

現有結構物安全評估及維護研究(III)-
電化學維修技術—鋼筋腐蝕抑制劑之效應研究

執行單位：港工材料組

執行期間：87 年 7 月 1 日至 88 年 6 月 30 日

計劃主持人：陳桂清

研究人員：饒 正 張道光 羅建明 陳正義

何木火 李昭明 林隆貞 王培源

摘 要

添加腐蝕抑制劑於混凝土中可降低或抑制鋼筋之腐蝕，這種想法多年來已應用於許多結構物上，諸如大樓地下停車場或處於較易發生腐蝕的地區且成效良好。但是工法僅適用於新建之工程結構物正在施工添加於混凝土中之預防或保護措施。對於現有結構物之鋼筋腐蝕則無法有效進行改善。由於應用電化學技術已能有效將試體內部孔隙溶液中之Cl⁻驅出體外，因此基於相同之電化學觀念，本研究嚐試以同一電化學技術將鋼筋腐蝕抑制劑從外界輸送至鋼筋表面，以達到抑制鋼筋腐蝕的目的。

試驗結果顯示，以電化學技術可以將外在之鋼筋腐蝕抑制劑輸送入試體內之鋼筋表面，達成降低(抑制)鋼筋腐蝕速率(狀態)之目的。但是在通電期間曾短暫發生鋼筋腐蝕、銹水外滲之現象，致使試體表面有微裂縫產生。因此，在通電處理技術上應做適當的調整。

電化學維修技術—鋼筋腐蝕抑制劑之效應研究

目 錄

摘 要

目 錄.....	I
----------	---

圖目錄.....	IV
----------	----

表目錄.....	VIII
----------	------

壹、前 言.....	1
------------	---

貳、鋼筋腐蝕抑制劑之應用.....	2
-------------------	---

一、腐蝕抑制劑之種類.....	3
-----------------	---

二、亞硝酸根離子抑制鋼筋腐蝕之機理.....	3
------------------------	---

參、試驗規畫.....	4
-------------	---

一、試驗材料.....	4
-------------	---

二、 配比與試體製作.....	5
三、 試驗裝置.....	7
四、 試驗參數與組合.....	8
五、 試驗步驟.....	9
肆、試驗結果與討論.....	10
一、滲入深度.....	10
二、試體內陰離子濃度分佈.....	11
三、試體內陽離子濃度分佈.....	18
四、對鋼筋腐蝕狀態之影響.....	23
(一)試體外觀之變化.....	23
(二)鋼筋腐蝕電位之變化.....	24
(三)電化學交流阻抗頻譜分析(EIS).....	28
(四)鋼筋腐蝕電流之變化.....	41
五、電化學處理系統供應電壓之穩定.....	42
伍、結論與建議.....	44

參考文獻.....46

圖目錄

圖 3-1 試體內鋼筋配置圖.....	7
圖 3-2 電化學技術處理系統之試驗裝置.....	8
圖 4-1 電流密度 6A/m^2 ，陰極槽內為 NaNO_2 溶液，通電 30 天後 試體內 Cl^- 、 NO_2^- 及 SO_4^{2-} 之分佈趨勢.....	13
圖 4-2 電流密度 3A/m^2 ，陰極槽內為 NaNO_2 溶液，通電 30 天後 試體內 Cl^- 、 NO_2^- 及 SO_4^{2-} 之分佈趨勢.....	14
圖 4-3 電流密度 1A/m^2 ，陰極槽內為 NaNO_2 溶液，通電 30 天後 試體內 Cl^- 、 NO_2^- 及 SO_4^{2-} 之分佈趨勢.....	14
圖 4-4 電流密度 6A/m^2 ，陰極槽內為 NaOH 溶液，通電 30 天後 試體內 Cl^- 與 SO_4^{2-} 之分佈趨勢.....	17
圖 4-5 電流密度 3A/m^2 ，陰極槽內為 NaOH 溶液，通電 30 天後 試體內 Cl^- 與 SO_4^{2-} 之分佈趨勢.....	17
圖 4-6 電流密度 1A/m^2 ，陰極槽內為 NaOH 溶液，通電 30 天後 試體內 Cl^- 與 SO_4^{2-} 之分佈趨勢.....	18

圖 4-7 電流密度 6A/m^2 ，陰極槽內為 NaNO_2 溶液，通電 30 天後 試體內 Na^+ 與 Ca^{+2} 之分佈趨勢.....	19
圖 4-8 電流密度 3A/m^2 ，陰極槽內為 NaNO_2 溶液，通電 30 天後 試體內 Na^+ 與 Ca^{+2} 之分佈趨勢.....	19
圖 4-9 電流密度 1A/m^2 ，陰極槽內為 NaNO_2 溶液，通電 30 天後 試體內 Na^+ 與 Ca^{+2} 之分佈趨勢.....	20
圖 4-10 電流密度 6A/m^2 ，陰極槽內為 NaOH 溶液，通電 30 天後 試體內 Na^+ 與 Ca^{+2} 之分佈趨勢.....	21
圖 4-11 電流密度 3A/m^2 ，陰極槽內為 NaOH 溶液，通電 30 天後 試體內 Na^+ 與 Ca^{+2} 之分佈趨勢.....	22
圖 4-12 電流密度 1A/m^2 ，陰極槽內為 NaOH 溶液，通電 30 天後 試體內 Na^+ 與 Ca^{+2} 之分佈趨勢.....	22
圖 4-13 凝土試體表面外觀有銹水滲出污漬之情形.....	26
圖 4-14 鋼筋腐蝕電位值與通電時間之變化(陰極槽內為 0.5M NaNO_2 溶液).....	27
圖 4-15 鋼筋腐蝕電位值與通電時間之變化(陰極槽內為 0.1 M NaOH 溶液).....	27

圖 4-16 電流密度 6A/m^2 通電 30 天後之 EIS 圖(陰極槽內為 NaNO_2).....	29
圖 4-17 電流密度 6A/m^2 未通電之 EIS 圖(陰極槽內為 NaNO_2)..	30
圖 4-18 電流密度 3A/m^2 通電 30 天後之 EIS 圖(陰極槽內為 NaNO_2).....	31
圖 4-19 電流密度 3A/m^2 未通電之 EIS 圖(陰極槽內為 NaNO_2)..	32
圖 4-20 電流密度 1A/m^2 通電 30 天後之 EIS 圖(陰極槽內為 NaNO_2).....	33
圖 4-21 電流密度 1A/m^2 未通電之 EIS 圖(陰極槽內為 NaNO_2)..	34
圖 4-22 電流密度 6A/m^2 通電 30 天後之 EIS 圖(陰極槽內為 NaOH).....	35
圖 4-23 電流密度 6A/m^2 未通電之 EIS 圖(陰極槽內為 NaOH)..	36
圖 4-24 電流密度 3A/m^2 通電 30 天後之 EIS 圖(陰極槽內為 NaOH).....	37
圖 4-25 電流密度 3A/m^2 未通電之 EIS 圖(陰極槽內為 NaOH)..	38
圖 4-26 電流密度 1A/m^2 通電 30 天後之 EIS 圖(陰極槽內為 NaOH).....	39
圖 4-27 電流密度 1A/m^2 未通電之 EIS 圖(陰極槽內為 NaOH)..	40

圖 4-28 電化學系統之操作電壓與通電時間之變化(陰極槽內為
0.5M NaNO_2 溶液).....43

圖 4-29 電化學系統之操作電壓與通電時間之變化(陰極槽內為
0.1M NaOH 溶液).....43

表目錄

表 3-1 粗細骨材相關物理性質.....	5
表 3-2 試體配合設計比.....	6
表 3-3 試驗組合.....	9
表 4-1 通電 30 天後混凝土內各陰離子之平均濃度.....	16
表 4-2 通電 30 天後混凝土內各陽離子之平均濃度.....	23
表 4-3 電化學處理後試體內鋼筋腐蝕電流之變化.....	41

鋼筋腐蝕抑制劑之效應研究

壹、前言

添加腐蝕抑制劑於混凝土中可降低或抑制鋼筋之腐蝕，這種想法多年來已應用於許多結構物上，諸如大樓地下停車場或處於較易發生腐蝕的地區且成效良好。但是工法僅適用於新建之工程結構物正在施工添加於混凝土中之預防或保護措施。對於現有結構物之鋼筋腐蝕則無法有效進行改善。由於應用電化學技術已能有效將試體內部孔隙溶液中之 Cl^- 驅出體外，因此基於相同之電化學觀念，嚐試以同一電化學技術將鋼筋腐蝕抑制劑從外界輸送至鋼筋表面，以達到抑制鋼筋腐蝕的目的。

電化學去鹽法中原本將鋼筋視為陰極，接至電源供應器之「-」端，在通電過程中鋼筋隨時接受負電荷的供應。由於同電荷相斥之作用，會使擬藉電能外力輸入之腐蝕抑制劑(大多數為帶有負電荷的陰離子之化合物)不易接近鋼筋表面，致使鋼筋腐蝕抑制劑無法發揮作用。為此，本部份之試驗不再將混凝土內之鋼筋視為一電極，而直接將兩極設置於試體上下表面。上表面之蓄水槽內注入腐蝕抑制劑液與放置鈦網(當做陰極)，試體下表面浸入另一電解液中內含鈦網電極(當做陽極)，進行通電的處理。研究中採用 NaNO_2 與 NaOH 溶液作為不同之鋼筋腐蝕抑制劑，希望藉由外加的電力作用強制將腐蝕抑制劑驅入混凝土中，逐步逼近

鋼筋表面以發揮抑制鋼筋腐蝕之效應同時或許亦可提升去除氯離子的能力。

貳、鋼筋腐蝕抑制劑之應用

防制 R.C.結構物內鋼筋之腐蝕的方法，除了降低水灰比、提供足夠保護層厚度、防止或降低氯離子的含量等措施以提升或改善混凝土品質外，可從另一具有前瞻性、有未來前景之重要的防制策略——「抑制鋼筋本身的腐蝕行為」著手。所謂抑制鋼筋的腐蝕行為亦即抑制或降低鋼筋發生電化學反應的速率。一般用以控制金屬腐蝕速率的方法，可以分為三個方向：

- 1.降低腐蝕反應中，陽極或陰極反應發生的速率。
- 2.降低氧氣擴散到金屬表面的速度。
- 3.增加腐蝕電流的電流阻抗。

金屬之腐蝕抑制劑具有上述三項功用，而混凝土中常使用的腐蝕抑制劑諸如亞硝酸鹽、鉻酸鹽、磷酸鹽和矽酸鹽類，多根據前二項原理而加以應用。

腐蝕抑制劑依據美國國家腐蝕工程學會之定義為：「一種物質以極稀的濃度加入環境中就可能減緩腐蝕現象」。其抑制機制如下：

- 1.在金屬底材表面上吸附緩蝕劑(腐蝕抑制劑)生成一層薄膜。

- 2.由於抑制劑的存在促使金屬底材長出一層厚實而緻密的腐蝕生成物，可阻止腐蝕行為的發生。
- 3.改變環境的特性，使腐蝕性成份失去活性或產生具保護性之生成物，阻止腐蝕的發生。

一、腐蝕抑制劑之種類

一般金屬腐蝕抑制劑可以分為三種：

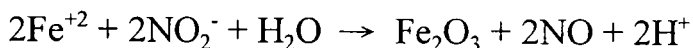
- 1.陽極腐蝕抑制劑
- 2.陰極腐蝕抑制劑
- 3.吸附型腐蝕抑制劑。

陽極腐蝕抑制劑會與腐蝕反應的生成物反應，而形成鈍態的氧化膜，緊密吸附於金屬表面，藉以抑制陽極反應的速率，常見的陽極腐蝕抑制劑有亞硝酸鹽類與鉻酸鹽類。陰極腐蝕抑制劑則會阻止陰極反應的進行，但其生成物無法緊密吸附在金屬表面，所以成效較差，常見的陰極腐蝕抑制劑有磷酸鹽類和矽酸鹽類。至於吸附型腐蝕抑制劑，則是會吸附在金屬的表面，形成保護膜，藉以阻絕腐蝕反應物接近鋼筋表面。腐蝕抑制劑的使用，必須隨著氯離子含量的增加而加以提高，否則，若抑制劑的用量不足，將會導致鋼筋表面的電位產生差異，而形成「弱點」，反而會加速腐蝕反應的進行。

二、亞硝酸根離子抑制鋼筋腐蝕之機理

如前所述，亞硝酸根離子是一種陽極的腐蝕抑制劑，其會與鋼筋腐蝕反應所產生的二價鐵離子(Fe^{+2})反應，形成三氧化二鐵

(Fe₂O₃)的鈍態氧化鐵保護膜，吸附於鋼筋的表面，藉以阻隔氯離子對於鋼筋腐蝕的危害。其反應式如下：



亞硝酸根離子存在於混凝土的量必須夠多，方能達到抑制鋼筋腐蝕的效果，否則將會因為鋼筋表面電位之差異，反而增加腐蝕反應發生的機率。

參、試驗規畫

一、試驗材料

- 1.水泥：使用台灣水泥公司出品之波特蘭 I 型水泥。
- 2.粒料：粗細骨材來源均為大甲溪砂石，粗骨材最大粒徑 20 mm，其它相關物理性質列於表 3-1。
- 3.鋼筋：混凝土試體內埋置之鋼筋為低碳類鋼材，採用一般省產 3 號之竹節鋼筋(直徑為 10 mm)。
- 4.鹽類(氯化鈉)：使用台灣製鹽總廠生產之一般食用細鹽。
- 5.電解質溶液：氫氧化鈉(NaOH)、亞硝酸鈉(NaNO₂)，亦可做為鋼筋腐蝕抑制劑用。
- 6.輔助陽極：使用美國 Eltech System Corporation 出品之 coated titanium mesh (鈦金屬網)。

表 3-1 粗細骨材相關物理性質

物性 \ 分類	細骨材	粗骨材
乾比重	2.6	2.6
吸水率(%)	1.2	0.83
含水率(%)	4.4	1.0
細度模數(F.M)	2.9	--
乾搗實重(kg/m ³)	--	1549

二、配比與試體製作

混凝土配比設計如表 3-2 所示，試體尺寸為 30 cm x 30 cm x 10 cm 之正方體。試體內埋置之鋼筋，於澆置前預先加以焊接成「田」字型的鋼筋網，並焊有一導線自鋼筋表面接出試體模外，然後將田字型鋼筋網置於木製試體模內，進行試體灌製。鋼筋保護層厚度為 4 公分(縱向)，其配置如圖 3-1 所示。澆置時在混凝土試體上端埋置一方型的塑膠片，俟混凝土硬固後圍成一蓄水槽空間，可注入(儲存)鋼筋抑制劑溶液於此蓄水槽中，配合部份試驗組進行以外加電力場作用方式將抑制劑輸送入試體內鋼筋附近。試體澆置完成後隔天進行拆模作業，將試體置於 100 % 相對溼度的水霧養治室中養治 28 天後，取出試體開始進行相關試驗。試體內 Cl⁻之添加則是在試體澆置時，於拌合水中加入氯化鈉並攪拌溶解之，使 Cl⁻均勻分佈於新拌混凝土漿體中。每立方公尺之混凝土

中，氯化鈉的添加量為 3% (佔水泥用量重，約 11.4kg)，相當於每立方公尺混凝土中，Cl⁻之初始含量為 6.86 kg.

