

行政院原子能委員會放射性物料管理局

用過核子燃料處置安全審驗技術建立之國際資訊研析

子項計畫三：低鹼性水泥混凝土  
於最終處置設施之應用研究

期末報告

受委託單位：國立中央大學

子計畫主持人：王韡蓓

業務委託單位：行政院原子能委員會放射性物料管理局

計畫編號：104FCMA020

中華民國一〇五年十二月

# 用過核子燃料處置安全審驗技術建立之國際資訊研析

## 子項計畫三：低鹼性水泥混凝土 於最終處置設施之應用研究

受委託單位：國立中央大學

研究主持人：黃偉慶

協同主持人：王韡蒨

研究期程：中華民國 105 年 1 月至 105 年 12 月

研究經費：新台幣柒拾捌萬元整

行政院原子能委員會放射性物料管理局 委託研究

中華民國 105 年 12 月

(本報告內容純係作者個人之觀點，不應引申為本機關之意見)



## 摘要

本子項計畫以矽灰取代部分水泥製作低鹼性膠結材，進行膠結漿體、砂漿及混凝土等相同膠結配比的微觀特性、工程性質及耐久性評估，並嘗試建立國內處置設施使用低鹼性水泥混凝土之審查管制要項。進度均依計畫時程完成。結果顯示，在水泥中加入卜作嵐材料透過低鹼膠結材的摻配，會進行卜作嵐反應消耗氫氧化鈣，並形成 C-S-H 膠體將有效降低孔隙溶液 pH 值。研究的 pH 值量測方法選用 ESL 法，經模擬乾粉狀試樣若與空氣接觸對 pH 值量測影響、溶液與空氣接觸後對 pH 值量測影響、同一料源製成不同杯溶液對 pH 值量測影響、同一杯溶液在不同與空氣接觸時間條件下對 pH 值量測影響等四種測試，結果顯示 ESL 法具有穩定性及重複性。在漿體研究方面，加入矽灰會降低漿體的工作性；隨著矽灰取代量增加，初凝及終凝時間逐漸減少；漿體配比 C50-SF50 的 28 天 pH 值已接近 11，而配比 C40-SF60 的 pH 值低於 11；漿體配比 C50-SF50 的 28 天強度最高；XRD 分析發現，隨著矽灰取代水泥量增加， $\text{Ca(OH)}_2$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{S}$  及  $\text{CaCO}_3$  的含量減少，C-S-H 的含量增加；TGA 試驗發現，矽灰取代水泥量增加，C-S-H 膠體量增加，而  $\text{Ca(OH)}_2$  含量減少；SEM(EDS)觀察，由漿體內部結構、微裂縫及鈣矽比結果顯示，當使用矽灰取代水泥時，漿體配比 C50-SF50 最佳。砂漿研究方面，加入強塑劑使矽灰砂漿維持工作性，並不會對試體 pH 值造成負面影響；以添加強塑劑方式改善工作性，不會對砂漿或混凝土的強度產生負面影響。在低鹼性封塞混凝土研究方面，40%矽灰取代水泥的混凝土，添加水泥重量 2%強塑劑，工作性及強度可符合要求，28 天 pH 值可降至隨著矽灰取代水泥用量增加而降低，28 天的 pH 值為 10.82，可減少乾燥收縮量，提高抗硫酸鹽侵蝕能力及抗氯離子滲透能力。對於純水泥混凝土材料，試體內的 pH 值很高，所以必需要加入卜作嵐材料，以本研究而言，矽灰取代高比例的水泥，至少 40%以上，將可以滿足低鹼性水泥的低 pH 值要求，檢測 pH 值的方法可選用 ESL 法，試體可直接選擇混凝土加以評估，較能符合實際情形。工作性可藉添加強塑劑加以改善，可進行坍度試驗。至於其它的工程性質方面，例如凝結時間、滲透係數、彈性模數、柏松比、抗拉強度、抗壓強度及泵送能力將依設計需求進行試驗驗證，上述性質均可納入國內處置設施使用低鹼性水泥混凝土之審查管制要項。



# 目錄

摘要.....	i
目錄.....	iii
圖目錄.....	ix
表目錄.....	xv
第一章、緒論 .....	1
1.1 研究背景 .....	1
1.2 研究目的 .....	1
1.3 研究內容 .....	1
1.4 名詞定義 .....	2
第二章、文獻回顧 .....	3
2.1 低鹼性水泥.....	3
2.1.1 低鹼性水泥簡介 .....	3
2.1.2 低鹼性水泥之特性 .....	4
2.1.3 低鹼性水泥成分與 pH 值之關係.....	5
2.1.4 低鹼性水泥鈣矽比與 pH 值之關係.....	5
2.1.5 低鹼性水泥研究概況及應用情形 .....	7
2.2 低鹼性膠結材料之 pH 值量測方法.....	8
2.2.1 新拌混凝土 pH 量測方法.....	8
2.2.2 硬固混凝土 pH 量測方法.....	9
2.2.3 現地浸出 (ISL) 法 .....	10

2.2.4 移地浸出 (ESL) 法.....	11
2.2.5 氯化鉀溶液電極量測 pH 值.....	13
2.2.6 光纖傳感器量測 pH 值.....	14
2.3 放射性廢棄物處置場之低鹼性混凝土配比.....	14
2.4 低鹼性封塞混凝土(Low pH concrete plug) .....	15
2.5 低鹼性噴凝土(Low pH shotcrete).....	16
2.5.1 傳統混凝土與噴凝土之差異性 .....	18
2.5.2 砂漿初步試驗 .....	18
2.5.3 粒料級配與特性 .....	19
2.5.4 新拌噴凝土配合設計與試驗 .....	20
2.5.4.1 材料 .....	20
2.5.4.2 試驗方法 .....	20
2.5.5 硬固噴凝土之特性 .....	21
2.6 低鹼性自充填混凝土(Low pH Self Compacting Concrete) .....	22
2.7 膠結材之耐久性.....	24
2.7.1 減水劑對耐久性之影響 .....	24
2.7.2 水灰比對耐久性之影響 .....	25
2.7.3 矽灰在耐久性之影響 .....	26
2.7.4 硫酸鹽侵蝕對耐久性之影響 .....	28
2.8 卜作嵐材料種類及特性.....	29
2.8.1 卜作嵐材料 .....	29
2.8.2 卜作嵐反應及特性 .....	29
2.8.3 卜作嵐材料與單礦物之反應機制 .....	29
2.8.4 卜作嵐材料取代部分水泥之成效 .....	30

2.8.5 飛灰的特性及應用 .....	30
2.8.6 矽灰的特性及應用 .....	31
2.8.7 水淬爐石粉的特性及應用 .....	32
2.9 混凝土之收縮變形 .....	34
2.9.1 混凝土中的水 .....	34
2.9.2 收縮變形機制 .....	35
2.9.3 封塞混凝土耐久性探討 .....	37
2.9.3.1 硬固混凝土之耐久性 .....	37
2.9.3.2 強度與耐久性 .....	37
2.9.3.3 滲透性與耐久性 .....	38
2.9.3.4 孔隙與耐久性 .....	38
2.9.3.5 混凝土與岩石材料相互性變化 .....	39
2.9.3.6 混凝土中水量與工作性 .....	39
2.10 水泥種類及其 pH 問題 .....	39
2.10.1 卜特蘭水泥 (OPC) .....	39
2.10.2 鋁酸鈣水泥 (CAC) .....	41
2.10.3 硫鋁酸鈣水泥 .....	41
2.10.4 磷酸鈣水泥 .....	42
2.10.5 磷酸鎂水泥 .....	42
第三章、實驗規劃 .....	43
3.1 實驗流程 .....	43
3.2 實驗材料 .....	46
3.3 試體編號 .....	48
3.3.1 膠結漿體研究 .....	48

3.4 實驗設備及儀器.....	48
3.5 實驗方法 .....	58
第四章、結果與討論 .....	61
4.1 水泥混凝土 pH 值測定方法建立.....	61
4.1.1 實驗室常用孔隙溶液 pH 量測方法.....	61
4.1.1.1 參考法-PFE 法 .....	61
4.1.1.2 慣用法-ESL 法 .....	64
4.1.1.3 PFE 法與 ESL 法比較法 .....	65
4.1.2 本研究選用的 ESL 法的合適性評估 .....	66
4.1.2.1 乾粉狀試樣若與空氣接觸對 pH 值量測影響.....	67
4.1.2.2 溶液與空氣接觸後對 pH 值量測影響.....	68
4.1.2.3 同一料源製成不同杯溶液對 pH 值量測影響.....	68
4.1.2.4 同一杯溶液在不同與空氣接觸時間條件下對 pH 值量測影 響 .....	69
4.1.2.5 選用 ESL 法量測低鹼性水泥 pH 值的合適性評估 .....	70
4.2 膠結漿體性質分析 .....	70
4.2.1 固定水膠比的漿體性質 .....	70
4.2.2 改變水膠比的漿體性質 .....	99
4.2.3 砂漿試驗的膠結漿體配比決定 .....	100
4.3 砂漿性質分析.....	101
4.3.1 不同砂漿配比達標準流度值所需添加的強塑劑用量分析 .....	101
4.3.2 40 及 50 % 矽灰取代水泥的砂漿不同齡期 pH 值分析 .....	114
4.3.3 40 及 50 % 矽灰取代水泥的砂漿不同齡期抗壓強度分析.....	115
4.3.4 40 及 50 % 矽灰取代水泥的砂漿不同齡期耐久性分析.....	117
4.3.4.1 乾燥收縮 .....	119
4.3.4.2 自體收縮 .....	120

4.4 混凝土性質分析.....	121
4.4.1 新拌性質分析.....	121
4.4.2 硬固性質分析.....	123
4.4.2.1 pH 值.....	123
4.4.2.2 抗壓強度.....	123
4.4.3 耐久性質分析.....	125
4.4.3.1 角柱乾燥收縮.....	125
4.4.3.2 快速氯離子滲透試驗(RCPT).....	127
4.5 綜合討論.....	128
4.6 處置設施使用低鹼性水泥混凝土之建議審查管制要項.....	130
第五章、結論與建議.....	133
5.1 結論.....	133
5.2 建議.....	134
參考文獻.....	137



## 圖目錄

圖 2.1 不同低鹼膠結材摻配量對 pH 值的變化.....	5
圖 2.2 鈣砂比與 pH 值關係圖 .....	6
圖 2.3 孔隙溶液等距半節榨取(Isometric half-section of a pore fluid expression) .....	10
圖 2.4 水灰比 0.5 的砂漿在 28 天齡期時最大施加壓力對離子濃度影響.....	10
圖 2.5 現地浸出法之儀器設置示意圖 .....	11
圖 2.6 移地浸出(ESL)法之 pH 值量測步驟.....	12
圖 2.7 混凝土封塞設計示意圖.....	16
圖 2.8 濕拌法流程圖 .....	17
圖 2.9 乾拌法流程圖 .....	17
圖 2.10 選擇的粒料級配(破碎的花崗岩).....	19
圖 2.11 粒料分級：(a)細、(b)中等、(c)粗粒料 (最大粒徑: 12 mm).19	
圖 2.12 總粒料級配(紅線).....	20
圖 2.13 不同水泥強度與時間對數關係 .....	22
圖 2.14 含不同量強塑劑水泥漿的黏滯度 vs 剪率 (w/b=0.40 及 10% 矽灰).....	25

圖 2.15 不同水泥漿拌合的泌水 (0-10%砂灰、0-1%強塑劑、 W/B=0.4-2.0) .....	25
圖 2.16 W/B 比 0.26-0.42 時 28 天抗壓強度與砂灰取代百分比關係.	27
圖 2.17 自體收縮與乾燥收縮行為比較 .....	36
圖 2.18 卜特蘭水泥漿體水化過程在硝酸介質中的曲線 .....	40
圖 3.1 子項計畫三的實驗流程圖 .....	45
圖 3.2 水泥砂漿拌合機.....	49
圖 3.3 水泥砂漿流動台.....	50
圖 3.4 油壓沖床.....	51
圖 3.5 研磨棒與鉢 .....	51
圖 3.6 萬能試驗機 .....	52
圖 3.7 承壓座 .....	52
圖 3.8 氯離子擴散試驗槽.....	53
圖 3.9 數位式比長儀 .....	54
圖 3.10 費開氏試驗儀 .....	54
圖 3.11 三段式攪拌機 .....	55
圖 3.12 酸鹼性計 .....	56
圖 3.13 X 光繞射分析儀.....	56
圖 3.14 熱重分析儀 .....	57

圖 3.15 掃描式電子顯微鏡.....	58
圖 4.1 PFE 試體粉碎粒徑大小 (資料來源:SKBR12-02(2012)).....	62
圖 4.2 PFE 試驗取得樣本方式 (資料來源:SKBR12-02(2012)).....	63
圖 4.3 孔隙溶液在惰性氣體環境下量測 pH 值 .....	63
圖 4.4 ESL 法所需的粉末顆粒大小照片 (a)樣品以研磨棒與鉢獲得(b) 粒徑大小為 80 $\mu\text{m}$ (資料來源:SKBR12-02(2012)).....	65
圖 4.5 PFE 法與 ESL 法量測未經過濾與過濾溶液 pH 值結果比較(資料 來源：SKBR12-02(2012)) .....	66
圖 4.6 乾粉靜置接觸空氣時間與量測的 pH 值關係 .....	67
圖 4.7 溶液靜置接觸空氣時間與量測的 pH 值關係 .....	68
圖 4.8 同一料源製成不同杯溶液的 pH 值.....	69
圖 4.9 同一料源製成不同杯溶液的 pH 值.....	70
圖 4.10 固定水膠比漿體的流度(C100 流度>150%) .....	72
圖 4.11 固定水膠比漿體的凝結時間 .....	72
圖 4.12 固定水膠比漿體不同配比的 pH 值.....	74
圖 4.13 固定水膠比漿體不同齡期的 pH 值.....	74
圖 4.14 固定水膠比漿體不同齡期的平均抗壓強度 .....	76
圖 4.15 同一齡期不同矽灰取代水泥量的平均抗壓強度 .....	76
圖 4.16 固定水膠比的漿體 28 天齡期 XRD 試驗結果 .....	78

圖 4.17 固定水膠比的漿體 56 天齡期 XRD 試驗結果 .....	78
圖 4.18 固定水膠比的漿體 90 天齡期 XRD 試驗結果 .....	79
圖 4.19 固定水膠比的漿體 28 天齡期 TGA 試驗結果 .....	81
圖 4.20 固定水膠比的漿體 56 天齡期 TGA 試驗結果 .....	81
圖 4.21 固定水膠比的漿體 90 天齡期 TGA 試驗結果 .....	82
圖 4.22 配比 C100-SF0 的 28 天 SEM 影像圖 .....	85
圖 4.23 配比 C60-SF40 的 28 天 SEM 影像圖 .....	86
圖 4.24 配比 C50-SF50 的 28 天 SEM 影像圖 .....	87
圖 4.25 配比 C40-SF60 的 28 天 SEM 影像圖 .....	88
圖 4.26 配比 C100-SF0 的 28 天 EDS 圖譜 .....	89
圖 4.27 配比 C60-SF40 的 28 天 EDS 圖譜 .....	90
圖 4.28 配比 C50-SF50 的 28 天 EDS 圖譜 .....	91
圖 4.29 配比 C40-SF60 的 28 天 EDS 圖譜 .....	92
圖 4.30 配比 C40-SF60 的 90 天 SEM 影像圖 .....	93
圖 4.31 配比 C50-SF50 的 90 天 SEM 影像圖 .....	94
圖 4.32 配比 C60-SF40 的 90 天 SEM 影像圖 .....	95
圖 4.33 配比 C40-SF60 的 90 天 EDS 圖譜 .....	96
圖 4.34 配比 C50-SF50 的 90 天 EDS 圖譜 .....	97
圖 4.35 配比 C60-SF40 的 90 天 EDS 圖譜 .....	98

圖 4.36 改變水膠比的漿體 pH 值變化趨勢.....	100
圖 4.37 對照組砂漿標準流度試驗照片 .....	102
圖 4.38 對照組砂漿標準流度試驗結果 .....	103
圖 4.39 未加強塑劑矽灰取代部分水泥砂漿的流度試驗比較 .....	104
圖 4.40 未添加 SP 的 MC100-SF0 砂漿不同水膠比標準流度試驗 ...	105
圖 4.41 未添加 SP 的 MC60-SF40 砂漿不同水膠比標準流度試驗 ...	106
圖 4.42 未添加 SP 的 MC50-SF50 砂漿不同水膠比標準流度試驗 ...	107
圖 4.43 W/B 比 0.5 添加 SP 的 40 及 50%矽灰取代水泥砂漿流度試驗 .....	110
圖 4.44 W/B 比 0.633 添加 SP 的 40 及 50%矽灰取代水泥砂漿流度試 驗.....	111
圖 4.45 W/B 比 0.7 添加 SP 的 40 及 50%矽灰取代水泥砂漿流度試驗 .....	112
圖 4.46 W/B 比 0.9 添加 SP 的 40 及 50%矽灰取代水泥砂漿流度試驗 .....	113
圖 4.47 W/B 比 1.1 添加 SP 的 50%矽灰取代水泥砂漿流度試驗 .....	114
圖 4.48 40 及 50 %矽灰的砂漿不同齡期的 pH 值 .....	117
圖 4.49 40 及 50 %矽灰的砂漿 7、28、56 與 90 天抗壓強度 .....	117
圖 4.50 砂漿乾燥及自體收縮試體照片 .....	119
圖 4.51 40 及 50 %矽灰的砂漿棒乾縮長度變化量趨勢 .....	120

圖 4.52 40 及 50 % 矽灰的砂漿棒自縮長度變化量趨勢 .....	121
圖 4.53 混凝土坍度 .....	122
圖 4.54 混凝土凝結時間 .....	123
圖 4.55 混凝土 pH 值 .....	124
圖 4.56 混凝土抗壓試體照片 .....	124
圖 4.57 混凝土抗壓強度 .....	125
圖 4.58 混凝土乾燥收縮試驗試體照片 .....	126
圖 4.59 角柱乾燥收縮長度變化量 .....	127
圖 4.60 快速氯離子滲透試驗設計 .....	128
圖 4.61 混凝土快速氯離子滲透試驗結果 .....	128

## 表目錄

表 2.1 低鹼膠結材料選用指標.....	4
表 2.2 低鹼性水泥所需性能.....	5
表 2.3 鈣砂比與 pH 值之關聯性 .....	6
表 2.4 各國之低鹼膠材配比設計及材料發展目標參考值.....	7
表 2.5 不同國家使用低鹼性水泥混凝土概況.....	7
表 2.6 真空過濾法測得離子濃度及新拌水泥砂漿孔隙溶液之 pH 值 .8	
表 2.7 不同研究條件下的移地浸出 (ESL) 法測定 pH 值結果.....	13
表 2.8 使用在不同放射性廢棄物處置場之低鹼性混凝土配比參考..	14
表 2.9 低鹼性封塞噴凝土之基本要求 .....	15
表 2.10 用於製造低鹼性封塞用之混凝土配比設計.....	15
表 2.11 A.3.1、B.1.2、B.3.4 新拌混凝土配合比例.....	21
表 2.12 新拌混凝土特性.....	21
表 2.13 不同低鹼性水泥噴凝土在不同齡期的硬固性質 .....	22
表 2.14 低鹼性 SCC 配比設計.....	23
表 3.1 水泥成分分析表.....	46
表 4.1 固定水膠比漿體流度及凝結時間 .....	71
表 4.2 固定水膠比漿體 pH 值量測結果.....	71
表 4.3 固定水膠比漿體抗壓強度試驗結果 .....	71

表 4.4 TGA 試驗隨溫度升高的試樣重量(%).....	82
表 4.5 TGA 試驗在不同溫度範圍的試樣重量損失(%).....	83
表 4.6 TGA 試驗重量損失推算試體內 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及 $\text{CaCO}_3$ 含量(%).....	83
表 4.7 EDS 元素分析之鈣矽比計算.....	84
表 4.8 齡期 90 天 EDS 元素分析之鈣矽比計算.....	84
表 4.9 改變水膠比的漿體 pH 值變化.....	99
表 4.10 未加強塑劑矽灰取代部分水泥砂漿的流度試驗結果.....	103
表 4.11 添加強塑劑的砂漿流度試驗結果.....	109
表 4.12 矽灰取代水泥砂漿在不同 W/B 比時達標準流度所需強塑劑 用量(%).....	109
表 4.13 40 及 50 %矽灰取代水泥的砂漿不同齡期 pH 值及抗壓強度 .....	116
表 4.14 添加強塑劑矽灰取代部分水泥砂漿的流度試驗結果.....	118
表 4.15 混凝土配比.....	122
表 4.16 混凝土試驗結果.....	122
表 4.17 RCPT 電量與氯離子穿透性關係.....	128
表 4.18 混凝土 RCPT 試驗結果.....	128

# 第一章、緒論

## 1.1 研究背景

如何有效及安全的處置放射性廢棄物是各國高度重視的環保議題，且國際間一致認為採用多重障壁概念之深層地質處置方式為最可行的方法，而使用混凝土和水泥不只被用來建造結構物，同時也用來當作建築材料，尤其在建造最終處置場放射性廢棄物之材料相當重要。

普通水泥一般具有高鹼性，會改變膨潤土(Bentonite)緩衝材料的溶解度及回脹性，而可能加速劣化緩衝材料的功能。低鹼性水泥(Low pH cement)自 2002 年起，由瑞典、芬蘭及日本等國進行國際合作研究，用於處置場密封工程，分別使用飛灰、爐石粉、石膏、矽灰等礦物摻料取代卜特蘭水泥製作低鹼性混凝土材料。該國際合作計畫 2005 年提出之報告認為水泥混凝土之滲濾液 pH 值應小於 11，方能符合低鹼性水泥應用於最終處置場之長期密封功能。為符合此低 pH 值條件，以於膠結料中加入矽灰最為有效，使所形成 C-S-H 膠體的鈣矽比(Ca/Si ratio)比低於 0.8。

## 1.2 研究目的

本子項計畫擬使用低 pH 水泥製作混凝土障壁，以最為有效的矽灰取代部分水泥，探討改善高 pH 水泥製作混凝土障壁對緩衝材料的可能不利影響，並獲得膠結漿體、砂漿及混凝土等相同膠結配比的微觀特性、工程性質及耐久性評估，並嘗試建立國內處置設施使用低鹼性水泥混凝土之審查管制要項。

## 1.3 研究內容

研究工作內容包括：

### 1. 水泥混凝土 pH 值測定方法的建立：

由於目前並無對水泥混凝土 pH 值的標準檢測方法，因此需要對量測方法加以研究，並參考國際研究成果，建立實驗室中檢測水泥混凝土 pH 值的標準方法與能力。

### 2. 低鹼性水泥混凝土配比技術發展：

參考國際合作研究資訊，嘗試發展低鹼性水泥可行配比，針對可行之添

加材料特性進行試拌及製作試體，並制定配比設計原則。

3. 低鹼性水泥混凝土之工程特性測試及掌握：

預期將使用大量之矽灰等高含矽量之材料，以達成低 Ca/Si 比及低 pH 之要求，但因而引發的工作性及硬固後可能的乾縮問題，亦須透過實驗製作試體加以掌握，以確保其密封功能。

4. 低鹼性水泥混凝土之耐久性質評估：

由於低鹼性水泥混凝土之配比較為特殊，而最終處置之障壁功能須長時間維持，故須對低鹼性水泥混凝土之長期耐久性進行實驗評估，確保長時間之密封能力。

5. 參考低鹼性水泥國際合作研究成果，配合國內材料特性及預期成效，嘗試建立國內處置設施使用低鹼性水泥混凝土之審查管制要項。

## 1.4 名詞定義

下列對本文會出現的特有名詞做出定義解釋：

- (1) 低鹼性膠結材(Low-pH cementitious materials)：係指水泥膠結材料之孔隙溶液理想上限 pH 值 $\leq 11$ ，且 C-S-H 膠體鈣矽比 $\leq 0.8$ ，使用礦物摻料(矽灰)部分取代卜特蘭水泥混合而成，有些國外文獻稱為低鹼性水泥(Low-pH cement or low alkali cement)。
- (2) 鈣矽比(Ca/Si ratio)：係指 C-S-H 膠體的 CaO/SiO<sub>2</sub> 的比值。
- (3) 總含矽量：係指材料組成成分中該混合配比之總 SiO<sub>2</sub> 含量。

## 第二章、文獻回顧

### 2.1 低鹼性水泥

#### 2.1.1 低鹼性水泥簡介

瑞典 SKB、芬蘭 Posiva 與日本 NUMO 共同將低鹼性水泥定義為水泥孔隙溶液目標 pH 值降至 11，且 C-S-H 膠體鈣矽比降至 0.8。為了達到此理想數據，膠結材之總矽含量須達 55 % 以上，且輔助膠結材取代水泥量至少 40% 以上。低 pH 水泥漿體孔隙溶液(Pore fluids)相對普通混凝土(Ordinary portland cement concrete, OPC)漿體富含 Si。低鹼水泥需藉強塑劑改善工程性質，但強塑劑(Superplasticizer, SP)的加入對輻射傳輸速率的影響需加以評估(Savage et al. (2007))。

低鹼水泥具有高強度及低滲透性。矽灰為最可靠的低鹼水泥摻料，是最有效降低孔隙溶液 pH 值的方式，且會大大加速 C<sub>3</sub>S 之水化及 CSH 膠體形成，故具有高強度，用量需超過 20 % 才能消耗氫氧化鈣，但過高的矽灰比例會導致強度增加緩慢、較低的最終強度及對養護環境有較大的敏感性。水淬爐石粉降低孔隙溶液 pH 值效果相較飛灰和矽灰差(Savage et al. (2007))。

高鹼溶液對膨潤土緩衝材料(Bentonite Buffer)之影響評估，可就有效黏土密度對黏土回脹壓力之影響加以判斷(Savage et al. (2007))。

從 SKI 2007 文獻(Savage et al. (2007))中，使用水泥混凝土建造放射性廢棄物處置場時，地下水與水泥混凝土接觸會影響孔隙溶液之 pH 值，在長期發展下，此潛在有害因子進而影響到工程障壁系統 EBS (Engineered Barrier Systems) 及緩衝材料膨潤土(Notably bentonite)。在高鹼性環境下，對膨潤土接觸鹼性溶液時會使膨潤土中之蒙脫石產生反應而使蒙脫石溶解，進而造成膨潤土失去原本應有的工程性質，影響膨潤土之回脹能力，導致緩衝材料的劣化，同時也會造成物理化學變化及改變放射性核素在處置場之性質，因此，為了有效降低水泥混凝土之 pH 值而減少緩衝材料劣化，水泥混凝土總用量需被大量低鹼膠結材取代，像是飛灰、爐石粉、矽灰及非二氧化矽之低鹼性膠結材等，透過理想摻配量能消耗水泥中之氫氧化鈣，降低孔隙溶液 pH 值而減少對膨潤土損害衝擊。

## 2.1.2 低鹼性水泥之特性

根據 SKI 2007 報告書(Savage et al. (2007))中，矽灰和水泥混和後之影響可分為兩大特性：

1. 當氫氧化鈣水化完成後，其低鹼孔隙溶液，可大幅降低其鹼性濃度，固體氫氧化物會增加卜特蘭水泥鹼性之吸收。
2. 氫氧化鈣與矽灰之間反應主要來自於氫氧化鈣本身會被矽灰消耗，在顯著比例下矽灰能有效影響氫氧化鈣，一般至少超過 20 % 矽灰。

Céline et al. (2006)研究設計低鹼性低水化熱混凝土，並針對深層廢棄物地下處置場相容性進行設計，如表 2.1 所示該設計出的低鹼性水泥與低熱水泥需進一步改善表內所列之指標，以利於深層地下處置場的耐久性及延長使用年限，並可以表中指標作為制定高強度混凝土參考依據。

表 2.1 低鹼膠結材料選用指標  
資料來源：Céline et al. (2006)

水泥	混凝土
黏土之化學相容性	高強度
低鹼度之孔隙溶液	20°C和 100% RH 環境硬固 90 天後≥70 MPa
目標 pH 值為 11	低水化熱輸出
低水化熱	絕對溫升低於 20°C之條件下
供給容易	體積穩定性
抵抗硫酸鹽侵蝕	低擴散性、滲透性以限制溶液傳送

根據 Posiva 要求(Kronlöf (2004)及 Kronlöf (2005))，如表 2.2 所示，對於深層地下處置場灌漿要求，會依據相關屬性進行實驗室檢測項目規劃與測定要求，除了表 2.2 列出的要求外，期望在建造深層地下處置場的過程中能夠達到各種性質要求，使該在預估期限內，能維持工程特性與使用壽命。

表 2.2 低鹼性水泥所需性能  
資料來源：Kronlöf (2004)及 Kronlöf (2005)

重要性排序	要求	目標
要求的性能	pH	$\leq 11$
	滲透能力 $b_{min}$	$\leq 80 \mu m$
	滲透能力 $b_{crit}$	$\leq 120 \mu m$
期望的性能	黏度	$\leq 50 \text{ mPas}$
	滲出率	$\leq 10 \%$
	工作性時間	$\geq 60 \text{ min}$
	剪力強度	$\geq 500 \text{ Pa}$
	降伏強度	$\leq 5 \text{ Pa}$
	抗壓強度	$\geq 4 \text{ MPa}$

### 2.1.3 低鹼性水泥成分與 pH 值之關係

García Calvo et al. (2010)研究不同比例的低鹼性膠結材料(飛灰及矽灰)進行試驗，可由圖 2.1 觀察到，當低鹼膠結材料在取代 40%以上時且在總含矽量 55%以上，孔隙溶液 pH 值可達到目標值 11，因此要達到低鹼度水泥的要求須提高總含矽含量到 55%且取代卜特蘭水泥 40%以上。

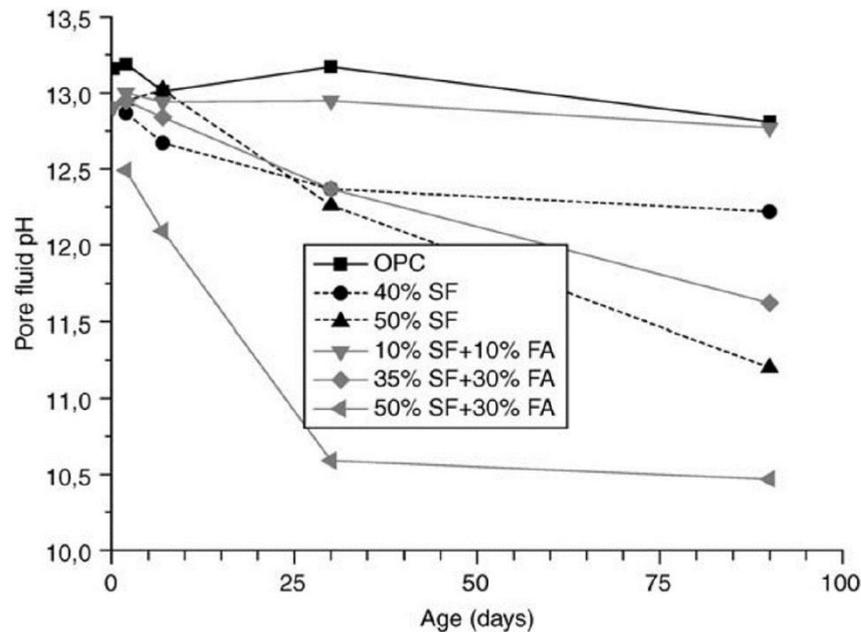


圖 2.1 不同低鹼膠結材摻配量對 pH 值的變化  
資料來源：García Calvo et al. (2010)

### 2.1.4 低鹼性水泥鈣矽比與 pH 值之關係

Stronach et al. (1997)研究在不同水化產物的情況下，C-S-H 膠體 pH 值的變

化，如表 2.3 所示，可知不同鈣矽比(CaO/SiO<sub>2</sub> 比)相對應的 pH 值，當 C-S-H 膠體的鈣矽比越高的情況下，pH 相對也就越高，而發現 C-S-H 膠體鈣矽比在 0.8 時，其對應的 pH 值為 10.88 也符合≤11 的要求，因此鈣矽比為控制 pH 值重要參數之一。

Harris et al. (2002) 研究鈣矽比與 pH 值的相對關係，如圖 2.2 所示，發現當鈣矽比提高時，其 pH 值也越高，可以發現當鈣矽比在 0.8 以下時，pH 均可達到 ≤11 的要求，所以在設計配比時，鈣矽比可做為設計的依據。

表 2.3 鈣矽比與 pH 值之關聯性  
資料來源: Stronach et al. (1997)

Soilds	pH
Amorphous silica	6.38
Amorphous silica+C-S-H (0.8)	10.17
C-S-H (0.8)	10.88
C-S-H (0.8)+C-S-H (1.1)	10.91
C-S-H (1.1)	11.03
C-S-H (1.1)+C-S-H (1.8)	12.43
C-S-H (1.8)+CH	12.53
CH	12.52

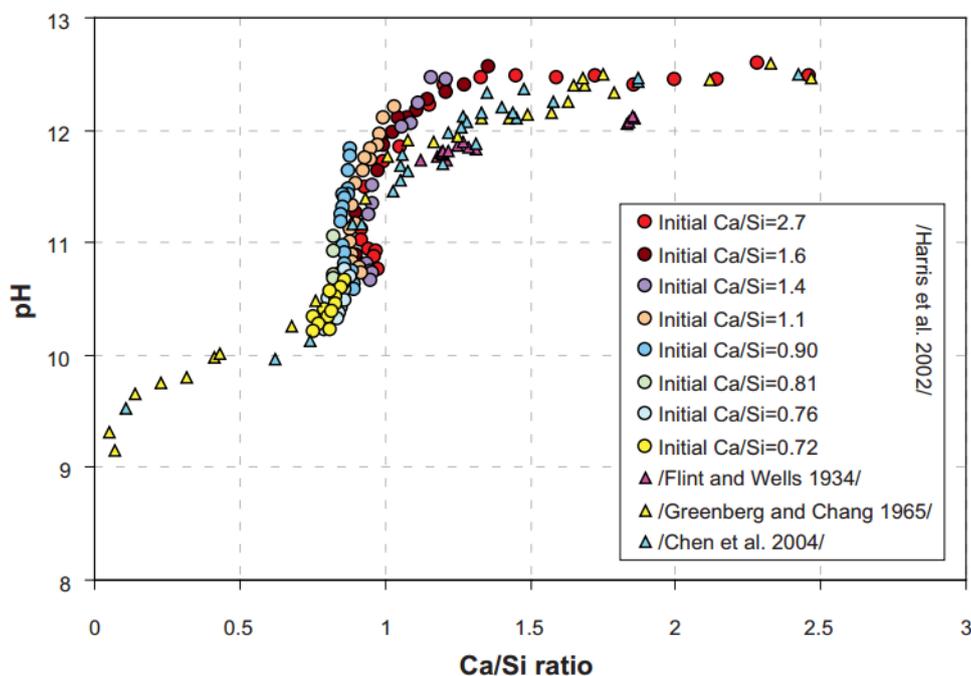


圖 2.2 鈣矽比與 pH 值關係圖  
資料來源: Harris et al. (2002)

## 2.1.5 低鹼性水泥研究概況及應用情形

使用普通水泥(OPC)建造的放射性廢棄物處置場，當與地下水接觸後會使孔隙溶液之 pH 值高達 12-13.5，此現象會使鹼性溶液與膨潤土產生反應，引起溶解與沉澱現象的發生，影響混凝土封塞的功能性，孔隙溶液 pH 值與氫氧根離子濃度兩者有相互關係。各國之低鹼膠材配比設計參考值及材料發展目標，如表 2.4。不同國家使用低鹼性水泥混凝土概況，如表 2.5。

表 2.4 各國之低鹼膠材配比設計及材料發展目標參考值  
資料來源： Serco (2012)

國家	水泥配方	材料發展目標
加拿大	OPC 50%、SF 50%	高強度混凝土
芬蘭	OPC 60%、SF 40%	注入泥漿
法國	OPC 60%、SF 40% OPC 37.5%、SF 32.5%、PFA 30% OPC 20%、SF 32.5%、BFS 47.5% OPC 33%、SF 40%、BFS 13.5%、PFA 13.5%	高強度混凝土
日本	OPC 40%、SF 20%、PFA 40%	高強度混凝土 噴漿混凝土
美國	OPC 40%、SF 5%、BFS 30%、PFA 25%	高強度混凝土 噴漿混凝土
西班牙	OPC 60%、SF 40% OPC 35%、SF 35%、PFA 30%	噴漿混凝土
瑞士	OPC 60%、SF 40%	噴漿混凝土

註：SF 為矽灰、BFS 為高爐爐渣、PFA 為 Pulverised fuel ash。

表 2.5 不同國家使用低鹼性水泥混凝土概況  
資料來源: Vuorinen et al. (2005)

國家	加拿大	瑞典	日本	芬蘭	
混和比例	50% OPC 50% SF	83.3% OPC 16.7% SF	40% OPC 20% SF 40% FA	56% OPC 38% SF 1.5% Gypsum 4.2% CAC	49% OPC 46% SF 1.3% Gypsum 3.7% CAC
pH 值	10.6	11.7	11.0	10.5	
使用方式	用於密封放射性核廢棄物施工之混凝土	以注入水泥漿方式穩定岩石之破碎帶或以混凝土替代開挖倒榻之部分	膠結材料用於密封深層之放射性處置場	注入水泥漿於深層之放射性儲存庫	

註：CAC 為 Calcium Aluminate Cement。

## 2.2 低鹼性膠結材料之 pH 值量測方法

Behnood et al. (2016)提出，在廣泛測量混凝土 pH 值之使用方法，目前各國尚未制定出一套標準化的測試程序。在 SKB R-12-02 (2012) 低鹼性膠結材孔隙溶液 pH 值量測方法報告中提及移地浸取法(Ex Situ Leaching method, ESL)在重複性與再現性會比其它量測 pH 值方法來的適用及精準。ESL 法是根據 ASTM D4972 土壤 pH 值之標準試驗方法，經常用於測量土壤 pH 值之方法，也建議根據此技術量測低鹼性膠結材之 pH 值。

孔隙溶液之 pH 值為量測混凝土鹼性程度的一個重要參數。鹼性孔隙溶液會降低混凝土的 pH 值，但在高鹼性之環境下造成混凝土嚴重損害，因此測量混凝土的 pH 值最主要關鍵因素是在於需要一個準確和可靠的方法。在廣泛測量混凝土 pH 值之使用方法，目前沒有制定出一套標準化的測試程序。由於 pH 值對混凝土結構的耐久性扮演重要角色，在量測混凝土之 pH 值過程時需制定出一套精確度、可重複性和再現性的具體標準測試方法。

### 2.2.1 新拌混凝土 pH 量測方法

由於新拌混凝土會摻雜水泥攪拌，通常在攪拌後的第一小時後，pH 值大約為 13，此現象為新拌混凝土之 pH 值，波動通常比硬固混凝土在混凝土結構使用壽命長期惡化下波動還容易預知，透過低鹼玻璃 pH 電極(Low-alkali error glass pH electrode)直接與混凝土接觸做量測，但由於 pH 感應器脆弱又昂貴，且在長期量測使用下，pH 感應器會殘留泥漿而影響到 pH 值量測之準確性。量測新拌混凝土之 pH 值常見的方法為氫氧化滴定，透過壓力(加壓)過濾後，榨取新拌混凝土之孔隙溶液。Larbi et al. (1990)利用新拌混凝土榨取孔隙溶液以真空過濾法，進行化學成份分析及 pH 值測量，結果如表 2.6 所示。

表 2.6 真空過濾法測得離子濃度及新拌水泥砂漿孔隙溶液之 pH 值  
資料來源： Larbi et al. (1990)

時間(h)	水泥漿之 pH 值及離子濃度 (mmol/l)						
	Na	K	Ca	Si	S	OH	pH
1	76	395	21	0.11	168	170	13.2
2	77	404	21	0.13	175	160	13.2
3	78	401	21	0.13	176	160	13.2

4	83	408	19	0.17	180	160	13.2
水泥漿之離子濃度(mmol/l)在 2 小時水化後，60°C							
水泥漿	47	296	29.4	0.05	185	160	-
砂漿	30	234	25.5	0.07	142	140	-

## 2.2.2 硬固混凝土 pH 量測方法

Behnood et al. (2016)把量測硬固混凝土之 pH 值方法分為兩大部分，破壞性方法(Destructive methods)與非破壞性方法(Non-destructive methods)，其中破壞性方法包含榨取法(Expression method)、現地浸出法(In-situ leaching method)及移地浸出法(Ex-situ leaching method)，而非破壞性方法包含嵌入電位電極(Embedded potentiometric electrodes)及光纖傳感器(Optic fiber sensors)。萃取小塊硬固混凝土碎片，透過液壓(Hydraulic pressure)技術，量測取得孔隙溶液之 pH 值。根據 Taylor Longuet et al. (1997)用此方法萃取水泥爐石漿體之孔隙溶液(水灰比 0.5)，養護兩年後，再用最大液壓 343 MPa 榨取孔隙溶液。Barneyback and Diamond et al. (1981)為了獲取更多砂漿之孔隙溶液，加壓到 550 MPa，如圖 2.3 所示，原則上，孔隙溶液榨取裝置(A pore fluid expression device)包含了一個中空的鋼筒，裡面放著混凝土試體，再由鋼活塞放置在混凝土試體中空鋼筒的上面，同時在鋼底板有幾個排水孔，收集萃取混凝土之孔隙溶液。在萃取混凝土孔隙溶液後，研究指出 pH 值可藉由市售的 pH 電極或透過氫氧根離子濃度計算出 pH 值。圖 2.4 為水灰比 0.5 的砂漿在 28 天齡期時最大施加壓力對離子濃度影響。

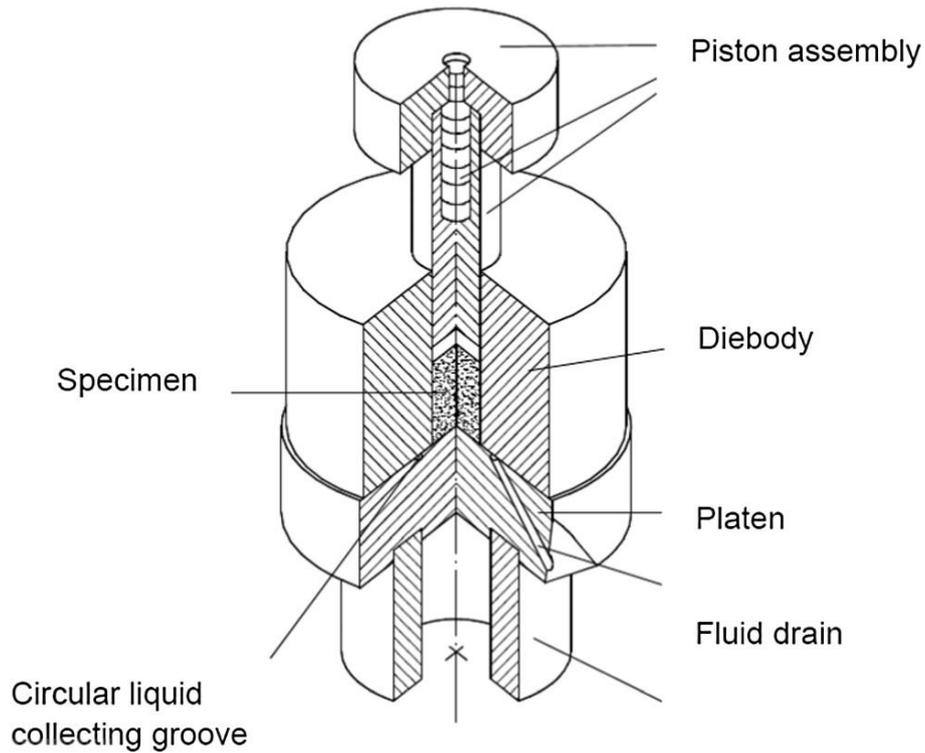


圖 2.3 孔隙溶液等距半節榨取(Isometric half-section of a pore fluid expression)  
資料來源：Barneyback and Diamond et al. (1981)

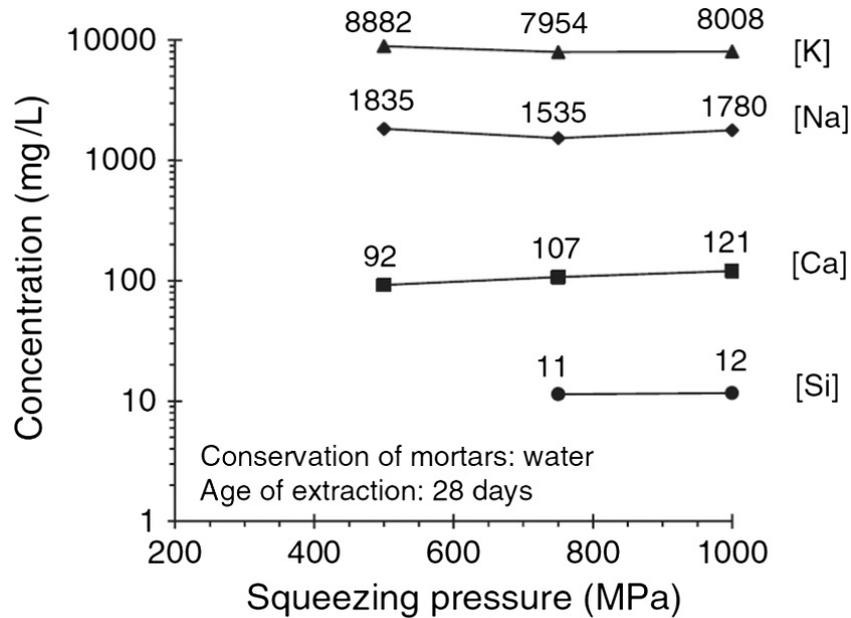


圖 2.4 水灰比 0.5 的砂漿在 28 天齡期時最大施加壓力對離子濃度影響  
資料來源：. Rivard、Labrecque and Daidie et al. (2008)

### 2.2.3 現地浸出 (ISL) 法

Sagues et al. (1997)發展出現地浸出(ISL)，此方法是在混凝土試體裡鑽孔，直徑約 5 mm，深約 25 mm。鑽完孔後把混凝土粉末清掉，在倒入 0.4 ml 之去離子

水到洞孔裡面，如圖 2.5，使用 MI-405 玻璃 pH 微電極和 Ag/AgCl 電極進行 pH 值量測。

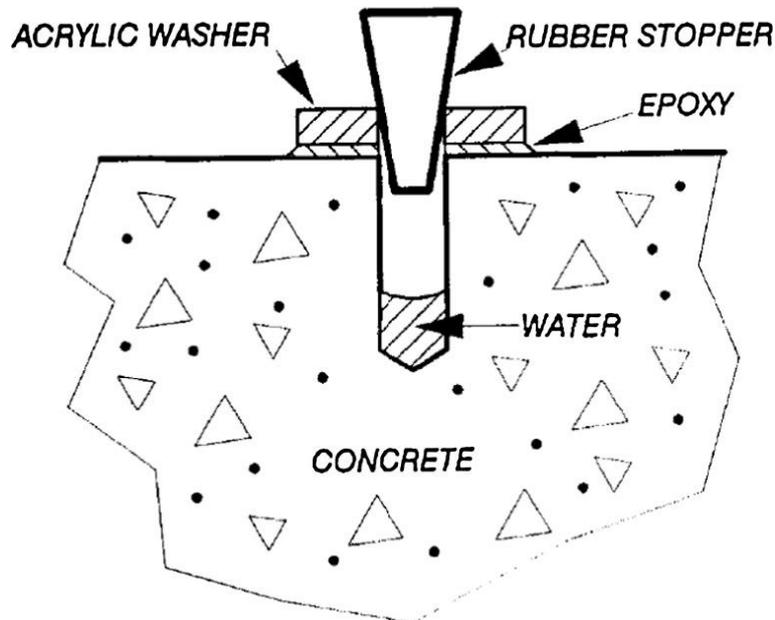


圖 2.5 現地浸出法之儀器設置示意圖  
資料來源：Sagues et al. (1997)

#### 2.2.4 移地浸出 (ESL) 法

取不同齡期之水泥漿試體量測 pH 值，分別為 14、28、56 及 90 天，經油壓沖床壓碎後過#200 篩，取粉末 10 克與 10 克去離子水溶液，以 1 比 1 等效質量用磁力攪拌器持續攪拌五分鐘，如圖 2.6，試體運送過程中需用密封袋密封以防止乾燥及接觸到空氣中的二氧化碳污染。此方法是參考 ASTM D4972 土壤 pH 值之標準試驗方法，經常用於測量土壤的 pH 值方法，也是建議根據使用該技術對土壤量測之方法。一般而言，類似方法常被用於確定氯化物含量。

Behnood et al. (2016) 整理出表 2.7，為不同研究條件下的移地浸出 (ESL) 法測定 pH 值結果。可以觀察出用移地浸出 (ESL) 法量測混凝土之 pH 值沒有標準測試程序，僅用於測量在石灰石，生石灰和熟石灰之 pH 值，此量測方法之標準程序參考 ASTM C25 所述。

