

鋼筋混凝土污水處理系統之腐蝕防治

薛少俊 *

一、前 言

污水處理設備之計畫、設計、構工和操作是一件相當複雜繁瑣的問題，其涵蓋著工程科技與社會等方面。因此除了要吻合放流需求外，污水處理系統也必須滿足許多環境條件，諸如：

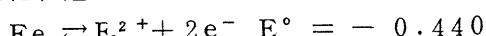
1. 處理單元之使用壽限。
2. 處理工廠擴大之難易性。
3. 處理設備之特性。
4. 未來商業和工業成長造成日益增多之不同特性污水。
5. 回收成本利潤。

對於這些條件的考量，在初始設計若不能適量地選擇材料和處理系統相配合，將導致未能完善處理污水前，就已失去其功能，甚者因材料腐蝕而造成二次污染。雖然處理設備具有其特性，也無法達到操作預定的目標。

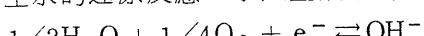
一般污水處理系統的外部結構物絕大部份為鋼筋混凝土材料，而混凝土提供補強鋼筋具特殊的防蝕性，形成緊密的黏性膜，使得鋼筋鈍化和抑制腐蝕。但是在高度污染性廢水使用環境下，却會破壞鋼筋原有的鈍化特性和加速其腐蝕。本文首先介紹污水對鋼筋混凝土之腐蝕原理，然後導引腐蝕監測和控制方法，以作為污水處理業者作業之參考。

二、腐蝕原理

鐵由化學攻擊而腐蝕，在含水介質中最普遍的形式為電化學行為⁽³¹⁾，其間涉及到電子的轉移，構成氧化和還原反應的條件。在陽極起氧化反應，使鐵產生離子化而放出電子：



陰極則產生水的還原反應，水與空氣中的氧吸收電子而形成氫氧離子： (1)



$$E^\circ = 0.401 \quad (2)$$

* 益鼎工程公司工程師

,如圖1所示。在污水環境下,鋼筋最易遭受氯離子、硫酸鹽離子和生物腐蝕,茲說明之:

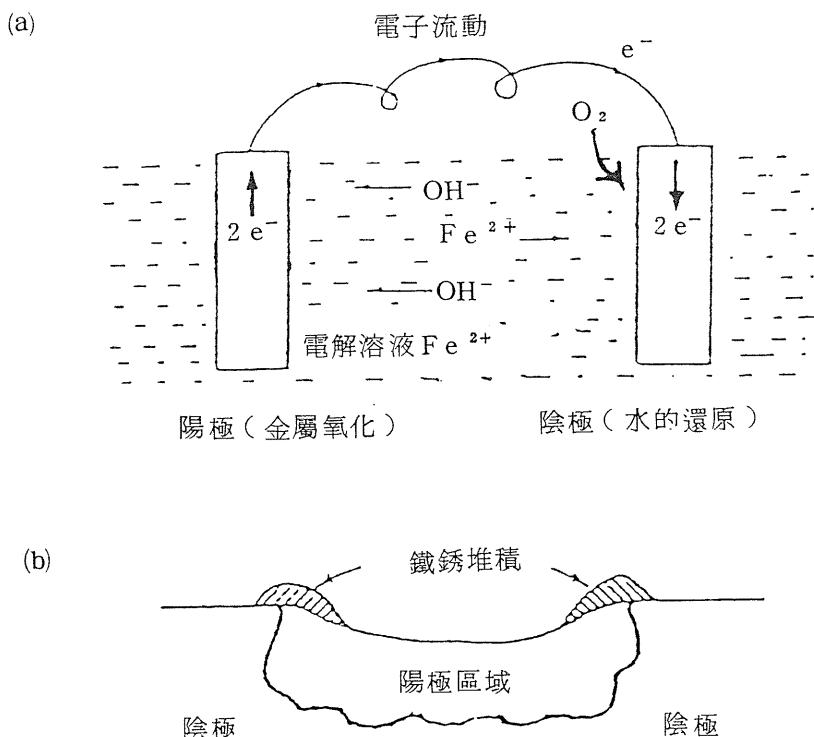
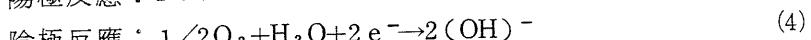
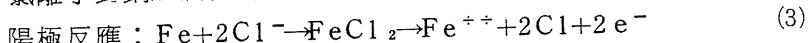


圖1 金屬的腐蝕(a)電化腐蝕基本條件(b)單一鋼筋的生鏽⁽²⁴⁾

(一)氯離子腐蝕機制

氯離子對鋼筋腐蝕的影響主要視含水量和陰極極性化所需氧的含量而定,其影響如下:



氯離子的含量除非水泥中有相當的C₃A含量,否則均應限制,一般pH值為12.5至13.2的鹼性環境下,氯含量規定不得超過0.2至2.8 kg/m³混凝土⁽¹²⁾,見圖2。

(二)硫酸鹽腐蝕機制

硫酸鹽侵蝕實際上是非常複雜的過程,也牽涉到許多次要過程,包含了一連串的二次反應(secondary processes)。基本上硫酸鹽侵蝕機制(basic sulfate attack)有下列三步驟⁽¹⁴⁾:

1. 在水泥水化硬固後,硫酸鹽離子的滲透(penetration of sulfate ions)由滲透

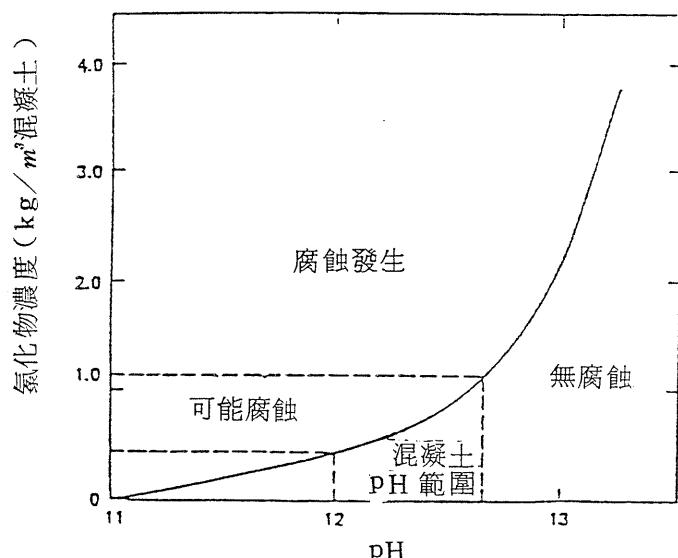
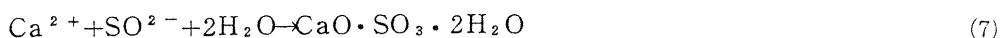


圖 2 氯化物對鋼筋腐蝕環境酸鹼值的影響

係數 (K_p) 及硫酸離子擴散係數 (K_d) 所控制 SO_4^{2-} (液體) $\frac{\text{透過滲透 } K_p}{K_d} \text{SO}_4^{2-}$ (水泥中) (5)

此反應並不產生體積膨脹作用。

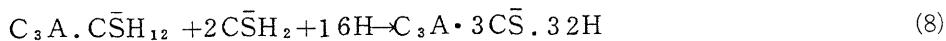
2. 石膏侵蝕 (gypsum corrosion)



石膏侵蝕速率由 SO_4^{2-} 之濃度及 OH^- 的移去率而定此過程由於氫氧化鈣易溶，其氫氧化鈣溶解至石膏結晶 (dissolution-crystallization) 反應將產生體積膨脹約 $41 \text{ cm}^3/\text{莫耳}$ 。

3. 鋁酸鈣侵蝕 (sulfoaluminate corrosion)

由石膏與水化鋁酸鈣合成鈣矾石，而使鋁酸鈣侵蝕。此過程導致最嚴重的侵蝕，其侵蝕程度視 $\text{C}_3\text{A} \cdot \bar{\text{CSH}}_{12}$ 的濃度而定，將生成鈣矾石等鋁鐵三硫系相 (AFt)



會產生相當大的體積膨脹現象 ($\sim 254 \text{ m}^3/\text{莫耳}$)，造成局部應力而會破裂，所以將增大滲透性 (K_p) 和加速惡化。

一般認為步驟 2 是導致膨脹及受硫酸鹽侵蝕崩潰的主因，除了化學反應外，其他物理作用亦將造成相當的影響。

不同程度硫酸鹽對混凝土的侵蝕作用係根據鹽類之陽離子而異，如 H^+ 為最具侵蝕性之物質，會影響 C-S-H 膠體 (鈣 - 硅 - 水化物)，造成孔隙及失去膠結性能，也可能分解硫酸鋁，如圖 3⁽²⁶⁾、4⁽²²⁾和表 1⁽²⁶⁾所示。

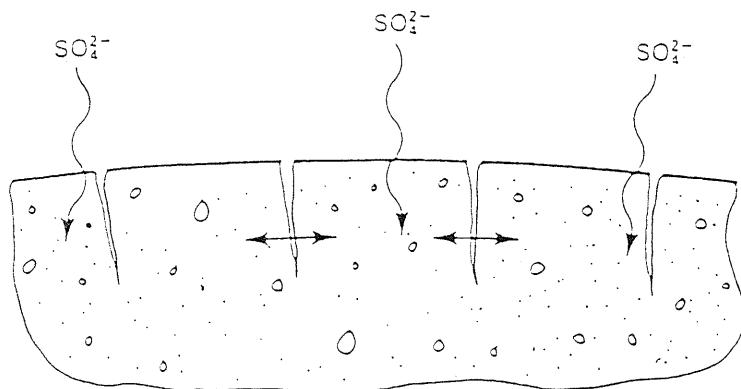


圖 3 硫酸鹽侵蝕混凝土現象

表 1 土壤與水中硫酸鹽濃度對混凝土之侵蝕程度

硫酸鹽侵蝕 程 度	土壤中水溶性硫酸鹽濃度 (以 SO_4^{2-} 表示) %	水 中 硫 酸 鹽 濃 度 (以 SO_4^{2-} 表示) mg/l
可 忽 略	0.00 至 0.10	0 至 150
有 侵 蝕	0.10 至 0.20	150 至 1,500
嚴 重	0.20 至 2.00	1,500 至 10,000
非 常 严 重	2.00 或以上	10,000 或以上

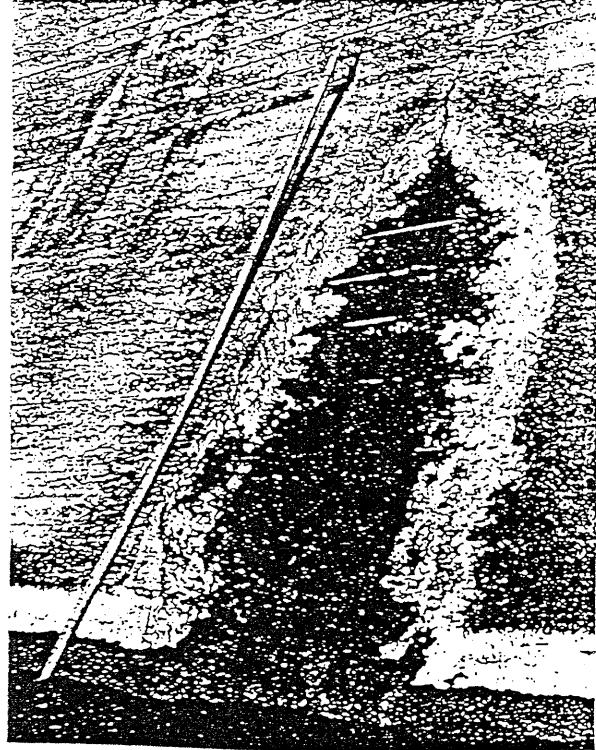


圖 4 硫酸鹽侵蝕水壩範例

(二)生物腐蝕

混凝土可受細菌、海藻、海苔、青苔和海草等損害⁽⁴⁾：細菌對混凝土之作用可分為好氧菌和厭氧菌兩大類，如表2所示；硫礦菌所造成之混凝土腐蝕與硫礦循環有關，參見圖5及圖6^(5,9)，生長於廢水和下水道中，混凝土之污水管在水面上部份受嚴重污染者如圖7^(9,10) 鐵氧化細菌（Iron bacteria）出現在土壤或岩石中，可在混凝土壁上形成坑狀⁽⁴⁾。