表 3-2 試體配合設計比

設計強度	280 kg/cm ²	水泥用量	380 kg/m ³
水灰比(W/C)	0.53	混凝土單位重	2309 kg/m ³
設計坍度	10 cm	骨材最大粒徑	2.0 cm
水泥：細骨材：粗骨材 = 1：2.1：2.5			
每立方混凝土材料配合量(kg)			
材料	設計量	調整量*	
水泥	379.874	3.444	
水	175.212	1.222	
細骨材	799.805	12.34	
粗骨材	954.339	##	

(*調整量為坍度每加減 1cm 之修正量)

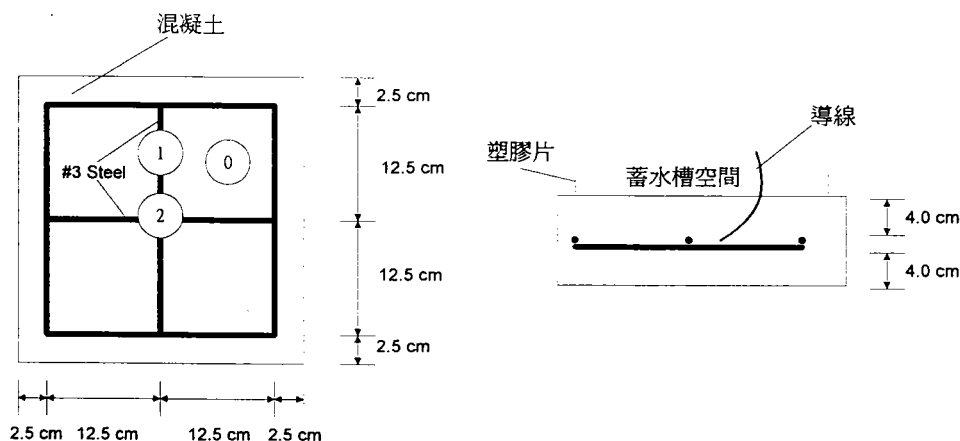


圖 3-1 試體內鋼筋配置圖

三、試驗裝置

以電化學技術輸入抑制劑之試驗裝置為一半封閉性系統，如圖 3-2 所示。圖中壓克力槽內充滿電解質溶液，陽極鈦網緊貼於混凝土試體底面下，試體部份範圍浸泡於電解質溶液中約 0.5 cm 深、並以膠布與防水矽膠將試體與壓克力槽間之縫隙填滿，避免陽極槽內之電解液在通電過程中，因為生熱、蒸發等作用而溢出變少，試體暴露於大氣下之部份，則以溼紙巾加以纏繞，並於最外層包裹不透水之塑膠膜，維持試體於通電過程中處於水飽和的狀態。試體上端圍槽內注入鋼筋腐蝕抑制劑，槽內之鈦金屬網視為陰極，連接於直流電源供應器之「-」端，陽極槽內另一鈦網則為陽極接至電源供應器之「+」端，整個系統形成一電化學導電迴路。

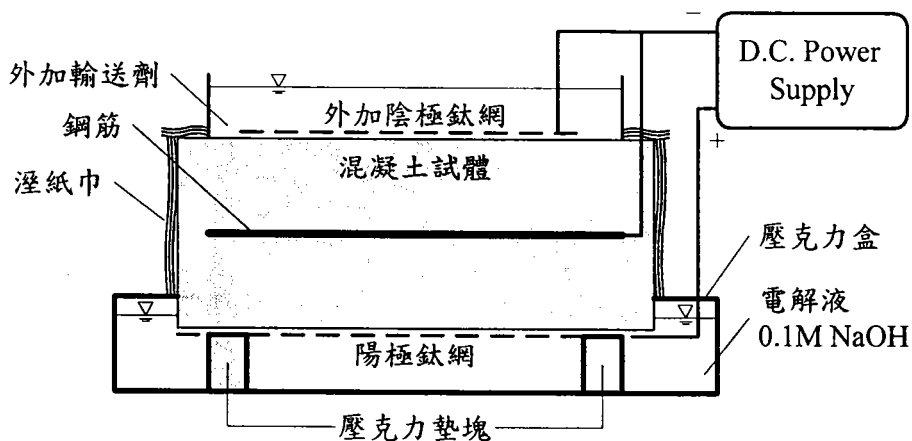


圖 3-2 電化學技術處理系統之試驗裝置

四、試驗參數與組合

1. 電解質溶液(陽極槽內)

配製 0.1 M NaOH 溶液，做為電化學反應時陽極槽內之電解質溶液。

2. 鋼筋腐蝕抑制劑(輸送劑)

於電化學通電處理過程中，在試體上端表面圍成一蓄水槽空間做為一外在的陰極槽(如圖 3-2 所示)，並將鋼筋腐蝕抑制劑注滿於蓄水槽空間內，以施加一電力場作用之外力方式將鋼筋腐蝕

抑制劑強制驅入混凝土中。使用的外加輸送劑為 0.5 M 的 NaNO_2 與 0.1 M NaOH 溶液；其中 NaNO_2 有抑制鋼筋腐蝕的效應，而 NaOH 則有恢復混凝土漿體鹼性的功能，並兼做比對組用。

3. 試驗組合

表 3-3 為依通電時間、不同電流密度、不同鋼筋腐蝕抑制劑等相關參數所組之試驗組合。

表 3-3 試驗組合

電流密度 (A/m^2)	通電時間 (天)	鋼筋腐蝕抑制劑
1	30	0.5 M NaNO_2 , 0.1 M NaOH
3	30	0.5 M NaNO_2 , 0.1 M NaOH
6	30	0.5 M NaNO_2 , 0.1 M NaOH

五、試驗步驟

將試體預置於圖 3-2 之試驗裝置系統下，於通電處理前先量測鋼筋之腐蝕電流以建立相關試驗項目之初始值。鋼筋腐蝕抑制劑(外加輸送劑)置於混凝土試體上端之圍蓄水槽內，以鈦網為輔助電極當陰極用(浸置於抑制劑試液中)，並接電源供應器之「－」端；然後將浸置於陽極槽內電解液中之另一陽極鈦網與電源供應器之「＋」端相接構成一導電路徑。試體內之鋼筋在通電過程中不視為陰極因此並不接電。

完成上述試體安置後，即可依不同的通電時間與電流密度等試驗條件，進行電化學去鹽的處理。試體完成原設定之通電時間後，即刻停止通電並將試體取出，觀測混凝土表面之變化，並刮取表面之反應生成物，進行鋼筋腐蝕電位、腐蝕電流等量測及後續之鑽心取樣作業。試驗採用交流阻抗法(A.C.法)量測鋼筋腐蝕(電流密度)速率，使用儀器為 Solartron SI 1260 與 1287 型組合及 Scriber Associates, Inc.所發展之商用分析軟體，量測時施以 50 mV 固定之擾動信號於鋼筋，掃描頻率從 20 kHz 至 0.1 Hz。

由於外加電流的穿透以及引進之電力場作用，致使混凝土孔隙溶液中之各種離子，因電荷相吸(斥)效應及毛細作用，發生激烈之游動、重置，這種離子傳送的機理(transport mechanism)會局部降低原來離子濃度的平衡關係，因而誘發了混凝土可能產生之化學反應及固相的解離，使混凝土漿體發生變化，改變了混凝土原來之結合模式。因此孔隙溶液之變化，可由鑽心試體研磨成粉末後，進行離子濃度分析得知。檢測的離子分別為氯離子(Cl^-)、亞硝酸根離子(NO_2^-)、硫酸根離子(SO_4^{2-})、鈉離子(Na^+)、鈣離子(Ca^{+2})以及鉀離子(K^+)等。

肆、試驗結果與討論

鋼筋腐蝕抑制劑滲入之深度分佈以及鋼筋腐蝕電位與腐蝕電流之相對變化，可用來評估以電化學技術將外在之鋼筋腐蝕抑制劑強制輸送入結構物之可行性與抑制腐蝕之效應。相關之試驗結果分述如下。

一、滲入深度

混凝土試體原來並無亞硝酸鹽類(含 NO_2^-)之成份存在，因此以電化學通電處理後，檢測 NO_2^- 是否滲入試體內及其分佈深度，即可研判以電化學處理之技術，是否可將鋼筋腐蝕抑制劑由外界輸入至試體內鋼筋處。圖 4-1 至圖 4-3 為試體上表面陰極槽內注滿 0.5M NaNO_2 之鋼筋腐蝕抑制劑做為外界輸送劑，分別以 6、3、1 A/m^2 之電流密度通電 30 天後，試體內 NO_2^- 濃度分佈情形。比較三圖中發現，電流密度愈大者其 NO_2^- 被驅入試體的深度較深且較為均勻地分佈於試體每一深度層中，甚至有部份 NO_2^- 貫穿試體而進入陽極槽內。而電流密度為 1 A/m^2 時， NO_2^- 被驅入試體的深度僅達到 5 cm 處，恰可觸及試體內之鋼筋，如持續進行通電處理時其效果理應與較大電流密度下之效應相當。總之，由圖 4-1 至圖 4-3 之 NO_2^- 滲入狀況顯示，以電化學處理之技術將外界之鋼筋腐蝕抑制劑輸送入試體內是可行的。

二、試體內陰離子濃度分佈

(a)陰極槽內為 NaNO_2

圖 4-1 至圖 4-3 為試體上表面陰極槽內注滿 0.5M NaNO_2 之鋼筋腐蝕抑制劑做為外界輸送劑，分別以 6、3、1 A/m^2 之電流密度通電 30 天後，試體內 Cl^- 、 NO_2^- 及 SO_4^{2-} 等陰離子濃度分佈情形。比較分析上述三圖， Cl^- 平均濃度由原始之 6.86 kg/m^3 分別下降至 0.88、1.57 與 4.43 kg/m^3 ，去鹽效果以電流密度 6 A/m^2 為最大，3 A/m^2 次之，1 A/m^2 最小。相較傳統方式(試體內之鋼筋為陰極，

接電源供應器之「—」端)之試驗結果，顯然以試體上下兩表面間之去鹽處理方式，整體去鹽效率均比傳統以鋼筋為陰極之效果為佳。探討之所以有較高的去除率，主要原因是這種通電方式是利用陰、陽極鈦網間進行通電處理，鈦網的單位密度遠較鋼筋網數量密集，猶如增加鋼筋之數量(亦即增加陰、陽極通電的表面積)，因此去除效果理當較佳。但圖 4-3 中電流密度為 1 A/m^2 之試體， Cl^- 的濃度在鋼筋附近有集中的情形且濃度高達 $6\sim7 \text{ kg/m}^3$ 。這種 Cl^- 集中於鋼筋附近的情形，推估在其它較高之電流密度下的試驗組也應曾發生，而且發生的時間將更為提前與短暫，因此未在圖 4-1 與圖 4-2 中顯示出來。對於鋼筋腐蝕防治而言， Cl^- 的集中於鋼筋附近且濃度增高時，將大幅提高鋼筋發生腐蝕的機會，並且加速腐蝕反應的速率。

