

85－研(六)

港灣構造物腐蝕機理與維修防制之研究

台灣省政府交通處

港灣技術研究所

台中 梧棲

中華民國八十五年六月

港灣構造物之腐蝕機理與維修防制之研究

執行單位：港工材料組

群計畫召集人：饒 正 副研究員兼組長

第一子計畫主持人：饒 正 副研究員兼組長

第二子計畫主持人：饒 正 副研究員兼組長

第三子計畫主持人：林維明 研究員

摘 要

港灣構造物，如碼頭 R.C. 結構物、鋼板(管)樁碼頭....等經年浸泡於海水中，由於受到海水侵蝕，海生物附著等影響，混凝土材料及金屬材料之構造物，極易發生嚴重腐蝕，最後導致結構體之損壞。為確保結構物之耐久性，須了解其腐蝕機理與維修防制之因應對策。

本研究分三個子題，分別為(一)港灣鋼結構物之耐久性研究(二)水文及污損生物對材料腐蝕之探討(三)材料之熱分析技術之探討。

研究子題(一)，本年度進行 1. 高雄港 58 號碼頭之鋼板樁腐蝕調查其腐蝕速率均在 0.1mm/yr 以下，並進行電位量測、陽極塊調查、水質分析...等。2. 蘇澳港 7 號及駁船碼頭之陽極塊調查及水質分析。3. 基隆港 20 號碼頭之鋼管樁腐蝕調查，其腐蝕速率約為 0.1mm/yr ，並進行陽極塊調查及水質分析。本碼頭使用僅七年，且有防蝕措施，其腐蝕速率如此高，需進一步探討。研究子題(二)，繼續在基隆港進行試片之採樣，發現陰極保護、304 不銹鋼、混凝土、AISI 1015 裸鋼等試片上之附著生物覆蓋度與生物溼重、乾重及有機重皆較塗有含錫或無錫防污塗料之試片為多。研究子題(三)，主要在探討熱分析之技術，其所使用之材料量少、操作方便、省時及可靠，是非常實用之定性參考資料。

港灣鋼結構物耐久性之研究

執行單位：港工材料組

計畫主持人：饒 正

副研究員兼組長

共同主持人：柯正龍

助理研究員

參與人員： 羅建明 陳正義 何木火

李昭明 王培源 林隆貞

摘 要

在嚴酷的海洋腐蝕環境下，港灣構造物諸如鋼板樁、鋼管樁、棧橋等容易發生嚴重腐蝕，爲了確保鋼結構物之耐久性，了解各港口鋼結構物遭受腐蝕的情形，同時研究最佳的防蝕方法與對策，尋找鋼結構物最適合之材料與設計的方法與條件等是非常需要。

本計劃是接續 78年7月至 84年6月進行之「港灣鋼結構物耐久性之研究」，從早期的調查研究發現，各港口鋼板樁碼頭腐蝕況狀差異極大，其中以隆港區腐蝕速率最大最爲嚴重，花蓮、蘇澳兩港腐蝕速率最小。本年度主要執行工作項目(一)、陰極防蝕試驗：結果顯示，安裝犧牲陽極可得到保護鋼板的良好效果，腐蝕電位值均在-850mV（飽和硫酸銅電位）以下，厚度減少值亦較未安裝犧牲陽極者低，從外觀觀察亦無像未安裝犧牲陽極之鋼板樁表面部份有產生大量紅銹及剝落現象。(二)、陽極材料效應評估調查試驗：爲了評估陽極材料放電效應，材料消耗速率是否符合設計年限，以及環境因素對陽極材料之影響，本年度進行高雄港58號碼頭、基隆港西20號碼頭和蘇澳港7號及駁船碼頭現場調查工作。發現調港58號碼頭之陽極塊使用僅10年已消耗殆盡，未達使用年限，其原因有待探討。其餘碼頭陽極塊均爲新設，故建立其原始資料以供日後研究參考(三)、現場鋼板樁腐蝕調查：本年度調查高雄港58號碼頭鋼板樁、基隆港西20號鋼管樁，調查結果顯示平均腐蝕速率均小於0.20mm/yr。但基隆港西20號碼頭與其他各港裝鋼管樁碼頭(台中港29號、蘇澳港6、7號)比較，腐蝕速率明顯高出許多，值得深入探討。(四)、防蝕對策之陰極防蝕方法研究。

港灣鋼結構物之耐久性研究

目 錄

	頁 數
摘 要	I
目 錄	II
表目錄	III
圖目錄	IV
壹、前 言	1
貳、陰極防蝕試驗	2
參、犧牲陽極材料效應評估調查	20
肆、現場腐蝕調查	33
伍、防蝕對策- 陰極防蝕法之研究	43
陸、結論與建議	69
柒、參考文獻	79
附錄一、高雄港 58 號碼頭 U 型鋼板樁檢測記錄 .	72
附錄二、基隆港西 20 號碼頭鋼管樁檢測記錄 . .	82

表 目 錄

	頁 數
表 2.1 鋁陽極材料之化學成份	10
表 2.2 鋁陽極材料之電氣性能特性	10
表 2.3 外加電流法之陽極材料放電電流密度及消耗量 .	11
表 3.1 高雄港 58 號碼頭陽極塊調查	24
表 3.2 高雄港 58 號碼頭鋼板樁電位量測結果	25
表 3.3 高雄港 58 號碼頭水質分析	25
表 3.4 基隆港西 20 號碼頭鋼管樁電位量測結果	26
表 3.5 基隆港西 20 號碼頭水質分析	26
表 3.6 蘇澳港 7 號碼頭陽極塊調查	27
表 3.7 蘇澳港 7 號碼頭水質分析	27
表 3.8 蘇澳港駁船碼頭陽極塊調查	28
表 3.9 蘇澳港駁船碼頭水質分析	28
表 5.1 金屬材料自然電位表(25℃)	61
表 5.2 常用參考電極與防蝕電位之關係	61
表 5.3 犧牲陽極 Q 材料之特性	62
表 5.4 外加電流法用之陽極材料放電流密度及消耗量 .	62
表 5.5 陽極形狀與電阻之關係	63

圖 目 錄

	頁 數
圖 2.1 海水循環水槽之位置圖.....	12
圖 2.2 舊海水循環水槽之平面及斷面圖	13
圖 2.3 新海水循環水槽之平面及斷面圖.....	14
圖 2.4 新海水循環水槽內鋼板樁安置之平面圖.....	15
圖 2.5 鋼板樁及陽極塊之實際安裝情形(Z型鋼板樁)	16
圖 2.6 鋼板樁及陽極塊之實際安裝情形(接觸海水後)	16
圖 2.7 Z38 型鋼板樁上陽極塊焊接位置及電位量測點示意圖..	17
圖 2.8 U型鋼板樁上陽極塊焊接位置及電位量測點示意圖 ...	17
圖 2.9 SS41 型鋼板樁上陽極塊焊接位置及電位量測點示意圖 (鋼板尺寸 2M × 3M).....	18
圖 2.10 SS41 型鋼板樁上陽極塊焊接位置及電位量測點示意圖 (鋼板尺寸 1M × 3M).....	18
圖 2.11 定期量測鋼板樁防蝕電位之情形.....	19
圖 2.12 定期量測鋼板樁厚度變化之情形.....	19
圖 3.1 高雄港 58 號碼頭位置示意圖.....	29
圖 3.2 高雄港 58 號碼頭鋼板樁陽極塊安裝示意圖.....	29
圖 3.3 高雄港 58 號碼頭鋼板樁電位量測位置示意圖.....	29
圖 3.4 基隆港西 20 號碼頭位置示意圖.....	30
圖 3.5 基隆港西 20 號碼頭鋼管樁陽極塊安裝示意圖	30
圖 3.6 基隆港西 20 號碼頭鋼管樁電位量測位置示意圖示意圖	30
圖 3.7 蘇澳港 7 號及駁船碼頭陽極塊示意圖	31
圖 3.8 蘇澳港 7 號及駁船碼頭陽極塊檢測位置圖	32

圖 4.1	高雄港 58 號鋼板樁碼頭斷面與水深測點示意圖	36
圖 4.2	高雄港 58 號碼頭鋼板樁腐蝕速率與水深關係示意圖.....	37
圖 4.2	高雄港 58 號碼頭鋼板樁腐蝕速率與水深關係示意圖(續)...	38
圖 4.3	高雄港 58 號碼頭鋼板樁腐蝕速率平均值與水深關係示意圖.	39
圖 4.4	基隆港西 20 號鋼管樁碼頭斷面與水深測點示意圖.....	39
圖 4.5	基隆港西 20 號碼頭鋼管樁腐蝕速率與水深關係示意圖.....	40
圖 4.6	基隆港西 20 號碼頭鋼管樁腐蝕速率平均值與水深關係示意圖	41
圖 4.7	各港鋼管樁碼頭腐蝕速率平均值與水深關係比較示意圖.....	42
圖 5.1	港灣鋼構物之適用防蝕方法.....	64
圖 5.2	鐵在水溶液系統下之 E-pH 圖.....	65
圖 5.3	極化曲線圖(受陰極控制).....	66
圖 5.4	極化曲線圖(受陽極控制).....	66
圖 5.5	極化曲線圖(受電阻控制).....	66
圖 5.6	極化曲線圖(混合極控制).....	66
圖 5.7	犧牲陽極法防蝕系統簡示圖.....	67
圖 5.8	外加電流法防蝕系統簡示圖.....	67
圖 5.9	犧牲陽極塊安裝排列方法.....	68

壹、前言

在嚴酷的海洋腐蝕環境下，港灣構造物諸如鋼板樁、鋼管樁、棧橋等容易發生嚴重腐蝕，爲了確保鋼結構物之耐久性，了解各港口鋼結構物遭受腐蝕的情形，同時研究最佳的防蝕方法與對策，尋找鋼結構物適合之材料與結構物設計的方法與條件等是非常需要。

腐蝕爲鐵回歸其自然氧化狀態的過程，金屬元素大多數以礦石等自然狀態存在，經冶煉而成爲金屬，僅爲一暫存狀態，發生腐蝕回歸至氧化狀態爲自然之趨勢⁽¹⁾。鋼板樁碼頭因其具有施工設備簡單、施工期短、工程費用少，且壁體較富彈性、耐震性強、不需要水下基礎工程....等優點，因此在港灣工程中廣受應用，與鋼管樁碼頭同爲最主要之港灣鋼結構物之一。因鋼結構物的腐蝕係自然的化學變化⁽³⁾，其發生與所處環境有關浸泡於不同海域⁽⁴⁾、受海水的氯離子含量⁽⁴⁾⁽⁵⁾、pH值⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾、溶氧量⁽²⁾、導電度⁽⁴⁾、溫度、流速⁽²⁾⁽⁷⁾、海生物和細菌附著⁽⁹⁾、其他溶解氣體⁽⁸⁾....等因素的影響，會發生不同的腐蝕現象。因爲要探究腐蝕的原因十分困難，設計者在設計鋼板樁等鋼結構物時，應先行瞭解其所處的海洋環境特色，不能逕行引用國外規範，否則極易導致失敗。從相關文獻發現海洋鋼結構物的腐蝕部份及速率會因不同海域及水深區域有許多明顯的差異，由於彼此接觸(曝露)環境不同，其腐蝕型態亦有不同⁽¹⁾⁽⁶⁾，根據本所對本省五大港口現場調查結果發現，基隆港潮汐帶腐蝕速率最大最嚴重，而花蓮、蘇澳兩港腐蝕速率較小，海中帶部份均有隨著水深增加腐蝕速率逐漸遞減的跡象⁽¹¹⁻¹⁷⁾。

台灣四周環海，港灣鋼構造物處於嚴酷的海洋環境下，極易發生腐蝕，以往國人對此一問題並不重視，設計規範均逕引用國外規範，造成未達設計使用年限，構造物便已發生較原預估量大之腐蝕而發生破壞，爲確保其耐久性，對鋼結構物之施工材料設計，配合台灣海域特性，採取適當的防蝕對策，是非常重要的。

貳、陰極防蝕試驗

一、前言

港灣鋼構造物常年浸漬於海水中，受到海水中各種環境腐蝕因素（諸如鹽份、海流、沖蝕、pH 值、溫度、溶氧量、海生物附著等），鋼材極易受到腐蝕而損壞，嚴重威脅結構物之安全與使用年限。

台灣地區之鋼板(管)樁碼頭已使用近 30 年了，從各港務局歷年來之檢修資料，以及本所近幾年來對五大港口部份鋼板（管）樁碼頭所做之腐蝕狀況調查發現，部份港口之鋼板樁碼頭在興建之初即未做陰極防蝕保護措施，因此有些鋼板樁之腐蝕已相當嚴重，其腐蝕速率已超過規範值許多。鑑於安全顧慮，有些港務局早已逐年進行維修並安裝陰極防蝕之保護措施，以確保結構體之使用安全及延長壽命。

為深入瞭解陰極防蝕對鋼板樁之防蝕效應，提昇研究人員對防蝕設計之能力，特進行實務（地）陰極防蝕試驗。陰極防蝕之方法有兩種，亦即犧牲陽極法與外加電流法。由於碼頭鋼板樁常年浸泡於海水中，使用犧牲陽極之保護措施，較為簡單且有效，在設計年限內，只要每年定期量測鋼板樁之腐蝕電位是否達到防蝕保護的範圍，即可知道防蝕保護系統是否有效，可免除海水(面)下，不易對系統線路的檢測與維護工作。因此，本試驗配合所內大型海水循環水槽之場地，在自然的條件下，以犧牲陽極法進行各項試驗。同時，亦遠赴各港，對現有碼頭已安裝陰極防蝕之結構體，進行相關的試驗。外加電流法，目前尚未普遍應用於海水面下之鋼結構體之防蝕，因此，相關的試驗，僅以小試片在試驗室內進行。

二、試驗規劃

(一)海水循環水槽內之試驗規劃

1. 鋼材試片：

- Z 型鋼板樁
- U 型鋼板樁
- SS41 鋼板

2. 陽極材料：

(1). 犧牲陽極法用之陽極

本試驗採用鋁合金及鋅合金陽極材料，其化學成份及特性如表 2.1 及表 2.2 所示。

a. 陽極尺寸：依設計年限及保護面積而定。

b. 設計年限：依實際需要而定。

(2). 外加電流之陽極材料

- 鉛—銀 電極
- 鈦棒
- 鉑金屬片
- 磁性氧化鐵

上述陽極材料之特性請參考表 2.3 。

3. 防蝕電流設計

所有試片均浸漬於新鮮天然海水中，因此設計防蝕電流密度為 $0.10-0.120 \text{ A/m}^2$ 。

4. 防蝕電位標準

防蝕電位依所採用之參考電極而異，其關係如下：

參考電極	防蝕電位(-mV)
Cu/CuSO ₄	850
Ag/AgCl	800
Hg/HgCl ₂	780

5. 試驗場地

為配合實際碼頭鋼板樁安置之狀況，在本所試驗大樓後，另辟建一大型新海水循環水槽，抽取台中港區內之新鮮海水，每日隨海水漲落，進行抽放海水，以維持水槽內海水之新鮮。水槽之位置及大小請參閱圖 2.1 至圖 2.3。

6. 新循環水槽部份試驗鋼板樁及犧牲陽極塊安裝之位置。

新循環水槽部份

(1) 新海水循環水槽內，安置有 U 型鋼板樁一排計 19 支，每支長 3m，Z 型鋼板樁一排計 16 支，每支長為 3m。上述之鋼板樁同型的一支併合一支以直立式地安置於水槽之一面，總計約有 16m 長、3m 深之鋼板面積接觸海水，其平面示意圖如圖 2.4 所示。實際安裝後之情形如圖 2.5 圖 2.6。鋼板樁背面距水槽面牆間距離為 60cm，完全以級土石料填實，以模擬接近真實鋼板樁碼頭建造之情形。又另安置幾座雙併（雙支併合）之 Z 型鋼板樁置於槽內另一面，讓鋼板樁兩面都接觸海水浸泡。

(2)鋼板樁需保護之面積

(a)U 型鋼板樁計 19 支，每支需保護之面積約為 2.0 m^2 (以單面接觸海水估計)，總計需保護面積約為 38 m^2 。

(b)Z 型鋼板樁計 16 支，每支需保護之面積約為 2.7 m^2 (以單面接觸海水估計)，總計需保護面積 43.2 m^2 。

(3)犧牲陽極塊安裝

(a)陽極塊規格：外觀近似長方體型，詳細規格尺寸約為 $20\text{cm} \times 10\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 左右，重量約為 4.0kg ，為鋁合金或鋅合金材料，壽命約為一年左右。

(b)每塊陽塊能放出之平均電流約為 0.36 A 左右，可保護面積為 3 m^2 ，因此一塊陽極塊足夠保護一支鋼板樁之有效年限約為一年左右。

(c)陽極塊安裝位置約在水槽深度 $1.5\text{--}2.0\text{m}$ 之間，由於鋼板樁浸入海水之深度最深僅 3 m 而已，因此並未以 V 型排列方式安裝。為量測陽極塊消耗及放電效應是否正常，安裝時採可卸取式的安裝，亦即在鋼板樁上焊上螺栓基座，然後再將陽極塊以螺帽鎖上，如此便可定期卸下量測。

舊循環水槽部份舊循環水槽內之鋼板(樁)其陽極塊焊接位置及電位量測點如圖 2.7 至圖 2.10 所示。

(二)現有碼頭調查試驗

台灣地區五大港口中，早期以鋼板(管)樁興建的碼頭為數不少，由於施工容易，工期較短，往後興建此類型的碼頭，更有增加的趨勢。當時在建造此類碼頭時，或許限於工程經費，

或許防蝕觀念尚未成熟，因此，僅少數幾座碼頭有做陰極防蝕保護措施，又初期陰極防蝕設計，大都參考國外設計案例(規範)，是否適合台灣地區，事隔十數年，大部份碼頭之設計保護年限已接近期限，防蝕保護系統之功能，是否如預期之成效，值得探討研究，以做為未來防蝕設計之參考。

(三)試驗項目

- 定期觀測鋼板樁外觀變化(諸如腐蝕生鏽、氫脆....)
- 定期量測防蝕電位分佈(如圖 2.11 所示)
- 定期量測陽極塊作用(消耗)之速率
- 定期量測鋼板樁厚度變化(如圖 2.12 所示)

三、試驗結果與討論

(一)海水循環水槽試驗部份

1. 腐蝕電位量測

(1)舊循環水槽內之 Z-38 型及 U-Box 型及 SS41 鋼板之腐蝕電位量測，在三年期間，定期量測所得之結果顯示有犧牲陽極保護之鋼板其腐蝕電位均能達到防蝕電位標準，亦即小於 -850 mV (以 CuSO_4 電極量測)。未有安裝陰極防蝕之鋼板，其防蝕電位顯然不夠，約介於 -600mV 至 -700mV 左右。相關的量測數據，請參閱本所基本研究報告 82-研(12)；83-研(12)；84-研(5)。

(2)新循環水槽內之 Z-26 型及 U-Box 型鋼板樁，由於幾乎

續放電作用，防蝕效應已達顯注水準，因此所量測到的腐蝕電位值約為-1040mV 左右，比防蝕電位標準(小於-850mV 值低甚多。部份之 Z-26 型鋼板(編號為 Z17，Z18)未安裝陽極塊保護者，則所測得之腐蝕電位約為 -631mV~-666mV 左右，顯示鋼板處於腐蝕生銹的狀態。詳細的腐蝕電位量測值，請參閱本所基本研究報告 82-研(12)；83-研(12)；84-研(5)。

2. 試片外觀變化情形

有安裝陽極材料之鋼板，由於陽極塊已發生放電效用，因此鋼板外觀有一層薄薄白色粉末層出現，此層生成物乃是鋁合金陽極塊因鋁之溶解後與海水中 OH^- 作用所生成之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，沉浮或降落於鋼板表面，浸泡時間較長之鋼板，則鋼板表面亦有一層鱗片狀之薄層產生，此薄層可能是碳酸鹽類(MgCO_3 ， CaCO_3 等物質)，有阻延鋼板腐蝕效應。沒有安裝防蝕陽極塊之鋼板表面，則有紅銹薄膜出現，隨浸泡時間愈久，鋼板表面之銹膜繼續繁衍累積，最後形成一片一片膨鬆的銹層，受海流沖擊時極易剝落。

3. 陽極塊消耗(速率)量測

為了解及驗證陽極之電氣效應以及確保它是否有發揮保護效應，必須定期量測陽極材料之放電大小，及其消耗量是否維持正常。本試驗預計每年量測一次陽極材料之放電大小及其消耗情形。量測結果顯示，相同材質之陽極塊期消耗速率不盡相同，可能是產品製程或安裝時與海水接觸面不一所導致的差異，但仍然屬於合理的消耗率範圍。

4. 鋼板試片厚度量測結果

厚度量測時，依不同之水深(約每間隔 50cm 左右)，在鋼板樁之凹凸側面上，均有一測點，每一測點量測兩次。本試驗期間，各型鋼板曝置於海水循環水槽中，為期三年。經過三年期間，定期檢測厚度，發現有安裝陰極防蝕措施之鋼板，其厚度幾乎沒有減少，亦即鋼材之腐蝕速率很小很小，幾乎為零。沒有安裝陽極塊之鋼板，其鋼板厚度有輕微的減少。詳細的鋼板厚度變化，請參閱前述之研究報告。

(二)現有碼頭調查試驗部份：

高雄港 69、70 碼頭於民國 72 年時，曾經有做犧牲陽極之防蝕之保護措施，當初防蝕系統設計年限為 20 年。如今歷經十數年後，於民國 82、83 年間現場調查檢測時發現，雖然鋼板樁之腐蝕電位仍然維持在 -850mV (i.e. Cu/CuSO_4) 以下，屬於防蝕保護範圍內，但大多數之陽極塊(除少數幾支外)僅殘留少量的陽極材料，顯然與設計的年限有所差距(僅達到設計年限之百分之七十左右)。經深入探討，其原因可能一為陽極塊外形消耗不均勻，造成部份的陽極材料無法再固定於焊接軸上，而掉落於海水中。另一原因，或許與環境因素有關，因而影響設計的年限。

蘇澳港七號碼頭鋼管樁及駁船碼頭等，亦分別於民國 82、83 年，進行陰極防蝕的安裝，工程完工後，經歷一二年的放電保護，所量測到的鋼板(管)樁腐蝕電位均小於 -1000mV (Cu/CuSO_4)，顯示已達到防蝕保護的效果，陽極放電電

流的大小亦接近廠商所提供的電氣效應，短期間防蝕系統應能發揮保護功能，然仍需長期定期檢測系統，以確保結構體的安全。相關的檢測數據請參閱第參章。

表 2.1 鋁陽極材料之化學成份

Fe	0.15 % Max.
Si	0.20 % Max.
Cu	0.10 % Max.
Zn	1.0-10.0 %
In	0.01-0.04 %
Mg	0.1-6.0 %
Sn	0.005-0.15 %
Ca	0.005-0.5 %
Al	Remainder

表 2.2 鋁陽極材料之電氣性能特性

Capacity : 2600A-h/kg (1.18A-h/lb)

Efficiency : 90 % of theoretical for pure aluminum

Consumption : 3.40kg/a-Yr. (7.42 lbs/A-Yr.)