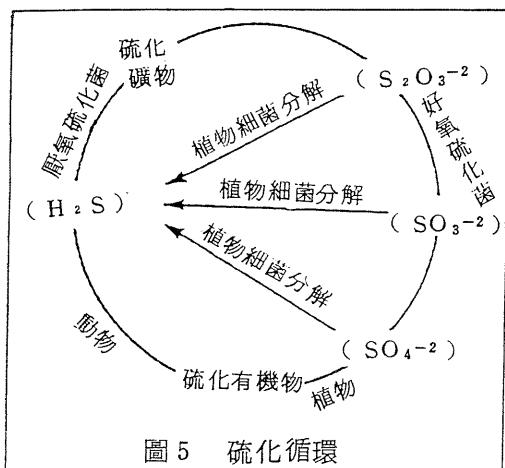


圖5 硫化循環

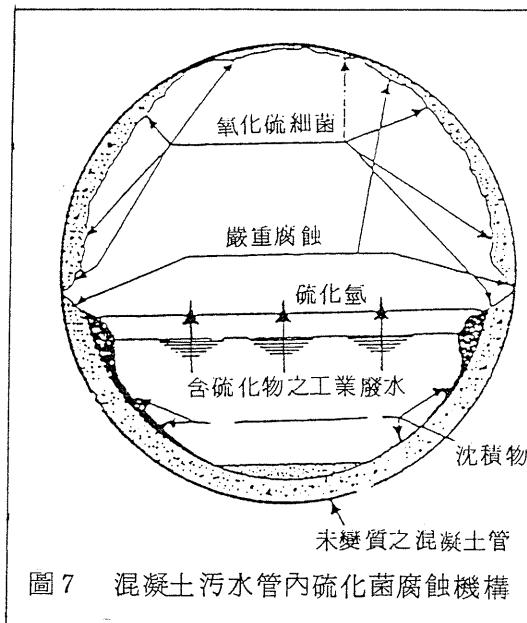


圖7 混凝土污水管內硫化菌腐蝕機構

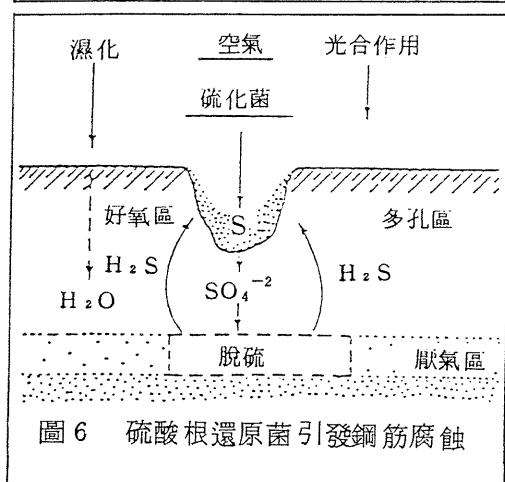
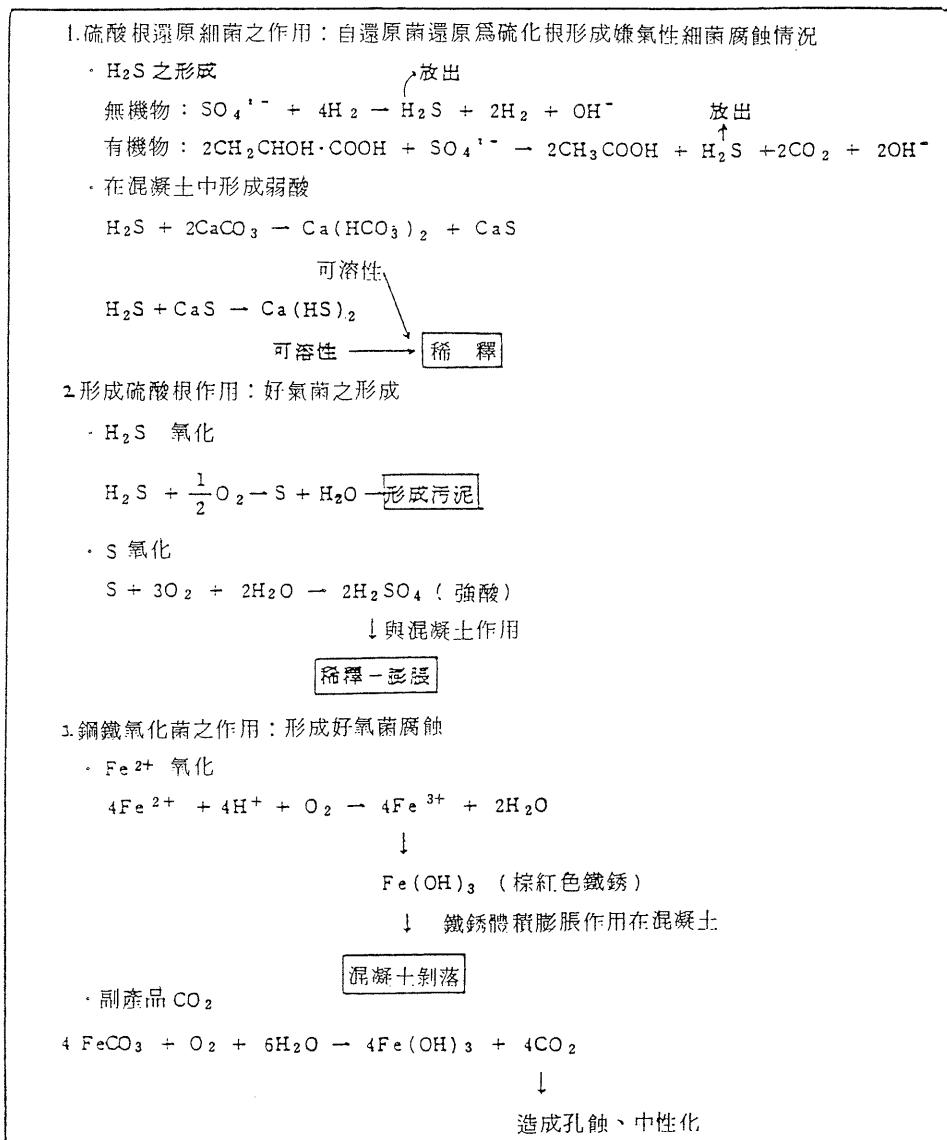


圖6 硫酸根還原菌引發鋼筋腐蝕

海藻之侵蝕性比細菌略差，他們甚至於可形成一保護層，海苔與青苔以碳酸出現，其腐蝕性輕微，海草附著於混凝土結構物上可含海水，蒸發時濃度增高，則對混凝土有害。

表 2 混凝土受細菌作用發生惡化之機理



三、腐蝕監測

在混凝土結構物含有鋼筋補強物中，補強區域發展之電位依瞬時環境和補強狀態而定。這些負極和正極電位區域將形成電偶作用 (electrical couples) 和儲存電偶電流 (galvanic currents)，促使電負極 (陽極) 和電正極 (陰極) 產生電流。假定混凝土為均勻阻抗，延展成半球狀等電位表面如圖8所示⁽¹⁹⁾，此半球狀等電位表面會造成鋼筋腐蝕。對於腐蝕之監測技術必須非常詳細，基於電化學技術敘述如下：

一、AC阻抗 (Resistance)

AC阻抗監測技術應用小的振幅 (+10至20 mV) AC信號，傳至包容電極，藉測定電流之相移、電壓和其振幅和起始擾動比較振幅，使用光譜或頻率響應分析儀得出時間或頻率來表示^(7,13,15,17,29)，見圖9。相移、振幅為頻率歸依和阻抗數據，以複數平面圖 (見圖10) 和Nyquist平面圖 (見圖11) 述之。圖9中 R_s 為混凝土漿液阻抗， R_f 為緊繫於混凝土和鋼筋間界面薄膜之阻抗， R_{ct} 為混凝土和鋼筋間界面阻抗， R_p 為等極化阻抗。AC阻抗亦為再現近似監測技術，使用二或三支電極排列，如圖12所示。若電極補強基本上是鈍態，則使用有其極限。主要是產生半圓形干涉，將關係到：(1)腐蝕速率⁽²⁰⁾，(2)電化學控制機構⁽²⁾，和(3)水泥化學⁽⁸⁾等。

二、線性極化阻抗

極化阻抗法為DC擾動監測技術，基於Stern-Geary⁽³⁰⁾關係式：

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3(\beta_a \times \beta_c)} \times \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{B}{R_p} \quad (9)$$

其中 R_p 為極化阻抗， B 為Stern-Geary 常數，依陽極和陰極反應分佈而定， β_a 為陽極Tafel常數， β_c 為陰極Tafel常數， ΔI 為應用電流， ΔE 為電位改變量， I_{corr} 為腐蝕電流。此技術決定包容於水泥之鋼筋「瞬時」腐蝕速率值，三支使用參考和計數電極安裝貼近於鋼筋， ΔE 和 ΔI 的關係見圖13， R_p 可計之。若無腐蝕電位，極化曲線在 $\Delta I=0$ 之斜率⁽³⁴⁾為

$$\frac{dI}{dE} = \frac{I}{R_p} \quad (10)$$

應用參考電極可能接近於工作電極 (包容鋼筋) 消去 IR 降，即為水泥阻抗，加上雙層阻抗， IR 降對電位的影響，如圖14所示。當腐蝕電壓達到±20 mV，水泥和電極衰退率為時間常數測定值：