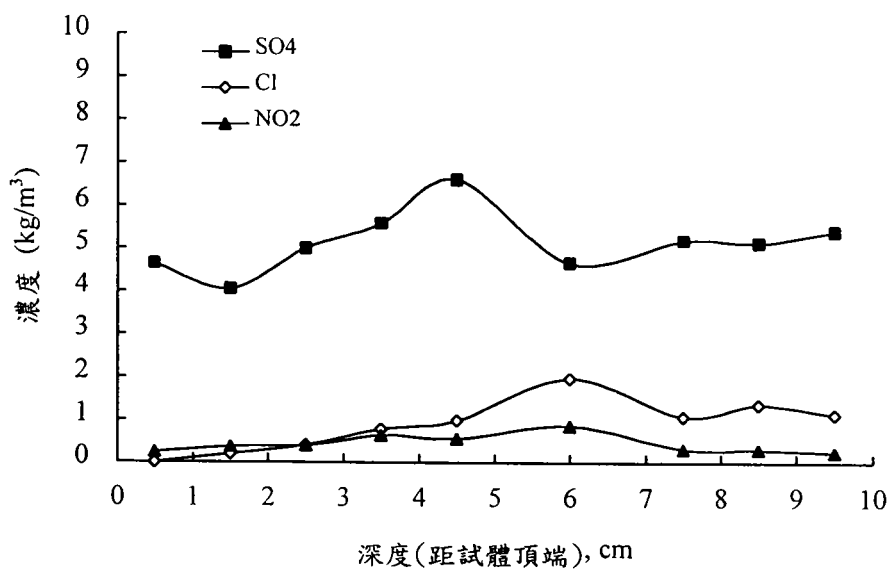


圖 4-1 電流密度 6A/m^2 ，陰極槽內為 NaNO_2 溶液，通電 30 天後試體內 Cl^- 、 NO_2^- 及 SO_4^{2-} 之分佈趨勢

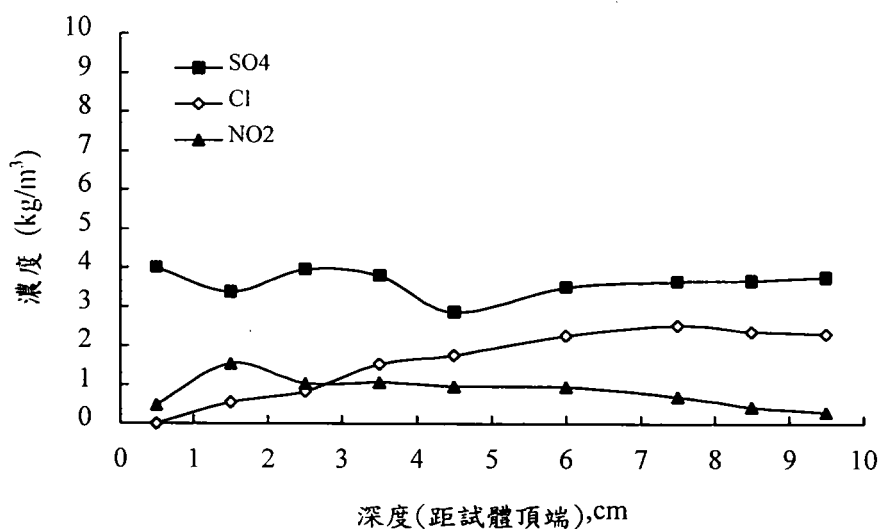


圖 4-2 電流密度 3A/m^2 ，陰極槽內為 NaNO_2 溶液，通電 30 天後試體內 Cl^- 、 NO_2^- 與 SO_4^{2-} 之分佈趨勢

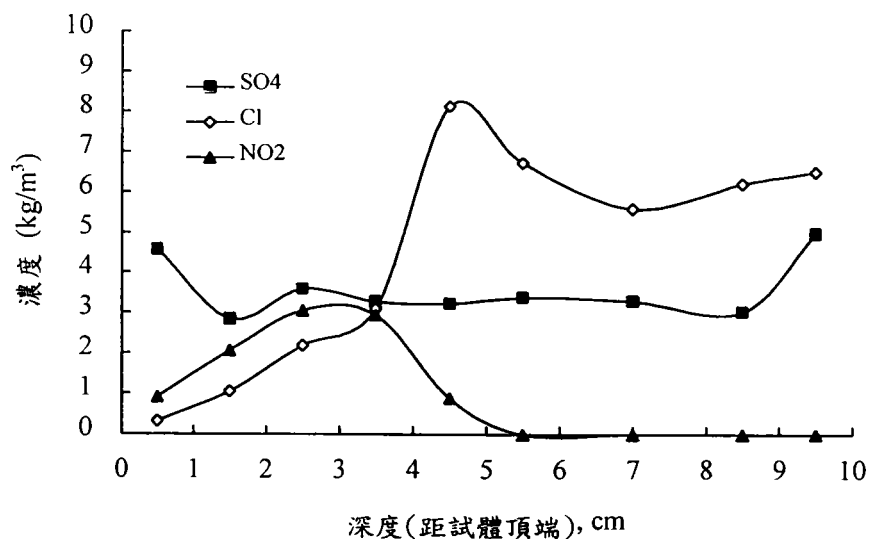


圖 4-3 電流密度 1A/m^2 ，陰極槽內為 NaNO_2 溶液，通電 30 天後試體內 Cl^- 、 NO_2^- 與 SO_4^{2-} 之分佈趨勢

至於試體內 SO_4^{2-} 之濃度分佈狀況均勻，濃度並未隨著深度而有劇烈變化。以圖 4-1 電流密度為 6 A/m^2 的試驗組為例說明，其 SO_4^{2-} 的平均濃度值較高(約為 5.15 kg/m^3)，顯示較大之電流密度其電力場作用力較大，相對可解離析出較多之硫酸鹽類。在電流密度為 1 A/m^2 與 3 A/m^2 的試驗組，其 SO_4^{2-} 平均濃度值差異不大。這個現象與傳統通電方式所得的結果十分接近，差異不大。

圖 4-1 至圖 4-3 同時亦顯示 NO_2^- 濃度分佈之狀況。電流密度為 6 A/m^2 與 3 A/m^2 的試體， NO_2^- 的濃度大致上均勻分佈於整個試體各處。而電流密度為 1 A/m^2 的試體，或許電力場作用較小， NO_2^- 滲入的深度僅約 5cm 左右。顯然以電化學技術利用電(外)力強制將 NO_2^- 驅趕進混凝土中是可行的方法，且通電之電流密度的大小將主控 NO_2^- 滲入的深度與留滯於試體內之時間與含量以及對鋼筋表面產生抑制效應的關鍵因素。

綜合上述三種陰離子之分佈狀況，另以一平均濃度表示混凝土孔隙溶液內之現況如表 4-1 所示。表中 NO_2^- 的平均濃度值，隨著電流密度的提高而遞減，是否意謂著有部份的 NO_2^- 在混凝土內部或是鋼筋表面發生化學反應，仍有待進一步的研究。

(b)陰極槽內為 NaOH

圖 4-4 至圖 4-6 為試體上表面陰極槽內，以 0.1M NaOH 溶液做為外界輸送劑，分別以 6 、 3 、 1 A/m^2 之電流密度通電 30 天後，

試體內 Cl^- 及 SO_4^{2-} 等陰離子濃度分佈情形。三圖中陰離子之殘留濃度均比圖 4-1 至圖 4-3 中之陰離子為高，顯然陰極槽內使用 NaOH 為外界輸送劑之效果略低於陰極槽內為 NaNO_2 。圖 4-4 至圖 4-6 中 Cl^- 平均濃度由 6.86 kg/m^3 分別下降至 1.17 、 2.15 與 4.12 kg/m^3 ，去鹽效果仍然以電流密度 6 A/m^2 為最佳， 3 A/m^2 次之， 1 A/m^2 最小。而 SO_4^{2-} 濃度之變化差異不大與陰極槽內為 NaNO_2 之結果相近。

表 4-1 通電 30 天後混凝土內各陰離子之平均濃度

電流密度 (A/m^2)	陰極槽內為 NaNO_2			陰極槽內為 NaOH	
	Cl^- (kg/m^3)	SO_4^{2-} (kg/m^3)	NO_2^- (kg/m^3)	Cl^- (kg/m^3)	SO_4^{2-} (kg/m^3)
6	0.88	5.15	0.44	1.17	4.8
3	1.57	3.62	0.83	2.15	3.73
1	4.43	3.58	1.10	4.12	3.5

註：控制試體內各離子濃度如下

$\text{Cl}^- : 6.86 \text{ kg/m}^3$, $\text{SO}_4^{2-} : 10.6 \text{ kg/m}^3$, $\text{NO}_2^- : 0 \text{ kg/m}^3$

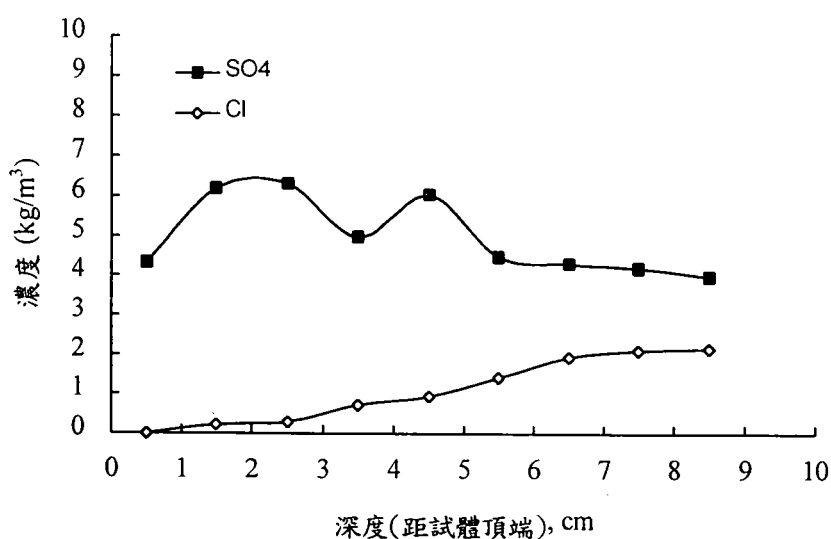


圖 4-4 電流密度 6 A/m^2 ，陰極槽內為 NaOH 溶液，
通電 30 天後試體內 Cl^- 與 SO_4^{2-} 之分佈趨勢

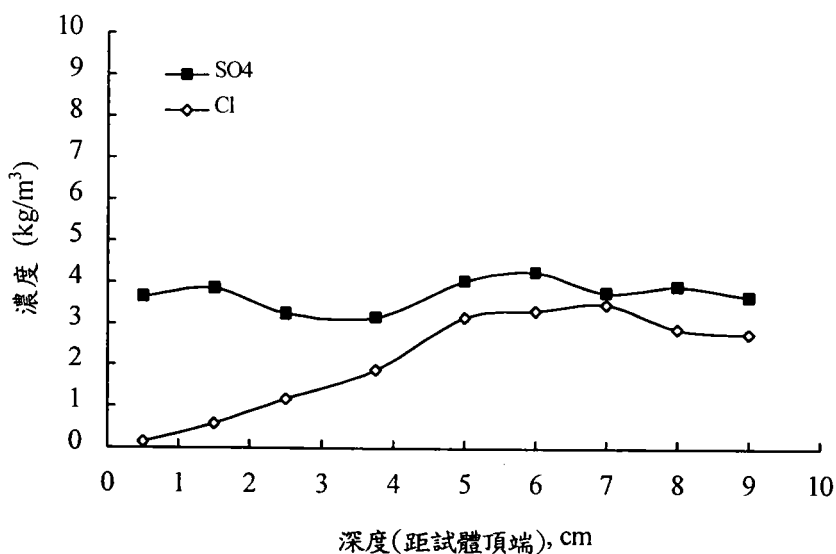


圖 4-5 電流密度 3 A/m^2 ，陰極槽內為 NaOH 溶液，
通電 30 天後試體內 Cl^- 與 SO_4^{2-} 之分佈趨勢

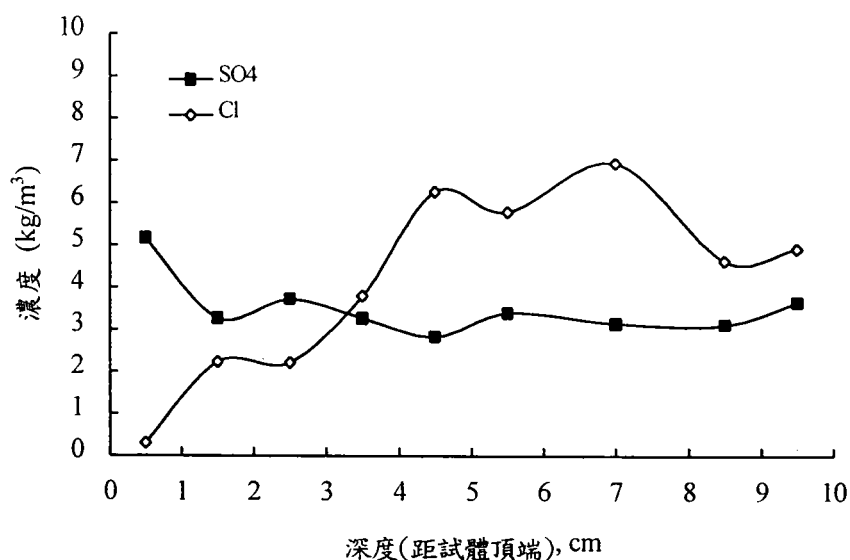


圖 4-6 電流密度 1 A/m^2 ，陰極槽內為 NaOH 溶液，
通電 30 天後試體內 Cl^- 與 SO_4^{2-} 之分佈趨勢

三、試體內陽離子濃度分佈

(a) 陰極槽內為 NaNO_2

圖 4-7 至圖 4-9 為以 NaNO_2 之鋼筋腐蝕抑制劑注於陰極槽內做為外加輸送劑，分別在不同電流密度下進行電化學處理 30 天後，混凝土試體內陽離子濃度的分佈情形。

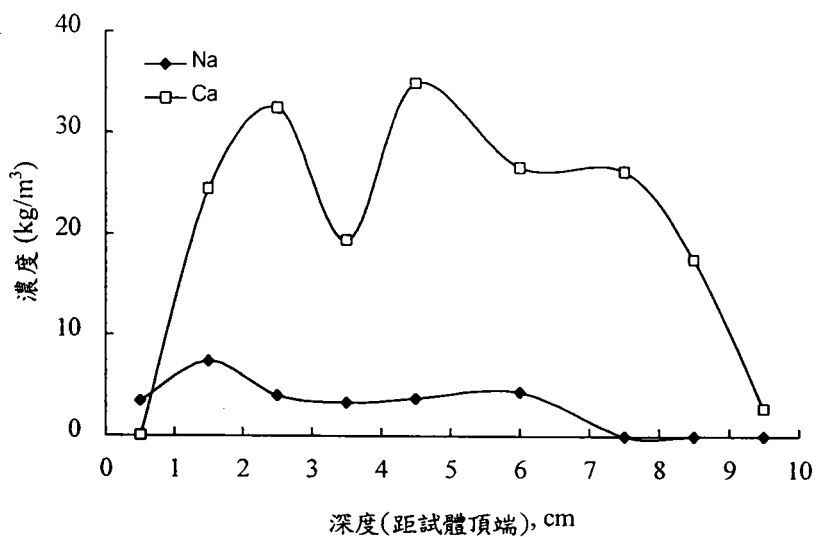


圖 4-7 電流密度 6 A/m^2 ，陰極槽內為 NaNO_2 溶液，
通電 30 天後試體內 Na^+ 與 Ca^{+2} 之分佈趨勢

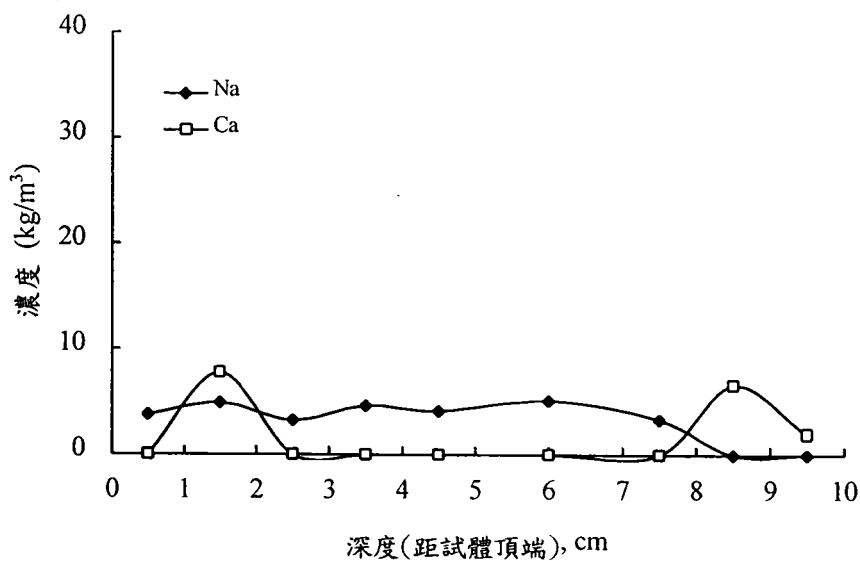


圖 4-8 電流密度 3 A/m^2 ，陰極槽內為 NaNO_2 溶液，
通電 30 天後試體內 Na^+ 與 Ca^{+2} 之分佈趨勢

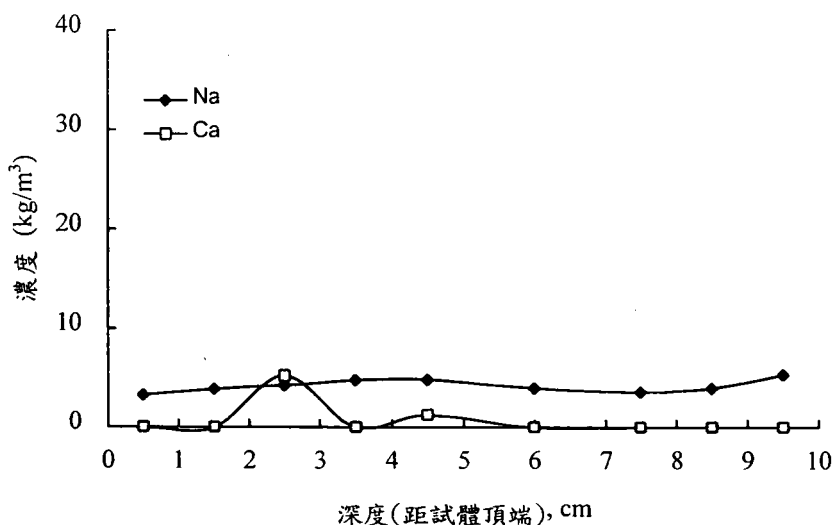


圖 4-9 電流密度 1 A/m^2 ，陰極槽內為 NaNO_2 溶液，
通電 30 天後試體內 Na^+ 與 Ca^{+2} 之分佈趨勢

(b)陰極槽內為 NaOH

圖 4-10 至圖 4-12 顯示陰極槽內為 0.1 M 之 NaOH 水溶液做外加輸送劑，分別為以 6 、 3 、 1 A/m^2 之電流密度通電處理 30 天後，各試體內陽離子之分佈狀況。