Closed circuit potential : 1.10 volts (v.s. Cu/CuSO₄)

Driving voltage : 0.25 volts against polarized steel

Density : 2.72g/cm³

表 2.3 外加電流法用之陽極材料放電電流密度及消耗量

外 加 電 流 陽 極 材 質	海水中典型 放電電流密度 (Amp / m ²)	消 耗 量 gms / amp - yr
Pb - 6%Sb - 1% Ag	160~220	15~86
Pb - 6%Sb - 2% Ag	160~220	13~25
白金(覆於鈦、鈮或鉭上)	540~3200	0.01
石 墨	10~40	230~450
Fe - 14.5%Si - 4.5% Cr	10~40	230~450
磁性氧化鐵(Fe ₃ O ₄)	10~40	20~150

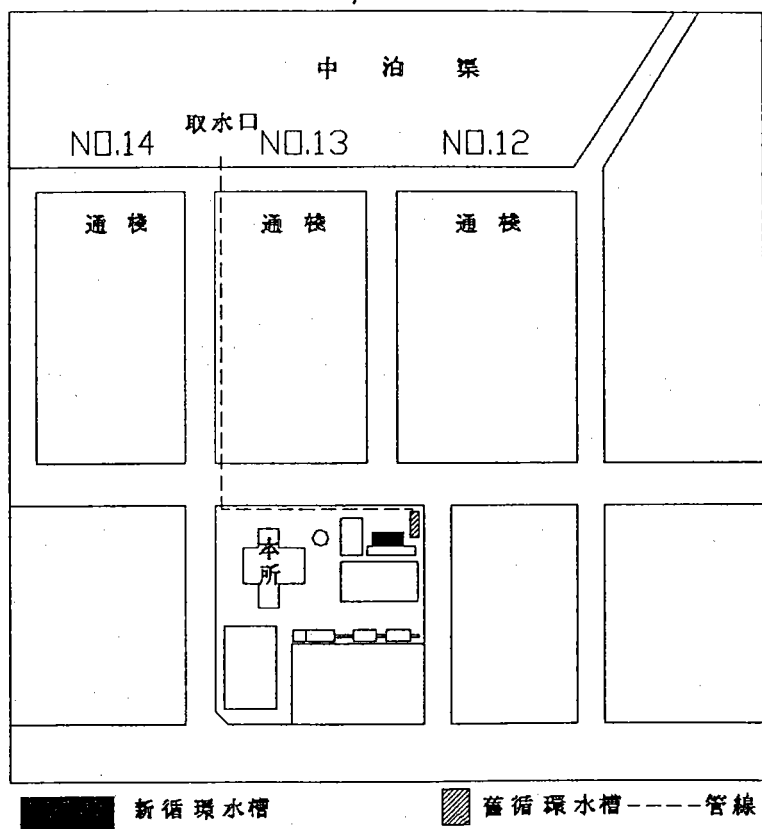
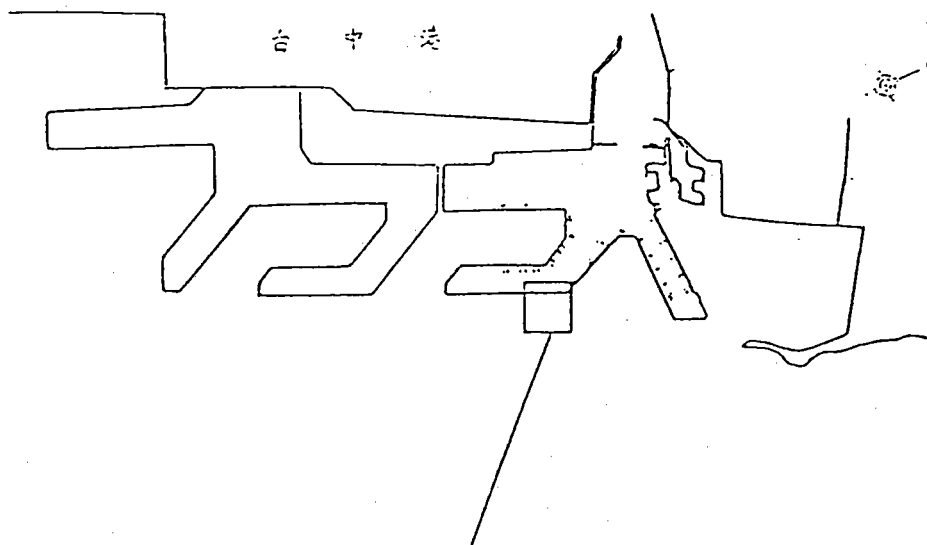
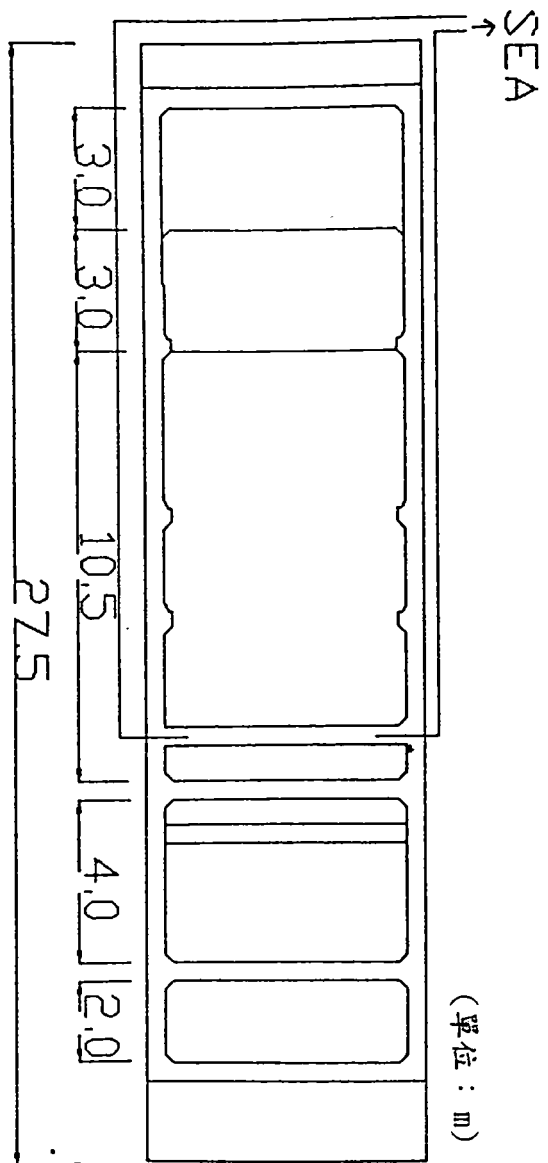
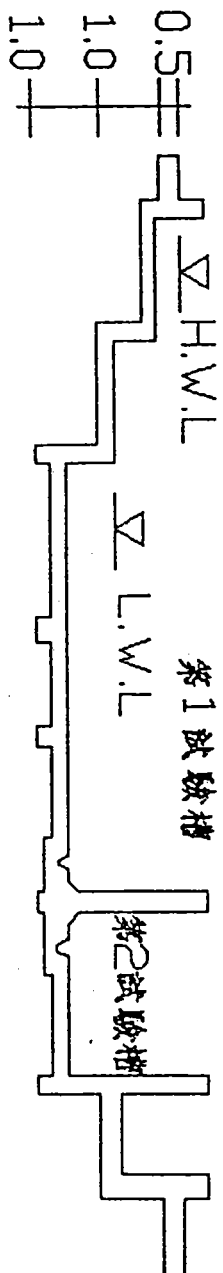


圖 2.1 海水循環水槽之位置圖

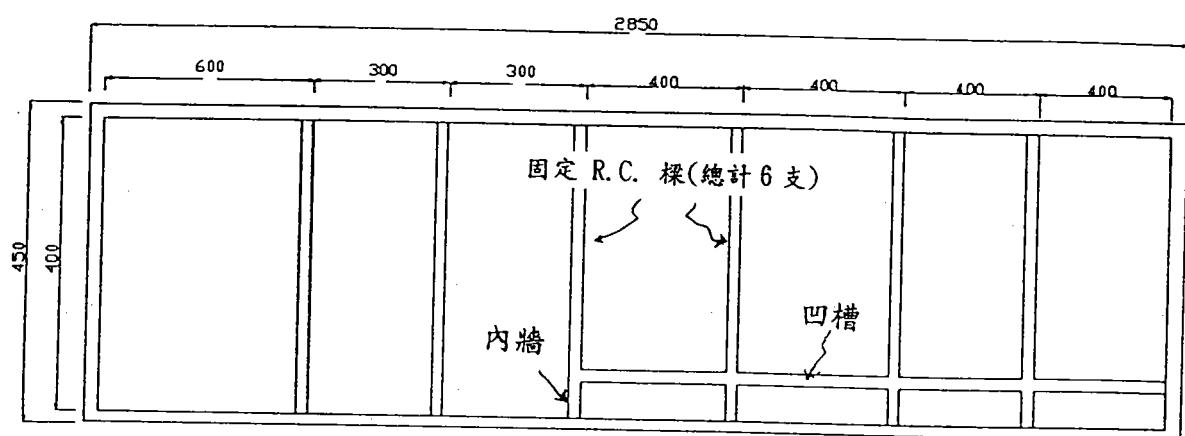


平面圖



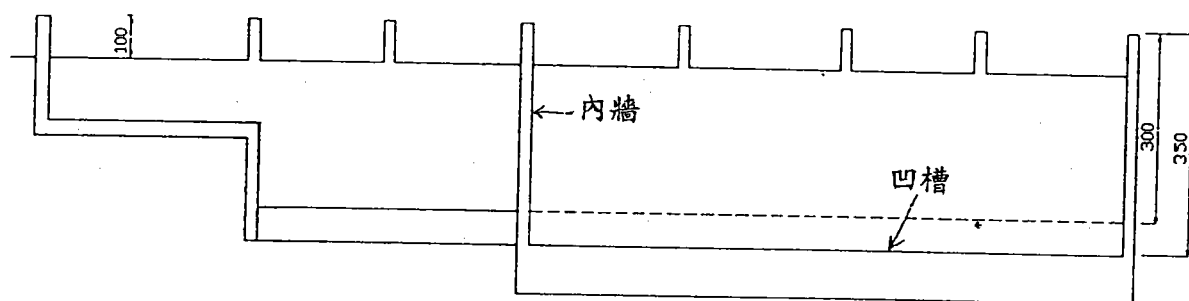
斷面圖

圖 2.2 舊海水循環水槽之平面與斷面圖



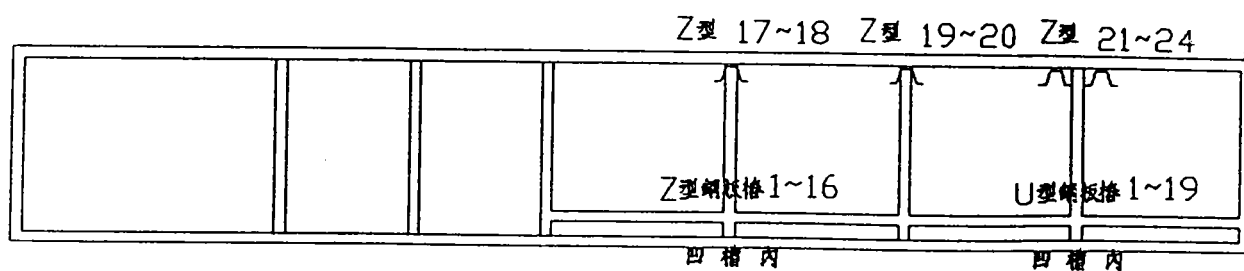
(單位：cm)

平面圖



側面圖

圖 2.3 新海水循環水槽之平面與斷面圖



鋼板樁排置圖

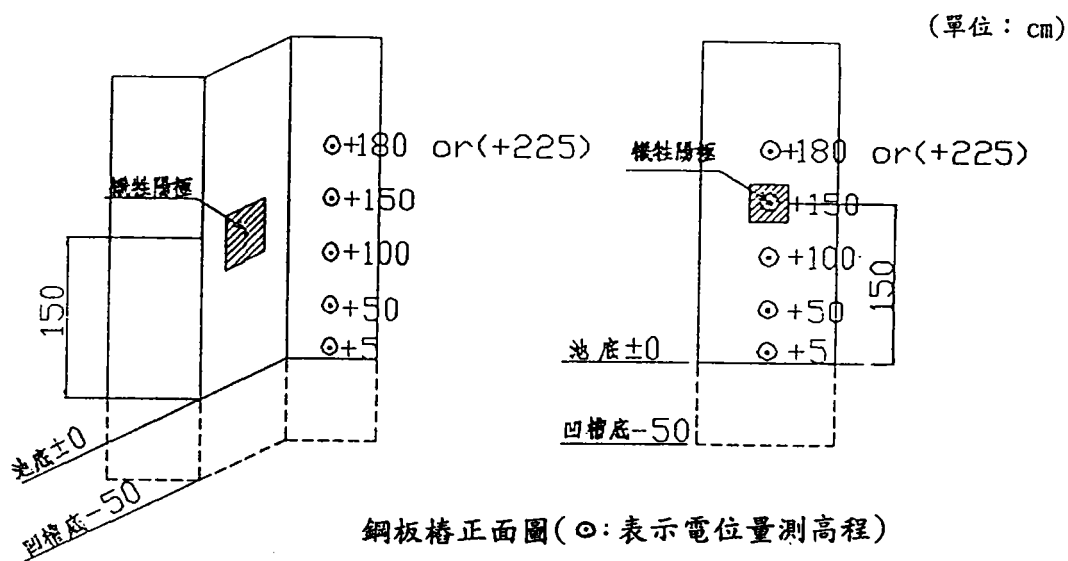


圖 2.4 新海水循環水槽內鋼板樁安置之平面示意圖



圖 2.5 鋼板樁及陽極塊之實際安裝情形(Z 型鋼板樁)

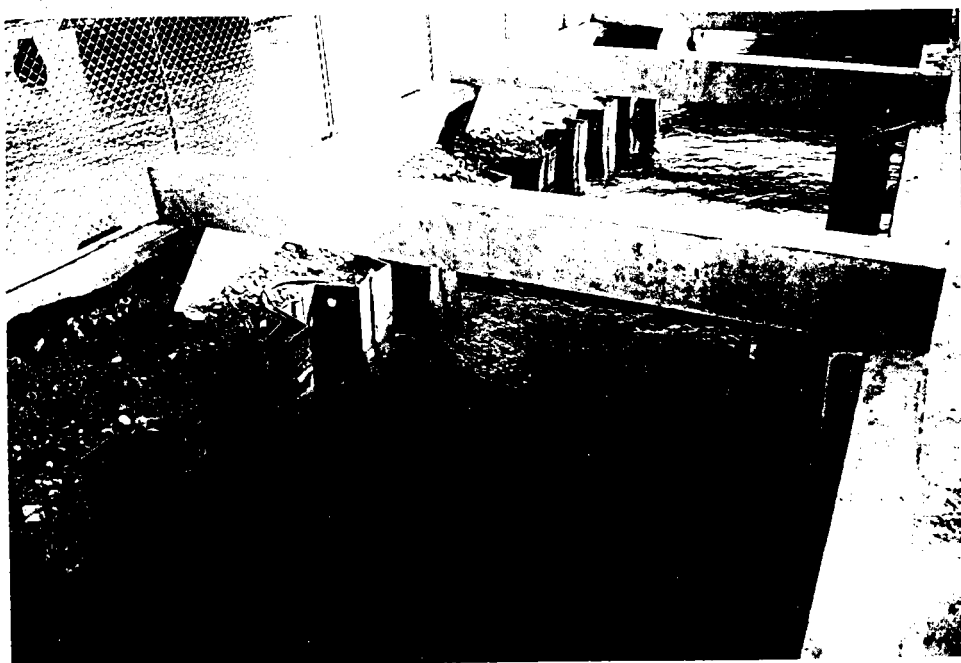
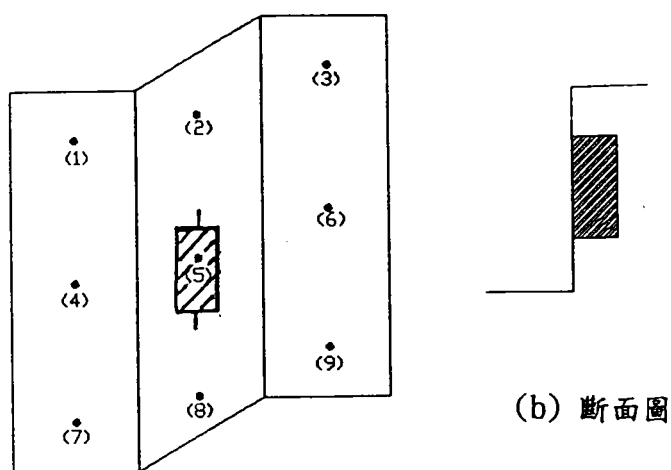
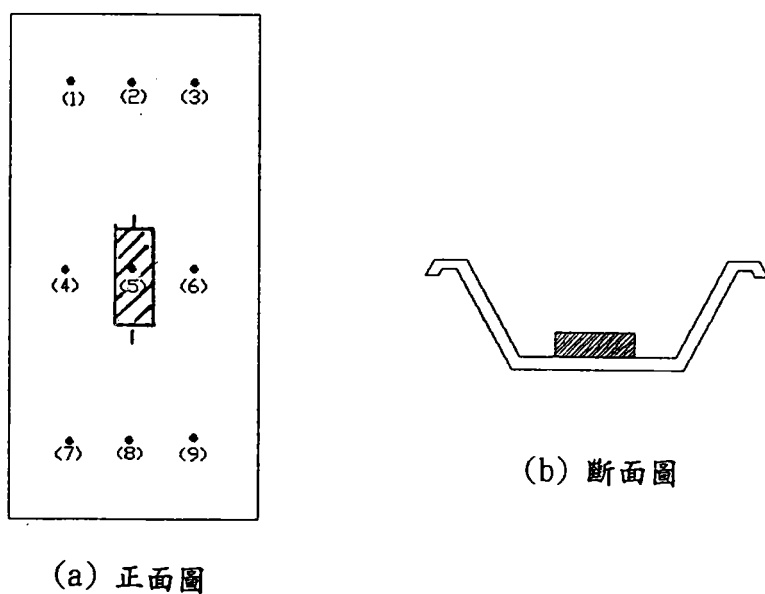


圖 2.6 鋼板樁及陽極塊之實際安裝情形(接觸海水後)



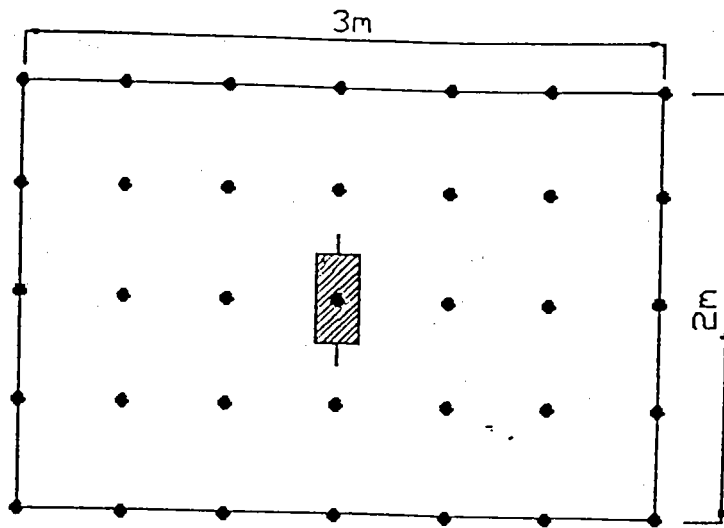
(a) 正面圖

圖 2.7 Z38 型鋼板樁上陽極塊焊接位置及電位量測點示意圖



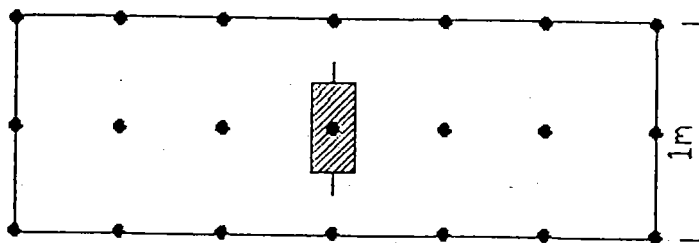
(a) 正面圖

圖 2.8 U 型鋼板樁上陽極塊焊接位置及電位量測點示意圖



註：•表示為防蝕電位量測點(間隔 50cm)

圖 2.9 SS41 型鋼板樁上陽極塊焊接位置及電位量測點示意圖
(鋼板尺寸 2m × 3m)



註：•表示為防蝕電位量測點(間隔 50cm)

圖 2.10 SS41 型鋼板樁上陽極塊焊接位置及電位量測點示意圖
(鋼板尺寸 1m × 3m)



圖 2.11 定期量測鋼板樁防蝕電位之情形



圖 2.12 定期量測鋼板樁厚度變化之情形

參、犧牲陽極材料效應評估調查及水質分析

港灣鋼結構物最常應用之防蝕方法為犧牲陽極法，為了解及驗證犧牲陽極之放電效應，以確保它是否有發揮保護鋼材之效應，必須定期量測陽極材料之放電情形，及其消耗量是否在正常範疇內。本試驗預計每年量測一次陽極材料之放電大小及消耗情形。本年度調查地點為高雄港58號碼頭、基隆港西20號碼頭和蘇澳港七號及駁船碼頭。

一、高雄港58號碼頭

(一)、陽極塊調查

本碼頭陽極塊係於民國75年完成安裝，迄今使用時間約十年左右。陽極塊部份已完全消耗，其餘部份亦僅剩餘約原重量之10%左右。碼頭及陽極塊安裝位置如圖3.1及3.2所示。本次調查共取10塊陽極塊，量測其在附著海生物敲除前後之防蝕電位和電流，剩餘重量及周長等。每塊陽極在上、中、下三點以飽和硫酸銅電極為參考電極量測防蝕電位，另取上下二點以電流計量測發生電流，結果如表3.1所示。由表中可知防蝕電位均小於-850mV，電流則在0.35-0.57A之間。

(二)、鋼板樁防蝕電位

自58號碼頭起點取25公尺處為第一測點，50公尺處為第二測點，70公尺處為第三測點，80公尺處為第四測點，量測位置如圖3.3所示。水深測點為自碼頭面下30公分、50公分、1公尺、2公尺、3公尺、4公尺、5公尺、6公尺、7公尺、8公尺。以飽和硫酸銅電極為參考電極量測防蝕電位，結果如表3.2所示。由表中可知防蝕電位均小於-850mV，均在保護電位之內。

(三)、水質分析

自碼頭面下0公尺，2公尺，4公尺，6公尺，8公尺取不同水樣，分析其水質。結果如表3.3所示。從表中可以看出，因58號碼頭位於前鎮河入海口，故其pH值較低，表面水之溶氧量極低。

二.基隆港西20號碼頭

(一)、陽極塊調查

本碼頭陽極塊係於民國79年完成安裝，迄今使用時間約六年左右。碼頭及陽極塊安裝位置如圖3.4及3.5所示。從陽極塊形狀觀察，其外觀尚能保持均勻消耗。

(二)、鋼板樁防蝕電位

自西20號碼頭起算第13、16、18、21支鋼管樁為防蝕電位量測之四支測樁，量測位置如圖3.6所示。水深測點為自樁頭混凝土下0.6公尺、1公尺、1.25公尺、2.25公尺、3.25公尺、4.25公尺、5.25公尺、6.25公尺、7.25公尺、8.25公尺。以飽和硫酸銅電極為參考電極量測防蝕電位，結果如表3.4所示。由表中可知防蝕電位均小於-850mV，均在保護電位之內。

(三)、水質分析

自樁頭混凝土下0公尺，4公尺，8公尺取不同水樣，分析其水質。pH值約在8.0左右，溶氧量在7.0-8.0%，鹽度在31.8-32.6‰，比電阻則在19.9-20.4Ω-cm之間。結果如表3.5所示。

三、蘇澳港7號碼頭

(一)、陽極塊調查

本碼頭陽極塊係於民國82年完成安裝，迄今使用時間約三年左右。安裝位置及檢測位置如圖3.7及3.8所示。

本次調查共取4塊陽極塊，量測其在附著海生物敲除前後之防蝕電位和電流，剩餘重量及直徑等。每塊陽極在上、中、下三點以飽和硫酸銅電極為參考電極量測防蝕電位，另取上下二點以電流計量測發生電流，結果如表3.6所示。防蝕電位均小於- 850mV，電流在1.9-2.9A，剩餘重量則在130.2-137.2公斤之間。