$$\text{時間常數} \quad x = RC \quad (11)$$

電流擾動，例如靜電偶極化

$$x = CR_p \quad (12)$$

電位擾動，例如動電位極化

$$x = CR_s \quad (13)$$

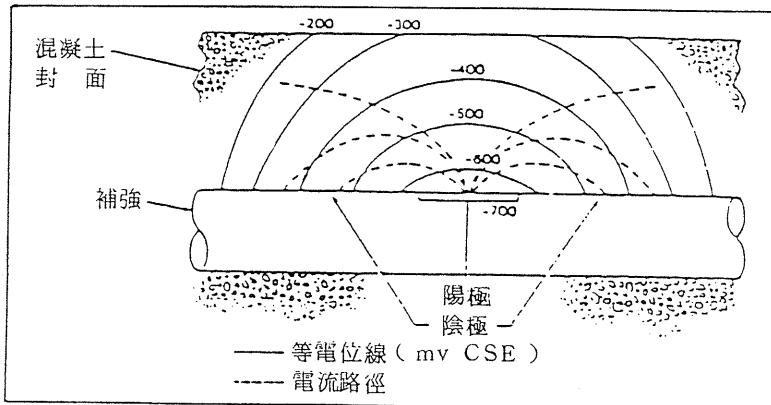


圖 8 混凝土中鋼筋之電流和等電位

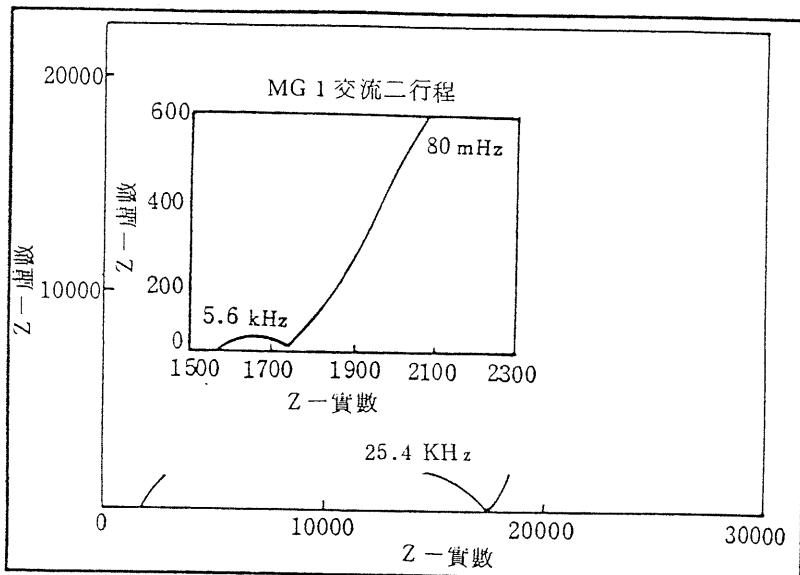


圖 10 混凝土中鋼筋之複數平面圖

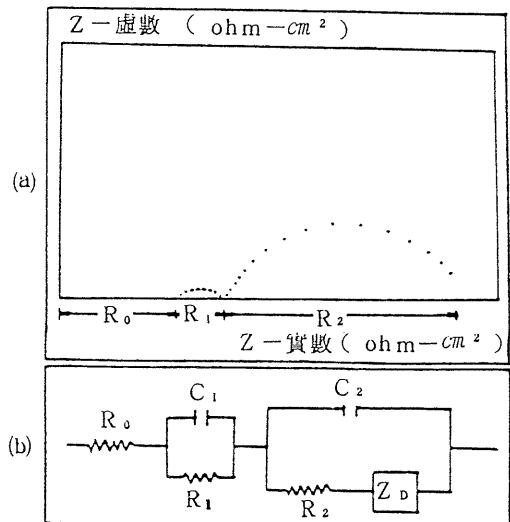
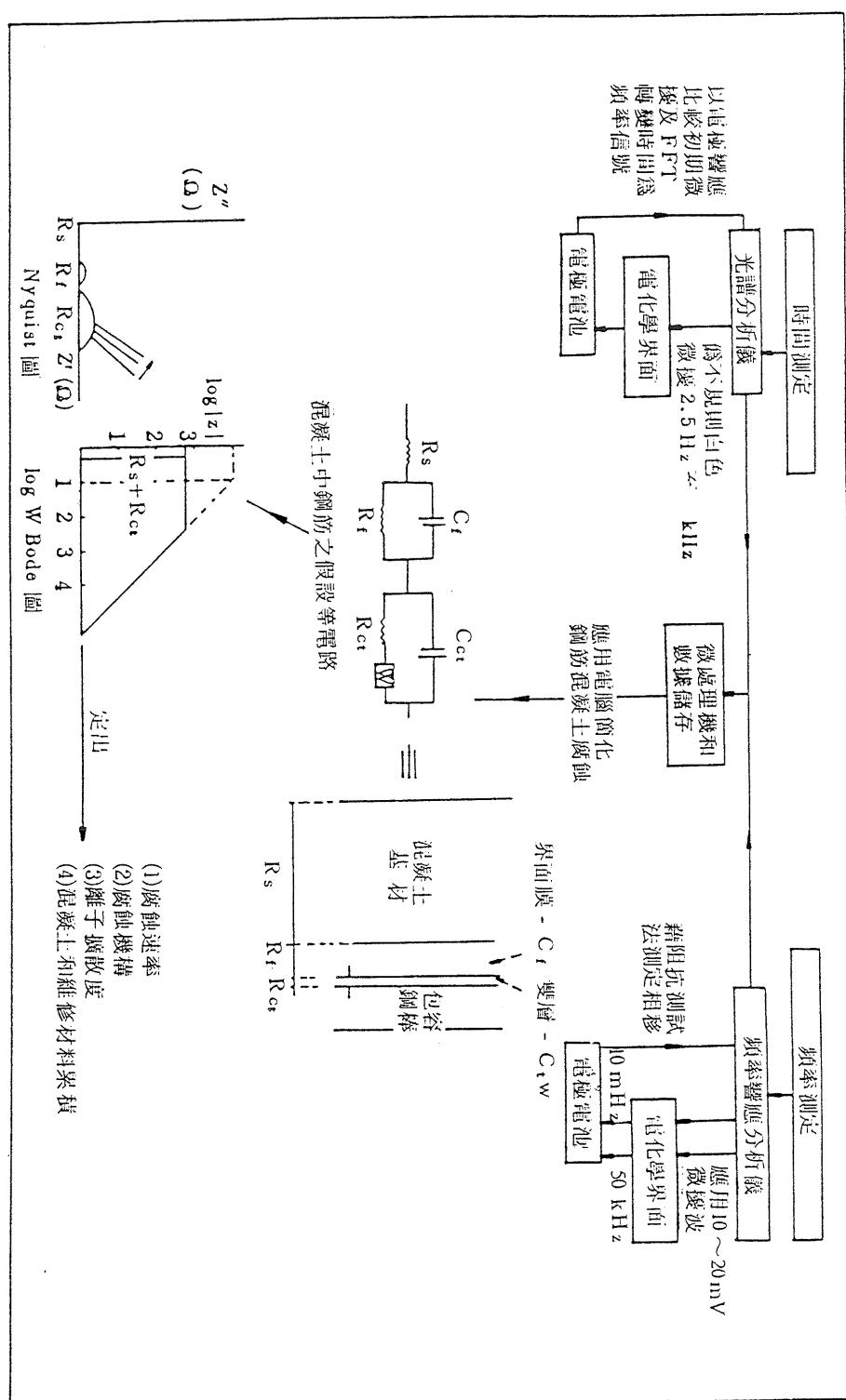


圖 11 (a)混凝土中鋼筋之典型 Nyquist 平面圖
(b)阻抗數據電腦簡化之等電阻圖



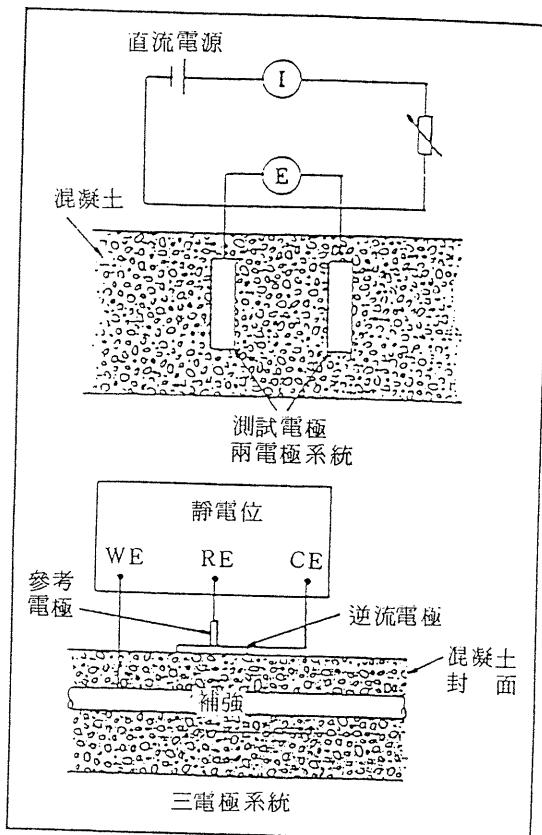


圖12 極化阻抗測試之迴路系統

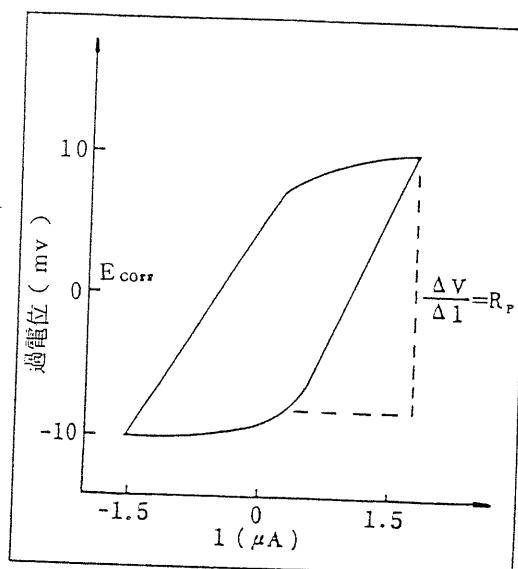


圖13 線性極化掃描圖

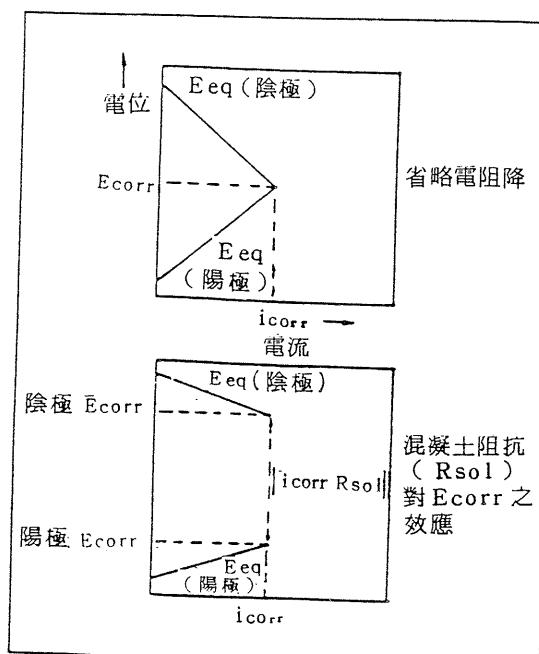


圖14 水泥阻抗關係

四、腐蝕控制

水泥對鋼筋的腐蝕影響是被忽略的，由物理性或化學性作用來考慮，它仍然是甚具影響性的，譬如泌水、鹼質環境、鹼骨材反應，特別是 C_3A 的含量對 Cl^- 的吸附作用，此將使鋼筋的腐蝕性減少，見圖 15⁽²⁵⁾ 及圖 16⁽³²⁾。但若 C_3A 含量過多，則在使用海砂等含 SO_4^{2-} 之離子的骨材狀況下，可能會造成混凝土由於鈣矾石 (Ettringite) 的膨脹破壞而損及混凝土品質。以各型 Portland 水泥製成水泥漿，經抗壓強度試驗結果⁽¹⁴⁾，如圖 17 所示。基本上在齡期為 28 天以前之抗壓強度仍以 I 型最高，而 V 型較低，到 90 天時則逐漸以 II 型之抗壓強度最高，而 I 型略低，此結果印證 Portland 水泥之試體因具較低之 C_3A 及較高的 ($C_3S + C_2S$) 之值而有較佳的晚期抗壓強度，足以遏阻硫酸鹽侵蝕的破壞作用。另外製成水泥漿試體於養護 28 天後經過四次的反覆循環加速試驗，測得其重量損失之情形，如圖 18 以 II 型和 V 型之水泥漿試體浸泡於硫酸鈉產生鈣矾石而重量增加，尚不致於破壞其試體，而普遍 Portland 水泥漿 (I 型) 試體則在經過加速反覆循環兩次作用後，嚴重的破壞剝落，以致於重量損失率會急速增加，證明 II 型、V 型水泥為有較高的強度發展，而不易受到外界長時間硫酸鹽侵蝕產生微裂縫，逐漸的受到惡循環作用而破壞混凝土應有之強度。

再以 1020 碳鋼浸漬在模擬水泥漿體之飽和濃度氫氧化鈣配製硫酸鈉溶液下⁽¹⁾，硫酸鹽濃度愈高或浸漬時間愈長，極化阻抗愈小，即腐蝕速率愈大，見圖 19。因此在不同濃度硫酸鹽侵蝕環境下，選擇水泥材料如表 3⁽²⁶⁾。茲將有關控制腐蝕方式列之如下：