綜合分析圖 4-7 至圖 4-9 與圖 4-10 至圖 4-12，混凝土中 Na^+ 的濃度隨著通電電流密度的增加呈現一個遞減的趨勢，而 Ca^{+2} 溶出的濃度卻反而呈遞增趨勢。產生上述現象乃是混凝土中的 Na^+ (帶正電荷)，因為通電的作用，會往外加輸送劑陰極的方向移動，所以施加電流密度越高的試體，其 Na^+ 移動的速度越快，自然殘留在混凝土中的濃度就越低。從圖 4-10 與 4-11 中可以看出，

6A/m² 與 3A/m² 的試驗組，在接近陽極鈦網(深度為 10 cm)處，其 Na⁺ 濃度分別有 2~3cm 的區域是等於零的，可以證明於通電的過程中，Na⁺ 會從陽極處往陰極處移動。而從 Ca⁺² 的濃度分佈曲線，則可發現在電流密度為 6 A/m² 時，其 Ca⁺² 的溶出濃度大幅提高，其原因除了孔隙溶液中 Na⁺ 濃度降低，增加 Ca⁺² 溶出的機會之外，也有可能是因為高電流密度下，對於混凝土水化物產生某種程度的破壞所導致。表 4-2 顯示陰極槽內使用兩種不同之抑制劑下，通電 30 天後混凝土內各陽離子之平均濃度。

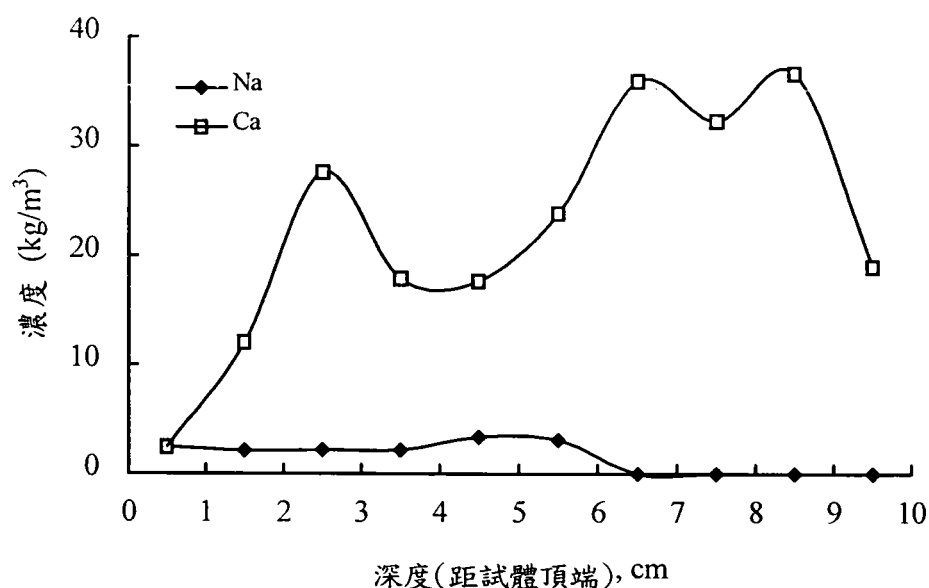


圖 4-10 電流密度 6 A/m²，陰極槽內為 NaOH 溶液，
通電 30 天後試體內 Na⁺ 與 Ca⁺² 之分佈趨勢

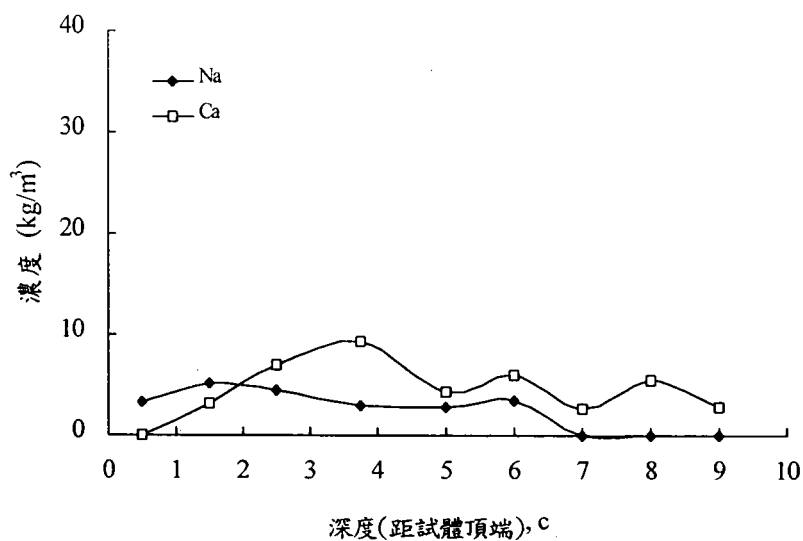


圖 4-11 電流密度 3 A/m^2 ，陰極槽內為 NaOH 溶液，
通電 30 天後試體內 Na^+ 與 Ca^{+2} 之分佈趨勢

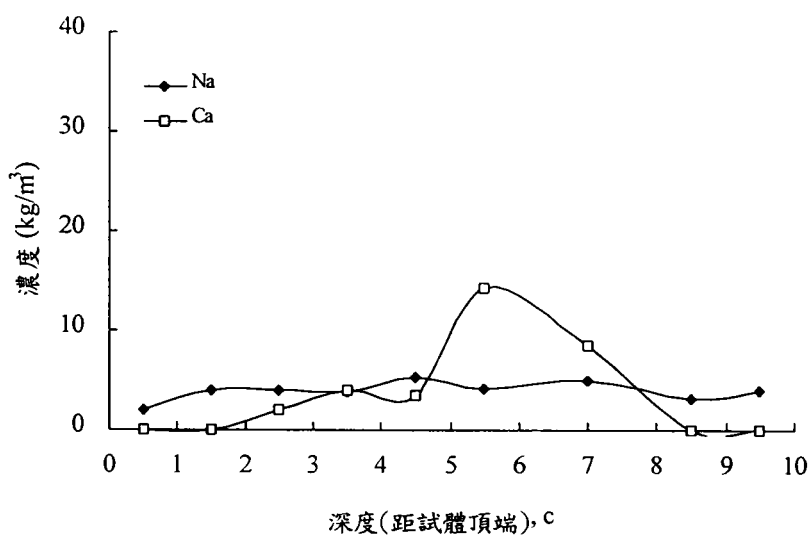


圖 4-12 電流密度 1 A/m^2 ，陰極槽內為 NaOH 溶液，
通電 30 天後試體內 Na^+ 與 Ca^{+2} 之分佈趨勢

表 4-2 通電 30 天後混凝土內各陽離子之平均濃度

電流密度 (A/m ²)	陰極槽內為 0.5 M NaNO ₂		陰極槽內為 0.1 M NaOH	
	Na ⁺ (kg/m ³)	Ca ⁺² (kg/m ³)	Na ⁺ (kg/m ³)	Ca ⁺² (kg/m ³)
6	2.92	20.48	1.54	22.57
3	3.52	1.82	2.48	4.54
1	4.21	0.72	3.99	3.59

四、對鋼筋腐蝕狀態之影響

(一)試體外觀之變化

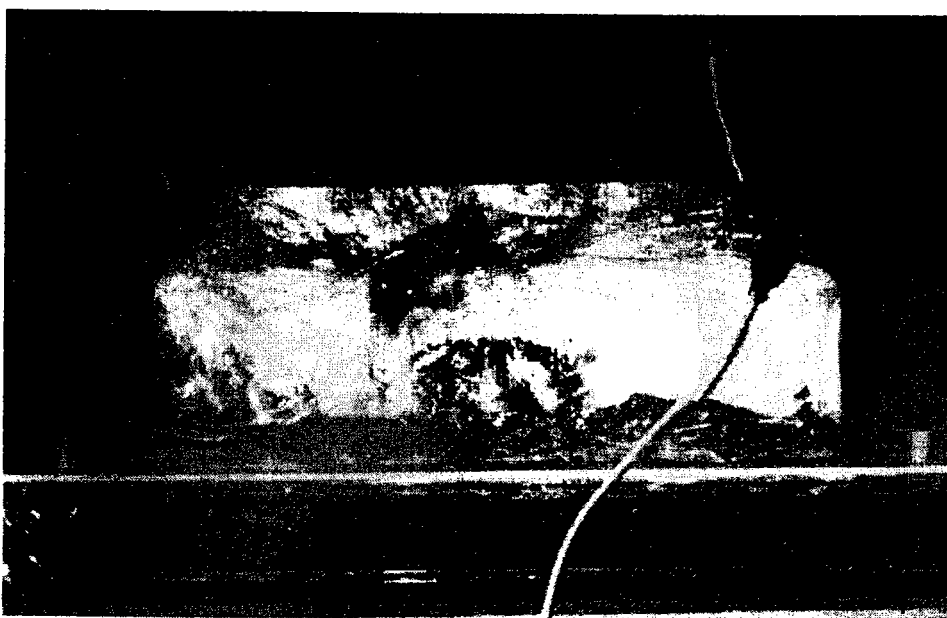
圖 4-13 為試體上表面外之陰極槽內分別注滿 0.5 M NaNO₂ 與 0.1M NaOH 之鋼筋腐蝕抑制劑，於通電期間試體表面有銹水滲出之現象。試驗記錄顯示，以電流密度為 6、3、1 A/m² 進行通電處理之試體，其混凝土外表因鋼筋腐蝕產生銹水滲出的時間分別為第 2、4、20 天。前述銹水滲出之現象，究其原因可能是試體在通電後 Cl⁻ 從最上端處(深度 0 cm 處，緊臨外陰極)開始往陽極(深度 10 cm 處)移動，隨著通電之持續，在通過試體中間之鋼筋時，Cl⁻ 瞬間與鋼筋表面接觸並累積至產生反應，致使接近鋼筋表面附近形成 Cl⁻ 濃度集中的現象。由於鋼筋附近有高濃度的 Cl⁻ 存在，再加上電化學作用力活化了孔隙中的離子，使得鋼筋腐蝕

反應得以迅速產生，造成鋼筋體積的膨脹、產生混凝土水平裂縫，最後導致銹水的滲出。根據實驗記錄，電流密度為 6、3、1 A/m² 之試體經過 30 天通電處理後，各試體產生裂縫之平均寬度分別約為 2.0、1.0、0.5 mm。至於銹水滲出之量，則與通電之電流密度有關，電流密度越大者，產生的銹水量越多。又外陰極槽內為 0.1 M NaOH 時，其試驗結果與外陰極槽內為 0.5 M NaNO₂ 大致相同。

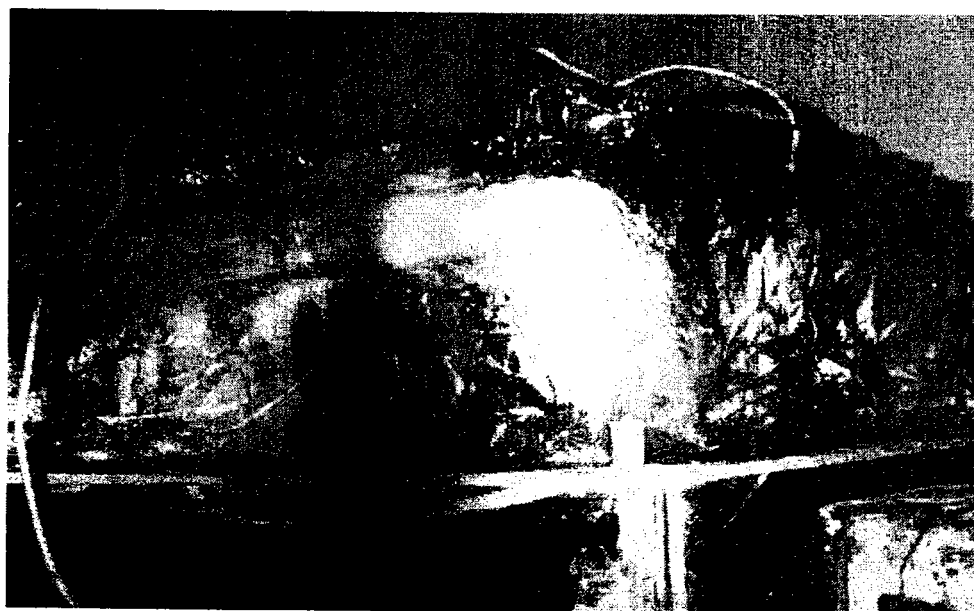
(二)鋼筋腐蝕電位之變化

圖 4-14 與圖 4-15 為試體內之鋼筋不當作陰極(亦即鋼筋不接電)，試體上表面外之陰極槽內分別為 0.5 M NaNO₂ 與 0.1 M NaOH 之鋼筋腐蝕抑制劑，於通電期間試體內之鋼筋腐蝕電位變化與通電時間之關係圖。各圖中均顯示鋼筋之腐蝕電位於通電之初期會往負值方向移動，大約三天後腐蝕電位開始往正值方向移動。鋼筋腐蝕電位值變化的幅度顯然與電流的密度有關，例如電流密度較高的 6 A/m² 之試驗組，其通電 30 天後的鋼筋腐蝕電位值可升至大於-100mV 之區間(鋼筋處於鈍態)。至於 1A/m² 之試體，則腐蝕電位值經過 30 天處理後，依舊維持在高度腐蝕的情況下。之所以會有這樣的現象產生，應該與混凝土中 Cl⁻ 的濃度有關。表 4-1 之陰離子濃度分析的結果顯示，電流密度 6A/m² 之試體，其混凝土內的 Cl⁻ 平均濃度已經降至 0.88 與 1.17 kg/m³，因而讓鋼筋腐蝕的情況獲得改善。由銹水量觀察的結果亦可以發現，電流密度

6A/m^2 之試體，其銹水滲出的量有隨時間的遞增而出現緩和的情況，最後甚至不再產生銹水。至於電流密度 1A/m^2 之試體，由圖 4-3 與圖 4-6 中可以看出，其 Cl^- 的濃度在鋼筋附近仍有一高峰值，因此使其通電 30 天之腐蝕電位值仍舊維持在高度腐蝕的狀況。