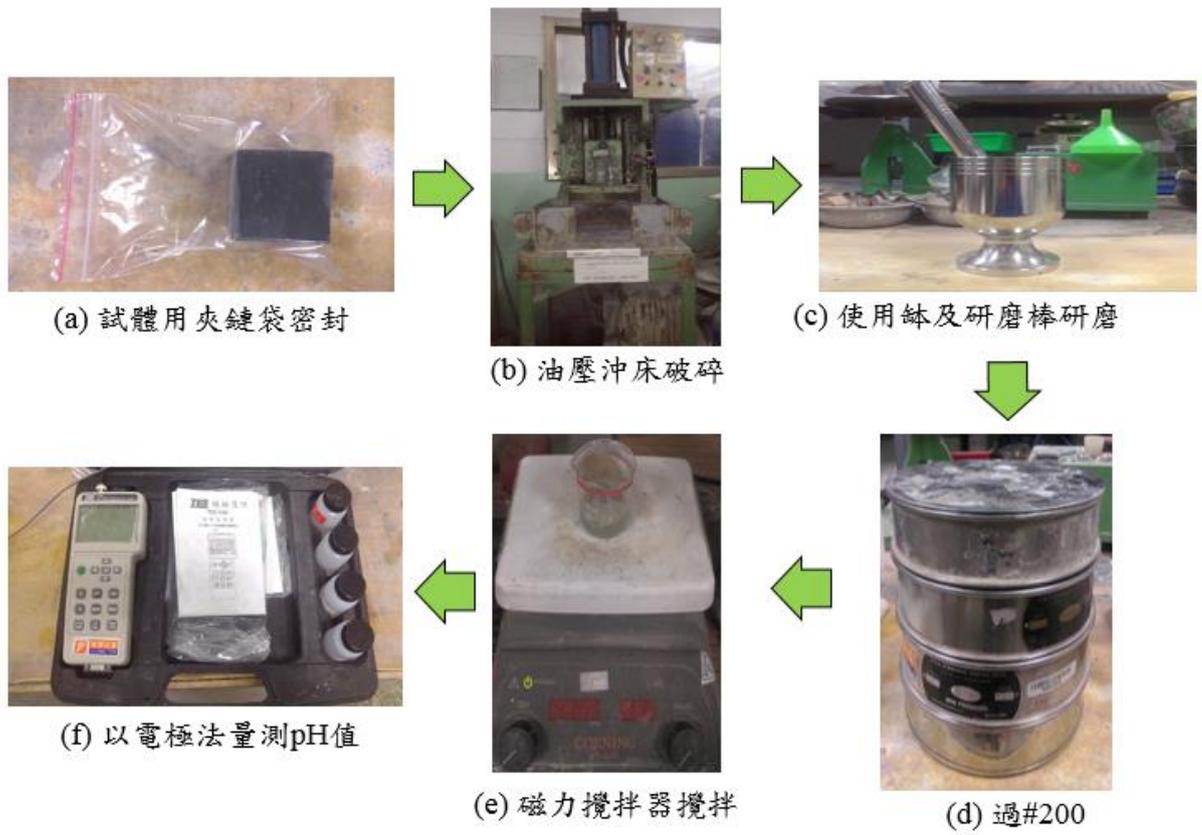


圖 2.6 移地浸出(ESL)法之 pH 值量測步驟  
 資料來源：SKB R-12-02 (2012)

表 2.7 不同研究條件下的移地浸出 (ESL) 法測定 pH 值結果

資料來源：Behnood et al. (2016)

編號	測量儀器	材料	養護或預處理	水固比	浸泡時間	過濾	pH 值量測	參考文獻
1	無	混凝土	無	1:3.5~1:4	24 小時	是	電極	Haque and Kayyali
2	無	混凝土	脫模 24 小時，在蒸餾水養護 7 天	1:2	1 小時	是	電極	Arya et al.
3	無	泥漿	密封 35 天	1:2、1:5、1:50	1、6、24 小時	是	OH 滴定	Arya and Newman
4	用特殊儀器在 N <sub>2</sub> 裡	砂漿	100%RH	1:0.67	30 秒攪拌後 24 小時再攪拌一次	是	OH 滴定	Alonso et al.
5	無	混凝土、砂漿	45%RH 在 20°C	1:1.5~1:0.67	15 分	否	電極	Räsänen and Penttala
6	無	混凝土、泥漿	無	1:0.7、1:1、1:2、1:4	1、3、10、30 天	否	OH 滴定	Li et al.
7	CO <sub>2</sub> 保護	混凝土、砂漿	100%RH	1:1	3 分持續攪拌	否	電極	Thangavel and Rengaswamy
8	在 N <sub>2</sub> 裡面	泥漿、砂漿	無	1:9	緩慢攪拌，觀測 pH 值直至穩定	否	電極	Pavlik

### 2.2.5 氯化鉀溶液電極量測 pH 值

玻璃膜電極是在電極當中最常用於測定溶液的 pH 值，然而，這些電極不適合用於嵌入現地的硬固混凝土中進行 pH 值量測，因為缺乏長期穩定性、鹼性錯

誤及脆弱性。因此，一些研究人員發展電位嵌入式傳感器的方法和電化學阻抗譜用於結構材料 pH 值量測。由於顯著的穩定性和堅固性，金屬與金屬氧化物電極已被認為適於克服相關障礙，具有及時反應及可製作由微小到大的傳感器尺寸的彈性，利用金屬氧化電極量測 pH 值的理論背景，是藉由它們在水溶液中的氧化還原反應的可逆性。

## 2.2.6 光纖傳感器量測 pH 值

一種使用光纖用於混凝土 pH 值量測的新型傳感器已被發展，基於光學或光譜特性的不同方法已被開發，包括吸收、反射、熒光和折射指數。此外，研究人員提出使用溶膠-凝膠基的光纖 pH 傳感器用於混凝土 pH 量測的可行性。一般而言，以光纖傳感器量測 pH 所需的裝置，包括：光源、耦合器、光纖開關、光譜儀、傳感器及電腦。

## 2.3 放射性廢棄物處置場之低鹼性混凝土配比

使用於不同放射性廢棄物處置場之低鹼性混凝土，依其施工法不同一般可區分為封塞混凝土、噴凝土及自充填混凝土，相關文獻所使用的膠結材料配比及抗壓強度、pH 值與 CaO/SiO<sub>2</sub> 比等性質，綜整列於表 2.8。

表 2.8 使用在不同放射性廢棄物處置場之低鹼性混凝土配比參考

區分	封塞混凝土	噴凝土	自充填混凝土
膠結材料 配比	60% OPC-40% SF 35% OPC-35% SF-30% FA	50% OPC-50% SF Canada (AECL) 60% OPC-40% SF Finland (Posiva)	60% OPC-40% SF (200kg) 60% OPC-40% SF (300kg)
水膠比	0.9、0.75	1.02	0.825 (200 kg) 0.55 (300 kg)
抗壓強度 (MPa)	養護 90 天 39.0、29.3	養護 90 天 27.5、25	養護 90 天 75 (B200) 100(B300)
pH 值	10.6 10.5	10.4 10.3	-
CaO/SiO <sub>2</sub> 比	1.2-0.8	-	0.85(B200) 0.76(B300)
資料來源	R&D 3rd low-pH workshop (2007) pp. 40-49	R&D 3rd low-pH workshop (2007) pp. 40-49	SKB R-09-07 (2009) pp. 3-27

## 2.4 低鹼性封塞混凝土(Low pH concrete plug)

低鹼性封塞混凝土的最主要要求是 pH 值 $\leq 11$ ，以防止膨潤土接觸高鹼性材料而導致劣化。在混凝土的設計階段，僅使用預先選定的低鹼性配比設計。預選的過程中，需考慮不同的因素，如對水用量的要求、化學摻劑的相容性，凝結時間和抗壓強度等。

設計封塞混凝土封塞包含力學強度、變形、透水性、水化熱、收縮及耐久性等不同性質和其他技術特性，例如稠度、可泵送性和在工作性上以低損耗的時間進行，混凝土的設計與優化須有基本要求，如圖 2.7 為混凝土封塞設計示意圖，表 2.9 所示為低鹼性封塞噴凝土之基本要求，材料配比如表 2.10 所示。

表 2.9 低鹼性封塞噴凝土之基本要求  
資料來源：R&D 2nd low-pH workshop (2005)

要求項目	目標值	備註
最大 pH 值	< 11	量測技術：量測齡期
滲透係數	$K < 10^{-10}$ m/s	
最終力學性質		最終指長期
彈性模數	< 20GPa	由試驗結果建立
柏松比	0.2 - 0.3	
抗拉強度	1 MPa	
摩擦角	> 37°	
凝聚力	2 MPa	
抗壓強度	10 MPa	
工作性	> 2h	至少 2 小時有可忽視的工作性損失
泵送能力	500 m	期望有長距離的泵送能力
水化溫度峰值	< 40°C	噴嘴處加入速凝劑會提升溫度

表 2.10 用於製造低鹼性封塞用之混凝土配比設計  
資料來源：R&D 3rd low-pH workshop (2007)

單位：kg/m<sup>3</sup>

材料	OPC60%-SF40%	OPC35%-SF35%-FA30%
水膠比	0.9	0.75
用水量	277	237
粗粒料(OD)	615	635
中等粒料(OD)	200	205

細粒料(OD)	818	843
減水劑 (1.8%)	5.5	5.7
輸氣劑 (0.2%)	0.6	0.6

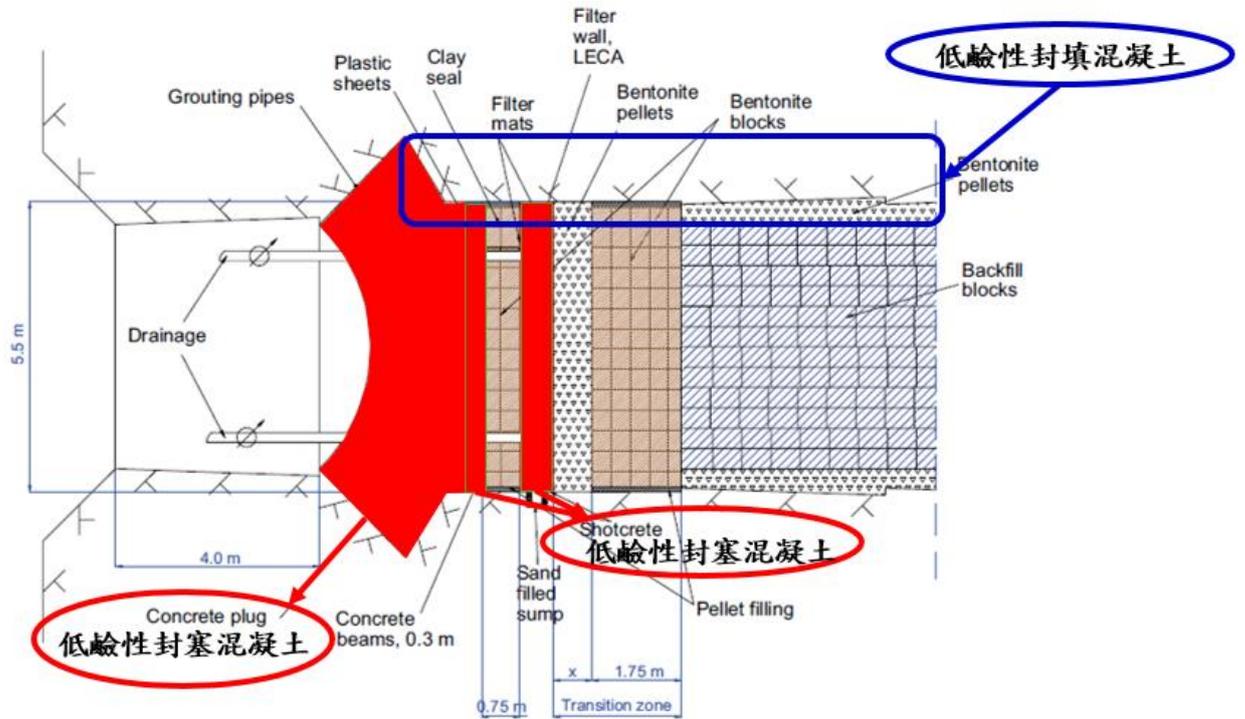


圖 2.7 混凝土封塞設計示意圖

## 2.5 低鹼性噴凝土(Low pH shotcrete)

噴凝土可以應用在不同的地下處置場，在某些情況下，它比一般傳統灌漿混凝土技術更便利與經濟實惠，但在使用噴凝土進行地下處置場之封塞時，由於噴凝土的設計需使用多種摻劑，考量長期不確定因素和岩石與膨潤土屏障之化學反應情形下之案例會比一般傳統混凝土還多。

噴凝土也被稱為噴射混凝土，是基於在剛性岩土表面上噴上混凝土的施工技術，透過混凝土輸送泵和壓縮空氣噴佈緊貼於施工面。藉由壓縮空氣把混凝土用高速噴漿方式把拌合料噴灑到表層上，一旦噴灑，混凝土會立即凝結在表層上，此現象是因添加速凝劑而形成了自撐層。凝結速度取決於自撐層能負荷的容量和噴凝土層之厚度本身結構強度發展的速度，因此，速凝劑的用量和噴凝土的配比設計是需要加以掌控。在正常條件下，典型的噴凝土層之厚度範圍在 5~15 公分。噴凝土通常具有高密度與低滲透性，因此能防止表面張裂。

噴凝土的噴漿技術可分為兩種基本類型：

### (1) 濕拌法

將配比規定之材料於拌和機中拌和均勻後用輸送機以壓縮空氣壓送至噴嘴，再與速凝劑混合後施噴於施工面上，如圖 2.8。

### (2) 乾拌法

將水泥及粒料於拌和機中先行乾拌均勻，用輸送機以壓縮空氣壓送至噴嘴處加水後噴出，如圖 2.9。

現代噴凝土的施工法中，大多工程師選擇濕拌法，由於濕拌法可以提供較長的承送距離(達上百公尺)，在成品上也能提供更均勻的流動性與一致性的品質。

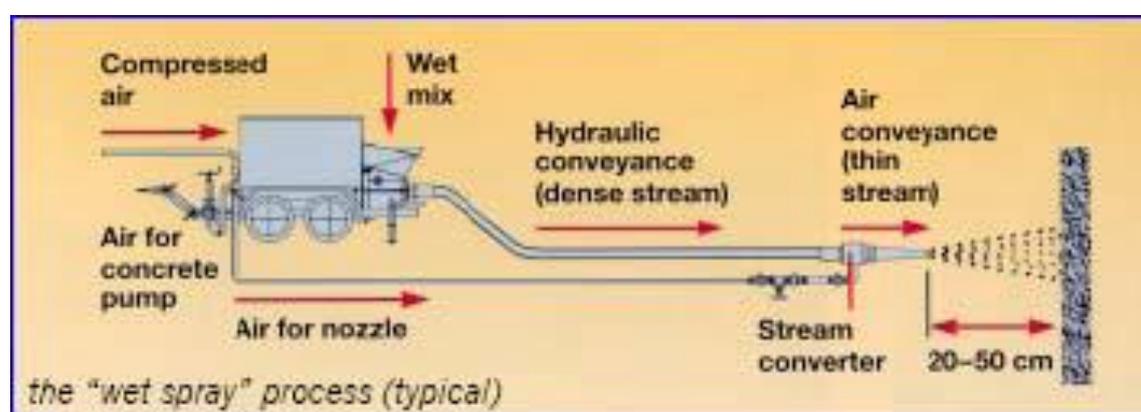


圖 2.8 濕拌法流程圖

資料來源：R&D 2nd low-pH workshop (2005)

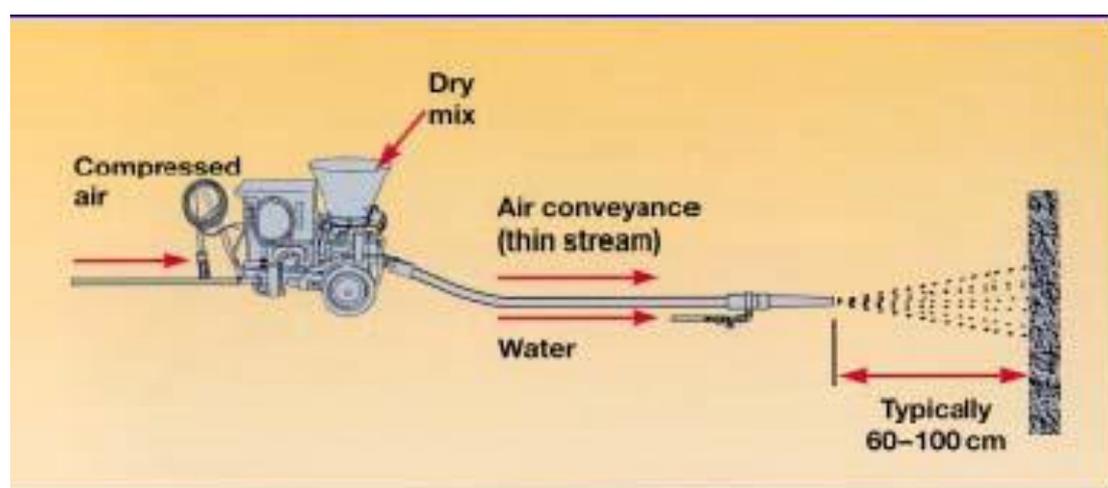


圖 2.9 乾拌法流程圖

資料來源：R&D 2nd low-pH workshop (2005)

使用低鹼性水泥設計及生產結構用的噴凝土是一個複雜的過程，由於水膠比

和拌合的特殊要求多，包含了新拌屬性與硬固狀態，在相關的結構設計上須考慮到一致性、可泵送性、可計劃性和硬固狀態。

執行濕拌法噴凝土需要加速摻料器(Accelerator admixture)裝置在噴嘴上，同時在拌和上也需要相容性的成分組合，包含低鹼性水泥、減水劑和速凝劑等必須進行評估。低鹼性封塞噴凝土在設計和優化混凝土，必須考慮到硬固所需的性能包含抗壓強度、彈性模數和滲透係數等。

### 2.5.1 傳統混凝土與噴凝土之差異性

噴凝土與傳統混凝土差異性在於要輸送、泵和噴漿，因此，在減少強度、彈性模數及增加水的滲透性時必須要考慮目標值。實際上，減少強度必須透過試驗驗證來比較鑽心與圓柱體作為配合設計之依據。它可以被估計為 50% 左右，假設噴凝土強度目標值是 10 MPa，傳統混凝土設計強度應為在 20 MPa 左右。

其他因素需考慮到在現場製作混凝土試體時必須要有嚴格控制的實驗室，因此，降低到 10-15 % 的抗壓強度是可被預期的。

當考慮到這些因素時，傳統混凝土在實驗階段之抗壓強度目標值範圍設定在 20-25 MPa、當噴凝土鑽心試驗結果得到後，水膠比和水泥用量在拌合時需做稍微調整改變。

### 2.5.2 砂漿初步試驗

當不同的低鹼性水泥被配製時，在砂漿試驗必須特別選擇，在此階段，以 1:3 之膠結材與砂製作出來的砂漿需要有不同的水膠比，包含使用或不使用減水劑，藉砂漿流度試驗測得在不同齡期之流動性(Fluidity)、穩定性(Stability)、需水量(Water demand)和抗壓強度。

在選定一些混和摻料時，速凝劑必須被選定以評估與高範圍減水劑(High-range water reducer)之相容性。在執行噴凝土之試驗時間也極為重要，因為當它噴灑在垂直表面時，決定噴凝土的穩定性。

根據文獻 R&D 2nd low-pH workshop (2005)，選擇 3 種不同低鹼性水泥作混凝土配合設計，其中兩組配比為卜特蘭水泥及鋁酸鈣基(Calcium-aluminate based)，所有低鹼性水泥配合設計的礦物摻料比例很高，包含了飛灰和矽灰。

### 2.5.3 粒料級配與特性

本試驗使用當地粒料，來自 ASPO 的花崗岩(crushed granite)，使用破碎花崗岩作為細粒料，粒料之最大粒徑為 12 mm，圖 2.10 中的虛線表示粒料級配目標值。圖 2.11 為 ASPO 所提供的三種尺寸粒料:0-4 mm(細粒料)、4-8 mm(中等粒料)及 8-12 mm(粗粒料)。

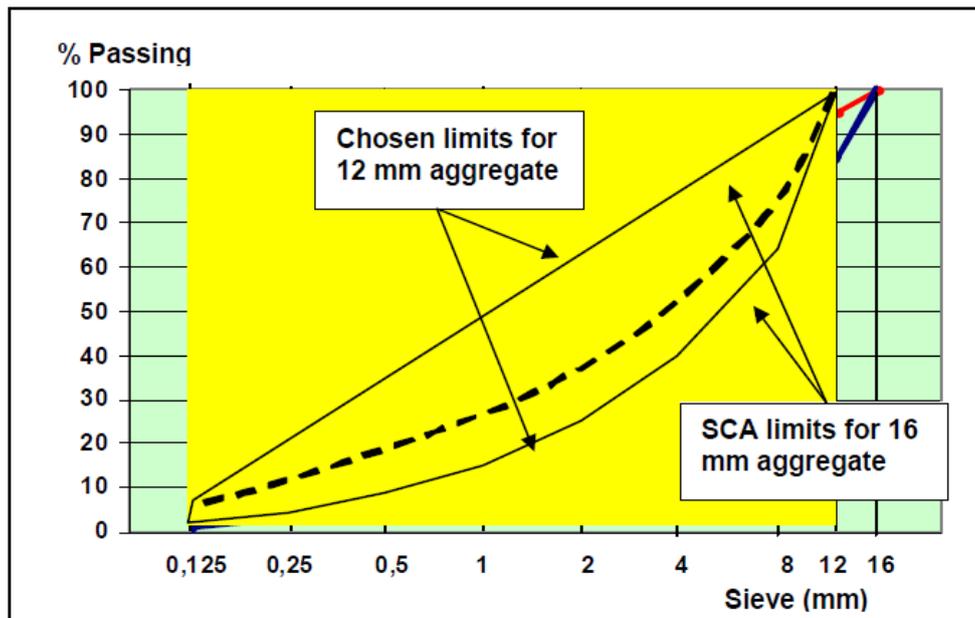


圖 2.10 選擇的粒料級配(破碎的花崗岩)  
資料來源：R&D 2nd low-pH workshop (2005)



(a) (b) (c)  
圖 2.11 粒料分級：(a)細、(b)中等、(c)粗粒料 (最大粒徑: 12 mm)  
資料來源：R&D 2nd low-pH workshop (2005)

混和粒料試驗結果顯示粒料級配需要在工作性做進一步改進，在級配曲線上

取代細粒料，從理論最佳值來看，砂漿總量稍微增加，圖 2.12 為最後選用的級配。

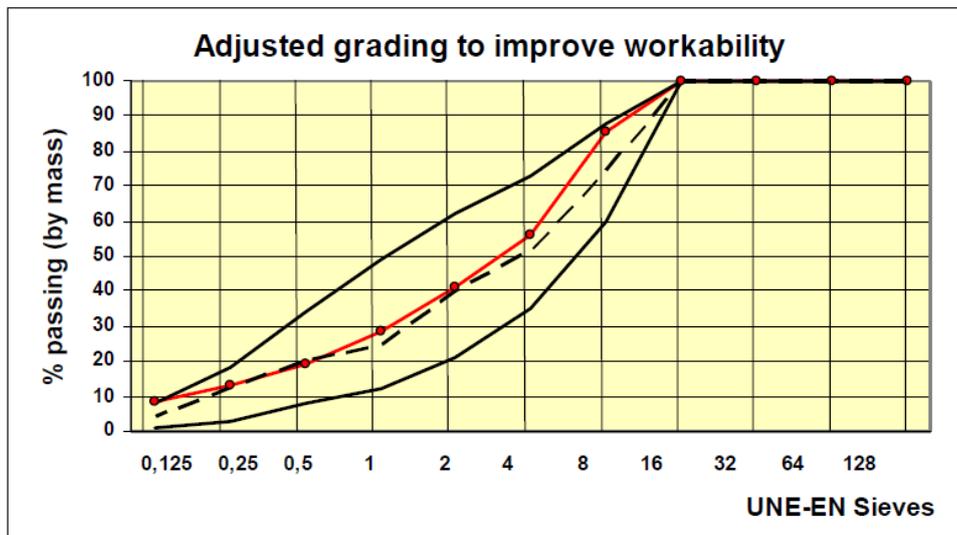


圖 2.12 總粒料級配(紅線)

資料來源：R&D 2nd low-pH workshop (2005)

## 2.5.4 新拌噴凝土配合設計與試驗

### 2.5.4.1 材料

3 種低鹼性水泥砂漿配比做為測試，命名為 B.1.2，B.3.4 和 A.3.1。鈣礬土水泥(Calcium-alumina cement)為後來對應的配合設計，另兩組配合設計所對應的為抗硫酸鹽矽酸鹽水泥(Sulphate resisting portland cement)。粒料分為粗、中等及細粒料，來自破碎的花崗岩，使用重量法分配粒料比例：細粒料 51 %、中等粒料 12 %及粗粒料 37 %。2 種減水劑：SP1 聚羧酸(Polycarboxylate)，pH 值為 4.25；SP2 萘甲醛(Naphtalene Formaldehyde)，pH 值為 7.5。

低鹼性水泥試驗：碳化鈣(CAC)選用 SP1 聚羧酸、卜特蘭水泥(OPC)選用 SP2 萘甲醛。對於傳統混凝土，用非常低的輸氣劑劑量是可提高工作性，而增加的空氣含量是可忽略。在設計配合設計時沒有使用速凝劑。在設計低鹼性水泥配比時必須使用高範圍減水劑。根據所使用的劑量，在硬固混凝土的實際含量大約是 2 kg/2200 kg 混凝土，相當於 0.09%(質量比)

### 2.5.4.2 試驗方法

兩種試驗用於描述工作性的特性，坍度和倒錐(Inverted cone)試驗。坍度試驗

說明混合物的流動性，水含量的添加是關鍵，倒錐試驗說明了潛在泵送性。為了估計坍度損失量，坍度在混和後分別在 15 和 45 分鐘作量測。也評估新拌單位重。根據 ASTM C 231，以 Type A 空氣儀量測空氣含量。凝聚力和泌水未做定量評估但進行定性評估。

表 2.11 A.3.1、B.1.2、B.3.4 新拌混凝土配合比例  
資料來源：R&D 2nd low-pH workshop (2005)

組成	A.3.1	B.1.2	B.3.4
水膠比	0,85	0,9	0,75
水泥	309,7	307	337
水	262,3	277	316
粗粒料	621	615	635
中等粒料	201	200	205
細粒料	825	818	843
高範圍減水劑(1.8%)	5,58	5,5	5,7
輸氣劑(0.2%)	-	-	0,6

表 2.12 新拌混凝土特性  
資料來源：R&D 2nd low-pH workshop (2005)

性質	A.3.1	B.1.2	B.3.4
單位重 (t/m <sup>3</sup> )	2,23	2,23	2,25
坍度 (cm)	17	12	13
凝聚力	良好	良好	良好
外觀	良好	良好	良好

### 2.5.5 硬固噴凝土之特性

為了評估混凝土最終的特性，砂漿給了重要的數據，隨著時間變化，強度會隨著不同類型的水泥與齡期而有所改變。在比較試體之不同水膠比與不同類型水泥時，以任何齡期與 28 天齡期強度百分比進行比較。圖 2.13 為強度(占 28 天強度百分比)與時間對數之關係，明顯可看出鋁酸鈣(Calcium-Aluminate)基質的低鹼性水泥強度變化是可忽略的，而卜特蘭水泥基質的低鹼性水泥第 90 天齡期強度增加約 40%。硬固性質如表 2.13。

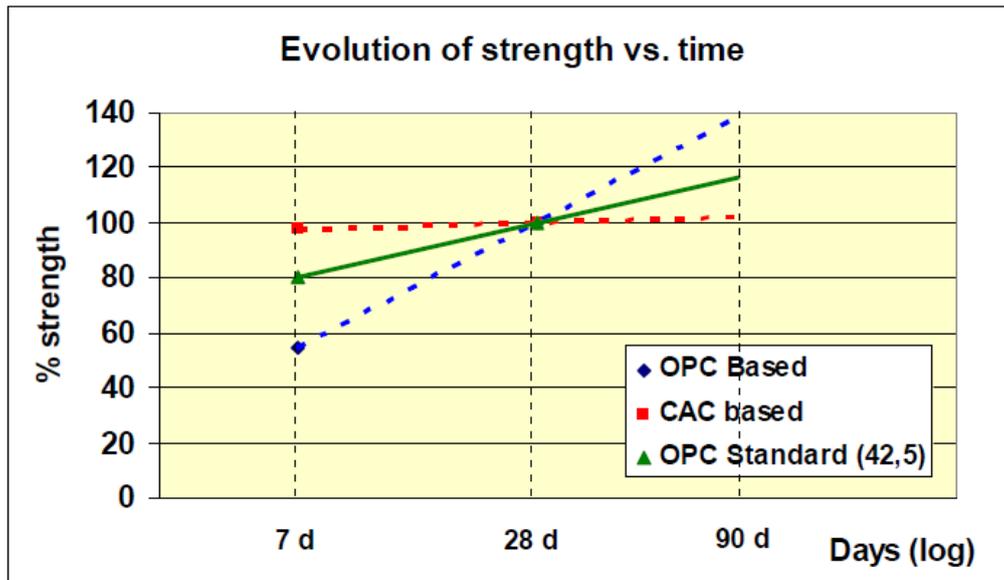


圖 2.13 不同水泥強度與時間對數關係  
資料來源：R&D 2nd low-pH workshop (2005)

表 2.13 不同低鹼性水泥噴凝土在不同齡期的硬固性質  
資料來源：R&D 2nd low-pH workshop (2005)

性質		A.3.1	B.1.2	B.3.4
抗壓強度 (MPa)	7 天	18.3	16.2	11.8
	28 天	-	29.0	22.3
	35 天	18.7	-	-
	90 天	-	20.2 (1)	29.4
彈性模數 (GPa)		15.5 (35 天)	21.7 (90 天)	18.3 (90 天)

## 2.6 低鹼性自充填混凝土(Low pH Self Compacting Concrete)

自充填混凝土具有在施工澆置時免振動搗實、高流動性、通過鋼筋間隙及模版間充填能力，使用自充填混凝土的精神，以改良混凝土性質為手段，來達到確保構造物品質與可靠度的目的，及藉由良好而確實的模版間充填，提高鋼筋混凝土構造物整體的品質及耐久性。自充填混凝土具有高流動性，良好之模版間充填能力，不需振動、搗實藉由自身重力，即可充填成型。由於具有足夠之稠度，在施工時可抵抗析離現象的發生，材料之均勻性優於經過振動搗實之傳統混凝土，故為提昇流動性及充填能力，自充填混凝土將粗粒料用量減少約為傳統混凝土之 80%，粒料最大尺寸為通過鋼筋間隙亦有所限制，並增加化學摻料用量至臨界析離狀況，以避免高流動性造成析離。自充填混凝土大量利用再生材料飛灰、爐石

粉及矽灰等礦物摻料，以增加漿體比重及稠度，使其有足夠懸浮力托住粗細粒料而達到材料不析離之目的。

根據 SKB R-09-07 報告書，地下儲存隧道(Deposition tunnel)入口的暫時性封塞有三個目的：(1)盡快給儲存洞帶來水壓力，以濕潤緩衝區。(2)降低回填區域的地下水壓梯度，因此可預防管流(piping)。(3)確保運行階段回填到位，直到主隧道已經回填。對於混凝土在新拌狀態與硬固狀態有不同的需求。因為封塞的幾何形狀所以要求新拌時為自充填混凝土，且其自充填的特性須維持至少兩小時。混凝土配合設計時所有材料需是市售的，且可以在普通的混凝土廠製造。混凝土在硬化養護期間須為低放熱。混凝土的體積變化應盡量減少。低鹼性自充填混凝土已經開發且發表在報告中。

低鹼性 SCC 包含一般卜特蘭水泥、矽灰、石灰石填料、高效減水劑，優質天然細粒料，一般粗粒料。兩種配比測試，分別是每立方公尺的混凝土中加入 200 公斤(B200)和 300 公斤(B300)的膠結材(水泥與矽灰)。低鹼性 SCC 有高流動性，結合良好的穩定性。因為低的水泥用量，所以水化反應放熱也低。強度發展在早期較為緩慢，但 28 天後抗壓強度達到 53 MPa (B200)和 71 MPa (B300)。3 個月後抗壓強度 B200 達到 75 MPa，B300 達到 100 MPa。成熟的低鹼性 SCC 其抗拉強度與一般傳統混凝土相似。兩種配比設計之間沒有太大的差距，但 B300 有更高的抗壓強度、楊氏模數和抗拉強度。配比設計如表 2.14 所示。

實驗室低 pH SCC 拌合程序為，先加入粒料和矽灰，拌合，再加入水泥及石灰石填料，拌合，再加入水及強塑劑，最終拌合。

表 2.14 低鹼性 SCC 配比設計

材料	B200	B 300
水泥(CEM I 42.5 MH/SR/LA)	120	180
矽灰	80	120
水	165	165
石灰石填料 L25	369	269
砂 (0–8 mm)	1,037	1,035
碎石 (8–16 mm)	558	557
強塑劑 (Glenium 51)	6.38	7.08
水灰比	1.375	0.917
水膠比	0.825	0.55
水固比	0.29	0.29

## 2.7 膠結材之耐久性

耐久性是抵抗風化，化學侵蝕，耐磨耗或任何過程中惡化的材料作用能力，也就是說，耐久性的混凝土接觸到環境時將保留原來的形式包含品質與使用年限。水泥材料不具有無限的耐久性，且耐久性會隨著時間變化而影響結構的最終使用壽命。因此，瞭解材料在不同環境條件下以預測預期的使用壽命相當重要。

### 2.7.1 減水劑對耐久性之影響

為了使噴漿(Injection grout)有良好的滲透性，材料的低粘度是非常重要的，因此其最大效益是盡可能提高水膠比的比例。在高含水量之情況下很可能會發生析離現象。另外，為了要使水泥漿(grout)密度最大化和孔隙率最小化，藉由降低水膠比可以達到。在低水膠比保持低粘度可以透過減水劑達成目標，如圖 2.14 所示，可看出在高減水劑用量 1.25 % 時，顯示維持著低粘度與剪力速率。對於水泥漿所包含超微粒水泥(Micro cement)、水、高效能減水劑(Superplasticizer)，可以看出低水膠比 0.4 在試驗中是可以使用，最低可能使用之水膠比為 2.0 (Onofrei et al. (1992))。

矽灰混凝土添加減水劑，最主要的益處是混合物顯示出比一般混合物較少泌水和較少析離，從圖 2.15 可知，添加減水劑可使材料更均質，且還可以提高耐久性 (Onofrei et al. (1992))。

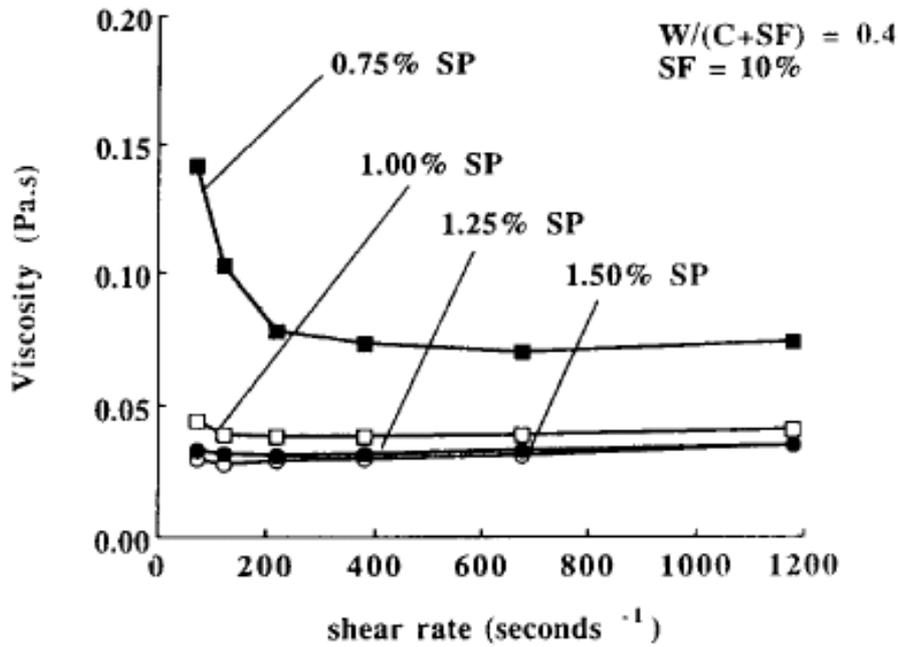


圖 2.14 含不同量強塑劑水泥漿的黏滯度 vs 剪率 (w/b=0.40 及 10% 矽灰)  
資料來源：Onofrei et al. (1992)

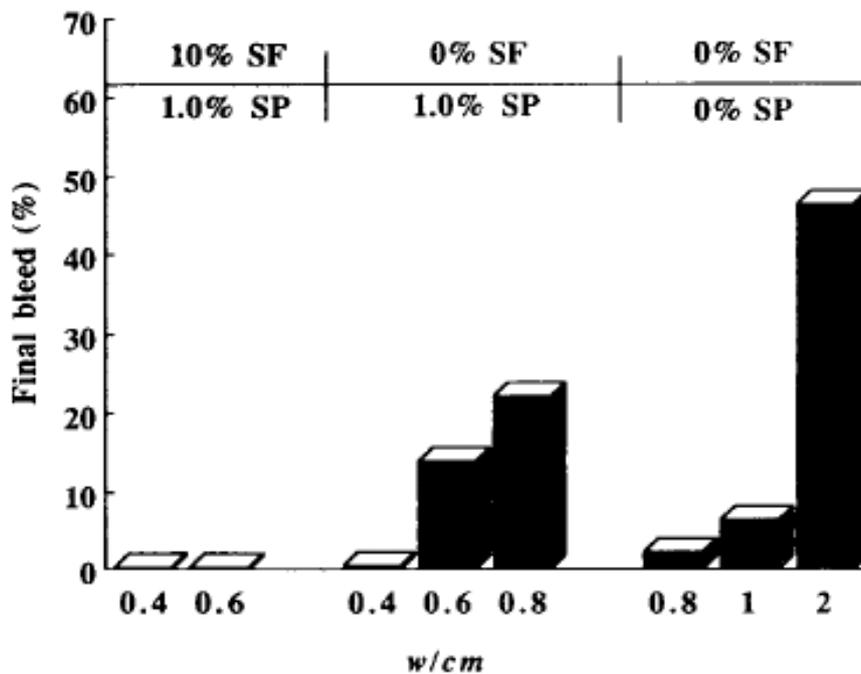


圖 2.15 不同水泥漿拌合的泌水 (0-10%矽灰、0-1%強塑劑、W/B=0.4-2.0)  
資料來源：Onofrei et al. (1992)

## 2.7.2 水灰比對耐久性之影響

在評估水泥材料最主要特性為水灰比。水灰比與許多其他特性之關係已建立多年。通常普遍認為增加混凝土之水灰比將會減少抗壓強度，較脆弱的水泥漿體

與混凝土會減少強度及在漿體與粒料顆粒間之黏著變得脆弱。

根據在芬蘭 ONKALO 地下深層處置場所使用注射水泥漿(Injection grouts)，在水膠比為 1.0 時，第 90 天之抗壓強度達約 20 MPa。另外，水灰比會影響到孔隙率，從圖 2.12 可知。對於相同程度之漿體水化，水泥漿有較高水泥量的滲透性較低，亦即有較低的水灰比。材料參數也會改變水灰比的影響，例如，相同水灰比時，粗粒水泥(Coarser cement)漿會較細粒水泥(Finer cement)漿的孔隙率高。

### 2.7.3 矽灰在耐久性之影響

含矽灰混凝土之耐久性研究已約 25 年，研究時常在各種惡劣環境下進行高強度或高性能混凝土的性質試驗。當嘗試去評估低鹼性水泥漿(富矽灰含量，>30%)的表現時，可能要考慮混合料含中等(10%)到高(>15%)矽灰含量的耐久性混和膠結材之比例(10%或>15%)含量時的耐久性，要謹記在心的是典型的矽灰已被用於低水膠比混合料，並具有非常高的抗壓強度，但對於低鹼性注射水泥漿並非事實。

第一座用矽灰建造的建築物在挪威 1952 年，它在隧道裡放著不同的混凝土試體，用水平均之 pH 值約為 5-6 與硫酸鹽含量約為 2.5 g/l，經 30 年後發現只有耐硫酸鹽之混凝土添加 15% 矽灰的狀態是令人滿意的。許多混凝土試體之水膠比從 0.18 到 0.42，添加到 50% 的矽灰摻量是被用在挪威於 1981，直到現在還繼續被監測，在使用 20 年後，混凝土並沒有惡化的現象。這些早期試驗是要驗證使用耐硫酸鹽水泥及矽灰之低鹼性灌漿的長期使用狀況。

添加矽灰至水泥基質材料可提供反應性物質，生成了矽酸鹽。矽酸鹽和石灰與氫氧化鈣反應會形成 C-S-H 膠體。氫氧化鈣水泥水化產物中可溶性最高的，對於消耗氫氧化鈣，矽灰除了會與之產生硬固水泥漿外，還會改善滲透性。

矽灰常於在生產高強度混凝土，研究顯示，在水膠比 0.26 至 0.42 時添加 30% 的矽灰，矽灰在不考慮材料成本情形下為最佳摻量及有最大效益 (Bhanja and Sengupta (2003))。圖 2.16 可以看出在不同水膠比情形下矽灰含量與強度之關係。

研究發現矽灰的物性(微填充作用)和化性(卜作嵐反應)特質有助於強度增加。最佳矽灰取代百分比為混合物水膠比之函數。

Al-Manaseer and Keil et al. (1992)在矽灰含量與抗壓強度間作相關性試驗，試

驗對有 0.4 水膠比的混合物進行，使用重新研磨的抗硫酸鹽水泥(Blaine 690 m<sup>2</sup>/kg) 及高達 25 % 的矽灰，結果顯示減水劑用量對強度沒有明顯影響，而矽灰的含量會影響強度增加速率與極限強度(Ultimate strength)。

Cheng-Yi and Feldman et al. (1985)研究指出，火山灰(Pozzolans)，如矽灰，未顯著影響總孔隙率。他們減少毛細孔隙的體積，同時也增加水化產物的孔隙率，會顯著減少連通孔隙的體積。為了產生更小與更多不連續性的孔隙，添加矽灰會明顯降低滲透性，並因此提高水泥漿體之耐久性。

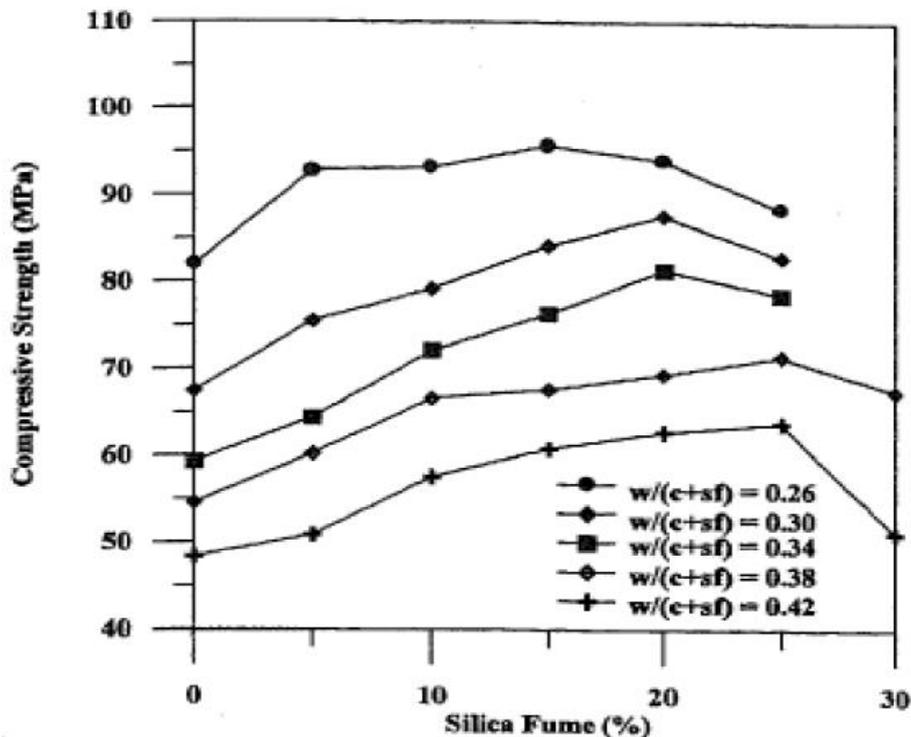


圖 2.16 W/B 比 0.26-0.42 時 28 天抗壓強度與矽灰取代百分比關係  
資料來源：Bhanja and Sengupta (2003)。

滲透性和浸出試驗已在低鹼性水泥漿進行 ONKALO 類似建議的材料，此試驗混和了不同型的水泥及不同量的高爐渣(Furnace slag)與矽灰。矽灰含量為水泥乾重的 7-46 %，分別具有 1.21-2.91 的水膠比。試驗結果為：

- (1) 含鹽的濾液 pH 值與新濾液相較還低。
- (2) 平衡試驗較擴散試驗有整體較少的濾液量。
- (3) 由於在爐石溶解在濾液中的硫化物，所有低 pH 值爐石混合物都有不利的特性。

(4) 含矽灰的混合物顯示有前景的技術特質，亦即擴散試驗： $K$ 、 $Al$ 、 $SO_4^{2-}$  的快速消耗及無  $Na$  的釋出、 $Ca$  濃度的減少趨勢。

混凝土收縮或矽灰漿之收縮量比較大，由於泌水的減少，從而得到早期乾燥的高敏感性。而外部的養護措施應在早期實施以預防矽灰混合物之收縮裂縫。預防措施包含防止混凝土表面的水氣蒸發。自體收縮也可以低水膠比 ( $<0.45$ ) 的矽灰混合物觀察到，這是因為孔隙結構的關係。

Baronio et al. (1990) 研究發現，一般強度砂漿含 5-20 % 矽灰 ( $w/b = 0.40 - 0.67$ )、砂直徑 2 mm 碳化程度降低。類似的研究也指出，在混合物中加入矽灰，工作性與滲透性會降低。

混凝土添加矽灰，在改善抗凍能力是顯著的。試驗顯示，抗凍融能力隨添加矽灰含量增加而增加。其他試驗也顯示，對於較短時間養護的貧級配會有差的成效 (Luther (1989))。

García Calvo (2008) 研究指出，不同矽含量對孔隙溶液 pH 值的變化，若單純使用卜特蘭水泥時，其含矽量偏低，使得孔隙溶液 pH 值居高不下，而使用低鹼性膠結材後，在總含矽量大於 55 % 時，其孔隙溶液 pH 值或接近 11 或小於 11，因此在設計低鹼水泥時，總含矽量達 55% 時，是須考慮的參數之一。

#### 2.7.4 硫酸鹽侵蝕對耐久性之影響

硫酸鹽侵蝕是影響混凝土耐久性的一個重要因素，在土壤、酸雨以及地下水中皆有硫酸鹽的存在，而硫酸根離子透過毛隙管孔隙滲入到混凝土內部，並與水泥水化產物發生反應，生成具有膨脹性產物造成膨脹、開裂甚至崩壞等現象，造成混凝土的強度損失及耐久性下降。目前在國內外的公路、海港、下水道工程以及機場等混凝土結構物中都發現有硫酸鹽侵蝕的問題，嚴重的甚至會導致混凝土結構物遭到破壞，使混凝土結構物在尚未達到其預期的服務年限就發生破壞。而目前常見到的硫酸鹽有硫酸鈣、硫酸鉀、硫酸鈉、硫酸鎂以及硫酸銨等，其中又以硫酸鈉和硫酸鎂對混凝土的危害最為嚴重。

##### 2.7.4.1 硫酸鹽侵蝕機理

硫酸鹽侵蝕是由於硫酸鹽與水泥中所含鈣、鋁成分，或者水泥水化所產生的單硫型水化硫鋁酸鈣 ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ) 反應，產生膨脹性的硫鋁酸鈣即鈣礬石 ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 32H_2O$ )。其低溶解度的結晶易在混凝土中的

微裂縫、微孔隙處生成，而當生成的結晶逐漸累積時，其所產生的結晶壓力會導致混凝土膨脹開裂而造成破壞。當水中含有硫酸鹽時，則會提高水泥中某些成份的溶解度，將使部份的水泥水化產物溶解引起混凝土的破壞。當  $\text{SO}_4^{2-}$  的濃度大於 2100mg/L 時，容易形成二水石膏  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。石膏可能以溶液形式存在，當它與水化硫鋁酸鹽起作用時，則會形成 30~32 個結晶水的水化硫鋁酸鈣(即鈣礬石)，造成體積膨脹，進而導致混凝土開裂最終破壞。

## 2.8 卜作嵐材料種類及特性

### 2.8.1 卜作嵐材料

ASTMC 595 定義之卜作嵐材料為：(1)含矽質或含矽和鋁成分之材料；(2)具有很小或不具膠結效果；(3)於常溫或有水之情況會與氫氧化鈣產生反應；(4)在常溫下卜作嵐材料與氫氧化鈣進行緩慢之反應，稱為「卜作嵐反應(Pozzolanic Reaction)」。

### 2.8.2 卜作嵐反應及特性

卜作嵐反應係將水化形成之氫氧化鈣及水泥中所含之鹼( $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{OH}^-$ )反應轉化成為密度較低之 C-S-H 膠體，促使水泥漿結構更為緻密，其反應過程如下：



卜作嵐反應特性為低水化熱、反應慢，28 天以後發生反應、可填塞孔隙，使強度與防水滲透性增加、早期強度發展緩慢、對晚期強度及耐久性貢獻大。

C-S-H 膠體對混凝土中之孔隙具有填充作用，因此對混凝土晚期強度與品質提昇上有明顯貢獻，再者卜作嵐反應可直接消耗易溶於水的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  而增加 C-S-H 膠體，此對增進混凝土之耐久性有正面的效益。但水化產物 C-S-H 可能會與硫酸鹽作用而造成膨脹性的鈣礬石，此反應對混凝土的品質而言，是有負面之影響。故在卜作嵐材料的選用上應特別注意其組合成分。

### 2.8.3 卜作嵐材料與單礦物之反應機制

水泥與卜作嵐材料之水化作用及卜作嵐反應並非獨立進行，水泥之水化速率可能由於卜作嵐材料之存在而加快速度，但初期則有延緩之趨勢(Mehta (1989))。

水泥在卜作嵐反應中最主要的功用即是提供氫氧化鈣及與玻璃質矽反應形成矽酸鈣水化物；除此之外，玻璃相之鋁亦形成鋁酸鈣水合物，或由於硫酸鹽存在而形成硫鋁酸鈣水合物。水泥之水化反應速率應視水泥與卜作嵐材料內所形成之氫氧化鈣、鋁酸鹽、鹼、矽及硫酸鹽等之濃度而定。

#### 2.8.4 卜作嵐材料取代部分水泥之成效

由於卜作嵐物質產生之 C-S-H 膠體，與卜特蘭水泥中矽酸鈣礦物水化產生之 C-S-H 膠體近似，也會凝結並發展強度，且對晚期強度的增加很有幫助，故可用來取代混凝土中部份之水泥，有時也用來減少混凝土內因反應所產生熱量造成溫度上升的問題，及降低由於鹼質粒料反應(AAR)所造成的潛在性膨脹。