(二)、水質分析

自平均低水位下0公尺，4公尺，8公尺取不同水樣，分析其水質。其中pH值在7.92-8.04，溶氧量在7.1-7.5%，鹽度在29.3-32.4‰，比電阻在20.1-22.1 Ω -cm 之間。結果表3.7所示。

四、蘇澳港駁船碼頭

(一)、陽極塊調查

本碼頭陽極塊係於民國83年完成安裝，迄今使用時間約二年左右。安裝位置及檢測位置如圖3.7及3.8所示。

本次調查共取4塊陽極塊，量測其在附著海生物敲除前後之防蝕電位和電流，剩餘重量及直徑等。每塊陽極在上、中、下三點以飽和硫酸銅電極為參考電極量測防蝕電位，另取上下二點以電流計量測發生電流，結果如表3.7及3.8所示。防蝕電位均小於-850mV，電流在1.9-4.0A，剩餘重量則在120.7-143.5公斤之間。

(二)水質分析

自平均低水位下0公尺，2公尺，4公尺取不同水樣，分析其

水質。其中 pH 值在 7.52-7.92，溶氧量在8.4-8.7%，鹽度在 28.2-32.3‰，比電阻在20.2-22.8Ω-cm之間。結果如表3.9所示。

表3.1 高雄港58號碼頭陽極塊調查

85年3月

項目 編號	電 位 (-mV)		電 流		剩餘重量		剩餘周長	
	海生物 去除前	海生物 去除前	(A)		(Kg)		(cm)	
1	上	1185	上	1208	上	0.54	上	0
	中	1213	中	1235	下	0.59	中	74
	下	1189	下	1187	平均	0.57	下	0
2	上	1150	上	1197	上	0.42	上	0
	中	1184	中	1220	下	0.48	中	36
	下	1156	下	1188	平均	0.45	下	0
3	上	1164	上	1195	上	0.55	上	0
	中	1211	中	1231	下	0.54	中	62
	下	1192	下	1196	平均	0.55	下	0
4	上	1159	上	1196	上	0.58	上	0
	中	1184	中	1225	下	0.55	中	41
	下	1164	下	1215	平均	0.57	下	0
5	上	1126	上	1126	上	0.36	上	0
	中	1134	中	1134	下	0.34	中	30
	下	1115	下	1115	平均	0.35	下	0
6	上	1187	上	1186	上	0.36	上	0
	中	1171	中	1246	下	0.39	中	29.4
	下	1167	下	1195	平均	0.38	下	0
7	上	1162	上	1172	上	0.52	上	0
	中	1218	中	1213	下	0.50	中	29.5
	下	1145	下	1165	平均	0.51	下	0
8	上	1173	上	1225	上	0.62	上	0
	中	1204	中	1246	下	0.58	中	40
	下	1167	下	1229	平均	0.60	下	0
9	上	1163	上	1212	上	0.47	上	0
	中	1193	中	1215	下	0.35	中	29
	下	1156	下	1204	平均	0.41	下	0
10	上	1170	上	1150	上	0.41	上	0
	中	1216	中	1242	下	0.41	中	28
	下	1176	下	1171	平均	0.41	下	0

表 3.2 高雄港 58 號碼頭電位量測結果

單位 (-mV)

位置 水深(M)	①	②	③	④	平均值
-0.30	1040	1072	1166	1072	1088
-0.50	1059	1068	1263	1099	1122
-1.00	1078	1076	1156	1222	1133
-2.00	1095	1079	1118	1132	1106
-3.00	1103	1077	1107	1082	1092
-4.00	1108	1074	1099	1062	1086
-5.00	1112	1082	1090	1053	1084
-6.00	1117	1080	1075	1051	1080
-7.00	1119	1058	1060	1051	1072
-8.00	1116	1062	1047	1060	1071
平均值	1095	1073	1118	1089	1094

表 3.3 高雄港 58 號碼頭水質分析

項目 水深(M)	pH 值	溶 氧 (%)	鹽 度 (‰)	比電阻 (%)	水 溫 (°C)	備 註
0	7.29	0.2	27.3	42.4	25.9	
-2.00	7.58	2.8	31.2	47.8	24.4	
-4.00	7.67	4.3	31.8	48.7	24.2	
-6.00	7.71	4.8	32.1	49.1	24.2	
-8.00	7.76	5.1	32.4	49.5	24.2	

表 3.4 基隆港西 20 號碼頭電位量測結果

單位 (-mV)

位置 水深(M)	①	②	③	④	平均值
-0.60	1008	1015	1014	1010	1012
-1.00	1012	1014	1014	1009	1012
-1.25	1033	1014	1015	1012	1019
-2.25	1002	1018	1018	1014	1013
-3.25	1007	1018	1016	1015	1014
-4.25	1018	1019	1018	1014	1017
-5.25	1020	1022	1018	1012	1018
-6.25	1022	1016	1020	999	1014
-7.25	1022	1015	1020	1001	1014
-8.25	1025	1012	1016	1000	1013
平均值	1017	1016	1017	1009	1015

表 3.5 基隆港西 20 號水質分析

85年4月

項目 水深(M)	pH 值	溶 氧 (%)	鹽 度 (‰)	比電阻 (Ω -cm)	水 溫 °C	備 註
0	8.03	7.4	32.3	20.0	19.2	
-4	8.06	8.0	32.6	19.9	19.2	
-8	8.02	7.0	31.8	20.4	19.3	

表 3.6 蘇澳港 7 號碼頭陽極塊調查

85 年 4 月

項目 編號	電 位 (-mV)				電 流 (A)	剩餘重量 (Kg)	剩餘直徑 (cm)	
	海生 物去 除前		海生 物去 除後					
1	上	1007	上	1015	1.9	130.2	上	23
	中	1015	中	1024			中	25
	下	1002	下	1016			下	23
	平均	1008	平均	1018				
2	上	1005	上	1008	1.8	137.2	上	24
	中	1010	中	1014			中	25
	下	1003	下	1007			下	24
	平均	1006	平均	1010				
3	上	1006	上	1007	2.9	131.8	上	23
	中	1008	中	1018			中	25
	下	1001	下	1008			下	23
	平均	1005	平均	1011				
4	上	1011	上	1004	2.0	137.2	上	23
	中	998	中	1016			中	25
	下	996	下	1011			下	24
	平均	1002	平均	1017				

表 3.7 蘇澳港 7 號碼頭水質分析

85 年 4 月

項目 水深(M)	pH 值	溶 氧 (%)	鹽 度 (‰)	比電阻 (Ω-cm)	水 溫 (°C)	備 註
0	7.92	7.5	29.3	22.1	23.3	
-4.00	8.02	7.4	31.9	20.4	22.7	
-8.00	8.04	7.1	32.4	20.1	22.5	

表 3.8 蘇澳港駁船碼頭陽極塊調查

85 年 4 月

項目 編號	電 位 (-mV)				電 流 (A)	剩餘重量 (Kg)	剩餘直徑 (cm)	
	海生 物去 除前		海生 物去 除後					
1	上	989	上	1022	1.9	120.7	上	23
	中	996	中	1027			中	25
	下	993	下	1006			下	25
	平均	993	平均	1018				
2	上	989	上	1034	3.5	143.0	上	25
	中	1002	中	1035			中	25
	下	997	下	1035			下	25
	平均	996	平均	1035				
3	上	996	上	1032	4.0	142.8	上	25
	中	999	中	1024			中	25
	下	996	下	1029			下	25
	平均	997	平均	1028				
4	上	987	上	1029	2.1	143.5	上	25
	中	995	中	1024			中	25
	下	990	下	1031			下	25
	平均	991	平均	1028				

表 3.9 蘇澳港駁船碼頭水質分析

85 年 4 月

項目 水深(M)	pH 值	溶 氧 (%)	鹽 度 (‰)	比電阻 (Ω-cm)	水 溫 (°C)	備 註
0	7.52	8.4	28.2	22.8	23.6	
-2.00	7.79	8.6	30.7	20.9	22.9	
-4.00	7.92	8.7	32.3	20.2	22.2	

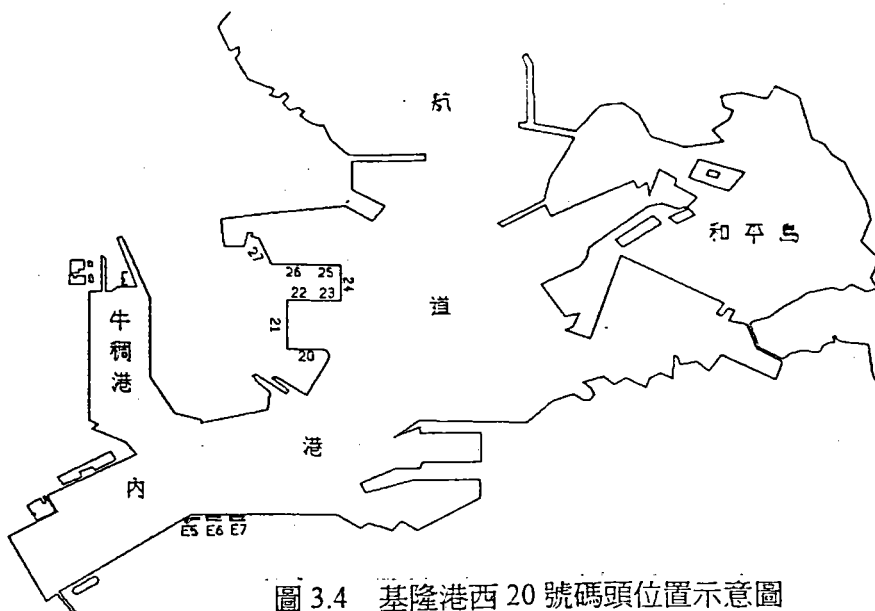


圖 3.4 基隆港西 20 號碼頭位置示意圖

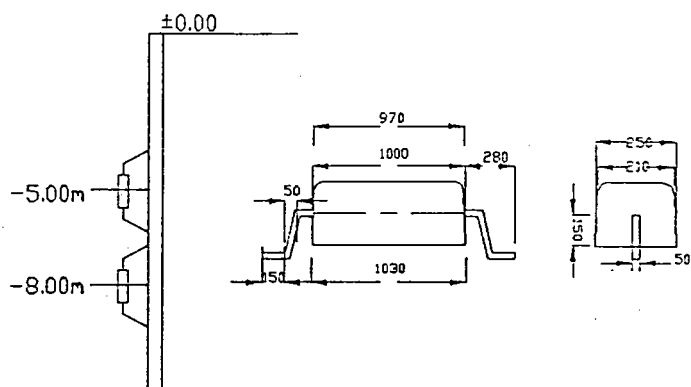


圖 3.5 基隆港西 20 號碼頭鋼管樁陽極塊安裝示意圖

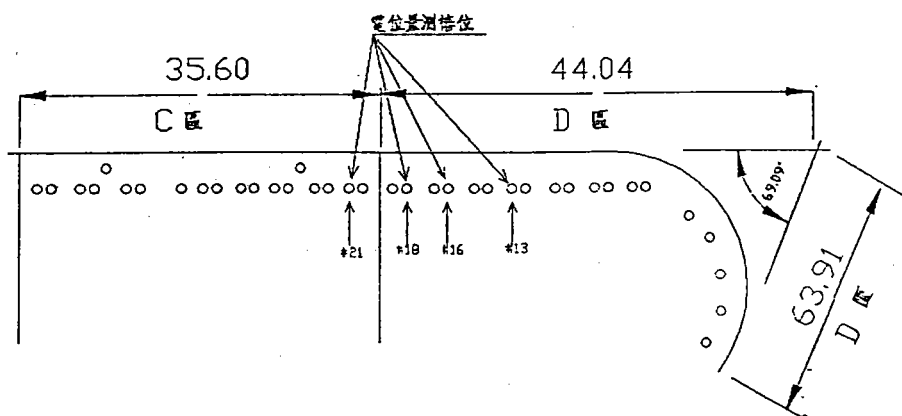
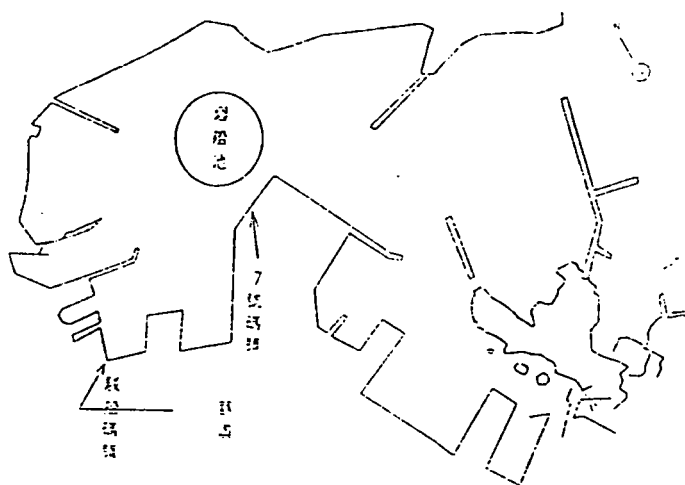
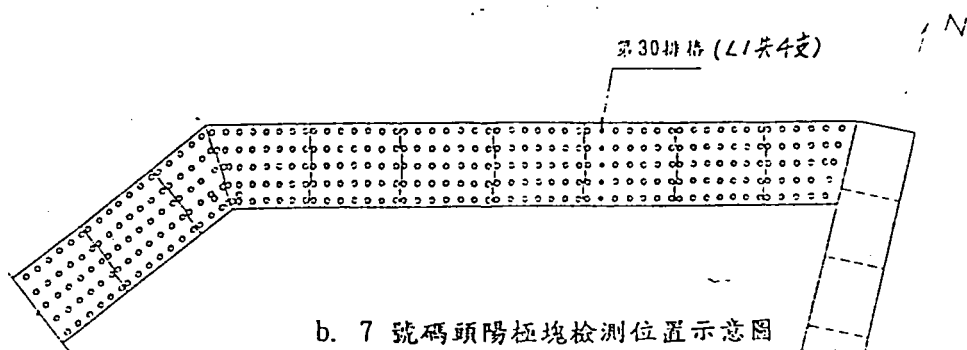


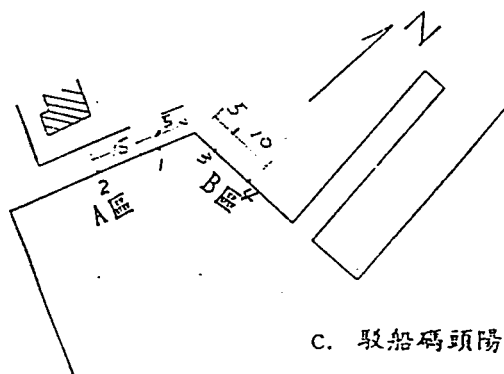
圖 3.6 基隆港西 20 號碼頭鋼管樁電位量測位置示意圖



a. 碼頭位置圖

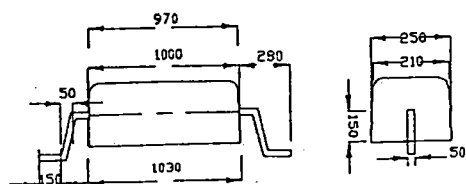


b. 7 號碼頭陽極塊檢測位置示意圖

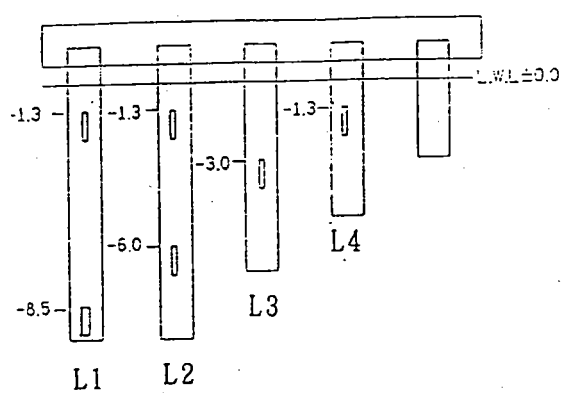


c. 駁船碼頭陽極塊檢測位置示意圖

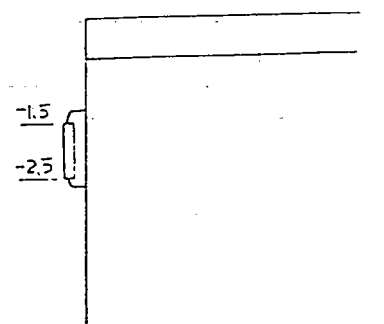
圖 3.7 蘇澳港 7 號及駁船碼頭陽極塊檢測位置示意圖



a. 陽極塊斷面圖



b. 7 號碼頭陽極塊安裝位置示意圖



c. 駁船碼頭陽極塊安裝位置示意圖

圖 3.8. 蘇澳港 7 號及駁船碼頭陽極塊示意圖

肆、現場腐蝕調查

一、現場腐蝕調查工作步驟

- (一)、資料蒐集：針對欲調查之鋼結構物(如碼頭)等進行原設計資料，維修記錄，水質分析，流速等相關資料之蒐集，以利調查工作之進行。
- (二)、目視檢測：在碼頭上定位，編號測樁之位置，除以目視方式檢測鋼板樁現況，並以水下錄影機全面攝影，發現異常或破洞，即通知岸上人員定位，並量測破洞之大小。
- (三)、鋼板樁厚度量測：
 - 1. 測樁選定
 - 2. 水深測點的選定
 - 3. 厚度量測
 - (1). 敲除附著於水深測點上之海生物，敲除面積約20cm²。
 - (2). 現有厚度量測：本調查由潛水人員攜帶水中照相機及英國製 Cygnus I 型測厚計進行鋼板樁現況攝影及厚度量測工作。測厚計精確度可達±0.1mm，為準確起見，每一測點至少應量取二個數據以上，然後取其平均值⁽¹⁸⁾。
 - (3). 腐蝕速率之計算：將現場量測結果，根據鋼板樁原設計厚度及使用年數而求出腐蝕速率。

$$\text{腐蝕速率(mm/yr)} = \frac{\text{原有厚度(mm)} - \text{現有厚度(mm)}}{\text{使用年數(yr)}}$$

二、現場調查

85年度完成高雄58號碼頭鋼板樁及基隆港西20號碼頭鋼管樁之現場腐蝕調查，結果如下：

(一)、高雄58號碼頭

本碼頭於民國57年完工，碼頭全長 250 公尺，水深約-9.50公尺係採用Fsp VL U型鋼板樁，民國75年起採用犧牲陽極法之防蝕措施。

本次調查自與57號碼頭接點處起，連續取100支測樁，每支測樁共10個水深測點，即在低潮位下 0公尺，0.3公尺，0.5公尺，1.5公尺，2.5公尺，3.5公尺，4.5公尺，5.5公尺，6.5公尺，7.5公尺，每一水深測點各量測三個數據，取其平均值，碼頭斷面及水深測點如圖 4.1所示，其結果如圖4.2所示。

由附錄一，本碼頭腐蝕速率均未超過0.20mm/yr，腐蝕速率平均值最大僅0.07mm/yr。由圖4.3所示各水深測點腐蝕速率平均值均非常接近，可見犧牲陽極防蝕法之效果。

(二)、基隆港西20號碼頭

西20號鋼管樁碼頭於79年完工，水深約為-13.5公尺，鋼管樁原有厚度為12.7mm。鋼板樁均位於樁頭混凝土(平均低潮位線)下。且採用犧牲陽極法之防蝕措施。

本次調查自西20號碼頭起算第1-25支鋼管樁為厚度量測樁，水深測點共10點為自樁頭混凝土下0.6公尺、1公尺、1.25公尺、2.25公尺、3.25公尺、4.25公尺、5.25公尺、6.25公尺、7.25公尺、8.25公尺，每一測點各量測三個數據取其平均值，碼頭斷面及水深測點如圖 4.4所示，其結果如圖4.5所示。

由附錄二，本碼頭腐蝕速率均未超過 0.20mm/yr ，腐蝕速率平均值最大僅 0.11mm/yr 。由圖4.6所示各水深測點腐蝕速率平均值極為接近，約在 0.10mm/yr 左右。可見犧牲陽極防蝕措施之效果。