(a)陰極槽內為 NaNO_2 ，電流密度 6A/m^2 通電 2 天後之外觀



(b)陰極槽內為 NaOH ，電流密度 6A/m^2 通電 2 天後之外觀

圖 4-13 混凝土試體表面外觀有銹水滲出污漬之情形

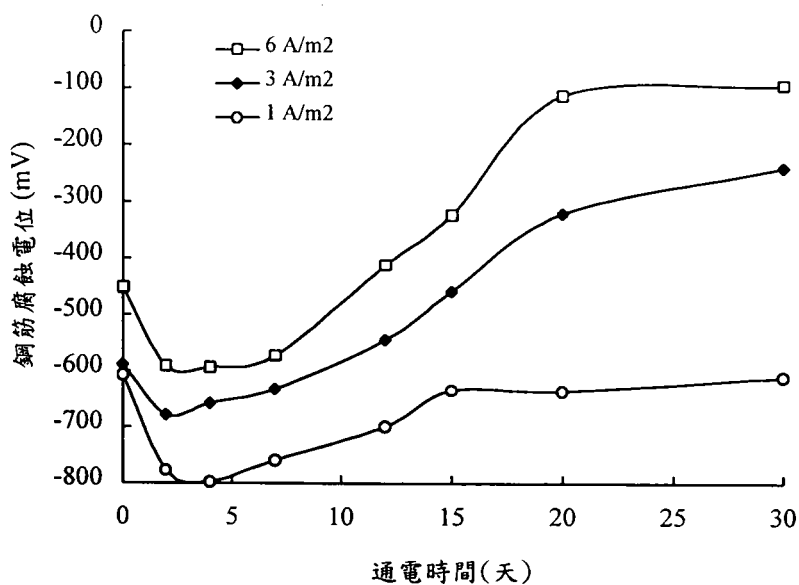


圖 4-14 鋼筋腐蝕電位值與通電時間之變化
(陰極槽內為 0.5 M NaNO₂ 溶液)

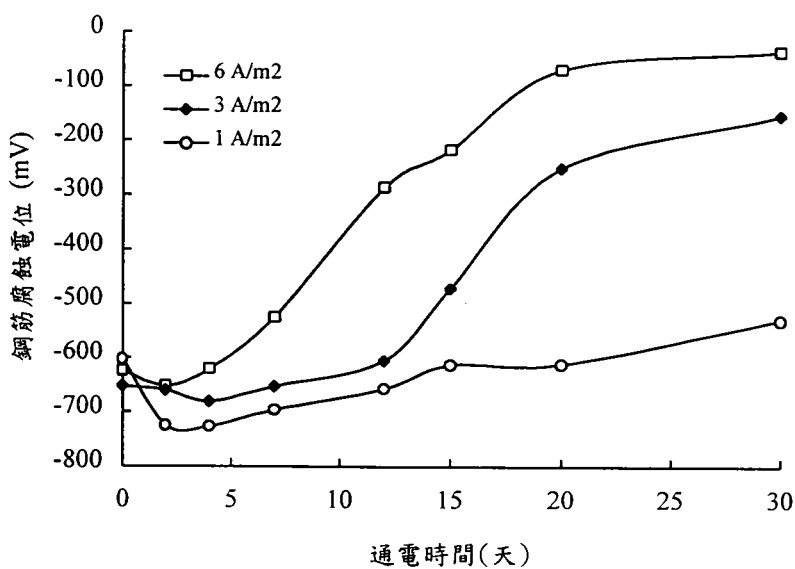
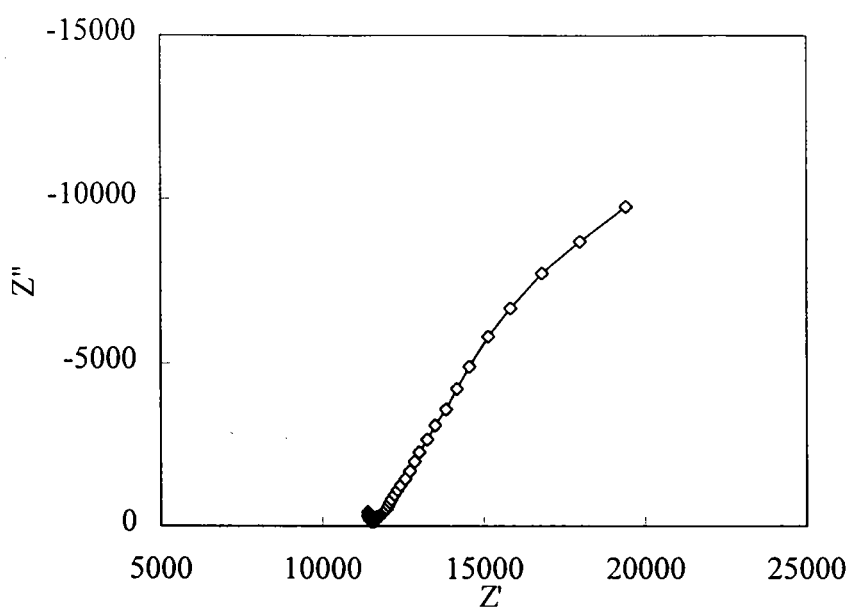


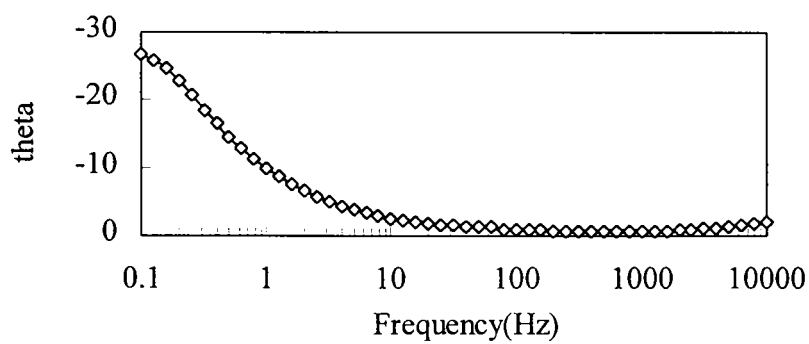
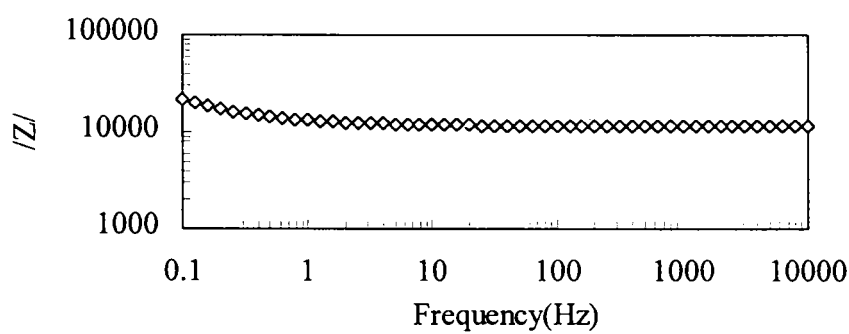
圖 4-15 鋼筋腐蝕電位值與通電時間之變化
(陰極槽內為 0.1 M NaOH 溶液)

(三)電化學交流阻抗頻譜分析(EIS)

圖 4-16 至圖 4-21 顯示陰極槽內為 NaNO_2 溶液，圖 4-22 至圖 4-27 陰極槽內則為 NaOH 溶液之情況下，試體未通電前及試體分別在不同電流密度下通電 30 天後，各試體之電化學交流阻抗頻譜分析結果。上述兩種不同溶液，通電前試體 EIS 分析所得之 Nyquist 圖之半圓軌跡，其半徑均比通電 30 天後所得之 Nyquist 圖之半圓軌跡為小，顯示通電前試體內之鋼筋腐蝕速率應較大，通電後鋼筋腐蝕速率有降低之趨勢。電流密度較大以及陰極槽內為 NaNO_2 溶液的條件下，所得 Nyquist 圖之半圓軌跡半徑相對較大，亦即降低鋼筋腐蝕狀態之效果較好。

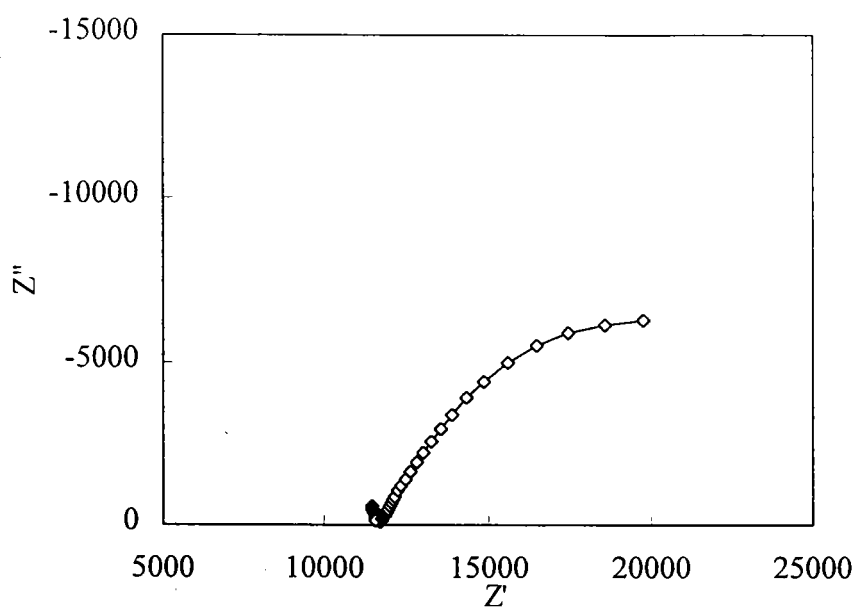


(a)Nyquist 圖

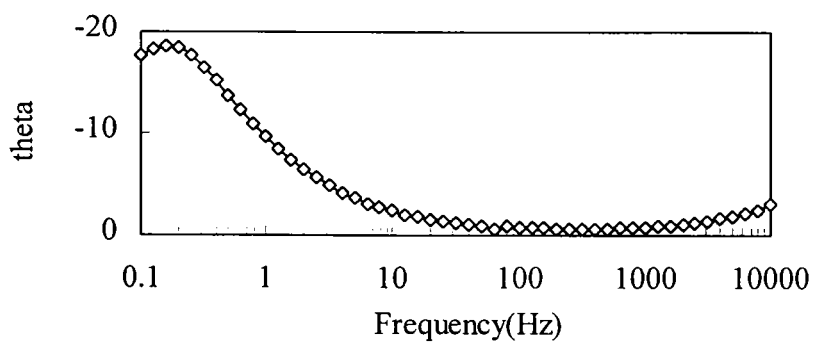
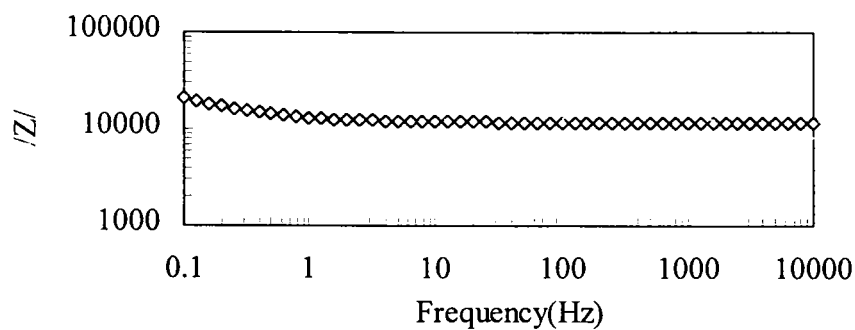


(b)Bode 圖

圖 4-16 電流密度 6A/m^2 通電 30 天後之 EIS 圖(陰極槽內為 NaNO_2)

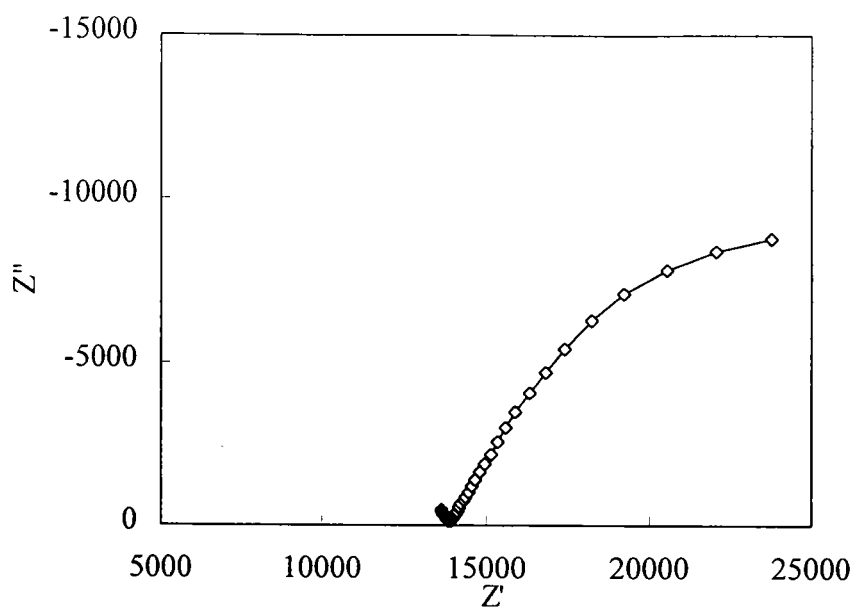


(a)Nyquist 圖

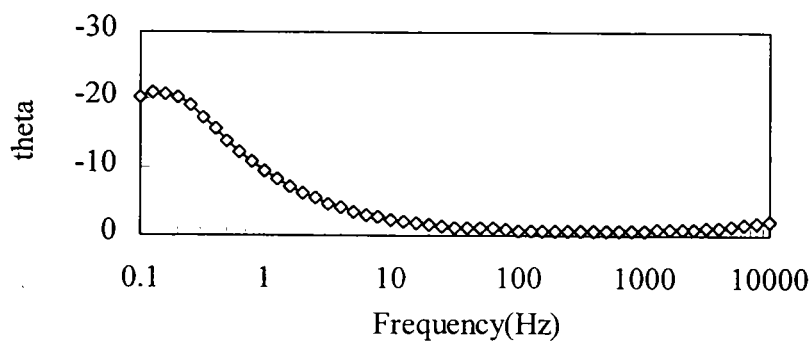
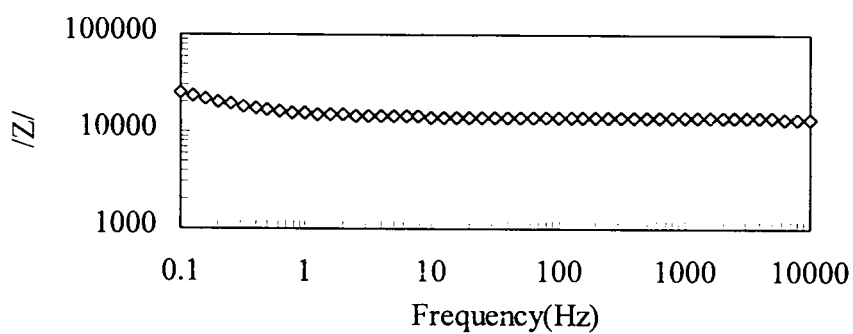