#### 2.8.5 飛灰的特性及應用

飛灰為火力發電廠燃煤燃燒後，以靜電集塵器收集經排煙道的氣體而得，燃煤經燃燒熔融，其顆粒相當細微且呈非結晶質(Amorphous)或玻璃質(Glassy)。

飛灰可分成 F 級及 C 及兩種，F 級飛灰通常燃燒無煙煤或煙煤，僅具有卜作嵐特性，其 CaO 含量較低，通常小於 10%，而  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  含量高於 70%；C 級通常燃燒褐煤或次煙煤，具有卜作嵐特性與膠結特性，其 CaO 含量通常高於 15%，而  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  含量高於 50%

飛灰會與溶於水之 CH 作用產生卜作嵐反應，生成水化矽酸鈣、水化鋁酸鈣或水化矽鋁酸鈣，卜作嵐反應是伴隨水泥水化反應持續進行。飛灰摻入混凝土中對其孔隙水之鹼度非常的敏感，相關研究指出 F 級飛灰在拌合一週後才開始卜作嵐反應，主要係因於孔隙水之 pH 值高達 13.2 時，飛灰中的玻璃質混合物結構才會破壞，所以須待水化反應至孔隙水中 pH 值增加後才能激發卜作嵐反應，飛灰延後水化反應促成降低水化熱過高的負面效應。

使用飛灰可降低混凝土的滲透性並增加混凝土抵抗有害離子滲入的能力。研究指出，使用適當的飛灰可降低鹼質與粒料反應，此原因可能為：(1)飛灰混凝土水化之膠結物較緻密可抑制離子移動；(2)水泥中鹼度與飛灰先行反應，以降低與粒料中活化矽的反應機率。北美洲長期調查研究發現使用 30-40% 飛灰(取代水泥重量)可有效降低活性粒料的膨脹反應。某些含碳酸鹽之粒料與水泥質會發生膨脹反應造成混凝土或漿體開裂，但使用飛灰對於抑制鹼質碳酸鹽反應(ACR)並無

助益。

使用 F 級飛灰可改善混凝土抗硫酸鹽侵蝕的能力，此或因飛灰的卜作嵐反應減少氫氧化鈣的含量。報告指出 F 級飛灰的用量應佔總膠結材料重量的 25-40%，另外由於飛灰混凝土較緻密的結構，阻止氯離子侵入，即使飛灰佔總膠結材料質量 60% 之水泥砂漿，尚能維持其中鋼筋鈍態保護層之穩定性。

## 2.8.6 矽灰的特性及應用

矽灰為提煉含有矽金屬礦物與鐵矽合金過程中所獲得之副產物。近年來，國外已有將矽灰運用於高強度混凝土或應用於高層建築物、海邊結構物等案例。矽灰應用於水泥質複合材料中主要可提供兩類效應，分別為卜作嵐效應與填充效應。由於矽灰屬於高反應性火山材料，可以與水泥水化生成物中的氫氧化鈣發生卜作嵐反應形成具膠結性物質，補強粒料界面的結合力，此外，矽灰與氫氧化鈣反應亦可加速水泥的水化速度，進而提高材料的早期強度，並可降低鹼質粒料反應；一般矽灰的顏色在淺灰和深灰之間， $\text{SiO}_2$  本身是無色的，其顏色主要取決於碳和氧化鐵的含量，碳含量越高，顏色越暗，比重約 2.2，較水泥 3.15 要輕，與飛灰相似，單位重一般約在  $200\text{-}350\text{ kg/m}^3$ 。矽灰顆粒非常微小，大多數顆粒的粒徑小於  $1\text{ }\mu\text{m}$ ，平均粒徑  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  左右且矽灰粒徑比水泥、飛灰為細，平均粒徑約為水泥的 1/100，因此會填充於粒料間減少空氣孔隙的存在，增加混凝土緻密性。

為了有效利用矽灰對硬固水泥漿體微結構的改善作用，國外許多研究針對矽灰在水泥漿體和混凝土中的最佳應用條件進行比較詳細的研究，研究主要包含水膠比、矽灰摻量、化學摻料以及其它卜作嵐摻料的選擇及其用量等。矽灰在水泥漿體和混凝土中應用時存在一個最優水膠比範圍，一般超過該範圍，矽灰對硬固水泥漿體和混凝土微結構的改善作用就會降低。

矽灰雖然能夠改善硬固水泥漿體和混凝土微結構，但是由於矽灰的粒徑小，比表面積大，所以水泥漿體和混凝土摻入矽灰後，隨著矽灰摻量的增加，需水量增大，乾縮量也增大。因此，一般將矽灰的摻量限制在 5-10% 之間，並用高效減水劑來減少用水量，同時，水泥、矽灰、化學摻料之間存在一個相容性問題，因此，在利用矽灰時必須注意其應用條件。由於混凝土中摻加矽灰後，可能導致混凝土的乾縮，而摻配矽灰的混凝土一般是有特殊需求的混凝土，因此，在混凝土中利用矽灰對硬固水泥漿體和混凝土性能的有利作用的同時，必須儘量減少由矽

灰帶來的不利影響，解決此問題的最有效的辦法就是摻配矽灰的同時並與其它卜作嵐材料結合，使摻配矽灰能夠達到最大的優點。目前研究較多的是採用水淬爐石粉摻配矽灰，或採用飛灰摻配矽灰。

矽灰對硬固水泥漿體微結構的影響機理主要體現在以下幾個方面：

- (1) 提高水泥水化程度，並與氫氧化鈣(CH)發生卜作嵐反應，增加硬固水泥漿體中的 C-S-H 膠體的數量，且改善了傳統 C-S-H 膠體的性能，進而提高硬固後水泥漿體的性能。
- (2) 矽灰及其卜作嵐反應產物填充硬固水泥漿體中的有害孔隙，水泥漿體中大孔隙和毛細孔孔隙率降低，同時增加了膠體孔隙和過渡孔隙，使孔徑分佈發生較大變化，在大孔隙減少，小孔隙增多，且分佈均勻，進而改變硬固水泥漿體的孔隙結構。
- (3) 摻配矽灰可以消耗水泥漿體中的氫氧化鈣，可改善水泥漿體與粒料的介面鍵結性能。

在混凝土中加入矽灰後，由於矽灰的微填料效應，矽灰自身吸水率大，新拌混凝土的泌水量大大減少，且矽灰混凝土早期水化反應加快，早期強度提高，彈性模數增大，而潛變和應力鬆弛減小。因此，矽灰混凝土發生塑性開裂(多在混凝土澆築抹面後至混凝土終凝前)和出現早期(28 天前)產生收縮裂縫的機會較普通混凝土來的多，且隨著矽灰摻量的增大而增大，而在晚期(60 天以後)因矽灰混凝土孔隙細小、結構緻密、水分遷移困難、體積變化趨勢相對平緩，其收縮量與普通混凝土相近或減小。

### 2.8.7 水淬爐石粉的特性及應用

為煉鐵後所產生之工業副產物，使用水淬方式處理之爐石，其材料性質上屬非晶態或玻璃態，為優良的卜作嵐材料，水淬爐石粉一般比重約為 2.9，玻璃質比例達 95%，主要成分有較高的 CaO 和 SiO<sub>2</sub> 及中量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO。

水淬爐石粉本身含有氧化物體系 R<sub>2</sub>O-RO- R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 或 RO-R<sub>2</sub>O- SiO<sub>2</sub> 系，我們可以簡化為 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系之玻璃質等鹼性物質進行卜作嵐反應。水淬爐石粉屬於自身鹼基度偏低，且共價鍵多、離子鍵少的緻密結構，所以當純使用水的極性是不足以破壞爐石的化學結構，當水與爐石拌合後，爐石將會釋放出鈣及鋁離子，使顆粒表面產生一層不透水膠膜(酸膜)，增高能量屏障，所以水淬

爐石粉無法自己進行水化反應，因此需要活性較大的鹼金屬化合物溶解出大量的 OH<sup>-</sup> 離子來破壞其共價鏈結構，來強制產生水化反應。

所以當鹼性溶液與水淬爐石粉接觸後，會在幾分鐘後與自身的 Ca<sup>2+</sup> 與 SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> 反應產生的 C-S-H 膠體將水淬爐石粉顆粒包圍；水溶液中的 OH<sup>-</sup> 會使薄膜受到破壞，使水淬爐石粉繼續水化，而反應時間會受到 pH 值高低的影響；最後由金屬陽離子 (Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>) 與 SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> 反應持續形成水化膠體，直至溶液中鈣、矽離子濃度超過矽酸鈣水化物，使反應速率變慢，當水化產物增加至一定量時，自由水量減少使得反應速率會大為降低。

水淬爐石粉應用於混凝土中，可能造成的改變與影響，可說是全面性的，從施工性、力學性質、體積穩定性及耐久性等，都會有一定程度的改變，這些材料性質上的變化對工程特性的影響甚巨。

#### (1) 工作性

在實際運用上，由於爐石粉是經由研磨所得，其研磨程度成為一極重要的性質。研磨程度高、顆粒小，有助於漿體的堆積結構與反應速率，但顆粒小，表面積就大，用水量和工作度可能受到影響。因此，對工作度而言，水淬爐石粉的添加有助混凝土漿體黏稠度的提高，可依實際工程需求而變化。

#### (2) 抗壓強度

水淬爐石粉混凝土的強度發展特性為初期強度成長稍有減緩的現象，但能持續一較長的發展時間，故在相同的膠結料用量下，齡期愈長時，水淬爐石粉混凝土的抗壓強度多數都能超越普通混凝土。水淬爐石粉混凝土在初期可能造成的強度折減較有限，並在一定時間後可超越普通混凝土，但抗壓強度相對大小與水淬爐石粉含量有關。

水淬爐石粉經特別研磨處理下，水淬爐石粉的細度可達 8000 cm<sup>2</sup>/g；因此，使用這種水淬爐石粉取代部分水泥，不但不會有延緩水化反應速率與抗壓強度成長的現象，反而有加速水化反應和提高早期強度的效果。

#### (3) 體積穩定性

混凝土係由粒料與漿體共同組成，粒料的體積通常較穩定，故乾縮和潛變等變形量可視為漿體的變形量，因此，混凝土的乾縮和潛變性質與漿體之組成材料有密切關係。

#### (4) 耐久性

耐久性為混凝土重要工程成效之一，先前已提到水淬爐石粉的膠結反應特性。水淬爐石粉混凝土在較長的齡期時，可發展出較為緻密的微結構，能有效降低孔隙率，因而對混凝土的耐久性有極正面的影響。

目前在實務設計上，凡有特殊耐久性考量的結構，如濱海結構等，均將水淬爐石粉視為必要組成之膠結材料，可見其對耐久性確有正面幫助。

## 2.9 混凝土之收縮變形

混凝土收縮變形的行為在實際工程應用中，是一個非常重要的問題。若是無法即時有效地評估出體積穩定性劣化之影響程度及範圍，將不利於結構物的安全與使用壽命。近年由於高性能混凝土的出現，採用較低的水灰比，並添加卜作嵐材料及化學摻料，因而改變了混凝土的收縮變形行為。

### 2.9.1 混凝土中的水

#### (1) 毛細孔隙水 (Capillary water)

毛細孔水依其在水泥漿體的孔隙大小分成兩類，一是存在於孔徑大於 500  $\mu\text{m}$  的毛細孔水，這些水份移除後，並不會造成體積變化，又稱做自由水(Free water)；二是存在於孔徑大小為 50-500  $\mu\text{m}$  的毛細孔水，這些水份一旦移除後，水泥漿體將會因為毛細孔隙表面張力的影響，而產生收縮變形。

#### (2) 吸附水 (Absorbed water)

由於水分子的吸引力及物理吸附作用，使得這些水吸附在水泥漿體的表面。當外界環境的相對濕度低於 30 % 時，漿體中大部分的吸附水就會散失，造成水泥漿體的乾縮。

#### (3) 層間水 (Interlayer water)

吸附水與層間水均為可蒸發水(Evaporable water)，與化學鍵結水不同；層間水存在於層狀的矽酸鈣(C-S-H)膠體間，藉由氫鍵與 C-S-H 膠體結合在一起的單分子水層，又稱為膠體水(Gel water)。只有在非常乾燥的環境下，層間水才會散失，並造成 C-S-H 膠體的乾縮。

#### (4) 化學鍵結水 (Chemically combined water)

化學鍵結水即是矽酸鈣(C-S-H)膠體中所含的結晶水，是以共價鍵的形式與

C-S-H 膠體產生化學鍵結，屬於水化產物的一部份，不會因為外界環境乾燥而散失，除非在很高的溫度下，其化學鍵被破壞，才會散失，故亦稱為不可蒸發水。

## 2.9.2 收縮變形機制

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

### (1) 塑性收縮 (Plastic Shrinkage)

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

### (2) 自體收縮 (Autogenous Shrinkage)

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

一般而言，普通混凝土因為水灰比較高，所以因為水化作用使得毛細孔隙所產生的負孔隙壓力，可由存在於孔隙結構內多餘的水份來平衡，因此，普通混凝土的自體收縮量並不明顯，大約介於 50-100  $\mu\text{m}/\text{m}$ ，所以在計算收縮變形時，通常不以考慮。但就高性能混凝土而言，由於卜作嵐材料的添加及通常採用低水灰比高漿量，使得高性能混凝土可能具有不可忽視的自體收縮量，這對於應用高性能混凝土於隔絕環境或大體積之結構上時，顯然必須加以評估與考量混凝土潛在的自體收縮量可能導致的工程問題。

### (3) 乾燥收縮 (Drying Shrinkage)

對普通混凝土而言，乾燥收縮是在所有收縮變形中最重要，乾燥收縮係指

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

由 SKB R09-07 報告針對卜特蘭水泥 60% 摻配 40% 砂灰在不同水膠比下 B200(W/C=0.825)與 B300(W/C=0.55)之自體收縮與乾燥收縮行為的比較，研究結果顯示其自體收縮在 B200 之收縮量約為 0.17 mm/m，而 B300 之收縮量約為 0.28 mm/m，與乾燥收縮進行比較，B200 與 B300 兩組配比之乾燥收縮皆大於其自體收縮量，如圖 2.17。因此，可了解在摻配大量礦物摻料時其較可能產生乾燥收縮，而在不同水膠比與礦物摻料及藥劑的使用，其性質的不同皆有可能造成自體收縮的成長，因此，對於收縮行為的探討，簡單來說材料性質是影響自體收縮的重要依據，而環境狀況則是影響乾燥收縮的主要因素。

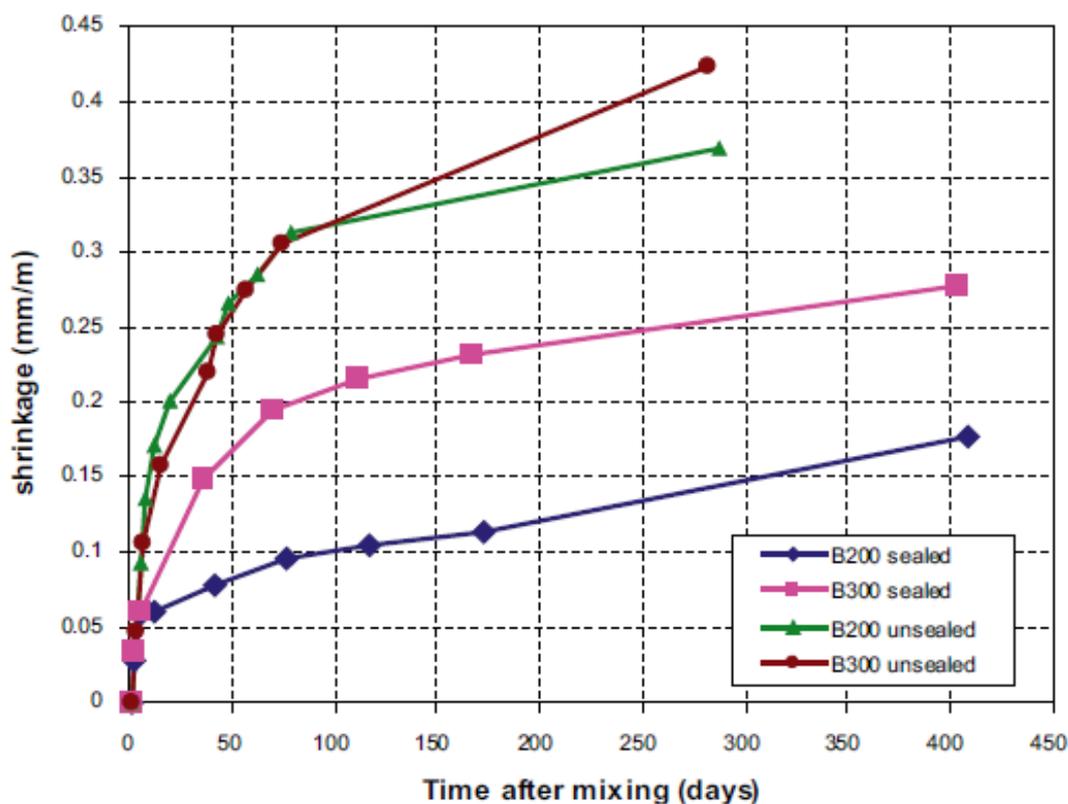


圖 2.17 自體收縮與乾燥收縮行為比較  
資料來源: SKB R09-07

### 2.9.3 封塞混凝土耐久性探討

混凝土是一種多孔隙性材料，當其長期暴露於大氣環境中，因週遭有害物質會經由混凝土的孔隙或微裂縫，藉由氣體或水溶液滲透作用、離子擴散作用或毛細作用吸附等方式進入混凝土中，並與組成材料發生物理性或化學性的交互作用，造成混凝土之劣化並降低其耐久年限；因此，混凝土可被有害物質穿透的能力在其耐久性之評估上扮演著重要的角色，而長久以來，混凝土之內部孔隙及其滲透性被認為判定其耐久性指標之一。

#### 2.9.3.1 硬固混凝土之耐久性

依據美國混凝土協會 ACI Committee 201 對卜特嵐水泥混凝土耐久性之定義：「耐久性是指其抵抗風化作用、化學侵蝕、磨損及其他劣化過程的能力，亦即具耐久性之混凝土，在不同暴露的環境下仍能保持其原來的幾何尺寸、品質與服務性」。混凝土之耐久性問題，主要肇致因混凝土本身是一種孔隙性材料，因此在所暴露環境中，有害物質可經由混凝土表面及內部的孔隙及微裂縫等路徑侵入，再分別以物理性、化學性或物理-化學交互作用，造成混凝土材料及埋設其中的鋼筋於性質上產生變化。從過去案例發現，混凝土構造物耐久性失敗之原因中，以鋼筋腐蝕、寒冷氣候的凍害、外界有害物對水泥漿體的化學侵害(如水中含二氧化碳、硫離子、氯離子)、及混凝土內部之物理-化學性反應的影響(鹼性骨材反應)，為主要惡化因子。故在混凝土的耐久性設計中，一直以如何降低混凝土的孔隙體積，及形成不連續的孔隙，以阻斷有害物之滲入為主要之目標。

#### 2.9.3.2 強度與耐久性

混凝土材料的重要品質特徵包括強度、耐久性、體積穩定性、不透水性等，其中抗壓強度是評估混凝土品質的重要指標。混凝土強度的來源主要來自於水泥水化反應後之膠結強度及卜作嵐反應消耗游離之氫氧化鈣生成之C-S-H膠體，增加水泥漿體與骨材界面間的鍵結強度。由於水泥水化反應所需之水分有一定的量，若水灰比太高，則多餘的水份在混凝土硬固後會蒸發形成孔隙，降低抗壓強度而影響其耐久性。水泥砂漿強度提高可藉由降低水灰比與使用各種卜作嵐材料來達成；但降低水灰比時，因水量的減少，可能影響工作性且

減少膠結材料體積，此時需要加入適當的強塑劑以改善工作性，以確保水泥砂漿的強度。依文獻記載，混凝土中使用高性能減水緩凝劑能有效減少用水量15~40%之功用。強塑劑為介面活面劑，會吸附在水泥顆粒表面，產生負電荷於水泥顆粒四周形成包封，中和水泥表面電荷，或使其表面帶相同電荷，使水泥顆粒互相排斥而成為分散狀態，同時將其中水分釋出，並增加粒料均勻性，終至提高混凝土緻密性。

### 2.9.3.3 滲透性與耐久性

由於混凝土是一種孔隙性材料，基本上混凝土耐久性主要取決於水及混凝土本身滲透性。水分通常以下列兩種方式使混凝土產生惡化現象：

1. 水分或溶液滲入後會將水泥漿體的部分成份加以溶解，因而增加混凝土的孔隙體積。
2. 因水分在混凝土內結冰，或水中攜有害離子與水泥水化產物發生反應，產生新的混合晶體，造成體積膨脹；或造成內埋鋼筋銹蝕致混凝土龜裂或剝落。有時，微小的水分子亦能滲入非常微小的孔隙內，導致在孔隙材料內部因水分子的移動發生體積變化，如凍融作用造成內部晶壓使孔隙擴大造成裂縫。因此混凝土材料的耐久性與其材料之滲透性有很大的關係，而混凝土的滲透性則取決於其本身的孔隙結構。通常混凝土材料的孔隙結構與其組成材料、澆置、搗實及養護有密切的關係，其中組成材料中又以水灰比對孔隙結構的影響最大，混凝土的水灰比越低，水化時間越長，其硬固後的孔隙總體積及孔隙尺寸越小，由於孔隙體積與滲透係數有密切相關，故水灰比越低的水泥漿，滲透係數越小；水灰比在孔隙體積與尺寸的控制上非常重要，進而影響水泥漿的滲透性。

### 2.9.3.4 孔隙與耐久性

一般硬固混凝土內之水泥漿體約有30~40%的毛細孔率，而大部分的天然骨材內，其孔隙率在3%以下且甚少超過1%，因此理論上使用骨材可減低混凝土的滲透性，但實際上，水泥漿體與骨材介面會產生微細裂縫，反而造成砂漿與混凝土在相同水灰比及齡期下滲透性較水泥漿為高，而介面間微細裂縫的產生，主因在混凝土澆置時間是否正確及是否有足夠的搗實。而水泥漿體的孔隙連通性之比率隨水化反應持續進行而減少，當水化反應進行到某種程度時，水

泥漿體即不具有連通性，此時其孔隙連通性之比率趨近於零；一般水灰比越低之水泥漿體，其為形成獨立不連續的毛細孔所需的養護時間越短。

### 2.9.3.5 混凝土與岩石材料相互性變化

討論混凝土劣化問題，須探討任何一種組成材料的影響，因為任一材料的性質及材料相互間的變化，對耐久性都有某種程度的影響性，尤其這些材料的特性在界面都相當不同，此即一般所謂「相容性」及「互制性」。鋼筋混凝土組成材料包括骨材，水泥漿及鋼筋，其組成成分比率及相互間影響性，都會造成「化學」及「物理」的反應，而相應產生耐久性的種類可區分為：

1. 物理耐久性：(1)抗凍融性、(2)抗乾濕作用、(3)抗溫度變化、  
(4)抗磨耗性
2. 化學耐久性：(1)鹼骨材反應、(2)抗硫酸鹽侵蝕、(3)抗酸鹼性、  
(4)金屬腐蝕、(5)溶解及析晶

### 2.9.3.6 混凝土中水量與工作性

混凝土用水量與工作性是直接而密切的，用水量愈多，工作性愈好，這是傳統配比流程的第一步驟。如要有很高的工作性，一般會增加水量，然而水的比重最輕，其所調出的水泥漿亦較一般常重骨材為輕，水加太多，只要相對之W/C 大於0.096，自然骨材會有沉澱傾向，而生泌水或析離，因此水又對均勻性有不利的影響。傳統混凝土常採用高水量的設計 ( $W_w > 170\text{kg/m}^3$ )，易造成泌水及骨材沈澱析離，滋生嚴重表面裂縫及粉化泥沫，不得不慎。而緻密混凝土配比技術即是透過強塑劑與卜作嵐材料的使用，添加品質優良的強塑劑以大量降低混凝土中水量，達到良好工作性，又不會有沉澱析離問題，此仍混凝土耐久性設計必須考慮的重點。

## 2.10 水泥種類及其 pH 問題

### 2.10.1 卜特蘭水泥 (OPC)

卜特蘭水泥一般分為五型。當卜特蘭水泥混凝土(OPC)與水接觸後，孔隙溶液 pH 值變化可分為下列幾個階段：

- (1) 氫氧化鈉與氫氧化鉀溶解產生高鹼性之孔隙溶液，此時 pH 值約為 13。
- (2) 第一階段釋出之氫氧根離子與鈣離子反應產生氫氧化鈣，使孔隙溶液中

之氫氧根離子濃度降低，導致 pH 值降至 12.6。

(3) 水泥中之  $C_2S$  與  $C_3S$  水化形成 C-S-H 膠體，此水化過程會使 pH 值由 12.6 緩慢降至 10。

(4) 最後當鋁與鐵的水化產物溶解後，pH 值將低於 10。

圖 2.18 顯示可得知當氫氧化鈣含量減少，且 C-S-H 膠體完整形成時可觀察到其孔隙溶液 pH 值會大幅下降(Ramírez et al. (2002); Hidalgo et al. (2004))。因此，我們可以知道要使孔隙溶液 pH 值接近 11，需降低其氫氧化鈣含量。

關於低鹼度水泥文獻研究顯示，使用飛灰，矽灰，或其它礦物摻料，主要是要降低氫氧化鈣含量，並經由水化過程能有效縮短氫氧化鈣消耗的時間 (pH=12.5)，形成更多的 C-S-H 膠體，以降低孔隙溶液 pH 值。

此外，卜特蘭水泥在水化過程，有助於更大量的鈣離子釋放，會使孔隙溶液 pH 值高於 12.5，為了改變孔隙溶液的鹼度，需使用具有高二氧化矽含量的材料 (Cau Dit Coumes et al. (2006))，因此減少卜特蘭水泥用量，能有助於消耗氫氧化鈣及改變微觀結構，並加速進行卜作嵐反應。

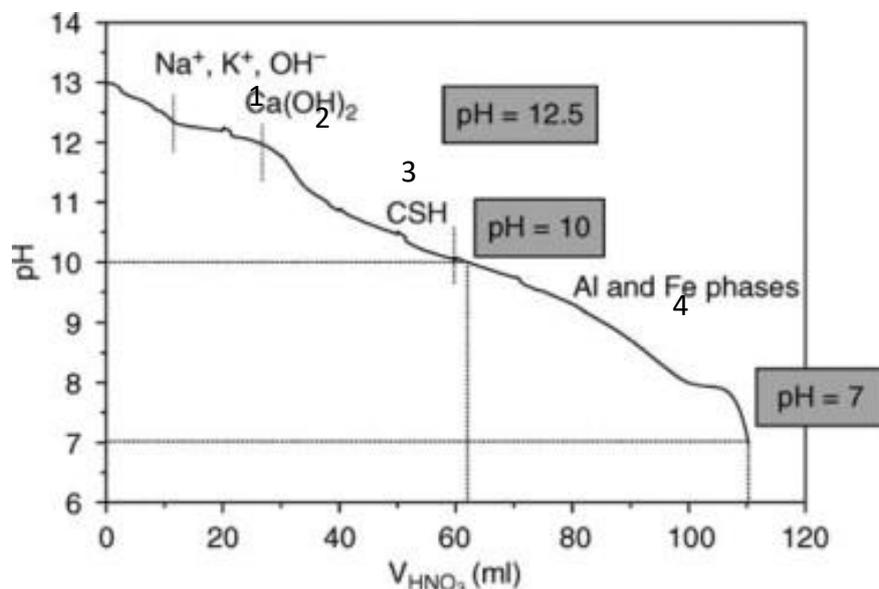


圖 2.18 卜特蘭水泥漿體水化過程在硝酸介質中的曲線  
資料來源: Hidalgo et al. (2004)

孔隙溶液 pH 值變化，主要是受到膠結材料中的鈉、鉀離子與鈣離子的影響，接下來須注意以下幾點：

- (1) 如果單純使用卜特蘭水泥，其孔隙溶液  $\text{pH} \leq 13.1$ ，而孔隙溶液中鈉鉀離子約  $< 300 \text{ mmol/L}$ 。
- (2) 如果礦物摻料使用低於 15 % 時，其孔隙溶液  $\text{pH}$  仍然可能高於 13，因此要降低孔隙溶液須注意摻配比例及摻配材料的類型。
- (3) 如果飛灰摻配量在大於 35 %，或矽灰摻配量介於 15-35% 時，其孔隙溶液  $\text{pH}$  值約為 12.5，而其孔隙溶液中的鈉鉀離子約為  $100 \text{ mmol/L}$ 。
- (4) 水淬爐石粉降低孔隙溶液  $\text{pH}$  值效果相較飛灰與矽灰效果差。

綜合上述，卜特蘭水泥需摻配超過 40% 的低鹼膠結材料，以確保該配比的氫氧化鈣能顯著的減少，再經由卜作嵐反應水化過程中將氫氧化鈣消耗掉(Cau Dit Coumes et al. (2006))。

所以當我們在界定低鹼度膠結材時，不管是兩種系統混合，或三種系統以上混合時，其需符合總二氧化矽含量達到 55% 且摻配取代量達到 40% 以上，而根據文獻顯示，添加矽灰(具有高二氧化矽含量) 是最能有效降低孔隙溶液  $\text{pH}$  值的方式。

### 2.10.2 鋁酸鈣水泥 (CAC)

鋁酸鈣水泥其孔隙溶液  $\text{pH}$  值為 11.4-12.5 之間，相較卜特蘭水泥低，然而當使用這些低鹼膠結材料會遇到三個問題：(1) $\text{pH}$  值仍超過目標值( $\text{pH} \leq 11$ )；(2)在水化過程中會產生較大的溫度變化；(3)當溫度低於  $30^\circ\text{C}$  時會使得水化產物  $\text{CAH}_{10}$  與  $\text{C}_2\text{AH}_8$  形成高密度水化物  $\text{C}_3\text{AH}_6$  和  $\text{AH}_3$  並在水中釋放，會導致孔隙率提高並使強度降低，而使用足夠低鹼膠結材料時，可有效降低水化熱的輸出，及降低孔隙溶液之  $\text{pH}$  值與強度損失，其原因是因為 C-A-S-H 膠體的因素，而  $\text{C}_2\text{AH}_8$  會優先於  $\text{C}_3\text{AH}_6$  形成，使得二氧化矽與鈣溶液起反應。可嘗試設計以 80 % 鋁酸鈣水泥摻配 20 % 矽灰作驗證，以達到低鹼度水泥的效果。

### 2.10.3 硫鋁酸鈣水泥

硫鋁酸鈣水泥(CSA)相較卜特蘭水泥不同之處在於，其含有較多的硫酸鹽，因此在化學反應與水化產物也會不同，該硫鋁酸鈣(CSA)水泥，主要是由  $(4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3)$  及  $\text{C}_2\text{S}$  及 Al-rich ferrite 所組成的，在冷卻後會與石膏內部結合成為細粉末，透過增加石膏的比例(通常 10 % 增加至 25 %)，可生產一系列的水泥，包含及自癒合水泥及無收縮水泥。

硫鋁酸鈣(CSA)水泥漿體硬固是透過鈣礬石的形成而硬固的，隨後會由鈣礬石(AFt)、單硫型鋁酸鈣(AFm)、C-S-H 膠體及氧化鋁及氧化鐵水化物來混合填充孔隙，而硫鋁酸鈣(CSA)砂漿孔隙溶液 pH 值變化很大，其 pH 值範圍為 8.5 至 13，為了得到更多正確的資訊，必須利用實驗來驗證，其水泥砂漿水膠比為 0.4，石膏含量由 0 到 30%，水泥砂漿在氣密袋中放在室溫下 90 天進行養護後，再壓碎到小於 80 nm 的大小後放入水中(液體固體比例控制在 9 mL/g)，經實驗結果無論含量的多寡，孔隙溶液 pH 值到達 11.8 這個平衡值，這代表 pH 值是由鈣礬石溶解所控制的，且無法達到低鹼水泥的目標值。

#### **2.10.4 磷酸鈣水泥**

羥基磷灰石，它是熱力學穩定所得的產物，具有在中性或鹼性介質中其溶解度非常低，而其 pH 值範圍介於 7-9 之間。然而，到現在為止，很少有材料已被設計為使用現代工程實務是可行的，他們都表現出較差的力學強度。

#### **2.10.5 磷酸鎂水泥**

Pera & Ambroise (1998)研究顯示，其孔隙溶液 pH 值介於 7-8 之間，而此水泥一般由燒結的氧化鎂粉末與水溶性磷酸鹽粉末組成，遇水後則反應生成磷酸鎂水化產物，磷酸鎂水泥於歐洲較為通行，常用於快速修補之用。

## 第三章、實驗規劃

### 3.1 實驗流程

本子項計畫的實驗流程如圖 3.1 所示。在進行子項計畫三「低鹼性水泥混凝土於最終處置設施之應用研究」研究時，首先同時進行「低鹼性水泥混凝土使用於處置設施的國際資訊蒐集與研析」及「低鹼性水泥混凝土試體製作與配比特技術發展」。

「低鹼性水泥混凝土使用於處置設施的國際資訊蒐集與研析」方面，進行蒐集及整合的內容中包括：(1)低鹼性水泥混凝土工程特性及耐久性質；(2)低鹼性封塞混凝土、自充填混凝土及噴凝土等研究及應用現況；(3)處置設施使用低鹼性水泥混凝土之審查管制作為等。

「低鹼性水泥混凝土試體製作與配比特技術發展」方面，因為相關研究顯示，矽灰取代部分水泥是最有效降低水泥基質 pH 值的方法，故本子項流程的試驗設計，膠結材料以矽灰取代水泥方式的單取代系統進行試驗探討，步驟如下：

#### (1) 水泥混凝土 pH 值測定方法建立

由於目前並無對水泥混凝土 pH 值的標準檢測方法，因此需要對量測方法加以研究，並參考國際研究成果建立實驗室中檢測水泥混凝土 pH 值的標準方法與能力。

#### (2) 膠結漿體研究

設計固定水膠比及改變水膠比二類膠結漿體，並製作 5x5x5 cm 立方試體，在固定水膠比漿體方面，矽灰取代水泥重量 0、10、20、30、40、50 及 60 %，W/B 比固定為 0.5，量測流度(參考 CNS 1010 水硬性水泥壩料抗壓強度檢驗法 8.3 流動性之測定)及凝結時間(參考 CNS 786 水硬性水泥凝結時間檢驗法(費開氏針法))，並進行齡期 7、14、28、56 及 90 天試體的 pH 值、抗壓強度(CNS 1010 水硬性水泥壩料抗壓強度檢驗法)、XRD、SEM(EDS)及 TGA 等試驗，其中矽灰 0 及 50% 取代並加做 1 及 3 天的 pH 值量測。以瞭解矽灰取代水泥量對漿體凝結時間、pH 值、化學成分、Ca/Si 比及工程性質等影響。

在改變水膠比方面，矽灰取代水泥重量 0 及 40%，因為 40% 取代為相關研究 pH 值開始顯著降低的用量，改變 W/B 比為 0.5、0.6、0.7、0.9 及 1.1，於齡期

7、14、28、56 及 90 天進行 pH 值量測。以瞭解 W/B 比對矽灰取代水泥膠結材料的 pH 值影響。

由上述結果中選擇可以有效降低漿體 pH 值的矽灰取代量，再進行砂漿性質研究。

### (3) 砂漿性質研究

依據 CNS 1010 水硬性水泥壩料抗壓強度檢驗法，採用細粒料/膠結材料比為 2.75，另依漿體研究可以有效降低漿體 pH 值的矽灰取代量進行本項研究，決定矽灰取代水泥重量 0、40 及 50%，W/B 比測試 0.5、0.633、0.7、0.9 及 1.1 等五種，添加強塑劑添加使砂漿可達到標準流度(W/B=0.5)或與純水泥砂漿相同流度(其它水膠比)，製作 5x5x5 cm 立方試體。除流度試驗(參考 CNS 1010 水硬性水泥壩料抗壓強度檢驗法 8.3 流動性之測定)外，並於齡期 7、28、56 及 90 天時，進行 pH 值量測及抗壓強度試驗。以瞭解矽灰取代部分水泥砂漿的工作性、改善工作性所需添加的強塑劑用量、pH 值、抗壓強度及乾燥收縮等性質，以作為設計混凝土配比時的選擇膠結材料配比參考。

### (4) 混凝土性質研究

參考國外低鹼性水泥混凝土研究及應用的設計配比，在考慮前述漿體及砂漿性質的試驗結果下，設計本子項流程的混凝土配比。原則上矽灰取代水泥重量不超過 50%，配比設計待砂漿試驗成果決定，添加強塑劑方式及用量應使混凝土達到設計坍度，試驗項目包括：坍度、凝結時間、抗壓強度及耐久性等。

在尚未獲得完整砂漿試驗結果時，先嘗試使用 C60-SF40 配比製作混凝土，探討新拌、硬固性質及 pH 值隨齡期之變化。

由上述結果「評估低鹼性水泥混凝土配比的工程特性及耐久性」，再整合「低鹼性水泥混凝土使用於處置設施的國際資訊蒐集與研析」成果，研議「國內處置設施使用低鹼性水泥混凝土之審查管制要項」，最後完成結案報告。

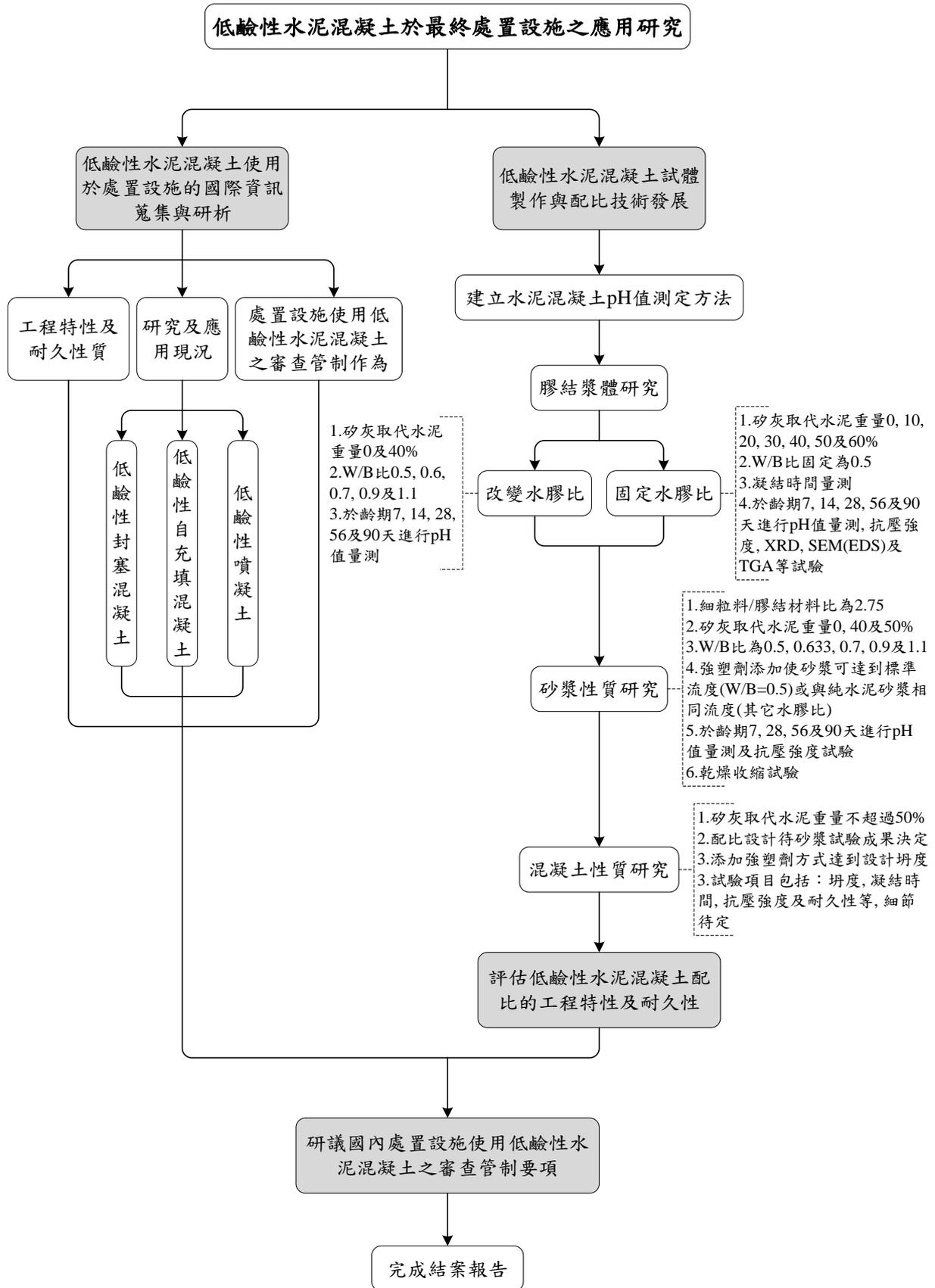


圖 3.1 子項計畫三的實驗流程圖

## 3.2 實驗材料

### (1) 卜特蘭水泥

水泥採用台灣水泥公司所生產之卜特蘭水泥第一型，採一批次購置，將其密封包裝後放置乾燥貯藏空間，以避免受潮而影響水泥性質。水泥化學成份如表 3.1 所示。

表 3.1 水泥成分分析表

試驗項目	CNS 61 R2001 規格	試驗結果(%)
二氧化矽(SiO <sub>2</sub> )	---	22.1
三氧化鋁(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	---	5.4
三氧化鐵(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	---	3.1
氧化鈣(CaO)	---	64.6
氧化鎂(MgO)	Max.6.0	1.4
三氧化硫(SO <sub>3</sub> )	Max.3.0	-
游離石灰(F-CaO)	---	-
含鹼當量 Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> = Na <sub>2</sub> O+0.658K <sub>2</sub> O	Max.0.6	-
燒失量(I.L)	Max.3.0	1.06
鈣矽比		2.92

(2) 矽灰

使用 ELKEM Microsilica Grade 951-U 型，顏色為灰色的粉末，粒徑大小為 0.1-0.2  $\mu\text{m}$ ，密度為 2.2  $\text{g}/\text{cm}^3$ ，比表面積為 2,200-2,600  $\text{m}^2/\text{kg}$ ， $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  及  $\text{SO}_3$  含量分別為 95、0.6、 $<0.05$ 、0.4、0.3 及  $<0.20\%$ ，鈣矽比 0.004，細度(通過 325 號篩) $>90\%$ ，比重 2.2 (交泰興有限公司提供)。

(3) 石英粉

使用志純實業股份有限公司生產之石英粉，顏色為白色粉末，比重為 2.7，粒徑大小約為 5-20  $\mu\text{m}$ 。

(4) 標準砂

本研究中試驗用標準砂，為文昌儀器所提供之伊利諾州渥太華砂，符合 CNS 13515 標準砂相關之規定。

(5) 天然粒料

配合設計中所使用之膠結材料相關試驗用砂，為偉雍工業所提供之天然粒料，符合 CNS 1240 混凝土粒料規範所適用之細粒料級配及品質之要求。

(6) 粗粒料

低鹼性水泥混凝土配比設計所使用之粗粒料為碎石粒料，粒徑介於 8~16 mm，並依 CNS 1240 混凝土粒料規範所適用之粗粒料級配級品質之要求，調整成尺度稱號 6 之粗粒料級配。

(7) 強塑劑

使用有麒實業股份有限公司提供之 Glenium 51 型，材料性質如表 3.2 所示，適用於高品質以及高耐久性之混凝土。在極低水膠比下可得具流動性之混凝土，且不會泌水或析離，同時增進對碳化及氯離子之侵蝕能力、乾縮及潛變之減少。

表 3.2 強塑劑性質表

項目	範圍
顏色	透明淡黃色
比重	1.060~1.090
pH 值	6.0~8.0
減水率(%)	30
固溶物含量(%)	33.7
氯含量(ppm)	$<5000$

### 3.3 試體編號

#### 3.3.1 膠結漿體研究

##### (1) 固定水膠比試驗

矽灰取代水泥重量 0、10、20、30、40、50 及 60%，W/B 比固定為 0.5，配比編號分別為 C100、C90-SF10、C80-SF20、C70-SF30、C60-SF40、C50-SF50 及 C40-SF60。

##### (2) 改變水膠比試驗

矽灰取代水泥重量 0% 時，改變 W/B 比為 0.5、0.6、0.7、0.9 及 1.1，配比編號分別為 C100-W0.5、C100-W0.6、C100-W0.7、C100-W0.9 及 C100-W1.1。

矽灰取代水泥重量 40% 時，改變 W/B 比為 0.5、0.6、0.7、0.9 及 1.1，配比編號分別為 C60-SF40-W0.5、C60-SF40-W0.6、C60-SF40-W0.7、C60-SF40-W0.9 及 C60-SF40-W1.1。

##### (3) 砂漿性質研究

編號為 MC<sub>xx</sub>-SF<sub>xx</sub>-W<sub>xx</sub>-SP<sub>xx</sub>，其中 M、C、SF、W 及 SP 分別表示砂漿、水泥、矽灰、水膠比及強塑劑，後面接著 xx 為其用量。

##### (4) 混凝土性質研究

編號為 CC<sub>xx</sub>-SF<sub>xx</sub>-W<sub>xx</sub>-SP<sub>xx</sub>，其中 CC、SF、W 及 SP 分別表示混凝土、水泥、矽灰、水膠比及強塑劑，後面接著 xx 為其用量。

### 3.4 實驗設備及儀器

#### (1) 水泥砂漿拌合機

實驗採用之水泥拌合機出產型號為 YSL-11007，具有五段變速與數位定時設定，其轉速為 100-500 rpm，如圖 3.2 所示。主要用於膠結材、細粒料及拌合水之混合料攪拌均勻使用，並依 CNS 3655 水硬性水泥可塑稠性水泥漿及壩料之機械拌合法中所規定之拌合步驟進行砂漿試體之製作。



圖 3.2 水泥砂漿拌合機

(2) 水泥砂漿流動台

本水泥流動台符合 CNS 1012 水硬性水泥試驗用之流動性台規定，為控制砂漿試體之流動性，以期表現出不同配比間之流動性。如圖 3.3 所示。



圖 3.3 水泥砂漿流動台

### (3) 油壓沖床

本實驗作為破碎漿體、砂漿及混凝土試體之油壓沖床，如圖 3.4 所示。將試體破碎後以研磨棒與鉢，研磨至所需之粒徑大小，如圖 3.5 所示



圖 3.4 油壓沖床



圖 3.5 研磨棒與鉢

#### (4) 自動抗壓機

本研究採用之萬能試驗機為 ELE 公司所生產之 200 噸自動萬能試驗機，如圖 3.6 所示。可設定各種類試體之加壓範圍及加壓速率，並依試體種類搭配承壓座使用。承壓座如圖 3.7 所示



圖 3.6 萬能試驗機



圖 3.7 承壓座

#### (5) 氯離子擴散試驗槽(RCPT)

本研究所使用之氯離子擴散槽為雙槽式擴散槽，其擴散槽是由 5 mm 厚度壓克力材料製成尺寸為 20 cm×20 cm×25 cm 之長方體容器。且為了裝置混凝土試體，中間使用 2 cm 厚之壓克力版固定於擴散槽中間，將 5 cm 厚的圓柱混凝土試片安裝於壓克力版中之凹槽內，並利用矽利康黏膠塗補縫隙直到無滲水現象為止，其氯離子擴散槽試驗裝置如圖 3.8 所示。

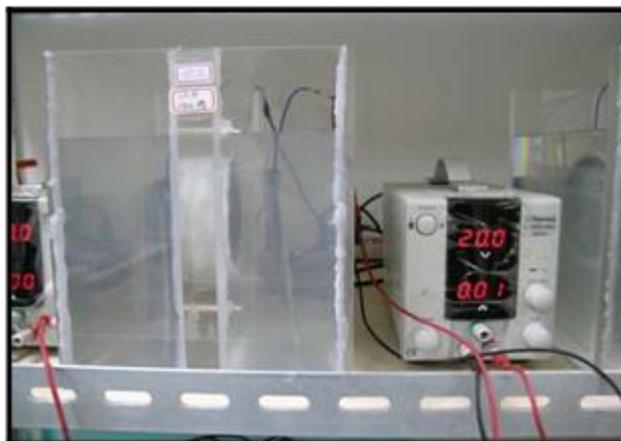


圖 3.8 氯離子擴散試驗槽

#### (6) 數位式比長儀

本研究使用 Humboldt 公司出產之數位式比長計，如圖 3.10 所示，精準度可量測至 0.254  $\mu\text{m}$ ，其主要用於量測砂漿棒(2.5×2.5×28.5 cm)於不同環境下之長度變化量，如乾燥收縮、自體收縮試驗、混凝土角柱(7.8×8.0×31 cm)受硫酸鹽侵蝕之長度變化量，比長儀如圖 3.9 所示



圖 3.9 數位式比長儀

(7) 費開氏試驗儀

儀器如圖 3.10 所示，其裝置為支架上一支  $300\pm 0.5\text{g}$  之活動圓桿，上端為直徑  $10\pm 0.05\text{mm}$ ，長度為  $50\text{mm}$  之活動圓柱，量測漿體之標準稠性；下端為直徑  $1\pm 0.05\text{mm}$ ，長  $50\text{mm}$  之標準針(費開氏針)，用以量測純漿體之初終凝時間。



圖 3.10 費開氏試驗儀

(8) 三段式攪拌機

拌和容量為 40 公升，用以將膠結材、粗細粒料、藥劑及拌合水之混合料攪拌均勻，拌和速度可依混凝土材料乾拌或濕拌狀況調整，分為低速、中速及高速三種，如圖 3.11 所示。



圖 3.11 三段式攪拌機

(9) 酸鹼性計

儀器如圖 3.12 所示，用以量測漿體、砂漿及混凝土在不同齡期之孔隙溶液 pH 值。手動溫度補償，量測範圍 0-14 pH、解析度 0.001 pH、精準度 $\pm 0.01$  pH。