但本碼頭與其他各港鋼管樁碼頭(台中港29號、蘇澳港6、7號)比較，腐蝕速率明顯高出許多(如圖4.7所示)，值得深入探討。

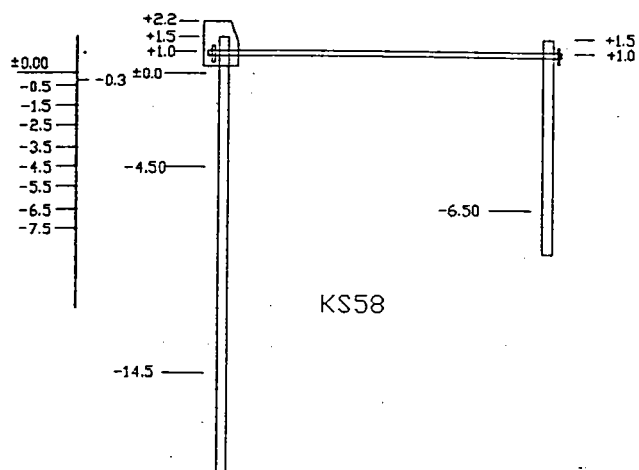


圖 4.1 高雄港 58 號鋼板樁碼頭斷面與水深測點示意圖

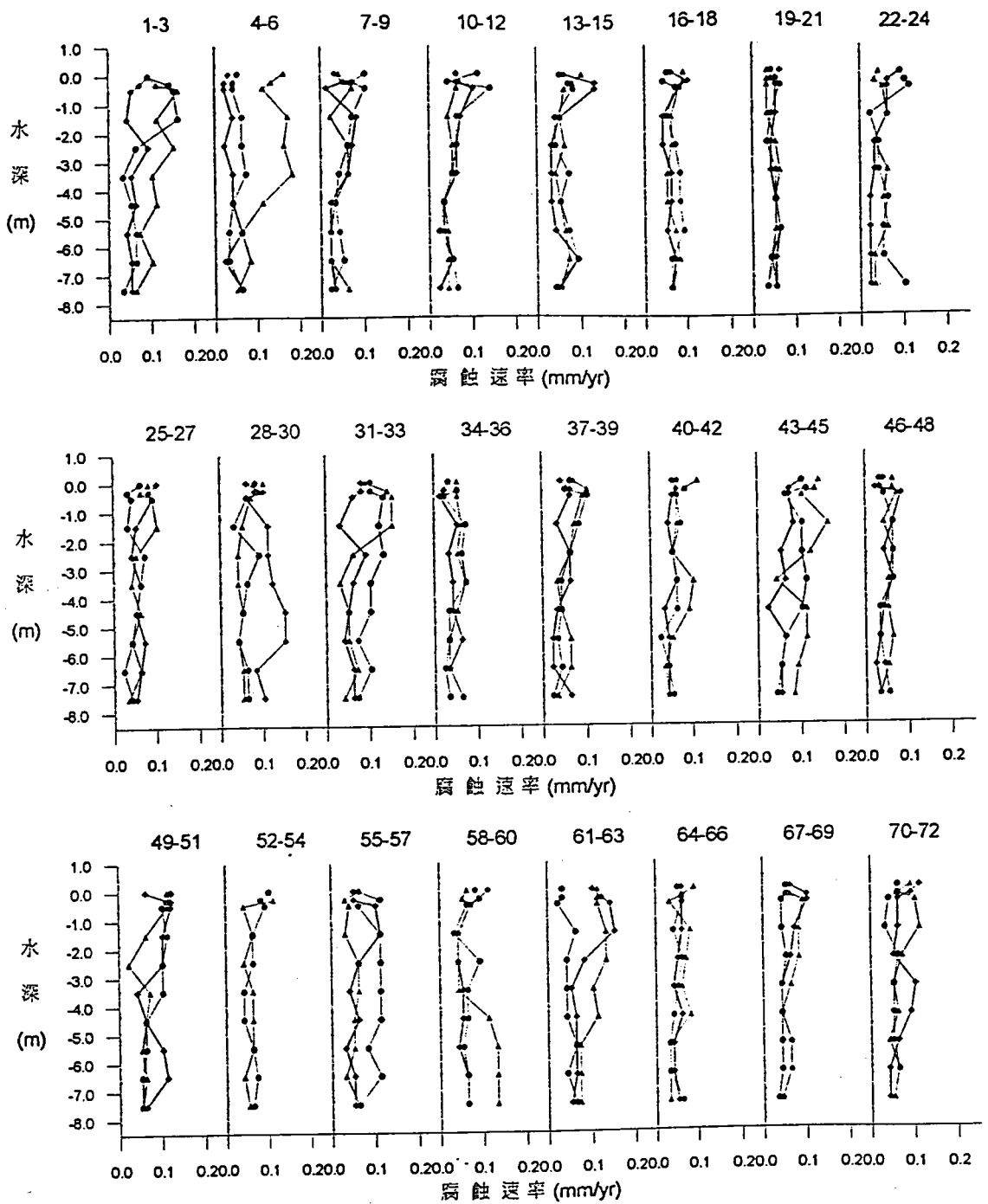


圖 4.2 高雄港 58 號碼頭鋼板樁腐蝕速率與水深關係示意圖

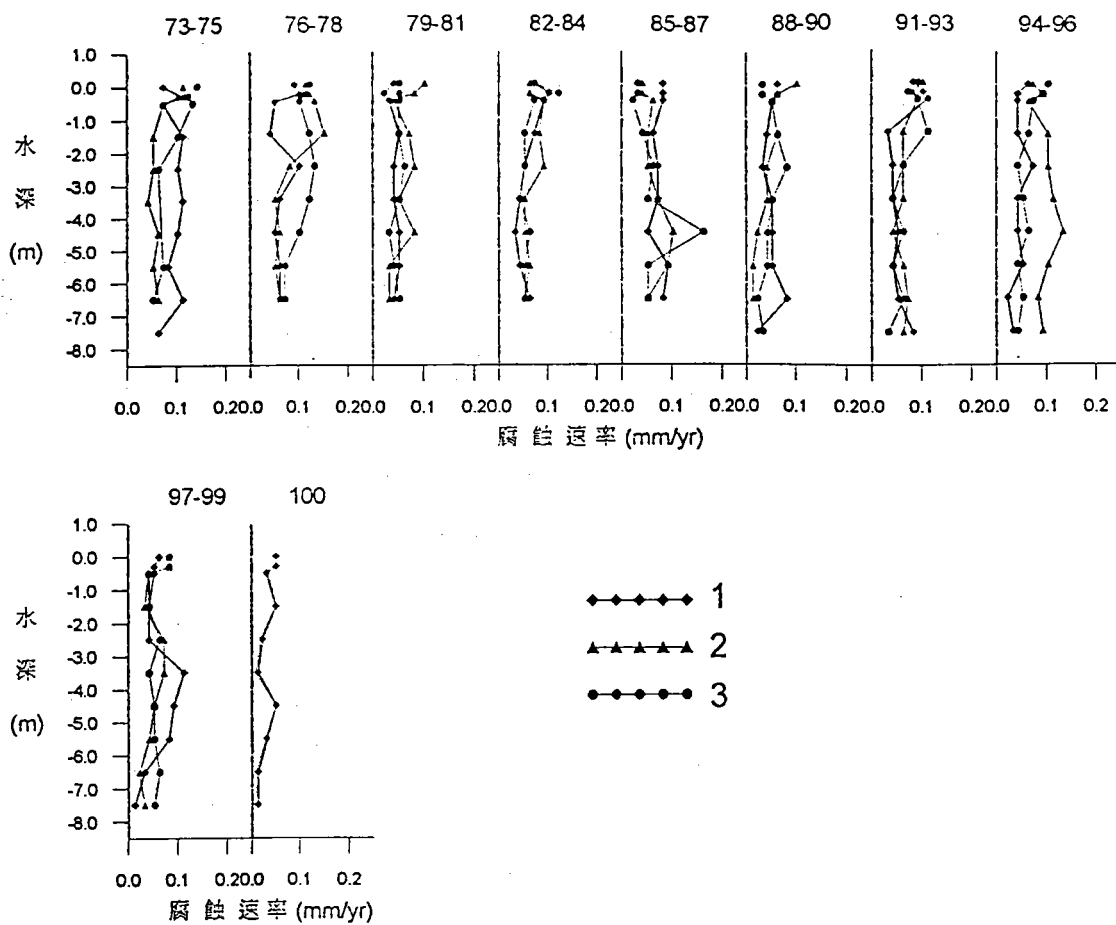


圖 4.2 高雄港 58 號碼頭鋼板樁腐蝕速率與水深關係示意圖 (續)

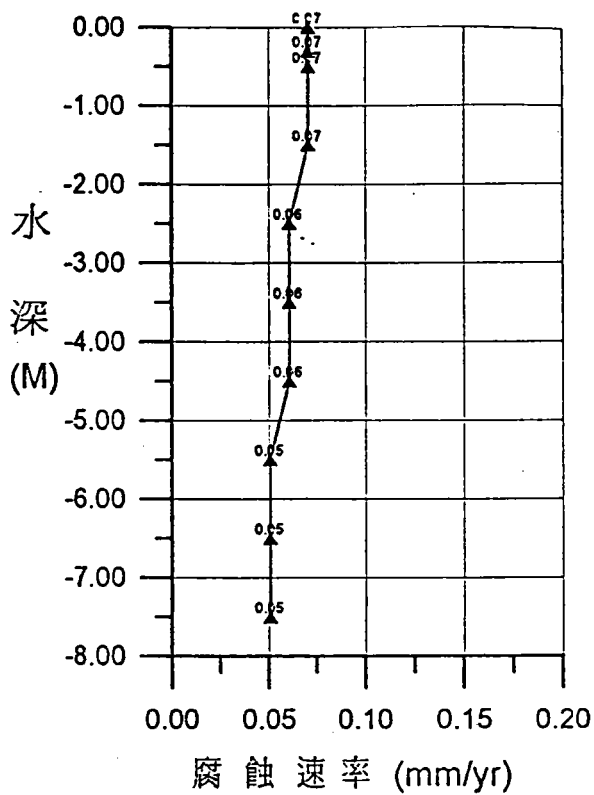


圖 4.3 高雄港 58 號碼頭鋼板樁腐蝕速率平均值與水深關係示意圖

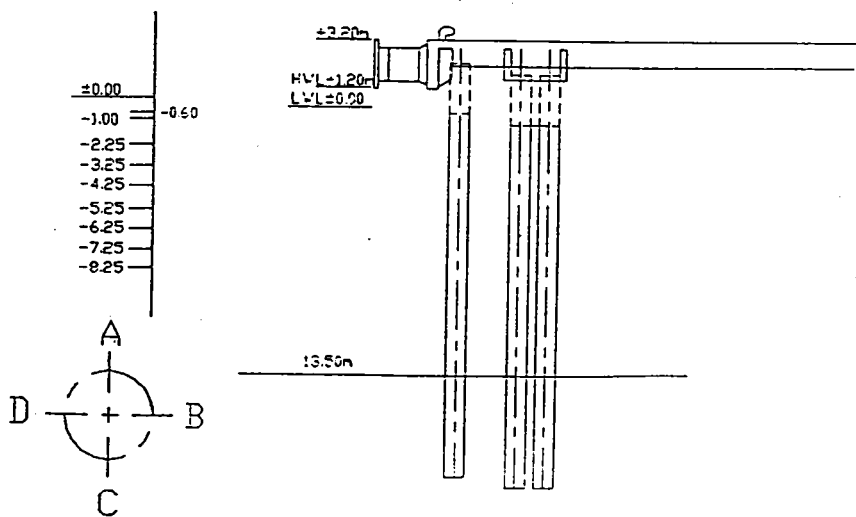


圖 4.4 基隆港西 20 號鋼管樁碼頭斷面與水深測點示意圖

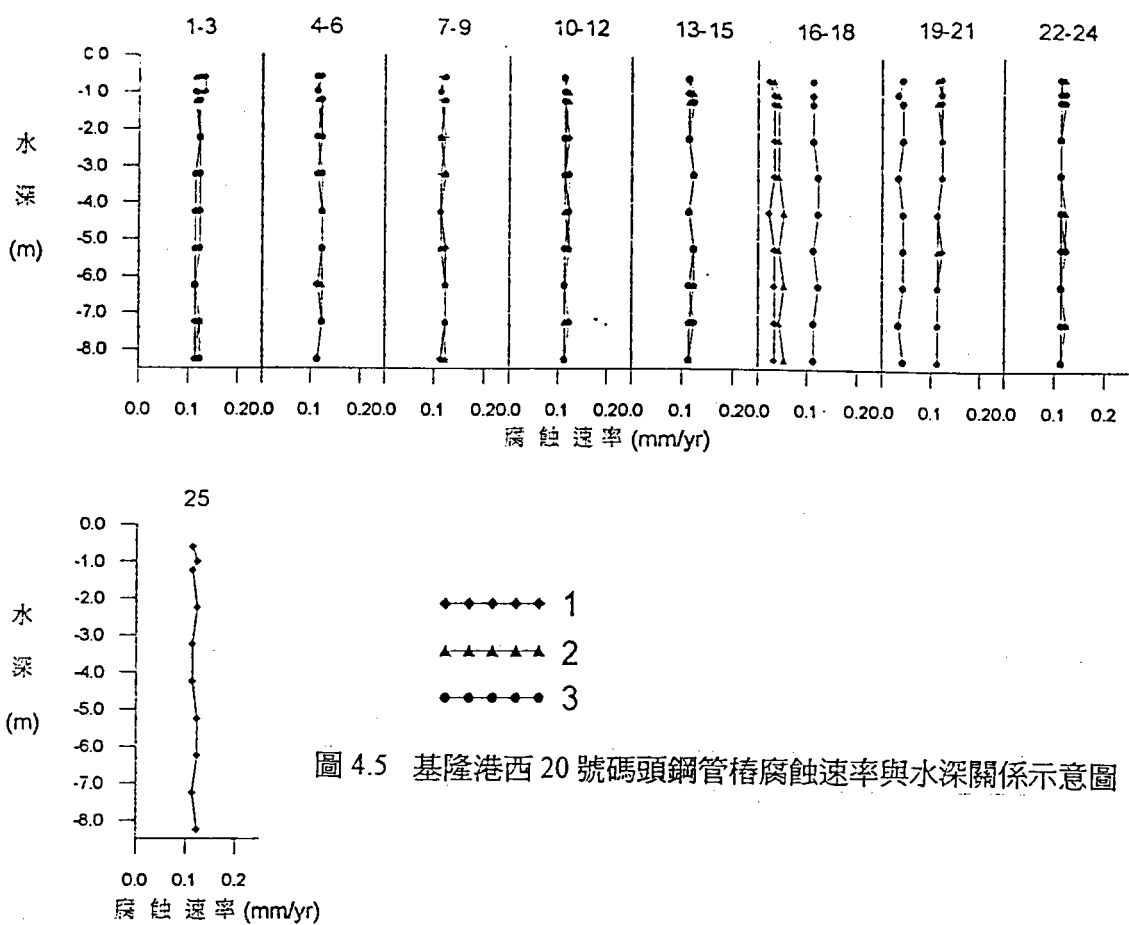


圖 4.5 基隆港西 20 號碼頭鋼管樁腐蝕速率與水深關係示意圖

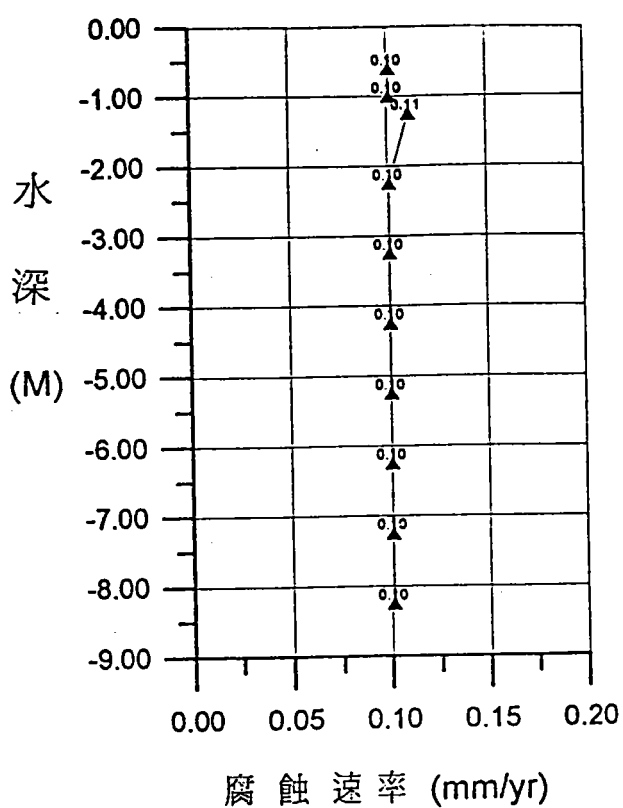


圖 4.6 基隆港西 20 號碼頭鋼管樁腐蝕速率平均值與水深關係示意圖

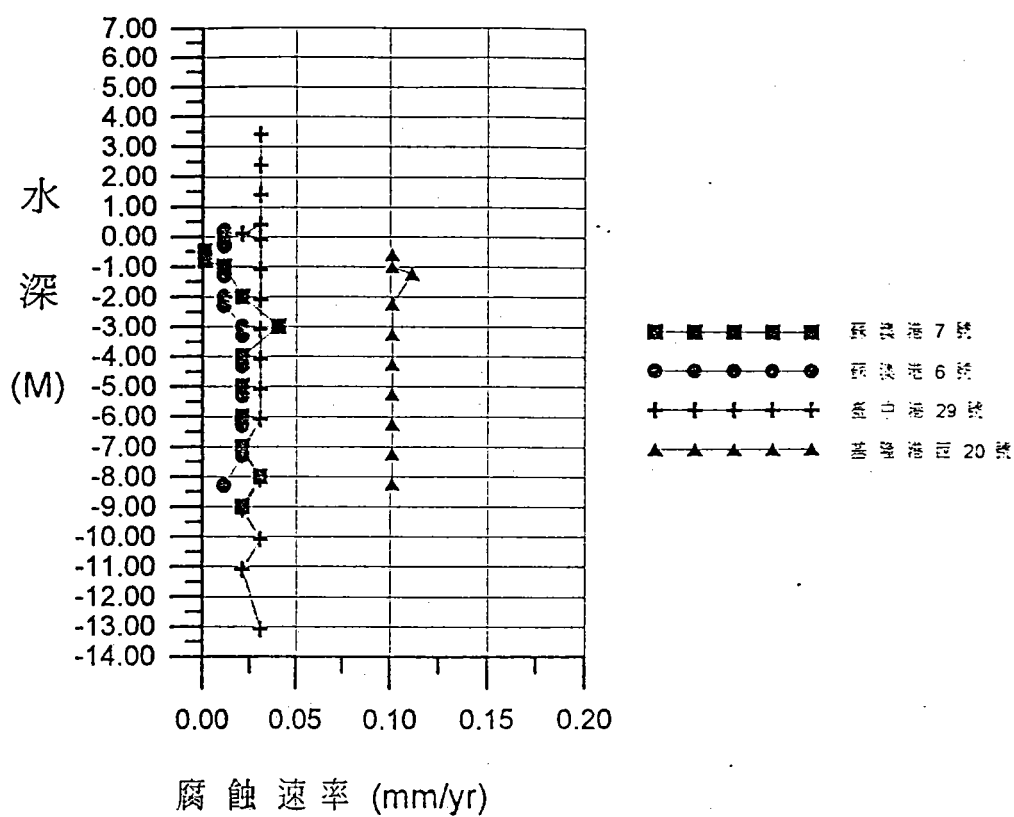


圖 4.7 各港鋼管樁碼頭腐蝕速率平均值與水深關係比較示意圖

伍、港灣鋼結構物之防蝕對策

— 陰極防蝕方法之研究 —

一、前言

腐蝕為一自然反應過程，大多數的金屬材料曝露於天然環境下(例如：大氣、土壤、或海洋)都會自然逐漸地被腐蝕，尤其是在酸、鹼或鹽水等環境下，腐蝕更趨嚴重。所以腐蝕是一物質(通常以金屬為主)受到環境的影響，其原有性質已發生改變(亦即劣化現象)之意。

港灣結構物中使用鋼材者如鋼板(管)樁、拉桿、鋼筋、海底管線....等，由於處於不同海洋環境下，防蝕工法亦有所不同(如圖 5.1 所示)，新建或現有結構物必須因環境條件採取適當的防蝕措施，通常港灣鋼構造物腐蝕防制方法可分成三大類，如陰極防蝕、塗裝與覆襯及預留腐蝕厚度工法等。

陰極防蝕為海水下鋼結構物最有效之防蝕方法，由於本研究計劃乃主要針對國內五大港口鋼板(管)樁碼頭之腐蝕現況進行調查以及研討防制對策，因此主要探討環境為海水下之腐蝕狀況。

二、陰極防蝕之沿革

西元 1832 年英人 Humphery Davy 發現海軍木殼船底銅殼生銹，最先使用陰極防蝕保護，他利用鋅陽極材料來保護船底銅殼，毫無疑問地，發現鋅能產生極大的保護效果。到了 1834 年英人 M. Farady 進行腐蝕量與電流之關係之探討而發現了法拉第定律(Farady law)，對陰極防蝕之設計更加了解。1890 年代初期，Edsion 嚐試利用外加電流(陽極)方法來保護海上之船隻，但是當時的材料及技術均仍很欠缺。1905 年 Cumberland 利用外加電流法對冷凝器做陰極防蝕之保護。到了 1930 年代初期，美國國內大量的地下管線開始採用陰極防蝕(外加電流法)之措施，保護地下管線免於腐蝕破裂。1939 年代初，北美、西歐、日本等一些先進國家，已大量的引用陰極防蝕措施於各項重大工程中。

台灣於 1960 年代初，亦開始使用陰極防蝕之技術，保護軍用之輸油管

路，目前國內已有不少工廠或重大公共工程設施，在腐蝕很嚴重的地區，均有採用陰極防蝕之保護措施。

從上述早期陰極防蝕保護，經過長期之開發與發展，目前它已廣泛且快速地被應用到各種工程設施或設備上，不但降低維修更換之成本，更延長了結構體使用之年限。陰極防蝕到現在已建立了一個有科學背景的工程服務技術。

三、腐蝕的電化學特性

(一)腐蝕之基本原理

腐蝕為一自然反應，大多數的金屬礦物在自然條件下，均以氧化物狀態之穩定化合物形式存在。從礦物中冶煉之金屬，當曝露在天然環境下，由於環境因素之影響，這些金屬材料，由不穩定之狀態逐漸回歸於原來穩定之氧化物狀態，這種材料性質改變的過程，即為腐蝕之行爲。

(二)腐蝕的電化學特性

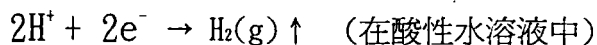
腐蝕是金屬材料與週遭的環境(諸如水、氧、腐蝕性離子等)反應，而發生物質退化的現象。它是屬於一種電化學反應之行爲，其間涉及有電子的轉移，如金屬由原子狀態因放出電子而變成金屬離子，或金屬離子因獲得電子而成為金屬，因而構成氧化反應(陽極)及還原反應(陰極)之發生。而反應之難易與金屬材料的氧化還原電位有關。因此任何腐蝕的發生，必須具有陽極反應和陰極反應，以及能使電子或離子流動轉移之導電途徑(亦即電解質)，以形成一封閉的導電迴路。

任何金屬在水溶液中可視為表面不斷進行著陽極與陰極反應，其腐蝕過程如下：

陽極反應部份：(主要是金屬的溶解)



陰極反應部份：



在自然腐蝕狀況下，許多局部陽極反應及陰極反應區，同時分佈在一塊金屬表面上。通常這些局部陽極反應與陰極反應區域，並不固定在某一位置點(原子)上，而是隨時在變化移動。當這些局部陽極與陰極區，隨時任意且持續地在變動位置時，則金屬表面將會產生粗糙現象而形成銹層，是謂均勻腐蝕。如受到其它因素影響，這些局部活化區域(陰極與陽極區)被固定而不移動位置時，則金屬表面遭受到局部腐蝕(例如孔蝕、間隙腐蝕等)。

四、陰極防蝕的原理

(一)從熱力學觀點探討

金屬的腐蝕為一電化學反應。兩個不同狀態的金屬材料接觸在一起，因有電位差異，形成了一個有腐蝕反應之電池作用。其電化學所產生之電動勢值，可由 Nernst 方程式得知，其關係式如下：

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

E：電化學反應之電動勢 F：法拉第常數

E^0 ：電化學反應之電動勢(1 atm，25 °C下)

a_1 ：生成物溶液之活度 n：當量數(參與電子數)

a_2 ：反應物溶液之活度 T：溫度

R：氣體常數

依熱力學理論觀點，金屬腐蝕之電化學反應過程，可看成一個反應系統。上述之電動勢值亦可轉換成系統之自由能，其關係如下：

$$\Delta G = - nEF$$

ΔG (自由能)是一狀態函數，它可預測電化學反應之進行可否，如果 ΔG 值為負值時，即表示系統(電化學反應)可自然進行，亦即表示金屬之腐蝕是自然發生的。

(二)由 E-pH 圖(Pourbaix 圖)

由於金屬在水溶液中之腐蝕反應主要涉及電位差異及 pH 值，因此，以 E-pH 值圖，可簡潔歸納出腐蝕反應之完整熱力學平衡資料。其中電位控制了金屬與其離子間的平衡溶解度，而 pH 值控制了陰極反應並決定鈍態膜的穩定性。從圖中電位及 pH 值大小，便可預測腐蝕反應之趨勢及其生成物。圖 5.2 為 Fe 在水溶液系統之電位-pH 圖。從圖 5.2 中有下列 3 種方式，可將 Fe 從腐蝕區域移走轉至免疫區域(不起腐蝕作用)。

1. 將電位降低至免疫區的範圍內(陰極保護)。
2. 將電位提昇至鈍態(Passivity)區域內(陽極保護)。
3. 提高溶液之 pH 值或鹼性溶液，亦可形成鈍態保護膜。

上述第一種方式，可在伽凡尼電池反應系統上加上一陽

當有陰極防蝕之外加電流的供給下，陰極還原反應速率等於外加電流及金屬溶解速率的總和。隨著外加電流變大，金屬的電位愈低，金屬的溶解速率也變小，直到電位降低至其平衡電位時，金屬的溶解速率等於交換電流密度；電位再降低，則金屬離子還原成金屬，在熱力學上進行之可能性也愈來愈高。如此一來，只要保持外加電流，金屬就可達到陰極防蝕保護作用，而不再發生腐蝕。

五、陰極防蝕的方法

陰極防蝕方法依流供給方式之不同，大致上可分成兩種：

1. 犧牲陽極法

2. 外加電流法

犧牲陽極法乃是利用自然電位較低之金屬(如 Mg , Al , Zn 等)，如表 5.1 所示，做為陽極與被保護體的金屬體(變成陰極)偶合在一起，當陽極放出防蝕電流後，使被保護之金屬體的自然電位下降，當電位下降至防蝕電位時，則被保護體就不再發生腐蝕反應了。外加電流法則是利用外界電源供給器，提供直流電源以取代犧牲陽極所放出之防蝕電流，以達到極化防蝕的目的。

(一)犧牲陽極法

防蝕原理簡述如下：

將兩種不同金屬以導線連接，置於一電解質溶液中，具有較低(負)電位之金屬為陽極，而具有較高(正)電位金屬則為陰極。當電流流通時(亦即陽極放出電流)，會加速陽極(犧牲陽極)的溶解，而陰極因電位下降至防蝕電位(i.e. 腐蝕免疫區域)，而不發生腐蝕的反應。其整個防蝕系統以圖 5.7 簡示之。