(b)Bode 圖

圖 4-17 電流密度 6A/m^2 未通電之 EIS 圖(陰極槽內為 NaNO_2)

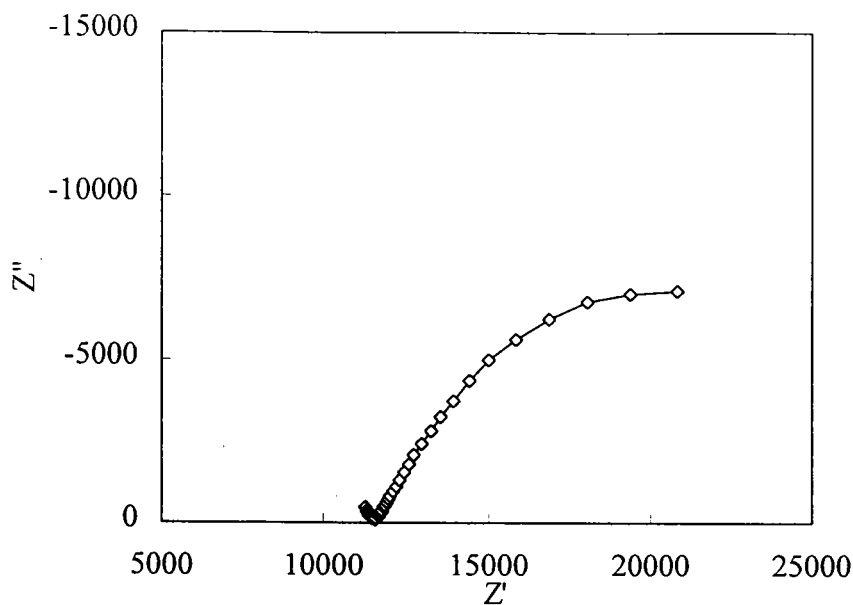


(a)Nyquist 圖

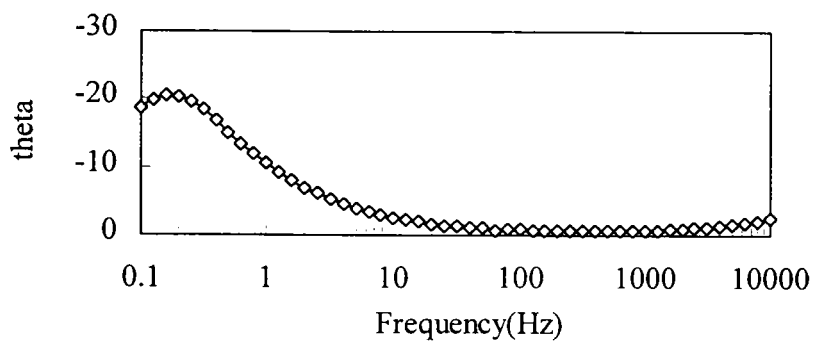
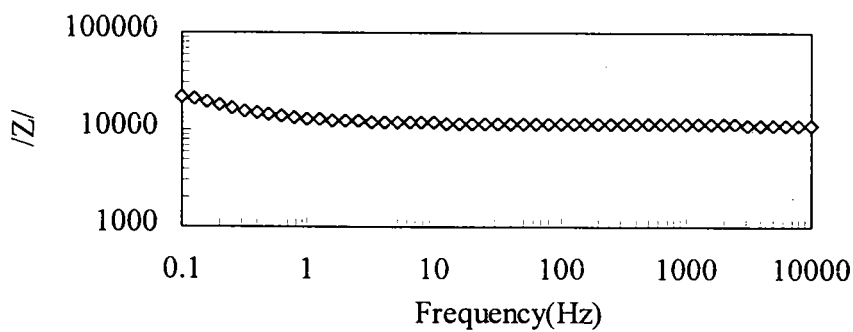


(b)Bode 圖

圖 4-18 電流密度 3A/m^2 通電 30 天後之 EIS 圖(陰極槽內為 NaNO_2)

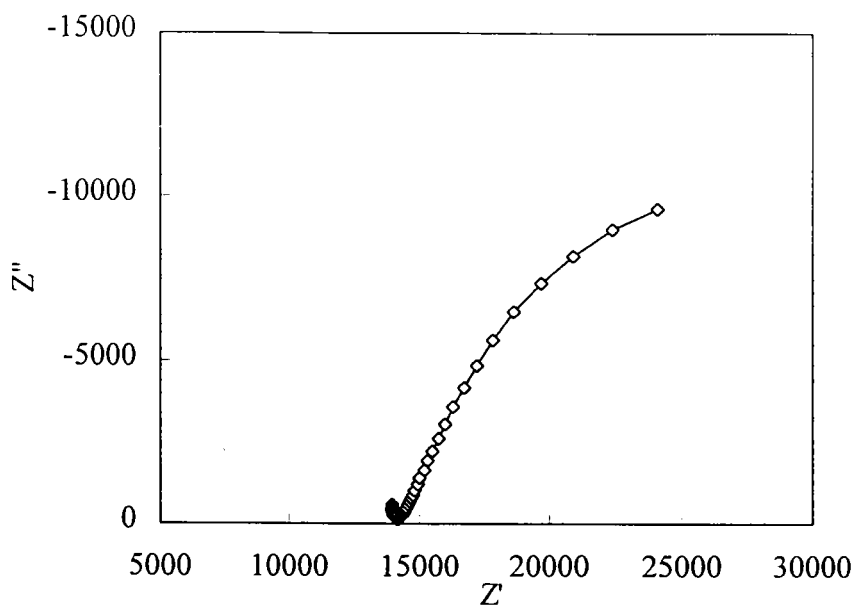


(a)Nyquist 圖

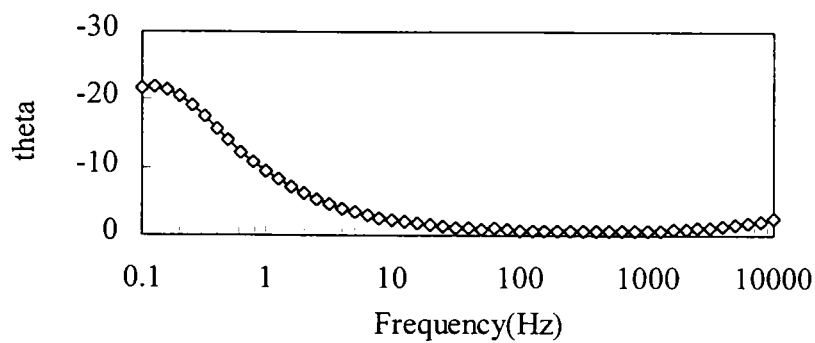
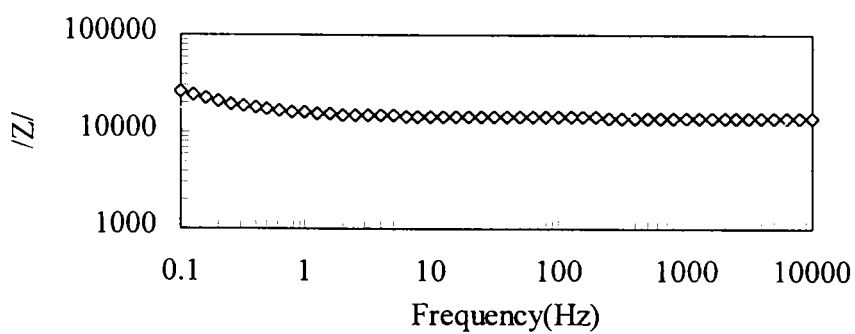


(b)Bode 圖

圖 4-19 電流密度 3A/m^2 未通電之 EIS 圖(陰極槽內為 NaNO_2)

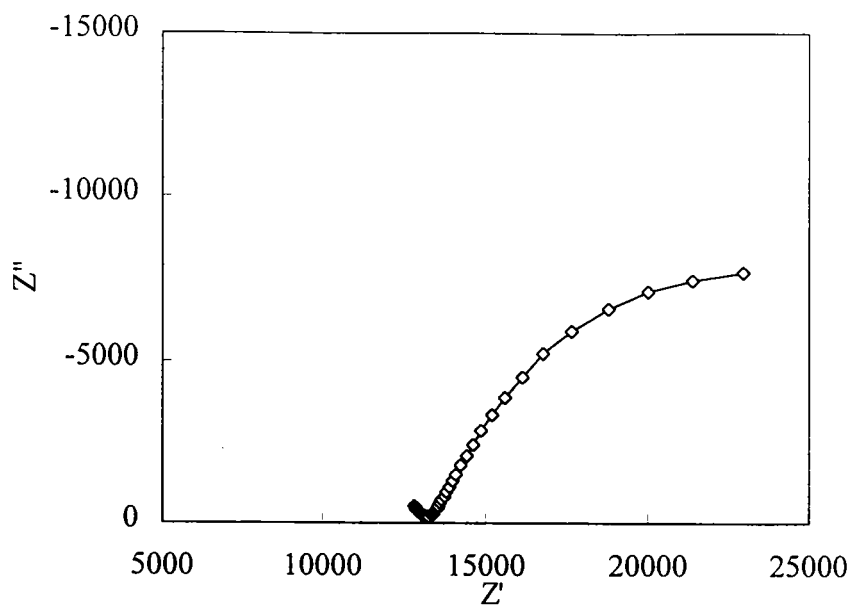


(a)Nyquist 圖

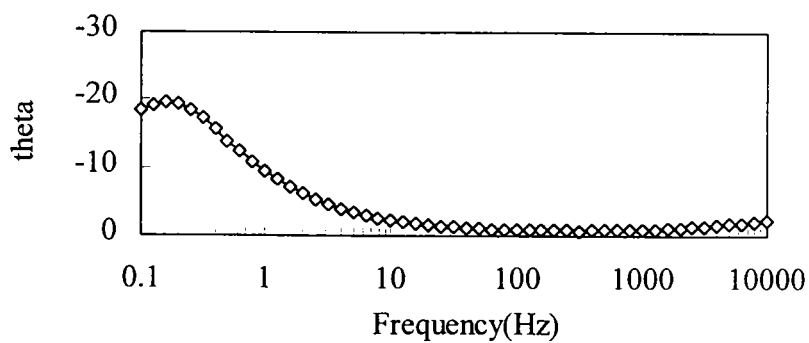
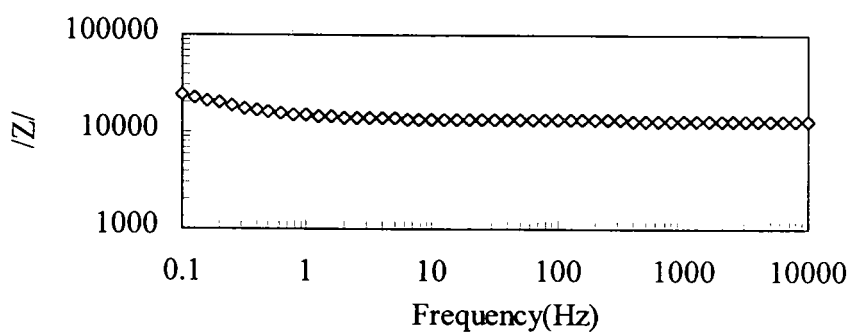


(b)Bode 圖

圖 4-20 電流密度 1A/m^2 通電 30 天後之 EIS 圖(陰極槽內為 NaNO_2)

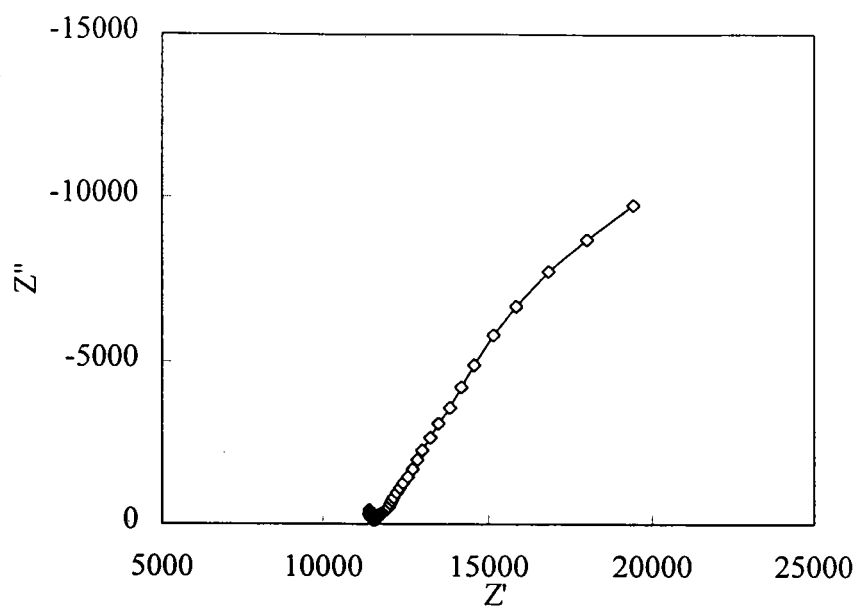


(a)Nyquist 圖

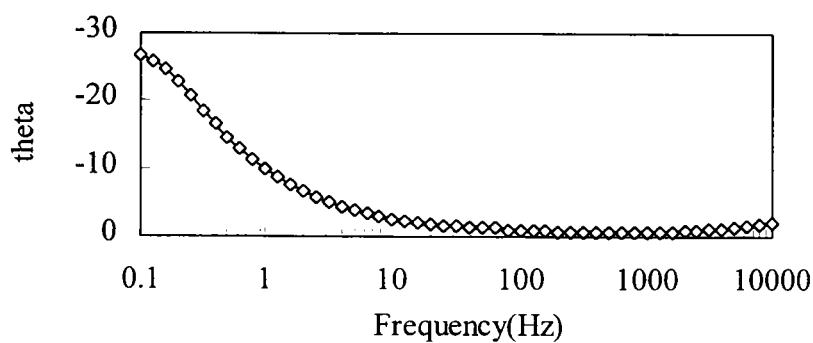
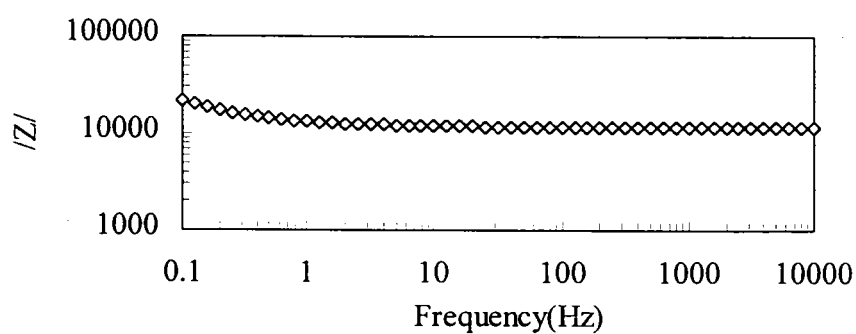


