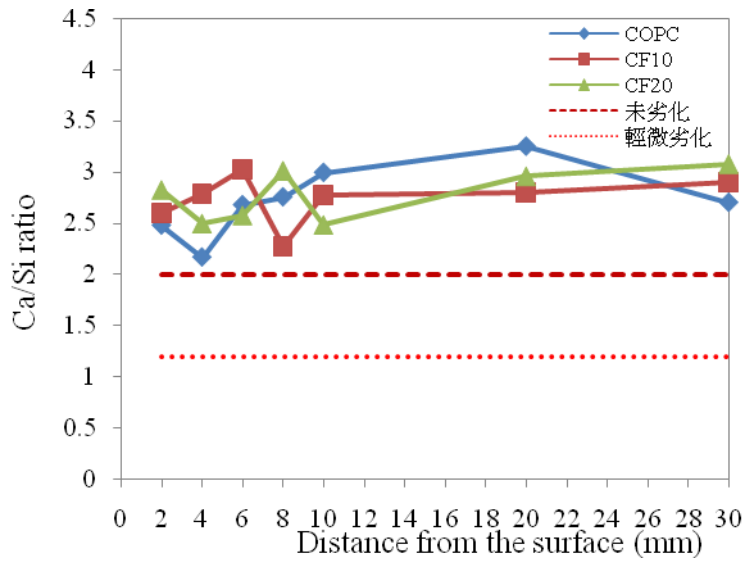


圖4.6 混凝土試體浸泡於純水中歷時60天之鈣矽比

2. 浸泡於人工海水環境中

圖4.7~圖4.9為水泥漿(P)、水泥砂漿(M)及混凝土(C)試體浸泡於人工海水中，歷時30天，鈣矽比與距表面深度之剖面圖。

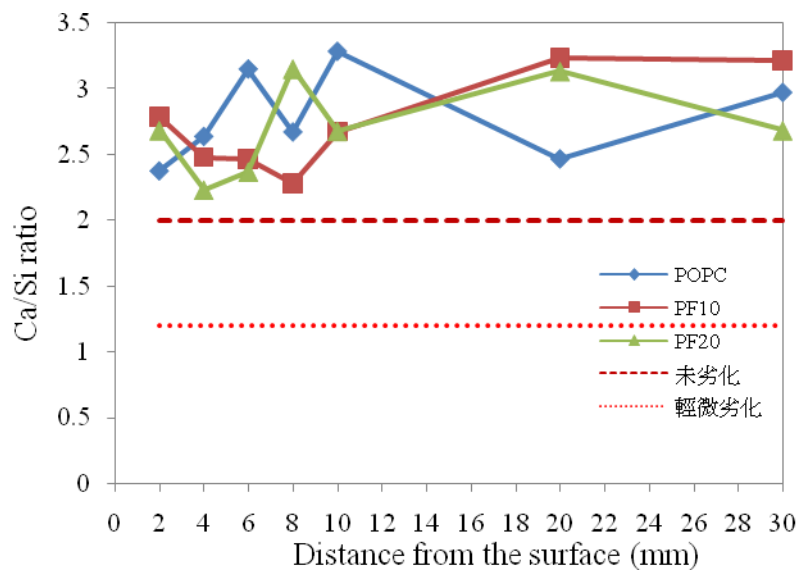


圖4.7 水泥漿試體浸泡於人工海水中歷時30天之鈣矽比

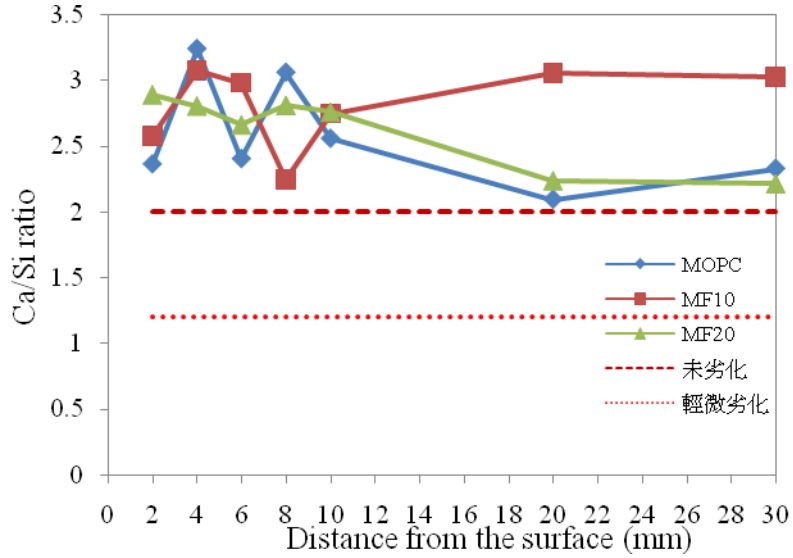


圖4.8 水泥砂漿試體浸泡於人工海水中歷時30天之鈣矽比

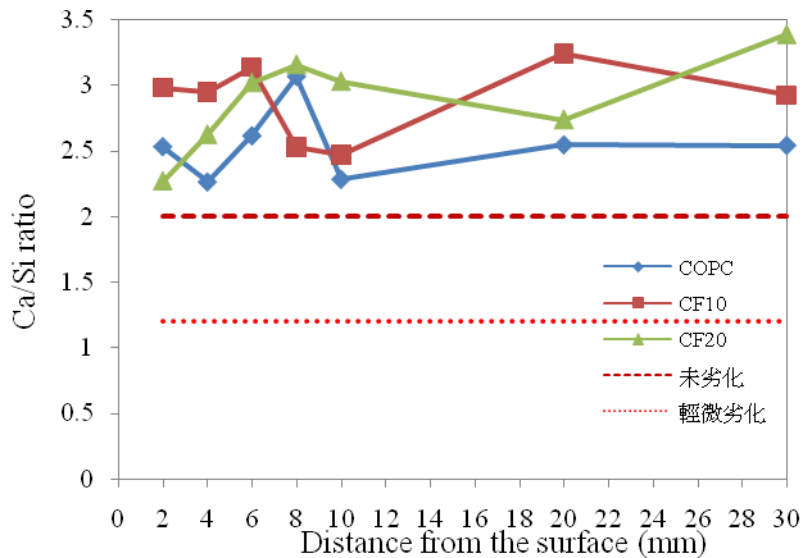


圖4.9 混凝土試體浸泡於人工海水中歷時30天之鈣矽比

由圖4.7~圖4.9可以看出三種試體浸泡於人工海水中，其各深度之鈣矽比值皆大於2.0，所以判斷皆未受溶出失鈣影響而產生劣化現象。

圖4.10~圖4.12為水泥漿(P)、水泥砂漿(M)及混凝土(C)試體浸泡於人工海水中，歷時60天，鈣矽比與距表面深度之剖面圖，各深度之鈣矽比值皆大於2.0，可以得知試體浸泡於純水及人工海水中歷時30、60天尚未可觀測出純水及人工海水對各種水泥基材所製成之試體溶出失鈣之影響，未來持

續觀測歷時90、150、270、360天之結果。

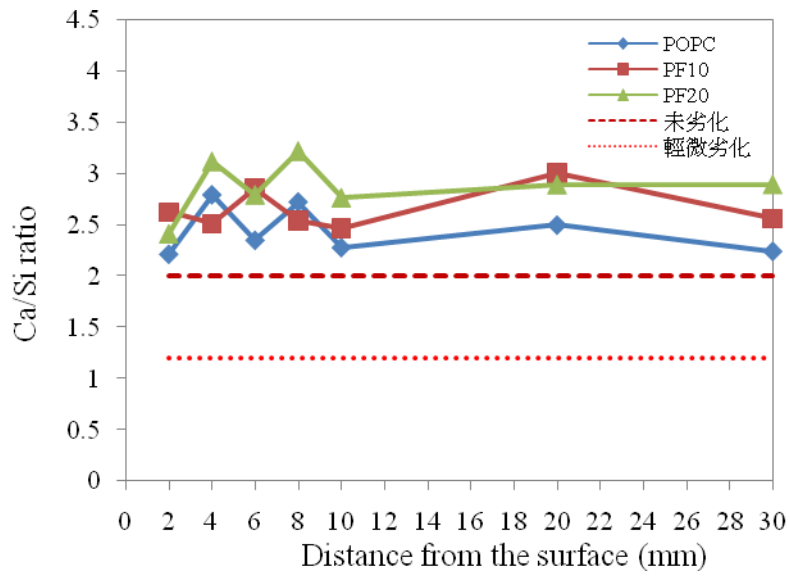


圖4.10 水泥漿試體浸泡於人工海水中歷時60天之鈣矽比

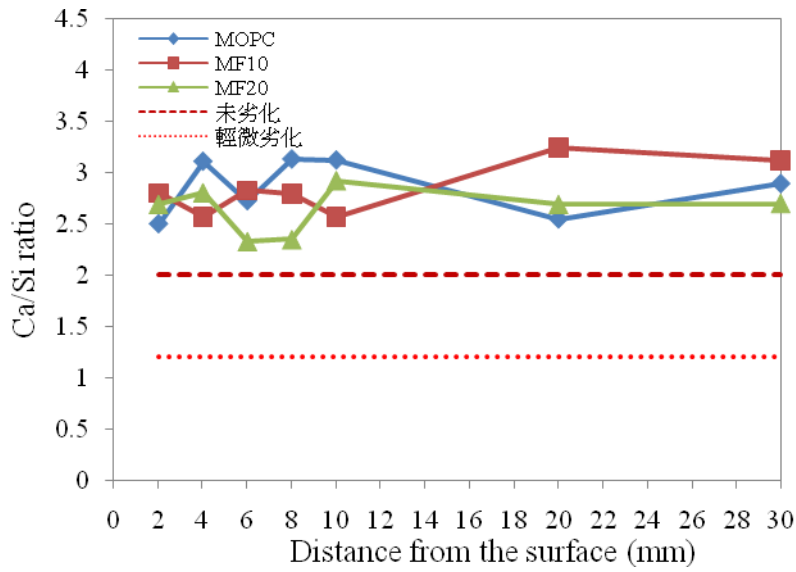


圖4.11 水泥砂漿試體浸泡於人工海水中歷時60天之鈣矽比

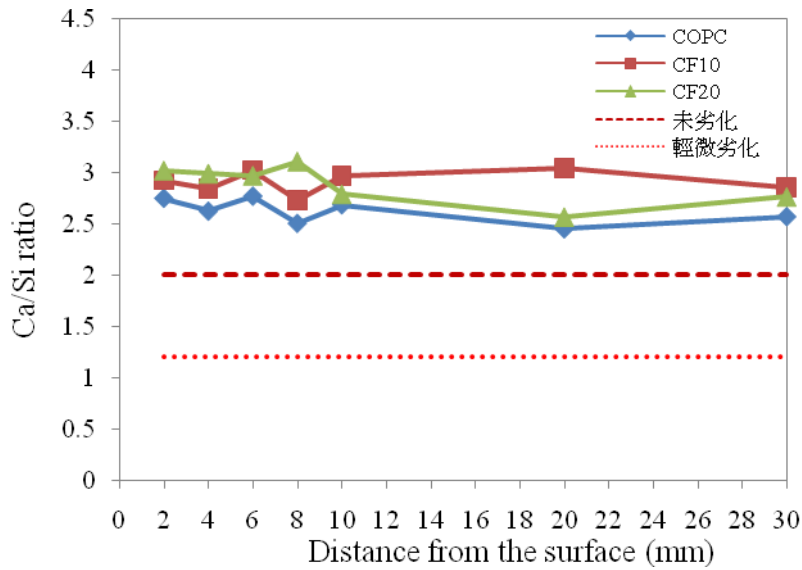


圖4.12 混凝土試體浸泡於人工海水中歷時60天之鈣矽比

3. 浸泡於硝酸銨溶液環境中

依據2.3.3節所述，水泥基材長期與地下水接觸，其對於水泥漿體溶出的現象較為緩慢；若與酸性物質接觸如硝酸銨(NH_4NO_3)，則會加速水泥漿體溶出劣化 (Heukamp et al., 2001; Carde et al., 1997)，溶出劣化的進行路徑是經由試體本身內部孔隙，藉由液態水或其它酸性溶液透過孔隙，先溶出孔隙中的鈣離子，然後溶出孔隙周圍氫氧化鈣之鈣離子，最後則會溶出C-S-H膠體中之鈣離子。圖4.13~圖4.15為水泥漿(P)、水泥砂漿(M)及混凝土(C)試體浸泡於硝酸銨溶液中，歷時30天，鈣矽比與距表面深度之剖面圖。圖4.16~圖4.18為水泥漿、水泥砂漿及混凝土試體浸泡於硝酸銨溶液中，歷時60天，鈣矽比與距表面深度之剖面圖。