(二)外加電流法

防蝕原理簡述如下：

此法係使用一外加直流電源，供給防蝕所需之電流，而不需由消耗陽極而獲得所需之防蝕電流。直流電源器其正極接到輔助陽極，負極則接到被保護體，經由外圍之電解質導通電流，來達

成保護體被極化防蝕的目的。其防蝕系統簡示圖如圖 5.8 所示。

(三)犧牲陽極法與外加電流法優缺點之比較

犧牲陽極法：

- 優點：
1. 不必使用電源供應，無電費之消耗。
 2. 可適用於無電源供應之場所或移動性之保護對象。
 3. 小規模且分散之場所，有塗裝之場所、防蝕電流小之場所，使用本法較為經濟。
 4. 施工簡單、維護、管理容易。
- 缺點：
1. 放電能力不具彈性，電流之調節比較困難。
 2. 陽極易消耗，需定期更換陽極。
 3. 有效電壓小，不適合使用於高電阻係數之環境下。

外加電流法：

- 優點：
1. 適用大規模之結構體、設備或腐蝕性強之環境，需要大防蝕電流之設施上之防蝕且較為經濟。
 2. 電壓、電流調節幅度，大適用於任何環境中。
 3. 使用不溶性之電極壽命較長。
 4. 電極體積易於安裝狹小之場地。
- 缺點：
1. 需長期負擔電費。
 2. 需注意防蝕電流對他種金屬構造物之影響。
 3. 需經常檢查、維護、監視設備。
 4. 設計、施工、運轉需具備較專業之知識。

六、陰極防蝕之設計標準

相同的結構體在不同的環境下，其所受之腐蝕情況相異，因此蒐集各種結構體相關資料，諸如結構體之材料化性及物性、以及所處週遭環境因素等等，這些資料之調查與評估之工作，是防蝕工程師在設計防蝕系統之前，必須考量之重要因素。茲以港灣鋼結構物為例，簡列蒐集之各項考量資料如下：

結構體(以鋼板樁為例)：

1. 材料使用之規格(諸如成份、物性....)，外表是否有塗裝、材料之自然電位。
2. 焊接(處理)過程。
3. 設計欲保護鋼材之環境區域(諸如大氣帶、飛沫帶、海中帶.....等)。
4. 其它相關因素。

腐蝕環境因素：

1. 大氣及海水之污染情形。
2. 海水之比電阻。
3. 海水之 pH 值
4. 海水之溫度。
5. 海水中之溶氧量。
6. 鹽度。
7. 海流之速度。
8. 海生物附著狀況。
9. 潮汐範圍。
10. 迷失電流
11. 其它相關因素。

下列為對一般港灣構造物，防蝕電流設計參考之基準

(一)防蝕電流密度之基準

(1)理論設計上：

	<u>裸 鋼</u>		<u>塗裝鋼</u>	
	極化	極化後	極化	極化後
流動海水	30-35 (325-375)	7-10 (75-110)	3-5 (33-55)	1.0-1.5 (11-16)
停滯海水	15-25 (160-270)	4-7 (45-75)	1-3 (11-33)	0.5-1.0 (5.5-11)
海 泥 帶	4-5 (45-55)	1-1.5 (11-16)	0.5-1.0 (5.5-11)	0.1-0.5 (1.1-5.5)

單位 mA/ft² ，()為 mA/m²

(2)實務經驗上：(僅考慮極化後所需之保護電流)

	裸 鋼	塗裝鋼
海 水 中	100 ~ 120 mA/m ²	15 ~ 20 mA/m ²
石積部份	50 mA/m ²	6 ~ 8 mA/m ²
海 床 下	20 mA/m ²	3 ~ 5 mA/m ²
(泥土部份)		

(二)防蝕電位之標準

陰極防蝕是以降低金屬之電位，來減緩金屬的溶解反應，進而達到降低或抑制腐蝕速率之目的。理論上把 金屬的電位降低至其平衡電位，可以使腐蝕率降低至幾乎為零。但這種作法卻不實際，主要理由有二點：一是平衡電位不易確定(主要是平衡電位取決於週遭環境，如金屬離子濃度、溫度....等)，第二理由是因需求很大的外加電流而顯得很不經濟。

美國 NACE 於 1972 年曾訂定防蝕電位之標準如下：

1. 將結構物之電位控制至 -850mV (以 Cu/CuSO₄ 電極量測)以下。
2. 於通電後結構物之電位必須降低 300mV (往負方向移)。
3. 結構物有陰極防蝕保護後，其極化電位必須向負端移 100mV 。

如果電位控制超過上述 NACE 訂定之標準時，亦即將電位控制在更低(負)的電位時，不僅需使用更大的電力，造成成本增加外，尚有可能會產生一些不良之副作用，諸如氫脆或有機塗膜之剝落。表 5.2 列出常用參考電極與防蝕電位之關係。

七、陽極材料之選用

陰極防蝕系統中所使用之陽極材料，依防蝕方式之不同而有所不同。

(一)犧牲陽極法

能當做犧牲陽極材料之條件，只要金屬電位較被保護體(金屬)之電位為負之材料即可，但基於經濟效益及可用性，在海洋、港灣設施方面常用之陽極材料有下列 3 種：

1. 鎂陽極(鎂合金)

一般鎂陽極材料之化學成份大略為，含有 6% Al、3% Zn 及 0.2% Mn 其餘為 Mg 之合金。標準之鎂陽極對硫酸銅參考電位為 1.55V 左右。由於對鋼板之有效電位差大，因此大都用於較高之土壤電阻係數（高於 1500 Ω -cm 至 3000 Ω -cm），不適用於海水中。其材料各項特性如表 5.3 所示。

2. 鋅陽極

鋅陽極材料具有高純度之鋅及微量的鋁，其表面不易附著腐蝕生成物而產生高效率。鋅陽極對鋼鐵之有效電位差小，因此不適用於比電阻高之水中或土壤中，但多使用於海水環境中，其特點為於多變的環境下，其性能上之變動較小。其材質特性如表 5.3 所示。

3. 鋁陽極

鋁陽極主要成份為高含量之 Al 添加有少量之 Zn，及微量之 In 而製成的。鋁的密度小，每單位重量的理論發生電流量為鋅的 3.3 倍，鎂的 1.2 倍，是一種極佳的陽極材料。由於無法與大地間保持高度的有效電活性，因此無法用於埋沒土壤中，一般多使用於港灣設施、船舶、鋼樁等方面。其陽極特性如表 5.3 所示。

(二)外加電流法

外加電流法用之陽極材料種類有：

1. 高矽鑄鐵陽極：

主要成份為 Si 14.5%，C 0.95%，Mn 0.75%，Cr 4.5%。此電極在表面易形成 SiO_2 薄膜，消耗率非常低，性質很硬、很脆。

2. 磁性氧化鐵陽極：

比高矽鑄鐵陽極還硬、脆，能承受高電流密度，消耗率極低。

3. 石墨電極：

石墨為一種易脆的材料，用做陽極要經過特別處理，在一般情況下其消耗率約為 0.41 kg/Amp-Yr，有極高電導性。

4. 鉛銀合金陽極：

在鉛合金陽極中添加有 2% 銀，或是添加 1%之 Ag 及 6%之銻，此

種合金陽極通電後，表面會形成 PbO_2 膜薄，成為不溶性。一般使用於海水系統之陰極防蝕。

5. 鈦鍍白金陽極：

白金為高貴金屬，價格昂貴，很少以白金做陽極，故一般均在鈦等純態金屬表面上電鍍一層白金。此種電極不適用於高電阻係數之環境中。

上述五種陽極材料之電氣性質如表 5.4 所示。

八、陽極之形狀尺寸與其電阻之關係

陽極之形狀(諸如圓形、方形....等)、尺寸、數量、排列方式....等之組合，對整個陽極系統之電阻影響很大。而陽極系統之電阻變化，影響了陽極材料放出保護電流之多寡。其三者間之關係，可由下列之通用公式表示之：

$$R = \frac{\rho}{2\pi L} \left[\ln \frac{4L}{D} - 1 \right]$$

ρ ：海水之比電阻(Ω -cm)

L ：防蝕陽極之長度(cm)

D ：防蝕陽極之等量直徑(cm)

R ：防蝕陽極之電阻(Ω)

$$I_{\max} = \frac{V}{R}$$

$I_{\max}$ ：防蝕陽極放出之最大電流 (Amp)

V ：防蝕電壓 (Volt)

R ：防蝕陽極之電阻(Ω)

各種陽極形狀、數量、排列方式....等不同組合下，其陽極電阻之關係如表 5.5 所示。

九、陰極防蝕之實際應用

自西元 1823 年英人 Humphery Davy，首度為保護英海軍船隻底殼之腐蝕，而使用陰極防蝕理論觀念以來，歷經一百多年的發展與研究，其間科技之提昇，世界經濟蓬勃的發展，各地重大公共工程設施之興建，為有效防止腐蝕之發生，確保設施(備)使用之安全，陰極防蝕之應用已廣泛地被應用於各方面，且經濟效益高。下列簡列一些陰極防蝕實際應用之例子。

1. 港灣工程方面(海洋結構物等)
碼頭鋼板(管)樁、海底管線、鑽油平台、跨海鋼橋....等。
2. 陸上地下埋設管路之防蝕
輸油管、化學工廠內之管線....等。
3. 工廠設備之防蝕
熱交換器、冷凝器、水箱、油槽、貯槽....等。
4. 火力或核能發電廠利用抽放海水，冷卻發電設備之各項浸漬於海水中之金屬週邊設備，諸如迴轉攔污柵、循環水泵、冷凝設備、冷卻水排放管....等。
5. 船舶之防蝕
船隻外殼、推進器....等。
6. 公路橋樑之防蝕
橋墩(樑)之防蝕等。

十、陰極防蝕工程設計實務

(一)設計流程(步驟)

1. 蒐集需被防蝕保護之結構體，其相關資料(諸如結構體建造所

- 使用的材料、成份、塗裝處理....)。
2. 蒐集或調查結構體所處之環境因素。
 3. 選擇適當的防蝕方法(外加電流法或是犧牲陽極法)。
 4. 計算結構體需被保護之面積。
 5. 計算所需保護電流之大小。
 6. 設計防蝕系統使用年限。
 7. 選擇適當的陽極材料。
 8. 計算陽極之電阻大小。
 9. 計算直流電源整流器之規格(大小)。(假如使用外加電流法設計時用)
 10. 系統安裝過程之規定。
 11. 操作運轉與維護程序之建立。
 12. 成本估算。

上述的設計流程中，事實上已忽略了許多腐蝕的基本理論觀點，然而成功的陰極防蝕系統是由實務經驗中，所發展設計出來的。因此實務經驗的累積，扮演了設計主導的角色，也造成了理論設計上與工程實務設計上稍有不同。下列有一工程設計實例，提供參考。

(二)工程設計實例

例 1：有一用鋼管樁興建之碼頭，碼頭面版寬 6m，長 40m，由 16 支鋼管樁支撐之。鋼管直徑為 40cm，每支鋼管樁長度 12m，有 4m 長打入於海泥中，有 5.5m 長曝露於海中區，有 1m 長處於潮汐帶間，另有 1.5m 長在大氣及飛沫帶範圍。碼頭位於平靜的港灣內，海流緩慢、海水有輕微污染，海水平均溫度為 17℃。請設計一適當的防蝕系統。

依設計流程，首先必須了解結構體相關資料及其所處環境；下列簡列部份參考資料：

海水溫度 17℃

海水平均電阻係數 25Ω-cm

鋼管外層塗有一層 16-mil 厚之 Coal-tar epoxy

安裝時有 10% ~ 15%之塗裝損壞

採用犧牲陽極法之方式來設計：

1. 計算結構體需被保護之面積

(1) 大氣飛沫帶部份

$$\begin{aligned}A_1 &= \pi D L n \\&= \pi(0.4)(1.5)(16) = 30(\text{m}^2)\end{aligned}$$

(2) 潮汐帶部份

$$\begin{aligned}A_2 &= \pi D L n \\&= \pi(0.4)(1)(16) = 20\text{m}^2\end{aligned}$$

(3) 海水中部份

$$\begin{aligned}A_3 &= \pi D L n \\&= \pi(0.4)(5.5)(16) = 111\text{m}^2\end{aligned}$$

(4) 海泥帶部份

$$\begin{aligned}A_4 &= \pi D L n \\&= \pi(0.4)(4)(16) = 80\text{m}^2\end{aligned}$$

D：鋼管樁之直徑(m)

L：鋼管樁曝露於不同區域下之長度(m)

n：鋼管樁之數量

2. 計算所需保護電流之大小

(1) 大氣/飛沫帶部份，陰極防蝕效應不佳，不予考慮。另覓適當的保護措施。

(2)潮汐帶部份

需被保護之面積為 20m^2 ，假設安裝過程中有 10% 的塗裝被損壞。

鋼管樁裸露面積為： $20 \times 10\% = 2(\text{m}^2)$

鋼管樁塗裝面積為： $20 \times 90\% = 18(\text{m}^2)$

裸鋼部份極化所需電流： $2\text{m}^2 \times 375 \text{ mA/m}^2 = 0.75\text{A}$

塗裝部份極化所需電流： $18\text{m}^2 \times 5.5 \text{ mA/m}^2 = 0.99\text{A}$

因此在高潮位時，鋼管樁所需之保護電流為：

$$0.75 + 0.99 = 1.74\text{A}$$

此部份之電流可視為極化後所需之保護電流。

(3)海中帶部份

需被保護之面積為 111m^2 ，假設在興建過程中，有 15% 塗裝被損壞則

鋼管樁裸露面積為 $111\text{m}^2 \times 15\% = 17\text{m}^2$

鋼管樁塗裝面積為 $111\text{m}^2 \times 85\% = 94\text{m}^2$

裸鋼部份極化所需電流： $17\text{m}^2 \times 375 \text{ mA/m}^2 = 6.38\text{A}$

塗裝部份極化所需電流： $94\text{m}^2 \times 5.5 \text{ mA/m}^2 = 5.17\text{A}$

極化所需之電流為：

$$6.38 + 5.17 = 11.55\text{A}$$

極化後：

裸露部份所需之保護電流為： $17\text{m}^2 \times 110 \text{ mA/m}^2 = 1.87\text{A}$

塗裝部份所需之保護電流為： $94\text{m}^2 \times 16\text{mA/m}^2 = 1.50\text{A}$

在海中帶，維持鋼管樁被保護狀態，所需之保護電流為：

$$1.87 + 1.50 = 3.37\text{A}$$

(4)海泥帶部份

需被保護之面積為 80m^2 ，假設仍有 50% 之塗裝完好無損。則

鋼管樁裸露面積為： $80 \times 50\% = 40(\text{m}^2)$

鋼管樁塗裝面積為： $80 \times 50\% = 40(\text{m}^2)$

裸鋼部份極化所需電流： $40\text{m}^2 \times 5.5 \text{ mA/m}^2 = 2.20\text{A}$

塗裝部份極化所需電流： $40\text{m}^2 \times 11 \text{ mA/m}^2 = 0.44\text{A}$

極化所需之電流為：

$$2.20 + 0.44 = 2.64A$$

極化後：

裸露部份所需之保護電流為： $40m^2 \times 16 \text{ mA}/m^2 = 0.64A$

塗裝部份所需之保護電流為： $40m^2 \times 5.5 \text{ mA}/m^2 = 0.22A$

在海泥帶，維持鋼管樁被保護狀態，所需之保護電流為：

$$0.64 + 0.22 = 0.86A$$

(5)整個結構體所需之電流如下

$$\begin{aligned} I_p(\text{極化電流}) &= I_p(\text{潮汐帶}) + I_p(\text{海中帶}) + I_p(\text{海泥帶}) \\ &= 1.74 + 11.55 + 2.64 \\ &= 15.93 \text{ A} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_{\text{prot}}(\text{極化後之保護電流}) &= I_{\text{prot}}(\text{潮汐帶}) + I_{\text{prot}}(\text{海中帶}) + I_{\text{prot}}(\text{海泥帶}) \\ &= 1.74 + 3.37 + 0.86 \\ &= 5.97A \end{aligned}$$

3. 整體電流之修正

金屬結構體被極化後，維持鋼管樁所需之保護電流，會隨著時間之增加及鋼管塗裝劣化剝落之增加而增加。假設鋼結構體。設計年限為 20 年，鋼管外殼塗裝損壞為每年 2%之面積，則 20 年後，鋼管有塗裝之面積剩下為：

(1)潮汐帶部份：90%（最初）-40%（20 年間之劣化損壞）=50%

所需保護電流為：

裸露鋼管部份： $20m^2 \times 50\% \times 375 \text{ mA}/m^2 = 3.75A$

塗裝鋼管部份： $20m^2 \times 50\% \times 5.5 \text{ mA}/m^2 = 0.55A$

(2)海水中部份：85%（最初）-40%（20 年間之劣化損壞）= 45%

所需保護電流為：

裸露鋼管部份： $111m^2 \times 55\% \times 110 \text{ mA}/m^2 = 6.72A$

塗裝鋼管部份： $111m^2 \times 45\% \times 16 \text{ mA}/m^2 = 0.8A$

(3)海泥帶部份：

假設此曝露區域內除興建初期之損壞外，在 20 年期間內，其塗裝沒有再劣化損壞發生。因此，此部份所需之保護電流，仍然維持為 0.86A。

(4)整體所需之保護電流爲：(20 年後之保護電流)

$$3.75 + 0.55 + 6.72 + 0.8 + 0.86 = 12.68A$$

4. 實際所需之保護電流：(設計需求)

$$I(\text{平均電流}) = \frac{I_p(\text{極化後, 初期之保護電流}) + I_{prot}(\text{最後之保護電流})}{2}$$
$$= \frac{5.97 + 12.68}{2} = 9.32A$$

5. 所需陽極材料之重量：

$$W = \frac{\text{陽極材料消耗率}(kg / amp - Yr) \times \text{年限}(Yr) \times \text{平均所需電流}(Amp)}{\text{陽極放電效應因子} \times \text{整體設施使用因子}}$$
$$= \frac{10.707 \times 20 \times 9.32}{0.90 \times 0.85} = 2609(kg)$$

陽極爲鋅陽極(消耗率爲 10.707kg/Amp-Yr , MIL-A-180001)

陽極之大小爲 10"(25.4cm) × 10"(25.4cm) × 15"(38.1cm)，重量爲 117kg，整個結構體，所需之陽極數量爲 16 支，排列方式如圖 5.9 所示。

6. 系統驗證

陽極材料爲鋅，陽極材料尺寸爲 10"(25.4cm) × 10"(25.4cm) × 15"(38.1cm)，重量爲 177kg 時，陽極之外觀周長(outside perimeter of the anode)爲 101.6cm，相當於圓形狀陽極(Cylindrical anode)之直徑爲 32.33cm。陽極塊與陽極塊之距離爲 7.5cm。

陽極棒(圓形狀)之電阻爲：

$$\begin{aligned}
 R_v &= \frac{0.0171\rho}{L} \left[2.3 \log \frac{8L}{d} - 1 \right] \\
 &= \frac{(0.0171)(25)}{(0.381)} \left[2.3 \log \frac{8(0.381)}{0.3233} - 1 \right] \\
 &= 0.139\Omega
 \end{aligned}$$

陽極系統之電阻

$$R_s = \frac{0.0171\rho}{NL} \left[2.3 \log \frac{8L}{d} - 1 + \frac{2L}{S} \times 2.3 \log 0.656N \right]$$

R_v : 單支陽極棒之電阻(ohm)

R_s : 陽極系統之電阻(ohm)

N : 陽極塊數量

L : 陽極塊之長度(m)

ρ : 海水之電阻係數(ohm-cm)

d : 陽極塊之直徑(m)

S : 陽極與陽極之距離(m)

$$\begin{aligned}
 R_s &= \frac{(0.0171)(25)}{(8)(2)(0.381)} \left[2.3 \log \frac{(8)(2)(0.381)}{0.3233} - 1 + \frac{(2)(2)(0.381)}{7.5} \times 2.3 \log 0.656(8) \right] \\
 &= 0.0159\Omega
 \end{aligned}$$

陽極放電大小

$$I = \frac{E}{R}$$

E : 驅動勢能(Driving force)

R : 陽極系統對電解質之電阻(Resistance of anode system to electrolyte)

2. 計算所需保護電流大小

本例為簡化繁雜之電化學理論，僅考慮以極化後所需之保護電流來估算。

$$(1) \text{海中帶: } 120\text{mA/m}^2 \times 300\text{m}^2 = 36 \text{ A}$$

$$(2) \text{海泥帶: } 20\text{mA/m}^2 \times 100\text{m}^2 = 2 \text{ A}$$

$$\text{總計: } 36 + 2 = 38 \text{ A}$$

3. 所需陽極材料之重量；(以鋁合金為例，其陽極消耗率為 3.4kg/A-Yr.)

$$\begin{aligned} W &= \frac{(3.40\text{kg/A-Yr}) \times 20 \times (38\text{A})}{0.90 \times 0.85} \\ &= 3377\text{kg} \end{aligned}$$

防蝕設計系統是否合於設計年限，可依所安裝之犧牲陽極塊之材料種類及尺寸大小及安裝時之排列方式，加以驗證，相關估算過程請參閱例 1。

表 5.1 金屬材料自然電位表 (25 °C)

電極半反應式	電位值(V)	電極半反應式	電位值(V)
卑位金屬		高貴金屬	
$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{+2} + 2\text{e}^-$	-2.37	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$	+0.34
$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{+3} + 3\text{e}^-$	-1.66	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+0.80
$\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{+3} + 3\text{e}^-$	-1.63	$\text{Pd} \rightarrow \text{Pd}^{+2} + 2\text{e}^-$	+0.99
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$	-0.76	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{+2} + 2\text{e}^-$	+1.21
$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{+3} + 3\text{e}^-$	-0.74	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{+3} + 3\text{e}^-$	+1.50
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$	-0.44		
$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^-$	-0.25		

表 5.2 常用參考電極與防蝕電位之關係

參考電極	防蝕電位 (-mV)
Cu/CuSO_4	850
Ag/AgCl	800
$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	780
(SCE)	

表 5.3 犧牲陽極材料之特性

種 類	鋁 陽 極 (Al - Zn - In)	鋅 陽 極 (Zn)	鎂 陽 極 (AZ - 63A)
比 重	2.72	7.13	1.94
電極電位(SCE)	-1.10V	-1.08V	-1.55V
對鋼鐵有效電位差	0.25V	0.23V	0.70V
理論產生電氣量	2600A.hr/Kg	781A.hr/Kg	2210A.hr/Kg
有效電氣量	約 2300A.hr/Kg	750A.hr/Kg	1100A.hr/Kg
消 耗 率	3.40Kg/A-Yr	11.2Kg/A-Yr	7.7Kg/A-Yr
電 流 效 應	約 90%	95%	50-55%
消耗費用比值	1	2.6	2.6

* 鋁陽極每位重量的理論發生電流為鋅陽極的 3.3 倍，鎂陽極的 1.2 倍。

* 消耗費用比值：以 1980 年之價格計算。

表 5.4 外加電流法用之陽極材料放電電流密度及消耗量

外 加 電 流 陽 極 材 質	海水中典型 放電電流密度 (Amp / m ²)	消 耗 量 gms / amp - yr
Pb - 6%Sb - 1% Ag	160~220	15~86
Pb - 6%Sb - 2% Ag	160~220	13~25
白金(覆於鈦、鈮或鉬上)	540~3200	0.01
石 墨	10~40	230~450
Fe - 14.5%Si - 4.5% Cr	10~40	230~450
磁性氧化鐵(Fe ₃ O ₄)	10~40	20~150