(b)Bode 圖

圖 4-21 電流密度 1A/m^2 未通電之 EIS 圖(陰極槽內為 NaNO_2)

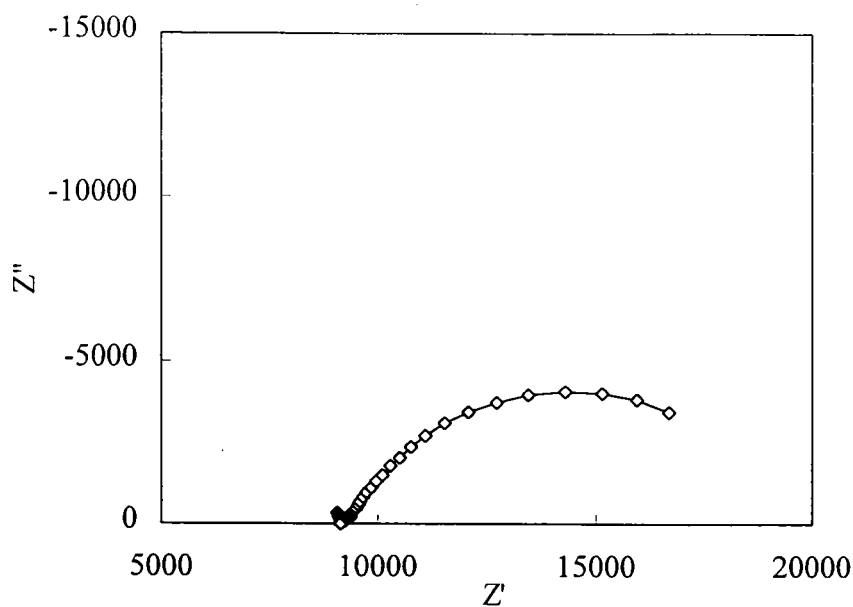


(a)Nyquist 圖

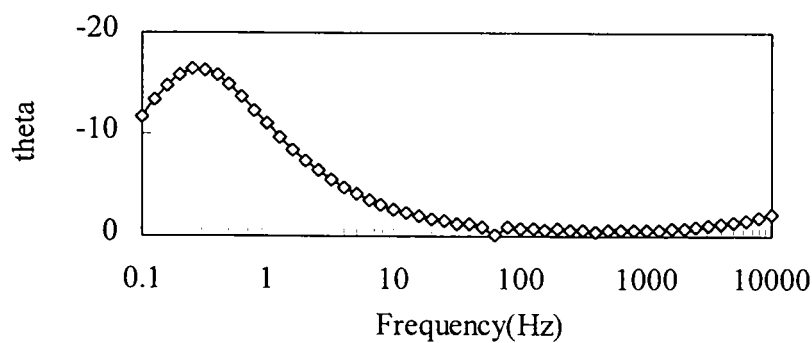
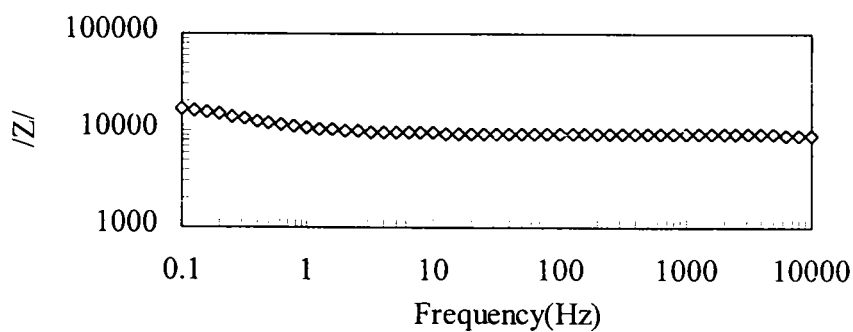


(b)Bode 圖

圖 4-22 電流密度 6A/m^2 通電 30 天後之 EIS 圖(陰極槽內為 NaOH)

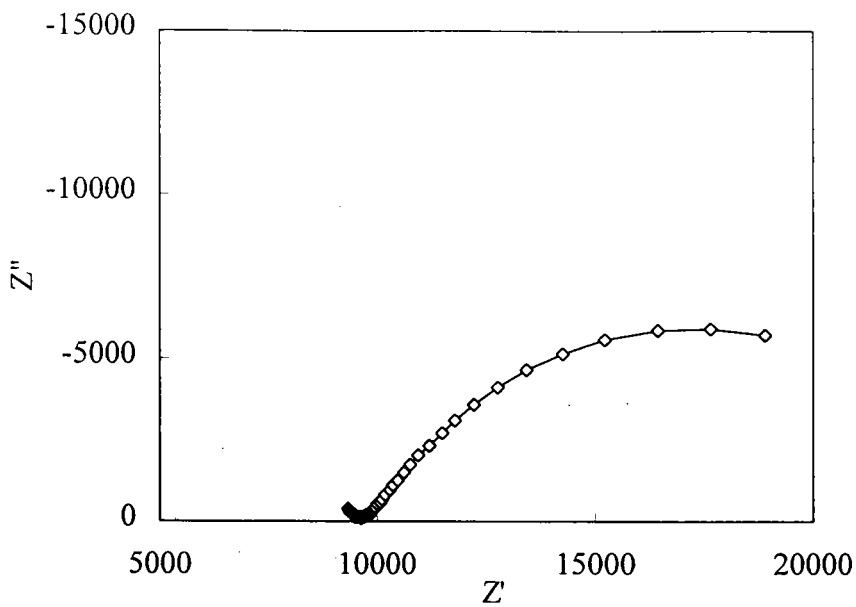


(a)Nyquist 圖

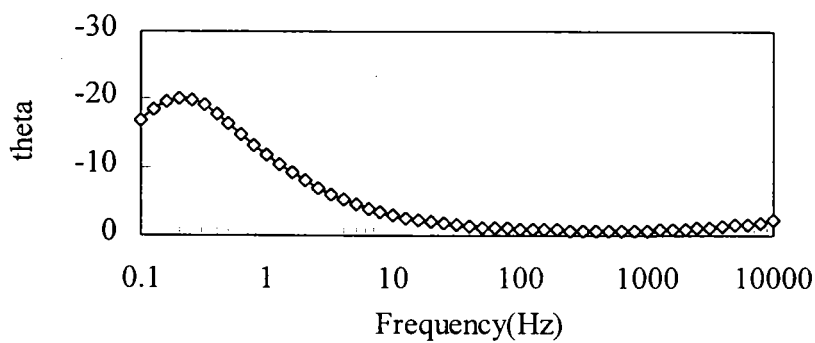
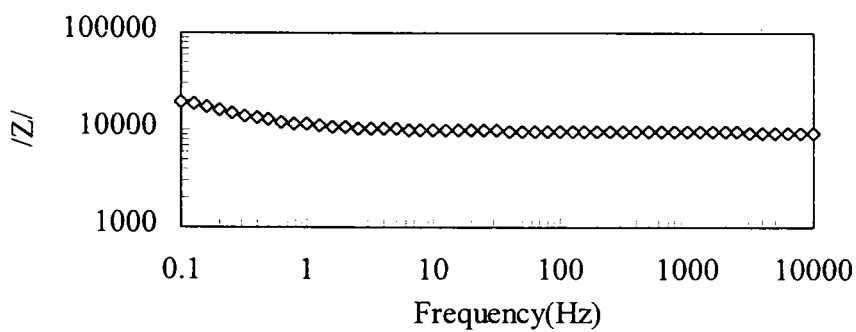


(b)Bode 圖

圖 4-23 電流密度 6A/m^2 未通電之 EIS 圖(陰極槽內為 NaOH)

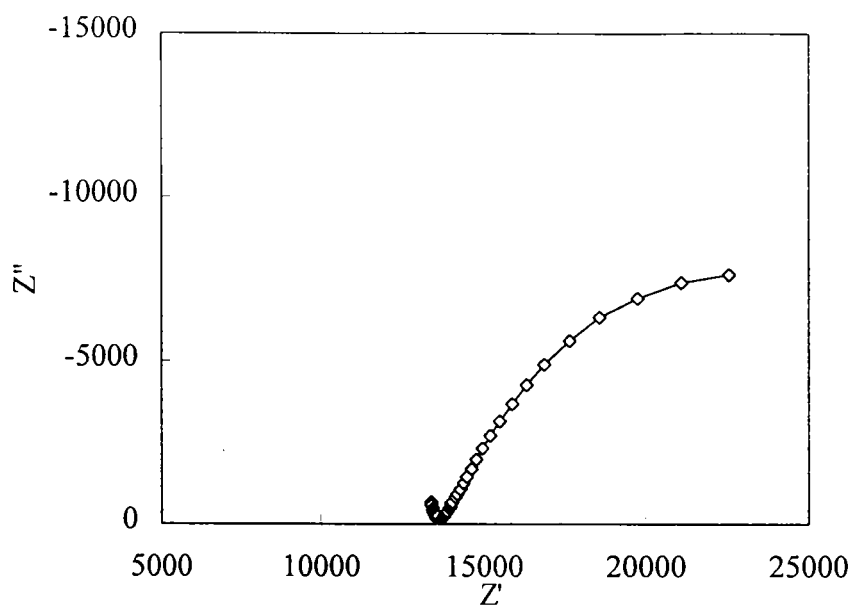


(a)Nyquist 圖

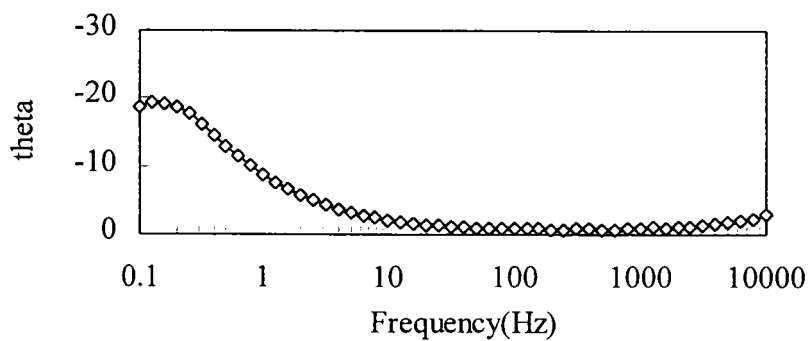
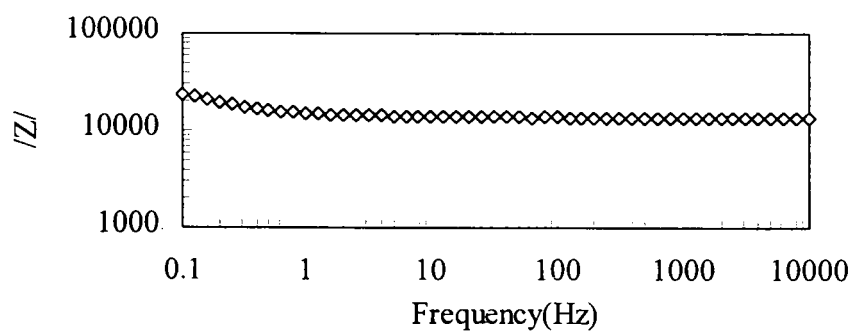


(b)Bode 圖

圖 4-24 電流密度 3A/m^2 通電 30 天後之 EIS 圖(陰極槽內為 NaOH)

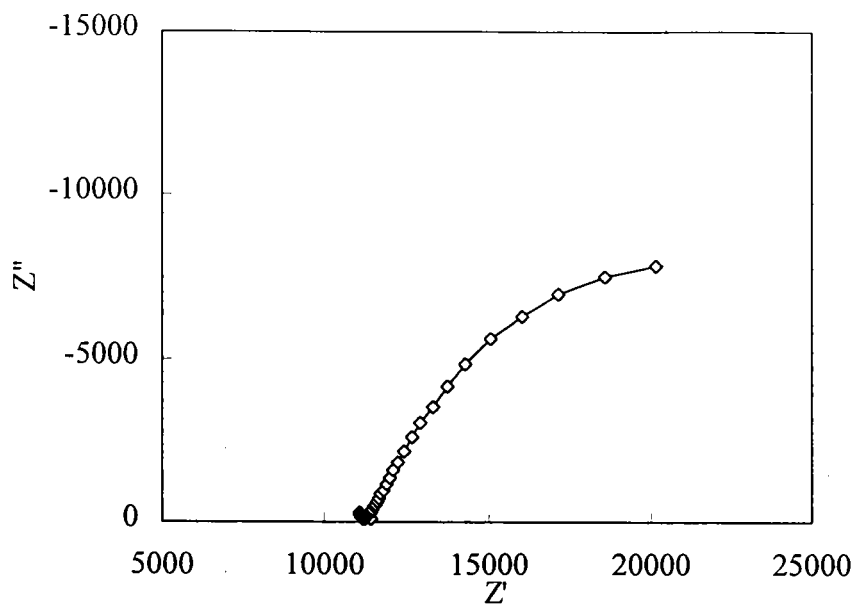


(a)Nyquist 圖

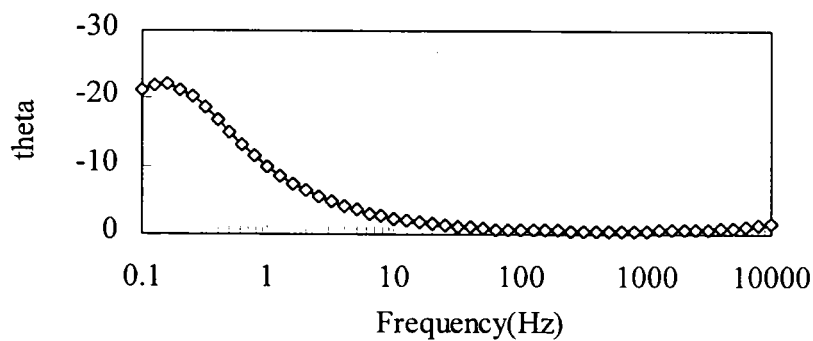
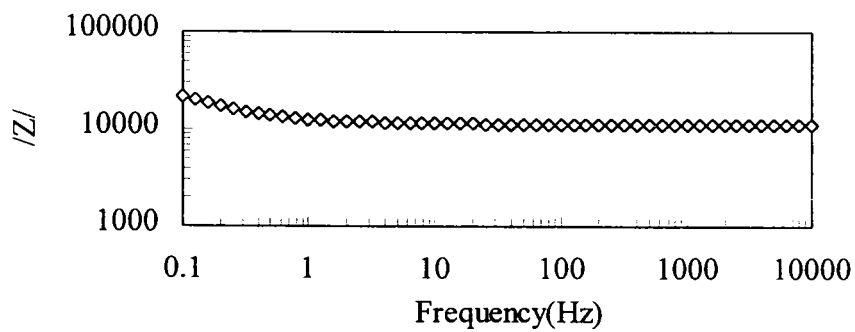