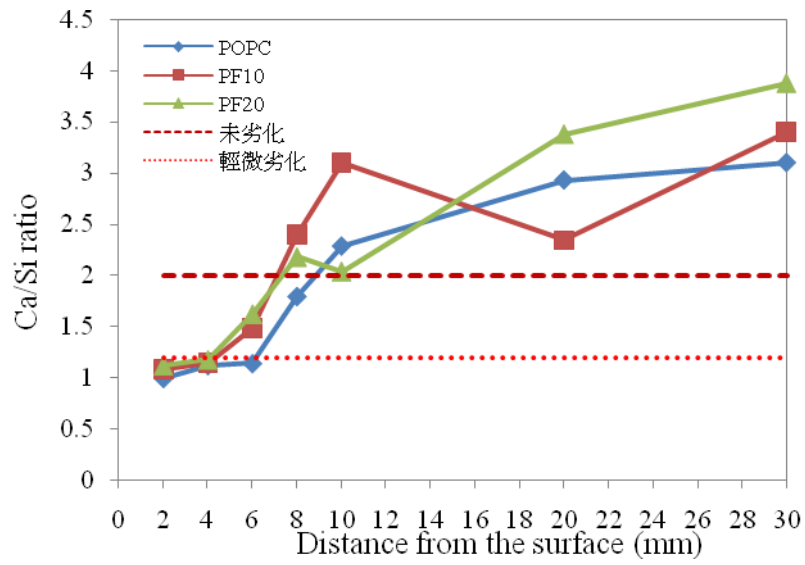


圖4.13 水泥漿試體浸泡於硝酸銨溶液中歷時30天之鈣矽比

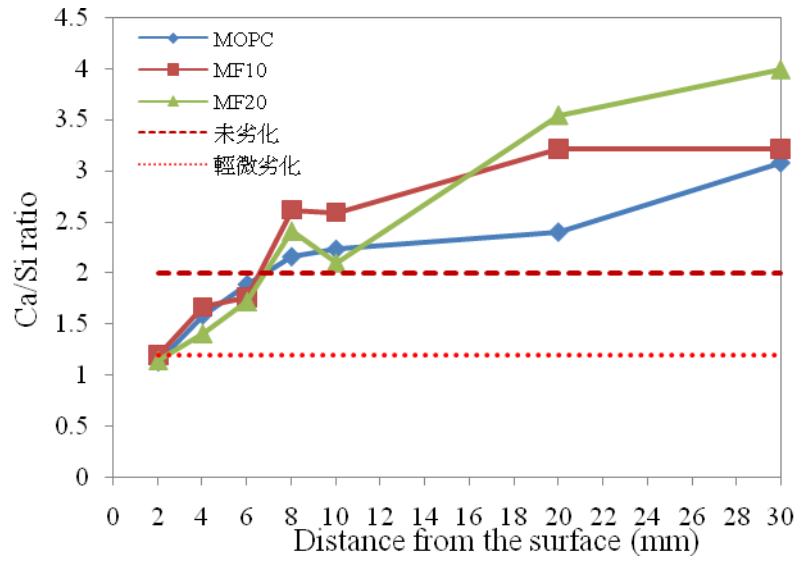


圖4.14 水泥砂漿試體浸泡於硝酸銨溶液中歷時30天之鈣矽比

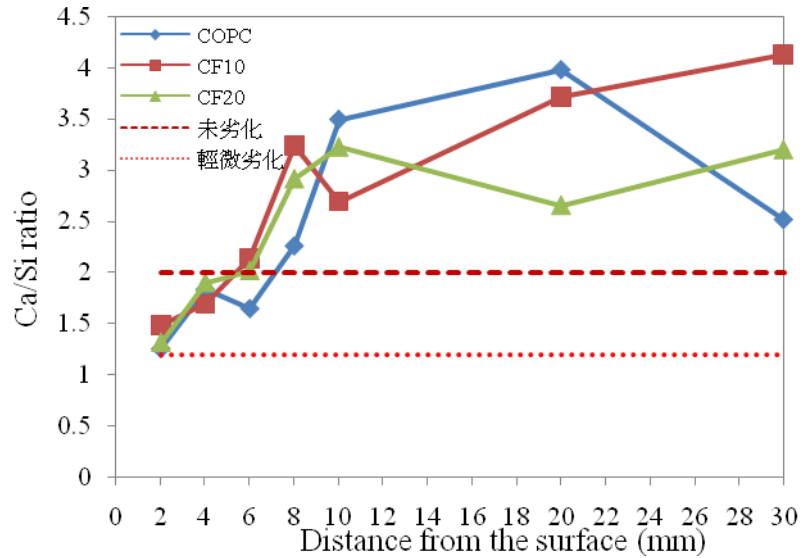


圖4.15 混凝土試體浸泡於硝酸銨溶液中歷時30天之鈣矽比

由圖4.13~圖4.15浸泡於硝酸銨溶液中歷時30天可以看出水泥漿、水泥砂漿及混凝土試體皆因為硝酸銨溶液讓各試體產生溶出失鈣劣化。且以水泥漿、水泥砂漿較為顯著，輕微劣化深度達約6mm，亦可發現添加卜作嵐材料(飛灰)比OPC試體有略佳的抵抗硝酸銨之溶出劣化。圖4.16~圖4.18浸泡於硝酸銨溶液中歷時60天，溶出失鈣又比歷時30天更深入試體中，造成各試體溶出失鈣略嚴重，且以水泥漿、水泥砂漿較嚴重，輕微劣化深度達約8mm，混凝土試體劣化達約6mm，且有添加飛灰較OPC略佳。混凝土試體抵抗溶出失鈣有略佳原因，主要因混凝土中粗、細粒料讓混凝土內部結構排列較水泥漿及水泥砂漿緻密，可改變溶出失鈣路徑且添加飛灰會更降低試體中的孔隙率，所以各試體添加飛灰都有略佳於OPC抵制硝酸銨溶出失鈣劣化。

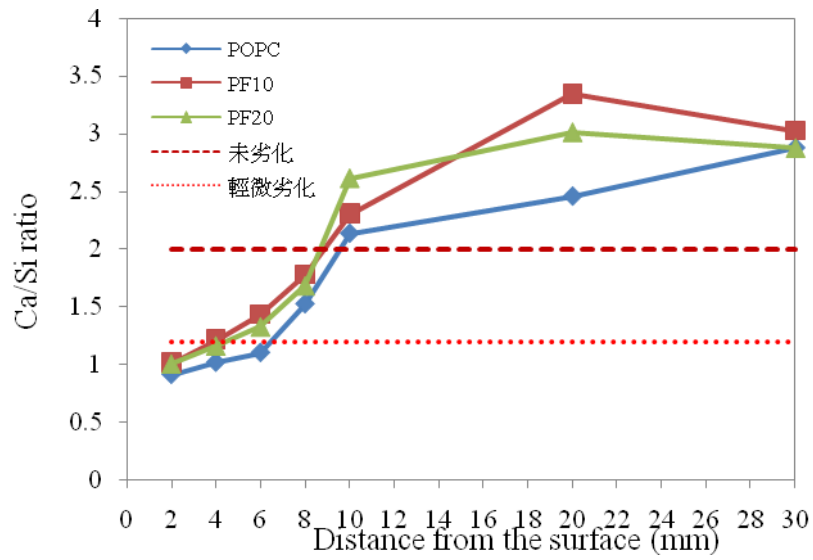


圖4.16 水泥漿試體浸泡於硝酸銨溶液中歷時60天之鈣矽比

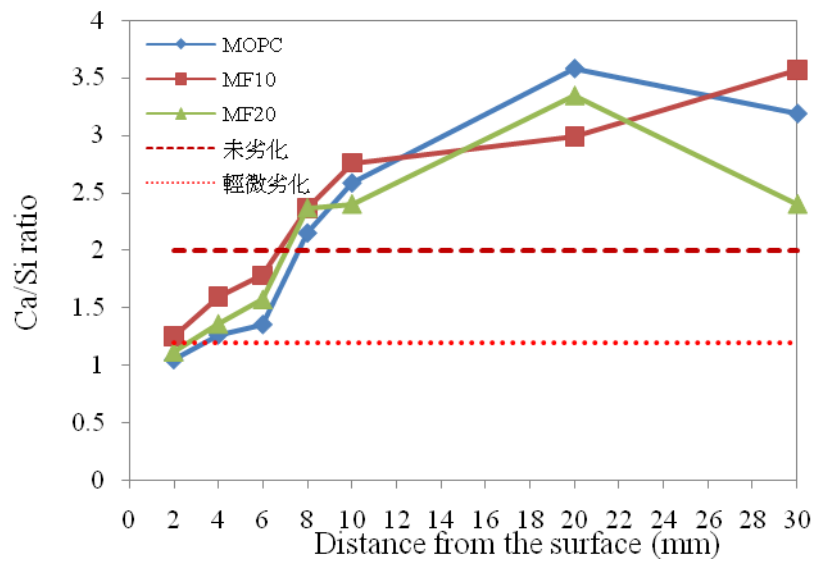


圖4.17 水泥砂漿試體浸泡於硝酸銨溶液中歷時60天之鈣矽比

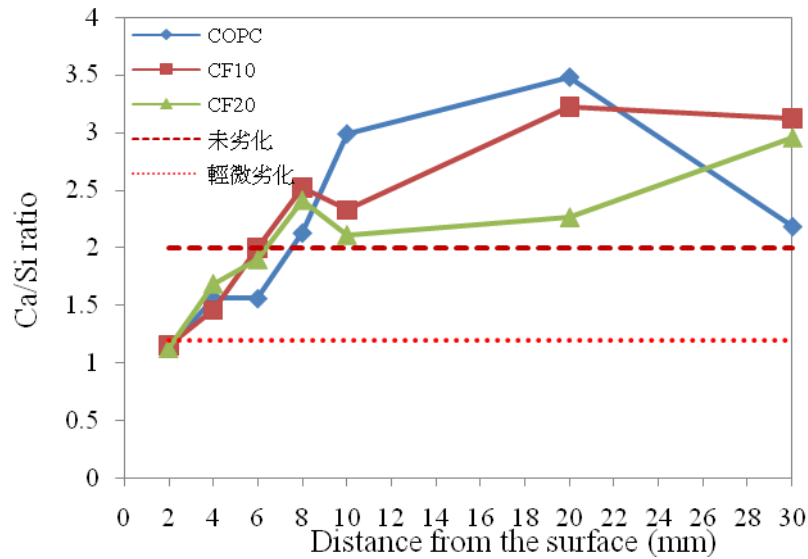


圖4.18 混凝土試體浸泡於硝酸銨溶液中歷時60天之鈣矽比

上述試驗結果顯示，不論何種配比試體浸泡純水及人工海水，歷時30及60天試體表面各深度鈣矽比皆在2.0以上，可知由於浸泡時間不長，各試體皆尚未受溶出失鈣效應影響。但浸泡硝酸銨溶液進行溶出失鈣試驗之水泥基材料，以水泥漿試體受溶出失鈣效應最顯著，水泥砂漿試體次之，而以混凝土試體較不嚴重，這主要是因為混凝土中粗、細粒料的堆積，使溶液進出路徑長度增加且曲折度增加，而延緩鈣離子溶出。

依據各配比鈣矽比與距表面深度分析結果，表4.1列出不同配比水泥基材料浸泡硝酸銨不同歷時之溶出失鈣深度，劣化深度以鈣矽比2.0為基準，數值小於2.0即視為已受到溶出失鈣作用影響。由表中亦可看出浸泡歷時與溶出失鈣劣化深度有關，且添加卜作嵐材料之水泥基材料失鈣劣化深度皆小於純水泥材料，可見使用卜作嵐材料於水泥基材中確實有抑制溶出失鈣之功能。

表4.1 不同配比浸泡硝酸不同歷時溶出失鈣深度

材料種類	歷時(天)	入侵深度(mm)		
		OPC	F10	F20
水泥漿(P)	30	6~8	4~6	4~6
	60	6~8	6~8	6~8
水泥砂漿(M)	30	4~6	4~6	4~6
	60	4~6	4~6	4~6
混凝土(C)	30	4~6	2~4	2~4
	60	4~6	4~6	4~6

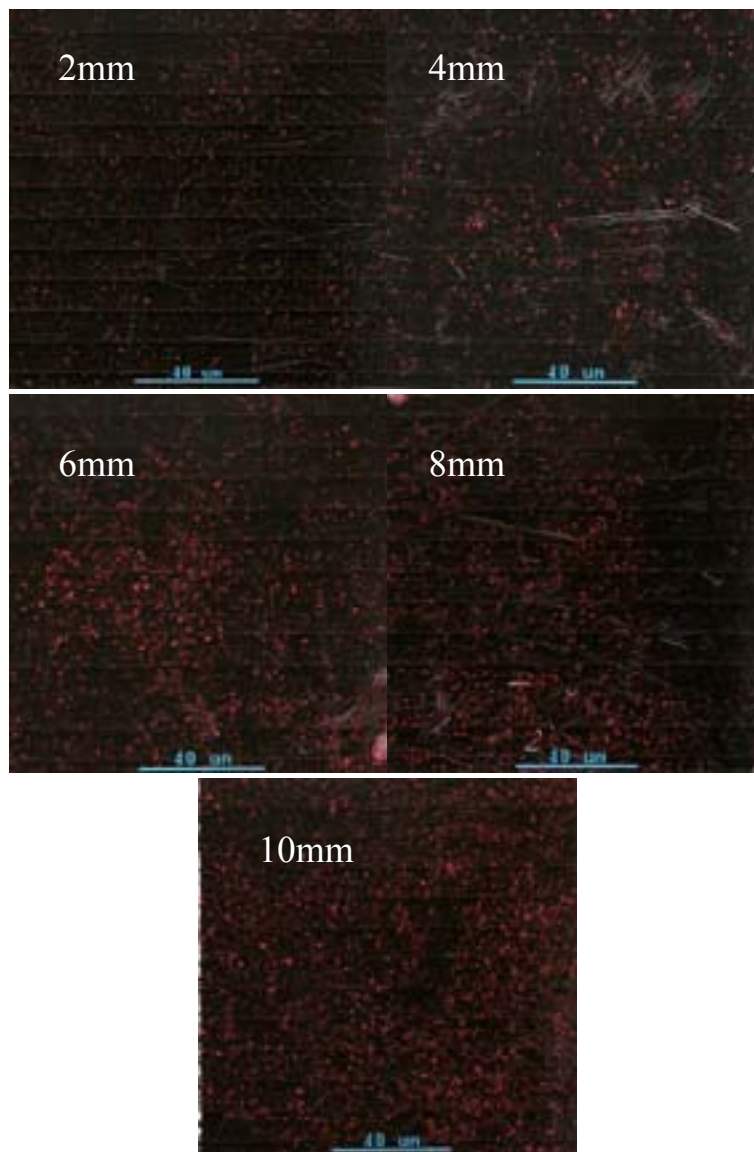


圖4.19 混凝土試體浸泡於硝酸銨溶液中歷時30天之面掃描圖

圖4.19為混凝土試體浸泡於硝酸銨溶液中歷時30天之面掃描圖，利用SEM-EDS之Mapping功能，選擇鈣離子進行面掃描之功能即可得到各深度鈣離子的分佈，圖中紅點即代表鈣離子的含量變化，當越接近表面也就是浸泡表面時，鈣離子的溶出較多而使鈣離子的含量變低；而離浸泡表面越遠鈣離子溶出的量相對較少。圖4.19就是2mm~10mm混凝土試體浸泡於硝酸銨溶液中歷時30天之面掃描圖，可由紅點多寡判斷溶出失鈣劣化的狀況。

4.2 容積比重

4.2.1 各水泥基材在不同溶出環境中對容積比重之影響

1. 浸泡於純水環境中

圖4.20~圖4.22為水泥漿(P)、水泥砂漿(M)及混凝土(C)試體浸泡於純水中，歷時30天，依據3.3.3節容積比重所述方法，以封蠟法取得各不同試體浸泡純水中各試片之容積比重，圖中橫軸為試片距離曝露於純水之試體表面之深度，且每隔2mm取一試片量測其容積比重。由圖可以觀察各試體容積比重在距曝露面不同深度雖有些差異，但差異不大。不論水泥漿、水泥砂漿或混凝土試體容積比重並未因浸泡純水中歷時30天而有明顯變化。

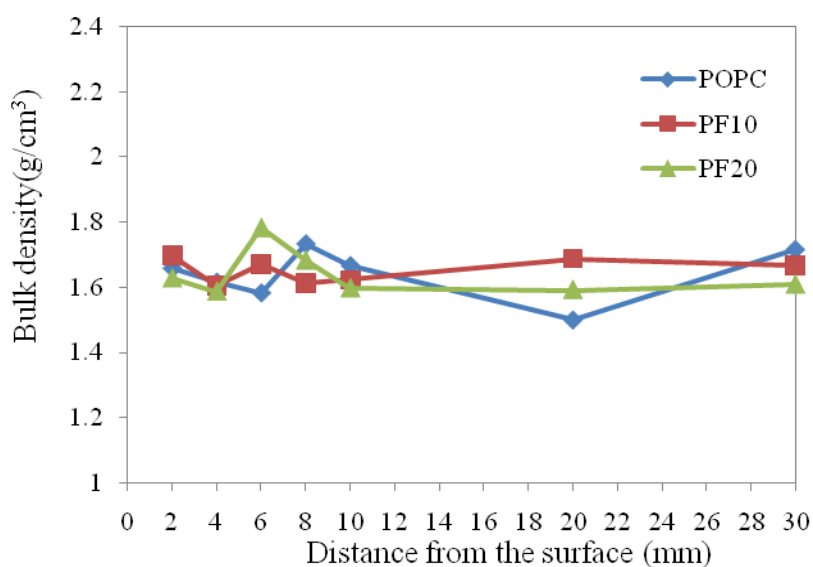


圖 4.20 水泥漿試體浸泡於純水水歷時 30 天之容積比重

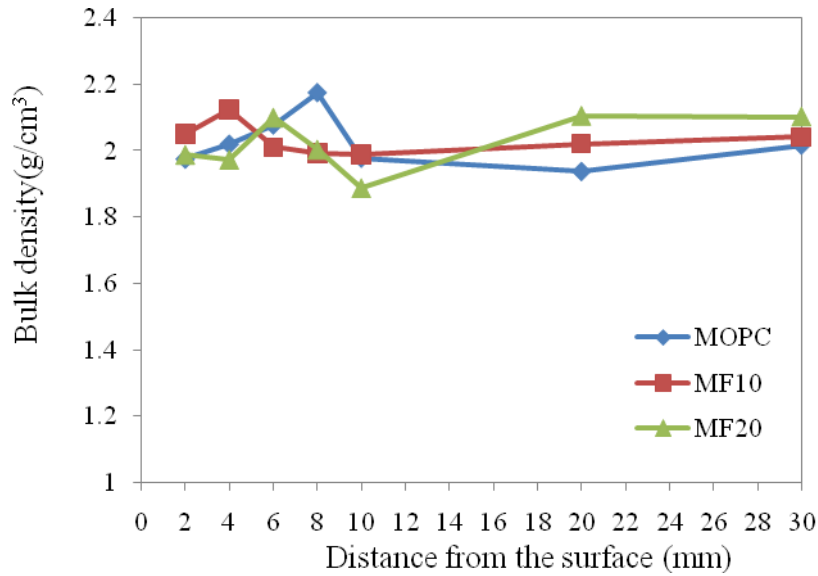


圖 4.21 水泥砂漿試體浸泡於純水水歷時 30 天之容積比重

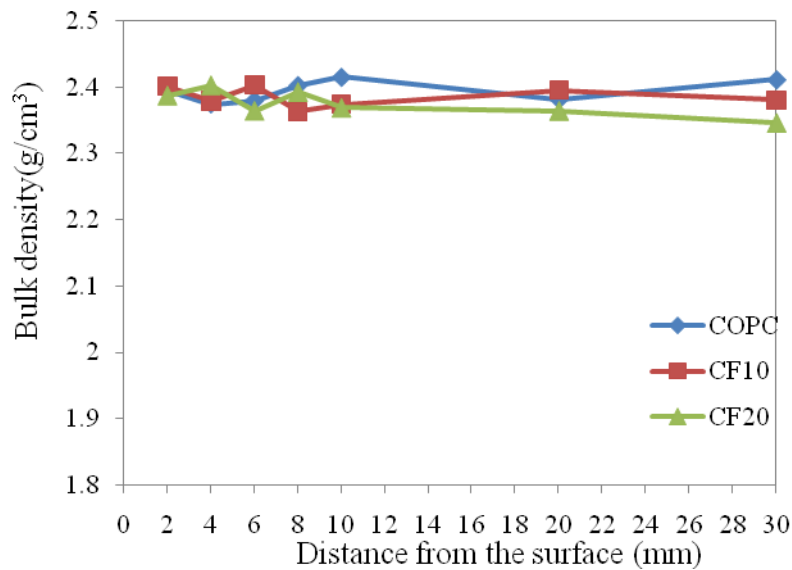


圖 4.22 混凝土試體浸泡於純水水歷時 30 天之容積比重

2. 浸泡於人工海水環境中

圖4.23~圖4.25為水泥漿(P)、水泥砂漿(M)及混凝土(C)試體浸泡於人工海水中，歷時30天，依據3.3.3節容積比重所述方法，以封蠟法取得各不同試體浸泡人工海水中各試片之容積比重。由圖可以觀察各試體容積比重在不同深度與浸泡純水趨勢相同。不論水泥漿、水泥砂漿或混凝土試體之容