表 5.5 陽極形狀與其電阻之關係

anode configuration	Formula
Single horizontal	$R_h = \frac{P}{2\pi L} \left[\ln \frac{4L}{d} - 1 \right]$
Single vertical	$R_v = \frac{P}{2\pi L} \left[\ln \frac{8L}{d} - 1 \right]$
Single vertical(resistance to backfill)	$R_v = \frac{0.0171p}{L} \left[\ln \frac{8L}{d} - 1 \right]$
Parallel connected(group of n anodes)	$R_v = \frac{0.0171p}{nL} \left[\ln \frac{8L}{d} - 1 + \ln 0.656n \right]$
Plate or bracelet(flush mounted)	$R_p = \frac{0.315p}{\sqrt{A}}$
p:electrolyte(or soil) resistivity , ohm-cm	
P:backfill resistivity,ohm-cm	
L:anode length, m	d:anode diameter,m
A:anode area,cm ²	n:number of anodes in group

腐蝕環境區別				防蝕區分	例-1	例-2	例-3	例-4
海上大氣部					有機被膜	有機被膜		有機被膜
飛沫帶								
感潮帶		▽ H.W.L.		海上部			有機被膜	
		▽ M.L.W.L.				有機被膜 + 電氣防蝕電氣防蝕		
海中部				海中部	電氣防蝕		有機被膜	予留腐蝕損失厚度
		G.L.					予留腐蝕損失厚度	
海底土中部				海底土中部				

圖 5.1 港灣鋼構物之適用防蝕方法

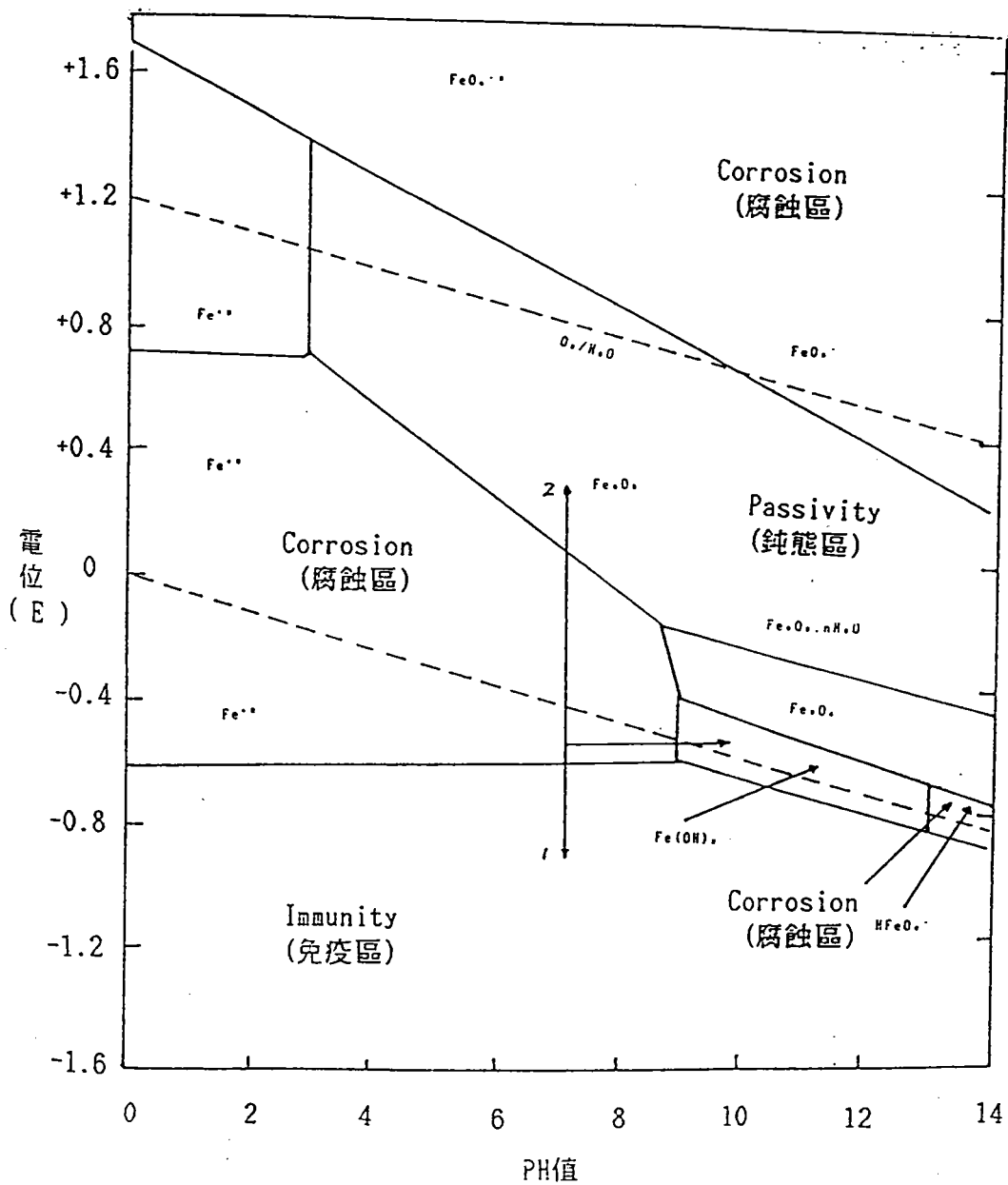


圖 5.2 鐵在水溶液系統下之 E-Ph 圖

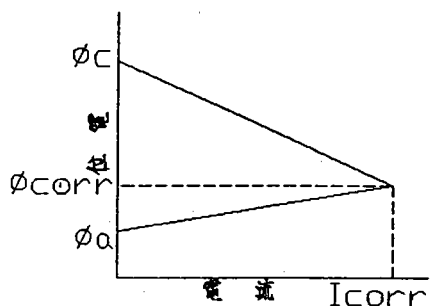


圖 5.3 極化曲線圖(受陰極控制)

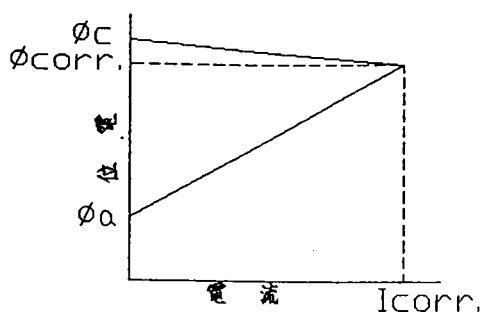


圖 5.4 極化曲線圖(受陽極控制)

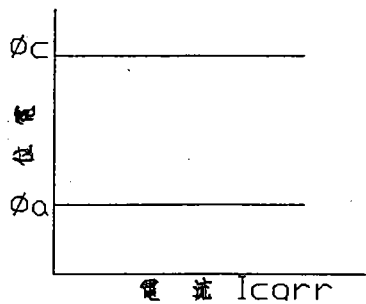


圖 5.5 極化曲線圖(受電阻控制)

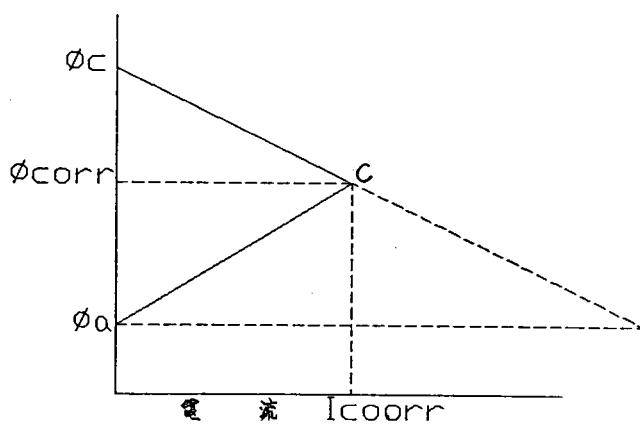


圖 5.6 極化曲線圖(混合極控制)

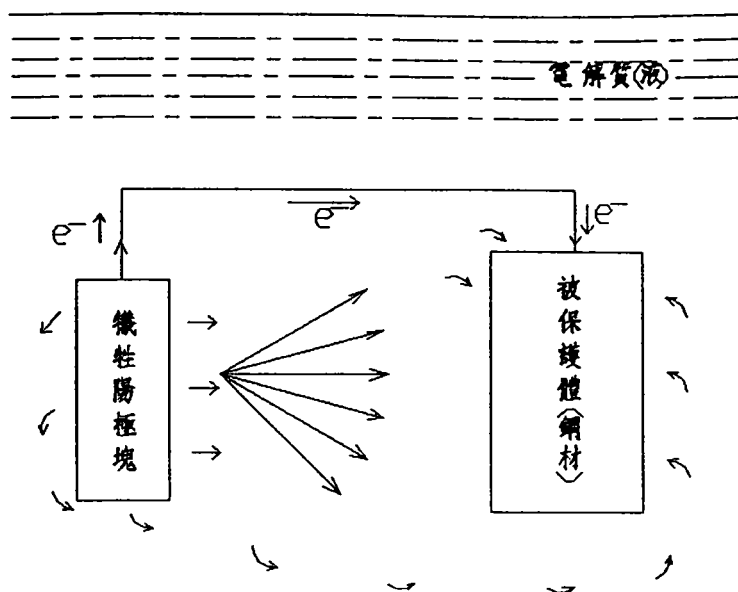


圖 5.7 犧牲陽極法防蝕系統簡示圖

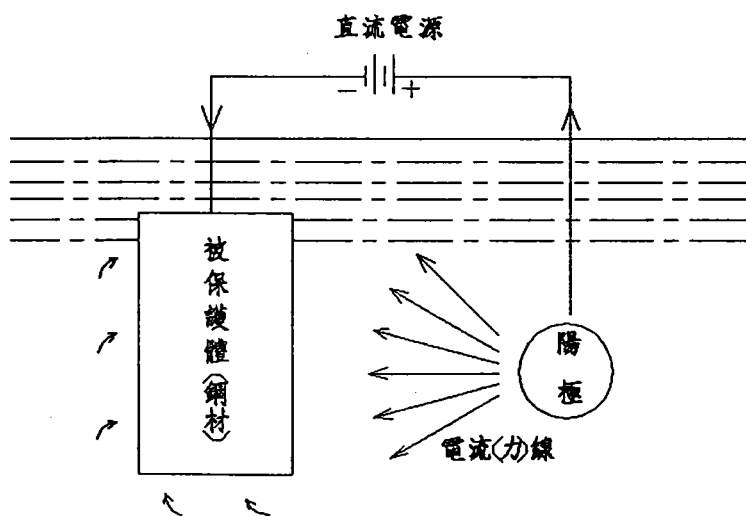


圖 5.8 外加電流法防蝕系統簡示圖

Pipe Pile Pier Structure

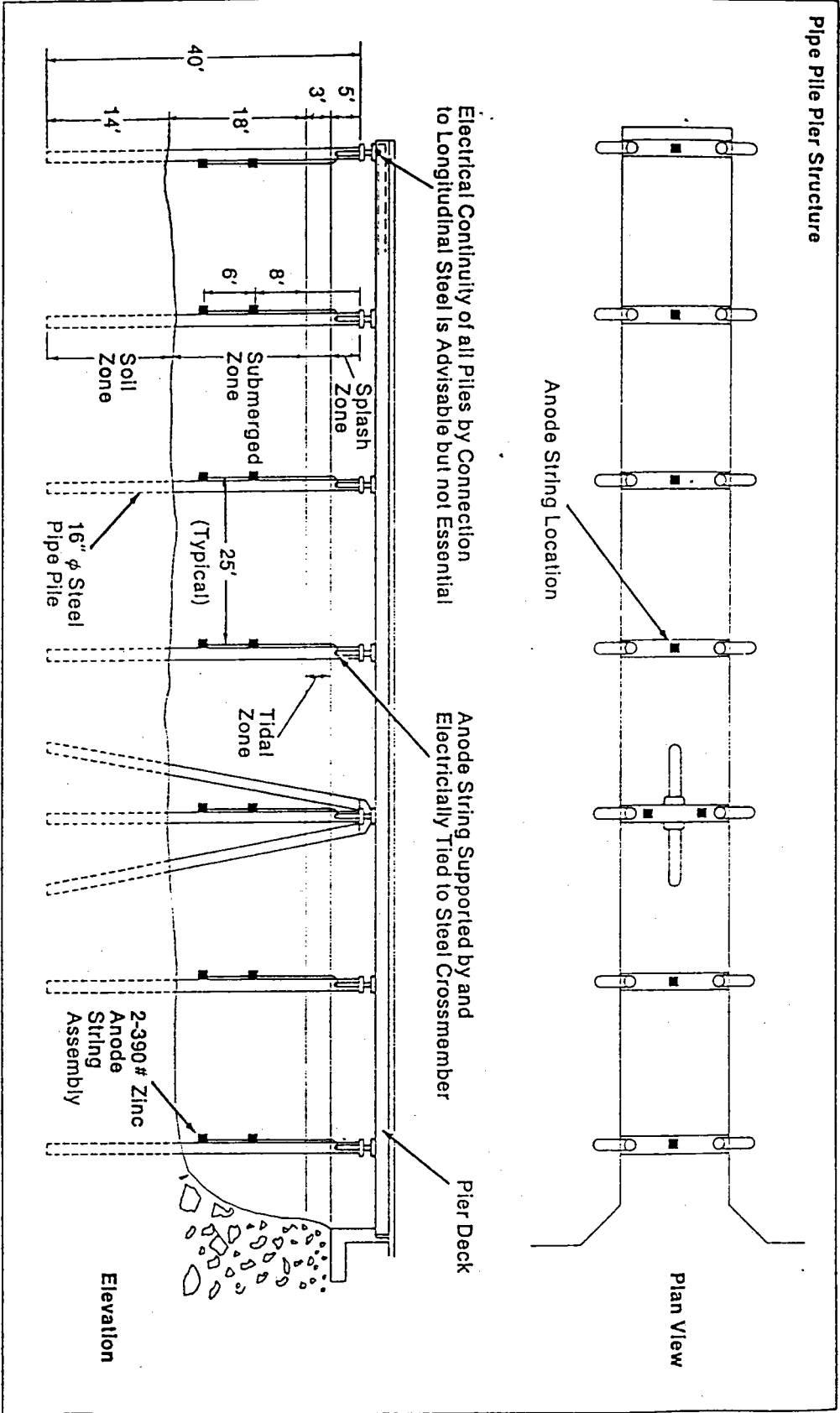


Figure 9.1 Protection of pipe pile pier using coating and galvanic anode cathodic protection (zinc anodes).

圖 5.9 犧牲陽極塊安裝排列方式

陸、結論與建議

- 一、港灣鋼結構物安裝犧牲陽極塊，在海水面下可達到保護鋼板樁之效。
- 二、高雄港58號碼頭鋼板樁，腐蝕速率平均值最大僅0.07mm/yr，基隆港西 20 號碼頭鋼管樁腐蝕速率平均值最大僅 0.11mm/yr，均未大於 0.20mm/yr之設計上限，但基隆港西20碼頭與其他各港鋼管樁碼頭(台中港29號、蘇澳港6、7 號)比較，腐蝕速率明顯高出許多，值得深入探討。
- 三、為期港灣鋼結構物能在設計使用年限內安全發揮功能，建立定期檢查制度及優先考慮裝設適當之防蝕措施是非常有必要的。

柒、參考文獻

1. Edward, willard , E. , "Marine Corrosion : It' s Cause and cure" ,
Proceedings of the Eighth Annual Appalachian Underground short
Course , Technical Bullryin No.69 , West Virginia University
Bulletin , October 1963 .
2. Mars G. Fontana , "Corrosion Engineering " , 3rd ed. Mcgraw-Hill
Book Company , U.S.A. , 1986 .
3. Masamichi Kowara , " Metal Corrosion Damage and Protection Tech
nology" , Allerton Press IXC.(1989) .
4. Thomas D. Dismnke , Seymour K.Cobum , " Handbook of Corrosion
Protection for Steel Pile Structures In Marine Environments
American Iron and Steel Institute , U.S.A.1981 .
5. Francis L.Laque , " Marine Corrosion Cause and revention"
pp.95~163 , John Wiley & Sons , U.S.A. 1975 .
6. L.L. Shreir , "Corrosion" , pp2:51~2:60 , Butterwort & Co. , Ltd.
U.K. 1979 .
7. G. Wranglen , " An Introduction to Corrosion and Protection of
Metals" , Chapman and Hall , New York , 1985 .
8. Chandler , "Marine and Offshore Corrosion" , pp.8~37 , Butterworth
& Co Ltd , U.K. 1985 .
9. P. Howsam , "Microbiology In Civil Engineering" pp.24~38 ,
E. F.N.SPON , U.K. , 199 F.N.SPON , U.K. , 1990 .
10. Herdert H. Uhlig , " Corrosion and Corrosion Control" , 3rd. ed.
pp.90~122 , John willey & Sons , Inc. U.S.A. 1985 .

11. 林維明、饒正，「基隆港碼頭鋼板樁腐蝕調查研究」，港灣技術研究所專刊第59號，台中，1980。
12. 「港灣鋼結構物耐久性之研究第一年報告」，港灣技術研究所，79-研（12），台中，1990。
13. 「港灣鋼結構物耐久性之研究第二年報告」，港灣技術研究所，80-研（11），台中，1991。
14. 「港灣鋼結構物耐久性之研究第三年報告」，港灣技術研究所，81-研（11），台中，1992。
15. 「港灣鋼結構物耐久性之研究第四年報告」，港灣技術研究所，82-研（12），台中，1993。
16. 「港灣鋼結構物耐久性之研究第五年報告」，港灣技術研究所，83-研（12），台中，1994。
17. 「港灣鋼結構物耐久性之研究第五年報告」，港灣技術研究所，84-研（5），台中，1995。
18. "Operation Manual"，Instruments Ltd. U.K. 1989。

附 錄

	頁 數
附錄一、高雄港 58 號碼頭 U 型鋼板樁檢測記錄.....	72
附錄二、基隆港西 20 號碼頭鋼管樁檢測記錄.....	53

附錄一

高雄港58號碼頭鋼板樁檢測記錄(1)

測 定 位 置	水 深 (mm)	原 有 厚 度 (mm)	現 有 厚 度 平 均 值 (mm)	厚 度 減 少 量 (mm)	腐 蝕 速 率 (mm/y)
001	0.000 -0.030 -0.050 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	14.37 14.73 15.10 15.30 14.27 15.10 14.90 15.27 15.07 15.03	1.73 1.37 1.00 0.80 1.83 1.00 1.20 0.83 1.03 1.07	0.07 0.05 0.04 0.05 0.09 0.05 0.06 0.04 0.05 0.05
002	0.000 -0.030 -0.050 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	14.23 13.97 13.87 13.67 13.40 13.97 13.73 14.13 14.13 14.87	1.87 2.13 2.23 2.43 2.70 2.13 2.37 2.17 2.13 1.23	0.09 0.11 0.16 0.11 0.15 0.10 0.11 0.11 0.10 0.06
003	0.000 -0.030 -0.050 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	14.37 13.27 13.20 12.90 14.97 15.53 15.17 15.00 14.87 15.47	1.73 2.83 2.90 3.20 1.13 0.57 0.93 1.10 1.23 0.63	0.09 0.14 0.15 0.16 0.05 0.03 0.05 0.05 0.06 0.03
004	0.000 -0.030 -0.050 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	15.47 15.63 15.77 15.27 15.57 15.30 15.40 15.70 15.70 14.93	0.63 0.47 0.33 0.83 0.53 0.80 0.70 0.40 0.40 1.17	0.03 0.02 0.02 0.04 0.02 0.04 0.04 0.06 0.02 0.06
005	0.000 -0.030 -0.050 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	12.83 12.53 13.83 12.73 12.87 12.57 13.97 14.87 14.53 15.07	3.27 3.57 2.27 3.37 3.23 3.53 2.13 1.23 1.57 1.03	0.13 0.13 0.11 0.11 0.16 0.16 0.11 0.08 0.08 0.05
006	0.000 -0.030 -0.050 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	15.13 15.40 15.30 15.00 15.00 14.77 15.37 15.37 15.53 15.00	0.97 0.70 0.80 1.10 1.10 1.33 0.80 0.80 0.57 1.10	0.05 0.04 0.04 0.06 0.06 0.07 0.04 0.04 0.06 0.06
007	0.000 -0.030 -0.050 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	15.43 15.17 15.90 14.47 14.70 14.87 15.63 15.80 15.73 15.57	0.67 0.93 0.20 1.63 1.40 1.23 0.47 0.30 0.37 0.53	0.03 0.03 0.01 0.03 0.03 0.03 0.02 0.02 0.02 0.03
008	0.000 -0.030 -0.050 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	15.37 14.97 14.73 15.73 14.87 15.00 15.30 15.30 15.67 14.87	0.73 1.13 1.37 0.37 1.23 1.10 0.80 0.80 0.43 1.13	0.04 0.06 0.07 0.02 0.06 0.06 0.06 0.06 0.02 0.06
009	0.000 -0.030 -0.050 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	14.03 14.73 14.13 14.70 14.93 15.30 15.50 15.30 15.10 15.77	2.07 1.37 1.97 1.40 1.17 0.80 0.60 0.80 1.00 0.33	0.15 0.15 0.17 0.14 0.15 0.03 0.03 0.03 0.05 0.02
010	0.000 -0.030 -0.050 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	14.97 15.00 14.10 14.67 14.87 15.47 15.47 15.30 15.10 15.73	1.13 1.10 2.00 1.43 1.23 0.63 0.63 0.80 1.00 0.37	0.06 0.06 0.10 0.07 0.06 0.03 0.03 0.03 0.05 0.02

樁位	次 序 (mm)	原 有 厚 度 (mm)	現 有 厚 度 二 次 值 (mm)	厚 度 減 少 量 (mm)	腐 蝕 速 率 (mm/yr)
011	0.000	16.10	15.300	1.100	0.06
	-0.300		14.800	1.300	0.07
	-0.500		14.400	1.700	0.09
	-1.000		13.900	2.200	0.14
	-1.500		13.400	2.700	0.17
	-2.000		12.900	3.200	0.20
	-3.000		11.900	4.200	0.26
	-4.000		10.900	5.200	0.33
5812	0.000	16.10	13.87	2.13	0.11
	-0.300		13.37	2.73	0.14
	-0.500		13.33	2.77	0.14
	-1.000		12.83	3.27	0.16
	-1.500		12.33	3.77	0.19
	-2.000		11.83	4.27	0.23
	-3.000		10.83	5.27	0.30
	-4.000		9.83	6.27	0.36
013	0.000	16.10	14.93	1.17	0.06
	-0.300		13.53	2.57	0.13
	-0.500		13.60	2.50	0.13
	-1.000		12.50	3.60	0.20
	-1.500		11.50	4.60	0.26
	-2.000		10.50	5.60	0.33
	-3.000		9.50	6.60	0.39
	-4.000		8.50	7.60	0.45
014	0.000	16.10	14.17	1.93	0.10
	-0.300		14.43	1.67	0.08
	-0.500		14.97	1.13	0.06
	-1.000		13.17	2.93	0.15
	-1.500		11.83	4.27	0.23
	-2.000		10.50	5.60	0.33
	-3.000		9.50	6.60	0.39
	-4.000		8.50	7.60	0.45
015	0.000	16.10	15.03	1.07	0.05
	-0.300		14.33	1.77	0.09
	-0.500		14.43	1.67	0.08
	-1.000		13.37	2.73	0.14
	-1.500		12.33	3.77	0.20
	-2.000		11.27	4.83	0.26
	-3.000		10.27	5.83	0.33
	-4.000		9.27	6.83	0.39
016	0.000	16.10	14.87	1.23	0.06
	-0.300		14.07	2.03	0.10
	-0.500		14.60	1.50	0.08
	-1.000		13.40	2.70	0.14
	-1.500		12.33	3.77	0.20
	-2.000		11.27	4.83	0.26
	-3.000		10.27	5.83	0.33
	-4.000		9.27	6.83	0.39
017	0.000	16.10	14.33	1.77	0.09
	-0.300		14.40	1.70	0.09
	-0.500		14.57	1.53	0.08
	-1.000		13.97	2.13	0.11
	-1.500		12.87	3.23	0.17
	-2.000		11.77	4.33	0.23
	-3.000		10.77	5.33	0.30
	-4.000		9.77	6.33	0.36
018	0.000	16.10	15.13	0.97	0.05
	-0.300		14.37	1.73	0.09
	-0.500		14.67	1.43	0.07
	-1.000		13.57	2.53	0.13
	-1.500		12.47	3.63	0.20
	-2.000		11.37	4.73	0.26
	-3.000		10.37	5.73	0.33
	-4.000		9.37	6.73	0.39
019	0.000	16.10	14.93	1.17	0.06
	-0.300		13.23	2.87	0.15
	-0.500		13.10	3.00	0.15
	-1.000		12.07	4.03	0.21
	-1.500		11.07	5.03	0.27
	-2.000		10.07	6.03	0.33
	-3.000		9.07	7.03	0.39
	-4.000		8.07	8.03	0.45
020	0.000	16.10	15.43	0.67	0.03
	-0.300		14.93	1.17	0.06
	-0.500		14.43	1.67	0.09
	-1.000		13.93	2.17	0.11
	-1.500		13.43	2.67	0.14
	-2.000		12.93	3.17	0.17
	-3.000		11.93	4.17	0.23
	-4.000		10.93	5.17	0.29