圖 3.12 酸鹼性計

#### (10) X 光繞射分析(XRD)

研究使用之 X 光繞射分析儀(XRD)為中央大學精密儀器中心所有，購自 Seimens 公司所生產之型號為 D8-ADVANCE，如圖 3.13 所示，用以分析低鹼性水泥在不同齡期之結晶反應成分。

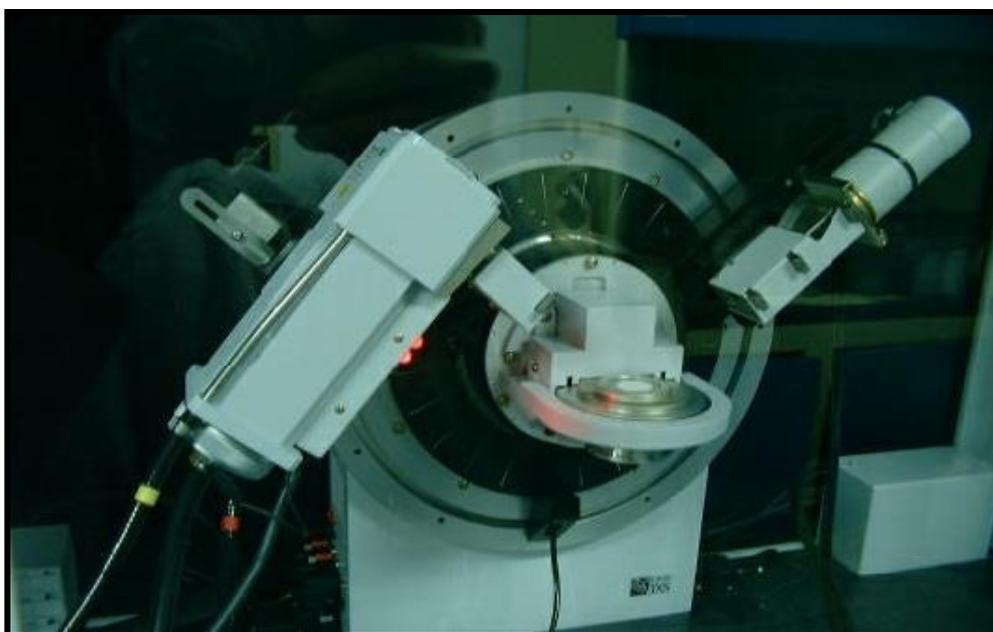


圖 3.13 X 光繞射分析儀

#### (11) 熱重分析儀(TGA)

熱重分析儀購自美國 PERKINELMER 公司，型號為 TGA-7。儀器測定溫性範圍可由 50 至 1000 °C，精確性 1 μg。如圖 3.14 所示。



圖 3.14 熱重分析儀

#### (12) 掃描式電子顯微鏡(SEM)

使用之熱場發射掃描式電子顯微鏡為日本 JEOL 所製，其型號為 JSM7000F，為中央大學地科系所有，如圖 3.15 所示，主要儀器部分有電子顯微柱(含電子槍、電磁透鏡、試體架、真空系統)、影像成行器等。原理是利用電子槍發射高能電子聚焦光束，於試樣表面掃描而得其晶相外型(Topography)之影像，當電子束打擊試樣表面後，會於表面附近產生訊號(Signals)；若試樣屬無導電性質，則將試樣表面鍍上電鍍金，使電子束打擊試體後能導電而產生二次電子，顯像在陰極管上。另外並有微區元素能量分析儀 (X-ray Energy Dispersive Spectrometer, EDS)，可對樣本作進一步之微區元素成分定性及半定量分析工作。



圖 3.15 掃描式電子顯微鏡

### 3.5 實驗方法

#### (1) 抗壓強度

依據 CNS 1010 規範之要求，將砂灰及水泥製成的水泥漿及砂漿灌入試體尺寸  $5 \times 5 \times 5$  cm 立方塊之模具中，並以塑膠膜加以覆蓋後置入溫度  $23^{\circ}\text{C}$  相對溼度 90% 以上之環境養護，一天後拆模，並依齡期進行抗壓強度試驗。

#### (2) 硬固水泥砂漿乾縮試驗

依據 CNS 11056 卜特蘭水泥砂漿乾燥收縮量測定法之要求，水泥砂漿在特定溫度、相對溼度之環境下，膠結材料對砂漿試體之乾燥收縮之測定方法。將水

泥砂漿試體灌入試體尺寸 25×25×285 mm 之柱狀模具中，將試體移至溫度 23°C 相對溼度 95% 以上之蒸氣養護室內養護 24 小時後才進行脫模，再進行浸水養護 48 小時。於齡期 72 小時將試體從水中取出，並立即以數位式比長儀量測初始值，再將試體存放於相對濕度 50±2%、溫度 23°C 環境中乾養護，往後則於 4、11、18 及 25 天齡期量測各齡期之長度變化量，以計算其乾縮率。

### (3) 硬固水泥砂漿自體收縮試驗

參考 CNS 11056 規範之要求，水泥砂漿在特定溫度、相對溼度之環境下，膠結材料對砂漿試體之自體收縮之測定方法。

將水泥砂漿試體灌入試體尺寸 25×25×285mm 之柱狀模具中，將試體移至溫度 23°C 相對溼度 95% 以上之蒸氣養護室內養護 24 小時後才進行脫模，再進行浸水養護 48 小時。於齡期 72 小時將試體從水中取出，並立即以數位式比長儀量測初始值，再將試體以保鮮膜確實包裹，避免水分無法散失，並存放於相對濕度 50±2%、溫度 23°C 環境中乾養護，往後則於 4、5、6、8、11、18 及 25 天齡期量測各齡期之長度變化量，以計算其乾縮率。

### (4) 流度試驗

參考 CNS 1010 水硬性水泥壩料抗壓強度檢驗法要求，試驗進行於拌合完成後，將砂漿分兩層填入模具中，每層以搗棒搗實 25 下，並將模具提起，並在流動台上 15 秒內振動 25 下，每次落距 12.7 公厘，並量測其直徑 4 次，取平均值。

### (5) 凝結時間試驗

參考 CNS 786 水硬性水泥凝結時間檢驗法(費開氏針法)進行初凝時間及終凝時間量測，以判定標準費開氏針自漿體表面，於 30 秒內貫入深度達 25mm 之時間為凝結時間為初凝時間，而直至費開氏針無法在將體表面留下痕跡時，即為終凝時間。

### (6) 體積變化量測

本試驗參考 CNS 1236 之規定方法進行試驗。係利用金屬模具製作斷面為 10×10 cm、長度為 28 cm 之混凝土角柱。試體製作完畢後，連同模具置放於 23°C±1.1°C 之養護間內，施行養護。待 24 小時後，進行拆模動作，拆模後試體利用數位式比長計量測試體第一次長度值，再將試體置於養護間內養護 28 天，養護完成後再量測試體第二次長度值，之後依據模擬環境的不同，置於各種不同的溫度環

境下，並依實驗所設定的延時時間，進行試體長度的量測，觀察其混凝土之體積變化。

(7) 快速氯離子滲透試驗(RCPT)

根據 ASTM C1202 (CNS 14795) 規範，以 60 伏特的直流電使氯離子通過混凝土試體中，每 30 分鐘量測通過混凝土的電流量，累加記錄直至 6 小時止，累積電量之公式 3.1 式計算出總電流量，間接評估混凝土抵抗氯離子的滲透能力，再依據規範中以通過電荷量的多寡來評估氯離子的滲透性，如表 3.3 所示。

$$Q = 900(I_0 + 2I_{30} + 2I_{60} + \dots + 2I_t + \dots + 2I_{300} + I_{360}) \quad (3.1)$$

表3.3 通過電荷量評估氯離子滲透性

RCPT總通過電量 (coulombs)	氯離子穿透性
>4000	高
2000~4000	中
1000~2000	低
100~1000	極低
<100	可視為無

## 第四章、結果與討論

### 4.1 水泥混凝土 pH 值測定方法建立

對於水泥混凝土 pH 值量測方法概可分為破壞性方法(Destructive method)及非破壞性方法(Non-destructive methods)。

破壞性方法包括：榨取法(Expression method，如孔隙溶液榨取法，Pore fluid expression method, PFE method)、現地浸取法(In-situ leaching method，如試體內鑽孔測孔隙溶液 pH 值)及移地浸出法(Ex-situ leaching method，如取樣破碎取粉末浸取溶液量測 pH 值，ESL 法)。

非破壞性方法包括：埋設電位電極(Embedded potentiometric electrodes，如埋設氯化鉀溶液電極測 pH 值)，及光纖感測(Optic fiber sensors，如以光纖傳感器測 pH 值)。

根據最新文獻(Behnood et al. (2016))顯示，在廣泛測量混凝土 pH 值之使用方法，目前各國尚未制定出一套標準化的測試程序。

在 SKB R-12-02 (2012) 低鹼膠結材孔隙溶液 pH 值量測方法報告中提及 ESL 法在重複性與再現性會比其它量測 pH 值方法來的適用及精準。

以下先介紹實驗室常用的二種混凝土 pH 值量測方法，包括：參考法-PFE 法及慣用法-ESL 法，再於實驗室驗證本研究選用的 ESL 法的合適性。

#### 4.1.1 實驗室常用孔隙溶液 pH 量測方法

##### 4.1.1.1 參考法-PFE 法

PFE 方法被廣泛地稱為孔隙水壓力法，或稱為孔隙溶液榨取法，此法的試驗目的為利用壓力榨取硬固低鹼性膠結材料試體之孔隙溶液，並使用 pH 量測儀器量測其 pH 值。

設備及輔助儀器包括：加壓榨取孔隙溶液之設備、pH 量測儀器(量測範圍為 7-14，且需具有溫度補償)、秤的量測精確度需為 0.1 克、密封玻璃和密封塑膠杯/瓶、氫氣或氮氣、鉗子或鑿子、過濾網孔徑為 0.45  $\mu\text{m}$ ，使用尼龍等材質。

校正 pH 值緩衝溶液，至少 3 個標準緩衝溶液必須在 pH 值為 10.5-12.5 的區間內，在理想情況下，標準緩衝溶液需準備 3 種 pH 值，其最低校正標準緩衝液 pH 值=7，中間的校正標準緩衝液 pH=10 $\pm$ 0.8，最高的校正標準緩衝液 pH 值=13

或 14。需包含溫度修正及校正所有標準緩衝液，以及孔隙溶液試體需在相同溫度下試驗。

試體在運送過程中，需以密封袋密封，以防止在運送過程中乾燥或遭受到二氧化碳的污染，建議於覆蓋前須用乾淨濕布擦拭，以防止樣品乾燥。試體養護環境需在養護室中相對濕度 100%，溫度  $21\pm 2^{\circ}\text{C}$  養護 90 天，再進行 pH 值量測。

為了排除該試體可能在處理過程中或硬固期間暴露於大氣中污染，試體取樣時其表面(5-10mm)必須去除，可利用錘子或鑿子或適當工具，手動粉碎至 5 mm 的最大粒徑(圖 4.1)，使用機械研磨器取樣時需注意可能造成粒徑過小的問題，其試體樣品取樣均需符合 PFE 方法。

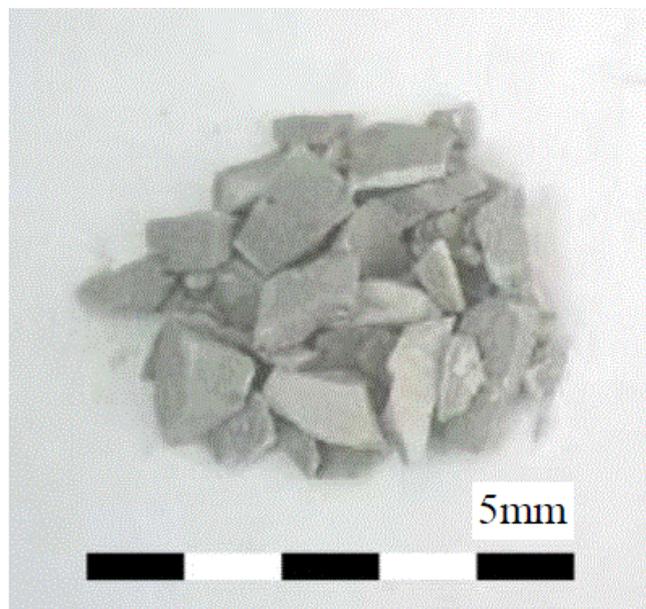


圖 4.1 PFE 試體粉碎粒徑大小 (資料來源:SKBR12-02(2012))

實驗步驟方面，取樣約 125 克樣品秤重，並放入孔隙溶液加壓裝置，樣品精確量依據所使用的裝置大小而有所不同。漿體加壓力為 400-500 MPa，而混凝土加壓力為 600 MPa，壓力為平均速率 50 MPa/min 逐漸增加，如孔隙溶液流量明顯偏高時，應等到孔隙溶液流動恢復到比壓力增加前慢，以避免下壓時的氣體干擾，建議將注射器暫時斷開和將氣體排出數次，之後待最大壓力達到時無孔隙溶液流出時即可停止，將獲得的孔隙溶液最少 5 mL 利用酸鹼度計量測其孔隙溶液 pH 值。

孔隙溶液經由塑膠管被收集到注射器中的方式(圖 4.2(a))。在取樣時應避免

與大氣中二氧化碳接觸，收集後，孔隙溶液立即用  $0.45\ \mu\text{m}$  過濾器過濾(圖 4.2(b))中，儲存在一個密封的塑膠容器中保護，直到進一步分析試驗(圖 4.3(c))。孔隙溶液在惰性氣體環境下量測 pH 值，如圖 4.3 所示。

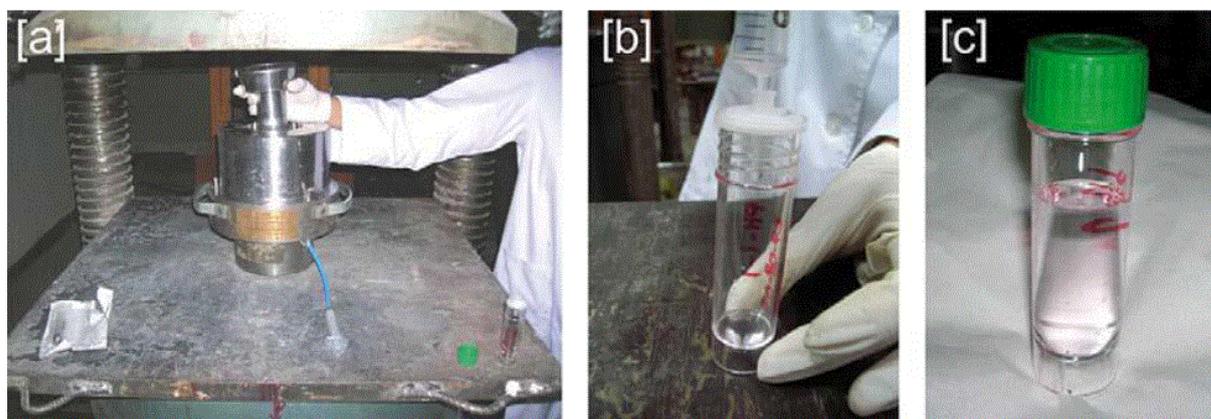


圖 4.2 PFE 試驗取得樣本方式 (資料來源:SKBR12-02(2012))



圖 4.3 孔隙溶液在惰性氣體環境下量測 pH 值

每個量測 pH 值樣品需提供詳細的資料以供參考，需包含：(1)樣品標籤：標籤、材料及區分特性；(2)關鍵日期：樣品製作、養護、發送或接收、及/或 pH 值量測；(3)養護時間及條件；(4)時間採取協議的各部分規範：樣品製備、孔隙溶液、pH 值量測或 OH 滴定法。

測量 pH 值時取小數點後兩位。注意對於一個給定的水泥質材料，pH 測量預期的重複性(Repeatability)和再現性(Reproducibility)(95% 機率內)是接近或低於被指定 pH 電極的 $\pm 0.1$  誤差。

PFE 法各流程時間如下：(1)樣品製備(粉碎)需 $< 20$  分鐘；(2)孔隙溶液加壓、取樣及過濾需在 15-30 分鐘內；(3)盡快於孔隙溶液取樣後 $< 5$  分鐘就量測 pH 值。

#### 4.1.1.2 慣用法-ESL 法

SKBR-12-02 報告書內建議用於量測低鹼性膠結材之 pH 值的 ESL 方法，其量測程序是根據 ASTM D4972 土壤 pH 值之標準試驗方法，經常用於測量土壤 pH 值。本方法是基於移地浸出(Ex Situ Leaching, ESL)程序，使用樣品粉末與等質量去離子無  $\text{CO}_2$  的水混合，可在未過濾或經過過濾的混合懸浮溶液條件量測 pH 值。

設備及輔助用具方面，包括：(1)具有溫度補償及結合 pH 電極設計可在 pH7-14 範圍量測懸浮液的 pH 計；(2)分析秤需有 0.1 g 精確度；(3)磁力攪拌器；(4)可加蓋或密封玻璃和塑膠燒瓶或杯；(5)磨粉設備(如全自動研磨機或研磨棒及鉢)；(6)氫氣或氮氣；(7)過濾網孔徑為  $0.45 \mu\text{m}$ ，使用尼龍等材質。

試劑方面，最少要有 3 種標準緩衝溶液用以校正 pH 電極，應包含低 pH 水泥材料所預期的 pH 範圍(=10.5-12.5)，理想上，標準緩衝溶液需分開 3 個 pH 單位，例如：pH=7、 $10 \pm 0.8$ 、13-14。需包含溫度修正及校正所有標準緩衝液，以及孔隙溶液需在相同溫度下試驗。

樣品製備方面，試體在運送過程中，需以密封袋密封，以防止在運送過程中乾燥或遭受到二氧化碳的污染，建議於覆蓋前須用乾淨濕布擦拭，以防止樣品乾燥。試體需養護在相對濕度 100%，溫度  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  的養護室中 90 天，直到要量測 pH 值。利用鏟子或鑿子或其他試當工具移除外部表面(深度 5-10mm)，這是要排除可能在處理和養護過程中可能與大氣接觸的任何材料，並利用研磨機或研磨棒及鉢磨碎，小心不要加熱，隨後烘乾試樣，試樣必須被磨碎至允許約 80% 的顆粒通過 #200 篩，如圖 4.4 所示，處理過程中不可以用篩，而研磨應該越快完成越好。

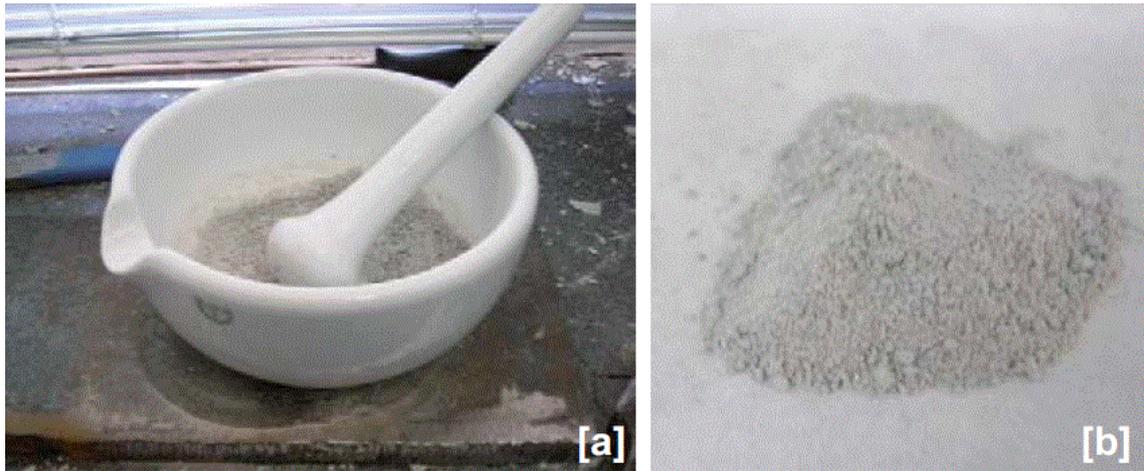


圖 4.4 ESL 法所需的粉末顆粒大小照片 (a)樣品以研磨棒與鉢獲得(b)粒徑大小為  $80\ \mu\text{m}$  (資料來源:SKBR12-02(2012))

在樣品的準備方面，將 10 g 粉狀試樣與 10 mL 的無  $\text{CO}_2$  去離子水(水/固比=1)，於燒杯中劇烈攪拌後並利用磁力攪拌器連續攪拌持續五分鐘(過程中須覆蓋瓶口以防止被二氧化碳污染)。

在 pH 量測方面，(1)量測未過濾溶液時，持續攪拌並插入校正後之 pH 電極至懸浮液中，過程中仍須覆蓋瓶口避免大氣中之二碳化態汙染，直至 pH 值穩定。(2)量測過濾溶液時，停止攪拌，並將懸浮溶液以  $0.45\ \mu\text{m}$  Nylon 之 PVDF 或 PTFE 過濾，並將濾液移到另一個小燒杯並插入校正後之 pH 電極，同時須覆蓋瓶口避免大氣中之二碳化態汙染，直至 pH 值穩定。

每個量測 pH 值樣品需提供詳細的資料以供參考，需包含：(1)樣品識別：標籤、材料及觀察到的特徵；(2)關鍵日期：樣品製作、養護、發送/接收、及/或 pH 值量測；(3)養護時間及條件；(4)樣品的質量與水的體積；(5)量測 pH 值至小數點第 2 位，及計算 3 次量測的平均值與標準差。注意對於一個給定的水泥質材料，pH 測量預期的重複性和再現性 (95% 機率內)是接近或低於被指定 pH 電極的  $\pm 0.1$  誤差。預期的 pH 量測再現性(95%機率內)是  $\pm 0.29$  pH 單位。

ESL 法各流程時間概要如下：(1)樣品製備(粉碎)需 <15 分鐘 (若使用自動研磨機的時間要更短)；(2)懸浮液製備需 <5 分鐘；(3)攪拌=5 分鐘；(4)過濾(若使用)需 <5 分鐘；(5)pH 值量測需 <5 分鐘。

#### 4.1.1.3 PFE 法與 ESL 法比較法

SKBR12-02(2012)報告進行 PFE 法與 ESL 法(未經過濾及過濾)pH 量測比較，

也計算排除由試驗室 6 及 7 提出與其它結果一致性比較較低或較高的 pH 值，如圖 4.5 所示。可得知使用 ESL 不管是未經過濾及過濾後的平均 pH 值皆高於 PFE 法，且根據 ISO 5725 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results 規範中 ESL(未經過濾比較及過濾)在重複性與再現性上，僅需將異常值去除後其與 PFE 法相近，因此本次試驗孔隙溶液 pH 值採用 ESL 法(未經過濾)。

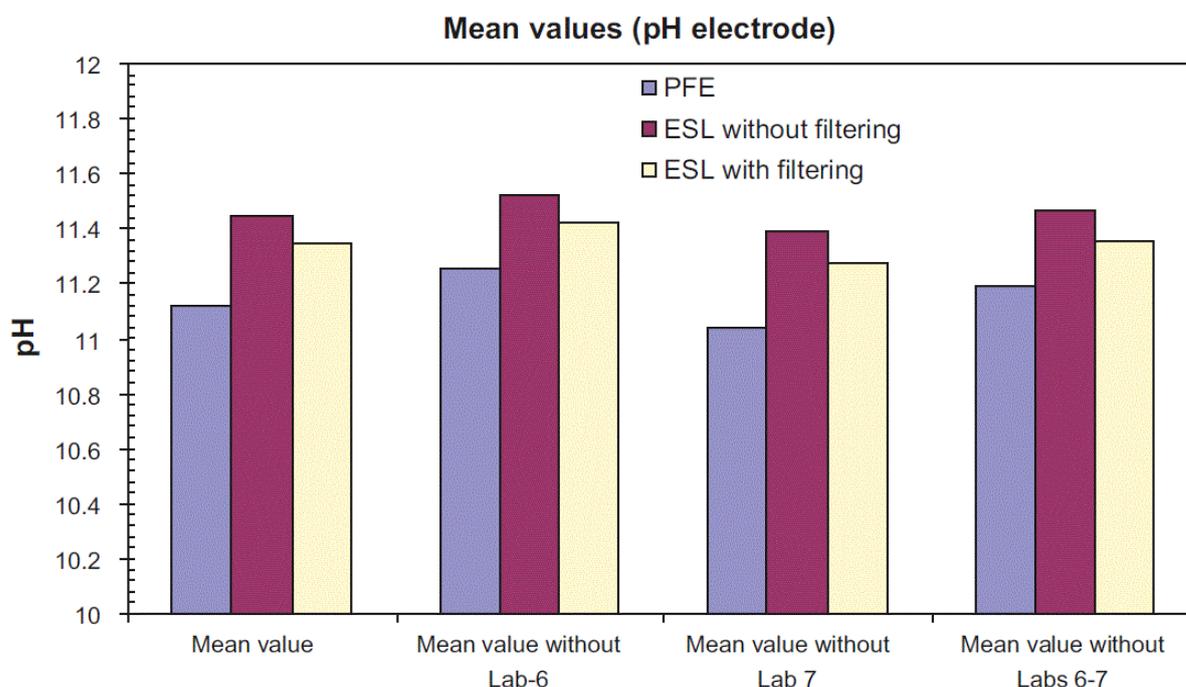


圖 4.5 PFE 法與 ESL 法量測未經過濾與過濾溶液 pH 值結果比較(資料來源：SKBR12-02(2012))

報告針對 PFE 法與 ESL 法未經過濾及過濾溶液進行比較，可得知 ESL 法不管在真實性與適用性皆優於 PFE 法，ESL 法具有以下優勢：

- (1) ESL 法相較於 PFE 法更快速、簡便，且適合於實驗室使用。
- (2) 在選用低鹼性水泥膠結材料的適宜性時，可快速評估。
- (3) 在不同實驗室檢測不同低鹼性膠結材時可使用此方法。
- (4) ESL 相較 PFE 法其量測結果不管是在重複性與再現性上均表現更適用及精準，ESL 法僅需將異常值去除後加以計算，而 ESL 及 PFE 法皆可符合 ISO 5725 之重複性及再現性規定。

#### 4.1.2 本研究選用的 ESL 法的合適性評估

SKB R12-02(2012)報告得知 ESL 法不管在真實性與適用性皆優於 PFE 法，

故本研究在進行 pH 值量測時選用 ESL 法。在進行 ESL 法試驗過程，均以密封方式進行各項試驗，但並未參考 SKBR12-02(2012)報告所要求的在溶液攪拌及 pH 量測時使用氫氣或氮氣阻隔與空氣接觸的可能性，因此，在進行正式試驗前，先完成模擬乾粉狀試樣若與空氣接觸對 pH 值量測影響、溶液與空氣接觸後對 pH 值量測影響、同一料源製成不同杯溶液對 pH 值量測影響、同一杯溶液在不同與空氣接觸時間條件下對 pH 值量測影響等四種測試，以瞭解 ESL 方法在本研究條件下的穩定性及重複性。

#### 4.1.2.1 乾粉狀試樣若與空氣接觸對 pH 值量測影響

使用純水泥漿體，水膠比 0.5，於室溫條件養護室養護一天後，取出試體以油壓沖床壓碎，再以研磨棒與鉢做研磨(15 min 內完成)，取約 80% 顆粒通過#200 篩的粉料，分裝至 6 個盆中，每盆放入 10 克乾粉後，與空氣接觸時間分別為 0、5、18、30、35 及 60 min 後，再與 10 克去離子水混合(5 min 內完成)，利用磁力攪拌器攪拌 5 min，隨即進行 pH 值量測(5 min 內完成)，探討粉料與空氣接觸時間是否會對 ESL 法的溶液 pH 值造成影響。

結果如圖 4.6 所示，全距為 0.06 pH 單位，平均值±標準差為  $13.02 \pm 0.02$ ，與 SKBR-12-02 報告中的試驗結果， $11.25 \pm 0.14$ (扣除實驗室-7 的數值)，本研究測試的數值變異較小，表示在人員的操作程序及粉料與空氣接觸的 60 min 時間內，對量測到的試樣 pH 值之間無顯著差異。

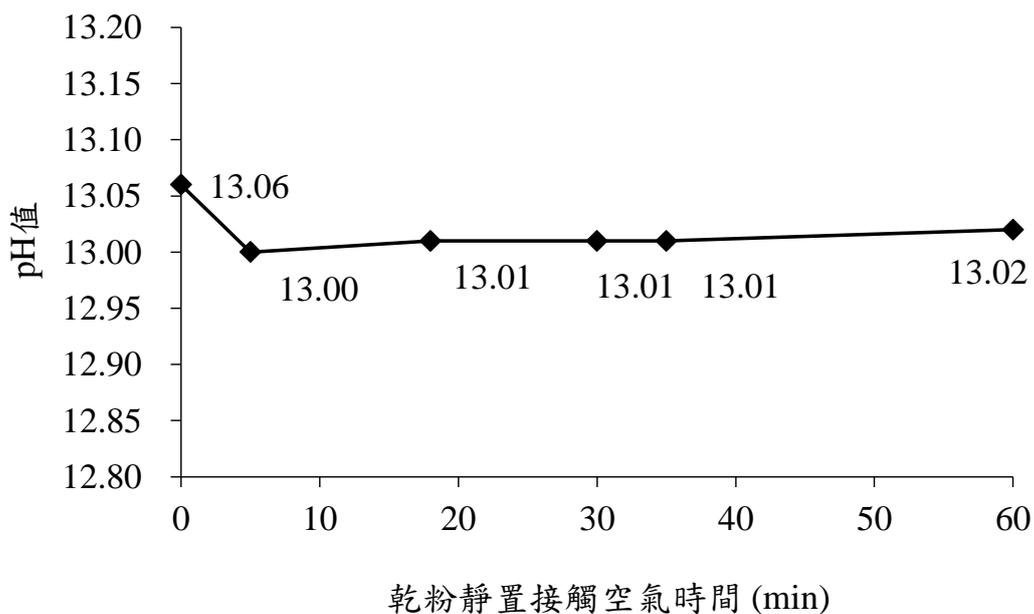


圖 4.6 乾粉靜置接觸空氣時間與量測的 pH 值關係

#### 4.1.2.2 溶液與空氣接觸後對 pH 值量測影響

使用純水泥漿體，水膠比 0.5，於室溫條件養護室養護一天後，取出試體以油壓沖床壓碎，再以研磨棒與鉢做研磨(15 min 內完成)，取約 80% 顆粒通過#200 篩的粉料，分裝至 6 個盆中，每盆放入 10 克乾粉後，與 10 克去離子水混合(5 min 內完成)，利用磁力攪拌器攪拌 5 min，再與空氣接觸時間分別為 0、5、12、20、30 及 60 min 後，隨即進行 pH 值量測(5 min 內完成)，探討溶液與空氣接觸時間是否會對溶液 pH 值造成影響。

結果如圖 4.7 所示，全距為 0.01 pH 單位，平均值±標準差為  $13.06 \pm 0.004$ ，與 4.1.2.1 節結果比較，數值變異更小，表示在人員的操作程序及溶液與空氣接觸的 60 min 時間內，對量測到的試樣 pH 值之間無顯著差異。

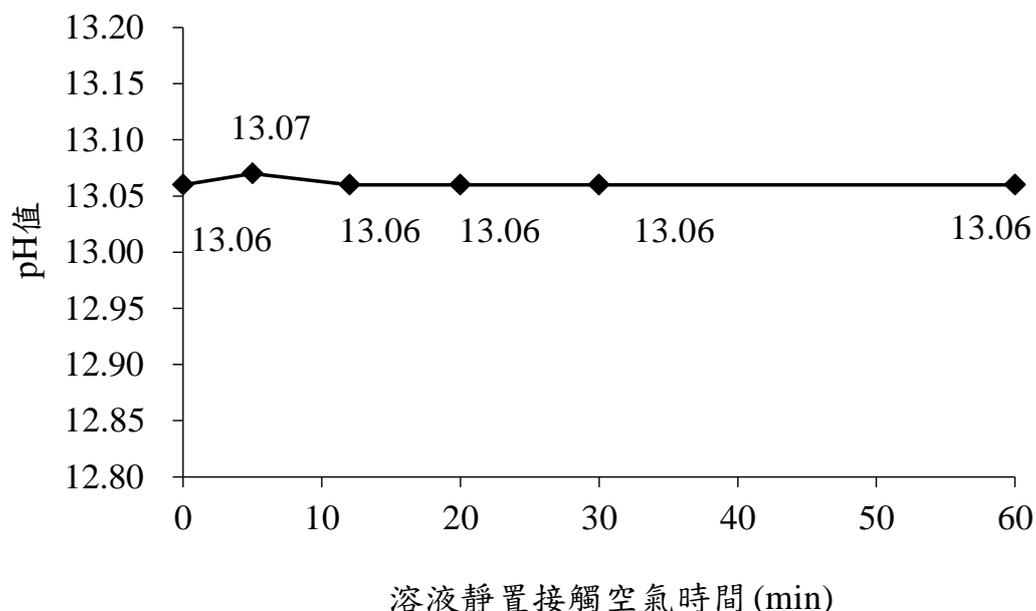


圖 4.7 溶液靜置接觸空氣時間與量測的 pH 值關係

#### 4.1.2.3 同一料源製成不同杯溶液對 pH 值量測影響

使用純水泥漿體，水膠比 0.5，於室溫條件養護室養護 7 天後，取出試體以油壓沖床壓碎，再以研磨棒與鉢做研磨(15 min 內完成)，取約 80% 顆粒通過#200 篩的粉料，分裝至 8 個盆中，每盆放入 10 克乾粉後，與 10 克去離子水混合(5 min 內完成)，利用磁力攪拌器攪拌 5 min，隨即進行 pH 值量測(5 min 內完成)，探討試驗結果是否具有重複性(Repeatability)，可定義為在相同條件下(如相同操

作人員、相同設備、相同試驗室及相同試驗時間等)之結果比較。

結果如圖 4.8 所示，全距為 0.04 pH 單位，平均值±標準差為 12.56±0.01，依據 SKB R-12-02 報告 3.6 節的統計分析方法，本例的重複性變異數( $S_r^2$ )， $S_r = \sqrt{\frac{SS_r}{N-p}}$ ，其中  $SS_r$  為殘差(Residual)，亦即實驗室內的平方和， $N$  為資料總數， $p$  為實驗室數， $S_r$  計算值為 0.014，實際的重複性定義  $r$  為  $2.83S_r=0.040$ 。上述結果顯示，ESL 法的重複性( $r$ )非常好，獲得的值是接近或低於被指定 pH 電極的±0.1 誤差，表示 ESL 法在同一料源製成不同杯溶液在量測 pH 值時具有重複性。

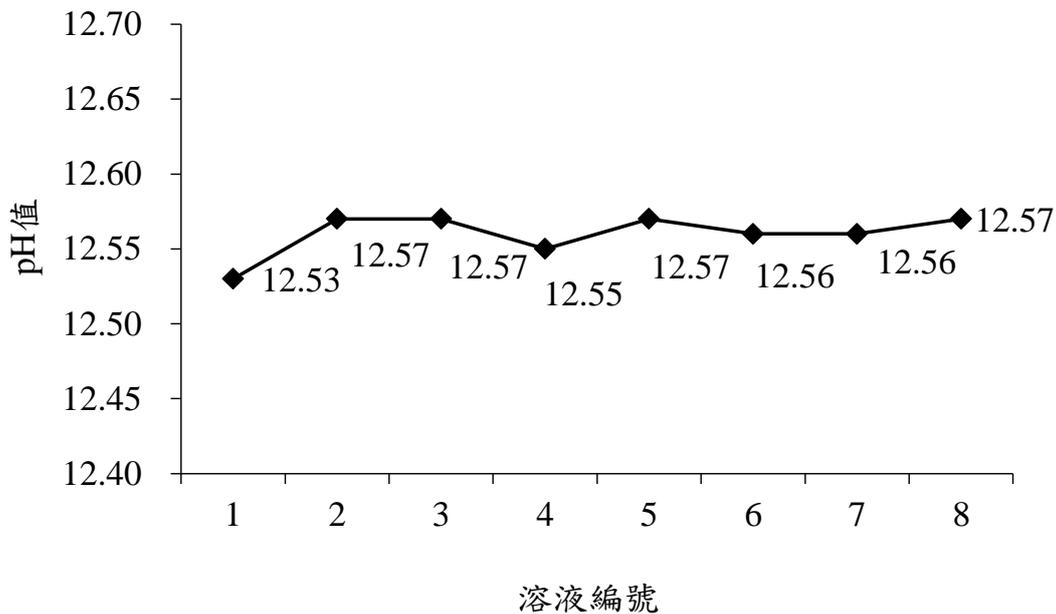


圖 4.8 同一料源製成不同杯溶液的 pH 值

#### 4.1.2.4 同一杯溶液在不同與空氣接觸時間條件下對 pH 值量測影響

使用純水泥漿體，水膠比 0.5，於室溫條件養護室養護 7 天後，取出試體以油壓沖床壓碎，再以研磨棒與鉢做研磨(15 min 內完成)，取約 80% 顆粒通過#200 篩的粉料，放入 10 克乾粉於燒杯中，與 10 克去離子水混合(5 min 內完成)，利用磁力攪拌器攪拌 5 min，隨即進行 pH 值第 1 次量測(5 min 內完成)，而後溶液靜置與空氣接觸，每 5 分鐘量測一次 pH 值。探討試驗結果是否具有重複性(Repeatability)。

結果如圖 4.9 所示，全距為 0.01 pH 單位，平均值±標準差為 12.53±0.005，依據 SKB R-12-02 報告 3.6 節的統計分析方法，本例的  $S_r$  計算值為 0.005，實際

的重複性定義  $r$  為  $2.83S_r=0.015$ 。上述結果顯示，ESL 法的重複性( $r$ )非常好，獲得的值是接近或低於被指定 pH 電極的 $\pm 0.1$  誤差，表示 ESL 法在同一杯溶液在不同與空氣接觸時間條件下量測 pH 值時具有重複性。

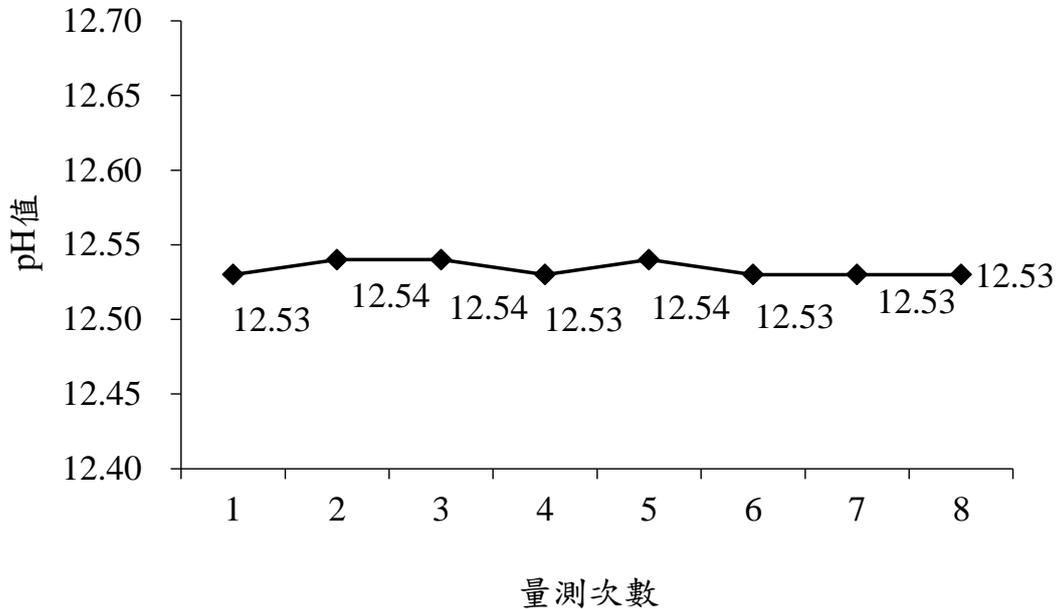


圖 4.9 同一料源製成不同杯溶液的 pH 值

#### 4.1.2.5 選用 ESL 法量測低鹼性水泥 pH 值的合適性評估

綜合前述進行的四項測試：(1)乾粉狀試樣若與空氣接觸對 pH 值量測影響、(2)溶液與空氣接觸後對 pH 值量測影響、(3)同一料源製成不同杯溶液對 pH 值量測影響、(4)同一杯溶液在不同與空氣接觸時間條件下對 pH 值量測影響，結果分別顯示：(1)在人員的操作程序及粉料與空氣接觸的 60 min 時間內，對量測到的試樣 pH 值之間無顯著差異、(2)在人員的操作程序及溶液與空氣接觸的 60 min 時間內，對量測到的試樣 pH 值之間無顯著差異、(3)同一料源製成不同杯溶液在量測 pH 值時具有重複性、(4)同一杯溶液在不同與空氣接觸時間條件下量測 pH 值時具有重複性。因此，依本研究試驗流程的 ESL 法是適合作為低鹼性水泥 pH 值的量測方法。

## 4.2 膠結漿體性質分析

### 4.2.1 固定水膠比的漿體性質

矽灰取代水泥重量 0、10、20、30、40、50 及 60%，W/B 比固定為 0.5，量測流度及凝結時間，並進行齡期 7、14、28、56 及 90 天試體的 pH 值、抗壓強

度、XRD、SEM(EDS)及 TGA 等試驗，其中矽灰 0 及 50% 取代並加做 1 及 3 天的 pH 值量測。結果表 4.1~表 4.3 所示，討論如下：

表 4.1 固定水膠比漿體流度及凝結時間

漿體編號	強塑劑(%)	流度 (%)	凝結時間 (min)	
			初凝	終凝
C100-W0.5	0	>150	280	340
C90-SF10-W0.5	0	150	280	330
C80-SF20-W0.5	0.5	140	275	315
C70-SF30-W0.5	0.8	145	260	310
C60-SF40-W0.5	0.8	135	250	300
C50-SF50-W0.5	1	140	230	280
C40-SF60-W0.5	1.5	145	220	260

表 4.2 固定水膠比漿體 pH 值量測結果

漿體編號	pH 值						
	1	3	7	14	28	56	90
C100-W0.5	12.79	12.79	12.76	12.69	12.74	12.73	12.59
C90-SF10-W0.5	-	-	12.66	12.6	12.56	12.51	12.46
C80-SF20-W0.5	-	-	12.58	12.56	12.46	12.41	12.39
C70-SF30-W0.5	-	-	12.49	12.41	12.25	12.19	12.12
C60-SF40-W0.5	-	-	12.34	12.08	11.70	11.47	11.41
C50-SF50-W0.5	12.63	12.59	12.15	11.52	11.08	10.87	10.83
C40-SF60-W0.5	-	-	11.46	11.09	10.97	10.64	10.56

表 4.3 固定水膠比漿體抗壓強度試驗結果

漿體編號	平均抗壓強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )				
	7	14	28	56	90
C100-W0.5	321.8	328.8	439.3	508.7	616.2
C90-SF10-W0.5	284.9	386	500.8	542.1	605.4
C80-SF20-W0.5	289.4	392.7	520.5	541.2	583.2
C70-SF30-W0.5	316.2	382.1	471.2	547.9	578.5
C60-SF40-W0.5	386.7	416.2	488.4	526.1	557.3
C50-SF50-W0.5	304.6	351.8	553.4	566.7	568.5
C40-SF60-W0.5	243.4	381	433.8	486.2	512.7

(1) 流度變化

結果如圖 4.10 所示，純水泥漿體(C100，對照組)的流度值>150%，漿體已超出流動性台面，矽灰取代後，流度值減少，其值約在 140-150%之間，顯示加入

矽灰會降低漿體的工作性。

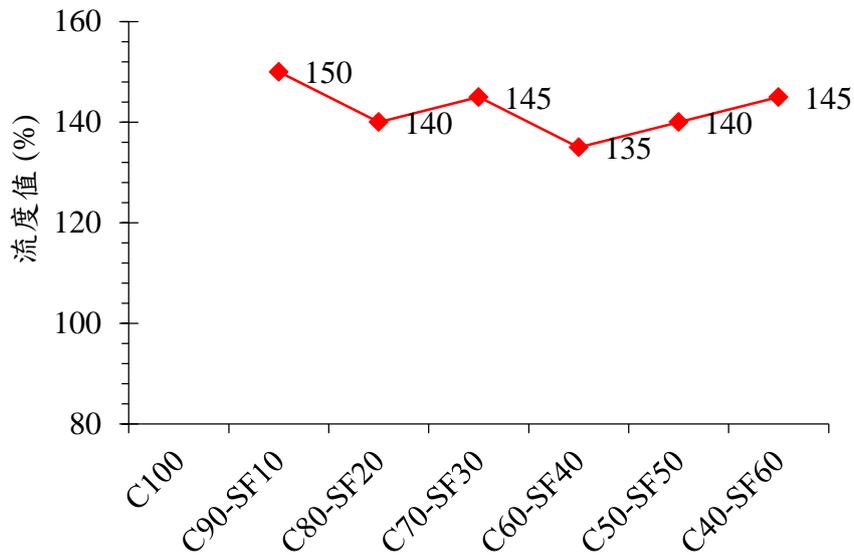


圖 4.10 固定水膠比漿體的流度(C100 流度>150%)

(2) 凝結時間

結果如圖 4.11 所示，純水泥漿體(C100，對照組)的初凝及終凝時間分別為 280 及 340 min，隨著矽灰取代量增加，初凝及終凝時間逐漸減少，至矽灰 60% 取代(C40-SF60)時，初凝及終凝時間分別為 220 及 260 min，與對照組比較，分別縮短了 21.4 及 23.5%，但均符合 CNS 61 卜特蘭水泥規範，費開氏針對的初凝不小於 45 min，終凝不大於 375 分鐘的要求。

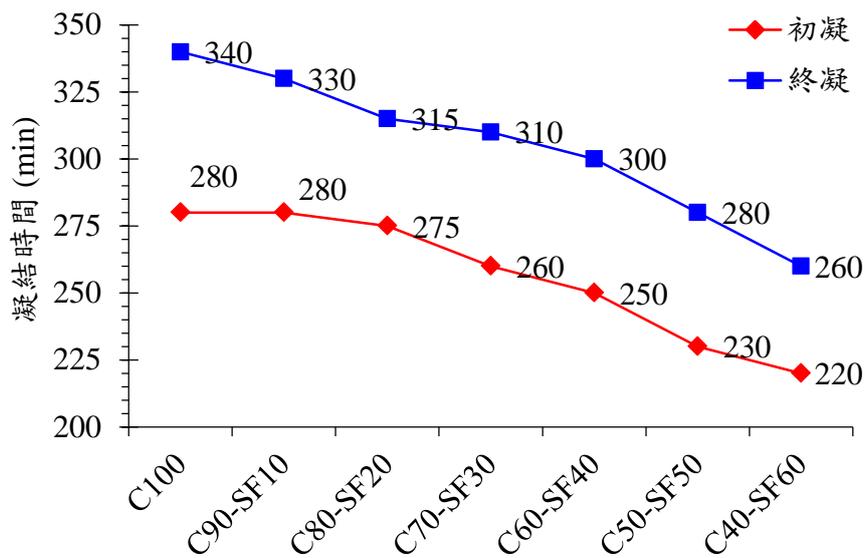


圖 4.11 固定水膠比漿體的凝結時間

### (3) pH 值變化

結果如表 4.2、圖 4.12 及圖 4.13 所示。

在養護齡期對 pH 值的影響方面，不同漿體的 pH 值，均隨養護時間增加而降低，如配比 C100，7 天 pH 值為 12.76，至 90 天時降為 12.59，減少 1.3%，顯示 pH 值隨著時間增加而減少。配比 C50-SF50，7 天 pH 值為 12.15，至 90 天時降為 10.83，減少 10.9%。配比 C40-SF60，7 天 pH 值為 11.46，至 90 天時降為 10.56，減少 7.8%。可觀察出矽灰取代水泥用量 50% 以上時已低於低鹼性水泥 pH 值之要求 $\leq 11$ 。

使用膠結材取代卜特蘭水泥之孔隙溶液 pH 值如圖 4.12 所示，由試驗結果得知，孔隙溶液 pH 值會隨著水化時間而有所改變，pH 值會隨著低鹼膠結材料矽灰取代水泥量增加而減少，由於氫氧化鈣已被消耗掉，以純水泥漿體為例，可發現其孔隙溶液 pH 值會隨著時間而下降，其下降幅度有限，代表孔隙中仍有大量氫氧化鈣無法消耗，使得孔隙溶液 pH 值仍然偏高，而藉由低鹼膠結材矽灰來取代水泥用量，由圖可觀察到在固定水膠比漿體之 pH 值，水泥用量 40% 及 50% 時，在使用矽灰取代水泥用量 60% 及 50% 時，其在 56 與 90 天的孔隙溶液之 pH 值皆低於 11。

在矽灰用量對 pH 值的影響方面，pH 值隨矽灰取代水泥重量增加而降低，以養護 90 天試體為例，矽灰取代水泥重量 10、20、30、40、50 及 60% 的 pH 值分別為 12.46、12.39、12.12、11.41、10.83 及 10.56，與對照組(C100)90 天齡期 pH 值為 12.59 比較，分別降低了 1.0、1.6、3.7、9.3、14.0 及 16.1%。由圖 4.13 可以發現，當矽灰取代量 40-60% 範圍時，90 天齡期的 pH 值降低幅度最大，因此，降低水泥用量，藉由摻配低鹼膠結材進行卜作嵐反應，可消耗孔隙溶液中之氫氧化鈣含量，促使 C-S-H 膠體及 C-A-S-H 膠體的形成，以降低孔隙溶液 pH 值。

然而，針對矽灰取代量為 40% 的漿體，在本研究中 90 天齡期的 pH 值為 11.41，未達到低鹼性水泥的標準，但在表 2.8 中國外的研究結果卻顯示，相同添加 40% 矽灰的膠結材料，作為封塞混凝土及噴凝土的 90 天齡期 pH 值分別為 10.6 及 10.3，均已符合低鹼性水泥的 pH 值在 11.0 以下的要求，造成此差異的原因可能與拌合時的用水量有關，本研究使用的水膠比為 0.5，遠低於表 2.8 中封塞混凝土及噴凝土使用的 0.9 及 1.02，所以此結果也可說明表 2.8 中，相同添加 40% 矽