積比重並未因浸泡人工海水中歷時30天而有明顯變化。

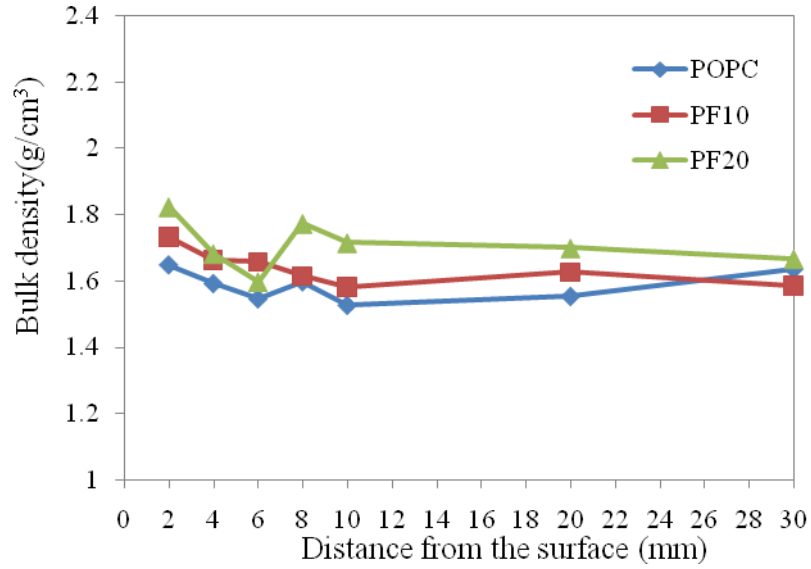


圖 4.23 水泥漿試體浸泡於人工海水歷時 30 天之容積比重

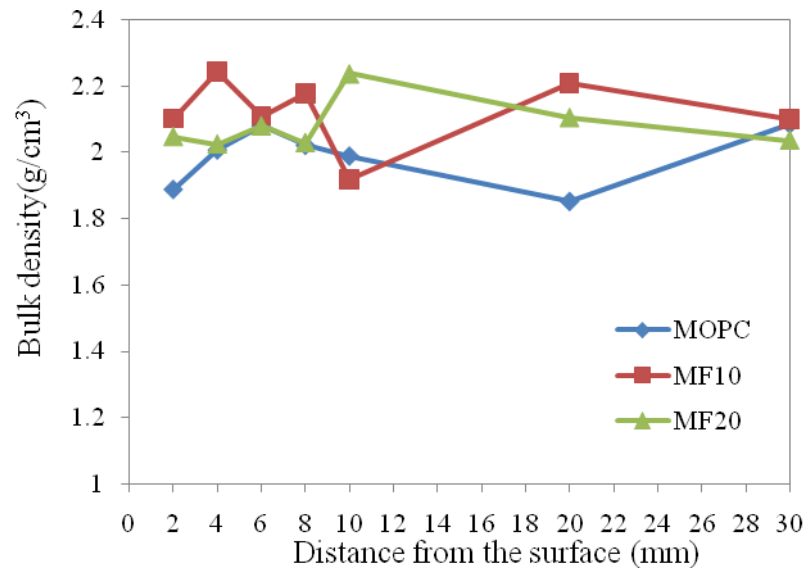


圖 4.24 水泥砂漿試體浸泡於人工海水歷時 30 天之容積比重

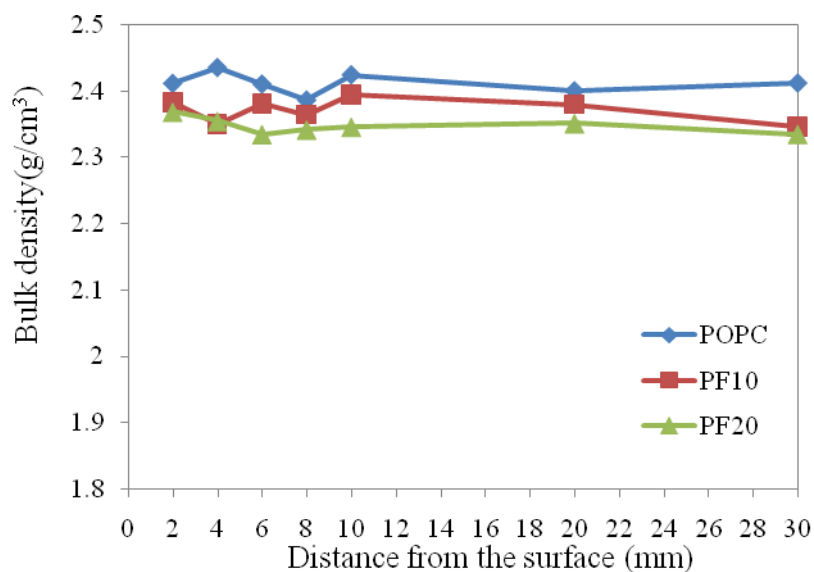


圖 4.25 混凝土試體浸泡於人工海水歷時 30 天之容積比重

3. 浸泡於硝酸銨溶液環境中

圖4.26~圖4.28為水泥漿(P)、水泥砂漿(M)及混凝土(C)試體浸泡於硝酸銨溶液中，歷時30天，依據3.3.3節容積比重所述方法，以封蠟法取得各不同試體浸泡硝酸銨溶液中沿試體深度每隔2mm截取試片之容積比重。由圖可以觀察到不論水泥漿、水泥砂漿及混凝土試體之容積比重在距離曝露於硝酸銨溶液表面0~6mm 深度範圍內出現降低的現象，相較之下後半段試體之容積比重則未受溶出影響而維持穩定。可以推斷由於浸泡於硝酸銨溶液中，藉由酸性溶液穿過孔隙，進而快速溶出孔隙周圍氫氧化鈣，經由酸性溶液加速其離子間的移動速度，因而提高其溶出的速率，造成各試體質量損失量及孔隙率增加，使接近曝露於硝酸銨溶液表面之試片容積比重降低。依據2.3.3節所述，與酸性物質接觸如硝酸銨(NH₄NO₃)，則會加速水泥漿體溶出劣化(Heukamp et al., 2001; Carde et al., 1997)，溶出劣化的進行路徑是經由混凝土材料本身內部孔隙，藉由液態水或其它酸性溶液透過孔隙，先溶出孔隙中的鈣離子，進而溶出孔隙壁周圍氫氧化鈣中之鈣離子，更甚者則會溶出C-S-H膠體中之鈣離子。總之，溶出失鈣劣化會讓混凝土整體的孔隙率增加則容積比重也會相對降

低，這對於有害物質的入侵是有助長的效應，若有害物質為氯離子，將會對混凝土結構物產生影響，進而產生鋼筋的腐蝕，將會縮減混凝土結構物的壽命，這對混凝土工程障壁會造成相當程度的影響。

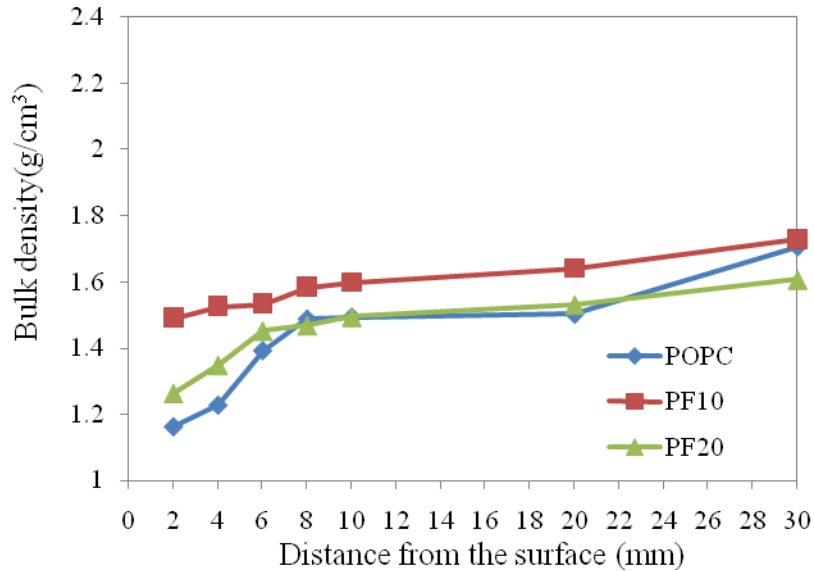


圖 4.26 水泥漿試體浸泡於硝酸鉍溶液歷時 30 天之容積比重

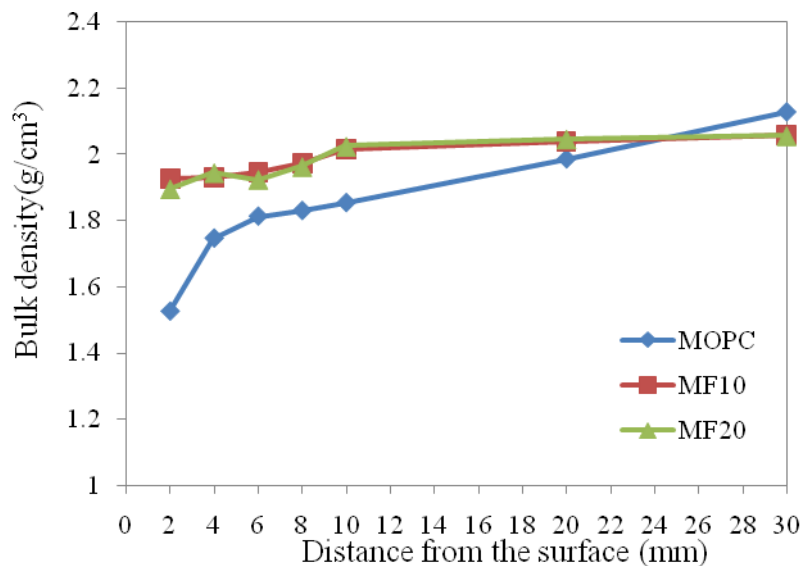


圖 4.27 水泥砂漿試體浸泡於硝酸鉍溶液歷時 30 天之容積比重

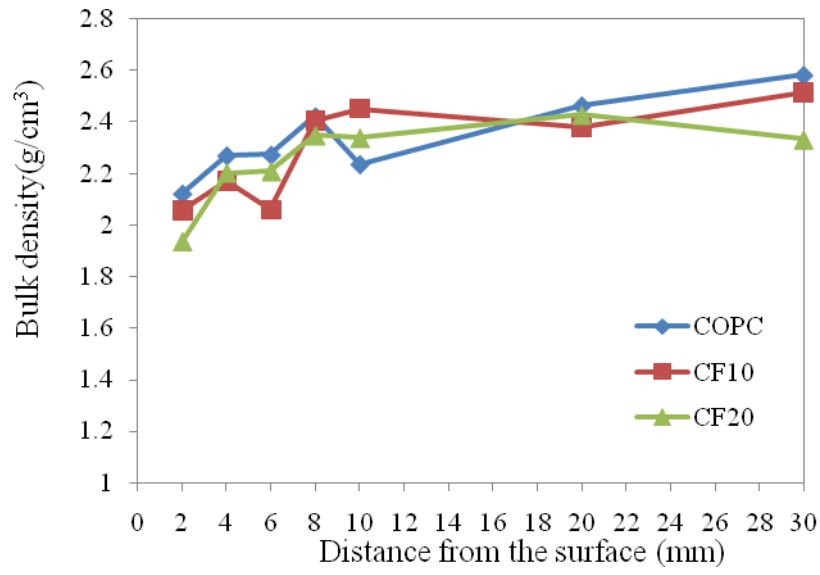


圖 4.28 混凝土試體浸泡於硝酸銨溶液歷時 30 天之容積比重

伍、敏感度分析

本研究所使用之敏感度分析程式為美國國家標準署 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 所建立之4SIGHT模擬程式，透過程式參數分析，瞭解溶出失鈣對混凝土障壁劣化入侵的影響效應。

5.1 參數敏感度分析

4SIGHT模擬程式中內建參數分類為混凝土性質參數、水泥性質參數、處置環境參數、邊界條件參數、運算參數等。混凝土性質參數中包含組成因子(Formation factor)、孔隙率、滲透率、水灰比；水泥性質參數中包含 K_2O 與 Na_2O 所佔之質量百分比；處置環境參數中包含混凝土厚度、鋼筋埋設深度、裂縫間距、裂縫寬度與裂縫深度；邊界條件參數中包含 OH^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 離子濃度與靜壓力水頭(Hydraulic Pressure)；運算參數中包含亂數種子、反覆運算與年限。

程式中所套用之參數值以試驗參數值為主，每次只對一個參數作變化，觀察各參數對於氯離子入侵剖面的影響，進行參數分析所使用之參數與參數值如表5.1 所示。

表 5.1 程式參數與參數值

參數種類	參數分析選用值		
	程式參數	預設值	下限值
混凝土性質(Concrete Properties)			
組成因子(Formation Factor)	2000	152	1300
孔隙率(Porosity)	0.06	-	-
滲透率(Permeability), cm/s	1.0E-9	-	-
水灰比(w/c)	0.45	0.57	0.63
水泥性質(Cement Properties)			
氧化鉀含量(K ₂ O), Mass %	1.2	0.6	1.2
氧化鈉含量(Na ₂ O), Mass %	0.4	0.15	0.4
處置環境(Geometry)			
混凝土厚度(Concrete Thickness), m	1.0	0.2	0.2
鋼筋埋設深度(Reinforcement Depth), m	0.8	0.08	0.08
裂縫間距(Crack Spacing), m	10.0	-	-
裂縫寬度(Crack Width), m	0.000100	-	-
裂縫深度(Crack Depth), m	0.2	-	-
邊界條件(Boundary Conditions)			
濃度(Concentrations)			
OH ⁻ , ppm	0.0	-	-
K ⁺ , ppm	0.0	-	-
Na ⁺ , ppm	0.0	-	-
Cl ⁻ , ppm	0.0	3	300
SO ₄ ²⁻ , ppm	0.0	10	500
Mg ²⁺ , ppm	0.0	-	-
靜壓力水頭(Hydraulic Pressure), m	0	0	6
運算參數			
亂數種子(Random Seed)	48275	-	-
反覆運算次數(Iterations)	1/10/100	-	-
時間限制(Time Limit), years	100	1	100