附錄一

高雄港58號碼頭鋼板樁檢測記錄(3)

測 定 位 置	水 深 (m)	原 有 厚 度 (mm)	現 有 厚 度 平 均 值 (mm)	厚 度 減 少 量 (mm)	腐 蝕 速 率 (mm/yr)
021	0.000 -0.300 -0.500 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	15.27 15.03 14.93 15.30 15.47 15.07 15.93 15.37 15.60	0.83 1.07 1.17 0.80 0.63 1.03 1.17 0.73 0.50	0.04 0.05 0.06 0.04 0.05 0.05 0.08 0.04 0.03
022	0.000 -0.300 -0.500 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	14.27 14.90 14.93 14.93 15.43 15.47 15.63 15.70 15.80 15.77	1.83 1.20 1.17 1.17 0.67 0.63 0.47 0.40 0.30 0.33	0.09 0.06 0.06 0.06 0.03 0.03 0.02 0.02 0.02 0.02
023	0.000 -0.300 -0.500 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	15.37 15.50 15.03 14.50 15.93 15.07 14.97 15.43 15.57	0.73 0.60 1.07 1.60 1.17 1.03 1.13 0.67 0.53	0.04 0.03 0.06 0.08 0.05 0.05 0.08 0.03 0.03
024	0.000 -0.300 -0.500 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	14.37 14.07 13.90 13.63 15.30 15.30 14.83 15.13 15.07 14.13	1.73 2.03 2.20 0.47 0.80 0.80 1.27 1.07 1.03 1.97	0.09 0.10 0.11 0.02 0.04 0.04 0.06 0.05 0.05 0.10
025	0.000 -0.300 -0.500 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	14.13 14.50 14.40 15.07 15.23 14.97 14.17 14.87 15.03	1.97 1.60 1.70 1.03 1.87 1.13 1.93 1.23 1.07	0.10 0.08 0.09 0.05 0.04 0.05 0.07 0.06 0.05
026	0.000 -0.300 -0.500 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	14.57 15.00 14.27 14.17 15.10 15.37 14.87 15.23 15.00 15.53	1.53 1.10 1.83 1.93 1.00 0.73 1.23 0.87 1.10 0.57	0.08 0.06 0.09 0.10 0.05 0.04 0.06 0.04 0.06 0.03
027	0.000 -0.300 -0.500 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	15.00 15.53 15.40 15.47 14.87 15.07 15.30 15.63 15.23	1.10 0.57 0.70 0.63 1.23 1.30 1.80 0.47 0.87	0.06 0.03 0.04 0.03 0.07 0.05 0.04 0.02 0.04
028	0.000 -0.300 -0.500 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	14.97 14.03 14.87 14.00 13.93 13.07 13.13 14.57 14.10	1.13 2.07 1.23 2.10 2.17 3.03 2.97 1.53 2.00	0.06 0.10 0.06 0.11 0.11 0.15 0.15 0.08 0.10
029	0.000 -0.300 -0.500 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	14.03 14.33 14.80 15.20 15.37 15.07 15.37 15.07 15.07	2.07 1.77 1.30 0.90 0.73 1.03 0.73 1.03 1.03	0.10 0.09 0.07 0.05 0.04 0.05 0.04 0.05 0.05
030	0.000 -0.300 -0.500 -1.000 -2.000 -3.000 -4.000 -5.000 -6.000 -7.000	16.10	14.50 14.47 14.90 15.57 14.40 14.97 15.03 15.37 14.90 14.93	1.60 1.63 1.20 0.53 1.70 1.13 1.07 0.73 1.20 1.17	0.08 0.08 0.06 0.03 0.09 0.05 0.05 0.04 0.06 0.06

測 點	水 深 (m)	原 有 厚 度 (mm)	現 有 厚 度 平 均 值 (mm)	厚 度 減 少 量 (mm)	腐 蝕 速 率 (mm/y)
031	0.00 -0.33 -0.50 -1.15 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	14.50 14.47 14.90 15.57 14.40 14.97 15.03 15.37 14.90 14.93	1.60 1.63 1.20 0.53 1.70 1.13 1.07 0.73 1.20 1.17	0.08 0.08 0.06 0.03 0.09 0.06 0.05 0.04 0.06 0.06
032	0.00 -0.33 -0.50 -1.15 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	14.37 14.37 14.10 14.10 15.60 15.03 15.07 14.77 15.23	1.73 2.73 2.00 2.00 0.50 1.07 1.03 1.33 0.87	0.08 0.14 0.15 0.15 0.03 0.05 0.05 0.07 0.04
033	0.00 -0.33 -0.50 -1.15 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	14.07 14.03 13.53 13.77 13.47 14.10 14.03 14.63 14.13 14.73	2.03 2.07 2.57 2.33 2.63 2.00 2.07 1.47 1.97 1.37	0.10 0.10 0.13 0.12 0.13 0.10 0.10 0.07 0.10 0.07
034	0.00 -0.33 -0.50 -1.15 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	15.57 15.63 15.63 15.47 15.30 15.37 14.90 15.47 14.90	0.53 0.47 0.27 0.63 0.80 0.73 1.20 0.63 1.20	0.03 0.21 0.15 0.33 0.44 0.04 0.06 0.03 0.06
035	0.00 -0.33 -0.50 -1.15 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	15.03 15.20 15.17 14.97 15.03 14.77 15.03 15.50 15.53 15.00	1.07 0.90 0.93 1.13 1.07 1.33 1.07 0.60 0.57 1.10	0.05 0.05 0.05 0.05 0.07 0.05 0.03 0.03 0.06
036	0.00 -0.33 -0.50 -1.15 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	15.43 15.10 15.70 15.63 14.90 14.63 15.53 15.60 15.63 15.53	0.67 1.00 0.40 0.47 1.20 1.47 0.57 0.50 0.47 0.57	0.03 0.05 0.27 0.07 0.06 0.07 0.03 0.03 0.02 0.03
037	0.00 -0.33 -0.50 -1.15 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	15.23 14.93 14.83 15.43 14.90 14.93 15.47 15.80 15.63 14.97	0.87 1.17 1.27 0.67 1.20 1.17 0.60 0.30 0.47 1.13	0.04 0.06 0.06 0.03 0.06 0.05 0.03 0.02 0.06 0.06
038	0.00 -0.33 -0.50 -1.15 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	14.77 14.13 14.23 14.70 14.97 15.60 15.37 15.00 14.97 15.50	1.33 1.97 1.87 1.40 1.13 0.50 0.73 1.10 1.13 0.60	0.07 0.10 0.09 0.07 0.06 0.03 0.04 0.06 0.06 0.03
039	0.00 -0.33 -0.50 -1.15 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	14.93 15.03 14.20 14.57 14.90 15.30 15.40 15.40 15.67 15.67	1.17 1.07 1.90 1.53 1.20 0.80 0.70 0.70 0.43	0.06 0.05 0.10 0.03 0.04 0.04 0.03 0.03 0.04 0.02
040	0.00 -0.33 -0.50 -1.15 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	15.07 15.00 15.10 15.30 15.13 14.93 15.53 15.23 15.40 15.37	1.03 1.10 1.00 0.80 0.97 1.17 0.57 0.87 0.70 0.73	0.05 0.06 0.05 0.04 0.05 0.06 0.03 0.04 0.04 0.04

附錄一

高雄港58號碼頭鋼板樁檢測記錄(5)

測 位	大 變 形 (mm)	原 有 厚 度 (mm)	現 有 厚 度 (mm)	厚 度 減 少 量 (mm)	腐 蝕 速 率 (mm/yr)
041	0.00 -0.30 -0.50 -1.50 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	15.83 14.47 14.90 14.47 15.00 14.03 14.30 15.10 15.50 15.37	2.27 1.63 1.20 1.13 1.00 2.07 1.80 1.00 1.03 0.73	0.11 0.08 0.05 0.06 0.05 0.10 0.09 0.05 0.03 0.04
042	0.00 -0.30 -0.50 -1.50 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	14.93 14.43 14.80 14.87 15.03 15.00 14.93 15.70 15.23 15.03	1.17 1.67 1.20 1.43 1.07 1.10 1.17 0.40 0.87 1.07	0.08 0.08 0.07 0.07 0.05 0.06 0.06 0.02 0.04 0.05
043	0.00 -0.30 -0.50 -1.50 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	14.17 14.70 14.77 14.57 15.03 15.00 15.70 14.90 15.13 15.10	1.93 1.40 1.33 1.53 1.07 1.10 0.40 1.20 0.97 1.00	0.10 0.07 0.07 0.08 0.05 0.06 0.02 0.06 0.05 0.05
044	0.00 -0.30 -0.50 -1.50 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	15.27 13.50 13.97 13.00 13.87 15.00 13.90 14.00 14.37 14.43	2.83 2.60 2.13 2.10 2.43 0.80 2.20 2.10 1.73 1.67	0.14 0.10 0.10 0.12 0.04 0.11 0.11 0.11 0.09 0.08
045	0.00 -0.30 -0.50 -1.50 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	14.07 13.90 14.83 14.13 14.07 14.00 14.13 14.87 15.03 15.40	2.03 2.20 1.27 1.97 2.03 2.10 1.97 1.23 1.07 0.70	0.10 0.11 0.06 0.10 0.10 0.11 0.10 0.06 0.05 0.04
046	0.00 -0.30 -0.50 -1.50 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	15.37 15.73 14.43 14.83 15.33 15.00 15.33 15.60 15.63 15.60	0.73 0.37 1.67 1.27 0.77 1.10 0.77 0.50 0.47 0.50	0.04 0.02 0.08 0.06 0.04 0.06 0.04 0.03 0.02 0.03
047	0.00 -0.30 -0.50 -1.50 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	14.90 14.97 14.70 15.27 15.00 15.17 15.13 15.00 15.17 15.53	1.20 1.13 1.40 0.83 1.10 0.93 0.97 1.10 0.93 0.57	0.06 0.06 0.07 0.04 0.06 0.05 0.05 0.06 0.05 0.03
048	0.00 -0.30 -0.50 -1.50 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	15.43 15.47 15.30 15.30 15.00 14.97 15.60 15.43 15.37 15.10	0.67 0.63 0.80 1.20 1.10 1.13 0.50 0.67 0.73 1.00	0.03 0.03 0.04 0.06 0.06 0.06 0.03 0.03 0.04 0.05
049	0.00 -0.30 -0.50 -1.50 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	14.83 15.70 13.70 14.13 14.10 15.30 14.90 14.10 14.08 14.97	1.27 2.40 2.40 1.97 2.00 0.80 1.20 2.00 2.10 1.13	0.06 0.12 0.12 0.10 0.10 0.04 0.05 0.10 0.11 0.09
050	0.00 -0.30 -0.50 -1.50 -2.50 -3.50 -4.50 -5.50 -6.50 -7.50	16.10	15.90 15.70 15.37 15.53 14.70 14.93 15.20 14.93 15.10	2.20 2.40 2.17 1.13 0.47 1.17 0.90 1.17 1.00	0.11 0.12 0.11 0.06 0.02 0.07 0.06 0.05 0.06 0.05

點 定 置	水 深 (m)	原有厚度 (mm)	現有厚度 平均 (mm)	厚度減少量 (mm)	腐蝕速率 (mm/yr)
051	0.000 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	13.63 13.93 14.17 13.87 14.13 14.10 14.87 14.90 15.03 15.03	2.47 2.17 1.93 1.13 1.97 2.00 2.03 1.20 1.07 1.07	0.12 0.11 0.10 0.11 0.10 0.10 0.06 0.06 0.05 0.05
052	0.000 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.67 14.47 14.57 14.53 14.93 15.10 15.00 15.57 15.03 15.53	1.43 1.63 1.53 1.57 1.17 1.00 1.10 0.53 1.07 0.57	0.07 0.08 0.08 0.08 0.06 0.05 0.06 0.03 0.05 0.03
053	0.000 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.17 14.00 15.23 14.97 15.23 15.00 14.97 14.97 15.37 15.13	1.93 2.10 0.87 1.13 0.87 1.10 1.13 1.13 0.73 0.97	0.10 0.11 0.04 0.06 0.04 0.06 0.06 0.06 0.04 0.05
054	0.000 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.10 14.57 14.23 14.93 15.00 15.30 15.27 14.97 14.77 14.87	2.00 1.53 1.87 1.17 1.10 0.80 0.83 1.13 1.33 1.23	1.00 0.08 0.09 0.08 0.06 0.04 0.04 0.06 0.07 0.06
055	0.000 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.50 15.03 14.13 13.90 14.90 15.33 15.43 15.43 15.03 15.17	1.60 1.07 1.97 2.20 1.20 0.77 0.67 0.67 1.07 0.93	0.08 0.05 0.10 0.11 0.06 0.04 0.06 0.06 0.05 0.05
056	0.000 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.83 15.43 15.40 15.47 14.90 14.90 15.03 15.17 15.53 15.00	1.17 0.67 0.70 0.63 1.20 1.20 1.07 0.93 0.57 1.10	0.06 0.03 0.04 0.03 0.06 0.06 0.05 0.05 0.03 0.06
057	0.000 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.87 13.93 14.93 13.97 13.97 14.00 13.90 14.47 13.90 14.87	1.23 2.13 1.17 2.13 2.13 2.10 2.20 1.63 2.20 1.23	0.06 0.11 0.06 0.11 0.11 0.11 0.11 0.08 0.11 0.06
058	0.000 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	13.93 14.30 14.80 15.23 15.30 15.07 15.03 15.37 14.87 14.93	2.17 1.80 1.30 0.87 0.80 1.03 1.07 0.73 1.23 1.17	0.11 0.09 0.07 0.04 0.04 0.05 0.05 0.04 0.06 0.06
059	0.000 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.87 15.07 15.70 15.47 15.33 15.30 13.93 13.57 13.47 13.57	1.23 1.03 0.40 0.77 0.80 0.80 2.17 2.53 2.63 2.53	0.06 0.05 0.07 0.04 0.04 0.04 1.13 0.09 0.13 0.13
060	0.000 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.47 14.37 14.93 15.57 14.40 14.90 14.90 15.17 14.93 14.93	1.63 1.73 1.17 0.53 1.70 1.20 1.20 0.93 1.17 1.17	0.08 0.09 0.06 0.03 0.09 0.06 0.06 0.05 0.06 0.06

附錄一

高雄港58號碼頭鋼板樁檢測記錄(7)

測 定 點	水 深 (m)	原 有 厚 度 (mm)	現 有 厚 度 平 均 值 (mm)	厚 度 減 少 量 (mm)	腐 蝕 速 率 (mm/a)
051	0.00 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	15.10	4.17 3.65 3.23 3.10 4.43 2.20 3.33 3.00 3.97 3.20	2.22 2.47 2.77 2.80 1.77 1.10 1.13 1.30 0.97 0.90	0.03 0.04 0.04 0.04 0.06 0.06 0.06 0.06 0.05
062	0.00 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	13.87 13.90 13.87 13.53 13.43 14.10 13.97 14.77 14.80 14.67	2.23 2.20 2.23 2.57 2.67 2.00 2.13 1.33 1.30 1.43	0.11 0.11 0.11 0.13 0.13 0.10 0.11 0.07 0.07 0.07
063	0.00 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	15.50 15.57 15.70 14.87 15.33 15.23 15.23 14.87 15.33 14.87	0.60 0.53 0.40 1.23 0.77 0.87 1.87 1.23 1.77 1.23	0.03 0.03 0.02 0.06 0.04 0.04 0.06 0.04 0.06 0.06
064	0.00 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.83 14.93 14.87 14.87 15.03 15.30 14.83 15.30 15.40 15.07	1.27 1.17 1.23 1.23 1.07 0.80 1.27 0.80 1.70 1.03	0.06 0.06 0.06 0.06 0.05 0.04 0.06 0.04 0.09 0.05
065	0.00 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.40 14.83 15.53 14.57 14.73 14.90 14.47 15.43 15.60 15.50	1.70 1.27 0.57 1.53 1.37 1.20 1.63 0.67 0.50 0.60	0.08 0.03 0.03 0.03 0.03 0.03 0.03 0.03 0.03 0.03
066	0.00 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	15.17 14.97 14.87 14.30 14.97 15.03 15.30 15.60 15.53 14.97	0.93 1.13 1.23 1.80 1.13 1.07 0.80 0.50 0.57 1.13	0.05 0.06 0.06 0.04 0.06 0.05 0.03 0.03 0.03 0.05
067	0.00 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.87 14.13 14.70 14.70 15.00 15.33 15.37 14.83 14.93 15.40	1.23 1.97 1.40 1.40 1.10 0.77 0.77 1.27 1.17 0.70	0.06 0.09 0.06 0.06 0.04 0.04 0.04 0.06 0.06 0.04
068	0.00 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	15.03 14.00 14.37 14.53 14.50 14.93 15.30 14.97 14.97 15.37	1.07 2.10 1.73 1.57 1.60 1.17 0.80 1.13 1.13 0.73	0.05 0.09 0.08 0.08 0.08 0.06 0.04 0.06 0.06 0.04
069	0.00 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	15.13 15.03 15.30 15.33 15.03 15.33 15.33 15.40 15.57	0.87 1.07 0.80 0.77 1.07 0.77 0.77 0.70 0.53	0.05 0.06 0.06 0.06 0.06 0.06 0.06 0.06 0.03
070	0.00 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	2.23 2.70 1.23 1.17 1.17 1.93 1.83 1.23 0.70 0.73	0.11 0.09 0.09 0.09 0.09 0.06 0.06 0.06 0.04 0.04	0.11 0.09 0.09 0.09 0.09 0.06 0.06 0.06 0.04 0.04

測 定 位 置	水 深 (m)	原 有 厚 度 (mm)	現 有 厚 度 平 均 值 (mm)	厚 度 減 少 量 (mm)	腐 蝕 速 率 (mm/yr)
071	0.00 -0.300 -0.500 -1.100 -2.300 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.33 14.97 14.07 13.97 14.67 15.17 14.90 15.30 14.93 15.07	1.77 1.13 2.03 2.13 1.43 0.93 1.20 0.80 1.17 1.03	0.09 0.06 0.10 0.11 0.07 0.05 0.06 0.04 0.06 0.05
072	0.00 -0.300 -0.500 -1.100 -2.300 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	15.00 15.33 15.40 15.47 14.87 15.00 15.13 15.13 14.97 15.00	1.10 0.77 0.70 0.63 1.23 1.00 1.00 1.00 1.13 1.10	0.06 0.04 0.04 0.03 0.06 0.05 0.05 0.05 0.05 0.06
073	0.00 -0.300 -0.500 -1.100 -2.300 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.63 13.87 14.73 14.00 14.03 13.83 14.20 14.50 13.93 14.90	1.47 2.23 1.37 2.10 2.07 2.27 1.90 1.60 2.17 1.20	0.07 0.11 0.07 0.11 0.10 0.11 0.10 0.08 0.11 0.06
074	0.00 -0.300 -0.500 -1.100 -2.300 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	13.87 14.17 14.67 15.20 15.17 15.33 14.87 15.17 14.93 15.07	2.23 1.93 1.43 0.90 0.93 0.77 1.23 1.17 1.17 1.03	0.10 0.10 0.07 0.05 0.05 0.04 0.05 0.06 0.06 0.05
075	0.00 -0.300 -0.500 -1.100 -2.300 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	13.37 13.67 13.43 14.13 14.97 15.27 15.23 14.73 15.03 15.00	2.73 2.43 2.67 1.97 1.13 0.83 0.87 1.37 1.07 1.10	0.14 0.12 0.13 0.10 0.06 0.04 0.04 0.07 0.05 0.06
076	0.00 -0.300 -0.500 -1.100 -2.300 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.30 14.13 15.07 15.33 14.17 14.87 15.07 14.87 15.00 15.10	1.80 1.97 1.03 0.77 1.93 1.23 1.03 1.23 1.10 1.00	0.09 0.10 0.05 0.04 0.06 0.05 0.06 0.06 0.06 0.05
077	0.00 -0.300 -0.500 -1.100 -2.300 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.00 13.73 13.43 13.17 14.43 15.17 14.90 15.13 14.90 15.37	2.10 2.37 2.67 2.93 1.67 0.93 1.20 0.97 1.20 0.73	0.11 0.12 0.13 0.15 0.08 0.05 0.06 0.05 0.06 0.04
078	0.00 -0.300 -0.500 -1.100 -2.300 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	13.73 13.93 14.00 13.70 13.70 14.03 14.63 14.67 14.67	2.37 2.17 2.00 2.40 2.40 2.07 1.47 1.43 1.43	0.12 0.11 0.10 0.12 0.13 0.10 0.07 0.07 0.07
079	0.00 -0.300 -0.500 -1.100 -2.300 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	15.30 15.67 15.57 15.10 15.23 15.30 15.20 15.17 15.30 15.07	0.80 0.43 0.53 1.00 0.87 0.80 0.90 0.93 0.80 1.03	0.04 0.02 0.03 0.05 0.04 0.04 0.05 0.05 0.04 0.05
080	0.00 -0.300 -0.500 -1.100 -2.300 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.13 14.57 15.40 14.87 15.10 14.57 15.43 15.53 15.73	1.97 1.53 0.70 1.23 1.00 1.53 0.67 0.57 0.37	0.10 0.08 0.04 0.07 0.06 0.08 0.03 0.03 0.02

樁 號	水 深 (m)	原 有 厚 度 (mm)	現 有 厚 度 (mm)	厚 度 減 少 量 (mm)	備 註
081	0.00 1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00	16.10	15.70 15.60 15.50 15.40 15.30 15.20 15.10 15.00	0.30 0.50 0.50 0.70 0.70 0.80 1.00 1.10	0.07 0.10 0.12 0.15 0.17 0.19 0.21 0.23
082	0.00 1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00	16.10	14.70 14.60 14.50 14.40 14.30 14.20 14.10 14.00	1.40 1.50 1.60 1.70 1.80 1.90 2.00 2.10	0.07 0.10 0.12 0.15 0.17 0.19 0.21 0.23
083	0.00 1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00	16.10	15.00 14.90 14.80 14.70 14.60 14.50 14.40 14.30	1.10 1.20 1.30 1.40 1.50 1.60 1.70 1.80	0.06 0.07 0.08 0.09 0.10 0.11 0.12 0.13
084	0.00 1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00	16.10	14.60 14.50 14.40 14.30 14.20 14.10 14.00 13.90	1.47 1.57 1.67 1.77 1.87 1.97 2.07 2.17	0.07 0.10 0.12 0.15 0.17 0.19 0.21 0.23
085	0.00 1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00	16.10	14.40 14.30 14.20 14.10 14.00 13.90 13.80 13.70	1.67 1.77 1.87 1.97 2.07 2.17 2.27 2.37	0.08 0.10 0.12 0.15 0.17 0.19 0.21 0.23
086	0.00 1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00	16.10	15.30 15.20 15.10 15.00 14.90 14.80 14.70 14.60	0.73 0.83 0.93 1.03 1.13 1.23 1.33 1.43	0.04 0.05 0.06 0.07 0.08 0.09 0.10 0.11
087	0.00 1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00	16.10	15.40 15.30 15.20 15.10 15.00 14.90 14.80 14.70	0.63 0.73 0.83 0.93 1.03 1.13 1.23 1.33	0.05 0.06 0.07 0.08 0.09 0.10 0.11 0.12
088	0.00 1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00	16.10	15.00 14.90 14.80 14.70 14.60 14.50 14.40 14.30	1.10 1.20 1.30 1.40 1.50 1.60 1.70 1.80	0.06 0.07 0.08 0.09 0.10 0.11 0.12 0.13
089	0.00 1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00	16.10	14.10 14.00 13.90 13.80 13.70 13.60 13.50 13.40	1.97 2.07 2.17 2.27 2.37 2.47 2.57 2.67	0.11 0.12 0.13 0.14 0.15 0.16 0.17 0.18
090	0.00 1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00	16.10	15.40 15.30 15.20 15.10 15.00 14.90 14.80 14.70	0.67 0.77 0.87 0.97 1.07 1.17 1.27 1.37	0.06 0.07 0.08 0.09 0.10 0.11 0.12 0.13