灰的膠結材料，噴凝土的設計水膠比高於封塞混凝土，所以噴凝土的 90 天齡期的 pH 值低於封塞混凝土。

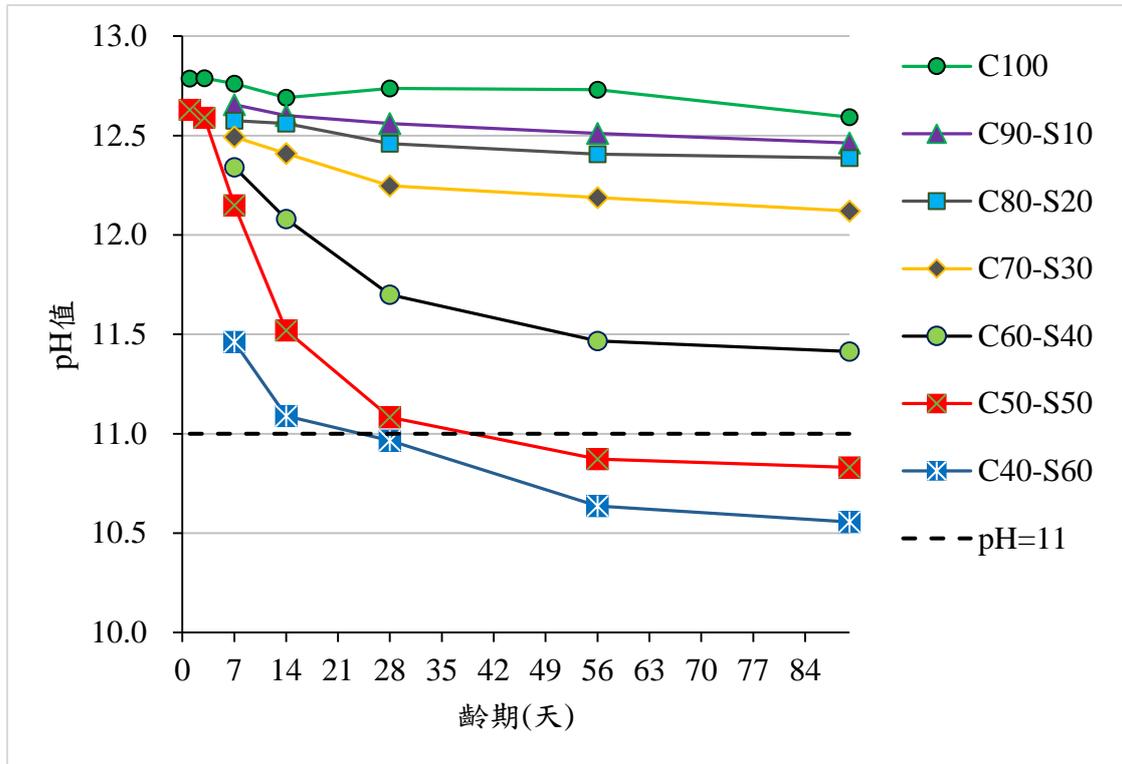


圖 4.12 固定水膠比漿體不同配比的 pH 值

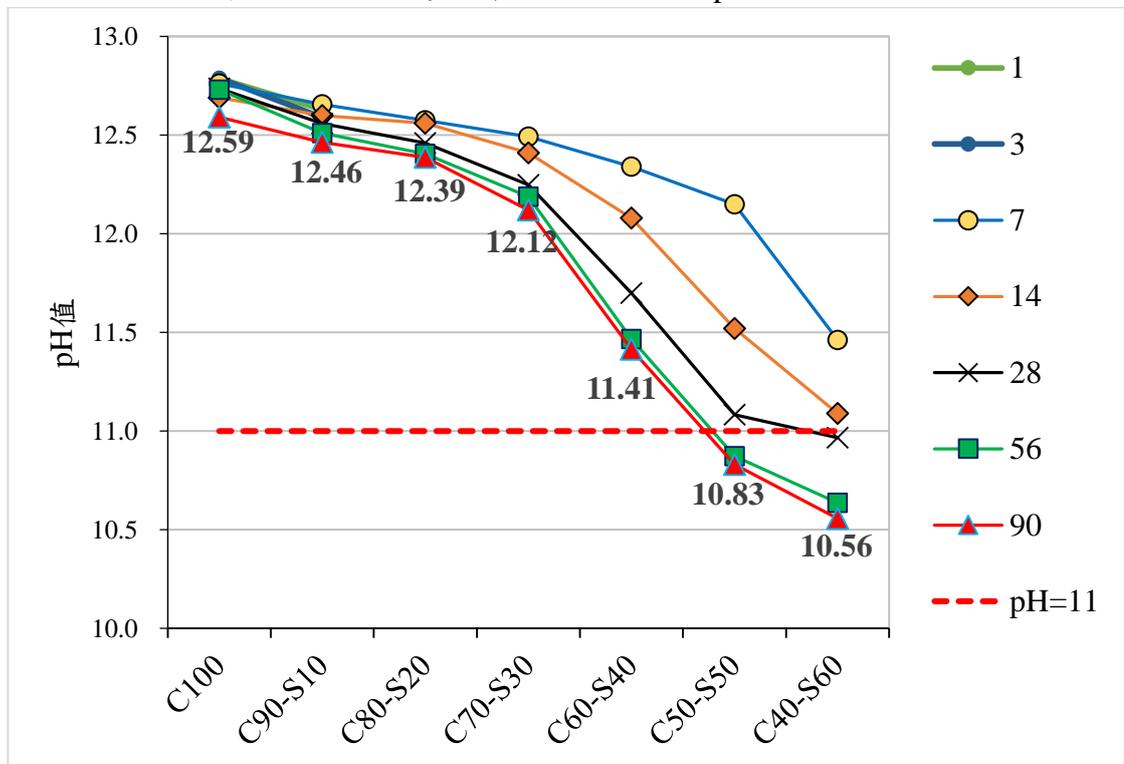


圖 4.13 固定水膠比漿體不同齡期的 pH 值

#### (4) 抗壓強度變化

結果如表 4.3、圖 4.14 及圖 4.15 所示。

在養護齡期對抗壓強度的影響方面，如圖 4.14 所示，不同漿體的抗壓強度，均隨養護時間增加而增加，如配比 C100，7 天抗壓強度為  $321.8 \text{ kgf/cm}^2$ ，至 90 天時增加為  $616.2 \text{ kgf/cm}^2$ ，增加 47.8%。配比 C50-SF50，7 天抗壓強度為  $304.6 \text{ kgf/cm}^2$ ，至 90 天時增加為  $568.5 \text{ kgf/cm}^2$ ，增加 46.4%，以養護 56 天試體為例，與對照組(C100)56 天齡期抗壓強度為  $508.7 \text{ kgf/cm}^2$  比較，矽灰取代水泥重量 10~50% 範圍皆高於對照組(C100)，除了配比 C40-SF60 低於對照組 4.4%，而養護 90 天試體為例，矽灰取代水泥重量 10、20、30、40、50 及 60% 的抗壓強度分別為  $605.4$ 、 $583.2$ 、 $578.5$ 、 $557.3$ 、 $568.5$  及  $512.7 \text{ kgf/cm}^2$ ，與對照組(C100)90 天齡期抗壓強度為  $616.2 \text{ kgf/cm}^2$  比較，分別降低了 1.8、5.36、6.1、9.56、7.7 及 16.8%。由圖 4.15 可以發現，當矽灰取代量 10-40% 範圍時，90 天齡期的抗壓強度隨著矽灰取代水泥量的增加而降低，因此在晚期強度發展明顯受到影響。

在矽灰用量對抗壓強度的影響方面，如圖 4.15 所示，齡期 7 天時，矽灰取代水泥的漿體抗壓強度普遍低於對照組(C100)抗壓強度。至齡期 14 天時，矽灰取代水泥的漿體抗壓強度均已高於對照組(C100)。至齡期 28 天時，矽灰取代水泥的漿體抗壓強度，除配比 C40-SF60(60% 取代)低於對照組 1.3% 外，餘均高於對照組，且以配比 C50-SF50(50% 取代)的 28 天強度最高，約較對照組增加 20.6%。至齡期 56 天時，配比 C60-SF40 皆低於所有配比之抗壓強度，以配比 C50-SF50 最大抗壓強度值  $566.7 \text{ kgf/cm}^2$  比較，最大幅度為 14.2%，至齡期 90 天時，矽灰取代水泥用量 10~60% 範圍之抗壓強度皆低於對照組(C100)，分別為 1.8、5.36、6.1、9.56、7.7 及 16.8%

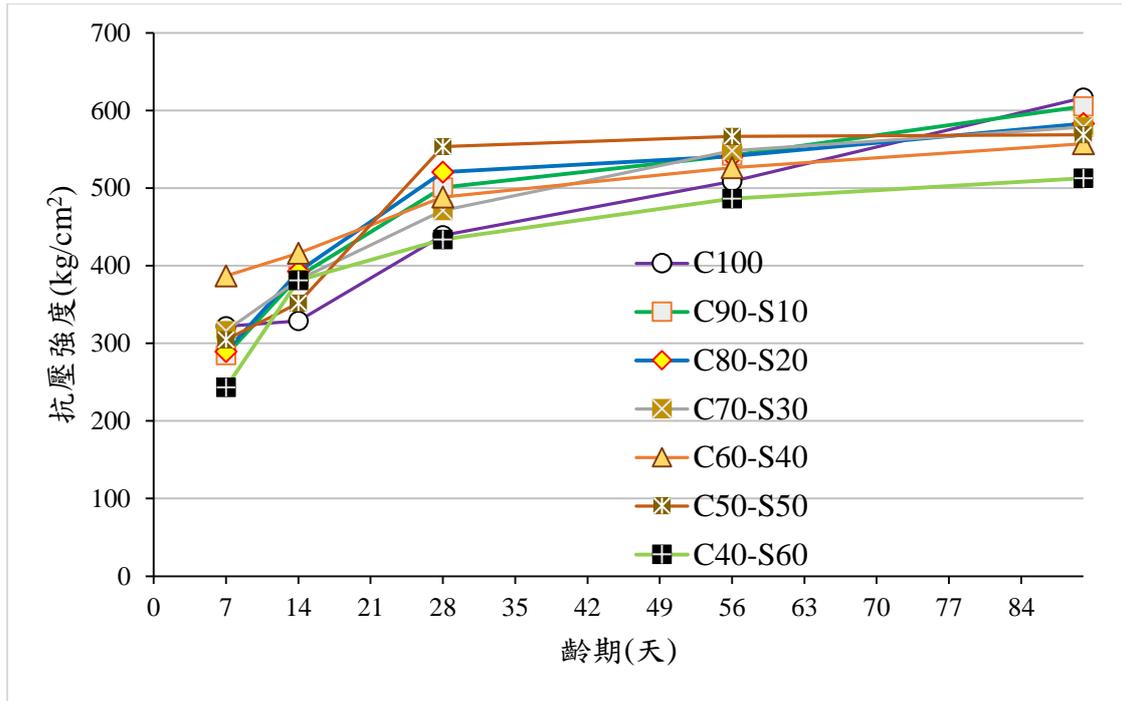


圖 4.14 固定水膠比漿體不同齡期的平均抗壓強度

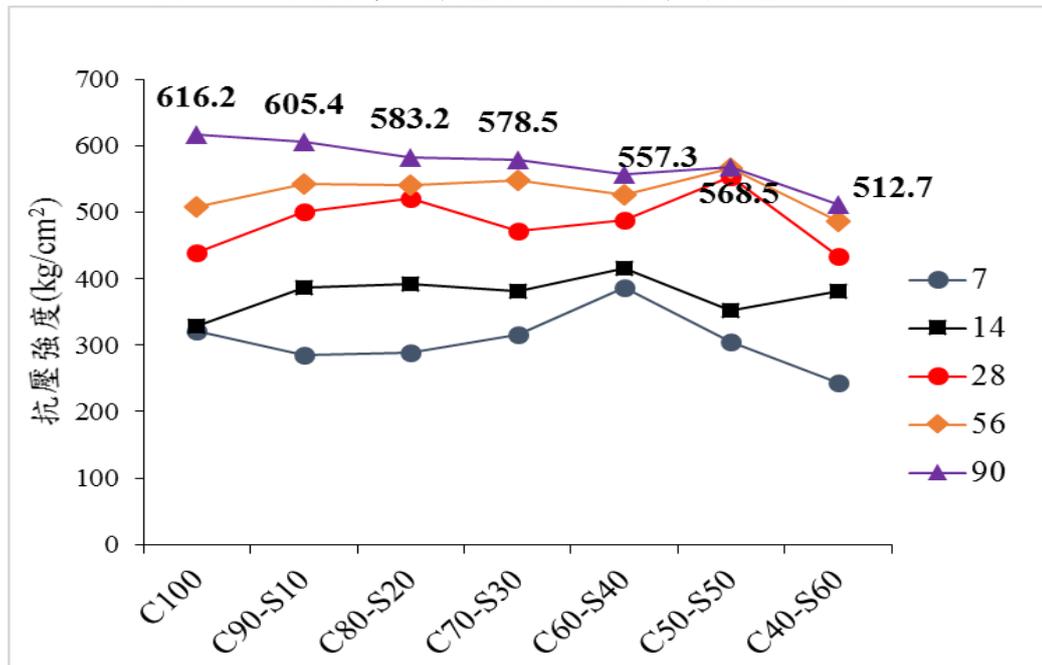


圖 4.15 同一齡期不同矽灰取代水泥量的平均抗壓強度

#### (5) XRD 成分變化

透過 XRD 分析瞭解不同矽灰取代水泥的水化產物變化，低鹼性水泥之水化產物非常複雜其包括了 C-S-H gel、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_4\text{AF}$ 、 $\text{SO}_2$  (Quartz) 及鈣礬石(Ettringite)。

固定水膠比的漿體 28 天齡期 XRD 試驗結果如圖 4.16 所示，對照組(C100)

的 28 天 XRD 結果顯示有  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Portlandite)、 $\text{C}_2\text{S}$  (Larnite)、 $\text{C}_3\text{S}$  (Tricalcium silicate)、 $\text{C-S-H}$  (Calcium silicate hydrate)及  $\text{CaCO}_3$  (Calcite)等成分，其中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的含量很高。隨著矽灰取代水泥量增加， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{S}$  及  $\text{CaCO}_3$  的含量減少， $\text{C-S-H}$  的含量增加，因為矽灰內非結晶型或玻璃質的矽質成分(Silica)，為卜作嵐反應(Pozzolan Reacts)的主要成分，會與水泥內矽酸鈣的水化產物  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  反應，形成  $\text{C-S-H}$  膠體，因此會消耗水泥水化產物中的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，而增加膠結料的緻密性及強度，由此也可以解釋為什麼加入矽灰的膠結料 28 天抗壓強度會高於對照組。此外，圖 4.16 也可以發現配比 C50-SF50 的 28 天  $\text{C-S-H}$  峰值最高，由此也可以解釋為什麼矽灰 50 %取代水泥時的抗壓強度會最大。

固定水膠比的漿體 56 天齡期 XRD 試驗結果如圖 4.17 所示，對照組(C100)的 56 天 XRD 結果顯示有  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Portlandite)、 $\text{C}_2\text{S}$  (Larnite)、 $\text{C}_3\text{S}$  (Tricalcium silicate)、 $\text{C-S-H}$  (Calcium silicate hydrate)及  $\text{CaCO}_3$  (Calcite)等成分，可觀察使用純水泥漿體其水化產物氫氧化鈣峰值普遍偏高，不管是 28 天或 56 天其氫氧化鈣峰值仍然偏高，這代表孔隙溶液中仍有大量的氫氧化鈣尚未消耗，這可以說明孔隙溶液 pH 值是受到氫氧化鈣含量所影響。

固定水膠比的漿體 90 天齡期 XRD 試驗結果如圖 4.18 所示，對照組(C100)的 90 天 XRD 結果顯示有  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Portlandite)、 $\text{C}_2\text{S}$  (Larnite)、 $\text{C}_3\text{S}$  (Tricalcium silicate)、 $\text{C-S-H}$  (Calcium silicate hydrate)及  $\text{CaCO}_3$  (Calcite)等成分，可觀察使用以矽灰取代水泥之配比，水化產物主要以 ( $\text{CaCO}_3$ )、( $\text{C}_2\text{S}$ )、( $\text{C}_3\text{S}$ )為主，而在齡期 28、56 及 90 天，以配比 C100 為例，氫氧化鈣含量仍然很高，而膠結材料矽灰取代水泥用量，均有少量氫氧化鈣的存在，顯示矽灰能有效降低孔隙溶液 pH 值。透過卜作嵐反應消耗水泥之氫氧化鈣，在晚期水化產物主要為碳酸鈣( $\text{CaCO}_3$ )、( $\text{C}_2\text{S}$ )、( $\text{C}_3\text{S}$ )為主。

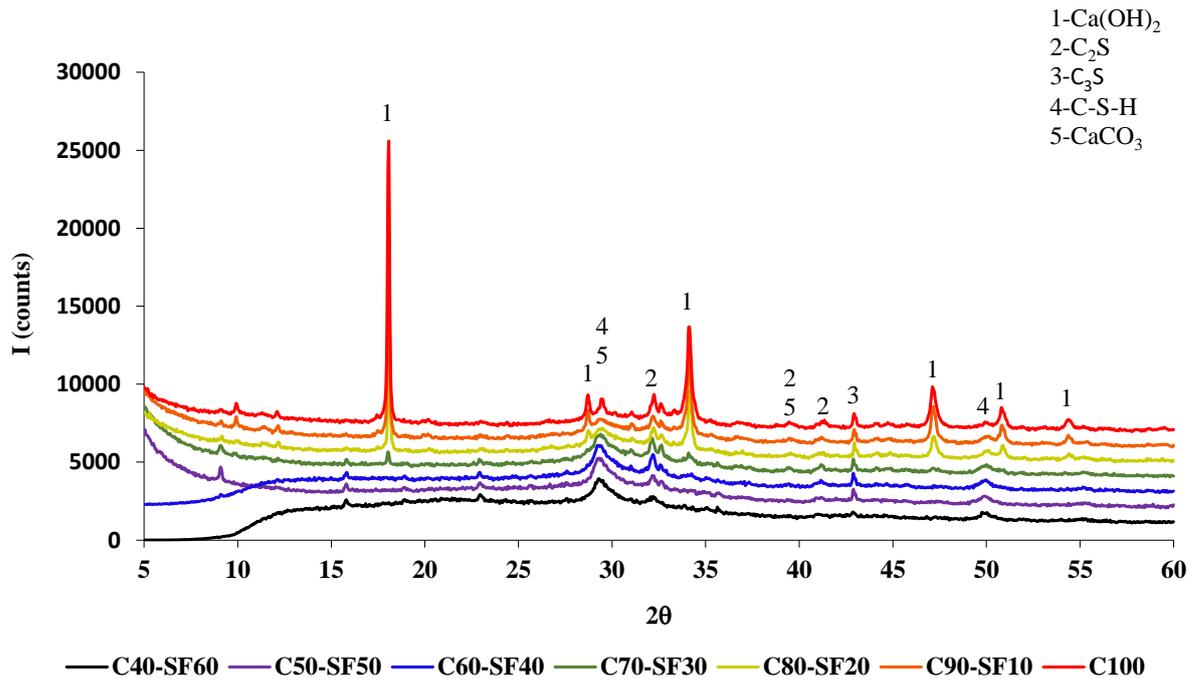


圖 4.16 固定水膠比的漿體 28 天齡期 XRD 試驗結果

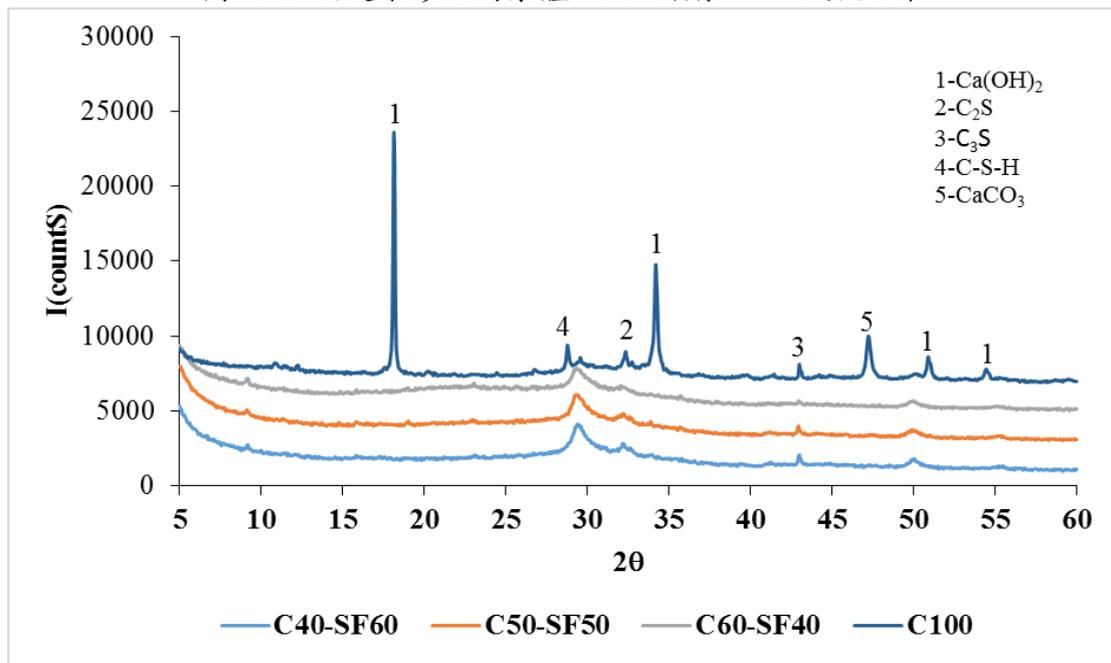


圖 4.17 固定水膠比的漿體 56 天齡期 XRD 試驗結果

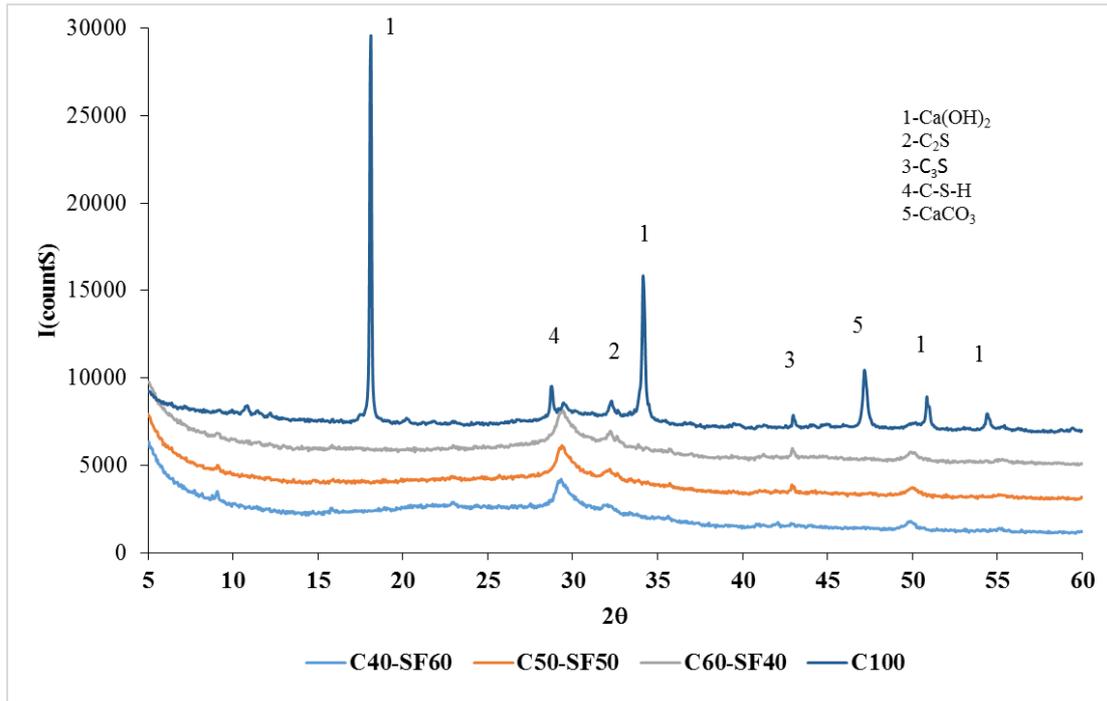


圖 4.18 固定水膠比的漿體 90 天齡期 XRD 試驗結果

#### (6) TGA 試驗分析

當低鹼性膠結材料與水接觸時，其組成會與水產生反應，而所形成新的固相物質稱為水化產物(Hydration product)，主要包含：C-S-H 膠體、CH(Ca(OH)<sub>2</sub>，氫氧化鈣)、鈣礬石(Aft)及單硫型鋁酸鈣(Afm)等。

利用熱重分析可以觀察到水化產物在不同溫度釋放水分子(結合水或結晶水)的重量變化，可藉以瞭解水化產物含量差異，並針對配比中之氫氧化鈣(CH)含量進行比較。

對照組試樣的 TGA 試驗結果如圖 4.19 所示(均為 28 天齡期)，有四個特有吸熱的效應區可以觀察到，第一個效應，溫度範圍為 25-100 °C，是因為表面由空氣中吸附水的蒸發；第二個吸熱效應，溫度範圍為 100-350 °C，是因為 C-S-H、鈣礬石(Ettringite)及水化鋁酸鈣(Calcium aluminate hydrate)的去水分子所造成，這些成分失水的溫度與水化膠結材料中的 CaO/SiO<sub>2</sub> 比有關；第三個效應，溫度範圍為 430-460 °C，是因為水化過程中所產生的 Ca(OH)<sub>2</sub> 分解所造成(Ca(OH)<sub>2</sub>(s) → CaO (s)+H<sub>2</sub>O (g))，因此，可以由 TGA 曲線在 430-460 °C 的重量損失推算 Ca(OH)<sub>2</sub> 的含量；第四個效應，溫度在 790°C 左右，為 CaCO<sub>3</sub> 的去二氧化碳作用(CaCO<sub>3</sub> (s) → CaO (s) + CO<sub>2</sub> (g))，因此，可以由 TGA 曲線在 790°C 左右的重量損

失推算  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的含量(Ukrainczyk et al. (2006))。

表 4.4 為 TGA 試驗隨溫度升高的試樣重量(%), 可以計算出四個效應區的重  
量損失(%), 如表 4.3 所示, 第一吸熱效應, 25-100 °C, 試樣表面由空氣中吸附  
水量為 C50-SF50 > C60-SF40 > C40-SF60 > C100; 第二吸熱效應, 100-350 °C,  
C-S-H、鈣礬石(Ettringite)及水化鋁酸鈣(Calcium aluminate hydrate)的去水分子量  
為 C60-SF40 > C50-SF50 > C40-SF60 > C100; 第三吸熱效應, 430-460 °C,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   
分解量, C100 >> C60-SF40 > C50-SF50 = C40-SF60, 推算試體內的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  含  
量分別為 11.06、1.32、0.99 及 0.99 %; 第四吸熱效應, 約在 790 °C 左, 均無顯  
著變化, 顯示  $\text{CaCO}_3$  含量均很少。

由上述討論可知, 矽灰取代水泥時, 以 28 天齡期觀察, C-S-H 膠體量增加,  
而  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  含量減少, 故可增加膠結材料的強度及耐久性。以 56 天齡期觀察,  
如圖 4.20 所示, 在矽灰取代水泥用量 40%、50% 及 60 的情況下, 使用大量的矽  
灰取代卜特蘭水泥, 可觀到 C-S-H 膠體增加但氫氧化鈣(CH)含量較低, 研究結果  
顯示摻用矽灰能有效降低孔隙溶液 pH 值, 在適量的礦物摻量取代後, 可有效降  
低孔隙溶液中之氫氧化鈣(CH)含量, 因此可得知使用高矽含量的礦物摻料是最為  
有效降低孔隙溶液的方法。C-S-H 膠體量增加, 而  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  含量減少, 故可增加  
膠結材料的強度及耐久性。以 90 天齡期觀察, 如圖 4.21 所示, 卜特蘭水泥漿體  
C100, 不管在 C-S-H 膠體與氫氧化鈣(CH)含量皆高於其它配比, 卜特蘭水泥漿  
體孔隙溶液 pH 值浸出過程, 可得知當配比中 C-S-H 膠體完整形成有助於降低孔  
隙溶液 pH 值, 但其氫氧化鈣(CH)為影響孔隙溶液 pH 值主要因素。隨著卜特蘭  
水泥用量的減少, 其氫氧化鈣(CH)含量也越少, 研究顯示摻配高矽含量的礦物摻  
料, 將有助於卜作嵐反應的產生, 藉以消耗其氫氧化鈣(CH)含量, 以降低孔隙溶  
液 pH 值, 但使用大量礦物摻料取代時, 其 C-S-H 膠體含量會隨著卜特蘭水泥用  
量的多寡而進行增減。這代表可能會導致孔隙結構較為鬆散及抗壓強度不佳等負  
面效果。

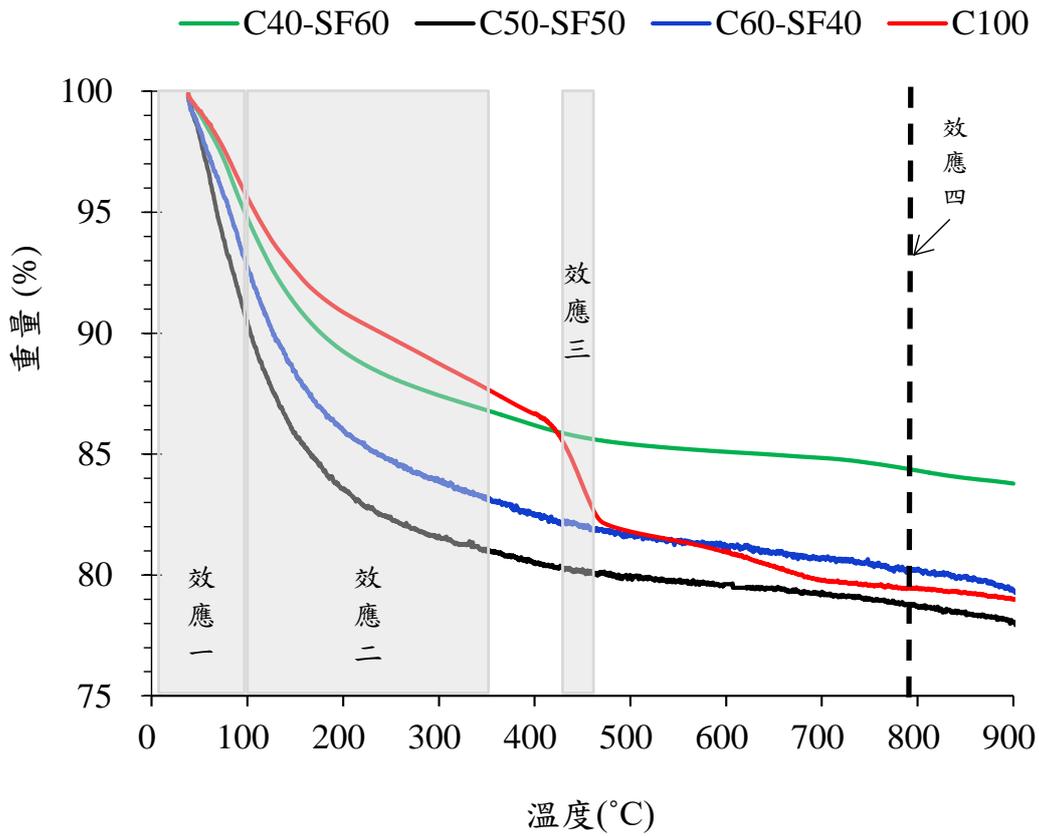


圖 4.19 固定水膠比的漿體 28 天齡期 TGA 試驗結果

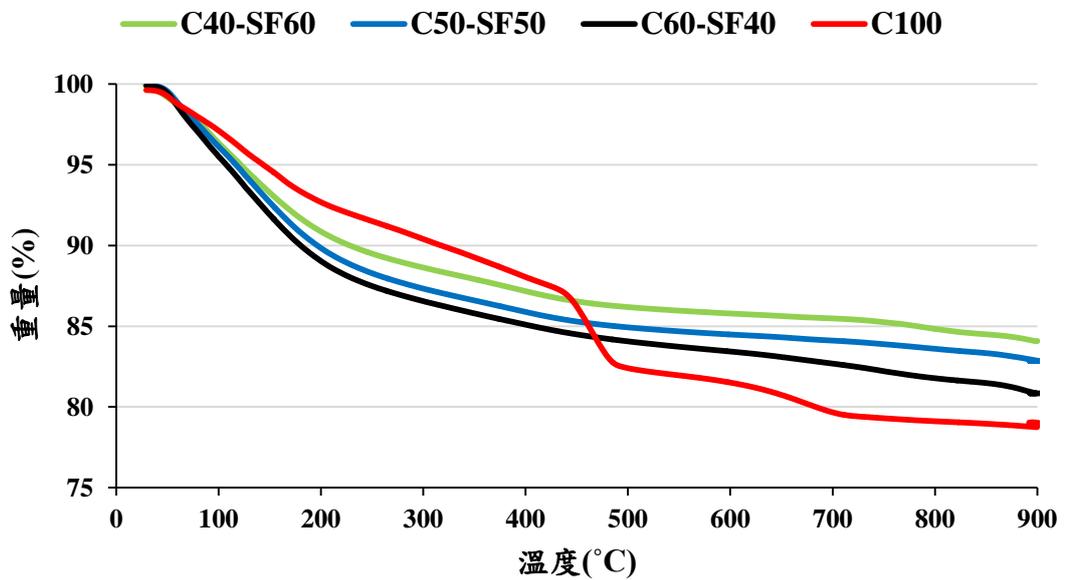


圖 4.20 固定水膠比的漿體 56 天齡期 TGA 試驗結果

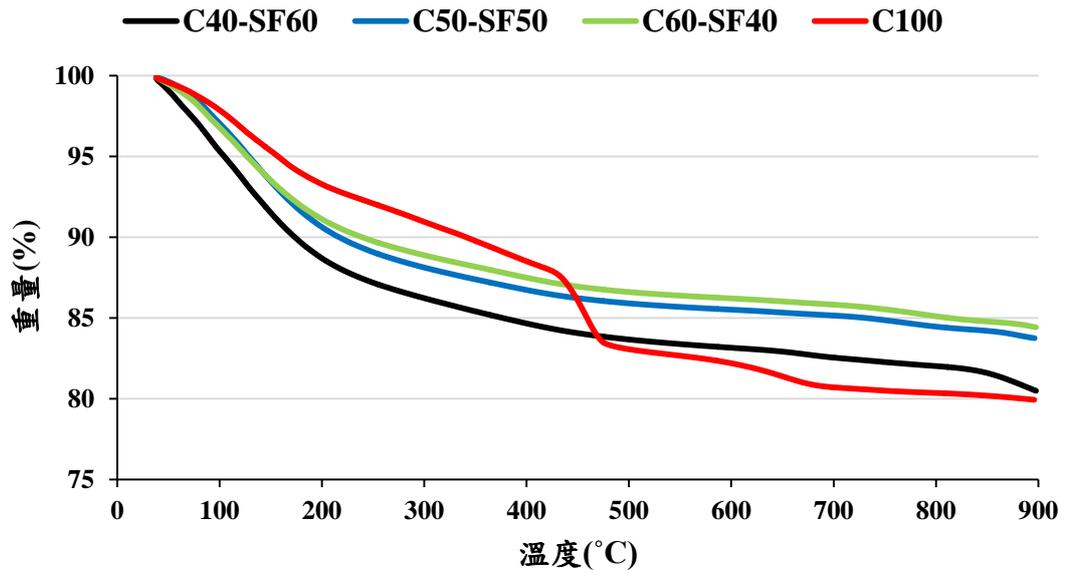


圖 4.21 固定水膠比的漿體 90 天齡期 TGA 試驗結果

表 4.4 TGA 試驗隨溫度升高的試樣重量(%)

溫度(°C)	C100	C60-SF40	C50-SF50	C40-SF60
100	95.61	92.73	90.45	94.76
350	87.7	83.14	81.09	86.81
430	85.48	82.21	80.30	85.86
460	82.79	81.89	80.06	85.62
789	79.45	80.25	78.77	84.39
791	79.45	80.25	78.77	84.38
900	79.00	79.29	77.93	83.78

表 4.5 TGA 試驗在不同溫度範圍的試樣重量損失(%)

溫度範圍(°C)	C100	C60-SF40	C50-SF50	C40-SF60
25-100	4.39	7.27	9.55	5.24
100-350	7.91	9.59	9.36	7.95
430-460	2.69	0.32	0.24	0.24
789-791	0.00	0.00	0.00	0.01
25-900	21.00	20.71	22.07	16.22

表 4.6 TGA 試驗重量損失推算試體內 Ca(OH)<sub>2</sub> 及 CaCO<sub>3</sub> 含量(%)

成分	C100	C60-SF40	C50-SF50	C40-SF60
Ca(OH) <sub>2</sub>	11.06	1.32	0.99	0.99
CaCO <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.02

#### (7) SEM(EDS)分析

針對配比編號 C100-SF0、C60-SF60、C50-SF50 及 C40-SF60 的試體，使用水膠比 0.5，養護 28 天後進行 SEM(EDS)試驗，SEM 影像圖如圖 4.22-圖 4.25 所示，顯示對照組 C100-SF0 漿體 28 天齡期時，可以在圖上看到結晶尺寸較大的氫氧化鈣，也有看到一些微裂縫；配比 C60-SF40 則圖像較平滑，很少有結晶較大的成分，且微裂縫已大幅減少；配比 C50-SF50 的圖像更平滑，出現一些毛茸茸的物質，並發現微裂縫較配比 C60-SF40 增加；配比 C40-SF60 的圖像毛茸茸的物質增加，而微裂縫的數量及寬度又比比 C50-SF50 增加。由內部消耗氫氧化鈣及減少微裂縫發生的角度觀察，矽灰取代水泥重量的最適量應該是 40-50 %。(Serco(2012))

EDS 圖譜如圖 4.26-圖 4.29 所示，發現元素 Si 的重量百分比會隨矽灰取代量增加而增加，鈣矽比計算如表 4.7 所示，可以發現配比 C100-SF0、C60-SF40、C50-SF50 及 C40-SF60，水膠比 0.5 的漿體，養護 28 天後的鈣矽比分別為 4.07、0.96、0.78 及 0.52，由鈣矽比須低於 0.8 的角度觀察，矽灰取代量以不低於 50% 取代較為適當。

由低鹼性水泥漿體的內部結構、微裂縫及鈣矽比結果，當使用矽灰取代水泥

時，配比 C50-SF50 為最佳的低鹼性水泥配比。

針對配比編號 C60-SF60、C50-SF50 及 C40-SF60 的試體，使用水膠比 0.5，養護 90 天後進行 SEM(EDS)試驗，SEM 影像圖如圖 4.30 至 4.32 所示，發現在 90 天齡期之試體其結構較 28 天齡期穩定，且填充物均勻分布，僅剩少數之未水化顆粒。

EDS 圖譜如圖 4.33-圖 4.35 所示，發現元素 Si 的重量百分比會隨砂灰取代量增加而增加，鈣矽比計算如表 4.8 所示，可以發現配比 C60-SF40、C50-SF50 及 C40-SF60，水膠比 0.5 的漿體，養護 90 天後的鈣矽比分別為 0.76、0.65 及 0.56，由鈣矽比須低於 0.8 的角度觀察，砂灰取代量以不低於 40% 取代較為適當。

表 4.7 EDS 元素分析之鈣矽比計算

區分		重量(%)			
		C100-SF0	C60-SF40	C50-SF50	C40-SF60
元表	Ca	36.91	23.63	23.83	17.36
	Si	5.93	16.08	20.01	21.88
氧化物	CaO	51.67	33.08	33.36	24.30
	SiO <sub>2</sub>	12.71	34.46	42.88	46.89
鈣矽比		4.07	0.96	0.78	0.52

表 4.8 齡期 90 天 EDS 元素分析之鈣矽比計算

區分		重量(%)		
		C60-SF40	C50-SF50	C40-SF60
元表	Ca	18.86	18.98	12.43
	Si	18.25	22.13	23.33
氧化物	CaO	32.12	32.26-	22.68
	SiO <sub>2</sub>	42.26	49.63	40.51
鈣矽比		0.76	0.65	0.56