1. 混凝土性質參數

混凝土性質參數包含組成因子、孔隙率、滲透率與水灰比，組成因子 F 為孔隙溶液傳導率 σ_p (pore solution conductivity) 與容積傳導率 σ_b (bulk conductivity) 之比，亦是孔隙溶液擴散率 D_p (pore solution diffusivity) 與容積擴散率 D_b (bulk diffusivity) 的比值，如(5.1)式所示：

$$F = \frac{\sigma_p}{\sigma_b} = \frac{D_p}{D_b} \quad (5.1)$$

孔隙溶液傳導率 σ_p 與容積傳導率 σ_b 皆為離子濃度 I (ionic strength) 的函數，兩者成比例關係，舉例來說，當離子濃度的數值接近零時，傳導率的數值也會趨近於零。受氯離子入侵的試體，其組成因子可由水灰比、水化程度、卜作嵐材料添加率 (CSF) 與試體中粒料所佔有的體積等所組成之經驗公式計算求得 (Bentz, 2007)，採用之經驗公式如(5.2)式所示：

$$\log_{10}\left(\frac{D_b}{D_p}\right) = (-5 - 0.82\frac{w}{c} + 32.55(\frac{w}{c})^2 + 8.374CSF + 15.36(CSF)^2 + 23.15(\frac{w}{c})CSF + 5.79\alpha - 21.1(\frac{w}{c})\alpha - 43.15(CSF)\alpha - 1.705V_{agg}) \quad (5.2)$$

(5.2) 式中， w/c 表示水灰比、 CSF 為卜作嵐材料添加率、 α 為試體之水化程度、 V_{agg} 為試體中粒料所佔有的體積，其中，水化程度 α 是以水灰比來決定，Bentz (2007) 所建議之水化程度經驗式，如(5.3)式所示：

$$\alpha = 0.65 + 0.1 \frac{(\frac{w}{c} - 0.39)}{(0.45 - 0.39)} \quad (5.3)$$

2. 水泥性質參數

水泥性質參數包含水泥中氧化鉀 (K_2O) 與氧化鈉 (Na_2O) 的含量，CNS

61 波特蘭水泥規範中並未對氧化鉀與氧化鈉的含量做直接的規定，但在選擇性標準中規定水泥中鹼金屬 $\text{Na}_2\text{O}+0.658\text{K}_2\text{O}$ 含量之最大值不超過 0.6% 者為低鹼水泥。普通水泥之鹼含量約在 0.45~1.3% 之間，以台灣水泥公司生產之波特蘭 I 型水泥、II 型水泥化學成分分析為參考依據，見表 5.2，將氧化鉀 (K_2O) 含量範圍訂於 0.6~1.2%，氧化鈉 (Na_2O) 含量範圍訂於 0.4~0.15%，進行水泥性質參數對環境離子入侵效應評估。

表 5.2 分析範圍

單位：%

	Na_2O	K_2O	$\text{Na}_2\text{O}+0.658\text{K}_2\text{O}$
II 型波特蘭水泥	0.15	0.60	0.54
I 型波特蘭水泥	0.20	0.64	0.62
4SIGHT 程式預設值	0.40	1.20	1.19
選擇分析範圍	0.15~0.4	0.6~1.2	0.54~1.19

3. 處置環境參數

處置環境參數包含混凝土厚度、鋼筋埋設深度。考量氯離子入侵為緩慢進行之過程，故使用比預設值較小的範圍，假設混凝土厚度為 0.2m、鋼筋埋設深度為 0.08m，使模擬之氯離子入侵剖面符合實際情況。

4. 邊界條件參數

邊界條件參數包含各離子濃度與靜壓力水頭之設定，考量本研究程式參數分析係以模擬浸泡試驗歷時 30、60、90 天其環境氯離子濃度對氯離子侵入剖面的影響，故僅針對氯離子之濃度變化與靜壓力水頭改變進行設定，藉由靜壓力水頭的改變，探討混凝土障壁位於飽和環境與非飽和環境下，其環境氯離子濃度對氯離子侵入剖面之影響。

依文獻蒐集國內、日本及瑞士等地下水分析資料為參考依據，包含國內資料係經濟部中央地質調查所 2004 年報告對台灣南部、西部、北部和東北部等各地區地下水體的連續採樣，針對溫泉水、冷泉水和地下水等水體的陰、陽離子含量，進行系統性、長時間的監測，取得國內地下水體陰、陽離子變化的基本資料 (經濟部中央地調所, 2004); 日本方面則參考 Tono 研究場址的地下水調查資料(NRC, 1996b); 以及瑞士 NAGRA 的地下水調查資料，加以整理如表 5.3，將氯離子環境參數範圍訂在 3~300 ppm。

表 5.3 分析範圍

單位：ppm

	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
台灣地區 (from 經濟部中央地質調查所報告, 2004)	80.8±17.3	13.6±2.5
日本 Tono 研究場址 (from JNC, 1999b)	12	4.7
瑞士 (from NAGRA TB-93-22)	296	128
本計劃選擇之分析範圍	10~500	3~300

4. 運算參數

運算參數包含時間限制設定，因研究係利用程式模擬未來可能遭遇之處置場地下環境，因此將終止時間設定為100年。

5.2 氯離子侵入剖面之參數分析

當鋼筋混凝土結構處於如海水或除冰鹽等不良環境時，最值得注意的是氯離子侵入混凝土障壁的濃度與深度，對於鋼筋產生腐蝕的可能性具有直接的影響。利用4SIGHT程式探討各參數對於氯離子侵入剖面之影響程度，以作為低放射性最終處置場混凝土工程障壁設計時參考之依據。

5.2.1 混凝土性質參數(Concrete Properties)

混凝土性質參數包含組成因子與水灰比，使用實驗配比代入經驗公式，所得數據見表5.4。

表 5.4 由經驗公式計算所得之組成因子數值

參 數	OPC	F10 (R)	F20 (R)	F10 (A)
w/c	0.57	0.60	0.63	0.57
α	0.95	1.00	1.00	0.95
CSF	0.00	0.025	0.05	0.05
V_a	0.80	0.81	0.82	0.80
Formation Factor	152	345	876	1300

表5.4中，w/c為水灰比， α 為水化程度，CSF為矽灰(或飛灰)添加量， V_a 為粒料體積比。配比OPC表示普通水泥混凝土；標註(R)之F10(R)、F20 (R)試體，其飛灰用量之一半用於取代水泥，另一半則視為額外添加之卜作嵐材料，於計算矽灰添加量(CSF)時，依Bentz (2007)之建議，將飛灰有效因子定為0.5。標註(A)之F10 (A)試體，則為OPC配比添加10%飛灰，對其CSF數值的計算，亦同樣設定飛灰有效因子為0.5。利用不同氯離子濃度、組成因子與水灰比為變數，將混凝土厚度設定為0.2m、鋼筋深度設定為0.08m、終止時間設定為1、10、100年，其餘參數採用表5.1預設值。

於環境氯離子濃度3~300ppm範圍內，考慮不同的混凝土配比，包含前述之普通水泥混凝土(OPC)，以飛灰分別取代10%、20%水泥混凝土(F10(R)、F20(R))，以及額外添加10%飛灰之混凝土配比(F10(A))。依表5.4所列參數，輸入4SIGHT進行運算分析，在不同氯離子環境濃度下所得混凝

土障壁於100年時之氯離子濃度與深度關係，如圖5.1~圖5.4所示。

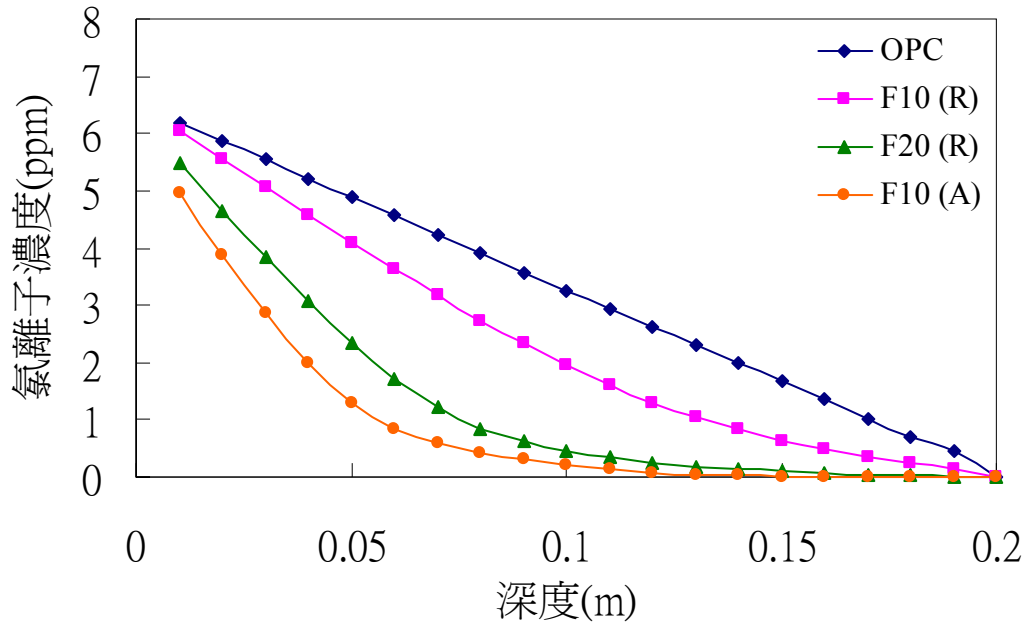


圖5.1 氯離子環境濃度10 ppm下之氯離子入侵剖面

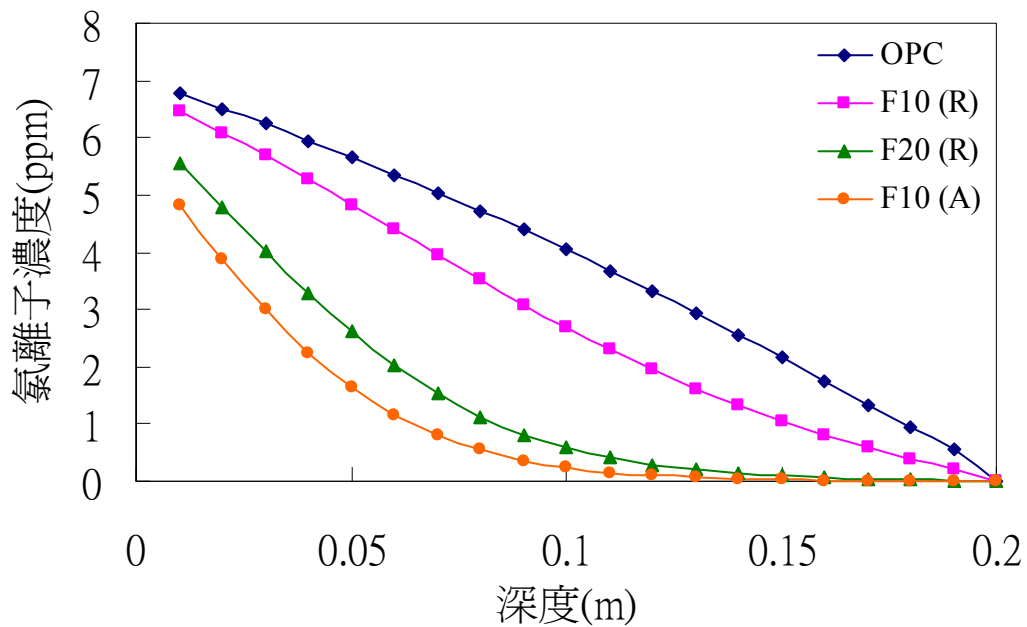


圖5.2 氯離子環境濃度50 ppm下之氯離子入侵剖面

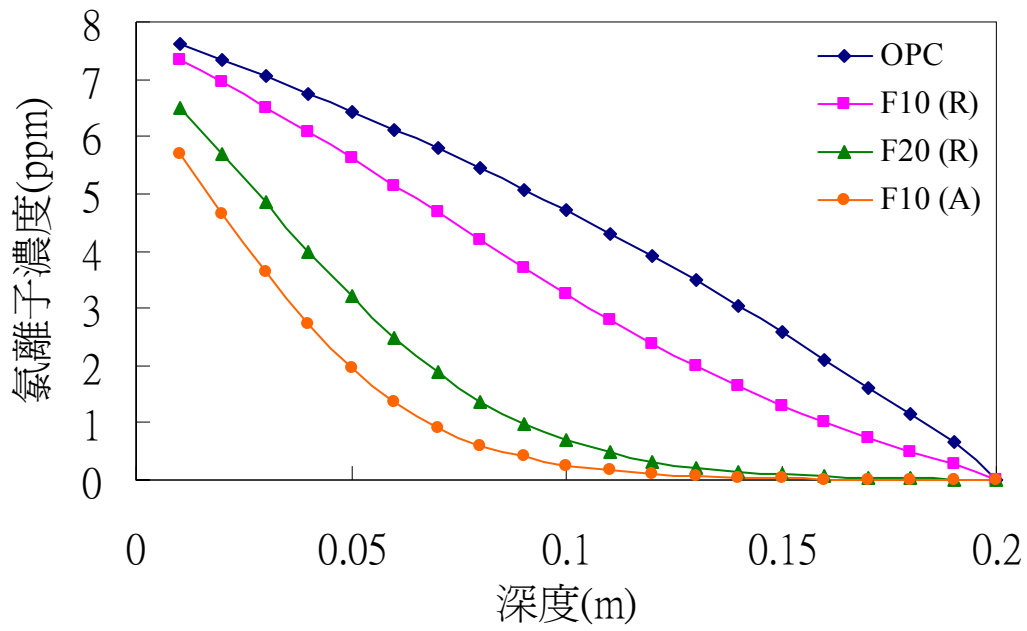


圖5.3 氯離子環境濃度100 ppm下之氯離子入侵剖面

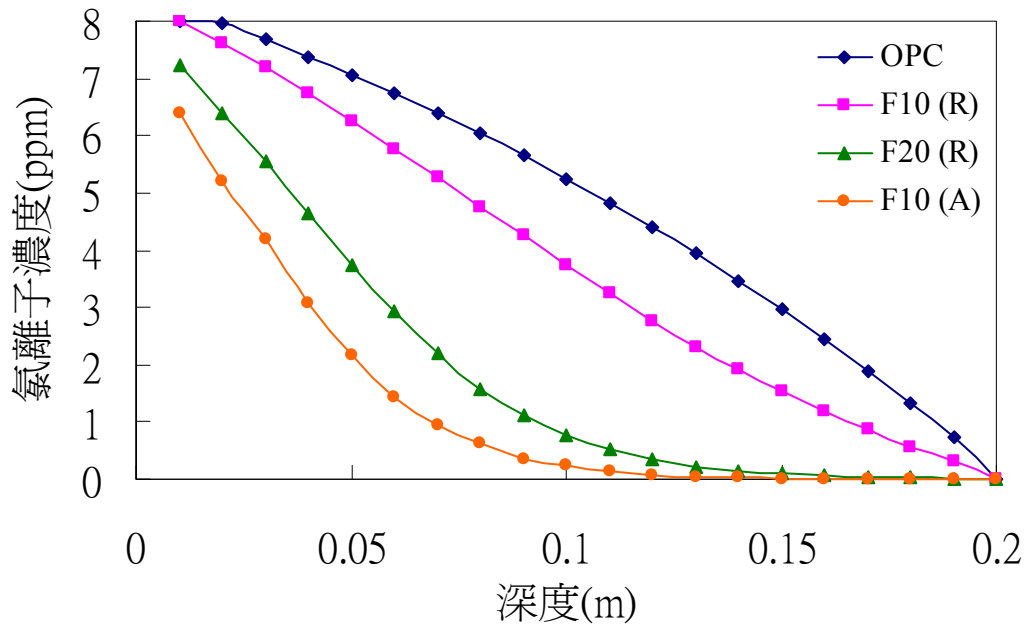


圖5.4 氯離子環境濃度300 ppm下之氯離子入侵剖面

由圖5.1~圖5.4可看出，不同混凝土配比之氯離子入侵剖面確實有所差異，而不同環境濃度對入侵剖面的變化趨勢則較無顯著影響。各混凝土配比由於組成材料之差異，以致其組成因子有所差異，如表5.4所示。組成因