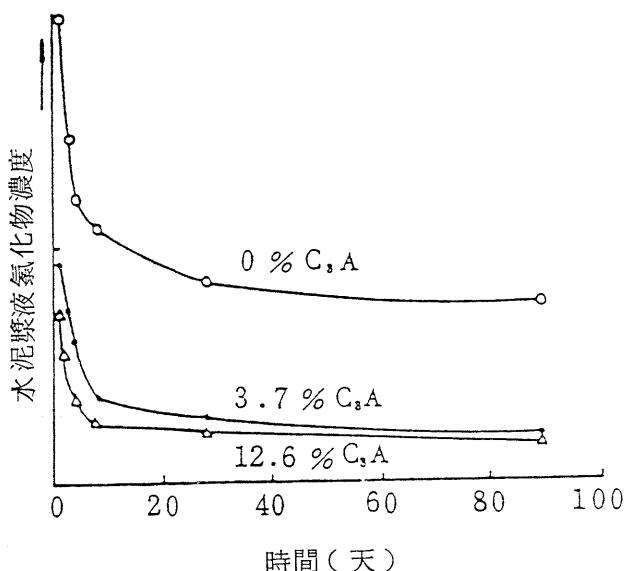


圖 15 水泥漿溶液中氯化物之濃度與
 C_3A 含量、時間的關係

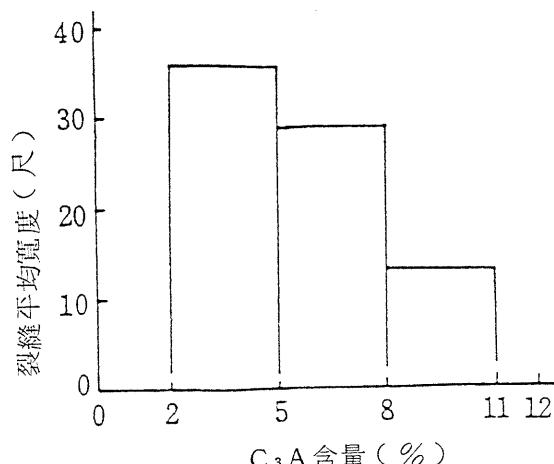


圖 16 混凝土裂縫大小與 C_3A 含量的關係

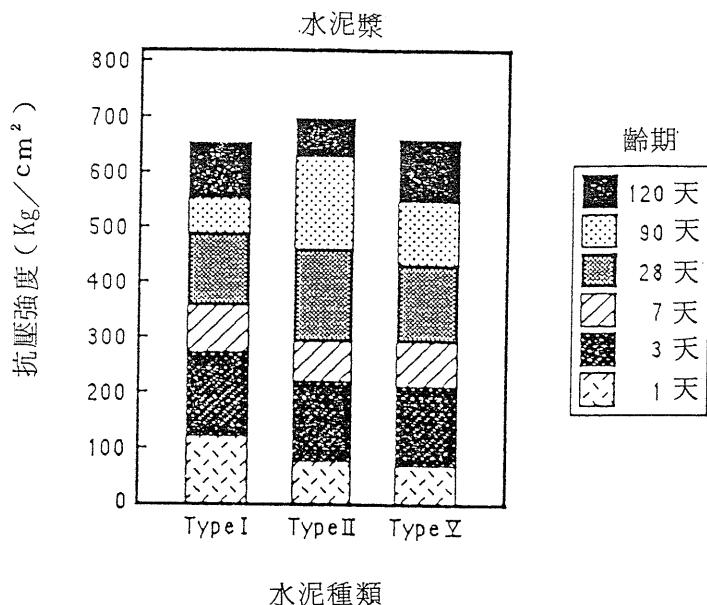
$w/c = 0.485$ 

圖17 不同水泥種類之水泥漿試體抗壓強度比較

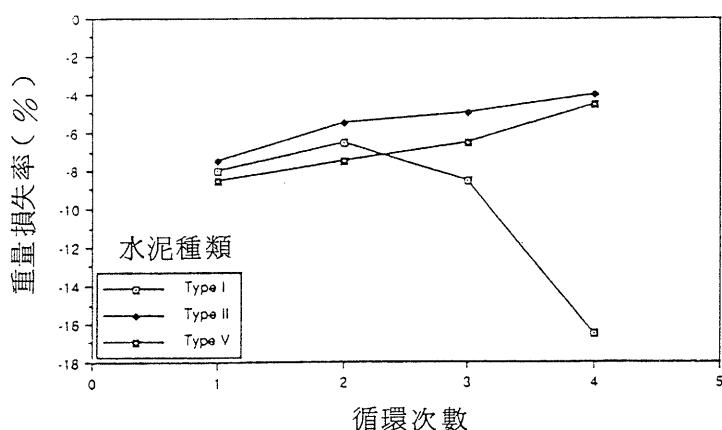


圖18 各型水泥漿試體反覆循環後重量損失

註。重量損失率 = $\frac{\text{每一循環後之重量}}{\text{飽和消石灰水28天之面乾內飽和重量}}$

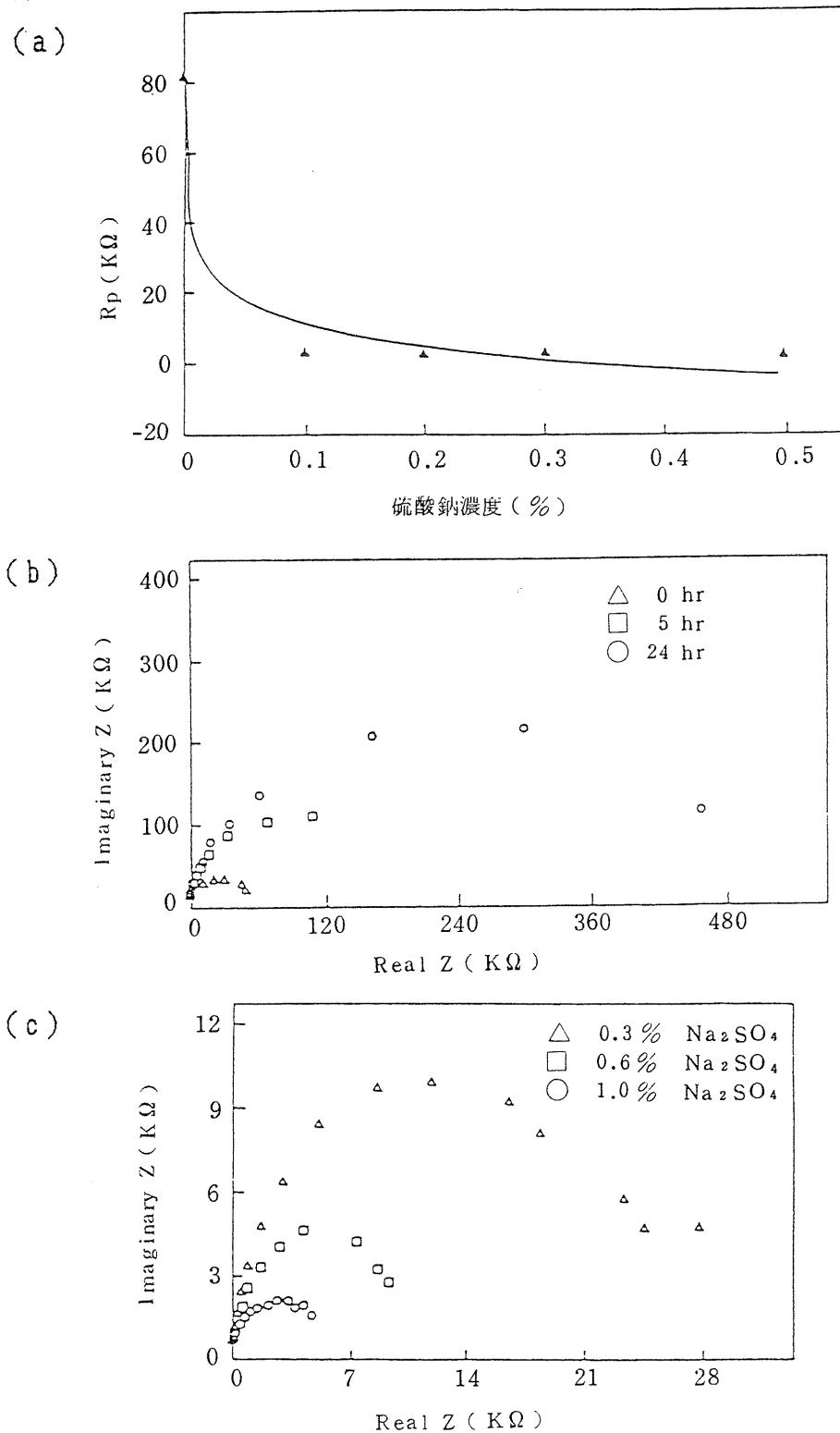


圖19、1020碳鋼浸漬在飽和濃度氫氧化鈣溶液下Nyquist圖

- (a) 不同硫酸鈉含量阻抗值
- (b) 不同浸漬時間(內含 0.3% 硫酸鈉)
- (c) 不同硫酸鈉含量(浸漬時間24小時)

表3 可選用之抗硫酸鹽水泥材料

I 、有硫酸鹽侵蝕環境 ($[SO_4^{=}] = 0.10 \sim 0.20\%$ 或 $150 \sim 1,500 \text{ ppm}$) * * *
A. II型水泥
B. II型水泥加N, F, 或C級波索蘭材料*, $R < 2.5$
C. IP (MS) 混合型水泥**, $R < 2.5$
II 、硫酸鹽侵蝕嚴重環境 ($[SO_4^{=}] = 0.20 \sim 2.00\%$ 或 $1,500 \sim 10,000 \text{ ppm}$)
A. V型水泥
B. V型水泥加N, F, 或C級波索蘭材料, $R < 2.5$
C. II型水泥加N, F, 或C級波索蘭材料, $R < 1.5$
D. IP (MS) 混合型水泥 若 $C_3A < 5.0$ 則 $R < 2.5$; 若 $5.0 < C_3A < 8.0$, 則 $R < 1.5$
III 、硫酸鹽侵蝕非常嚴重環境 ($[SO_4^{=}] \geq 2.00\%$ 或 $\geq 10,000 \text{ ppm}$)
A. V型水泥加N, F, 或C級波索蘭材料, $R < 1.5$
B. II型水泥加N, F, 或C級波索蘭材料, $R < 0.75$
C. IP (MS) 混合型水泥 若 $C_3A < 5.0$ 則 $R < 1.5$; 若 $5.0 < C_3A < 8.0$ 則 $R < 0.75$

* 飛灰屬F級或C級波索蘭材料。

* * 即飛灰水泥(參考ASTM C 593 Blended Hydraulic Cement)

* * * 硫酸鹽濃度($[SO_4^{=}]$), 分別指土壤中水溶性硫酸鹽含量之重量百分濃度, 及每公升水含硫酸根離子之毫克數, 表中 $\text{ppm} = \text{mg/l}$ 。

(-)、礦物質摻料 (Mineral admixture)