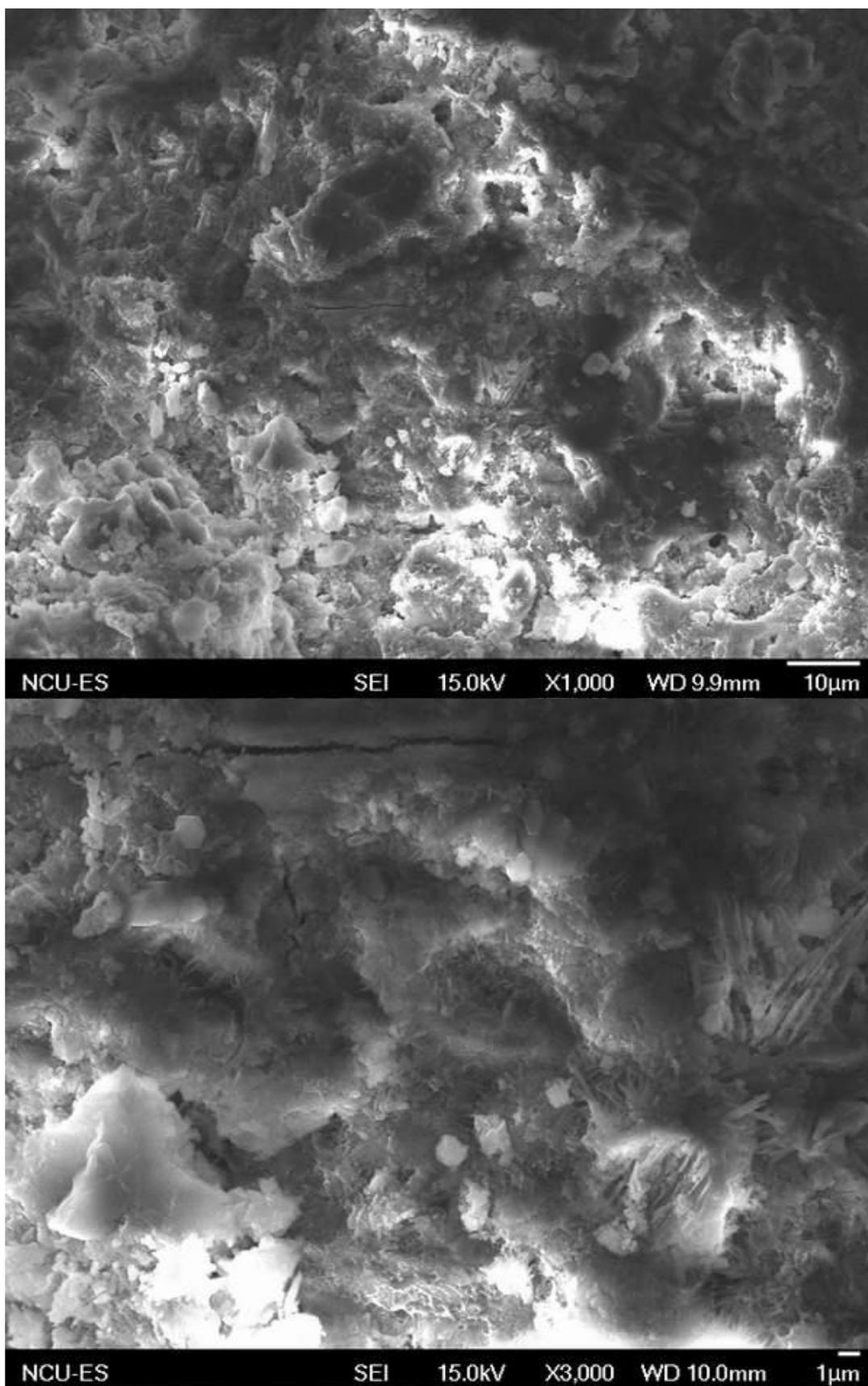


圖 4.22 配比 C100-SF0 的 28 天 SEM 影像圖

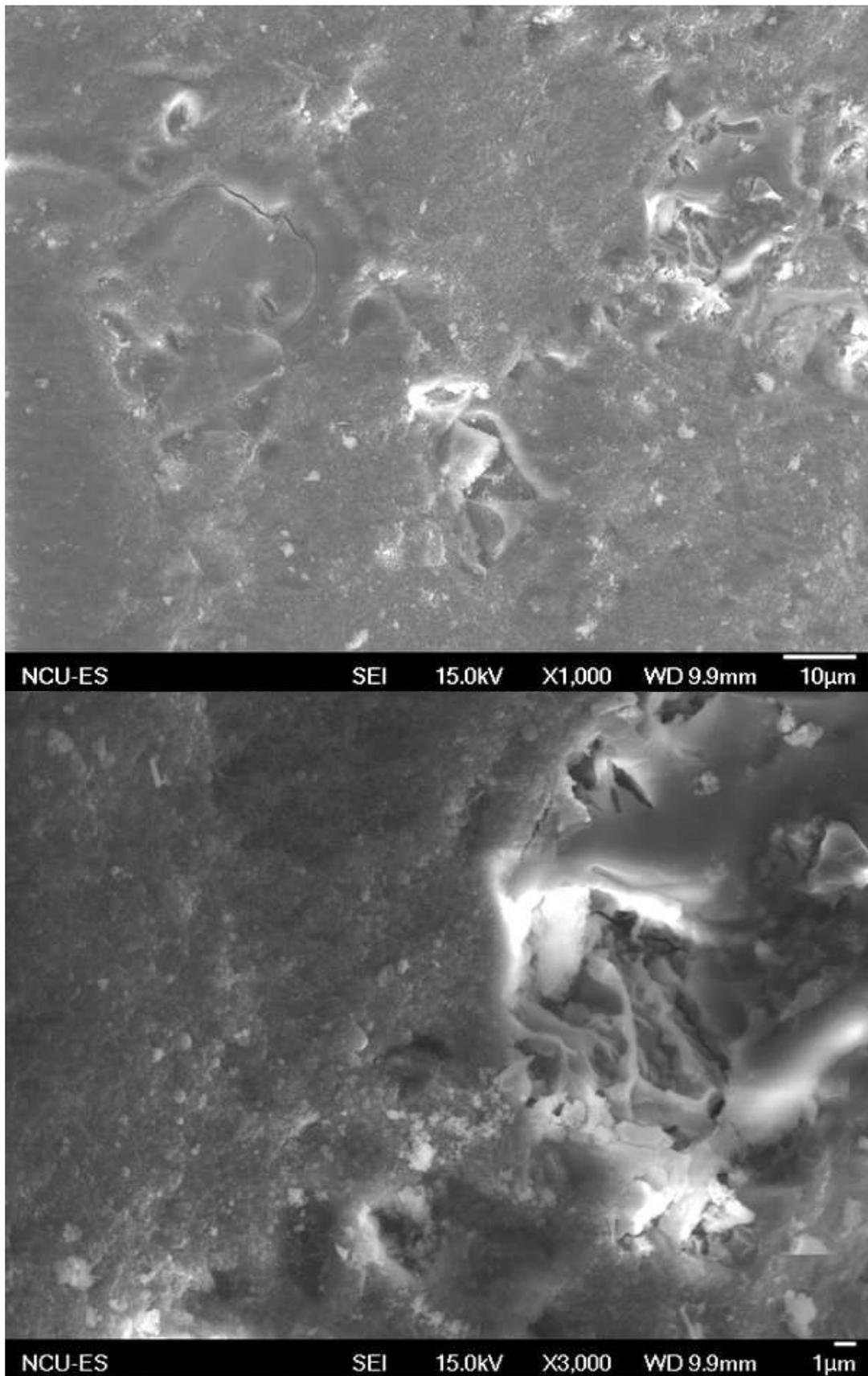


圖 4.23 配比 C60-SF40 的 28 天 SEM 影像圖

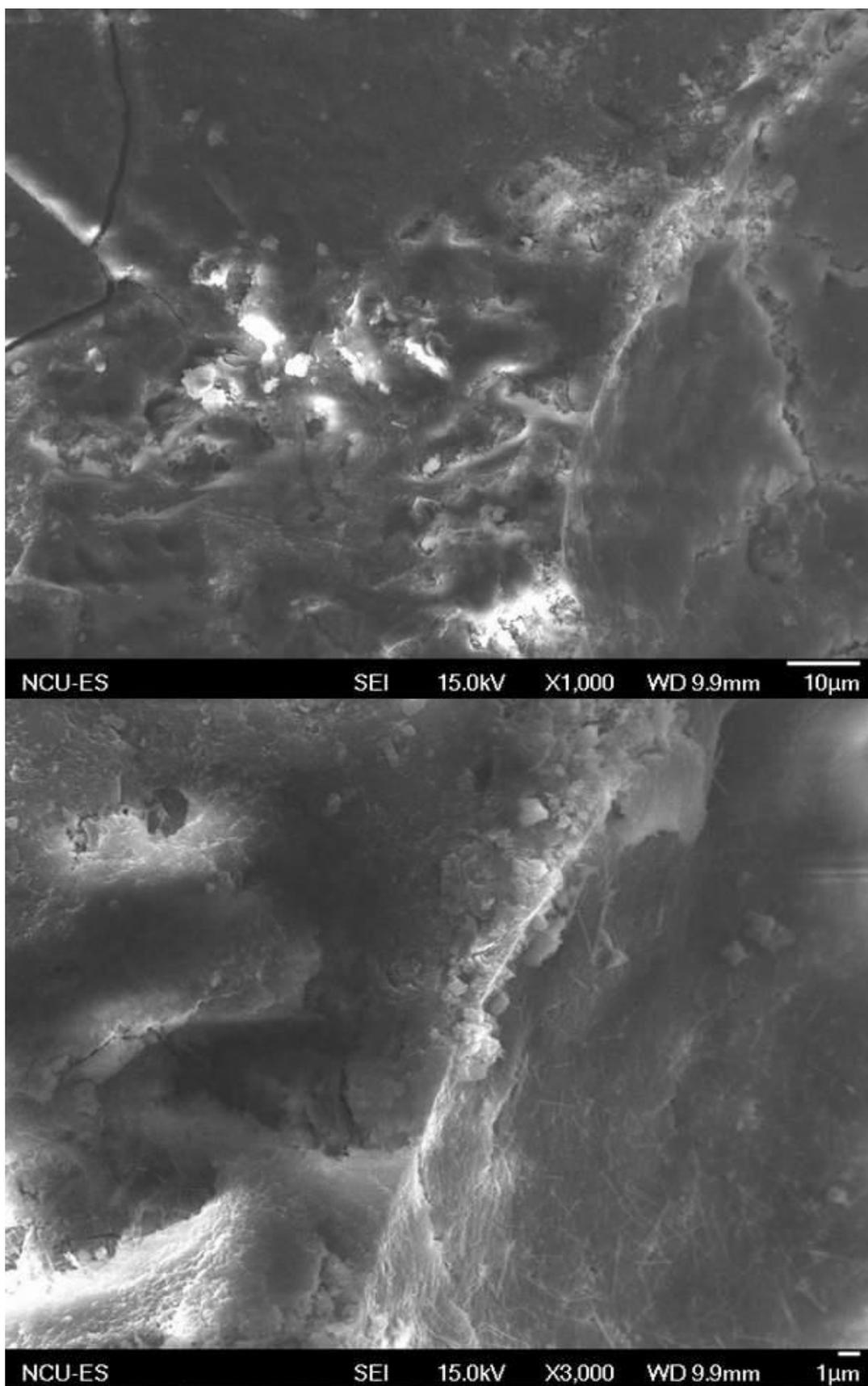


圖 4.24 配比 C50-SF50 的 28 天 SEM 影像圖

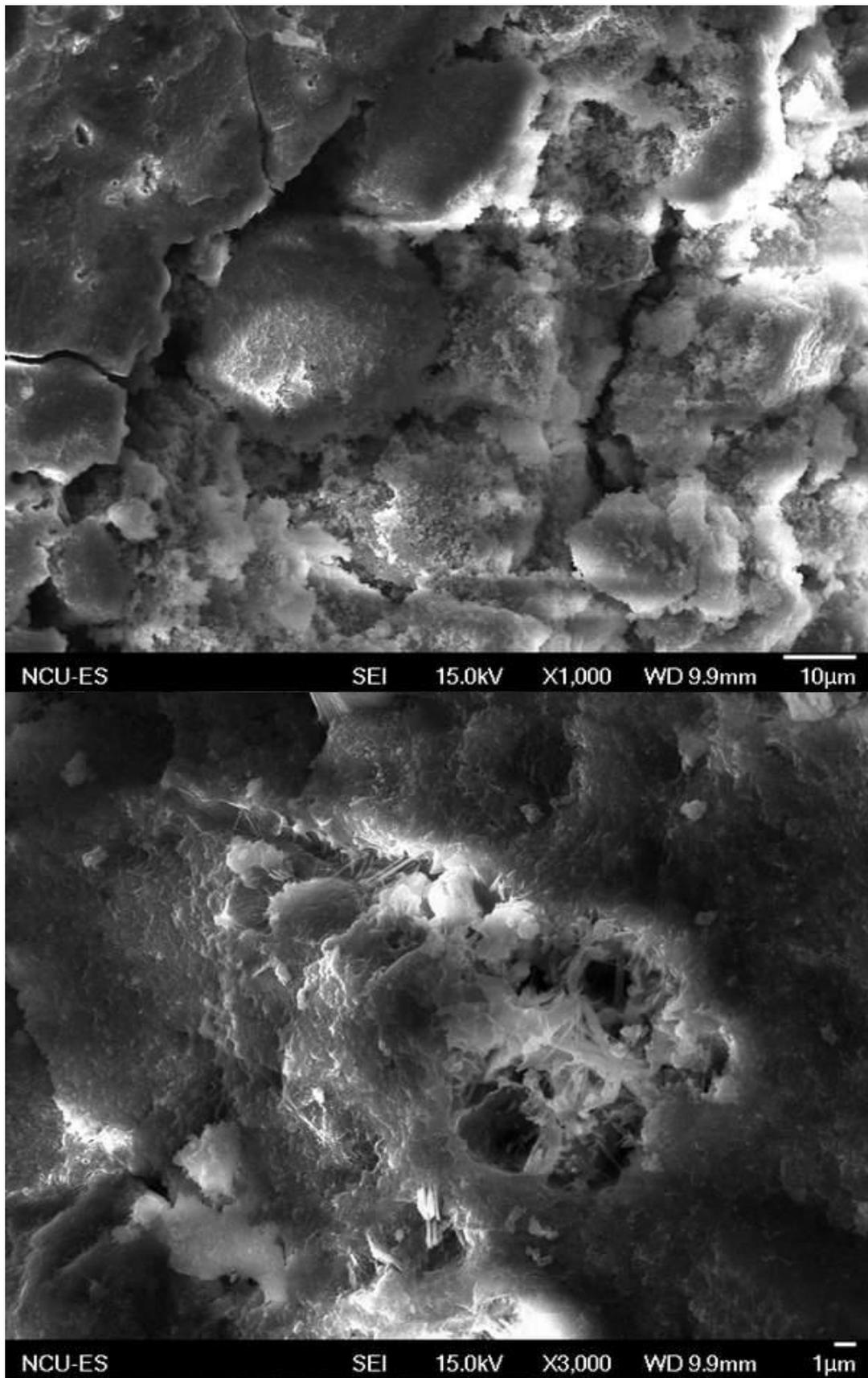


圖 4.25 配比 C40-SF60 的 28 天 SEM 影像圖

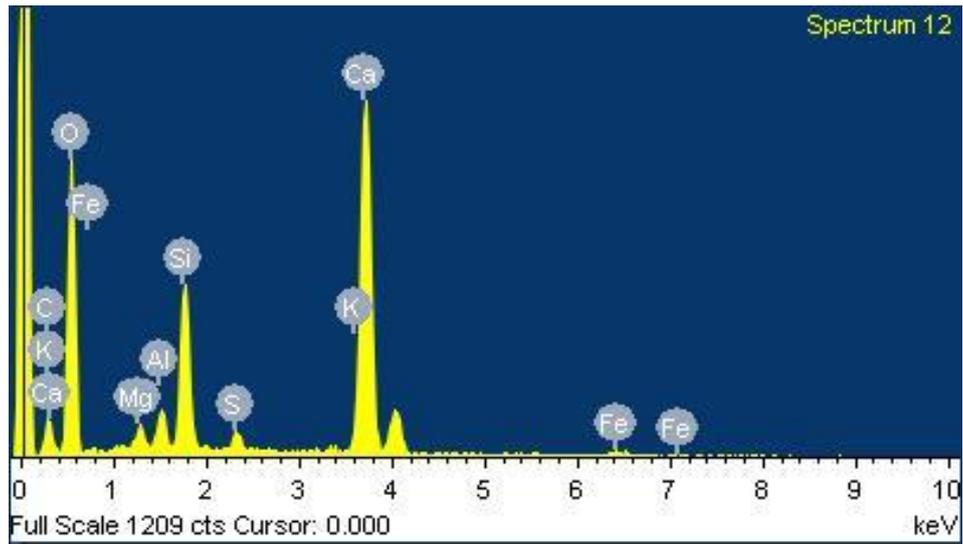
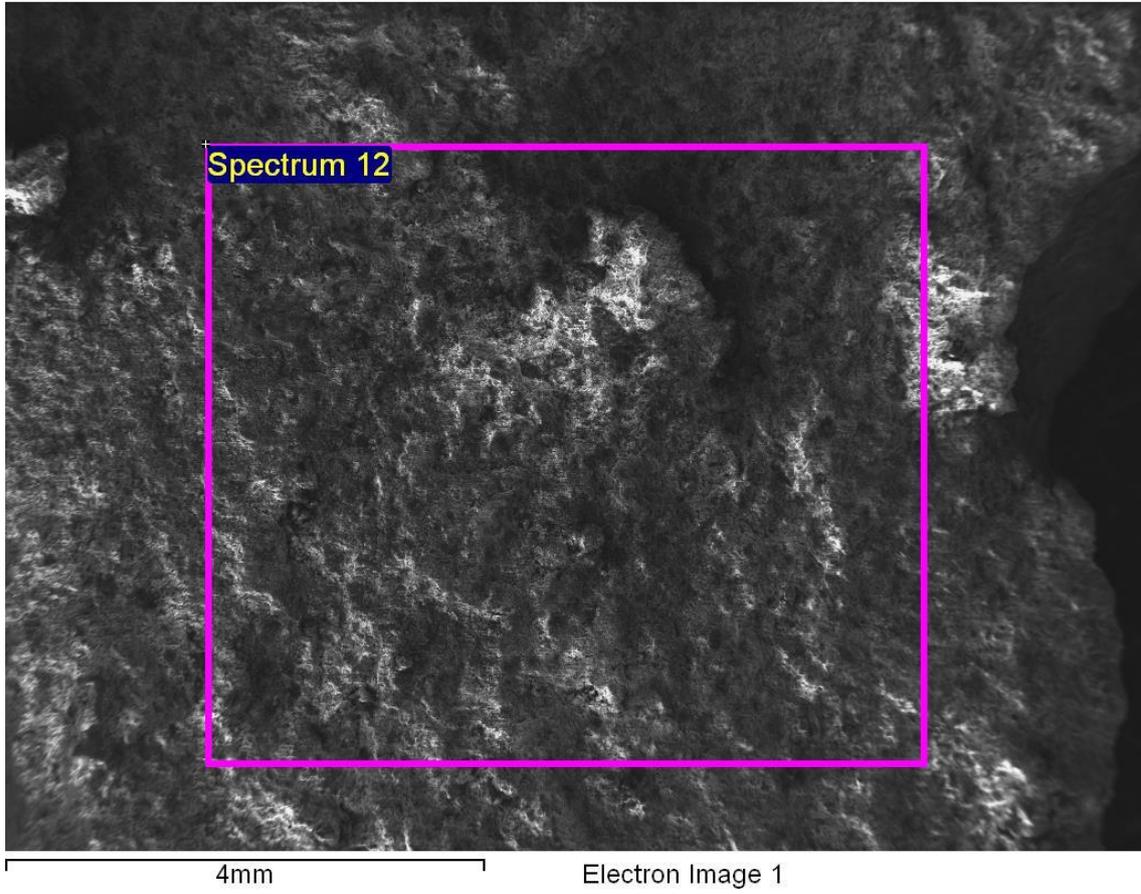
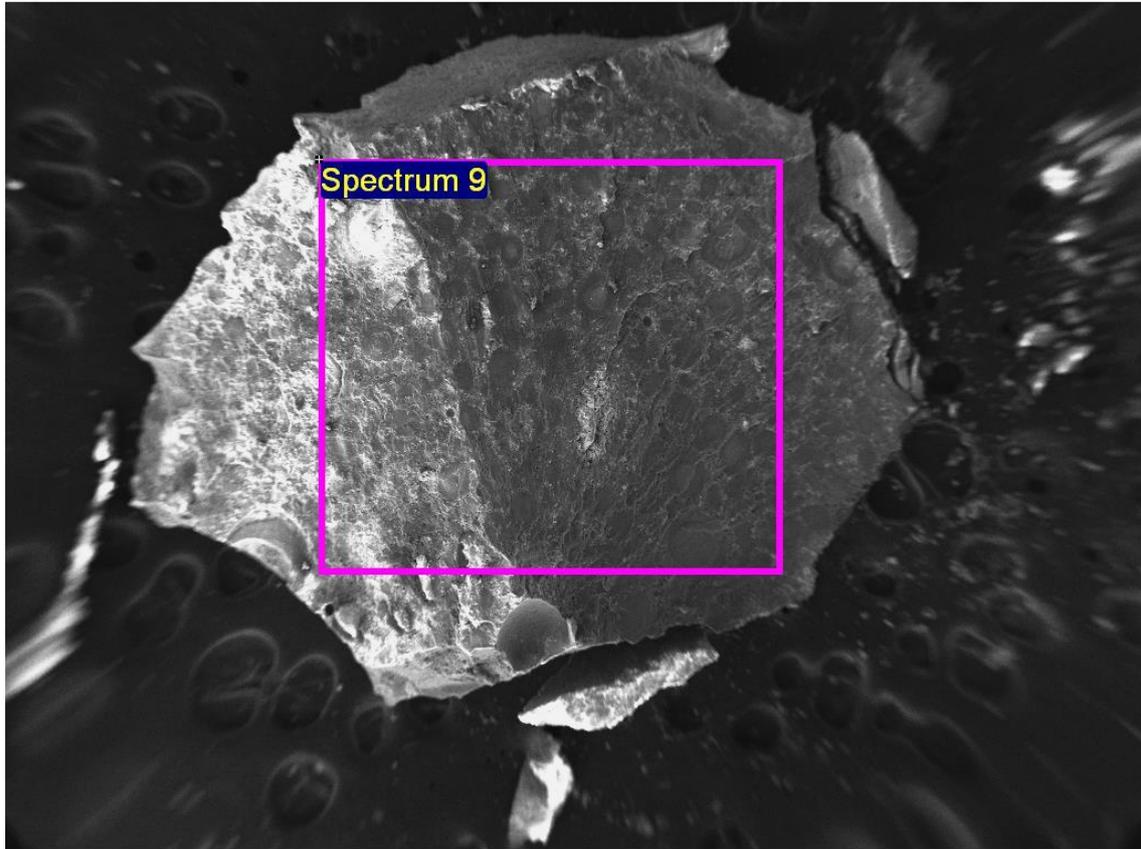


圖 4.26 配比 C100-SF0 的 28 天 EDS 圖譜



9mm

Electron Image 1

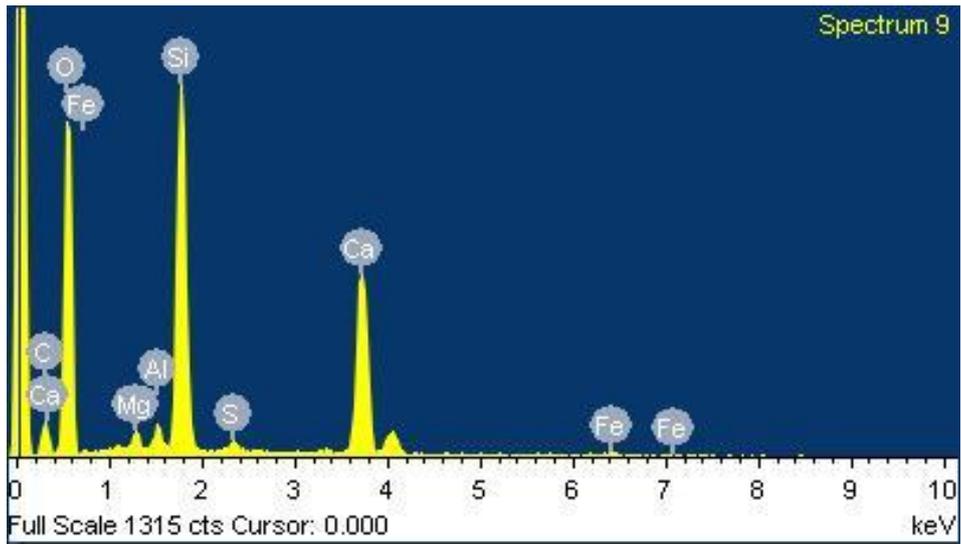


圖 4.27 配比 C60-SF40 的 28 天 EDS 圖譜

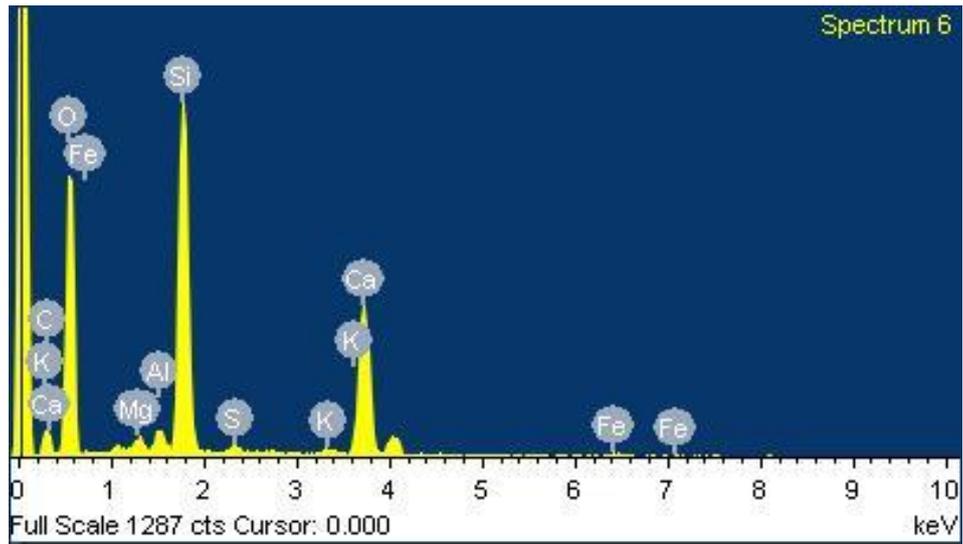
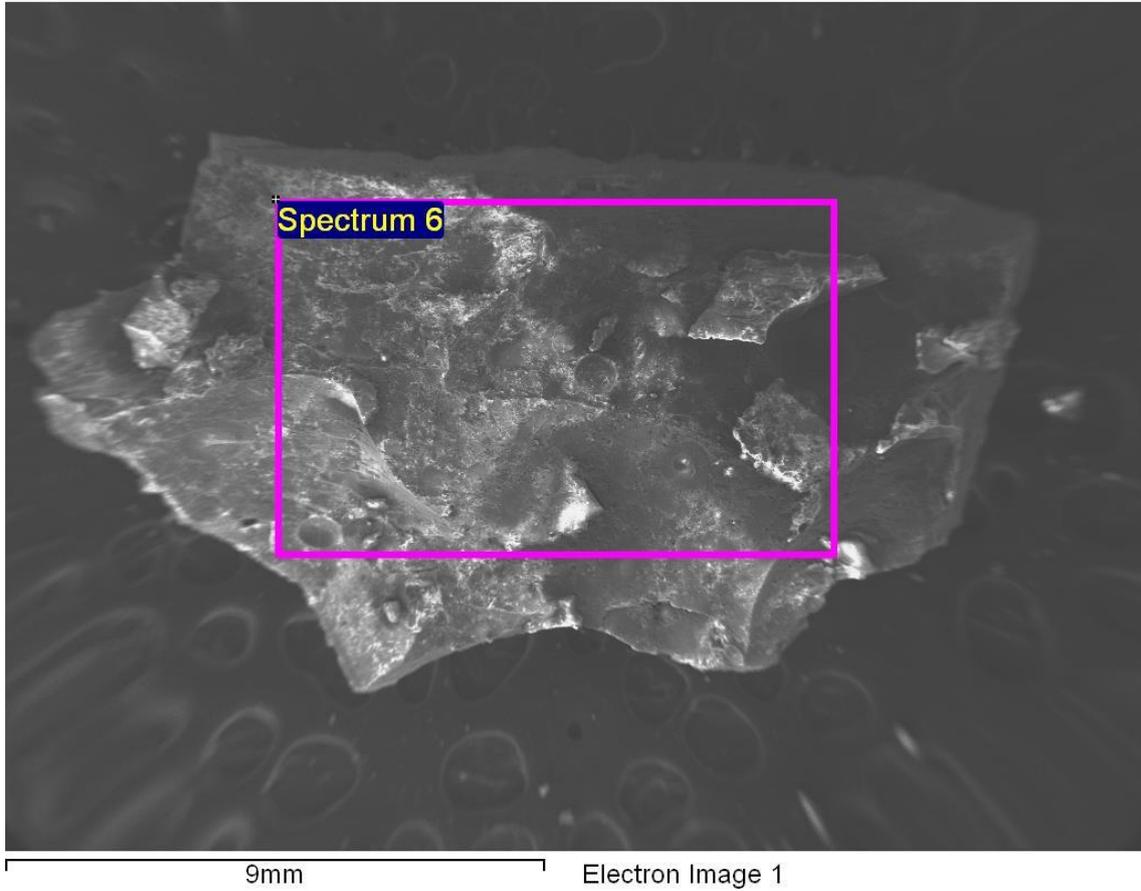


圖 4.28 配比 C50-SF50 的 28 天 EDS 圖譜

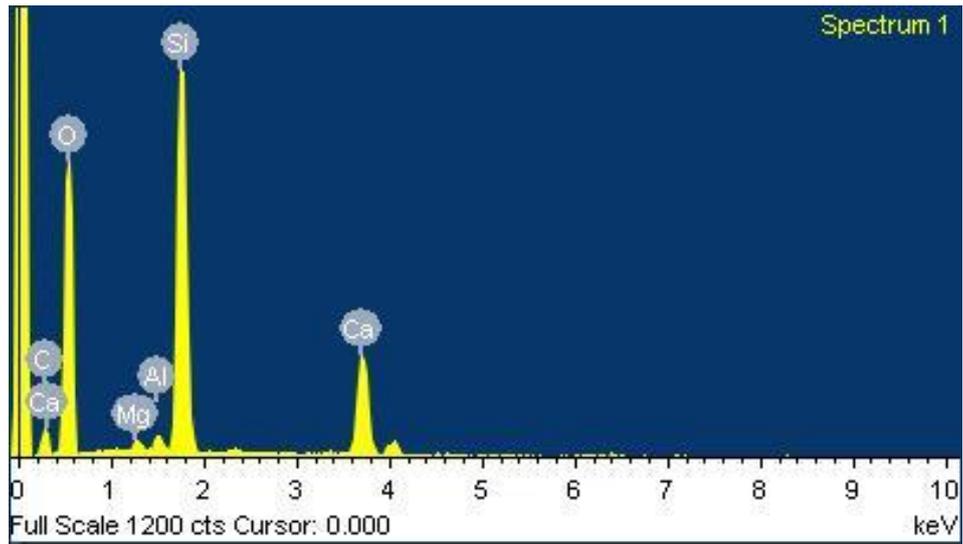
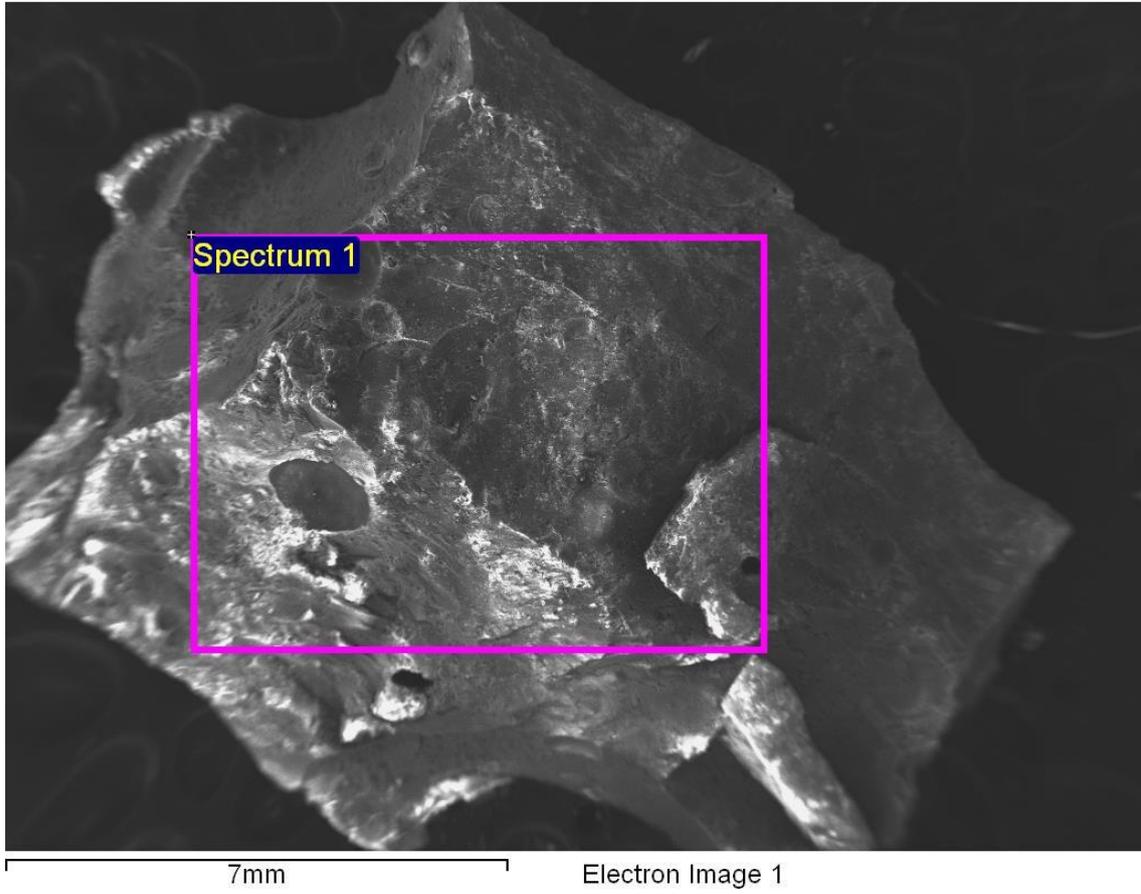


圖 4.29 配比 C40-SF60 的 28 天 EDS 圖譜

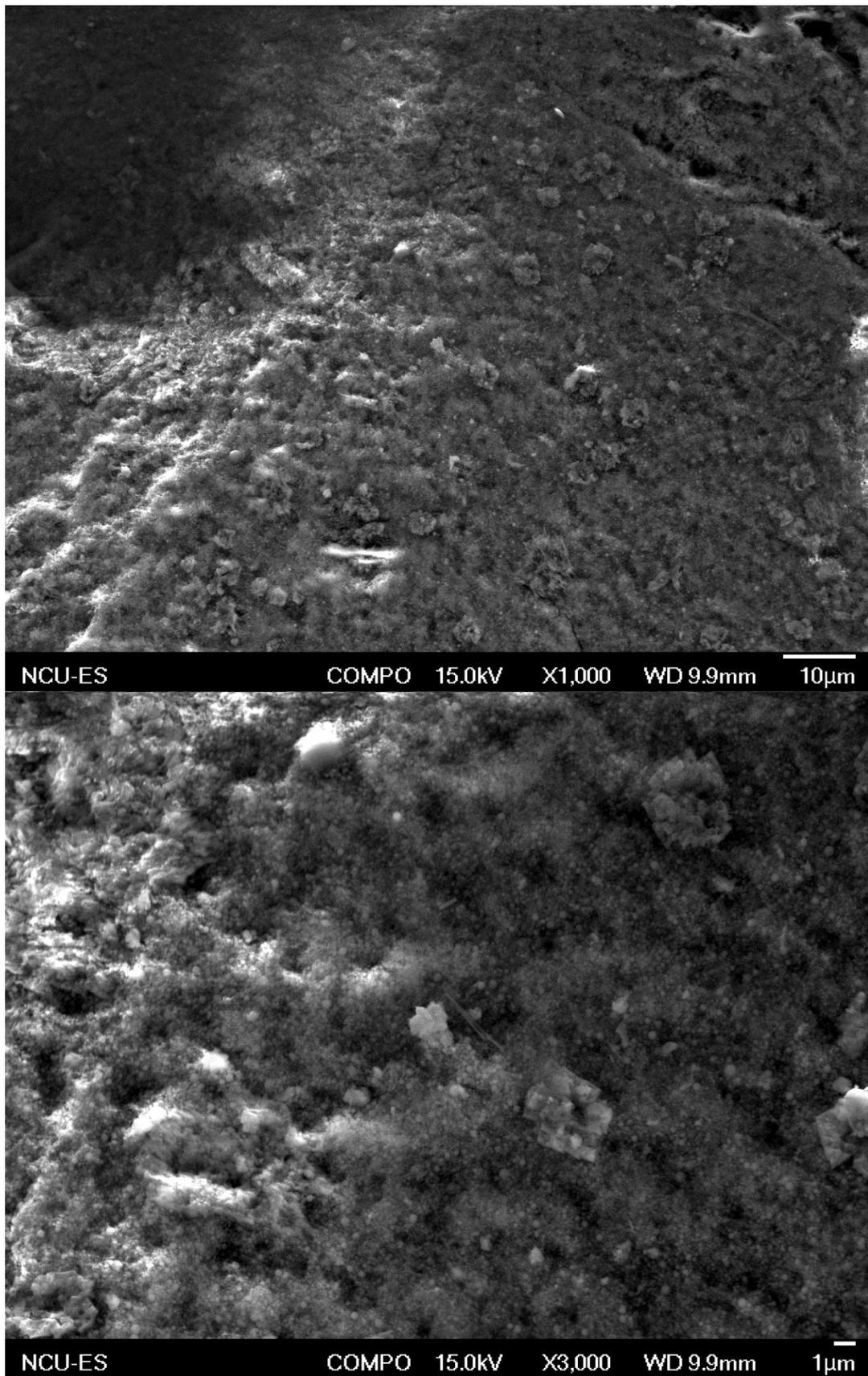


圖 4.30 配比 C40-SF60 的 90 天 SEM 影像圖

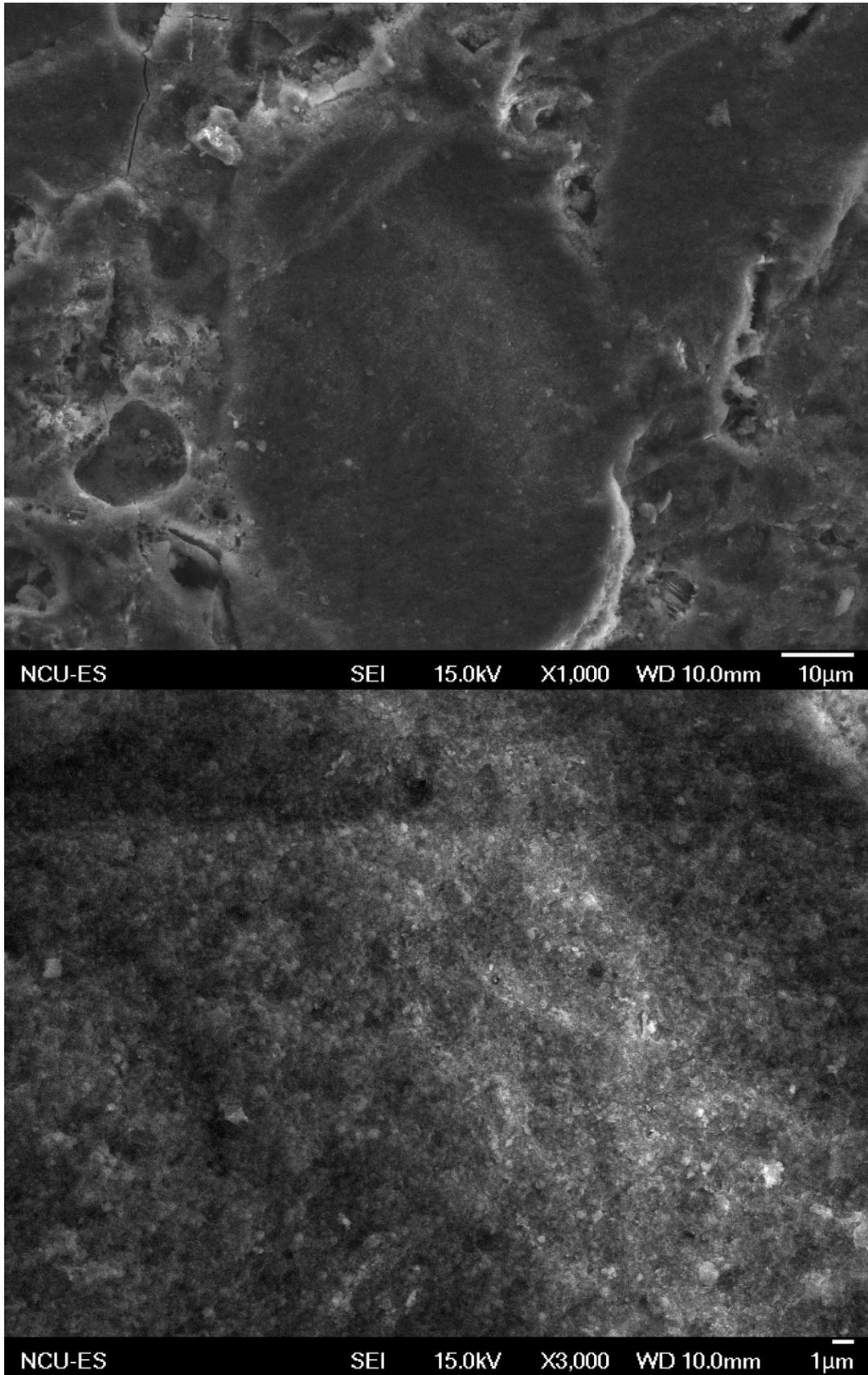
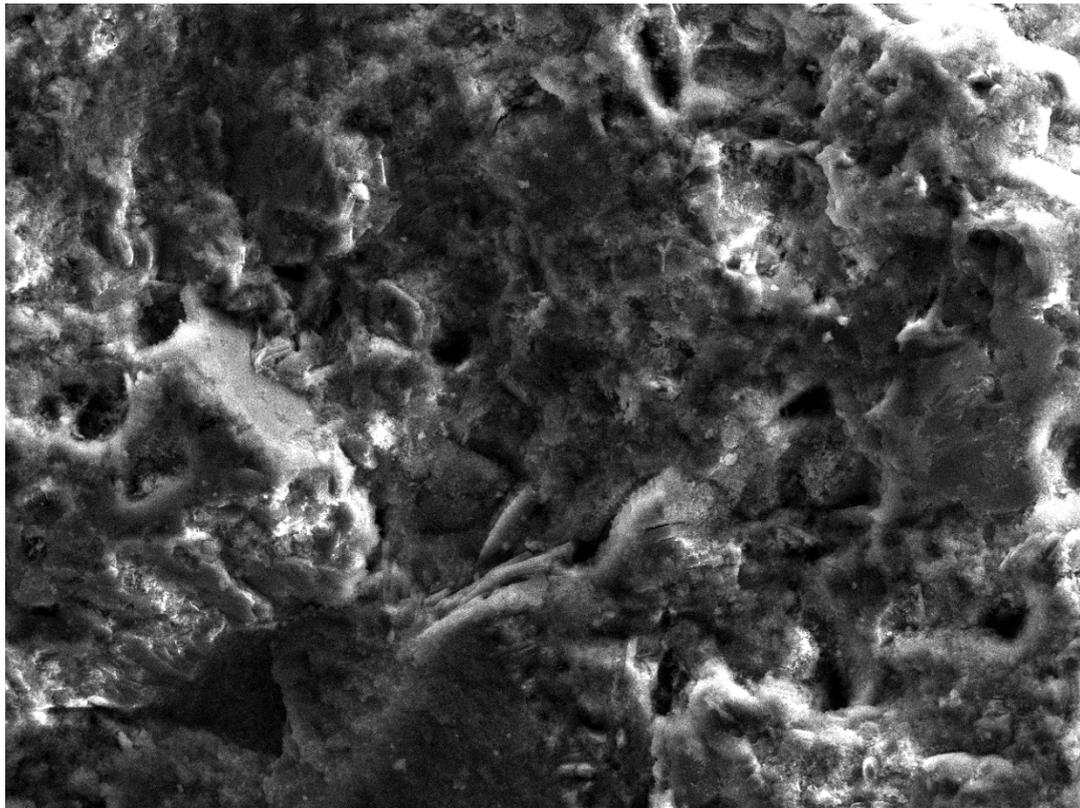
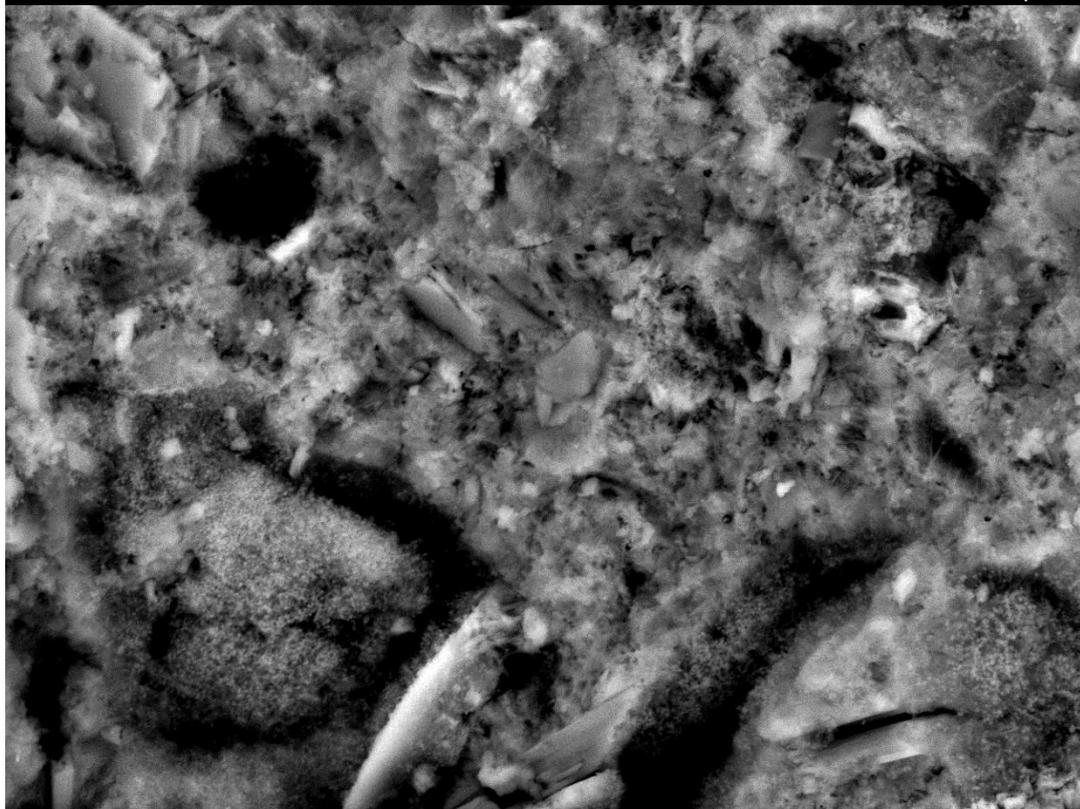


圖 4.31 配比 C50-SF50 的 90 天 SEM 影像圖



NCU-ES SEI 15.0kV X1,000 WD 9.9mm 10μm



NCU-ES COMPO 15.0kV X3,000 WD 9.9mm 1μm

圖 4.32 配比 C60-SF40 的 90 天 SEM 影像圖

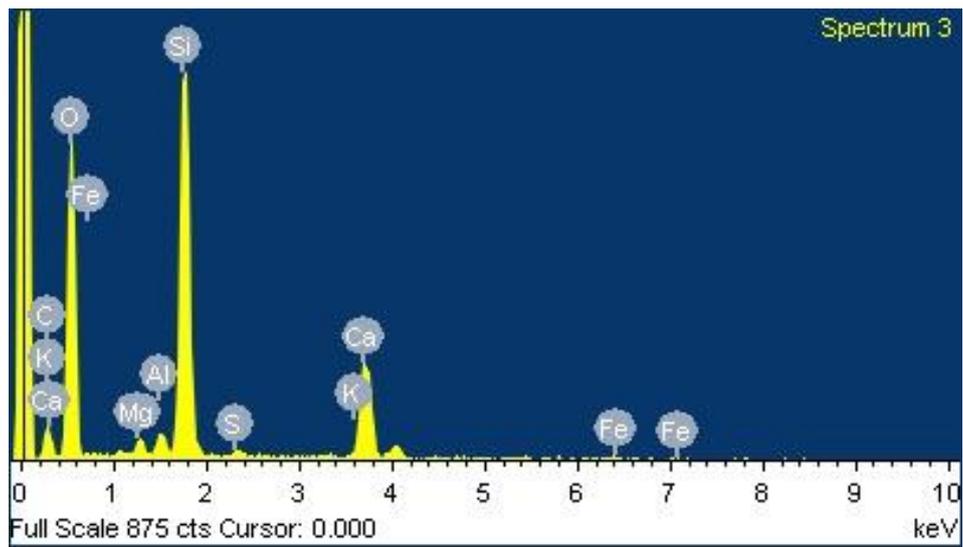
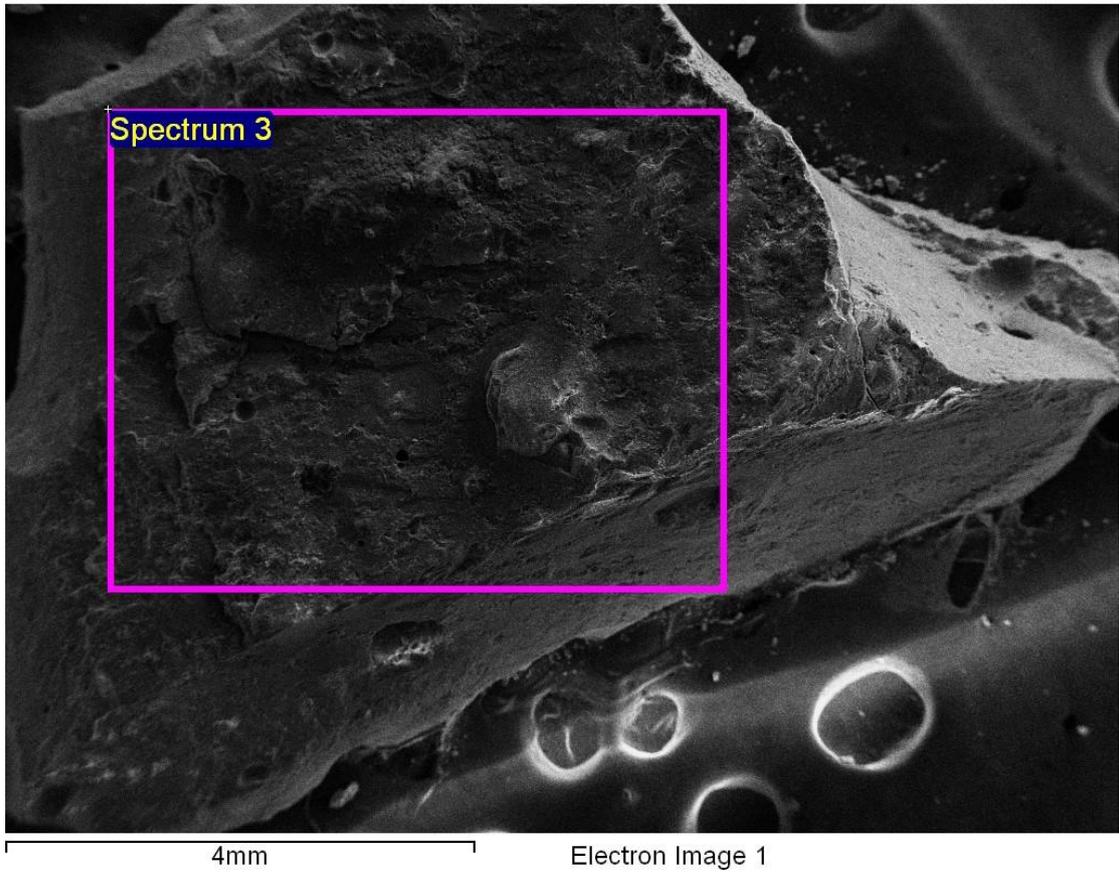


圖 4.33 配比 C40-SF60 的 90 天 EDS 圖譜

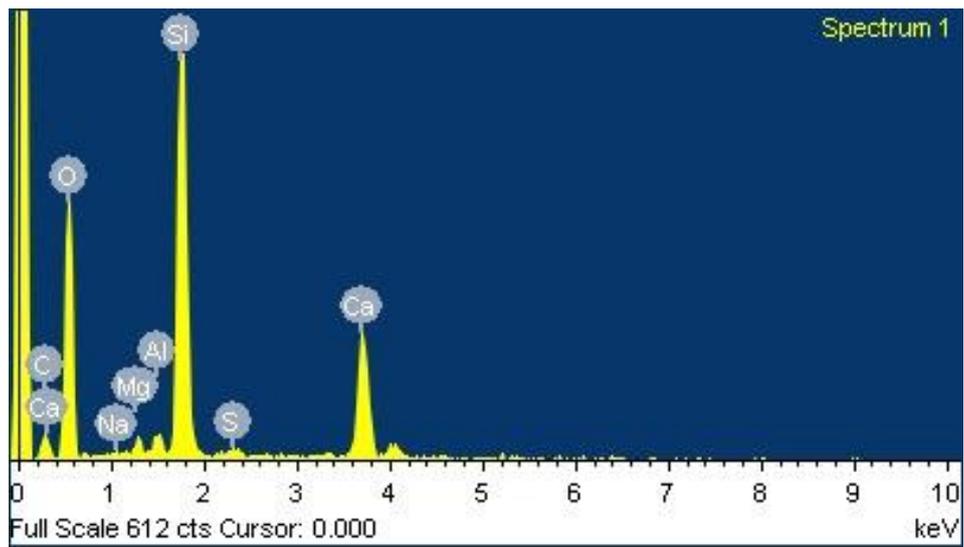
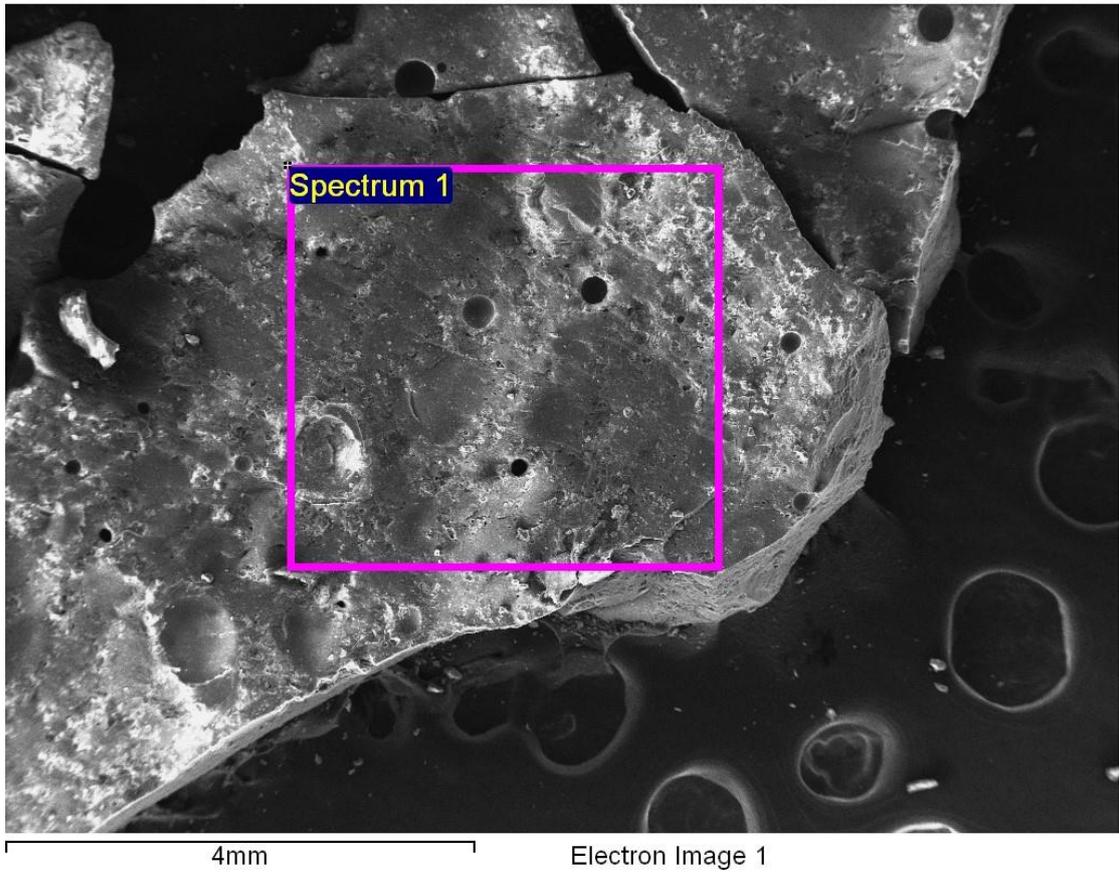