子數值大小對混凝土抵抗環境離子入侵能力有顯著之影響，隨著組成因子數值減小，入侵混凝土的深度也隨之增加，此結果可以由式(5.1)，組成因子為孔隙溶液傳導率 σ_p 與混凝土容積傳導率 σ_b 的比值解釋之，容積傳導率 σ_b 大小取決於混凝土材料連通孔隙分佈狀態，當材料內部孔隙不連通時，其容積傳導率 σ_b 較孔隙連通時的數值來得小，由於同組試體皆處於相同之濃度溶液環境中，故孔隙溶液傳導率 σ_p 均相等，以此推論可得組成因子的數值越大，其試體抵抗環境離子入侵能力越強。F10 (A)與OPC配比相較，水灰比w/c皆為0.57，但由於F10 (A)配比額外添加10%飛灰，故混凝土單位體積中漿量高於OPC配比，使混凝土材料堆積更為緊密，加上飛灰產生的卜作嵐反應，致使F10 (A)較OPC配比混凝土內部孔隙結構更為細緻，故組成因子數值明顯較高。

Bai et al. (2003) 認為，添加卜作嵐摻料後，氯離子因為礦物摻料產生鍵結現象因而減少其入侵之比率，卜作嵐摻料後期鍵結能力，會因孔隙中氯離子濃度提高而增加，添加卜作嵐摻料的混凝土，因氯離子擴散到孔隙中和礦物摻料反應，產生化學變化，使得水化產物增加。換而言之，混凝土表面因接觸到海水或高氯化鈉濃度環境時，大量游離性氯離子會因濃度梯度之影響產生擴散作用，侵入混凝土中，進而減少混凝土的鍵結力 (binding capacity)，當暴露時間增加時，表層的游離性氯離子，與混凝土中的卜作嵐摻料因水化產生C-S-H 膠體，造成水化產物增加，部分水化產物會再和混凝土中之游離性氯離子進行結合(binding)，藉由化學反應產生更多的鍵結效應，使混凝土中氯離子被阻擋在表層，如此一來，因氯離子入侵而降低之混凝土強度，將藉由鍵結效應而被提高，進而使混凝土中內部孔隙結構更加緻密，使長時間暴露在游離性氯離子環境中之混凝土能維持應有的強度。

於混凝土配比中使用飛灰取代部份水泥用量，或額外添加飛灰做為卜作嵐摻料，均對混凝土障壁抵抗氯離子入侵的能力有所助益。使用卜作嵐材料的效益，一方面為水化產物填充效應造成的孔隙細化與曲折度增加，因而使其組成因子增大，改善混凝土抵抗氯離子擴散的能力；另一方面，額外添加的卜作嵐材料所產生的水化膠體與氯離子結合效應(binding)，使氯離子入侵混凝土更為不易。

上述關於使用卜作嵐材料效益的討論，可從圖5.1~圖5.4看出。使用飛灰部份取代水泥的配比(F10(R)、F20(R))，其氯離子濃度剖面皆低於普通水泥混凝土，顯示其氯離子濃度較低，抵抗入侵能力較佳。而額外添加飛灰的配比(F10(A))，由於水泥用量足，額外添加飛灰所產生的改善效應更為明顯。

探討改變組成因子與歷時時間對氯離子侵入剖面之影響，假定氯離子環境入侵濃度100 ppm、混凝土厚度 0.2 m、鋼筋深度 0.08 m、使用表5.4之組成因子與水灰比數值，歷時時間變動範圍為1~100年，其餘參數採用表5.1預設值。將混凝土障壁分別於1年、10年、100年之氯離子濃度剖面模擬結果，繪於圖5.5~圖5.7。

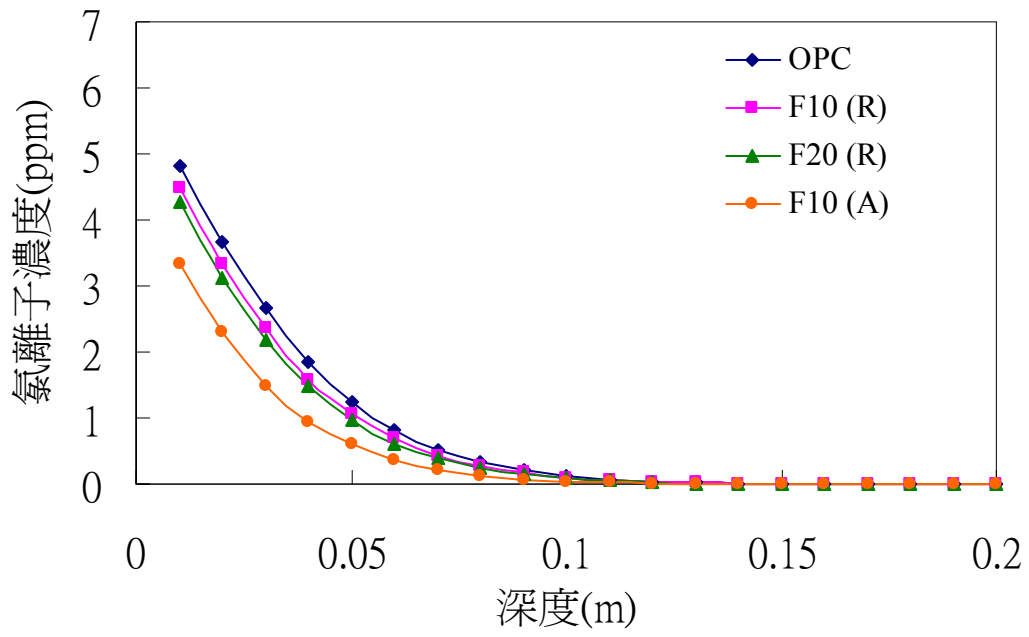


圖5.5 組成因子變化下歷時1年氯離子入侵剖面

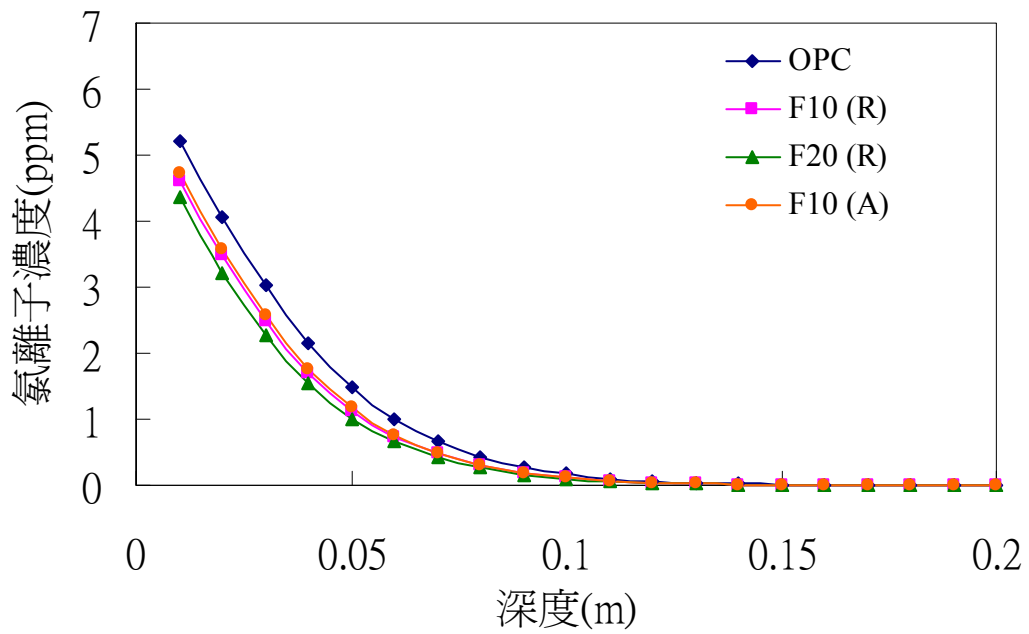


圖5.6 組成因子變化下歷時10年氯離子入侵剖面

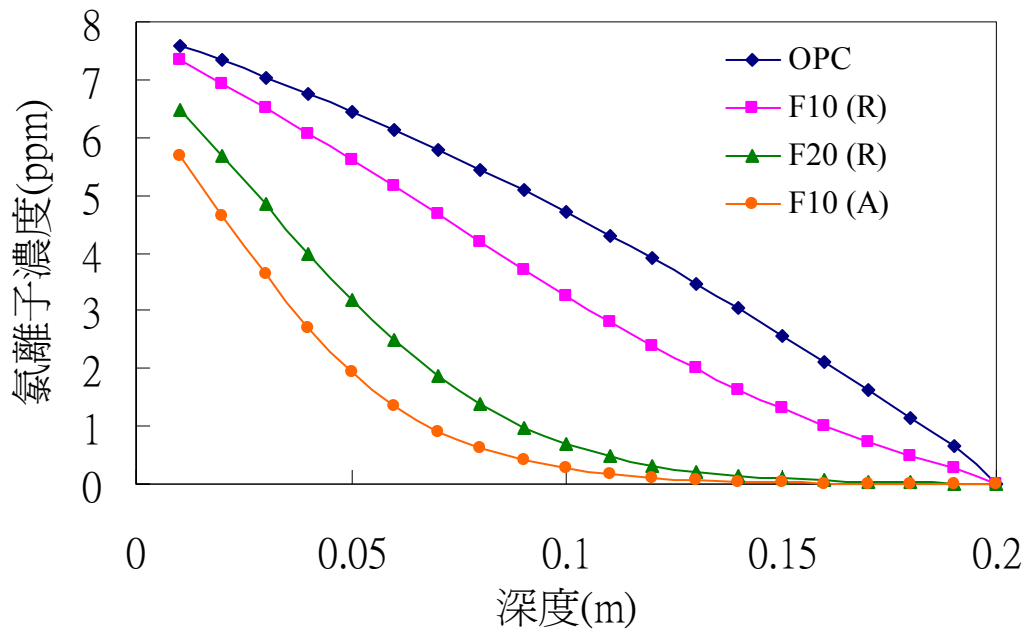


圖5.7 組成因子變化下歷時100年氯離子入侵剖面

在環境離子濃度固定的情況下，由圖5.5 歷時1年之氯離子入侵剖面圖與圖5.6 歷時10年之氯離子入侵剖面圖可知，短期內組成因子對環境氯離子入侵深度，並無顯著影響；而當歷時年限提高至100年時，見圖5.7，隨著歷時時間增長，組成因子的改變對結構物受環境離子的侵蝕抵抗力出現顯著的影響，以此推論對長期受溶出失鈣作用與環境離子入侵之混凝土障壁而言，組成因子對其影響甚大，且其影響效應會隨歷時時間延長而更趨於顯著。由於混凝土工程障壁之設計年限長達數百年，而此長期效應難以在實驗室中模擬，顯示混凝土障壁之劣化模擬應用劣化模式進行分析之必要性。

5.2.2 水泥性質參數(Cement Properties)

探討以不同水泥性質參數所製成之混凝土，對氯離子侵入剖面之影響，假定氯離子環境入侵濃度300 ppm、混凝土厚度 0.2 m、鋼筋深度 0.08 m、歷時時間設定為100年，使用表5.3之組成因子與水灰比數值，設定氧