(b)Bode 圖

圖 4-25 電流密度 3A/m^2 未通電之 EIS 圖(陰極槽內為 NaOH)

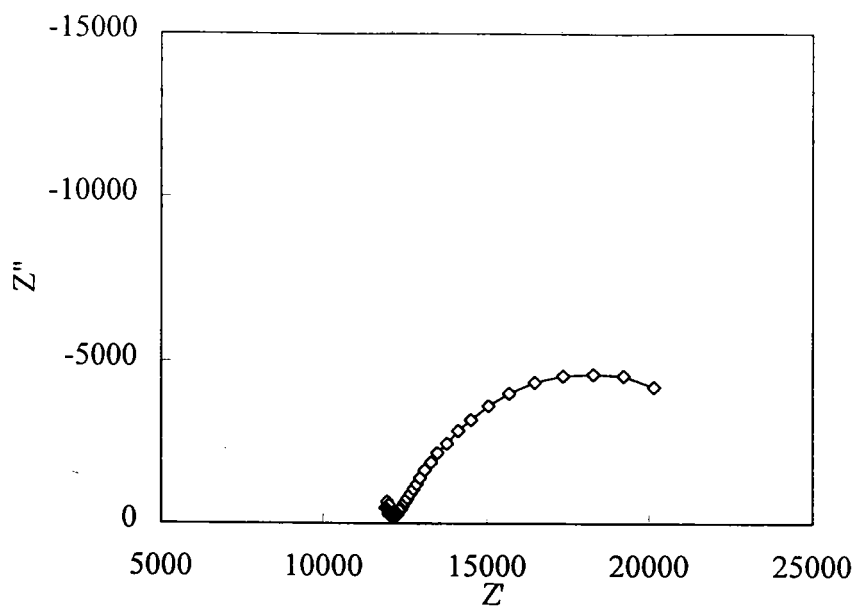


(a)Nyquist 圖

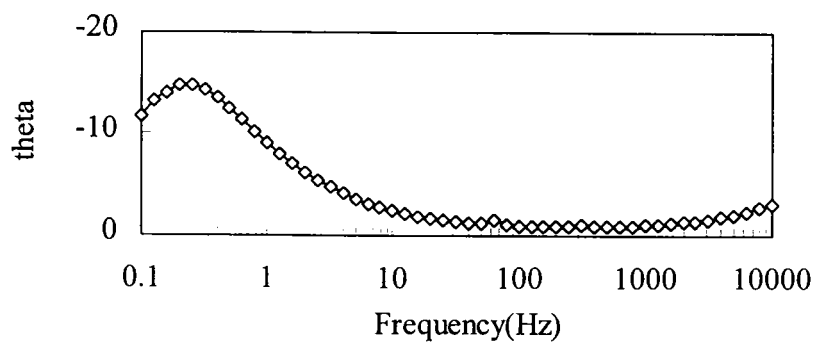
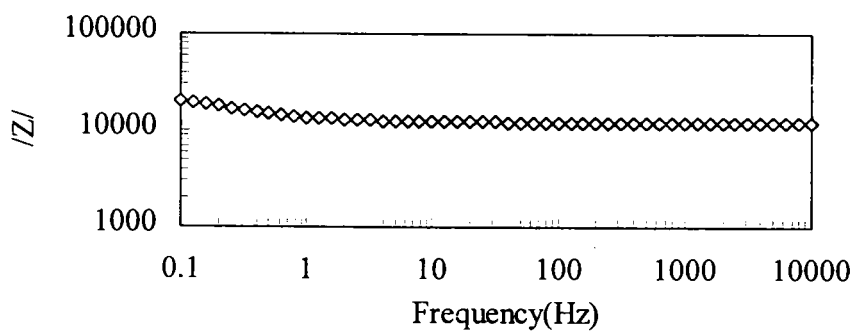


(b)Bode 圖

圖 4-26 電流密度 1A/m^2 通電 30 天後之 EIS 圖(陰極槽內為 NaOH)



(a)Nyquist 圖



(b)Bode 圖

圖 4-27 電流密度 1A/m^2 未通電之 EIS 圖(陰極槽內為 NaOH)

(四)鋼筋腐蝕電流之變化

表 4-3 列出試體上表面之外陰極槽內分別為以 NaNO_2 及 NaOH 之鋼筋腐蝕抑制劑，經過 30 天之電化學處理後試體內之鋼筋速率(電流)變化情形。表中顯示試體尚未進行電化學處理前，各試體內部鋼筋之腐蝕電流約介於 $1.97 \sim 2.62 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，屬於較高等級(較快速率)之腐蝕狀態。於通電處理 30 天後，鋼筋之腐蝕電流分別降低至 0.69 與 $1.24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 左右，鋼筋之腐蝕速率為中-低等級狀態。顯然從外界輸入之鋼筋腐蝕抑制劑已成功地被驅入試體內，深入並觸及鋼筋表面且發生化學作用，再次形成一層鈍態保護膜，致使鋼筋腐蝕速率降低。又陰極槽內為 NaNO_2 對抑制鋼筋的腐蝕速率之效果顯然較陰極槽內為 NaOH 為佳，其原因為硝酸鹽類會與鐵金屬材料發生反應，產生三氧化二鐵(Fe_2O_3)之鈍態保護膜而 NaOH 並無此效應，但能提高鋼筋附近之鹼性環境。

表 4-3 電化學處理後試體內鋼筋腐蝕電流之變化

電流密度 (A/m^2)	腐蝕電流 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)			
	陰極槽內為 NaNO_2		陰極槽內為 NaOH	
	未通電前	通電處理後	未通電前	通電處理後
6	2.52	0.69	2.35	0.96
3	1.97	0.77	2.62	1.15
1	2.32	1.04	2.01	1.24

五、電化學處理系統供應電壓之穩定性

圖 4-28 為試體上表面之陰極圍槽內注滿 NaNO_2 溶液，分別在 6、3、1 A/m^2 之電流密度下進行 30 天期間之通電處理過程中，系統整體供應電壓之變化情形。圖中之供應電壓值均大多呈現相當穩定趨勢，但在 6 A/m^2 之電流密度下，試驗時間逾 20 天時系統供應電壓開始出現必需調高以維持通電需求之電流密度。圖 4-29 則以 NaOH 溶液取代試體上表面之陰極圍槽內之輸送劑，其整體系統之供應電壓在試驗期間變化穩定，並無隨通電時間之增加而升高，顯示所使用之抑制劑導電性良好。又採用 NaNO_2 做為抑制劑時，其系統供應電壓值略低於採用 NaOH 者，其可能原因為 NaNO_2 溶液濃度較高(0.5 M，亦即導電之電解質其濃度較高)， NaOH 溶液濃度為 0.1 M，兩者的濃度不同，影響導電效應。

上述二圖之電力供應需求如與傳統方式之通電系統(鋼筋置於試體內且視為陰極)比較時，發現採用試體上表面陰極圍槽內外加抑制劑之改良處理方式，所需之供應電壓約為傳統方式之 3~4 倍。究其原因乃是通電路徑由原先的鋼筋到陽極鈦網間的區域(約 4~6 cm 之距離)，增加到整個混凝土深度(i.e. 10 cm 之距離)，由於通電之路徑增加，其間的電阻亦隨之上升，因此欲維持相同之試體通電電流密度時，所需的系統供應電壓自然得升高。

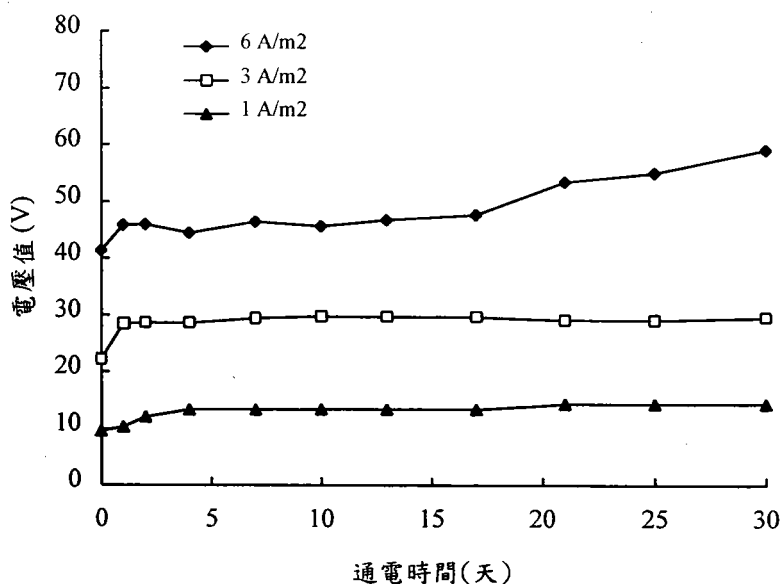


圖 4-28 電化學系統之操作電壓與通電時間之變化(陰極槽內為 0.5M NaNO₂ 溶液)

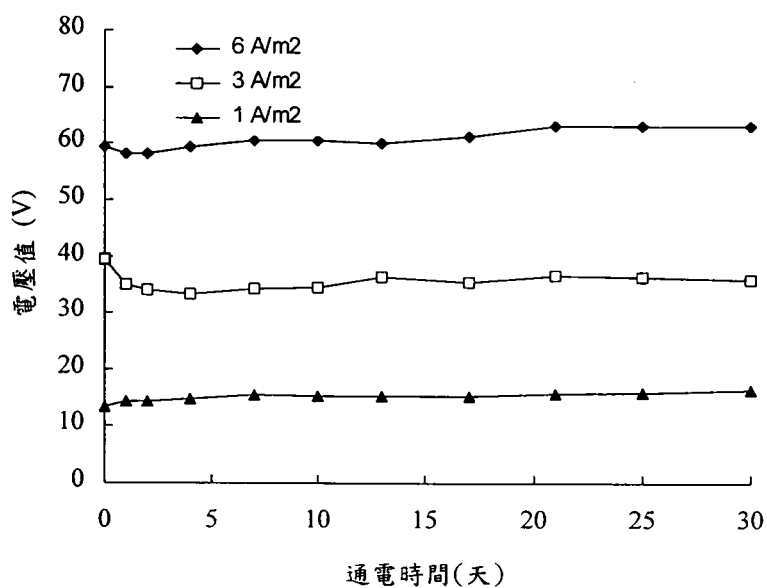


圖 4-29 電化學系統之操作電壓與通電時間之變化(陰極槽內為 0.1M NaOH 溶液)

伍、結論與建議

結 論

- 1.利用電化學技術將鋼筋腐蝕抑制劑，從外界輸送至試體內之鋼筋表面，以達到抑制鋼筋腐蝕之行為是可行的。
- 2.鋼筋腐蝕電位值隨通電電流密度愈大時下降幅度(以絕對值表示時)愈大，通電 30 天後(除了低電流密度 1A/m^2 外)腐蝕電位值由 $-500 \sim -600 \text{ mV}$ 間，下降至腐蝕機率甚低之範圍內(小於 -200 mV)，顯示鋼筋腐蝕狀態有明顯之改善。
- 3.通電 30 天後，鋼筋腐蝕電流亦產生大幅度之降低，顯然鋼筋腐蝕抑制劑已發揮功效。
- 4.試體於通電期間曾發生短暫鋼筋腐蝕時、銹水外滲之現象，致使試體表面有微裂縫產生。

建 議

- 1.經電化學技術處理之混凝土，是否會發生鹼質與粒料之反應造成混凝土體積膨脹、龜裂或其它負面的影響，應深入研究之。
- 2.施加電化學技術處理時，對於陽極電解液之使用，須依其酸化的速率定期作更換，避免降低電化學作用之效能。

3. 為避免氯離子短暫集結於鋼筋表面，致使鋼筋發生腐蝕、銹水外滲之現象，腐蝕抑制劑輸入試體內之鋼筋表面之過程應分為兩階段實施。第一階段先進行去鹽處理以去除或大幅降低漿體內之氯離子含量後，第二階段再將腐蝕抑制劑輸入試體內之鋼筋表面，以達到抑制鋼筋發生腐蝕之效應。
4. 選擇各類型之鋼筋腐蝕抑制劑進行可行性及其它效應之評估。

參考文獻

1. S. A. Bradford, *Corrosion Control*, Van Nostrand Reinhold, New York, U.S.A., 1993.
2. D. A. Jone, *Principles and Prevention of Corrosion*, Macmillan Publishing Company, New York, U.S.A., 1992.
3. A. Bentur, S. Diamond and N. S. Berke, *Steel Corrosion in Concrete*, 1st ed., E & FN SPON, London, U. K., 1997.
4. P. K. Mehta, *Concrete-Structure, Properties and Materials*, pp. 151-154, Prentice-Hall, Inc., N. J., 1986.
5. S. Mindess and J. F. Young, *Concrete*, Prentice-Hall, Inc., N. J., 1981.
6. H. H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A., 1985.
7. B. Hope, A. K. Ip, and D. G. Manning, "Corrosion and Electrical Impedance in Concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol. 15, No. 3, pp. 525-534, 1985.
8. H. Justnes and E. C. Nygaard, "Performance of Concrete with Calcium Nitrate Admixtures", Fourth Canmet/ACI International Conference on Durability of Concrete, Australia, 1997.
9. P. Gu, S. Elliott and J.J. Beaudoin, "Non Nitrite-Based Corrosion Inhibitors for Reinforced Concrete", Fourth Canmet/ACI International Conference on Durability of Concrete, Australia, pp. 389-407, 1997.
10. F. Gianetti, "Corrosion Inhibitors (Part 1)", *Concrete Engineering International*,

pp. 31-35, March, 1998.

11. F. Gianetti, "Corrosion Inhibitors (Part 2)", Concrete Engineering International, pp.47-51, April, 1998.
12. M. Haynes, "Use of Migratory Corrosion Inhibitors", Construction Repair, July/August, pp.10-15, 1997.
13. H. Saricimen, "Effect of Inhibitors and Coatings on Rebar Corrosion", Materials Performance, May, 1998.
14. N. S. Berke, "Evaluation of Concrete Corrosion Inhibitors," Proceedings of the 12th International Corrosion Congress, NACE, Houston, Texas, pp. 3271-3286, 1993.
15. British Standards Institution, Test Concrete, Guide to the Use of Non-Destructive Methods of Test for Hardened Concrete, BS 1881: Part 201: 1986.
16. ASTM C876-91, "Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete", Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.02, 1994.
17. M. I. Jafar, J. L. Dawson and D. G. John, "Electrochemical Impedance and Harmonic Analysis Measurements on Steel in Concrete", Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, ASTM STP 1188, pp. 384-403, 1993.
18. J. P. Broomfield, J. Rodriguez, L. M. Ortega, and A. M. Garcia, "Corrosion Rate Measurements in Reinforced Concrete Structures by a Linear Polarization Device," ACI SP-151, pp. 163-181, 1994.
19. S. Feliu, J. A. Gonzalez and C. Andrade, "Effect of Current Distribution on Corrosion Rate Measurements in Reinforced Concrete", Corrosion, Vol. 51, No. 1, pp. 79-86, 1995.