圖 4.34 配比 C50-SF50 的 90 天 EDS 圖譜

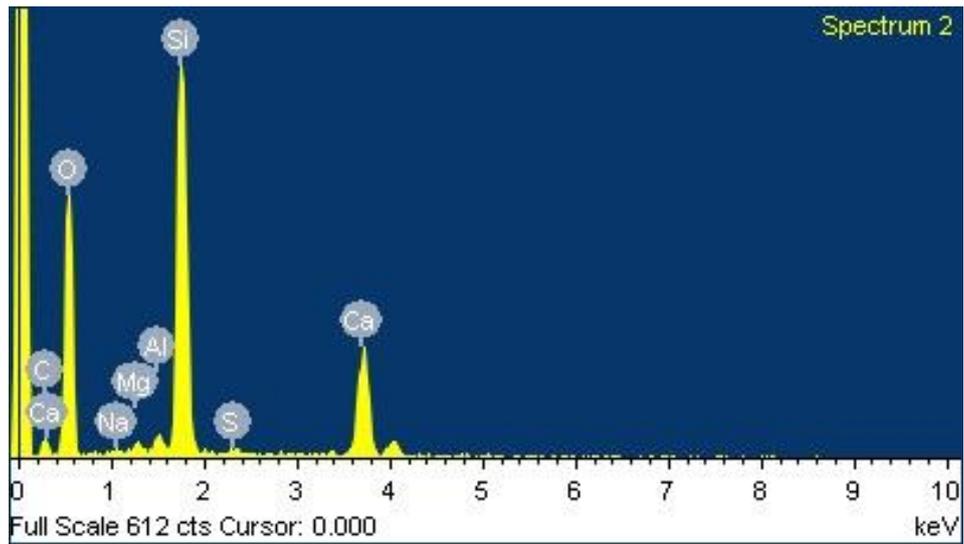
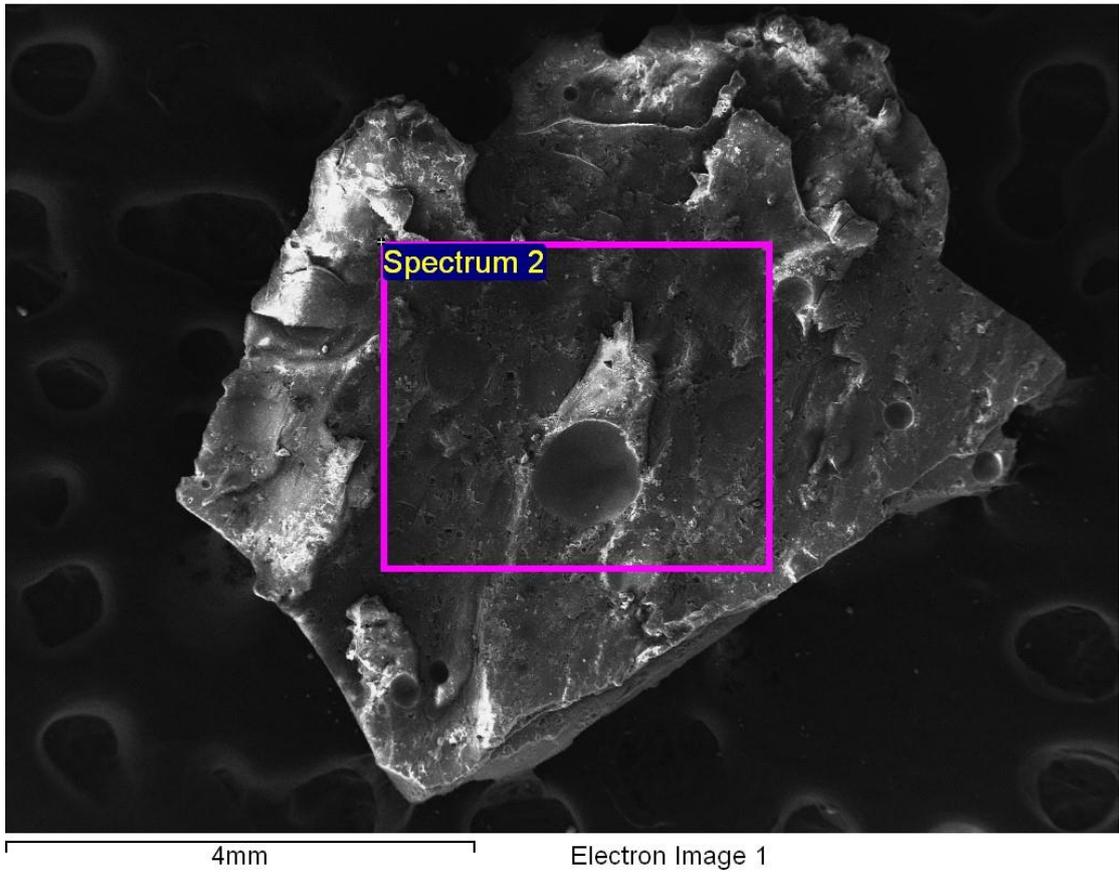


圖 4.35 配比 C60-SF40 的 90 天 EDS 圖譜

## 4.2.2 改變水膠比的漿體性質

在改變水膠比的漿體 pH 方面，矽灰取代水泥重量 0 及 40%，因為 40% 取代為相關研究 pH 值開始顯著降低的用量，改變 W/B 比為 0.5、0.6、0.7、0.9 及 1.1，於齡期 7、14、28、56 及 90 天進行 pH 值量測。以瞭解 W/B 比對矽灰取代水泥膠結材料的 pH 值影響。結果表 4.9 所示。

由圖 4.36 可觀察到漿體的 pH 值有隨齡期增加而降低、隨水膠比增加而降低及隨矽灰取代水泥而降低的趨勢，以配比 C100-W0.5 與 C100-W0.9 在齡期 90 天進行比較，pH 值隨著水膠比由 0.5 增加至 1.1 時降至 0.6%，在改變水膠比的漿體 pH 方面，矽灰取代水泥重量 0 及 40%，因為 40% 取代為相關研究 pH 值開始顯著降低的用量，改變 W/B 比為 0.5、0.7、0.9 及 1.1，於齡期 7、14、28、56 及 90 天進行 pH 值量測。以瞭解 W/B 比對矽灰取代水泥膠結材料的 pH 值影響。結果顯示，漿體的 pH 值隨齡期增加而降低、隨水膠比增加而降低及隨矽灰取代水泥量增加而降低的趨勢。

表 4.9 改變水膠比的漿體 pH 值變化

漿體編號	水膠比	pH 值				
		7 天	14 天	28 天	56 天	90 天
C100-W0.5	0.5	12.71	12.68	12.66	12.62	12.56
C100-W0.6	0.6	12.72	12.66	12.63	12.58	12.55
C100-W0.7	0.7	12.68	12.63	12.61	12.56	12.53
C100-W0.9	0.9	無法測	無法測	12.58	12.55	12.52
C100-W1.1	1.1	無法測	無法測	無法測	12.51	12.48
C60-SF40-W0.5	0.5	12.36	12.06	11.71	11.45	11.39
C60-SF40-W0.6	0.6	12.31	12.03	11.68	11.44	11.38
C60-SF40-W0.7	0.7	12.32	12.01	11.66	11.43	11.36
C60-SF40-W0.9	0.9	無法測	無法測	11.62	11.39	11.36
C60-SF40-W1.1	1.1	無法測	無法測	無法測	11.35	11.33

註：無法測的項目是因為試體太軟，只能壓扁無法壓碎。

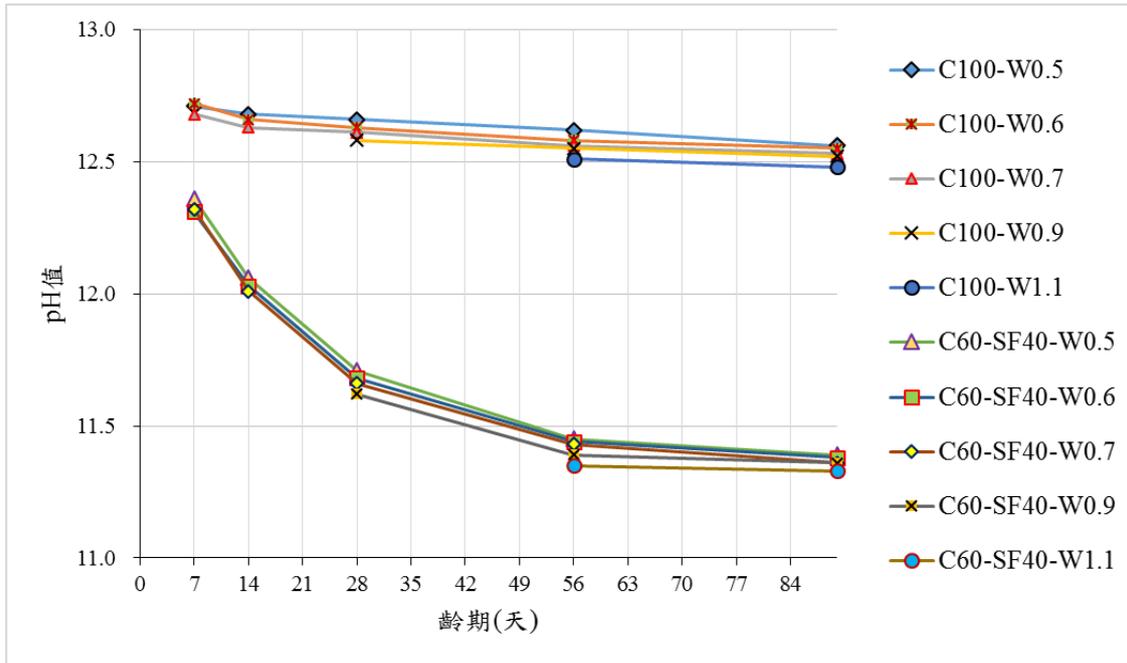


圖 4.36 改變水膠比的漿體 pH 值變化趨勢

### 4.2.3 砂漿試驗的膠結漿體配比決定

由固定水膠比的膠結漿體性質，可以發現，矽灰取代水泥重量 40 及 50 % 的漿體，仍保有適當流度、初凝時間不會過短而終凝時間不會太長、28 天齡期的 pH 值可大幅降低接近 11、28 天抗壓强度高、XRD 及 TGA 試驗均顯示 28 天齡期漿體內的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  含量已大幅降低，而 C-S-H 膠體的量增加等特性，故在進行砂漿試驗時，將選用矽灰取代水泥重量 40 及 50 % 的漿體進行設計。

### 4.3 砂漿性質分析

砂漿採用細粒料/膠結材料比為 2.75，矽灰取代水泥重量 0、40 及 50%，W/B 比測試 0.5、0.633、0.7、0.9 及 1.1 等五種，添加強塑劑添加使砂漿可達到標準流度(W/B=0.5)或與純水泥砂漿相同流度(其它水膠比)，製作 5x5x5 cm 立方試體。除流度試驗外，於齡期 7、28、56 及 90 天時，進行 pH 值量測及抗壓強度試驗，並進行砂漿乾燥收縮試驗。

#### 4.3.1 不同砂漿配比達標準流度值所需添加的強塑劑用量分析

##### (1) 未加強塑劑的砂漿流度試驗

首先，先找對照組(MC100-SF0-W<sub>xx</sub>-SP0)的標準流度用水量，參考 CNS 1010 水硬性水泥壩料抗壓強度檢驗法 8.3 流動性之測定，試驗照片如圖 4.37 所示，結果如圖 4.38 所示，經不斷測試用水量，找到水膠比 0.60、0.65 及 0.70 包含了標準流度用水量，流度值及水膠比的趨勢方程式為  $y = -6890x^2 + 9527.5x - 3159.9$ ，相關因子( $R^2$ )為 1，相關性很好，代  $y=110$ ，解方程式得  $x=0.633$ ，故對照組標準流度用水量的水膠比為 0.633。

接著，矽灰取代水泥重量 0、40 及 50%，W/B 比採用 0.5、0.633、0.7、0.9 及 1.1 等五種，進行流度試驗，結果如表 4.10 及圖 4.38 所示，照片如圖 4.39-圖 4.41 所示。

在對照組的流度試驗方面，表 4.10 及圖 4.40 顯示，MC100-SF0 的配比，當 W/B 比為 0.5 時，砂漿凝聚性及流動性不佳，當 W/B 比達到 0.7 時，砂漿流度已超過標準值(105-115%)。在上節中已找到標準流度的用水量 W/B 比為 0.633。

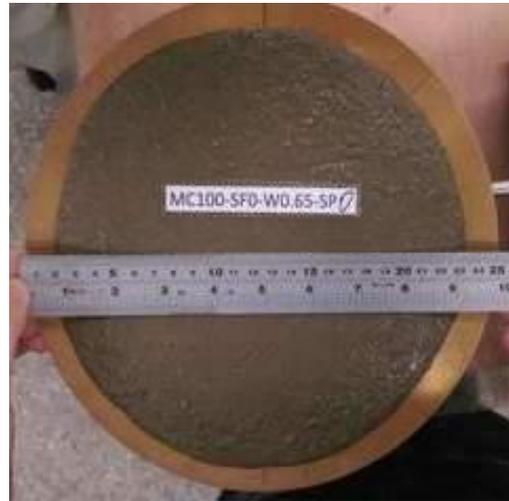
在配比 MC60-SF40 的流度試驗方面，表 4.10 及圖 4.41 顯示，當 W/B 比為 0.5 時，砂漿無凝聚性；當 W/B 比使用對照組的標準流度用水量 W/B=0.633 時，砂漿有凝聚性但無流動性；而後隨著用水量增加而流度值增加，W/B=0.9 時，流度值為 79.5% 仍未達到標準流度範圍；W/B=1.1 時，砂漿流度已超過標準值。結果顯示，矽灰取代 40% 水泥後，會明顯影響砂漿的工作性，若以加水的方式以補足工作性損失，又將會影響到砂漿強度的發展。

在配比 MC50-SF50 的流度試驗方面，表 4.10 及圖 4.42 顯示，當 W/B 比為 0.5 時，砂漿無凝聚性；當 W/B 比使用對照組的標準流度用水量 W/B=0.633 及

0.7 時，砂漿凝聚性及流動性不佳；而後隨著用水量增加而流度值增加， $W/B=0.9$  時，流度值為 67.8% 仍未達到標準流度範圍； $W/B=1.1$  時，砂漿流度才符合標準值。結果顯示，矽灰取代 50% 水泥後，其工作性較 40% 取代更差。



(a) MC100-SF0-W0.60-SP0



(b) MC100-SF0-W0.65-SP0



(c) MC100-SF0-W0.70-SP0

圖 4.37 對照組砂漿標準流度試驗照片

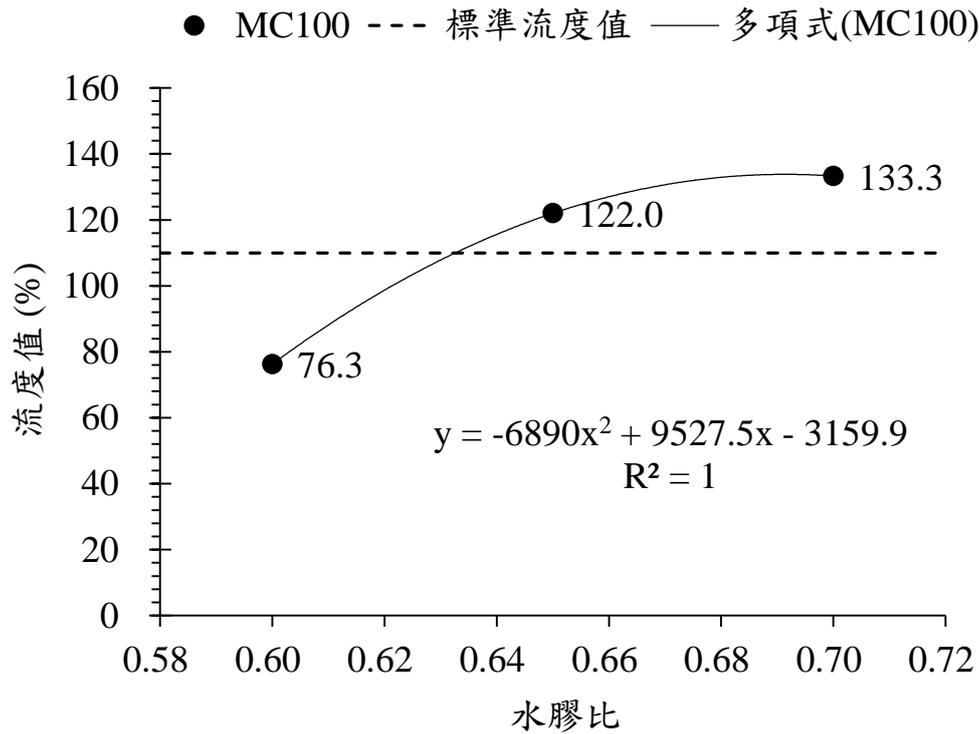


圖 4.38 對照組砂漿標準流度試驗結果

表 4.10 未加強塑劑矽灰取代部分水泥砂漿的流度試驗結果

W/B 比	MC100	MC60-SF40	MC50-SF50
0.5	0.0 (凝聚性及流動性不佳)	0.0 (無凝聚性)	0.0 (無凝聚性)
0.633	110.0 <sup>a</sup>	0.0 (無流動性)	0.0 (凝聚性及流動性不佳)
0.7	133.3	10.3	0.0
0.9	150.0	79.5	67.8
1.1	150.0	150.0	107.5

註：<sup>a</sup>由圖 4.38 計算而得。

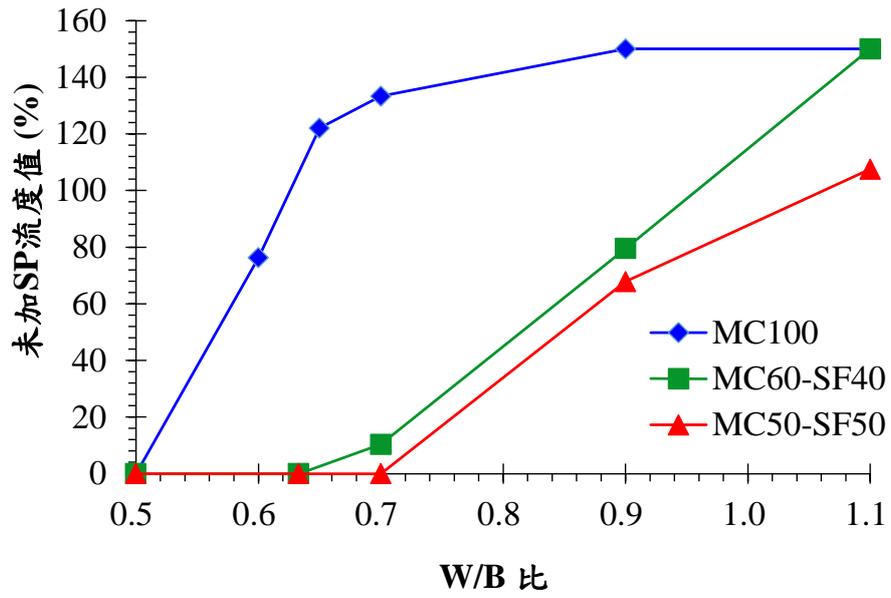
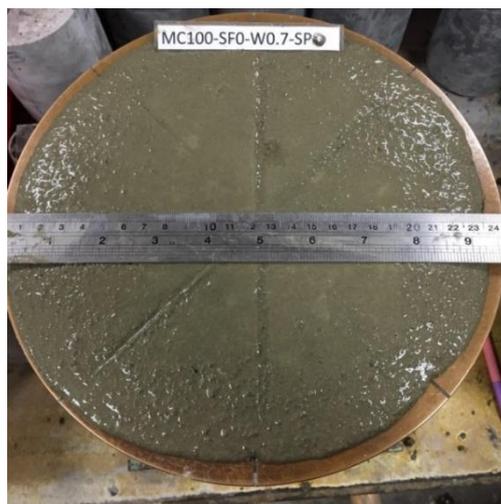


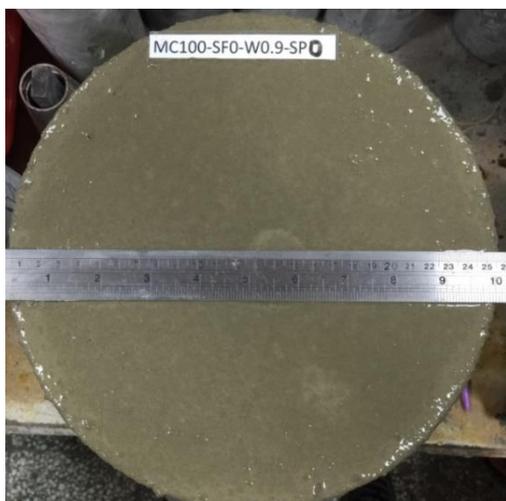
圖 4.39 未加強塑劑矽灰取代部分水泥砂漿的流度試驗比較



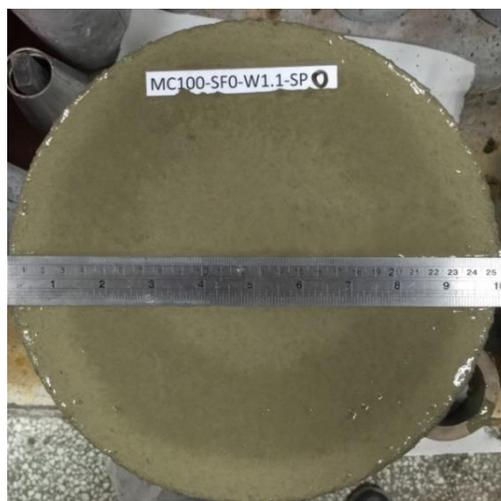
(a) MC100-SF0-W0.5-SP0



(b) MC100-SF0-W0.7-SP0(重做)

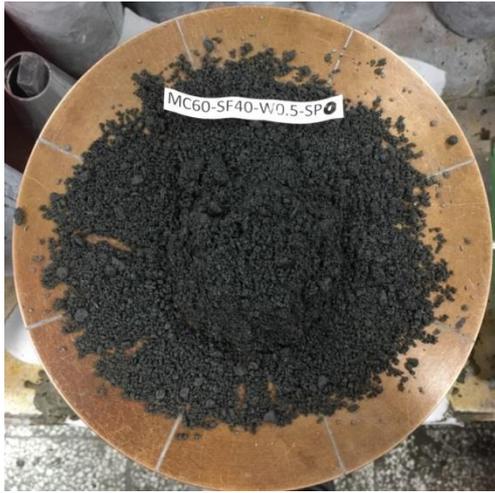


(c) MC100-SF0-W0.9-SP0



(d) MC100-SF0-W1.1-SP0

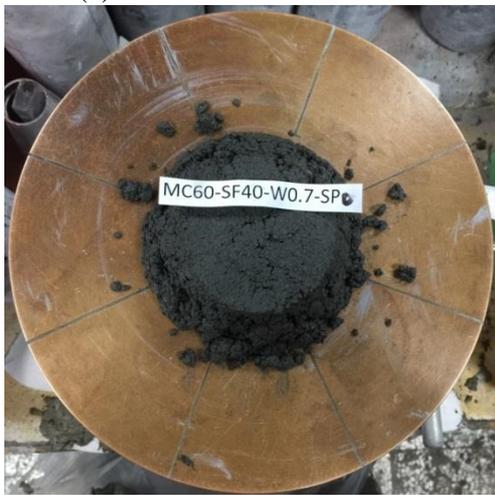
圖 4.40 未添加 SP 的 MC100-SF0 砂漿不同水膠比標準流度試驗



(a) MC60-SF40-W0.5-SP0



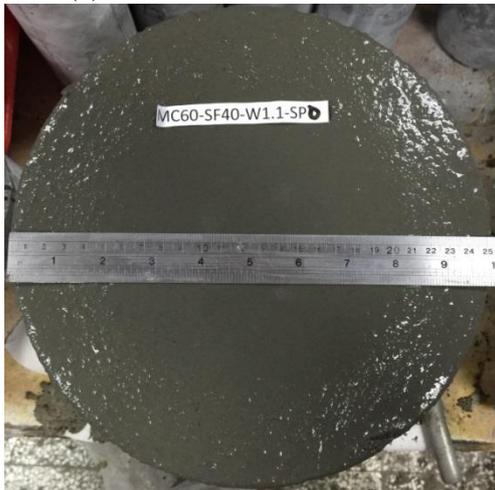
(b) MC60-SF40-W0.633-SP0



(c) MC60-SF40-W0.7-SP0



(d) MC60-SF40-W0.9-SP0



(e) MC60-SF40-W1.1-SP0

圖 4.41 未添加 SP 的 MC60-SF40 砂漿不同水膠比標準流度試驗

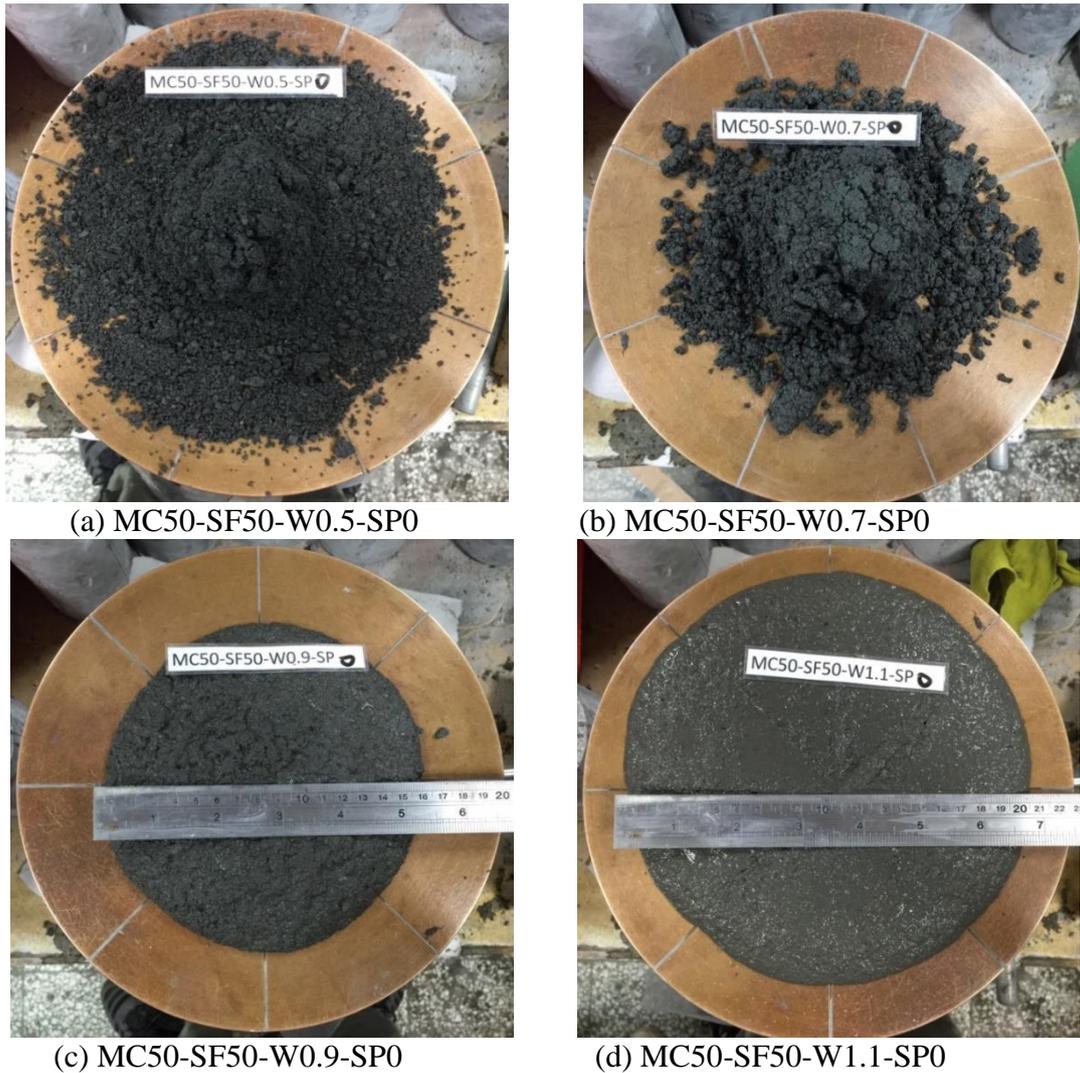


圖 4.42 未添加 SP 的 MC50-SF50 砂漿不同水膠比標準流度試驗

## (2) 添加強塑劑的砂漿流度試驗

由前項未加強塑劑的砂漿流度試驗結果可以瞭解，對於矽灰取代水泥量達到 40 及 50 % 時，在不增加用水量情形下，要添加適當的強塑劑才能維持所要的工作性，因此，本節將探討砂漿標準流度值為基礎，0、40 及 50 % 矽灰取代水泥砂漿在 W/B 分別為 0.5、0.633、0.7、0.9 及 1.1 時的強塑劑需求量。試驗結果如表 4.11 所示。

當 W/B=0.5 時，對照組(MC100-SF0)砂漿要達到標準流度，需加入水泥重量 2 % 的強塑劑；MC60-SF50 及 MC50-SF50 砂漿的強塑劑需求量將 >8 %，照片如圖 4.40 所示，因此在進一步的砂漿研究時不使用此 W/B 比。

當 W/B=0.633 時，對照組(MC100-SF0)砂漿恰達到標準流度；MC60-SF50 及

MC50-SF50 砂漿的強塑劑需求量，由表 4.11 中灰底黑字的試驗結果，利用內插方式找到強塑劑需求量分別為 1.6 及 2.3 % (如表 4.12 所示)，照片如圖 4.42 所示，進一步研究不同齡期的砂漿 pH 值及抗壓強度時，將採用 W/B 比 0.633 及加入表 4.12 中所示的強塑劑用量。

當 W/B=0.7 時，對照組(MC100-SF0)砂漿流度已超出標準；MC60-SF50 及 MC50-SF50 砂漿的強塑劑需求量，利用內插方式找到強塑劑需求量分別為 1.6 及 2.3 % (如表 4.12 所示)，照片如圖 4.43 所示，因為與 W/B 比接近且對照組流度超過標準，故在進一步的砂漿研究時不使用此 W/B 比。

當 W/B=0.9 時，對照組(MC100-SF0)砂漿流度已超出標準；MC60-SF50 及 MC50-SF50 砂漿的強塑劑需求量，利用內插方式找到強塑劑需求量分別為 0.4 及 0.9 % (如表 4.12 所示)，照片如圖 4.44 所示，因為對照組流度超過標準，故在進一步的砂漿研究時不使用此 W/B 比。

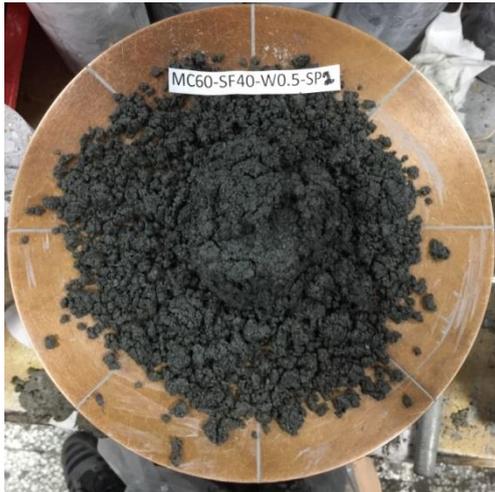
當 W/B=1.1 時，對照組(MC100-SF0)及 MC60-SF40 砂漿流度已超出標準；MC50-SF50 砂漿的強塑劑需求量，利用內插方式找到強塑劑需求量為 0.03 % (如表 4.12 所示)，照片如圖 4.45 所示，因為對照組流度超過標準，故在進一步的砂漿研究時不使用此 W/B 比。

表 4.11 添加強塑劑的砂漿流度試驗結果

配比編號	W/B=0.5		W/B=0.633		W/B=0.7		W/B=0.9		W/B=1.1	
	SP%	F%	SP%	F%	SP%	F%	SP%	F%	SP%	F%
MC100-SF0	0	0.0	0	110	0	137.5	0	150	0	150.0
	1	100.3	-	-	0.5	150.0	-	-	-	-
	2	108.8	-	-	-	-	-	-	-	-
MC60-SF40	0	0.0	0	0.0	0	10.3	0	79.5	0	150.0
	2	0.0	1	82.5	1	60.8	0.3	104	-	-
	4	22.0	2	122.5	1.5	102.5	0.5	112.5	-	-
	8	41.8	3	131.8	2	119.5	1	150.0	-	-
MC50-SF50	0	0.0	0	0.0	0	0.0	0	67.8	0	107.5
	1	0.0	1	87.5	1	36.8	0.5	87.5	0.3	133.5
	4	14.5	2	105.0	2	94.3	0.8	99.0	0.5	145.8
	8	24.0	3	122.5	3	144.0	1	127.8	1	150.0

表 4.12 矽灰取代水泥砂漿在不同 W/B 比時達標準流度所需強塑劑用量(%)

W/B \ 配比編號	0.5	0.633	0.7	0.9	1.1
MC100-SF0	2	0	0	-	-
MC60-SF40	>8	1.6	1.6	0.4	-
MC50-SF50	>8	2.3	2.3	0.9	0.03



(a) MC60-SF40-W0.5-SP2



(b) MC60-SF40-W0.5-SP4



(c) MC60-SF40-W0.5-SP8



(d) MC50-SF50-W0.5-SP1



(e) MC50-SF50-W0.5-SP4



(f) MC50-SF50-W0.5-SP8

圖 4.43 W/B 比 0.5 添加 SP 的 40 及 50% 砂灰取代水泥砂漿流度試驗



(a) MC60-SF40-W0.633-SP1



(b) MC60-SF40-W0.633-SP2



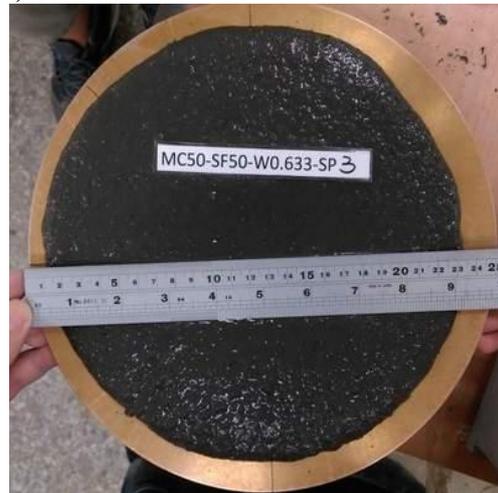
(c) MC60-SF40-W0.633-SP3



(d) MC50-SF50-W0.633-SP1



(e) MC50-SF50-W0.633-SP2

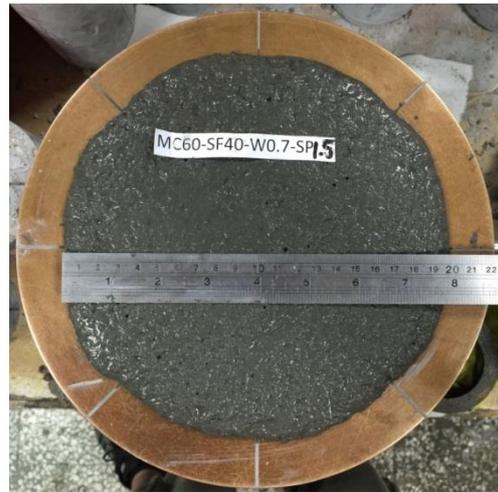


(f) MC50-SF50-W0.633-SP3

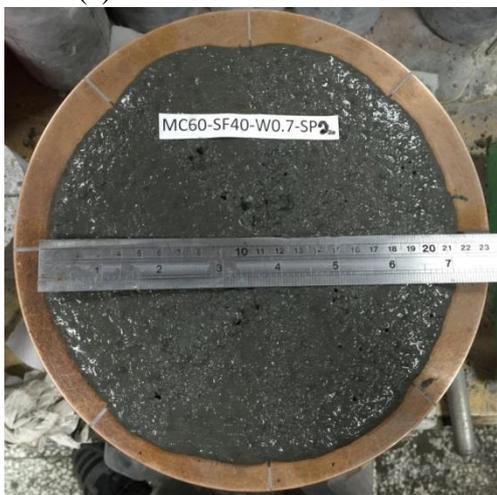
圖 4.44 W/B 比 0.633 添加 SP 的 40 及 50% 矽灰取代水泥砂漿流度試驗



(a) MC60-SF40-W0.7-SP1



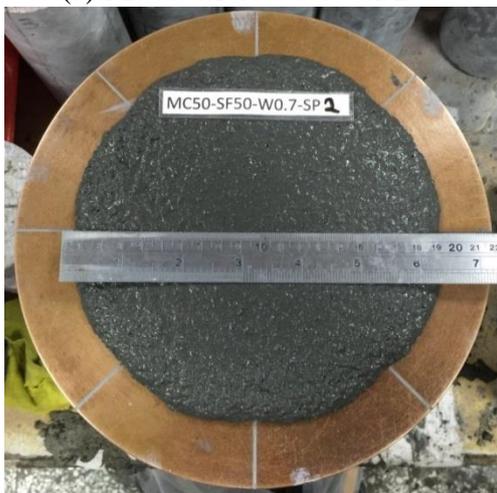
(b) MC60-SF40-W0.7-SP1.5



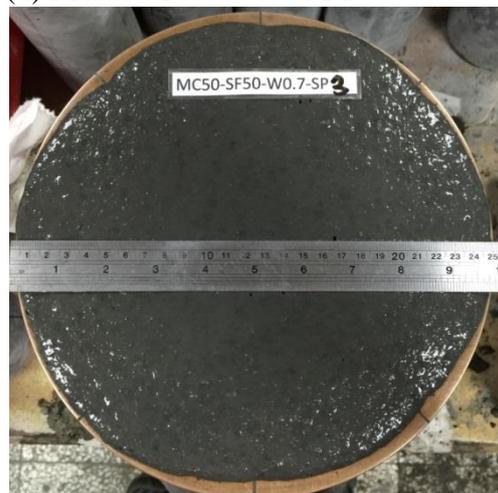
(c) MC60-SF40-W0.7-SP2



(d) MC50-SF50-W0.7-SP1



(e) MC50-SF50-W0.7-SP2



(f) MC50-SF50-W0.7-SP3

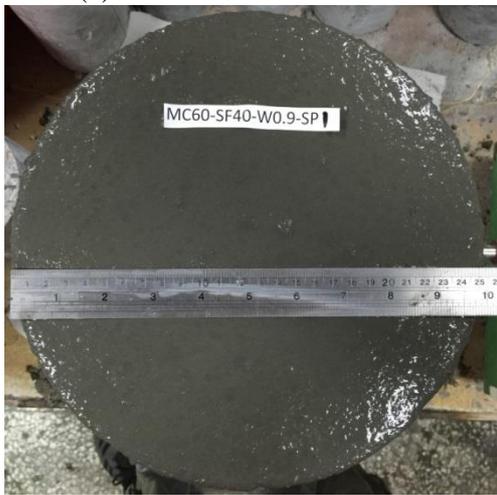
圖 4.45 W/B 比 0.7 添加 SP 的 40 及 50% 矽灰取代水泥砂漿流動度試驗



(a) MC60-SF40-W0.9-SP0.3



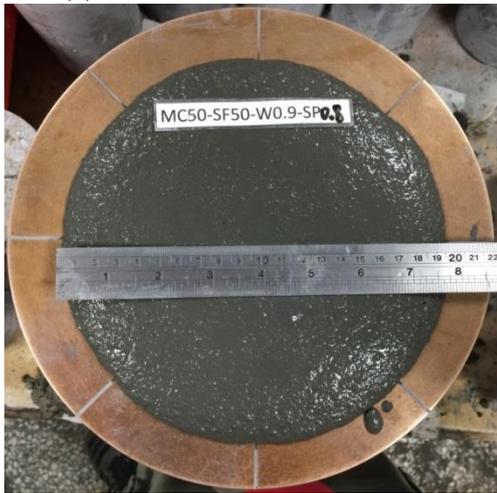
(b) MC60-SF40-W0.9-SP0.5



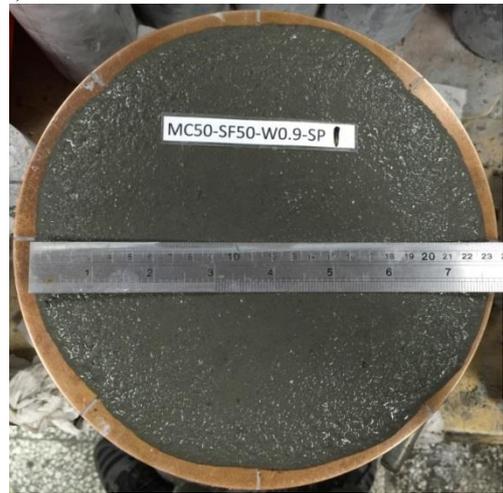
(c) MC60-SF40-W0.9-SP1



(d) MC50-SF50-W0.9-SP0.5



(e) MC50-SF50-W0.9-SP0.8



(f) MC50-SF50-W0.9-SP1

圖 4.46 W/B 比 0.9 添加 SP 的 40 及 50% 矽灰取代水泥砂漿流動度試驗

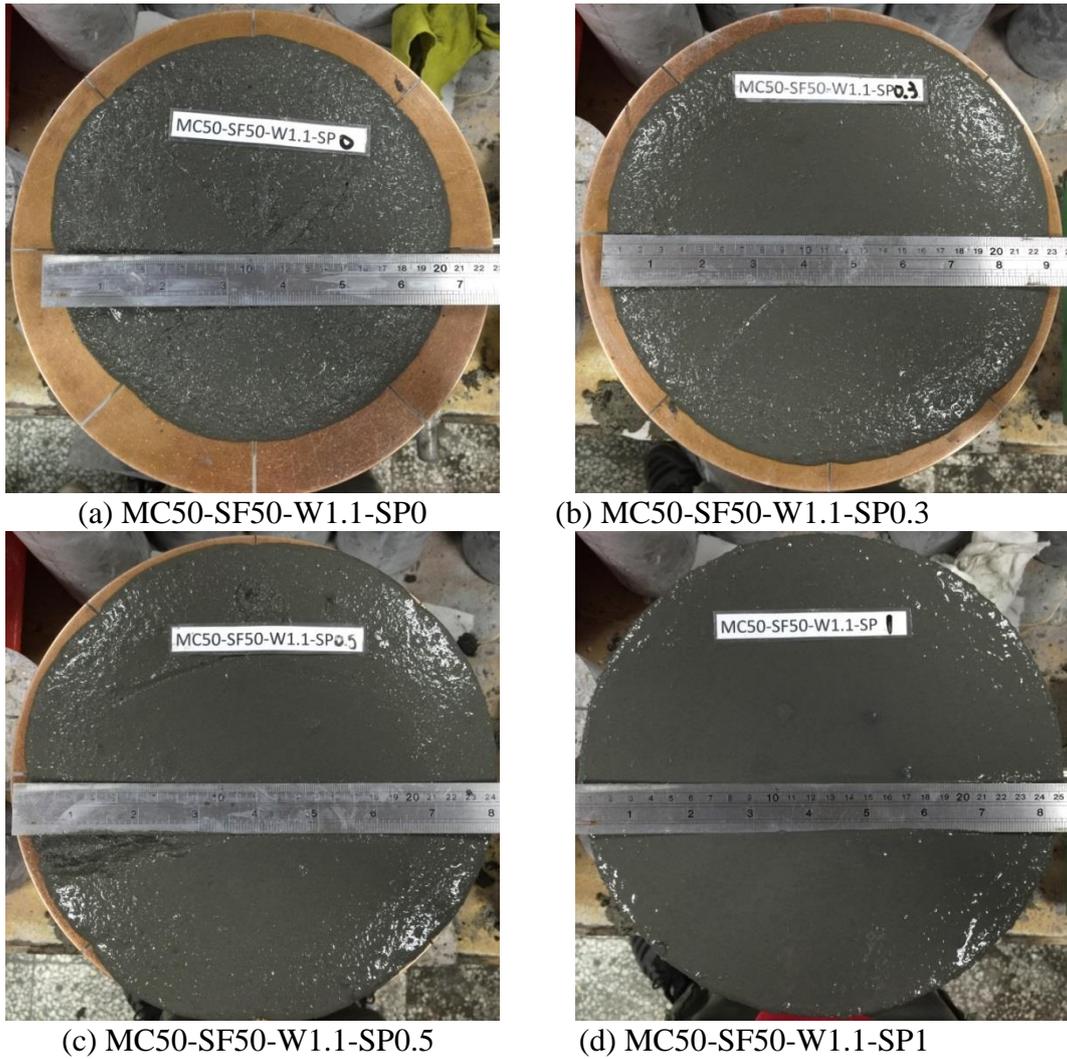


圖 4.47 W/B 比 1.1 添加 SP 的 50% 砂灰取代水泥砂漿流度試驗

#### 4.3.2 40 及 50 % 砂灰取代水泥的砂漿不同齡期 pH 值分析

綜合前述分析結果，在探討 40 及 50 % 砂灰取代水泥不同齡期的砂漿 pH 值時，採用細粒料/膠結材料比為 2.75，W/B 比 0.633，MC60-SF40 及 MC50-SF50 配比分別添加強塑劑 1.6 及 2.3 %，使砂漿流度達到標準流度值，製作 5x5x5 cm 立方試體，於齡期 7、28、56 及 90 天時，進行 pH 值量測及抗壓強度試驗。此外，也針對 W/B 比為 0.7，MC60-SF40 及 MC50-SF50 配比分別添加強塑劑 1.6 及 2.3%，及 W/B 比為 0.9，MC60-SF40 及 MC50-SF50 配比分別添加強塑劑 0.4 及 0.9% 的砂漿，製作 5x5x5 cm 立方試體，於齡期 7、28、56 及 90 天時，進行抗壓強度試驗，以瞭解更多用水量對抗壓強度的負面影響。試驗結果如表 4.13 所示。

圖 4.48 顯示，W/B 比為 0.633 時，MC100-SF0、MC60-SF40-SP1.6 及 MC50-SF50-SP2.3 的 7 天 pH 值分別為 12.55、12.03 及 11.57，pH 值隨矽灰取代水泥用量而減少，並低於表 4.9 所列 W/B 比為 0.5 的同矽灰取代量漿體的 pH 值。此結果亦顯示，加入強塑劑使矽灰砂漿維持工作性，並不會對試體 pH 值造成負面影響。56 天 pH 值分別為 12.38、11.07 及 10.83，pH 值隨矽灰取代水泥用量而減少，加入矽灰的砂漿 pH 值大幅降低，矽灰取代 50% 時，於 56 天齡期可使 pH 值低於 11.0。90 天 pH 值分別為 12.37、10.86 及 10.66，pH 值隨矽灰取代水泥用量而減少，加入矽灰的砂漿 pH 值大幅降低，矽灰取代 40 及 50% 時，於 90 天齡期可使 pH 值低於 11.0。對於未添加飛灰的對照組試體至 90 天齡期時，pH 值仍高出 12.0。

### 4.3.3 40 及 50 %矽灰取代水泥的砂漿不同齡期抗壓強度分析

試驗結果如表 4.13 所示，目前已獲得 7、28、56、90 天齡期的試驗結果。圖 4.49 顯示，抗壓強度隨水膠比增加而降低，當矽灰取代 40% 水泥時，砂漿有較大的抗壓強度表現，齡期超過 28 天後的抗壓強度增加量有限。

W/B 比為 0.633 時，MC100-SF0、MC60-SF40-SP1.6 及 MC50-SF50-SP2.3 的 7 天抗壓強度分別為 294.5、334.9 及 301.5 kgf/cm<sup>2</sup>，而 90 天之抗壓強度分別為 404.7、432.8、421.4 kgf/cm<sup>2</sup>，分別增加 27.2%、22.6%、28.5%，此結果亦顯示，加入強塑劑使矽灰砂漿維持工作性，並不會對試體抗壓強度造成負面影響。

圖 4.49 又顯示，對於相同矽灰取代量砂漿，以 MC60-SF40 為例，W/B 比為 0.633、0.7 及 0.9 時，7 天抗壓強度分別為 334.9、224.5、145.9 kgf/cm<sup>2</sup>，而 90 天之抗壓強度分別為 432.8、367.0、276.1 kgf/cm<sup>2</sup>，分別增加 22.6%、38.8%、47.2%，隨用水量增加而降低，因此，低鹼性水泥在添加矽灰等卜作嵐材料以達到降低 pH 值的過程中，當矽灰取代量較大時，工作性會降低，不可以加水方式達到工作性，而應以添加強塑劑方式改善工作性，如此才不會對砂漿或混凝土的強度產生負面影響。

表 4.13 40 及 50 % 矽灰取代水泥的砂漿不同齡期 pH 值及抗壓強度

齡期 (天)	配比	強塑劑 (%)	水膠比	抗壓強度 kgf/cm <sup>2</sup>				pH 值			
				1	2	3	平均	1	2	3	平均
7	MC100-SF0	0	0.633	300.9	282.3	300.4	294.5	12.56	12.54	12.55	12.55
	MC60-SF40	1.6		323.8	350.9	330.0	334.9	12.04	12.03	12.04	12.03
	MC50-SF50	2.3		297.8	313.5	293.1	301.5	11.56	11.58	11.56	11.57
	MC100-SF0	0	0.7	272.6	269.5	263.6	268.6	-	-	-	-
	MC60-SF40	1.6		216.9	227.4	229.1	224.5	-	-	-	-
	MC50-SF50	2.3		248.7	239.5	245.7	244.6	-	-	-	-
	MC100-SF0	0	0.9	167.7	150.4	166.3	161.5	-	-	-	-
	MC60-SF40	0.4		148.6	147.2	141.8	145.9	-	-	-	-
	MC50-SF50	0.9		143.9	136.5	142.0	140.8	-	-	-	-
28	MC100-SF0	0	0.633	395.8	391.2	396.4	394.5	12.55	12.51	12.61	12.56
	MC60-SF40	1.6		448.5	453.2	461.2	454.3	11.89	11.79	11.76	11.81
	MC50-SF50	2.3		425.6	433.6	424.5	427.9	11.21	11.29	11.18	11.23
	MC100-SF0	0	0.7	345.4	362.2	342.6	350.1	-	-	-	-
	MC60-SF40	1.6		341.2	338.6	335.4	338.4	-	-	-	-
	MC50-SF50	2.3		311.9	327.9	331.8	323.9	-	-	-	-
	MC100-SF0	0	0.9	249.6	245.4	245.1	246.7	-	-	-	-
	MC60-SF40	0.4		258.5	258.8	265.7	261.0	-	-	-	-
	MC50-SF50	0.9		216.9	216.5	228.3	220.6	-	-	-	-
56	MC100-SF0	0	0.633	395.6	389.8	407.4	397.6	12.39	12.38	12.36	12.38
	MC60-SF40	1.6		448.6	463.8	457.9	456.8	11.07	11.08	11.08	11.07
	MC50-SF50	2.3		425.2	433.5	442.4	433.7	10.85	10.81	10.83	10.83
	MC100-SF0	0	0.7	345.0	355.2	362.9	354.4	-	-	-	-
	MC60-SF40	1.6		343.7	338.6	335.4	339.2	-	-	-	-
	MC50-SF50	2.3		322.4	327.9	332.5	327.6	-	-	-	-
	MC100-SF0	0	0.9	249.4	245.4	245.1	246.6	-	-	-	-
	MC60-SF40	0.4		258.5	258.8	258.7	258.7	-	-	-	-
	MC50-SF50	0.9		216.9	216.5	226.3	219.9	-	-	-	-
90	MC100-SF0	0	0.633	392.8	408.6	412.6	404.7	12.39	12.37	12.34	12.37
	MC60-SF40	1.6		428.5	436.2	433.8	432.8	10.87	10.85	10.87	10.86
	MC50-SF50	2.3		422.8	425.8	415.6	421.4	10.64	10.66	10.68	10.66
	MC100-SF0	0	0.7	369.7	376.1	387.1	377.6	-	-	-	-
	MC60-SF40	1.6		364.9	369.5	366.5	367.0	-	-	-	-
	MC50-SF50	2.3		359.1	368.6	362.1	363.3	-	-	-	-
	MC100-SF0	0	0.9	264.6	265.1	256.2	262.0	-	-	-	-
	MC60-SF40	0.4		278.6	270.1	279.7	276.1	-	-	-	-
	MC50-SF50	0.9		243.6	242.2	232.3	239.4	-	-	-	-