化鉀(K₂O)參數範圍0.60~1.2%，氧化鈉(Na₂O)參數範圍0.15~0.40%，其餘參數採用表5.1預設值，模擬結果如圖5.8~圖5.10所示。

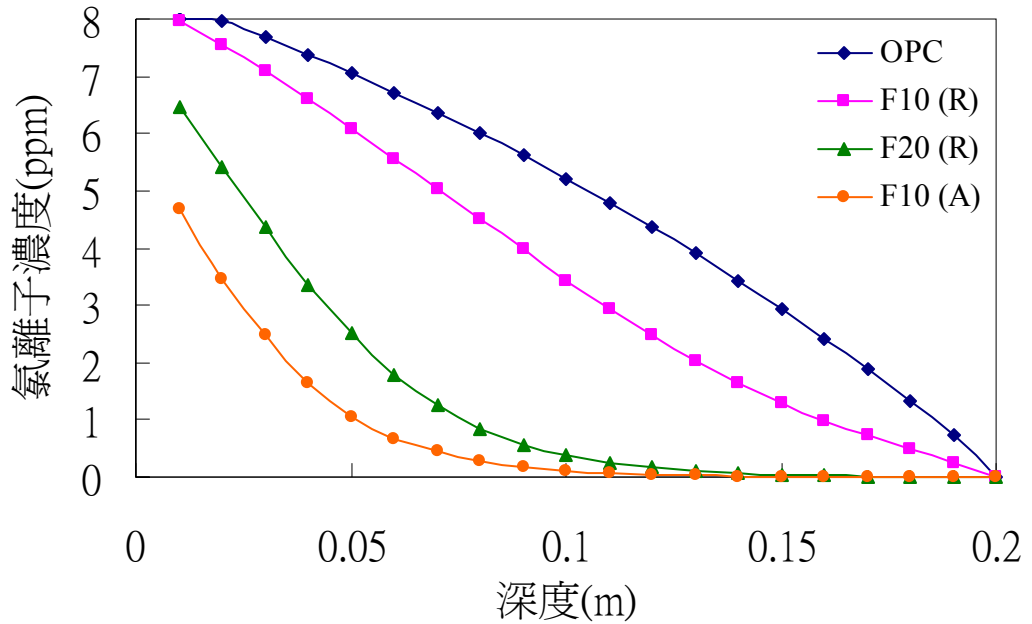


圖5.8 使用鹼當量0.54 之水泥拌製混凝土之氯離子入侵剖面

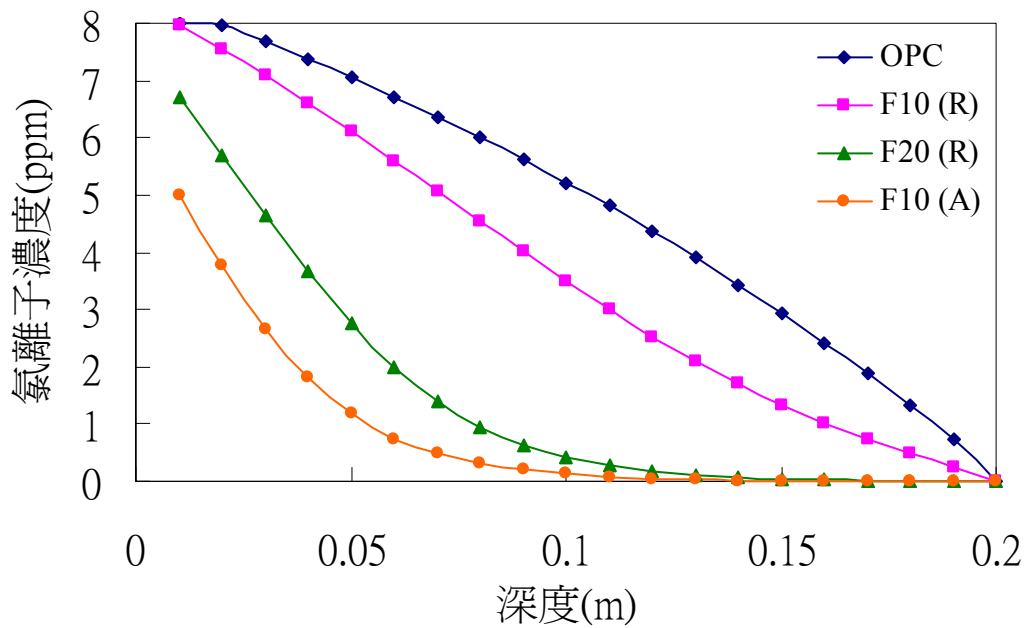


圖5.9 使用鹼當量0.62 之水泥拌製混凝土之氯離子入侵剖面

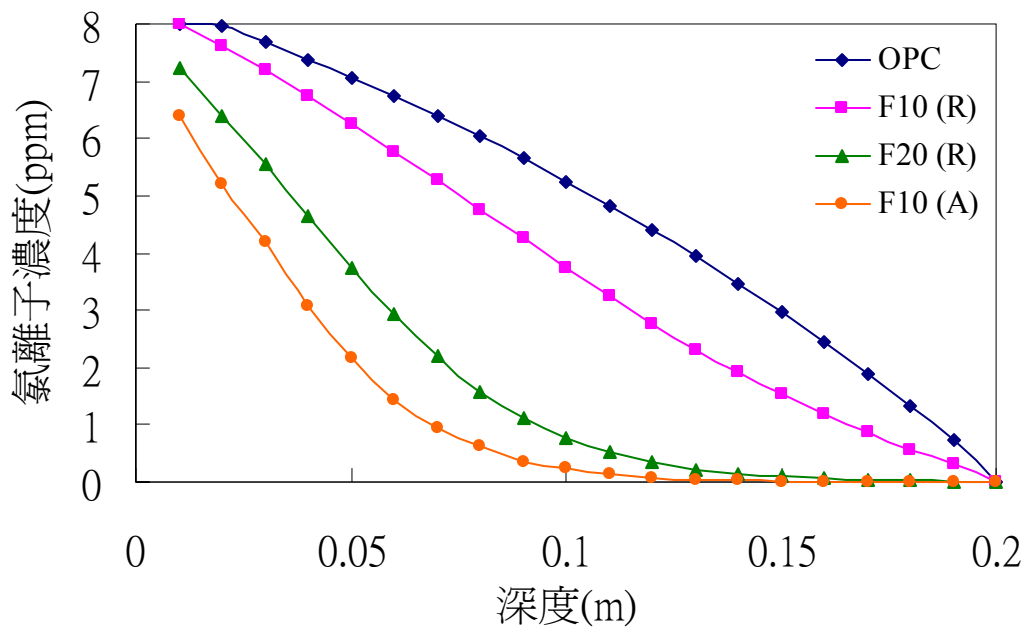


圖5.10 使用鹼當量1.19 之水泥拌製混凝土之氯離子入侵剖面

當混凝土中的鹼含量過多時，可能導致混凝土產生開裂性膨脹現象，即鹼質粒料反應，採用低鹼水泥(CNS 61規範值 $\text{Na}_2\text{O}+0.658\text{K}_2\text{O}<0.6$)，可大幅降低發生鹼質粒料反應之可能性。由圖5.8~圖5.10可見，隨著氧化鉀與氧化鈉含量增加，環境氯離子入侵濃度略為增加。由此可見，使用低鹼水泥將有助於增強混凝土障壁對環境離子入侵之抵抗能力。

5.2.3 邊界條件參數 (Boundary Conditions)

邊界條件參數包含各離子濃度與靜壓力水頭之設定，藉由靜壓力水頭的改變，探討處置場位於飽和環境與非飽和環境下，歷時時間及靜壓力水頭增加，對混凝土障壁中氯離子侵入剖面之影響。假定之氯離子環境入侵濃度為10 ppm、組成因子數值為1300、水灰比數值0.57、混凝土厚度 0.2 m、鋼筋深度 0.08 m、終止時間設定為100年，靜壓力水頭的變動範圍為0~6 m，歷時時間為1~100年，其餘參數採用表5.1預設值，模擬結果如圖

5.11~圖5.14所示。

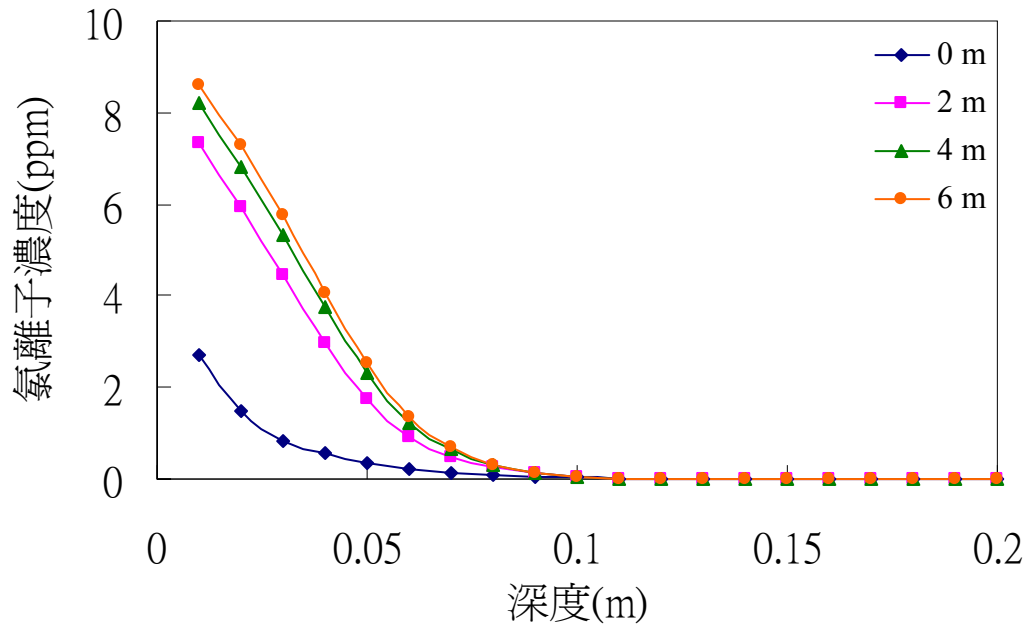


圖5.11 靜壓力水頭變化下歷時1年氯離子入侵剖面

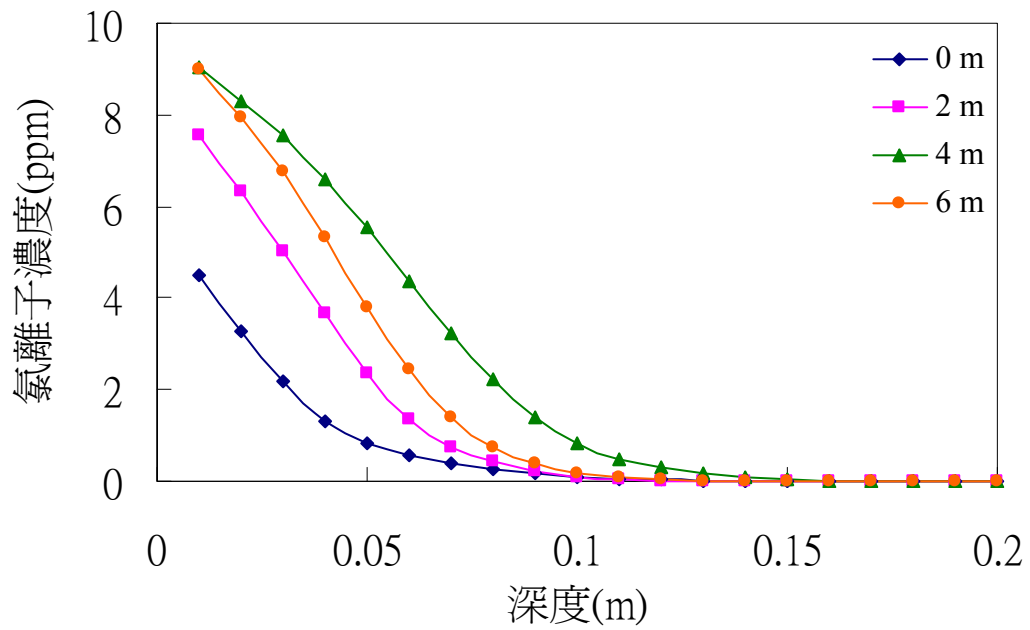


圖5.12 靜壓力水頭變化下歷時10年氯離子入侵剖面

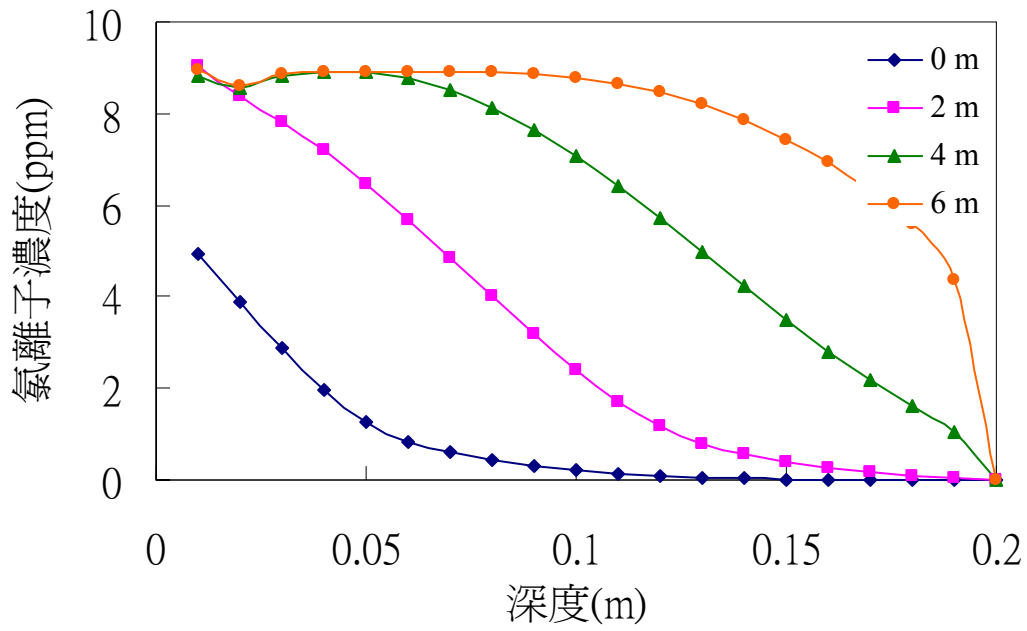


圖5.13 靜壓力水頭變化下歷時50年氯離子入侵剖面

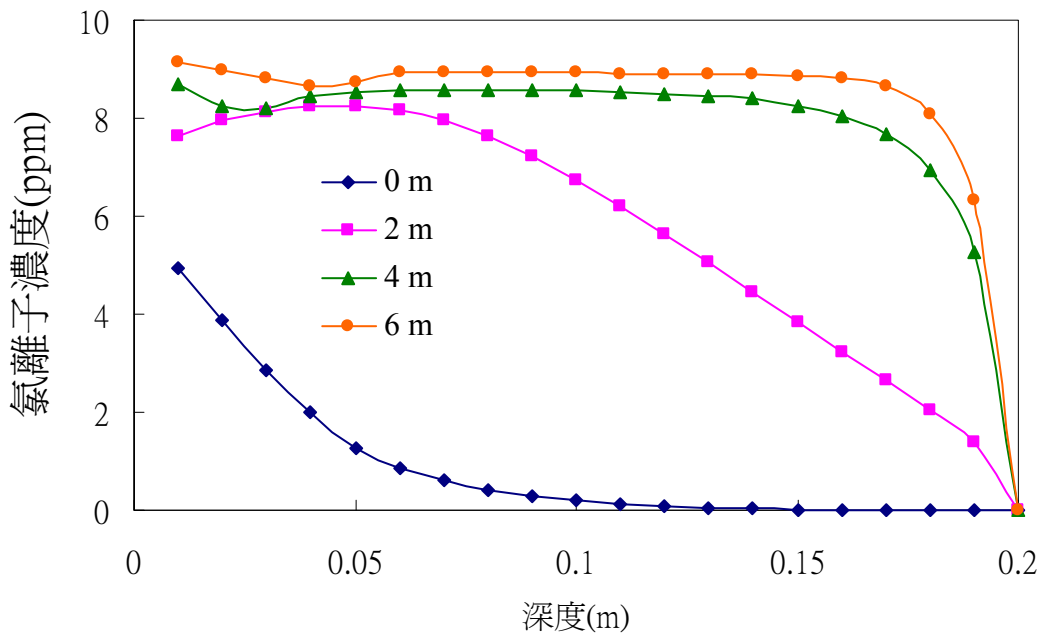


圖5.14 靜壓力水頭變化下歷時100年氯離子入侵剖面

圖5.11~圖5.14顯示，以不同靜壓力水頭與歷時時間作為模擬變數，靜壓力水頭的增加使環境離子入侵之濃度大幅增加，且隨著歷時時間增大，對環境離子入侵之影響也隨之增大，說明靜壓力水頭對於氯離子入侵剖面

的影響程度相當顯著。由此可見，低放處置場如位於地下水位以下之飽和層，其地下水所產生之靜壓力水頭將大幅增加氯離子入侵混凝土障壁的速度，而不利於混凝土長期障壁功能的維持。

探討在不同環境離子濃度下，歷時時間變化，對氯離子侵入剖面之影響，使用表5.4 組成因子數值1300與水灰比數值0.57，假定混凝土厚度 0.2 m、鋼筋深度 0.08 m，參考表5.2設定環境氯離子濃度3~300ppm，歷時時間變動範圍為1~100年，其餘參數採用表5.1預設值，模擬結果如圖5.15~圖5.18所示。