飛灰為動力廠烟煤和次烟煤燃燒完後之殘餘物, II型水泥以20%飛灰替代, 在5%氯化物中其抗腐蝕性優於純水泥⁽²¹⁾, 如圖20所示。

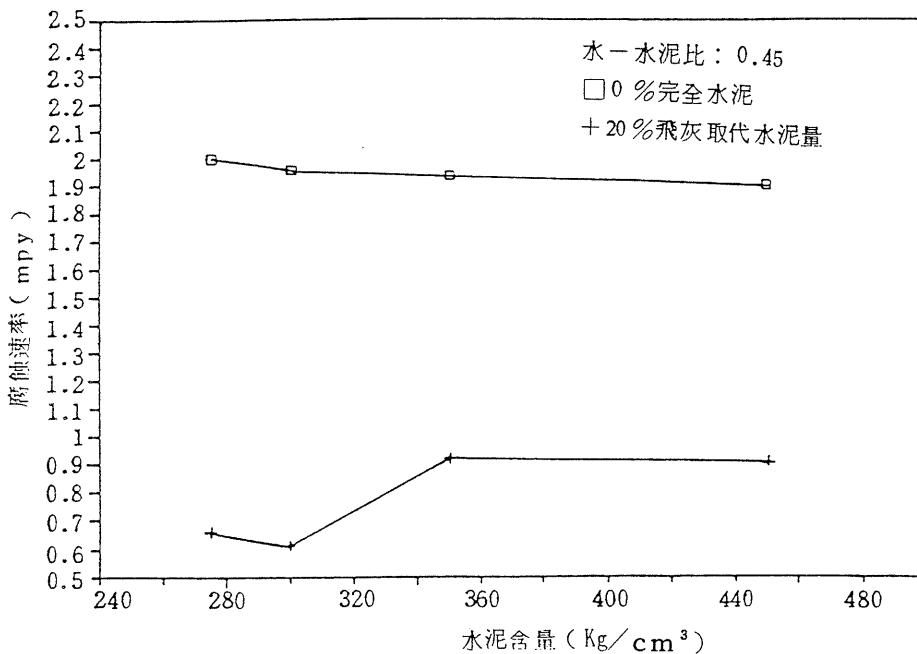


圖20 飛灰取代水泥含量之腐蝕速率現象

另用I型或V型水泥、飛灰、聚甲基纖維素不同組成(見表4)配製試體(用量配比見表5)在常溫養護後置於化學廢液環境(見表6)，試體強度發展變化情形分別如圖21、圖22、圖23、及圖24。比較這四圖顯示，在最初14天內，全部20種配方養護處理試體之強度皆隨時間而增加，但I型水泥為主之養護處理，若未加聚甲基纖維素分散劑，則試體強度在14至28天齡期之間已開始呈現下降趨勢，此後強度繼續下降，90天以後已低於 $120\text{ kg}/\text{cm}^2$ ，(參圖23)。反之預加 $2.86\text{ g}/1$ 聚甲基纖維素，同樣以I型水泥為主之養護處理，即PCI-FA-MC類，試體強度經定期追蹤210天，皆呈穩定成長；14天時該類各配方試體強度皆大於 $200\text{ kg}/\text{cm}^2$ ；90天大於 $250\text{ kg}/\text{cm}^2$ ，210天 $300\text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上(參圖21)。假使以V型水泥為主，預加 $2.86\text{ g}/1$ 聚甲基纖維素之養護處理系列—PCV-FA-MC類，試體強度增長與PC1-FA-MC類似(參圖22)。尤其是以飛灰取代20%與30%水泥，預加聚甲基纖維素情況，使用I型或V型水泥養護處理之試體，常溫養護90天以後強度超越不含飛灰者，此時強度達 $400\text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上，證明加少量聚甲基纖維素分散劑，同時以飛灰取代20~30%水泥之處理方式能達到高強度及減少水泥用量，節省處理費用。

表5 用 量 配 比

名 称	配 比
水泥漿	1 kg
水	583ml
聚甲基纖維素	1.67g

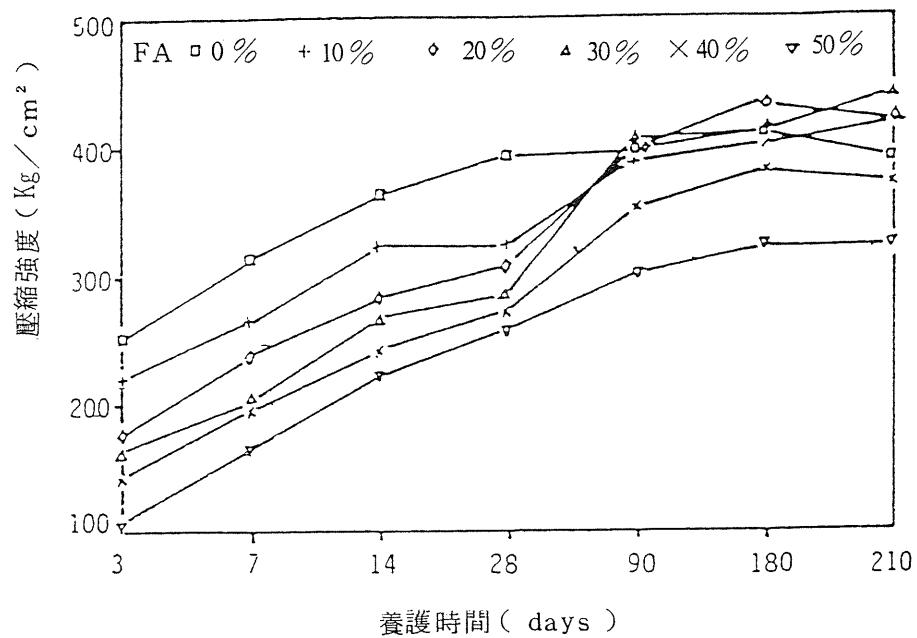


圖21 PCI-FA-MC 常溫養護試體之強度變化

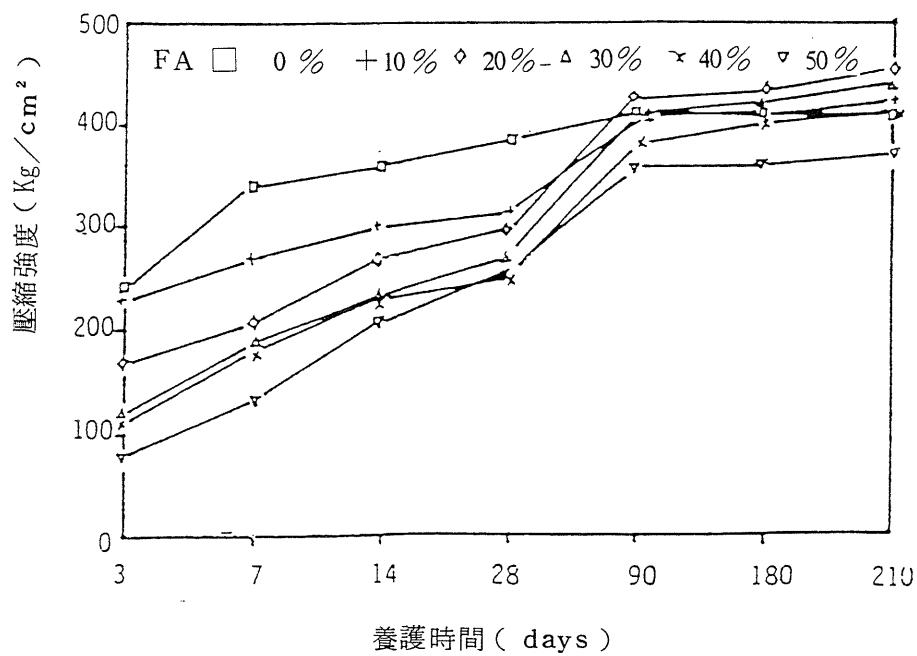


圖22 PCV-FA-MC 常溫養護試體之強度變化

表4 水泥漿之分類與組成

分類及編號、代號	水混漿組成(重量比)		
	I型水泥：飛灰		V型水泥：飛灰
第一類 PCI—FA—MC	1	100	0
	2	90	10
	3	80	20
	4	70	30
	5	60	40
	6	50	50
第二類 PCV—FA—MC	7		100 0
	8		90 10
	9		80 20
	10		70 30
	11		60 40
	12		50 50
第三類 PCI—FA	13	100	0
	14	90	10
	15	70	30
	16	50	50
第四類 PCV—FA	17		100 0
	18		90 10
	19		70 30
	20		50 50

註：符 號 說 明

PCI 卜特蘭 I 型水泥 (Portland Cement Type I)

PCV 卜特蘭 V 型水泥 (Portland Cement Type V)

FA 飛灰 (Fly Ash)

MC 聚甲基纖維素 (Methylcellulose)

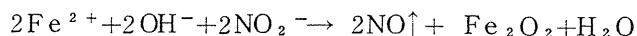
表6 化學廢液組成

P H 值	13 - 14
氯離子濃度 (PPM)	9000 - 58000
硫酸鹽濃度 (PPM)	15000 - 80000

五、腐蝕原理

(一)亞硝酸鈣—陽性抑制劑

衆所皆知碱性介質環境(含氯離子)下，鐵金屬之腐蝕屬於電化學現象。在陽極、陰極分別產生亞鐵離子(Fe^{2+})與氫氧根離子(OH^-)，亞鐵離子(Fe^{2+})與氫氧根離子(OH^-)，亞鐵離子與亞硝酸鹽迅速反應，其方程式為：



亞硝酸鹽之效應在於加強鈍化(3)，是由於本身具有將亞鐵離子氧化成鐵離子能力，不溶於碱性溶液，甚至含有氯鹽之情況，見圖25—28。即使改變水灰比(W/C)亦有相同抑制腐蝕情形，尤其在0.5值以下更有防蝕效果，如圖29和表7所示。另外亞硝酸鹽藉化學作用阻擾氯鹽的腐蝕活性，促成與氯鹽爭奪亞鐵離子為強烈對手，其結果是抑制或加速腐蝕，可用 $[\text{Cl}^-]/[\text{NO}_2^-]$ 比值決定鈍化補強鋼筋所電亞硝酸鹽之基準，其適用範圍應在1.5值以下⁽¹¹⁾。