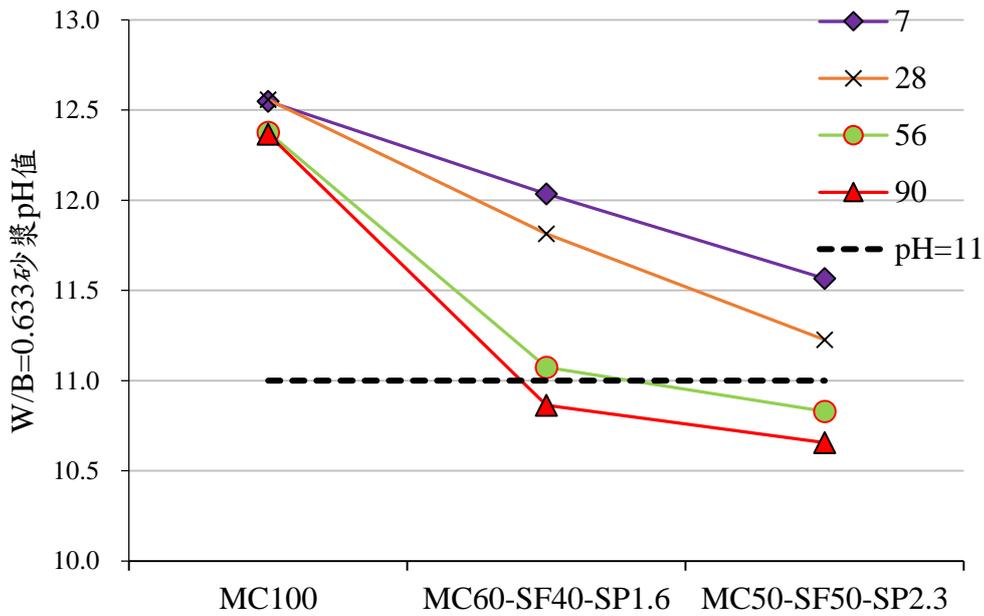


圖 4.48 40 及 50 % 矽灰的砂漿不同齡期的 pH 值

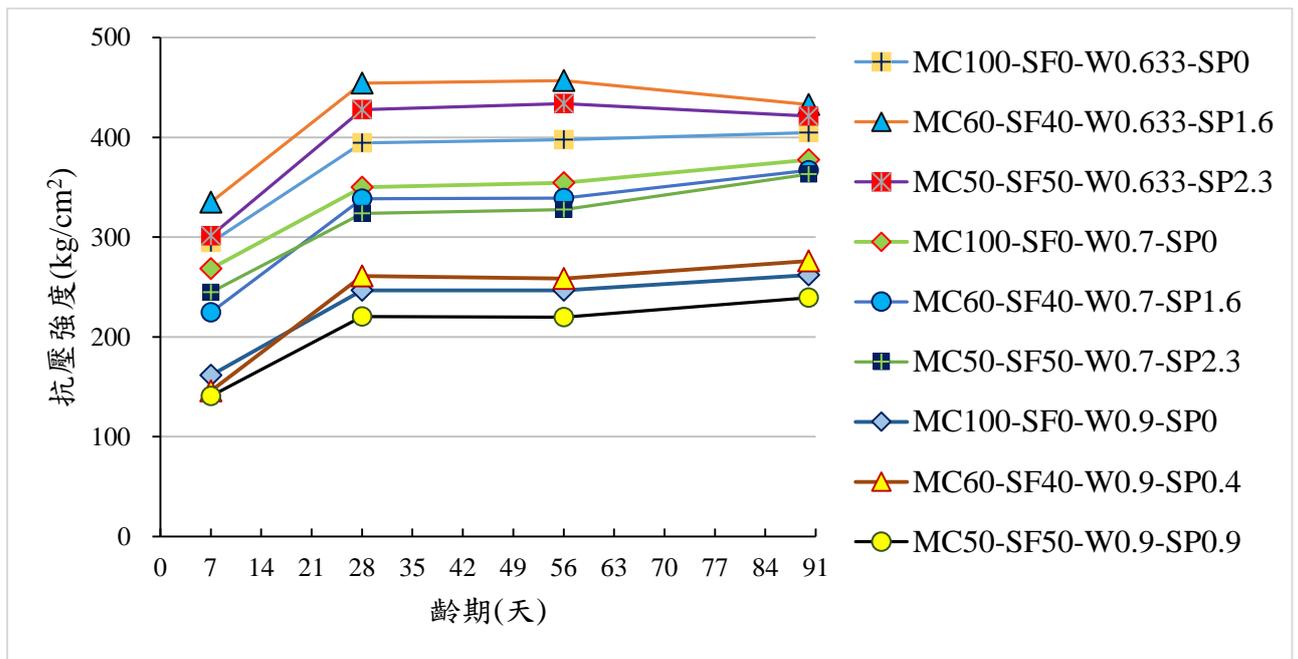


圖 4.49 40 及 50 % 矽灰的砂漿 7、28、56 與 90 天抗壓強度

#### 4.3.4 40 及 50 % 矽灰取代水泥的砂漿不同齡期耐久性分析

低鹼性水泥摻用大量矽灰，可能造成對體積穩定性的影響，因此本研究將探討低鹼水泥砂漿之體積變化量，分為乾燥收縮、自體收縮及硫酸鹽侵蝕試驗，依據 CNS 規範所規定之齡期及量測方法，以確立使用大量低鹼膠結材之長度變化量行為。配比設計及流度如表 4.14 所示，砂漿棒試體如圖 4.50 所示。

表 4.14 添加強塑劑矽灰取代部分水泥砂漿的流度試驗結果

砂漿棒	砂漿編號	水膠比	強塑劑 (%)	流度 (%)
乾燥收縮量 (M-DS)	MC100-SF0	0.452	0.0	113.0
	MC60-SF40	0.452	3.0	115.0
	MC50-SF50	0.452	4.0	112.5
自體收縮量 (M-SS)	MC100-SF0	0.452	0.0	113.0
	MC60-SF40	0.452	3.0	115.0
	MC50-SF50	0.452	4.0	112.5
硫酸鹽侵蝕收縮量 (M-SFA)	MC100-SF0	0.485	0.0	58.3
	MC60-SF40	0.485	2.0	55.5
	MC50-SF50	0.485	2.5	56.5



(a) MC100-SF0 DS

(b) MC60-SF40 DS



(a) MC50-SF50 DS

(b) MC100-SF0 SS



圖 4.50 砂漿乾燥及自體收縮試體照片

#### 4.3.4.1 乾燥收縮

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

乾燥收縮試驗依據 CNS 11056 卜特蘭水泥砂漿乾燥收縮量測定法進行試驗，由於摻用大量矽灰，可能造成對體積穩定性的影響，本研究將探討低鹼膠結材對水泥砂漿之體積變化量影響。

圖 4.51 顯示，以矽灰取代水泥用量，其乾燥收縮量皆高於純水泥配比，且矽灰取代水泥量愈多，乾燥收縮量愈大；而各配比之乾燥收縮量約在 28 天後趨於平緩。對於 MC100-DS、MC60-SF40-DS 及 MC50-SF50-DS 的 56 天乾燥收縮量分別為 0.106%、0.156% 及 0.174%，亦即 50% 矽灰取代水泥量的砂漿試體，56 天齡期乾縮量為純水泥砂漿的 1.64 倍，因此，若低鹼性水泥使用大量的矽灰，雖然可以降低孔隙溶液的 pH 值，但會提高乾燥收縮量，因此須注意高取代量所造成的體積穩定不良影響。

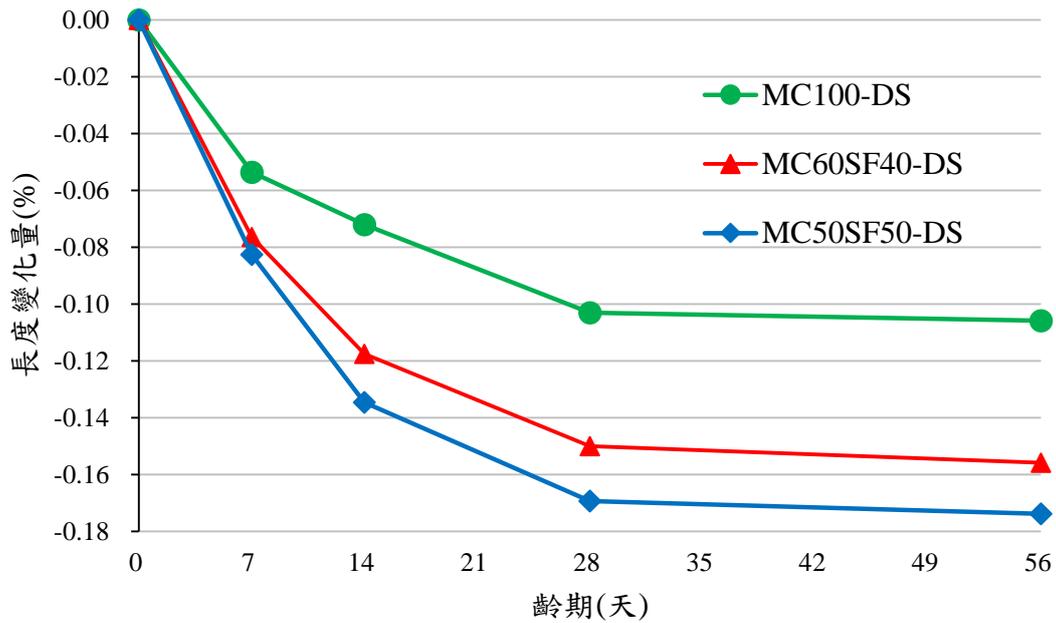


圖 4.51 40 及 50 % 矽灰的砂漿棒乾縮長度變化量趨勢

#### 4.3.4.2 自體收縮

自體收縮試驗參考 CNS 11056 及卜特蘭水泥砂漿乾燥收縮量測定法進行試驗，由於摻用大量矽灰，可能造成體積穩定性的影響，因此本節探討高矽灰取代水泥的砂漿自體收縮行為。

如圖 4.52 可得知，各配比自體收縮量均高於純水泥砂漿試體，約在 28 天後自體收縮量仍持續增加，但增加量趨緩，對於 MC100-DS、MC60-SF40-DS 及 MC50-SF50-DS 的 56 天自體收縮量分別為 0.06%、0.113% 及 0.102%，亦即 50% 矽灰取代水泥量的砂漿試體，56 天齡期乾縮量為純水泥砂漿的 1.7 倍。與乾燥收縮量比較，可發現其自體收縮量較乾燥收縮量低。

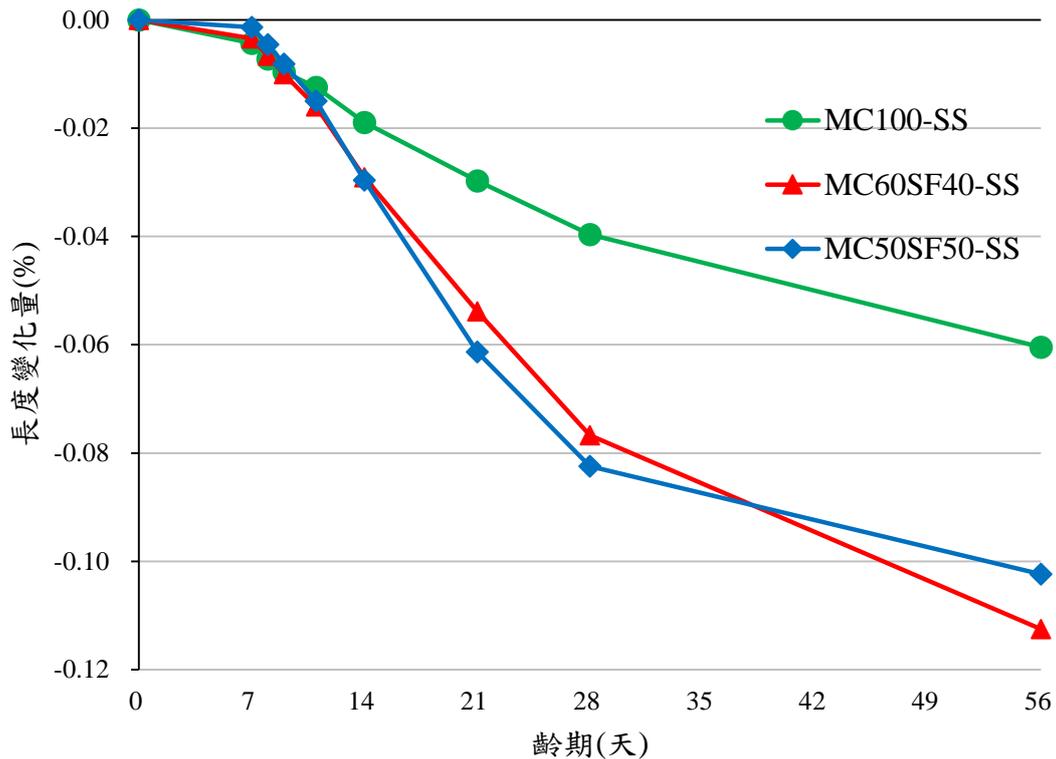


圖 4.52 40 及 50 % 矽灰的砂漿棒自縮長度變化量趨勢

## 4.4 混凝土性質分析

由前述漿體及砂漿性質的試驗結果，及文獻研究成果，在混凝土的研究方面，設計卜特蘭水泥 60% 摻配 40% 矽灰及 50% 摻配 50% 矽灰等二種混凝土，分別添加 1.5%~2.75% 的聚羧酸類強塑劑以發展高坍流度的封塞混凝土為目標，分析低鹼性水泥混凝土的性質。

### 4.4.1 新拌性質分析

設計之低鹼性混凝土配比如表 4.15 所示，進行坍度、坍流度、初凝及終凝時間，於齡期 28、56 及 90 天的 pH 值及抗壓強度量測。結果如表 4.16 所示。

坍度方面，CC100-SF0、CC60-SF40 及 CC50-SF50 的混凝土，坍度分別為 28.8、29.5 及 29.1 cm，坍流度分別為 67.8、70.2 及 68.6 cm，坍度及坍流度均可藉添加強塑劑加以控制，如圖 4.53。

初凝及終凝時間方面，CC100-SF0、CC60-SF40 及 CC50-SF50 的混凝土，初凝分別為 475、425 及 410 min，終凝分別為 655、585 及 565 min，初凝及終凝時間均隨矽灰取代水泥量增加而縮短，40 及 50 % 矽灰取代水泥的初凝時間分別

縮短 10.5 及 13.7 %，終凝時間分別縮短 10.7 及 13.7 %，如圖 4.54。

表 4.15 混凝土配比

配比編號	水膠比	強塑劑 (%)	用量 (kg/m <sup>3</sup> )					
			水泥	砂灰	石英粉	水	粗粒料	細粒料
CC100-SF0	0.825	1.5	200	0	369	165	567	1055
CC60-SF40	0.825	2.0	120	80	369	165	558	1037
CC50-SF50	0.825	2.75	100	100	369	165	556	1033

表 4.16 混凝土試驗結果

配比編號	坍度 (cm)	坍流度 (cm)	凝結時間 (min)		28 天							
					pH 值				抗壓強度(kgf/cm <sup>2</sup> )			
			初凝	終凝	1	2	3	平均	1	2	3	平均
CC100-SF0	28.8	67.8	475	655	12.36	12.42	12.33	12.37	168.9	165.2	158.3	164.1
CC60-SF40	29.5	70.2	425	585	10.82	10.79	10.85	10.82	156.1	148.6	151.2	152.0
CC50-SF50	29.1	68.6	410	565	10.42	10.45	10.43	10.43	131.5	122.1	126.8	126.8

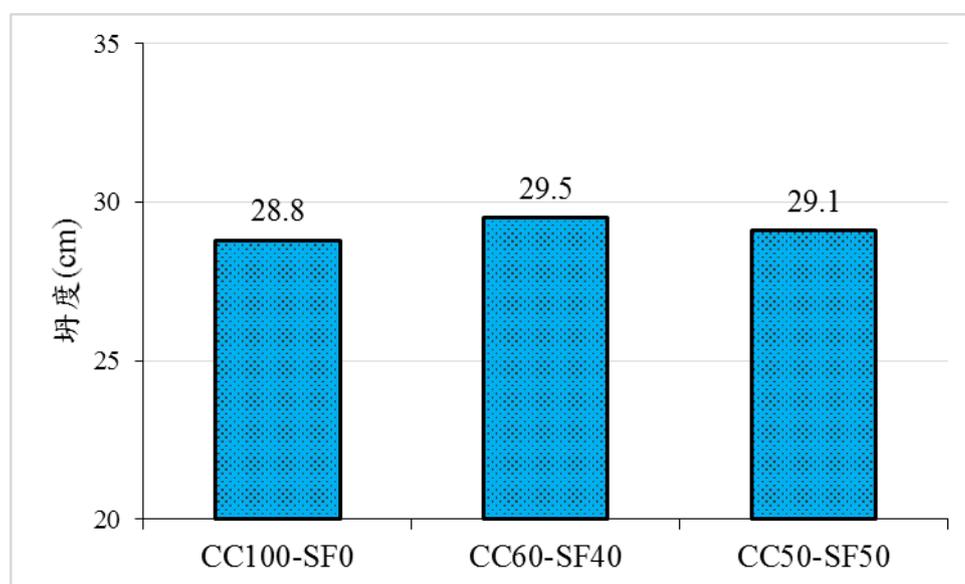


圖 4.53 混凝土坍度

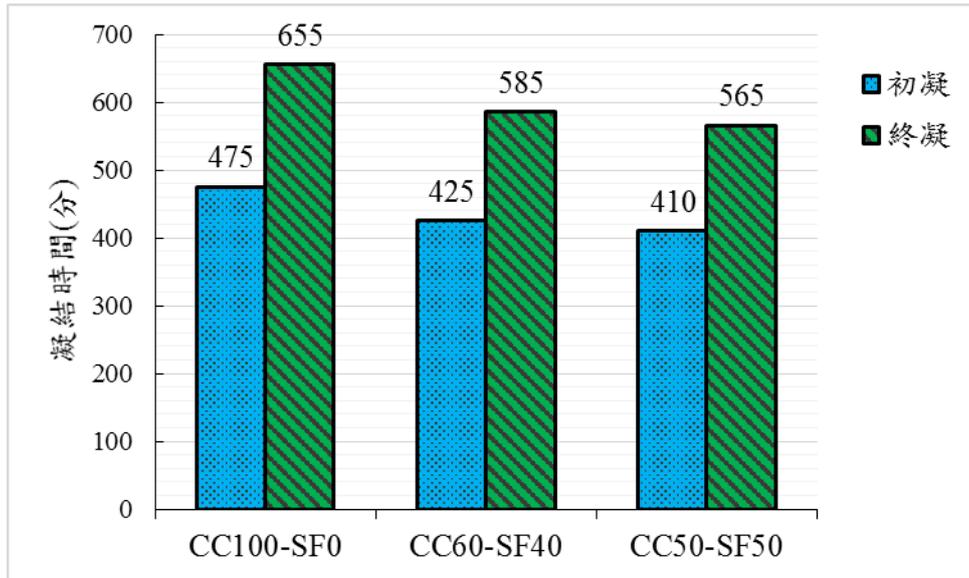


圖 4.54 混凝土凝結時間

## 4.4.2 硬固性質分析

### 4.4.2.1 pH 值

pH 值方面，如圖 4.55，40% 矽灰取代水泥的混凝土(CC60-SF40-W0.825-SP2) 及 50% 矽灰取代水泥的混凝土(CC50-SF50-W0.825-SP2.75)，添加水泥重量分別為 2.0 % 與 2.75 % 強塑劑，齡期 28 天的 pH 值分別為 10.82 及 10.43，均較純水泥混凝土(CC100-SF0-W0.825-SP1.5)的 pH 值 12.37 低，符合低鹼性水泥的 pH 值要求，且 pH 值隨矽灰取代水泥用量增加而降低。

### 4.4.2.2 抗壓強度

抗壓強度方面，試體外觀如圖 4.56 所示，抗壓強度如圖 4.57 所示，40% 矽灰取代水泥的混凝土(CC60-SF40-W0.825-SP2) 50% 矽灰取代水泥的混凝土(CC50-SF50-W0.825-SP2.75)，添加水泥重量分別為 2.0 % 與 2.75 % 強塑劑，28 天的抗壓強度分別為 152.0 及 126.8 kgf/cm<sup>2</sup>，符合表 2.9 中低鹼性封塞混凝土的抗壓強度(10 MPa)要求，28 天抗壓強度隨著矽灰取代水泥量增加而降低，分別為對照組混凝土(CC100-SF0-W0.825-SP1.5)強度(164.1 kgf/cm<sup>2</sup>)的 92.6 % 及 77.3 %，因為使用低水泥用量及高水膠比，故抗壓強度的表現符合預期。

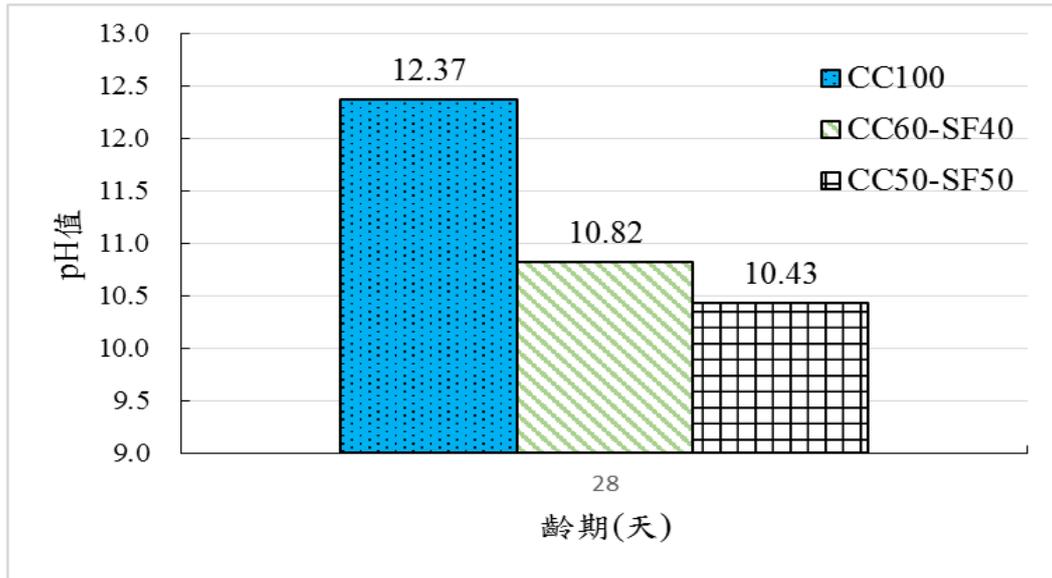
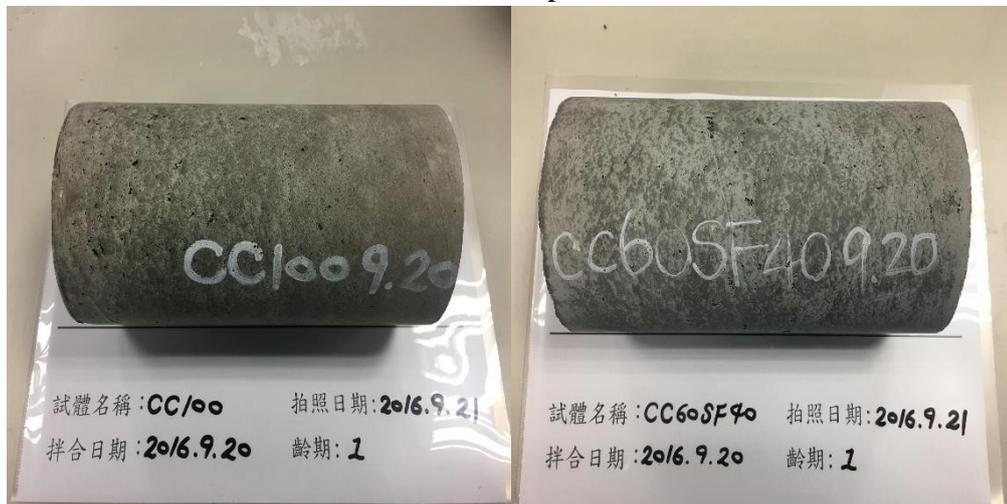


圖 4.55 混凝土 pH 值



(a) CC100-SF0

(b) CC60-SF40



(a) CC50-SF50

圖 4.56 混凝土抗壓試體照片

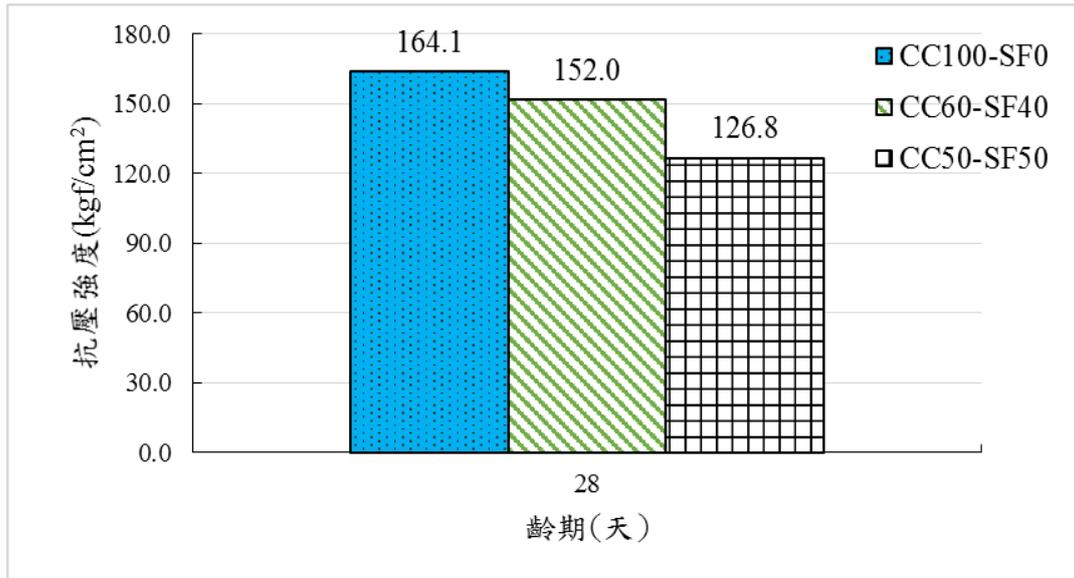


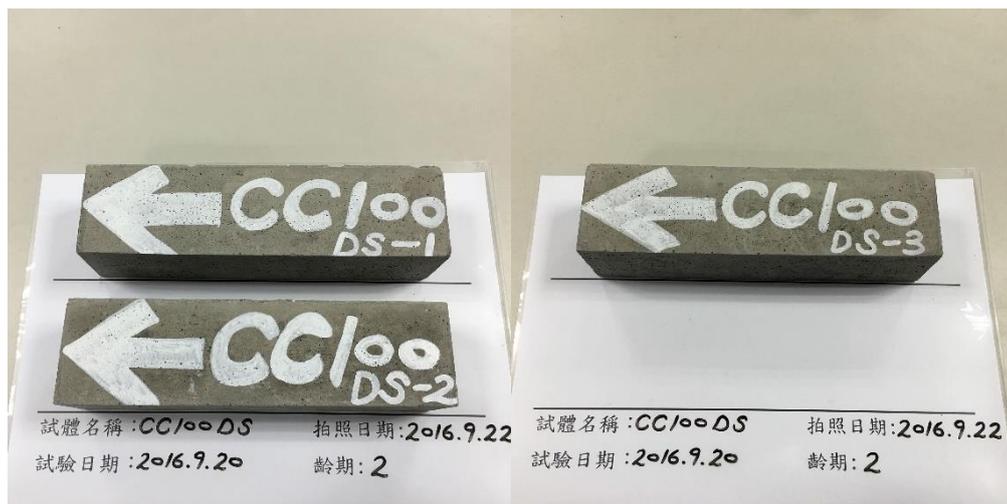
圖 4.57 混凝土抗壓強度

### 4.4.3 耐久性質分析

以下進行混凝土角柱乾燥收縮試驗、硫酸鹽侵蝕試驗及快速氯離子傳輸試驗評估混凝土的耐久性。

#### 4.4.3.1 角柱乾燥收縮

試體照片如圖 4.58，試驗結果如圖 4.59 所示。CC100-SF0、CC60-SF40 及 CC50-SF50 的 28 天角柱乾燥收縮量分別為 0.040、0.028 及 0.031 %，加入矽灰可以減少混凝土的乾燥收縮量。



(a) CC100-SF0 DS



(b) CC60-SF40 DS



(c) CC50-SF50 DS

圖 4.58 混凝土乾燥收縮試驗試體照片

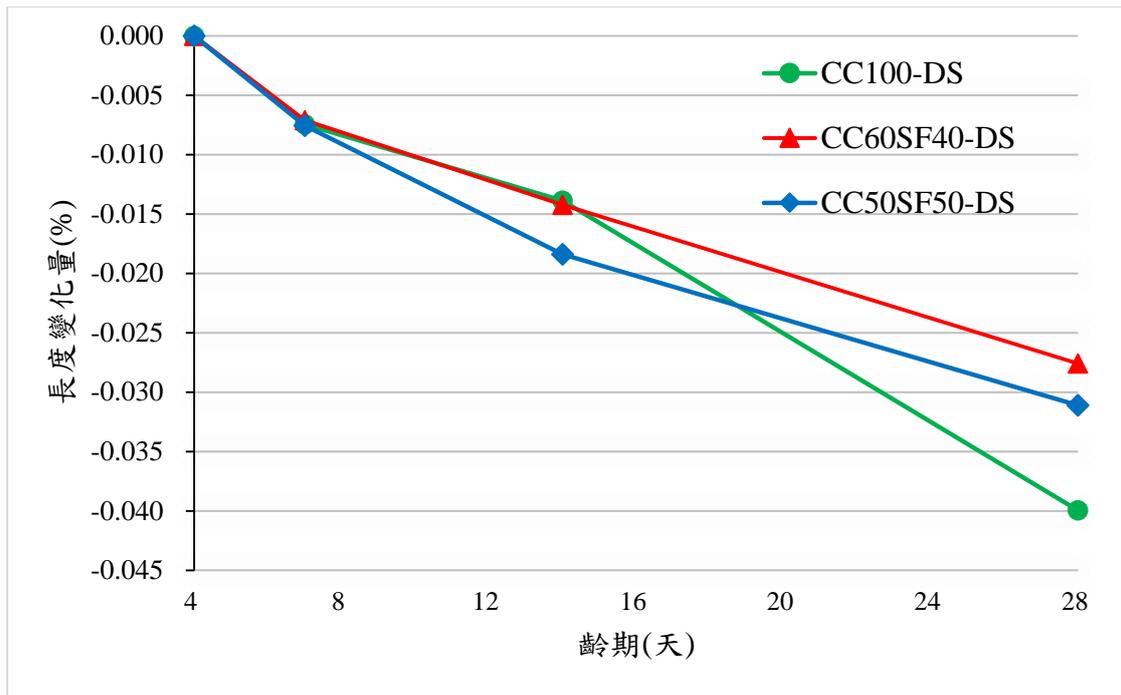


圖 4.59 角柱乾燥收縮長度變化量

#### 4.4.3.2 快速氯離子滲透試驗(RCPT)

表 4.17 為 RCPT 電量與氯離子穿透性關係，表 4.18 為本研究混凝土 28 天齡期的 RCPT 試驗結果，配比 CC100、CC60-SF40 及 CC50-SF50 混凝土的 RCPT 試驗電量分別為 17028、6669 及 5499 C，如圖 4.61，均屬高氯離子穿透性，隨砂灰取代量增加 RCPT 電量大幅減少，CC60-SF40 及 CC50-SF50 分別為對照組的 39% 及 32%。電量值偏高的原因是因為混凝土使用了低膠結材料用量及高水膠比 0.825，結果顯示，高砂灰取代量會降低 RCPT 試驗電量，亦即降低氯離子的穿透能力，但仍需適當降低水膠比以達到低氯離子穿透性的耐久性要求。



圖 4.60 快速氯離子滲透試驗設計

表 4.17 RCPT 電量與氯離子穿透性關係

RCPT總通過電量 (coulombs)	氯離子穿透性
>4000	高
2000~4000	中
1000~2000	低
100~1000	極低
<100	可視為無

表 4.18 混凝土 RCPT 試驗結果

配比	6 小時總通過電量 庫倫(Q)
CC100	17028
CC60-SF40	6669
CC50-SF50	5499

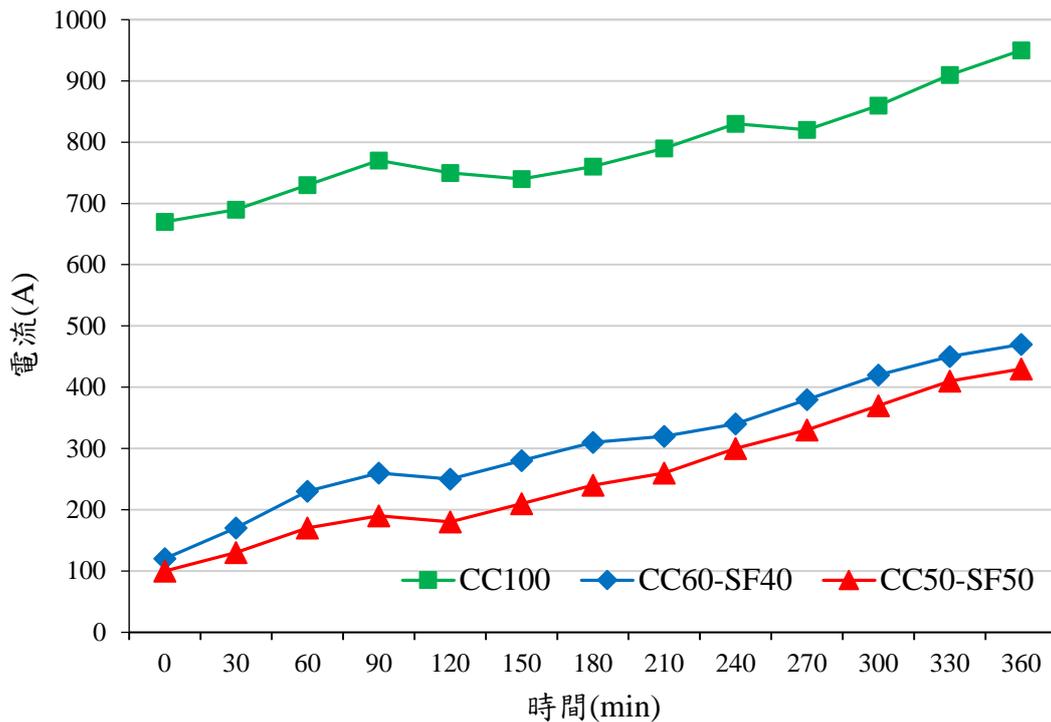


圖 4.61 混凝土快速氯離子滲透試驗結果

## 4.5 綜合討論

本研究主要工作內容及成果摘述如下：

### (1) 水泥混凝土 pH 值測定方法的建立：

由於目前並無對水泥混凝土 pH 值的標準檢測方法，因此需要對量測方法加

以研究，並參考國際研究成果，建立實驗室中檢測水泥混凝土 pH 值的標準方法與能力。本研究的 pH 值量測方法選用 ESL 法，經模擬乾粉狀試樣若與空氣接觸對 pH 值量測影響、溶液與空氣接觸後對 pH 值量測影響、同一料源製成不同杯溶液對 pH 值量測影響、同一杯溶液在不同與空氣接觸時間條件下對 pH 值量測影響等四種測試，結果顯示 ESL 法具有穩定性及重複性。

## **(2) 低鹼性水泥混凝土配比技術發展：**

參考國際合作研究資訊，嘗試發展低鹼性水泥可行配比，針對可行之添加材料特性進行試拌及製作試體，並制定配比設計原則。本研究發現要達到低鹼性水泥混凝土性質的要求，最重要是要掌握膠結材料的性質，利用矽灰取代部分水泥，當取代量達到 40 % 以上時，砂漿及混凝土試體的 pH 值即可符合低鹼性水泥的要求。至於強度及耐久性方面，可藉由調整膠結性材料的用量以符合所要的強度及耐久性要求。在用水量方面，因為加入了高比例的矽灰，會影響混凝土的工作性，需在控制用水量的情形下，加入適當的強塑劑以改善工作性，並可維持強度要求。

## **(3) 低鹼性水泥混凝土之工程特性測試及掌握：**

使用大量之矽灰等高含矽量之材料，可達成低 Ca/Si 比及低 pH 之要求，但因而引發的工作性不佳問題，可藉添加強塑劑改善。抗壓強度也能符合需求。

## **(4) 低鹼性水泥混凝土之耐久性質評估：**

由於低鹼性水泥混凝土之配比較為特殊，而最終處置之障壁功能須長時間維持，故須對低鹼性水泥混凝土之長期耐久性進行實驗評估，確保長時間之密封能力。硬固後乾縮量較純水泥混凝土低，抗硫酸鹽侵蝕能力及抗氯離子滲透能均較純水泥混凝土佳。

## **(5) 參考低鹼性水泥國際合作研究成果，配合國內材料特性及預期成效，嘗試建立國內處置設施使用低鹼性水泥混凝土之審查管制要項：**

純水泥混凝土材料，試體內的 pH 值很高，所以必需要加入卜作嵐材料，以本研究而言，矽灰取代高比例的水泥，至少 40% 以上，將可以滿足低鹼性水泥的低 pH 值要求，檢測 pH 值的方法可選用 ESL 法，試體可直接選擇混凝土加以評估，較能符合實際情形。工作性可藉添加強塑劑加以改善，可進行坍度試驗。至於其它的工程性質方面，例如凝結時間、滲透係數、彈性模數、柏松比、抗拉強

度、抗壓強度及泵送能力將依設計需求進行試驗驗證。

#### 4.6 處置設施使用低鹼性水泥混凝土之建議審查管制要項

放射性廢棄物最終處置場需使用低鹼性水泥混凝土，因純水泥混凝土，試體內的 pH 值很高，一般可使用具有卜作嵐材料特性的礦物摻料，如天然火山灰、矽灰(SF)、高嶺土(MK)、F 型飛灰(FA)、水淬爐石粉(BFS)及 C 型飛灰(FA)等，以降低膠結材料的孔隙溶液 pH 值。檢測 pH 值的方法可直接選擇混凝土利用 ESL 法加以評估，pH 值需小於 11.0；工作性可藉添加強塑劑加以改善，需進行坍度試驗，用量需達到實務需求；至於其它的工程性質，例如凝結時間、滲透係數、彈性模數、柏松比、抗拉強度、抗壓強度及泵送能力將依混凝土設計需求，再進行試驗驗證；此外，亦需要進行穩定性及耐久性的試驗評估。

發展應用於最終處置場之低鹼性混凝土，需掌握應用之場合，針對其功能需求進行考量，以達到使用低鹼性水泥混凝土的預期目標，一般型式包括封塞用混凝土、噴凝土及自充填混凝土等，而各種不同之應用所要求之功能不同，故對於低鹼性水泥混凝土之配比，需具體考量其不同功能的要求及應用方式。例如，封塞用混凝土對於工作性之要求高，而噴凝土則對強度之要求較高，另一方面，自充填混凝土則同時對工作性及強度皆相當重視。除此之外，不論何種應用，最終處置場使用之混凝土皆需具備良好的水密性。

對於最終處置場進行低鹼混凝土配比設計時，經參採瑞典、芬蘭、日本及本研究結果，列出審查管制要項建議：

- (1) 卜作嵐材料如矽灰、飛灰或爐石等取代卜特蘭水泥量須達 40% 以上且配比總矽量須達 55% 矽含量。
- (2) 水泥孔隙溶液目標 pH 值降至 11 以下，且水化產物 C-S-H 膠體鈣矽比降至 0.8。
- (3) pH 值量測方法評估方面，目前各國尚未制定出一套標準化的測試程序，根據瑞典報告書 SKBR-12-02 (2012) 及本研究結果，均發現使用 Ex Situ Leaching method (ESL) 在重複性與再現性會比其它量測 pH 值方法來的適用及精準。
- (4) 低鹼性水泥混凝土之抗壓強度須達到 10 MPa 以上、楊氏模數須達到 20

GPa 以上，而工作性須維持至少 2 小時以上。

- (5) 矽灰為最有效降低孔隙溶液 pH 值之卜作嵐摻料，會加速  $C_3S$  之水化及 C-S-H 膠體形成，故具有高強度，用量需超過 20% 才能消耗氫氧化鈣，但過高的矽灰比例會導致強度增加緩慢、較低的最終強度及對養護環境有較大的敏感性。



## 第五章、結論與建議

### 5.1 結論

本子項計畫以矽灰取代 40-60 % 部分水泥製作低鹼性膠結材，進行膠結漿體、砂漿及混凝土等相同膠結配比的微觀特性、工程性質及耐久性評估，並嘗試建立國內處置設施使用低鹼性水泥混凝土之審查管制要項。進度均依計畫時程完成，目前已獲得以下結論：

1. 由 X 射線繞射分析與 TGA 分析，觀察到水化產物中氫氧化鈣的含量，為影響孔隙溶液 pH 值的主要因素，因此，在水泥中加入卜作嵐材料，會進行卜作嵐反應消耗氫氧化鈣，並形成 C-S-H 膠體將有效降低孔隙溶液 pH 值。
2. 低鹼性水泥混凝土使用於處置設施的國際資訊蒐集與研析方面已完成蒐集及整合的內容中包括：低鹼性水泥混凝土工程特性及耐久性質、低鹼性封塞混凝土、自充填混凝土及噴凝土等研究及應用現況。處置設施使用低鹼性水泥混凝土之審查管制作為進一步蒐集資料的重點。
- 3.
4. 水泥混凝土 pH 值測定方法建立建立方面

研究的 pH 值量測方法選用 ESL 法，經模擬乾粉狀試樣若與空氣接觸對 pH 值量測影響、溶液與空氣接觸後對 pH 值量測影響、同一料源製成不同杯溶液對 pH 值量測影響、同一杯溶液在不同與空氣接觸時間條件下對 pH 值量測影響等四種測試，結果顯示 ESL 法具有穩定性及重複性。

#### 5. 膠結漿體性質分析方面

研究顯示，加入矽灰會降低漿體的工作性；隨著矽灰取代量增加，初凝及終凝時間逐漸減少；配比 C50-SF50 的 28 天 pH 值已接近 11，而配比 C40-SF60 的 pH 值低於 11；配比 C50-SF50 的 28 天強度最高，約較對照組增加 20.6 %；XRD 分析發現，隨著矽灰取代水泥量增加， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{S}$  及  $\text{CaCO}_3$  的含量減少，C-S-H 的含量增加；TGA 試驗發現，矽灰取代水泥量增加，C-S-H 膠體量增加，而  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  含量減少；SEM(EDS)觀察，發現配比 C100-SF0、C60-SF40、C50-SF50 及 C40-SF60，水膠比 0.5 的漿體，養護 28 天後的鈣矽比分別為 4.07、0.96、0.78 及 0.52，由漿體內部結構、微裂縫及鈣矽比結果顯示，當使用矽灰取代水泥

時，配比 C50-SF50 最佳。

#### 6. 砂漿性質分析方面

未添加強塑劑時，砂漿流度隨矽灰取代量增加而降低；當  $W/B=0.633$  時，對照組(MC100-SF0)砂漿恰達到標準流度，MC60-SF50 及 MC50-SF50 砂漿的強塑劑需求量分別為 1.6 及 2.3 %；加入強塑劑使矽灰砂漿維持工作性，並不會對試體 pH 值造成負面影響；以添加強塑劑方式改善工作性，不會對砂漿或混凝土的強度產生負面影響。

#### 7. 混凝土性質分析方面

40%矽灰取代水泥的混凝土，添加水泥重量 2%強塑劑，工作性可符合要求，28 天 pH 值可降至 10.82，可減少乾燥收縮量，提高抗硫酸鹽侵蝕能力及抗氯離子滲透能力。

8. 對於最終處置場進行低鹼混凝土配比設計時，經參採瑞典、芬蘭、日本及本研究結果，列出審查管制要項建議：

- (1) 卜作嵐材料如矽灰、飛灰或爐石等取代卜特蘭水泥量須達 40% 以上且配比總砂量須達 55% 砂含量。矽灰為最有效降低孔隙溶液 pH 值之卜作嵐摻料。
- (2) 水泥孔隙溶液目標 pH 值降至 11 以下，且水化產物 C-S-H 膠體鈣砂比降至 0.8。
- (3) pH 值量測方法評估方面，根據瑞典報告書 SKB R-12-02 (2012) 及本研究結果，均發現使用 ESL 在重複性與再現性會比其它量測 pH 值方法來的適用及精準。
- (4) 對於低鹼性水泥混凝土之配比，需具體考量其不同功能的要求及應用方式，不論何種應用，最終處置場使用之混凝土皆需具備良好的水密性。

## 5.2 建議

1. 本研究使用低鹼膠結材矽灰為主軸，孔隙溶液 pH 值量測齡期至 90 天，未來可進行較長齡期量測之研究及添加其他卜作嵐材料作為輔助膠結材像是爐石與飛灰等，藉此瞭解不同膠結材在水化完成後對孔隙溶液 pH 值的變化，作為長期參考依據。
2. 未來研究可使用 ICP 離子定量，量測不同配比各元素的離子含量變化，藉以

瞭解各元素離子含量的變化是否會影響孔隙溶液 pH 值。

3. 製作低鹼性水泥混凝土圓柱試體時，由於高水膠比(0.825)情形下，其坍度、坍流度及工作性很高，因此不需要任何搗實及震動方能減少氣泡產生。



## 參考文獻

- 行政院公共工程委員會，「公共工程飛灰混凝土使用手冊」(1999)。
- 行政院公共工程委員會，「公共工程飛灰混凝土使用手冊」(1999)。
- 黃兆龍，「高性能混凝土理論與實務」，詹氏書局，臺北(2003)。
- 黃兆龍，「卜作嵐混凝土使用手冊」，科技圖書(2007)。
- 黃兆龍，「混凝土性能與行為」，詹氏書局，第三版，臺北(2007)。
- A. Hidalgo, I. Llorente, C. Andrade, (2003), “Preliminary physico-chemical characterization of some low pH concretes using silica fume and aluminous cement.” Proc. Workshop on qualification of low pH cement for a geological repository, Stockholm, Sweden, October 15-16.
- A. Hidalgo, M. Castellote, I. Llorente, C. Alonso and C. Andrade, (2005), “The development of the optimal concrete composition compatible with bentonite stability.” ECOCLAY II. Effects of cement on clay barrier performance - phase II, Final Report, contract FIKW-CT-2000-00028, European Commission, pp. 118-131.
- Anders Bodén, Ursula Sievänen, (2005), “Low-pH injection grout for deep repositories.” POSIVA-Working Report, 2005-24.
- M. Snellman, T. Vieno, (2005), “Long-term safety aspects of the use of cement in a repository for spent fuel.” Proc. 2<sup>nd</sup> low pH Workshop, Enresa, SKB and the ESDRED-project, Madrid, Spain, June 15-16, pp. 27-40.
- Ukrainczyk, N., Ukrainczyk, M., Šipušić, J. and Matusinović, T. (2006), “XRD and TGA investigation of hardened cement paste degradation,”  
11<sup>th</sup> Conference on Material, Processes, Friction and Wear,  
MATRIB’06, Vela Luka, pp. 22-24.
- Céline Cau Dit Coumes, Simone Courtois, Didier Nectoux, Stéphanie Leclercq, Xavier Bourbon, (2006), “Formulating a low-alkalinity, high-resistance and low-

- heat concrete for radioactive waste repositories.” *Cement and Concrete Research*, 36(12), pp. 2152-2163.
- Claire Watson, Steven Benbow, David Savage, (2007), “Modelling the interaction of low pH cements and bentonite.” SKI Report 2007:30.
- David Savage, Steven Benbow, (2007), “Low-pH-cements.” SKI Report 2007:32.
- M. Codina, C. Cau-dit-Coumes, P. Le Bescop, J. Verdier, J.P. Ollivier, (2008), “Design and characterization of low-heat and low-alkalinity cements.” *Cement and Concrete Research*, 38(4), pp. 437-448.
- Carsten Vogt, Björn Lagerblad, Kjell Wallin, Franziska Baldy, (2009), “Low pH self compacting concrete for deposition tunnel plugs.” SKB Rapport R-09-07.
- J.L. García, A. Hidalgo, C. Alonso, Fernández Luco, (2010), “Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories Resistance against ground waters aggression.” *Cement and Concrete Research*, 40(8), pp. 1290-1297.
- Fidel Grandia, Juan Manuel Galíndez, Jorge Molinero, David Arcos, (2010), “Evaluation of low-pH cement degradation in tunnel plugs and bottom plate systems in the frame of SR-Site.” SKB Technical Report TR-10-62.
- M.C. Alonso, J.L. Garcia, A. Hidalgo, L. [Fernández Luco](#), (2010), “Development and application of low-pH concretes for structural purposes in geological repository systems.” *Woodhead Publishing Series in Energy: Number 9*, pp. 286-322.
- Tingting Zhang, C.R. Cheeseman, L.J. Vandeperre, (2011), “Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (M-S-H).” *Cement and Concrete Research*, 41(4), pp. 439-442.
- Barbara Lothenbach, Erich Wieland, (2012), “Chemical evolution of cementitious materials.” Proc. Workshop organised by OECD/NEA Integration Group for the Safety Case, Cementitious materials in safety cases for geological repositories for radioactive waste: role, evolution and interactions, Brussels, Belgium, November 17-19, 2009, pp. 69-72.

- M.C. Alonso, J.L. García Calvo, C. Walker, M. Naito, S. Pettersson, M. Vuorio, H. Weber, H. Ueda, K. Fujisaki, (2012), “Development of an accurate pH measurement methodology for the pore fluids of low pH cementitious materials.” SKB R-12-02.
- J.L. García Calvo, M.C. Alonso, A. Hidalgo, L. Fernández Luco, V. Flor-Laguna, (2013), “Development of low-pH cementitious materials based on CAC for HLW repositories: Long-term hydration and resistance against groundwater aggression.” *Cement and Concrete Research*, 51, pp. 67-77.
- Barbara Lothenbach, Daniel Rentsch, Erich Wieland, (2014), “Hydration of a silica fume blended low-alkali shotcrete cement.” *Physics and Chemistry of the Earth*, 70-71, pp. 3-16.