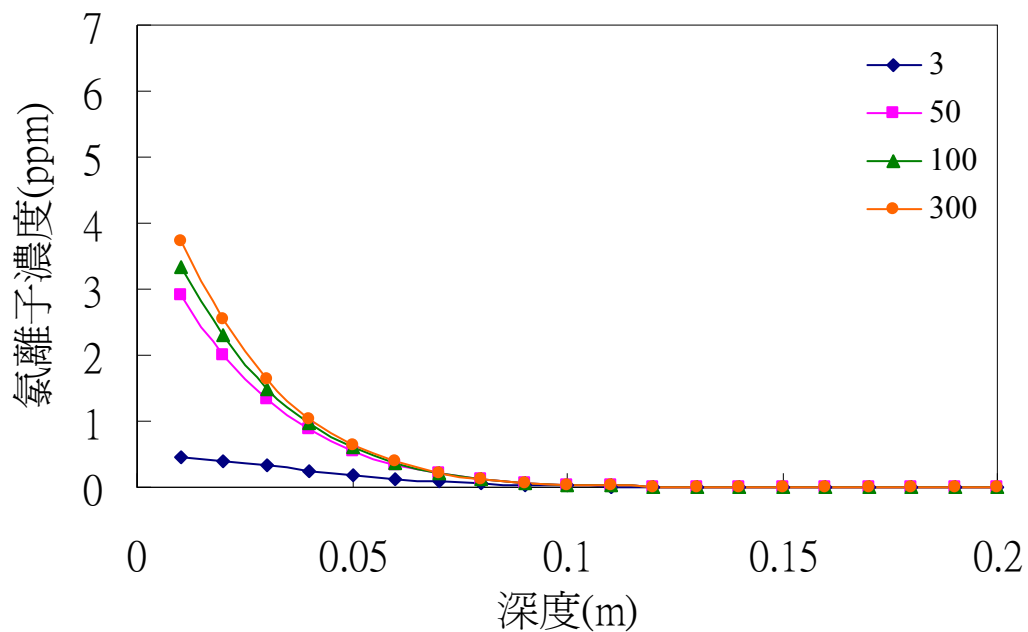


圖5.15 各環境氯離子濃度變化下1年氯離子入侵剖面

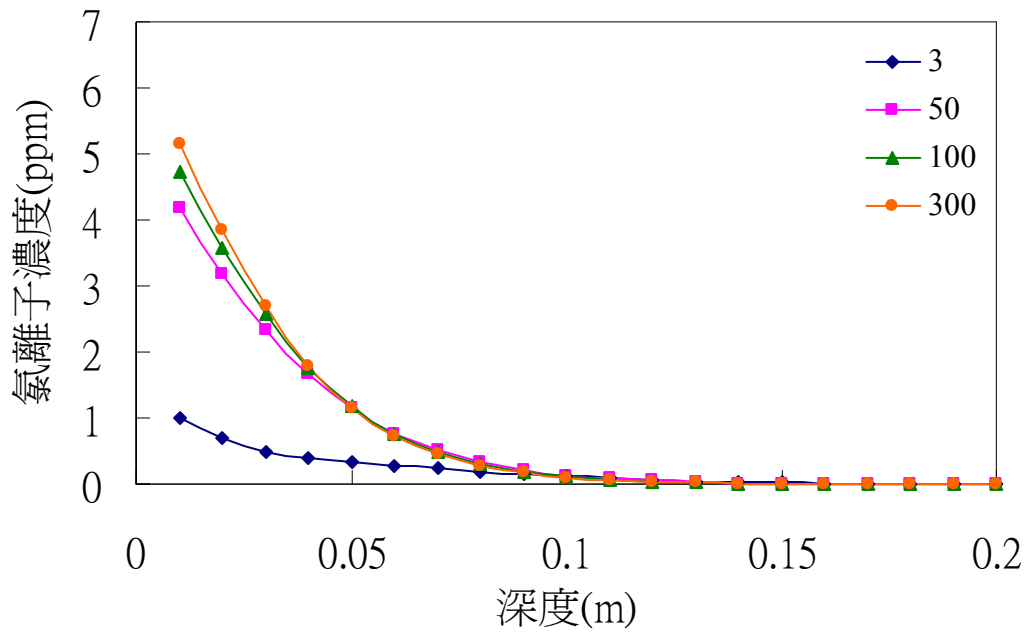


圖5.16 各環境氯離子濃度變化下10年氯離子入侵剖面

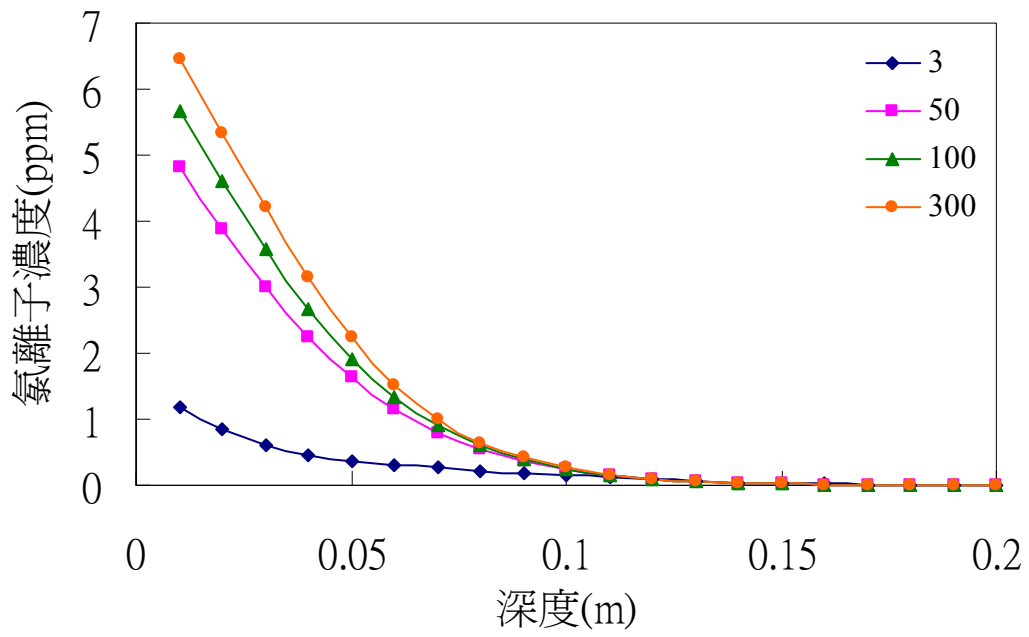


圖5.17 各環境氯離子濃度變化下50年氯離子入侵剖面

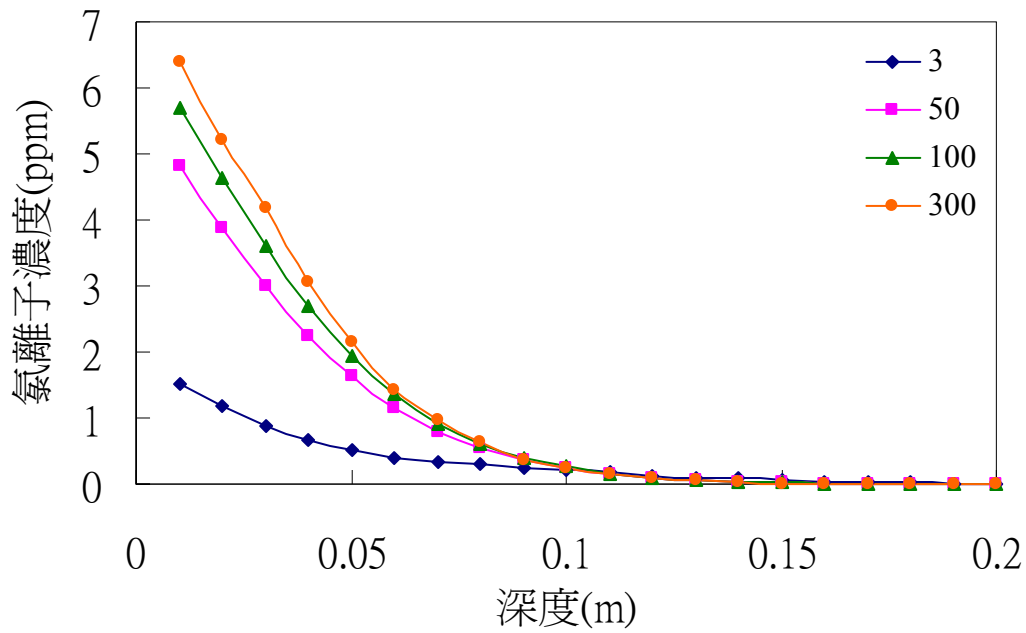


圖5.18 各環境氯離子濃度變化下100年氯離子入侵剖面

圖5.15~圖5.18利用不同環境氯離子濃度與歷時年限作為模擬變數，隨著外在濃度及歷時時間增大，侵入混凝土的深度也隨之增大。在不同環境離子濃度下，歷時時間變化，由圖5.15至圖5.18之比較可知，在入侵前期，歷時時間對環境氯離子入侵混凝土之影響較大，這應是由於入侵前期混凝土障壁內外之環境離子濃度梯度較大所致。

探討在不同環境離子濃度下，歷時時間變化，對硫酸根離子侵入剖面之影響，使用表5.3 組成因子數值1300與水灰比數值0.57，假定混凝土厚度 0.2 m、鋼筋深度 0.08 m，參考表5.2設定環境硫酸根離子濃度 10~500ppm，歷時時間變動範圍為1~10年，其餘參數採用表5.1預設值，模擬結果如圖5.19~圖5.21所示。

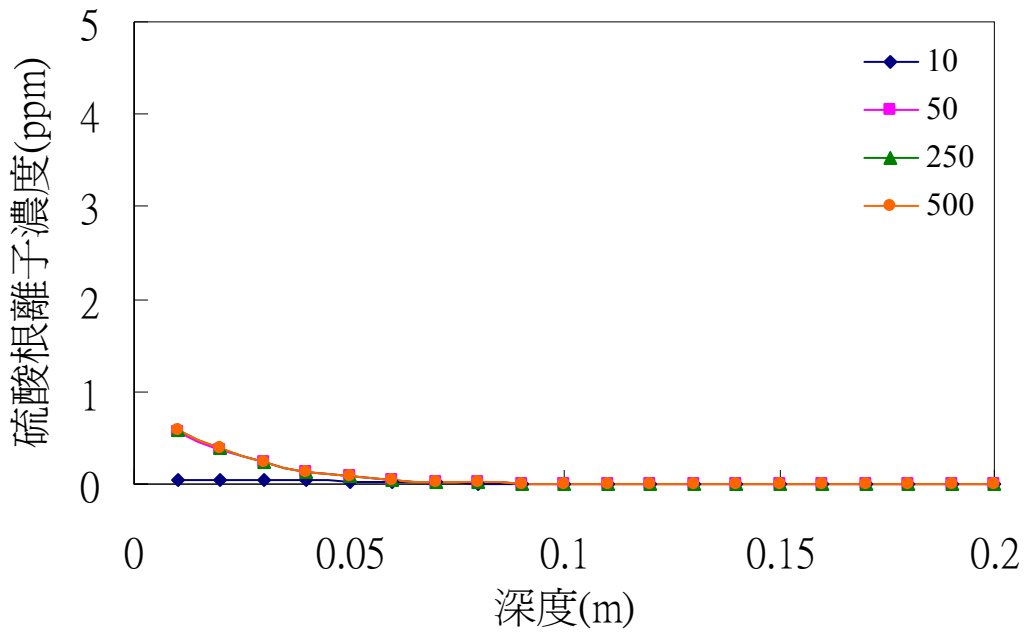


圖5.19 各環境硫酸根離子濃度變化下1年硫酸根離子入侵剖面

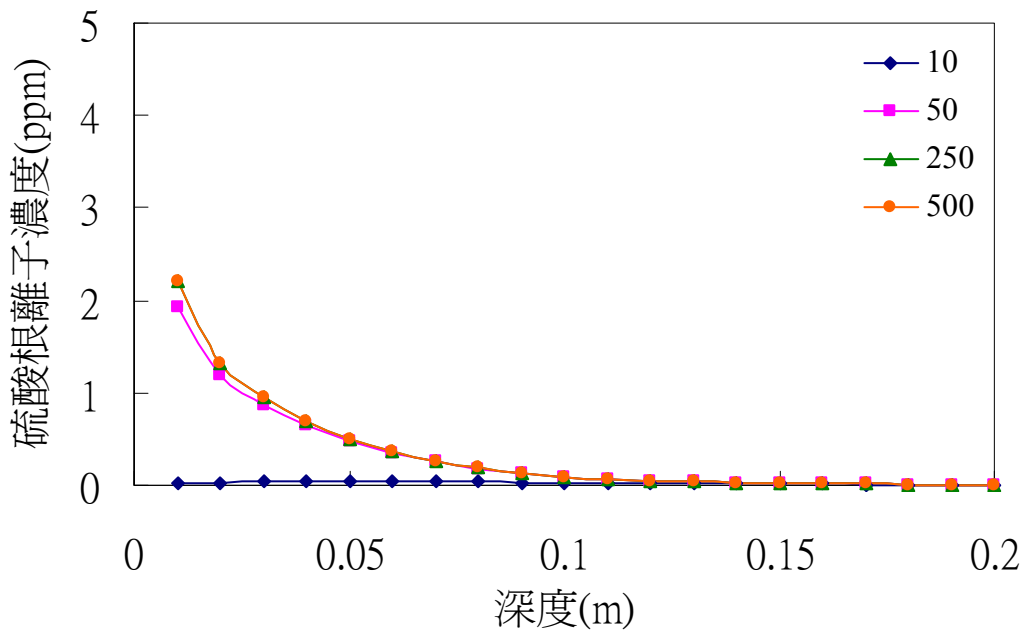


圖5.20 各環境硫酸根離子濃度變化下5年硫酸根離子入侵剖面

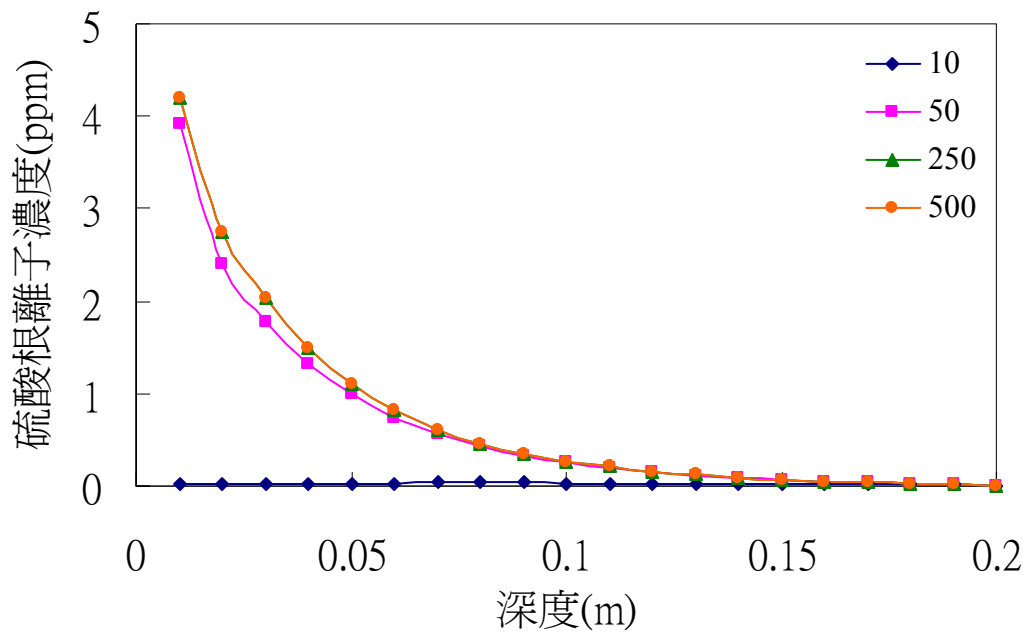


圖5.21 各環境硫酸根離子濃度變化下10年硫酸根離子入侵剖面

圖5.19~圖5.21利用不同環境硫酸根離子濃度與歷時年限作為模擬變數，隨著外在濃度及歷時時間增大，侵入混凝土的深度也隨之增大，由硫酸根離子濃度10ppm與硫酸根離子其他較高濃度比較，可推論當硫酸根離子濃度較低時，對環境離子的入侵影響不大，但當硫酸根離子達一定濃度時，隨著外在濃度及歷時時間增加，混凝土受環境離子入侵程度亦將增大。

5.3 溶出失鈣分析

圖 5.22~圖 5.24 為利用 4SIGHT 程式與氯離子擴散控制方程式在不同歷時氯離子入侵混凝土之濃度剖面圖。氯離子擴散控制方程式(diffusion equation)如式(5.4)所示。

$$C(x,t) = C_o \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{\frac{Dc}{R}t}} \right) \right] \quad (5.4)$$

於4SIGHT 程式中，溶出失鈣效應與氯離子入侵之耦合效應係一併考慮，將其與僅考慮氯離子入侵之擴散控制方程式(diffusion equation)運算所得之濃度剖面相比較。選用外在環境氯離子濃度為 3 ppm，利用 4SIGHT 程式與氯離子擴散控制方程式在相同條件下模擬歷時 1 年、10 年及 100 年有無溶出失鈣效應的影響。