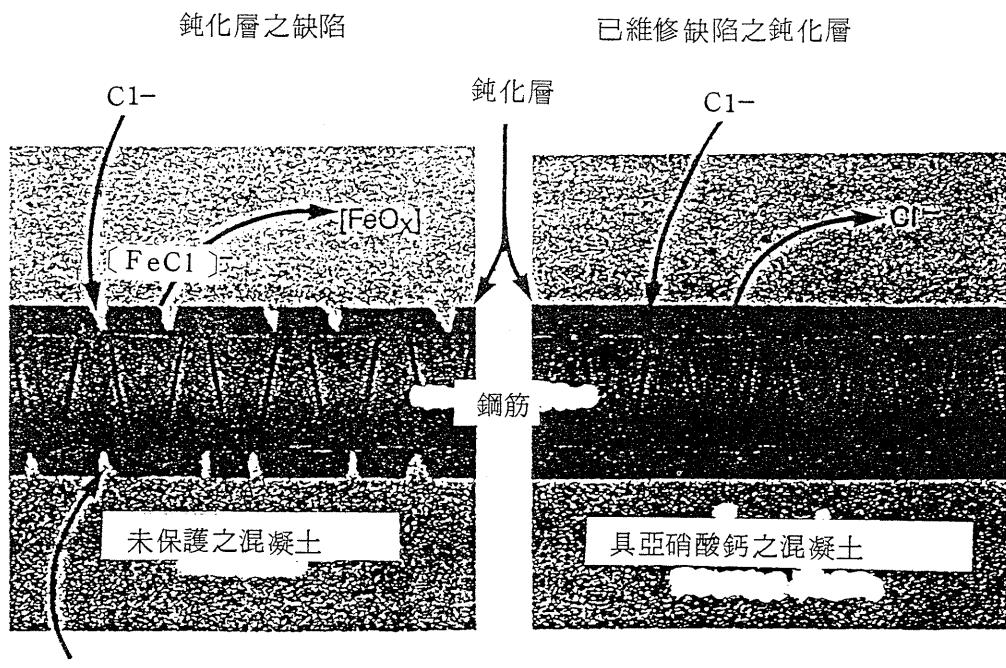


圖25 鋼筋混凝土內加亞硝酸鈣前後之鈍化狀態

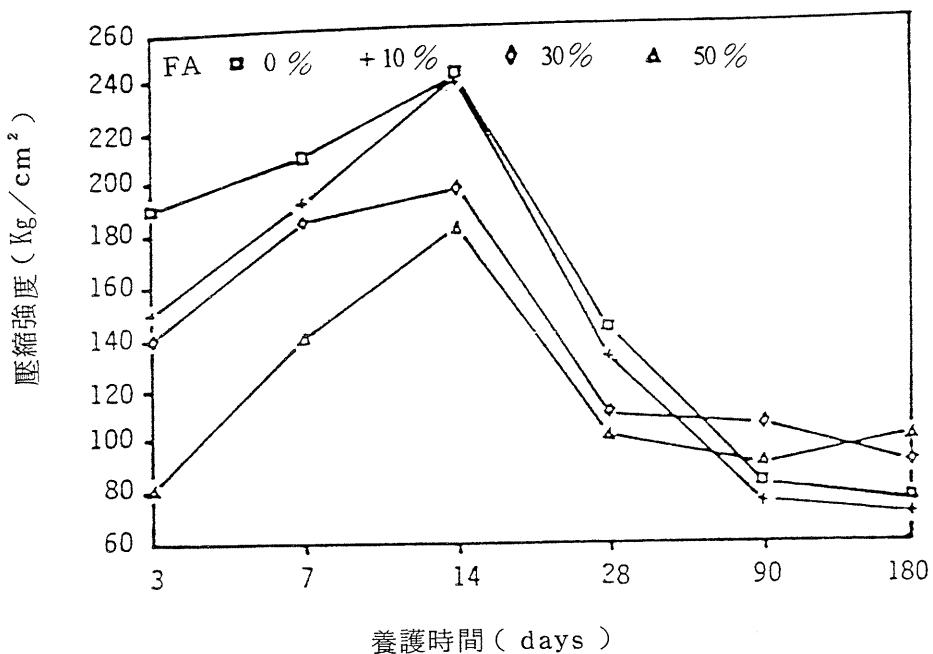


圖23 PCI-FA 常溫養護試體之強度變化

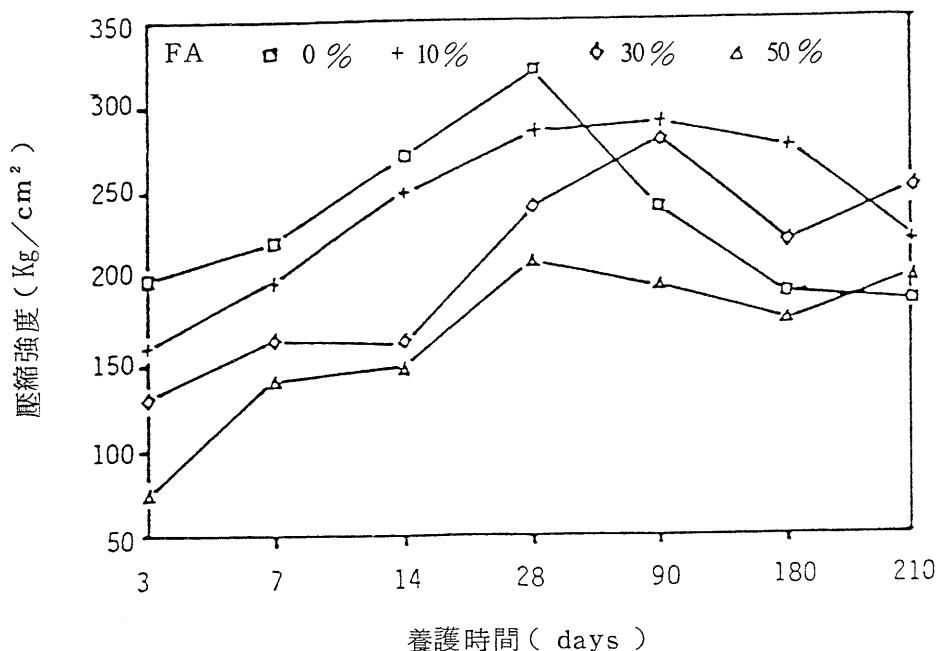


圖24 PCV-FA 常溫養護試體之強度變化

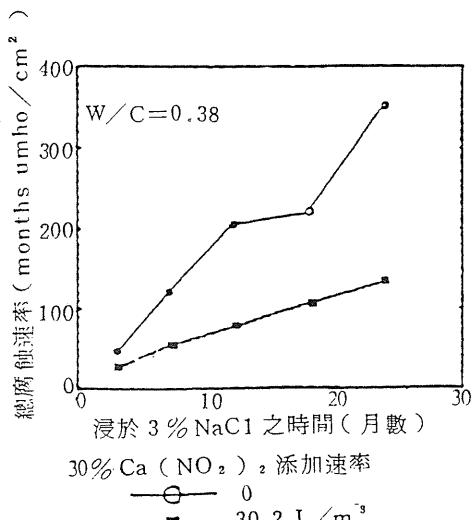


圖 26 $W/C=0.38$ 添加亞硝酸鈣
前後之腐蝕速率

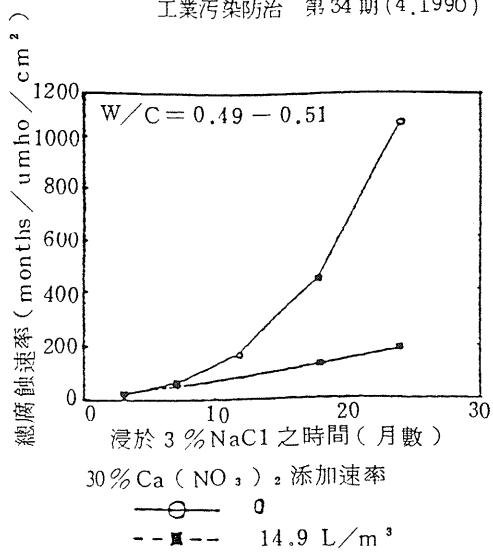


圖 27 $W/C=0.49-0.51$ 添加
亞硝酸鈣前後之腐蝕速率

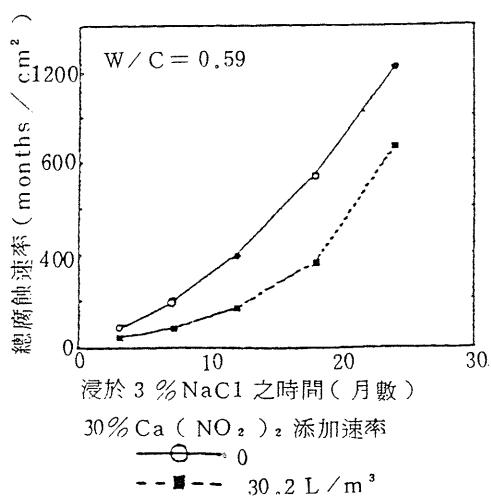


圖 28 $W/C=0.59$ 添加亞硝酸鈣
前後之腐蝕速率

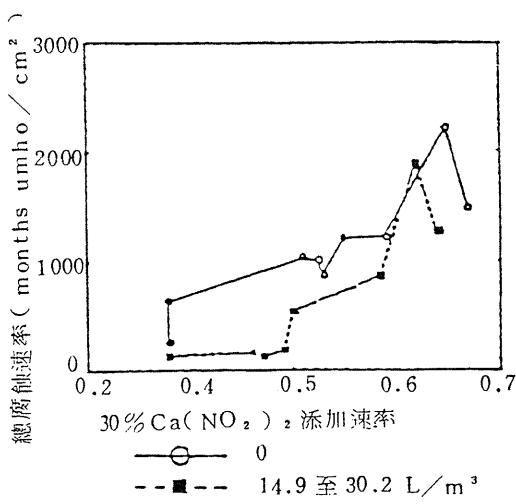


圖 29 腐蝕速率與水灰比的關係

表 7 腐蝕電位和速率、氯含量和鋼筋現象對照表

Trial	W/C	總硝酸鹽量 (Kg/m ³)	曝露時間 (月)	E _{corr} (mv vs. SCE)	腐蝕速率 1 / R _p (um ho / cm ²)	氯含量 (Kg/m ²) [Cl ⁻]	鋼筋現象 LO (註1) [NO ₂] (註2)
1	0.47	7.7	18	-135	4.0	4.7 T 4.9 M 2.7 B	0.4 to 0.61 NC
2	0.38	8.1	24	-105	3.0	3.7 T 3.8 M	0.47 NC
3	0.62	7.4	12	-431	48	20.6 T 20.8 M 16.6 B	2.24 to 2.78 LC
4	0.51	0	18	-496	67	16.2 T 12.2 M 8.2 M	H
5	0.59	0	3	-338 -298	28	6.6 T 3.1 M 1.7 B	D - LC
6	0.46	7.7	3	-101 -341	11	3.7 T 0.5 M 0.8 B	0.1 to 0.4 NC
7	0.52	0	3	-298 -411	14	4.8 T 4.2 M 2.7 B	NC
8	0.59	8.1	12	-341	24	14.9 M 10.1 BM	1.24 to 1.86 LC
9	0.64	7.8	12	-441	35	18.5 TM 15.6 BM	2.0 to 2.38 LC
10	0.38	0	3	-141	11	3.0 T 1.9 M 1.5 B	NC
11	0.55	0	3	-332 -350	31	6.7 T 1.4 M 1.4 B	NC
12	0.67	0	3	-400	25	7.0 T 2.6 M 1.8 B	LC
13	0.49	4	18	-190	9	11.9 T 9.6 M 6.1 B	1.6 to 3.0 NC
14	0.5	4	18	-353	27	10.7 T 8.9 M	2.2 to 2.7 NC
Black 1	0.55	0	3	-350	26	10.1 T 3.4 M 3.0 B	LC - C
Black 2	0.55	0	3	-415	27	7.4 T 3.0 M 0.6 B	NC

註 1 : T : 離試體頂部 1.5 cm, M : 離試體底部 8.9 cm, B : 離試體底部 5.1 cm, TM : 離試體頂部 6.0 cm,

BM : 離試體頂部 9.5 cm (試體長為 15.2 cm)

註 2 : NC : 無腐蝕, D : 不完全, LC : 紅銹 < 10%, C : 10% ≤ 表面腐蝕 ≤ 30% H: 鈣 > 30% 與孔蝕。

(二)亞硝酸——陽性抑制劑

自補強混凝土結構物採用磷酸石膏——火山灰併合之水泥原料後，鋼筋必須著手防蝕。

Rozental et.al.^(27,28)以亞硝酸鈉作為腐蝕抑制劑，同時添加數種微量界面活性劑進行防蝕效果比較。由表8、表9和圖30、圖31可知，具有界面活性劑之腐蝕抑制劑，其腐蝕性較不具界面活性劑者佳。就純粹亞硝酸鈉而言，其去鈍化電位為+0.35 V，而具有界面活性劑則是+0.25 ~ 0.80 V，大大降低陽極極化，提昇亞硝酸鈉的防蝕能力。

表8 添加亞硝酸、界面活性劑之腐蝕試驗結果

添 加 劑 種 類	黏合劑重量 (%)	破損面積比(F%)	平均腐蝕 速率 (g/m ²) day	防蝕效率 (Z%)
NaNO ₂	-	65	0.48	-
NaNO ₂	1	22	0.21	56.3
NaNO ₂	1.5	16	0.17	64.6
Sulfolein	0.3	48	0.33	31.3
NaNO ₂ + sulfolein	1 + 0.3	5	0.08	83.3
NaNO ₂ + sulfolein	1.5 + 0.3	-	0.03	93.8
NaNO ₂ + PAV - 1	1.5 + 0.25	3	0.04	91.7
NaNO ₂ + PAV - 2	1.5 + 0.25	2	0.02	95.8

六、鋼筋表面塗裝

(一)一般塗裝

在鋼筋上實施表面塗裝，為一種增進防蝕期限的有效方法。一般塗裝包括金屬和非金屬兩類，選擇方式應考慮防蝕機制、鋼筋與混凝土的接著性等特性。非金屬類屬於屏障包封，常用的有環氧劑，其抗彎曲性、抗磨耗性、抗刮傷、抗衝擊性極佳，在現場施工上易於修護，其包封完整與否，未包裝之抗海水防蝕效果有明顯的區別，見表10⁽⁶⁾。另外金屬類常用的材料為熱浸鍍鋅類，鍍鋅鋼筋在混凝土凝固之初期（水和）階段會產生氫氣，影響鍍鋅鋼筋與混凝土之握裹力，可先行以鉻、矽處理鍍鋅鋼筋來防止。