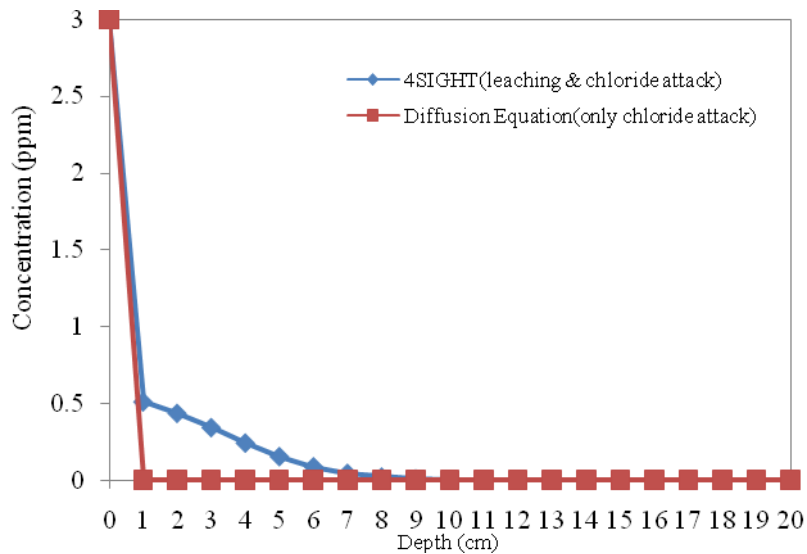


圖 5.22 4SIGHT 與 diffusion equation 歷時 1 年比較圖

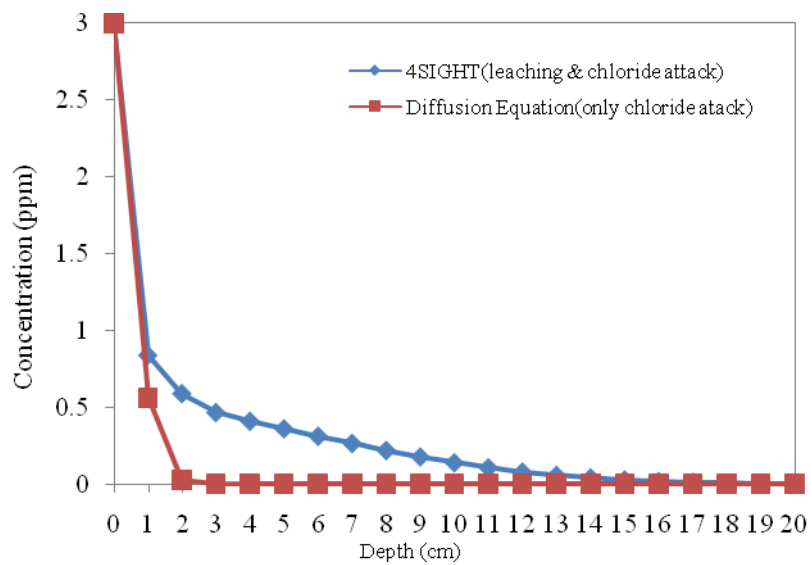


圖 5.23 4SIGHT 與 diffusion equation 歷時 10 年比較圖

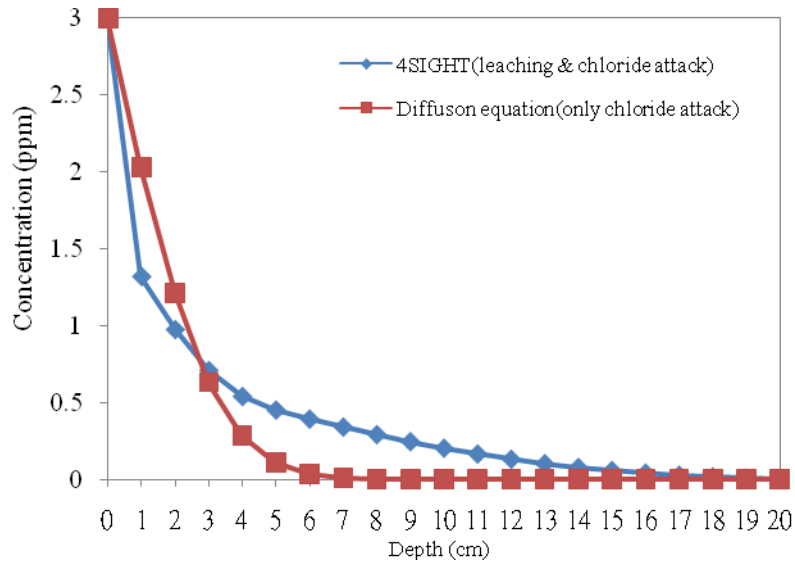


圖 5.24 4SIGHT 與 diffusion equation 歷時 100 年比較圖

圖 5.22 及圖 5.23 可以看出利用 4SIGHT 程式模擬溶出失鈣與氯離子入侵之氯離子濃度較氯離子純擴散入侵之濃度為高，主要因為溶出失鈣效應將混凝土中氫氧化鈣之鈣離子溶出，造成孔隙的增加，因而使混凝土變得較不緻密，導致氯離子入侵濃度及深度高於擴散控制方程式所預估之氯離子濃度。可見混凝土材料的溶出失鈣確實會增加環境離子的入侵。從

圖 5.22~圖 5.24 可知混凝土發生溶出失鈣時，伴隨的氯離子擴散效應將會更加使入侵情形更趨嚴重。

5.4 小結

本章運用 4SIGHT 程式，針對不同參數變化，模擬低放射性處置場混凝土工程障壁，長期處於濱海及地表下等特有環境中，混凝土長期曝露於不良環境下，就環境離子侵蝕及失鈣溶出劣化行為，分析其對於混凝土長期耐久性的影響。由參數分析可知，組成因子、水灰比、靜壓力水頭對於氯離子入侵剖面有顯著影響， K_2O 和 Na_2O 含量相較之下，影響程度較低。

對於影響程度較高的因子，在進行混凝土障壁配比設計時應仔細加以考量，如未來低放射性廢棄物處置場址所在之地下水化學須審慎調查，另外在混凝土材料進行配合設計時應考量用適當的方法(例如採用適量卜作嵐材料)降低混凝土的氯離子擴散係數，使低放射性混凝土工程障壁能有效抵抗環境離子侵入，進而增加混凝土工程障壁的服務年限。

利用 4SIGHT 程式模擬溶出失鈣與氯離子入侵之氯離子濃度較氯離子純擴散入侵之濃度為高，主要因為溶出失鈣效應將混凝土中氫氧化鈣之鈣離子溶出，造成孔隙的增加，因而使混凝土變得較不緻密，導致氯離子入侵濃度及深度高於擴散控制方程式所預估之氯離子濃度。可見混凝土材料的溶出失鈣確實會增加環境離子的入侵。

陸、結論與建議

本研究目的為探討混凝土材料受溶出失鈣效應，利用混凝土材料製作水泥漿、水泥砂漿及混凝土試體，針對不同環境探討環境變化下混凝土材料受溶出失鈣之影響，以純水及人工海水浸泡混凝土試體模擬不同環境情況下失鈣情形，並以硝酸銨溶液模擬加速失鈣劣化。藉以量測溶出深度及容積比重之變化情形，以評估混凝土溶出失鈣造成之影響。此外，並運用4SIGHT程式，針對不同參數變化，模擬低放射性處置場混凝土工程障壁，長期處於濱海及地表下等特有環境中，混凝土長期曝露於不良環境下，就環境離子侵蝕及失鈣溶出劣化行為，分析其對於混凝土長期耐久性的影響。

6.1 結論

1. 利用 SEM-EDS 測量各配比不同深度鈣矽比，可依鈣矽比來判斷試體溶出劣化情形。各配比試體浸泡於硝酸銨溶液中之溶出失鈣效應較純水及人工海水中溶出失鈣效應明顯，而混凝土試體在硝酸銨溶液中的抵抗溶出失鈣效應較優於水泥漿及水泥砂漿試體。主要原因乃是混凝土試體中粗、細粒料的排列會改變溶液入侵的路徑與曲折度，增加延緩離子入侵及溶出失鈣效應之速度。
2. 水泥漿、水泥砂漿及混凝土試體不論浸泡於何種環境下，其容積比重降低之情形皆以浸泡於硝酸銨溶液中最為明顯，主要乃是硝酸銨溶液能快速穿過孔隙使鈣離子溶出。由浸泡三種不同環境中之各試體配比得知，試體之容積比重隨著溶出歷時時間延長而減少，尤其又以浸泡於硝酸銨環境中之試體最為明顯，而浸泡於純水及人工海水兩者，於溶出失鈣後容積比重之情形，差異性並不大。

3. 由 4SIGHT 程式參數敏感度分析可知，組成因子、水灰比及卜作嵐材料用量等混凝土材料參數對於抵抗環境離子的入侵有相當重要的影響，且可以混凝土組成因子評估各混凝土參數的重要程度。
4. 水泥材料參數包括 K_2O 和 Na_2O 之含量在參數敏感度上相較之下，對於環境離子入侵之影響程度較低。
5. 處置場所在地層位置之靜壓力水頭對於氯離子入侵剖面有顯著影響，靜壓力水頭愈大，加速環境離子入侵情形愈顯著，且其影響在長期效應下更為擴大。
6. 敏感度較高的參數因子，在進行混凝土障壁配比設計時應仔細加以考量，在混凝土材料進行配合設計時考量以適當方法(例如使用適量卜作嵐材料)降低混凝土的氯離子擴散係數，使低放射性混凝土工程障壁能有效抵抗環境離子侵入，進而增加混凝土工程障壁的服務年限。
7. 利用 4SIGHT 程式模擬混凝土障壁受溶出失鈣與氯離子入侵，其氯離子入侵濃度及深度皆高於擴散控制方程式所預估之氯離子濃度，可見溶出失鈣現象對於障壁功能確會造成不利效應。此乃由於溶出失鈣作用將混凝土中氫氧化鈣之鈣離子溶出，造成孔隙的增加，因而使混凝土變得較不緻密，對於混凝土工程障壁的長期影響效應不容忽視。

6.2 建議

1. 浸泡於純水及人工海水之試體容積比重因試驗時間有限並未明顯看出變化，主要因為純水及人工海水溶出失鈣效應相當微小，需長時間觀測才會有明顯結果。
2. 於水泥基材受溶出失鈣劣化反應時間甚長，試體在不同環境模擬條件下更長期之溶出失鈣情形，目前規畫之試體，足夠進行溶出失鈣試驗至歷時達三年之試體分析與試驗，將於計畫時程結束後，配合可能之其他計畫，繼續更長歷時之試體分析與試驗。

3. 對於混凝土組成材料的選擇標準，須建立完整的檢驗機制與方法，例如東部地區活性粒料的檢測，以排除鹼質粒料反應可能造成的不良影響，供未來實際執行時之依據。

參考文獻

- 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）。
- 王櫻茂、吳振成、楊宏儀、田永銘、陳裕新，「台灣地區鹼-骨材反應特性之研究」，行政院國科會專題研究報告，NSC78-0410-E006-20（1989）。
- 王韡蒨，「台灣地區活性粒料之檢測方法研究」，碩士論文，國立中央大學土木工程研究所，中壢（2003）。
- 李明君，李釗，「使用飛灰等摻料製作高強度混凝土之探討」，應用礦物摻料提昇混凝土品質，台灣營建研究院（1999）。
- 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）。
- 黃兆龍，「混凝土性質及行為」，詹氏書局（1999）。
- 黃兆龍，「高性能混凝土理論與實務」，詹氏書局（2003）。
- 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）。
- 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）。
- 4SIGHT (URL) : <http://ciks.cbt.nist.gov/4sight/>
- 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.

- 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.
- 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.
- Bentz, D.P. (2007), "A virtual rapid chloride permeability test," *Cement and Concrete Composites*, Vol.29, 723-731.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Flatt, R. J.(2004), "Dispersion force in cement suspension", *Cement and Concrete Research*, Vol.34, pp. 399-408.
- 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.
- 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.
- 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.
- Lagerblad, B. (2001). “Leaching performance of concrete base on studies of samples from old Concrete constructions.” *Swedish Cement and Concrete Research Institute*.
- 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.
- Mehta, P. K. (1986), *Concrete Structure Properties and Materials*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, U.S.A.
- Saito, H. and Nakane S. (1999), “Comparison between Diffusion Test and Electrochemical Acceleration Test for Leaching Degradation of Cement Hydration Products,” *ACI Material Journal*, Vol. 96, No. 2, March-April, pp. 208-212.
- Saito, H. and Deguchi, A. (2000), “Leaching Tests on Different Mortar Using Accelerated Electrochemical Method,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, No. 11, pp. 1815-1825.
- 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, 216-224.
- Snyder K.A. (2001), "Validation and Modification of the 4SIGHT Computer Program," National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, MD 20899, NISTIR 6747
- Trägårdh, J. and Lagerblad, B. (1998). "Leaching of 90-year old concrete mortar in contact with stagnant water." *Swedish Cement and Concrete Research Institute*.
- Young, J. F., Mindess, S. and Darwin, D. (2002), *Concrete*, Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, New Jersey, U.S.A.

行政院原子能委員會放射性物料管理局委託研究計畫研究報告
 「低放處置場混凝土障壁溶出失鈣效應與服務年限推估模式評估」
 期末報告審查意見辦理情形

編號	意見	修正內容
1	<p>本研究主題在於「低放處置場混凝土障壁溶出失鈣效應與服務年限推估模式評估」，實驗中已分別於純水、人工海水、硝酸銨中量測各歷時之水泥漿、水泥砂漿、混凝土之溶出失鈣情形，並利用 4SIGHT 模擬程式針對混凝土溶出失鈣劣化之參數進行研析，本計劃期末報告內容包括：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 混凝土溶出失鈣預測模式(chap 2)； 2. 混凝土材料受溶出失鈣效應試驗(chap 4)； 3. 混凝土各劣化機制與實驗數據驗證比較(chap 4, 5)； 4. 建立混凝土材料受單一劣化材料參數之預測分析(chap 5)。 <p>請補充說明本研究選用 4SIGHT 評估程式作為「服務年限之推估模式」的理由與使用經驗。</p>	<p>本研究選用 4SIGHT 評估程式作為「服務年限之推估模式」的理由與使用經驗，已補充說明於修訂稿第二章文獻回顧 2.4 節中。</p>
2	<p>本報告蒐集彙整國內鹼質粒料反應的相關研究，並推論鹼質粒料反應是處置場工程障壁的劣化成因之一。</p> <ol style="list-style-type: none"> (1) 請說明國內公共工程是否對鹼質粒料反應有通用的檢測方法或接受標準。 (2) 如果低放處置場的混凝土工程要防範鹼質粒料反應，應要求業者注意哪些事項。 	<p>(1) 行政院公共工程委員會在混凝土基本材料及施工一般要求相關準則中引用之標準檢測方法包括： CNS 13617 混凝土粒料岩相分析指引 CNS 13618 粒料之潛在鹼質與二氧化矽反應性試驗法 CNS 13619 水泥與粒料組合之潛在鹼性試驗法（水泥砂漿棒法） CNS 13620 碳酸鹽質岩石用作混凝土粒料之潛在鹼質反應性試驗法（岩石圓柱體法）</p> <p>(2) 低放處置場混凝土工程應避免使用潛在有害或活性粒料，粒料有害或活性的檢測及判定方式，詳述於第二章 2.2.2 節中。</p>
3	<p>請說明表 5.1 程式參數與參數值中，參數分析選用值的選取邏輯，因為很多參數的選取上限值與下限值皆在預設值範圍之外。</p>	<p>4SIGHT 程式中列有內訂值，並非所規定之範圍值。而報告中所選用的參數值乃根據試驗條件所訂出的上下限值，藉此數值利用 4SIGHT 程式評估瞭解溶出失鈣效應之趨勢。</p>

4	<p>在 5.2.3 節邊界條件參數 (Boundary Conditions) 一節中提及靜水壓力一項，但於圖 5.11~圖 5.14 中靜水壓力所用之單位為 m，故是否應稱之為靜壓力水頭較為適當？</p>	<p>遵照審查意見辦理，更改為靜壓力水頭。</p>
5	<p>試驗中之水泥砂漿與混凝土配比中均有添加減水劑，但唯獨水泥漿配比中並未添加，請問何故？</p>	<p>水泥砂漿與混凝土配比中均有添加減水劑主要乃增加其工作性。</p>
6	<p>在 2.3.6 劣化深度預測模式中提及「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程度較為明顯，...」，在實驗時模擬加速失鈣劣化，其模擬環境中，進行環境及歷時時間的模擬，請問有無將溫度之模擬變數考量加入，若有，請問溫度範圍為多少？是否與地質探勘之實際溫度相仿？而結果又如何？</p>	<p>本試驗並未將溫度之模擬變數考量加入，主要因為低放廢棄物將採淺層處置，其處置環境溫度與大氣溫度差異不大，故本試驗只在大氣環境溫度下進行試驗。</p>