由表11得知，噴砂鋼和未處理之鍍鋅鋼較易產生氫化，腐蝕速率加快，而以矽、鉻處理能抑制氫化，尤其是鉻處理鍍鋅鋼筋之抑制氫化性能為較佳⁽¹⁶⁾。相形之下，熱浸鍍鋅（厚度60—80 μm）鋼筋在不同硫酸鹽種類和濃度之環境（溶液組成見表12），仍保有其鈍化層之特質⁽¹⁸⁾，如圖32所示。

表9 添加亞硝酸鈉，界面活性劑之電化學試驗結果

添加劑	添加劑對 黏合劑(%)	3 天		28 天	
		E_{st} mV	$I_{\mu A/cm^2}$ $E = 300$ mV	E_{st} mV	$I_{\mu A/cm^2}$ $E = 300$ mV
-	-	-495±15	13.5-15.6	-620±10	16.9-20.8
NaNO ₂	1.5	175±25	5.4-6.5	-225±25	2.2-3.5
NaNO ₂ + sulfolein	1.5+0.3	-170±10	3.1-3.8	-75±15	0.8-1.0
NaNO ₂ + PAV -1	1.5+0.25	160±20	2.5-4.4	-55±25	0.6-0.9
NaNO ₂ + PAV -2	1.5+0.25	125±15	1.2-2.8	-50±10	0.5-0.6
添加劑		6 月		12 月	
		E_{st} mV	$I_{\mu A/cm^2}$ $E = 300$ mV	E_{st} mV	$I_{\mu A/cm^2}$ $E = 300$ mV
-	-	-450±60	15.7-20.4	445±45	18.1-22.6
NaNO ₂	1.5	-125±15	2.2-4.5	290±30	2.3-4.1
NaNO ₂ + sulfolein	1.5+0.3	-110±10	0.7-0.9	-100±10	0.6-0.8
NaNO ₂ + PAV -1	1.5+0.25	-85±15	0.7-0.9	-88±12	0.3-0.4
NaNO ₂ + PAV -2	1.5+0.25	-75±15	0.4-0.6	-180±20	0.4-0.5

表10 環氧劑包封鋼筋性能

防蝕性質 包封型式	腐蝕電流 (Amps)	使用年限 (Yrs.)
裸 鋼	5650	1 年
底 端 未 包 封	490	12年
兩 端 包 封	139	41年

註・水：水泥：砂=8：15：22，使用I型水泥

表11 金屬表面處理鋼筋之腐蝕速率比較

理類別	鍍層	極化阻抗 (ohm·cm ²)		Tafel 常數 (μA/cm ²)	腐蝕速率		H ₂ (mm ³ /cm ² h)
		碳化 (μm/y)	未碳化 (μm/y)				
噴砂鋼	—	3.5 × 10 ⁴	0.6	0.8	8至10	0.4	1530
鉻處理	80 μm	4.1 × 10 ⁵	0.05	0.08	0.6至1.0	0.6	0.8
光澤鋅	20 μm	1.2 × 10 ⁵	0.2	0.3	3至4	7.6	51
非光澤鋅	80 μm	1.8 × 10 ⁵	0.1	0.2	1至3	2.7	6

• 水：水泥：砂 = 1 : 2 : 6，使用 I 型水泥，1 % NaCl 溶液溶液。

表12 热浸鋅鋼筋試驗溶液組成

樣品數	組成				pH _m	g/l Ca ²⁺
	Ca(OH) ₂	g/l CaSO ₄	g/l K ₂ SO ₄	g/l Na ₂ SO ₄		
1	飽和	5	—	—	12.43	1.132
2	飽和	—	—	5.22	12.70	0.856
3	飽和	—	6.41	—	12.77	0.784
4	飽和	5	—	5.22	12.71	0.858
5	飽和	5	6.41	—	12.77	0.872
6	飽和	5	6.41	5.22	12.72	0.480
7	飽和	—	—	26.1	12.95	0.624
8	飽和	—	—	52.2	13.06	0.216
9	飽和	—	32.05	—	13.02	0.644
10	飽和	—	64.1	—	13.22	0.288
11	飽和	—	80	—	13.29	0.211

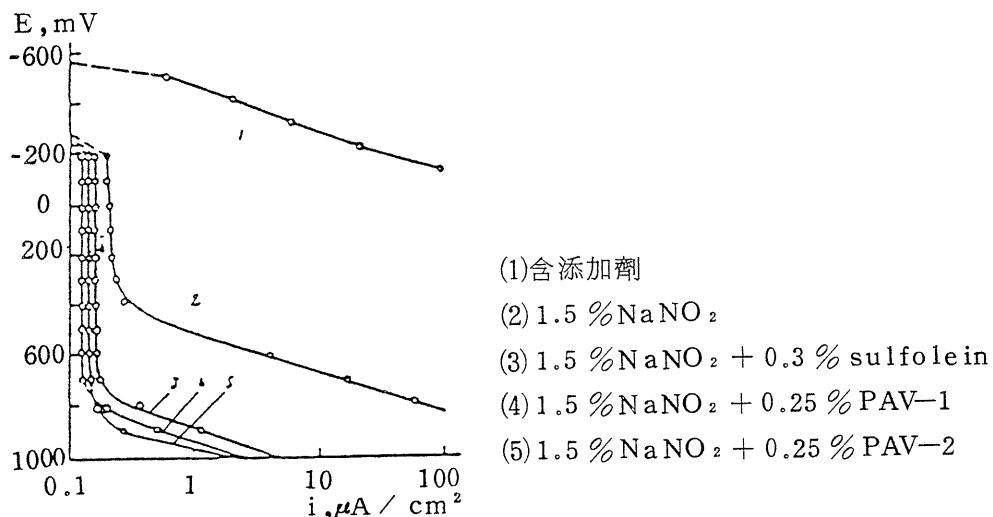


圖30 添加亞硝酸鈉，界面活性劑之極化曲線

添加劑對黏合劑

百分比(%)

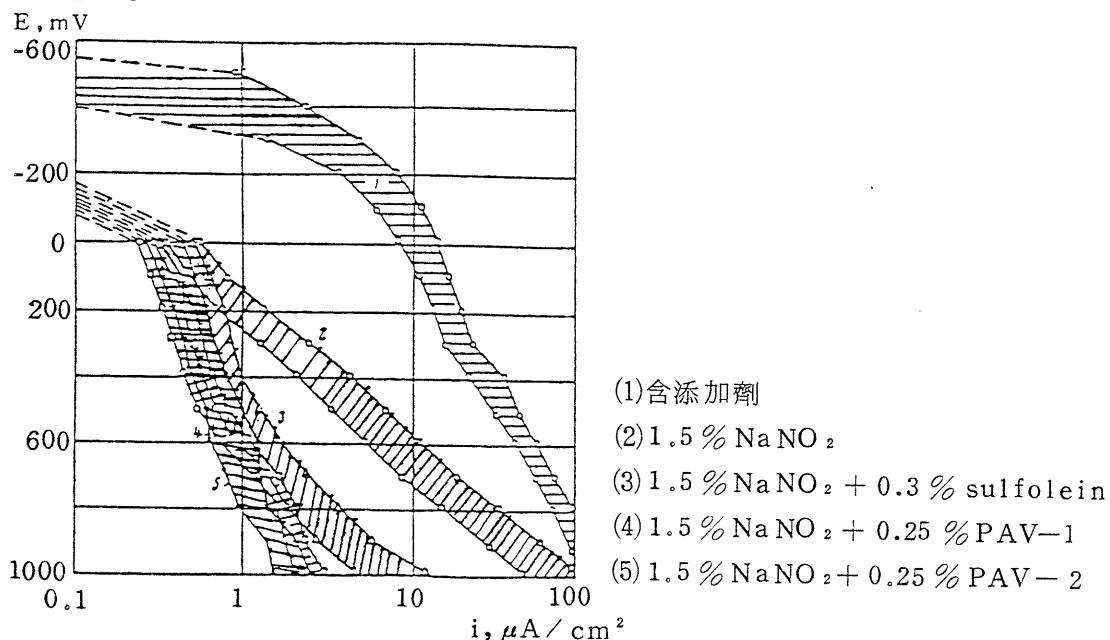


圖31 添加亞硝酸鈉、界面活性劑之極化位置

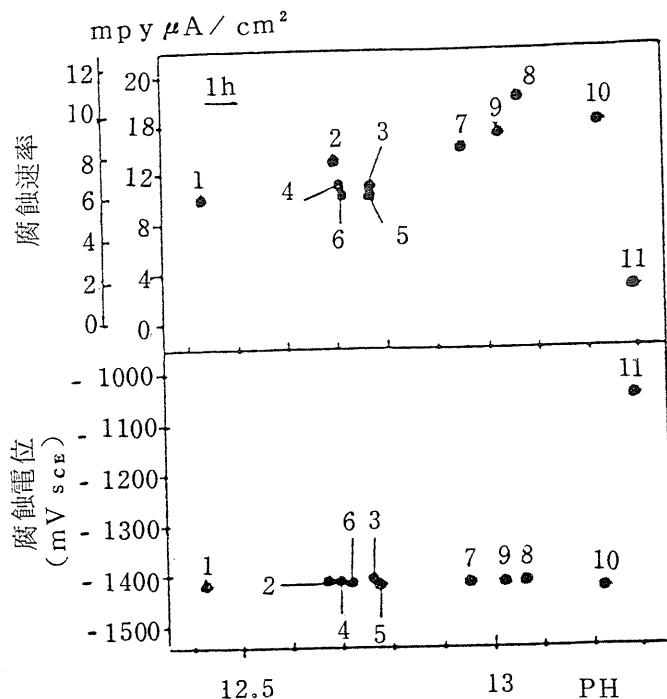


圖32 浸置33天後腐蝕電流、電位與PH值的關係

(二) 陰極防蝕

陰極防蝕法是利用外加電流或犧牲陽極強制使鋼筋形成陰極，陽極不斷的輸出電子使陰極體周圍的反應，如圖33所示持續作用。這樣鋼筋上的Fe就沒有機會釋出，因而得到保護。

1. 陰極防蝕種類

陰極防蝕法可分為兩類：即①犧牲陽極法。②外加電流法。

犧牲陽極法

一般為保護鋼筋所採用的犧牲陽極材料有鋅、鎂或鋁陽極，目前多用於土及水的環境中。但在鋼筋混凝土防蝕方面，犧牲陽極法的應用主要受到三種限制：

(1) 電流分佈

由於混凝土的導電度相當低，加上犧牲陽極與鋼筋間的驅動電壓(Driving Potential)，所輸出電流量有限，造成無法均勻提供充足的電流至鋼筋表面。

(2) 生成物體積膨脹

陽極金屬在腐蝕環境中，為取代防蝕體而逐漸被侵蝕掉。但有些陽極金屬，例如鋁陽極產物因體積膨脹，反而會使混凝土脹裂造成破壞。

(3) 陽極體積及分佈

由於混凝土的導電度極低及混凝土內電解液含量不定，使所需陽極體積及分佈在系

統設計上面對了相當大的挑戰。目前只有極少數的處理廠家用鋅陽極進行犧牲陽極陰極防蝕。

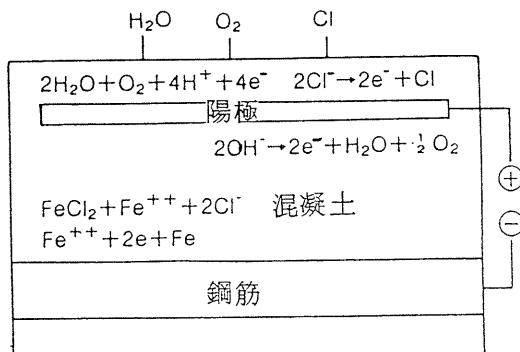


圖33 陰極腐蝕下之反應作用

表13 外加電流陽極材料

電極種類	消耗度(kg/A·year)	容許電流密度(A/dm²)
碳素鋼	7~9	
鑄鐵	2~9	
鋁	3	
矽鑄鐵	0.05~1.0(淡水) 0.1~0.3(海水)	0.1(淡水) 0.5(海水)
人造石墨	0.04~0.16	0.025(淡水) 0.1(海水)
磁性氧化鐵		4.0
Pb-Ag合金	0.3~0.6	1.0~3.0
白金	0.000001	15

外加電流法

外加電流法較犧牲陽極法優越之處，即

- (1)可大幅調節適用電壓。
- (2)電流量高。
- (3)可隨意調整電流輸出量。
- (4)適用於任何比電阻環境。

經過近10至15年來不斷的研究，鋼筋混凝土外加電消陰極防蝕技術上已有明顯的提昇。

用於鋼筋混凝土外加電流陰極防蝕的陽極材料受到相當的重視，依不同分佈、消耗率減低、安裝便利等等，均已分別發展出一系列的陽極種類，如表13所示。

2. 陰極防蝕系統

鋼筋混凝土陰極防蝕系統也一直不斷的積極改進，配合各種使用條件，使其應用範圍

更加廣泛，目前正在施行及發展中的技術有：

導電覆蓋層防蝕系統

這是最早發展出的鋼筋混凝土結構上陰極防蝕系統，如圖 34 所示，以高矽鑄鐵陽極佈放在混凝土平板上，上覆一層焦炭／柏油導電覆蓋層，再加覆一層耐磨及不透水表層，多數以柏油混凝土所組成，此套系統的缺點即是不適合應用於下層及垂直面。

線狀陽極防蝕系統

針對導電覆蓋層防蝕系統的缺點，如重量、體積及表層易受磨損等，改用線狀鉑金屬或鈦氧化物混合金屬當作陽極，如圖 35 所示。混凝土表面挖掘置放陽極的細溝，將線狀陽極置放溝內，再覆上導電性高分子砂漿，以增加陽極與混凝土的接觸面積。為使電流分佈更均勻，利用垂直置放的碳纖維當輔助陽極，形成格子狀的陽極網。

網狀陽極防蝕系統

網狀陽極是線狀陽極的改良品，也是新近才開發的防蝕系統，目前市面上已採用的共有兩種：

- ①銅電纜外被覆以導電性高分子聚合物的線狀陽極所構成的陽極網。
- ②塗上混合金屬氧化物或貴金屬的鈦網。

陽極網以非金屬材料固定在混凝土表面，然後再覆上一層水泥漿。

網狀陽極系統最顯著的優點，在於其電流分佈方面達到非常好的效果，同時兼有可撓性、耐久性及抗化學物質侵蝕等特性，使此系統受到更加的肯定，目前正廣泛運用。

導電性塗裝防蝕系統

這一類防蝕系統正在發展中，目前試驗的有樹脂添加石墨或碳粉所構成的導電性塗料及噴金式金屬塗料，其優點有：

- ①維護修補簡單方便。②不受表面形狀所影響。③不造成體積或重量的負擔。

可說是一項頗具開發潛力的防蝕系統。

七、混凝土表面塗裝

Portland 水泥於酸性環境，會有嚴重腐蝕現象。因此廢水系統中含低 PH 值工業廢棄物或存有硫化氫時，將轉化成亞硫酸和硫酸，傷及 Portland 水泥，必須有防護措施。茲將適合防護塗裝系統示於表 14⁽³³⁾，供以依據。

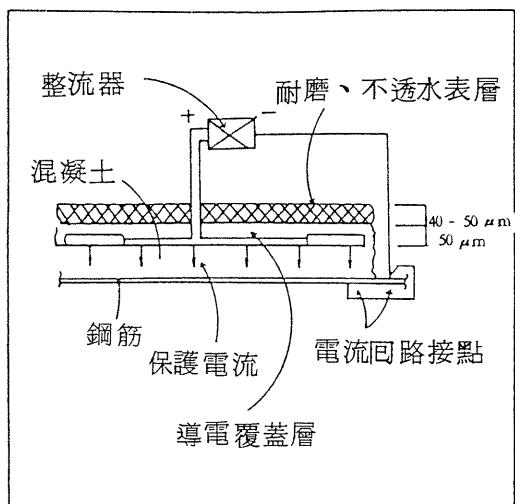


圖34 導電覆蓋層防蝕系統

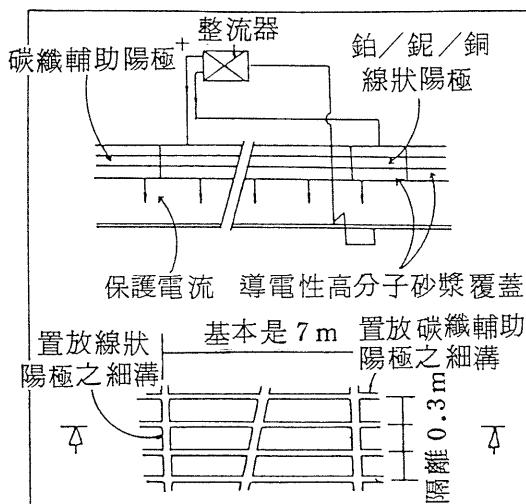


圖35 線狀陽極防蝕系統

表14 廢水處理設備混凝土表面塗裝系統

設備	塗料種類
曝氣器	環氧柏油、水性壓克力
收集器	水性壓克力、環氧
加氯室	環氧或氯化橡膠
澄清槽	環氧柏油、水性壓克力
消化槽	環氧柏油、水性壓克力
過濾槽	環氧柏油
膠凝槽	環氧柏油
管路	環氧柏油、環氧、水性壓克力
初級槽	環氧柏油、環氧、水性壓克力
泵送站	環氧柏油、環氧、水性壓克力
二級槽	環氯柏油
沈降槽	環氯柏油
污泥床	環氯柏油

八、結論

一就混凝土抗腐蝕添加劑而論：

1. 水泥摻料、抑制劑質與量、養生時間與防蝕效果有著密不可分的關係。
2. 防蝕設計的重要考慮因素為水灰比和〔鹽類〕／〔抗腐蝕添加劑〕等。
3. 為了促進添加劑的防蝕性能，可考慮再行添加界面活性劑——聚甲基纖維素進行。

二選擇最適合防蝕系統，應以混凝土抑腐蝕添加劑、鋼筋和混凝土表面塗裝三者與配合。

九、參考文獻

1. Al-Tayyib, A.J., Somuah, S.K., Boah, J.K., Leblanc, P., Al-Mana, A.I. "Laboratory Study on the effect of sulfate ions on rebar corrosion" Cement and Concrete Research 18, P.774-782 (1988).
2. Andrade, C., Castelo, V. "Practical measurement of the AC impedance of steel bars embedded in concrete by means of a spectrum analyser (Fast Fourier Transform)" British Corrosion Journal 19(2), P.98-100 (1984)
3. Berke, N.S. "The effects of calcium nitrate and mix design on the corrosion resistance of steel in concrete: Part 2, Long-term results" NACE Corrosion 87, Paper No. 132.
4. Biczok, I. "Concrete Corrosion and Protection" Akademiai Kiado Budapest (1972).
5. Chantereau, J. "La corrosion bacterienne" La Tribune de Cebedreau N.417-418, P311-315 (1978).
6. Clear K.C, Virmani, Y.P. "Corrosion of nonspecification epoxy-coated rebars in salty concrete" Public Roads 47(1), P.1-10, June (1983).

7. Dawson, J.L. "Corrosion of reinforcement in concrete structures"
Ed: Crane, A.P., Pub.: Ellis Horwood Ltd., P.175-191 (1983).
8. Dawson, J.L., John, D.G., Treadaway, K.W.J., Coote, A.T. "Corrosion of reinforcement in concrete structures" Ed : Crane, A. P. Pub :
Ellis Horwood Ltd.,P.262-286(1983)
9. Dugniolle, E. "Corrosion biologique des betons en contact avec
les eaux residuaires: C.S.T.C. Revue 7.4, P.26-28 (1973).
10. Dutruel, F., Guyader, R. "Etude de la corrosion des canalisations
en beton" Monographic CERIB (1975).
11. Gaidis, J.M., Rosenberg, A.M. "The inhibition of chloride-induced
corrosion in reinforced concrete by calcium nitrite" Cement,
Concrete and Aggregates 9(1), p.30-33, Summer (1987).
12. Hausmann, D.A. "Steel corrosion in concrete" Material Protection
6(11), P19-23 (1967).
13. Hladky, K., Callow, L.M., Dawson, J.L. "Corrosion resisting
properties of 90/10 copper-nickel-iron alloy with particular
reference to offshore oil and gas application" British Corrosion
Journal 15(1), P.20-25 (1980).
14. Hwang, C.L., Wang, H.Y. "The effect of sulfate attack on the
microstructure of cement paste" Journal of the Chinese Institute
of Civil and Hydraulic Engineering 1(2), P.95-101 (1989).
15. John, D.G., Searson, P.C., Dawson, J.L. "Use of AC impedance
technique in studies of steel in concrete in immersed conditions"
British Corrosion Journal 16(2), P.102-106 (1981).
16. Maahn, E., Sorensen, B. "The influence of microstructure on the
corrosion properties of hot-dip galvanized reinforcement in
concrete" Corrosion 42(4), P.187-196, April (1986).

17. Macdonald, D.D., McKubre, M.C.H. "Electrochemical corrosion testing" Ed:Mansfield, F., Bertocci, U., ASTM 727, P.110-149 (1979).
18. Macias, A., Andrade, C." Galvanized Steel behaviour in Ca(OH)₂ saturated solutions containing SO₄²⁻ ions" Cement and Concrete Research 17, P.307-316 (1987).
19. Mackenzie, S.G. "Techniques for monitoring corrosion of steel in concrete" Corrosion Prevention & Control P.11-17, February (1987).
20. Mansfield, F., "Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies.I. Background and methods of analysis" Corrosion 36(5), P.301-307 (1981).
21. Maslehuddin, M., Saricimen, H., Al-Mana, A.I. "Effect of fly ash addition on the corrosion resisting characteristics of concrete" ACI Materials Journal P.42-50, January-February (1987).
22. Mehta, P.K. "Concrete-Structure, properties, and materials" Prentice-Hall, Inc., Jwang Yuan Publishing Co. (1986)
23. Mehta, P.K. "Durability of concrete in marine environment-A review: Performance of concrete in marine environment" ACI SP-65, P.1-19 (1980).
24. Mindess, S., Young, J.F. "Concrete" Prentice Hall, N.J. (1981)
25. Monforz, G.E., Verbeck, G.J. "Corrosion of Prestressed wire

in concrete: ACI Journal, Proceeding 57(5), P.491-516 (1960).

26. Robery, P.C. "Protection of structural concrete from aggressive soils" Chemistry and Industry P.421-426, July 4 (1988).
27. Rozental, N.K., Ferronskaya, A.V., Korol' Kova, G.A., Tupikin, E.I., Kashurnikov, N.M." Efficiency of inhibitors of steel corrosion in concrete based on a phosphogypsum-pozzolana cement binder" Protection of Metals 17(4), P.363-366 (1981).
28. Rozental, N.K., Kuznetsov, Yu.L., Kashurnikov, N.M. "Efficiency of the protective effect of inhibitors of steel corrosion in electrolytes" Transactions of NIIZHB, No.24, P.77 (1977).
29. Searson, P.C., Dawson, J.L., John, D.G. "Electrochemical methods in corrosion testing and research" Proceeding Conference in UMIST.
30. Stern, M., Geary, A.L., Journal of Electrochemical Society 104, P.56 (1957).
31. Uhlig, HH "Corrosion and Corrosion Control" 2nd Edision, John Wiley & Sons, New York (1971).
32. Verbeck, G.J. "Field and laboratory studies of the sulfate resistance of concrete" Performance of concrete - A symposium in Honor of Thorbergur Thorvaldson, National Research Council of Canada and the American Concrete Institute (1967).
33. Young, P.M. "Protecting concrete in water and wastewater treatment facilities" Journal of Protective Coating & Linings P.28-35, July (1989).
34. "Guide to practice in corrosion control, The corrosion of steel and its monitoring in concrete" Dept. of Ind.I. Corr. ST(1981).