測 定 點	水 深 (m)	原 有 厚 度 (mm)	現 有 厚 度 平 均 值 (mm)	厚 度 減 少 量 (mm)	腐 蝕 速 率 (mm / yr)
091	0.00 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.43 14.13 14.00 15.60 15.27 15.37 15.07 15.23 15.20 14.43	1.57 1.97 2.10 0.50 0.83 0.73 1.03 0.87 0.90 1.67	0.06 0.10 0.11 0.03 0.04 0.04 0.05 0.04 0.05 0.08
092	0.00 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.10 14.47 14.33 14.97 14.87 15.33 14.87 14.67 14.97	2.00 1.63 1.77 1.13 1.23 1.27 1.23 1.43 1.13	0.10 0.08 0.08 0.06 0.06 0.06 0.06 0.07 0.06
093	0.00 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.40 14.77 14.23 13.87 14.87 15.30 14.83 15.27 14.93 15.57	1.70 1.33 1.87 2.23 1.23 0.80 1.27 0.83 1.17 0.53	0.09 0.07 0.09 0.11 0.06 0.04 0.06 0.04 0.06 0.03
094	0.00 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.97 14.30 14.33 14.37 14.30 14.23 14.17 15.67 15.47	1.13 0.80 0.77 0.73 1.30 0.80 0.87 0.43 0.63	0.06 0.04 0.04 0.04 0.07 0.04 0.05 0.02 0.03
095	0.00 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.70 14.30 14.83 14.20 14.20 13.93 13.53 14.20 14.50 14.37	1.40 1.80 1.27 1.90 1.90 2.17 2.57 1.90 1.60 1.73	0.07 0.09 0.06 0.10 0.10 0.11 0.13 0.10 0.08 0.08
096	0.00 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.03 14.37 14.77 14.00 14.27 14.07 13.33 13.03 15.57	2.07 1.73 1.33 1.10 0.87 0.87 1.93 1.17 0.73	0.10 0.09 0.07 0.06 0.04 0.05 0.04 0.05 0.04
097	0.00 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.83 15.03 15.13 15.37 15.23 14.00 14.27 14.47 15.83	1.27 1.07 0.97 0.73 0.87 2.10 1.83 1.63 0.63 0.27	0.06 0.05 0.05 0.04 0.04 0.11 0.09 0.08 0.03 0.01
098	0.00 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.53 14.43 14.23 14.00 14.67 14.07 13.77 15.77 15.53	1.57 1.67 0.87 0.50 1.30 1.37 0.73 0.33 0.57	0.08 0.08 0.04 0.03 0.07 0.07 0.04 0.02 0.03
099	0.00 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	14.50 14.43 15.27 15.23 15.00 15.30 15.03 15.10 15.00 15.07	1.60 1.67 0.83 0.87 1.10 0.80 1.07 1.00 1.10 1.03	0.08 0.08 0.04 0.04 0.06 0.04 0.05 0.05 0.05 0.05
100	0.00 -0.300 -0.500 -1.500 -2.500 -3.500 -4.500 -5.500 -6.500 -7.500	16.10	15.03 15.20 15.20 15.67 15.87 15.20 15.60 15.93 15.90	1.07 0.90 0.50 0.43 0.23 0.60 0.50 0.17 0.20	0.05 0.05 0.05 0.02 0.02 0.05 0.03 0.01 0.01

基隆港西20號碼頭鋼管樁厚度測定結果(1)

測定位置	水深 (r)	原可厚度 (r)	底可厚度 (r)				厚度差量 (r)				厚度差率 (r/y)				
			A平均値	B平均値	C平均値	D平均値	A平均値	B平均値	C平均値	D平均値	A平均値	B平均値	C平均値	D平均値	
-5	-0.60	12.70	11.55	11.57	11.53	11.57	0.60	0.63	0.77	0.63	0.12	0.13	0.12	0.13	
	-1.00		11.55	11.57	11.53	11.57	0.70	0.73	0.77	0.73	0.12	0.13	0.12	0.13	
	-1.25		11.55	11.57	11.53	11.57	0.60	0.63	0.77	0.73	0.12	0.13	0.12	0.13	
	-2.25		11.50	11.60	11.53	11.57	0.60	0.60	0.77	0.77	0.73	0.12	0.14	0.12	0.11
	-3.25		12.00	11.53	12.00	12.00	0.70	0.67	0.70	0.67	0.11	0.13	0.11	0.10	
	-4.25		12.60	11.57	12.60	12.00	0.70	0.73	0.67	0.70	0.11	0.11	0.10	0.10	
	-5.25		12.00	11.97	11.97	12.00	0.70	0.73	0.73	0.73	0.11	0.13	0.11	0.11	
	-6.25		11.55	11.97	11.97	12.00	0.70	0.73	0.73	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11	
	-7.25		11.55	11.97	11.97	12.00	0.70	0.73	0.73	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11	
	-8.25		11.55	11.97	12.00	12.00	0.77	0.73	0.73	0.73	0.12	0.11	0.11	0.11	
-3.25 00	-0.60	12.70	11.52	12.00	11.97	11.97	0.77	0.70	0.73	0.73	0.12	0.11	0.11	0.11	
	-1.00		12.00	11.53	11.97	11.53	0.70	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11	
	-1.25		11.55	11.97	11.97	12.00	0.70	0.73	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.12	
	-2.25		12.00	11.97	11.97	11.53	0.60	0.60	0.73	0.73	0.10	0.12	0.11	0.11	
	-3.25		11.57	11.97	11.97	12.00	0.73	0.73	0.73	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11	
	-4.25		11.57	12.00	11.53	11.97	0.70	0.73	0.73	0.73	0.11	0.11	0.12	0.11	
	-5.25		11.57	11.57	11.50	11.97	0.73	0.73	0.60	0.73	0.11	0.11	0.12	0.11	
	-6.25		11.50	11.53	11.97	11.97	0.70	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11	
	-7.25		11.97	11.53	11.53	11.50	0.73	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11	
	-8.25		11.97	11.97	11.53	11.57	0.73	0.73	0.77	0.73	0.11	0.12	0.12	0.11	
CL120 003	-0.60	12.70	11.57	11.53	11.53	11.57	0.73	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.12	0.11	
	-1.00		11.57	12.00	11.97	11.57	0.77	0.70	0.73	0.73	0.12	0.11	0.11	0.11	
	-1.25		11.57	11.50	11.53	11.57	0.60	0.60	0.77	0.73	0.13	0.12	0.12	0.11	
	-2.25		11.53	12.00	12.00	11.53	0.77	0.70	0.77	0.77	0.12	0.11	0.11	0.12	
	-3.25		12.00	11.53	11.53	11.57	0.70	0.77	0.77	0.77	0.13	0.11	0.12	0.12	
	-4.25		11.53	11.97	11.50	11.53	0.70	0.73	0.60	0.77	0.12	0.11	0.12	0.11	
	-5.25		12.60	11.53	11.53	11.97	0.70	0.77	0.77	0.77	0.12	0.11	0.12	0.11	
	-6.25		11.50	11.57	11.97	11.97	0.60	0.73	0.73	0.73	0.12	0.11	0.11	0.11	
	-7.25		11.57	11.57	11.57	12.00	0.60	0.73	0.73	0.73	0.11	0.13	0.12	0.11	
	-8.25		11.52	11.57	11.57	11.57	0.77	0.77	0.73	0.73	0.12	0.12	0.11	0.11	
CL120 004	-0.60	12.70	11.57	11.53	11.53	11.57	0.73	0.77	0.77	0.73	0.11	0.12	0.12	0.11	
	-1.00		11.53	12.00	11.57	11.57	0.77	0.70	0.73	0.73	0.12	0.12	0.11	0.11	
	-1.25		11.50	11.90	11.53	11.57	0.60	0.60	0.77	0.77	0.12	0.12	0.11	0.11	
	-2.25		11.50	12.00	12.00	11.53	0.60	0.60	0.77	0.77	0.11	0.11	0.11	0.12	
	-3.25		12.00	11.97	11.53	11.57	0.73	0.73	0.77	0.73	0.11	0.11	0.12	0.12	
	-4.25		11.53	11.53	11.50	11.53	0.77	0.73	0.60	0.77	0.12	0.11	0.12	0.12	
	-5.25		12.60	11.53	11.53	11.97	0.70	0.77	0.77	0.73	0.11	0.12	0.12	0.11	
	-6.25		11.57	11.97	12.00	12.00	0.73	0.73	0.70	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11	
	-7.25		11.57	11.50	11.53	12.00	0.73	0.60	0.77	0.73	0.11	0.12	0.12	0.11	
	-8.25		11.50	11.57	11.97	11.97	0.60	0.73	0.73	0.73	0.12	0.11	0.11	0.11	

测定位置	水深 (m)	原有厚度 (cm)	原有厚度 (cm)				厚度减少量 (cm)				厚度减少率 (cm/y)			
			A平均	B平均	C平均	D平均	A平均	B平均	C平均	D平均	A平均	B平均	C平均	D平均
KL720 005	-0.50	12.70	12.00	11.97	11.97	11.97	0.70	0.73	0.73	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11
	-1.00		11.97	11.97	11.97	11.97	0.77	0.70	0.73	0.73	0.12	0.11	0.11	0.11
	-1.25		11.97	11.97	11.97	11.97	0.73	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-2.25		11.97	11.97	11.97	11.97	0.73	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-3.25		11.97	11.97	11.97	12.00	0.73	0.73	0.73	0.70	0.11	0.11	0.12	0.12
	-4.25		11.97	11.97	11.93	11.93	0.73	0.77	0.77	0.60	0.11	0.11	0.12	0.12
	-5.25		11.97	11.97	11.93	11.93	0.73	0.77	0.73	0.60	0.11	0.12	0.11	0.11
	-6.25		11.97	11.97	11.97	11.97	0.77	0.73	0.73	0.73	0.12	0.12	0.11	0.12
	-7.25		11.97	11.97	11.97	11.97	0.73	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
KL720 006	-0.50	12.70	12.00	11.97	11.93	11.97	0.70	0.73	0.77	0.73	0.11	0.11	0.12	0.11
	-1.00		11.93	12.00	12.00	11.97	0.77	0.70	0.73	0.73	0.12	0.11	0.11	0.11
	-1.25		11.97	11.93	11.97	11.93	0.73	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-2.25		12.00	11.97	11.93	11.97	0.73	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-3.25		12.00	11.93	12.00	11.97	0.73	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-4.25		12.00	11.93	12.00	11.97	0.73	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-5.25		11.97	11.93	11.93	11.97	0.73	0.77	0.73	0.60	0.11	0.12	0.11	0.12
	-6.25		12.00	12.00	11.93	12.00	0.70	0.70	0.77	0.60	0.12	0.11	0.12	0.12
	-7.25		11.93	11.93	12.00	11.93	0.70	0.70	0.77	0.73	0.12	0.11	0.12	0.11
KL720 007	-0.50	12.70	12.00	11.90	11.97	12.00	0.70	0.60	0.73	0.70	0.12	0.12	0.11	0.11
	-1.00		11.97	11.90	11.97	11.97	0.73	0.70	0.73	0.77	0.11	0.11	0.11	0.12
	-1.25		11.93	12.00	11.97	11.97	0.73	0.73	0.77	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-2.25		11.97	12.00	12.00	11.93	0.77	0.70	0.77	0.77	0.11	0.11	0.11	0.12
	-3.25		11.97	11.93	12.00	12.00	0.73	0.73	0.77	0.77	0.11	0.12	0.11	0.11
	-4.25		12.00	11.97	11.93	12.00	0.70	0.70	0.77	0.77	0.11	0.12	0.11	0.11
	-5.25		12.00	12.00	11.97	11.93	0.70	0.70	0.77	0.77	0.11	0.12	0.11	0.11
	-6.25		11.93	11.90	12.00	11.93	0.70	0.70	0.77	0.77	0.11	0.12	0.11	0.11
	-7.25		12.00	12.00	11.97	11.97	0.70	0.70	0.77	0.77	0.11	0.12	0.11	0.11
KL720 008	-0.50	12.70	11.95	11.93	12.00	11.97	0.77	0.77	0.73	0.73	0.12	0.12	0.11	0.11
	-1.00		11.97	12.00	11.97	11.97	0.73	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-1.25		11.97	11.93	11.97	11.93	0.73	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-2.25		12.00	11.97	11.93	11.97	0.73	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-3.25		11.97	11.93	12.00	12.00	0.73	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-4.25		11.97	12.00	12.00	11.97	0.73	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-5.25		11.97	12.00	11.97	11.93	0.73	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-6.25		12.00	11.93	12.00	11.93	0.73	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-7.25		12.00	11.93	11.93	12.00	0.73	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11

附錄二

基隆港西20號碼頭鋼管樁厚度測定結果(2)

測定位置	水深 (m)	原管厚度 (mm)	現管厚度 (mm)				厚度減少量 (mm)				腐蝕速率 (mm/y)			
			A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
			平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値
KL20 009	-0.60	12.70	12.66	11.52	11.87	12.60	0.70	0.77	0.73	0.70	0.11	0.12	0.11	0.11
	-1.00		12.66	11.57	11.87	12.60	0.70	0.77	0.73	0.70	0.11	0.12	0.11	0.11
	-1.25		12.00	11.60	11.87	12.00	0.70	0.60	0.73	0.70	0.11	0.12	0.11	0.11
	-2.25		11.97	11.93	11.93	11.97	0.73	0.77	0.77	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-3.25		11.97	11.97	11.97	11.97	0.73	0.73	0.73	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11
	-4.25		12.00	12.00	12.00	12.00	0.70	0.70	0.70	0.70	0.11	0.11	0.11	0.11
	-5.25		11.93	11.93	11.93	11.97	0.77	0.73	0.73	0.73	0.12	0.11	0.11	0.11
	-6.25		11.90	11.93	12.00	11.93	0.60	0.77	0.77	0.77	0.11	0.11	0.11	0.12
	-8.25		11.93	12.00	11.97	11.97	0.70	0.70	0.60	0.77	0.11	0.11	0.12	0.12
KL20 010	-0.60	12.70	11.97	11.57	12.00	11.97	0.73	0.73	0.70	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11
	-1.00		11.97	11.57	12.00	12.00	0.73	0.73	0.70	0.70	0.11	0.11	0.11	0.11
	-1.25		11.93	12.00	12.00	12.00	0.70	0.70	0.70	0.70	0.12	0.11	0.11	0.11
	-2.25		11.97	11.97	11.97	11.97	0.73	0.73	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.12
	-3.25		11.97	12.00	11.93	11.97	0.73	0.70	0.73	0.60	0.11	0.12	0.11	0.11
	-4.25		12.00	11.93	11.93	12.00	0.70	0.77	0.77	0.70	0.11	0.12	0.12	0.11
	-5.25		11.97	11.97	11.97	11.97	0.63	0.73	0.73	0.73	0.13	0.11	0.11	0.11
	-6.25		11.97	12.00	11.93	11.97	0.73	0.70	0.73	0.73	0.11	0.11	0.12	0.11
	-8.25		11.93	12.00	11.97	11.97	0.77	0.70	0.73	0.77	0.12	0.11	0.11	0.12
KL20 011	-0.60	12.70	11.93	11.57	11.97	12.00	0.77	0.73	0.73	0.70	0.12	0.11	0.11	0.12
	-1.00		11.93	11.53	12.00	11.93	0.77	0.77	0.70	0.77	0.12	0.12	0.11	0.12
	-1.25		12.00	11.90	11.93	11.97	0.70	0.60	0.77	0.73	0.11	0.12	0.12	0.11
	-2.25		11.90	11.97	11.97	11.97	0.60	0.73	0.73	0.73	0.12	0.11	0.11	0.11
	-3.25		11.97	11.97	11.97	12.00	0.73	0.73	0.73	0.70	0.11	0.11	0.11	0.12
	-4.25		11.93	11.97	11.97	11.97	0.73	0.73	0.77	0.77	0.11	0.11	0.11	0.11
	-5.25		11.90	11.93	11.97	11.97	0.77	0.73	0.73	0.73	0.12	0.12	0.11	0.11
	-6.25		11.97	11.97	11.90	11.97	0.73	0.73	0.60	0.73	0.11	0.11	0.12	0.11
	-8.25		11.97	12.00	12.00	12.00	0.73	0.70	0.70	0.70	0.11	0.11	0.11	0.11
KL20 012	-0.60	12.70	11.97	12.00	11.97	11.97	0.73	0.70	0.73	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11
	-1.00		11.97	11.97	11.93	11.97	0.73	0.73	0.77	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11
	-1.25		11.97	11.97	11.97	11.97	0.73	0.73	0.73	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11
	-2.25		11.97	12.00	11.93	11.97	0.73	0.70	0.77	0.73	0.11	0.11	0.12	0.11
	-3.25		11.97	11.93	11.93	11.93	0.73	0.77	0.70	0.77	0.11	0.12	0.11	0.12
	-4.25		11.93	11.97	11.90	12.00	0.77	0.73	0.60	0.70	0.12	0.11	0.12	0.11
	-5.25		11.93	11.97	11.97	11.93	0.73	0.73	0.73	0.73	0.11	0.11	0.11	0.12
	-6.25		11.97	12.00	12.00	11.97	0.73	0.73	0.77	0.77	0.11	0.11	0.11	0.11
	-8.25		11.97	11.97	11.93	11.93	0.73	0.73	0.77	0.77	0.11	0.11	0.12	0.12

測定位置	水深 (m)	原管厚度 (mm)	現管厚度 (mm)				厚度減少量 (mm)				腐蝕速率 (mm/y)			
			A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
			平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値	平均値
KL20 013	-0.60	12.70	11.97	12.00	11.97	11.93	0.73	0.70	0.77	0.77	0.11	0.11	0.11	0.12
	-1.00		11.97	11.97	11.93	11.97	0.73	0.73	0.77	0.73	0.11	0.11	0.12	0.12
	-1.25		11.93	11.93	11.93	11.93	0.77	0.77	0.77	0.77	0.12	0.12	0.12	0.12
	-2.25		11.90	12.00	12.00	11.97	0.60	0.70	0.70	0.73	0.12	0.11	0.11	0.11
	-3.25		12.00	11.93	11.97	11.97	0.70	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-4.25		11.97	11.93	12.00	11.97	0.73	0.77	0.77	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-5.25		12.00	11.93	11.93	12.00	0.70	0.77	0.77	0.73	0.11	0.12	0.12	0.11
	-6.25		11.93	11.97	12.00	11.97	0.77	0.73	0.70	0.73	0.12	0.11	0.11	0.11
	-8.25		11.97	12.00	12.00	11.97	0.73	0.70	0.70	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11
KL20 014	-0.60	12.70	11.93	12.00	11.97	12.00	0.77	0.70	0.73	0.70	0.12	0.11	0.11	0.11
	-1.00		11.97	12.00	11.97	11.93	0.70	0.60	0.70	0.77	0.11	0.12	0.11	0.12
	-1.25		11.93	12.00	11.97	12.00	0.77	0.70	0.73	0.70	0.12	0.11	0.11	0.11
	-2.25		11.97	11.97	11.97	11.97	0.73	0.73	0.73	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11
	-3.25		11.90	11.90	11.97	11.90	0.60	0.60	0.73	0.60	0.12	0.12	0.11	0.12
	-4.25		12.00	11.97	11.97	11.97	0.70	0.73	0.73	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11
	-5.25		11.93	11.93	11.97	11.97	0.77	0.77	0.77	0.73	0.12	0.12	0.12	0.11
	-6.25		11.97	11.97	12.00	11.97	0.73	0.73	0.70	0.77	0.12	0.11	0.11	0.12
	-8.25		11.97	11.97	11.93	11.97	0.73	0.60	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
KL20 015	-0.60	12.70	12.00	11.97	11.97	12.00	0.70	0.73	0.73	0.70	0.11	0.11	0.11	0.11
	-1.00		11.97	11.97	11.97	11.97	0.73	0.73	0.77	0.73	0.11	0.11	0.12	0.11
	-1.25		11.97	12.00	12.00	11.90	0.73	0.77	0.60	0.70	0.11	0.12	0.12	0.11
	-2.25		11.97	12.00	11.93	11.93	0.73	0.70	0.70	0.77	0.11	0.11	0.11	0.12
	-3.25		11.90	11.93	11.97	11.90	0.60	0.77	0.73	0.60	0.12	0.12	0.11	0.12
	-4.25		11.97	11.97	11.93	11.97	0.73	0.73	0.77	0.72	0.11	0.11	0.12	0.11
	-5.25		11.93	11.97	11.97	11.97	0.77	0.73	0.77	0.73	0.12	0.11	0.12	0.11
	-6.25		11.97	11.97	11.97	11.97	0.73	0.70	0.73	0.77	0.11	0.11	0.11	0.12
	-8.25		11.97	11.97	11.93	11.97	0.73	0.60	0.77	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
KL20 016	-0.60	12.70	12.62	12.53	12.60	12.57	0.07	0.17	0.10	0.13	0.01	0.03	0.02	0.02
	-1.00		12.62	12.53	12.60	12.57	0.07	0.17	0.10	0.13	0.01	0.03	0.03	0.03
	-1.25		12.62	12.53	12.60	12.57	0.07	0.17	0.10	0.13	0.01	0.03	0.03	0.03
	-2.25		12.62	12.53	12.60	12.57	0.07	0.17	0.10	0.13	0.01	0.03	0.02	0.02
	-3.25		12.62	12.53	12.60	12.57	0.07	0.17	0.10	0.13	0.01	0.03	0.02	0.02
	-4.25		12.62	12.53	12.60	12.57	0.07	0.17	0.10	0.13	0.01	0.03	0.02	0.02
	-5.25		12.62	12.53	12.60	12.57	0.07	0.17	0.10	0.13	0.01	0.03	0.02	0.02
	-6.25		12.62	12.53	12.60	12.57	0.07	0.17	0.10	0.13	0.01	0.03	0.02	0.02
	-8.25		12.62	12.53	12.60	12.57	0.07	0.17	0.10	0.13	0.01	0.03	0.02	0.02

附錄二

基隆港西20號碼頭鋼管樁厚度測定結果(3)

測定位置	水深 (m)	原有厚度 (mm)	現存厚度 (mm)				厚度減少量 (mm)				腐蝕速率 (mm/y)			
			A平均値	B平均値	C平均値	D平均値	A平均値	B平均値	C平均値	D平均値	A平均値	B平均値	C平均値	D平均値
KL720 017	-0.60	12.70	12.53	12.50	12.47	12.50	0.20	0.20	0.23	0.20	0.03	0.03	0.04	0.03
	-1.00		12.43	12.47	12.47	12.47	0.23	0.23	0.23	0.23	0.04	0.04	0.04	0.04
	-1.25		12.43	12.40	12.40	12.50	0.30	0.30	0.30	0.20	0.04	0.05	0.05	0.03
	-2.25		12.43	12.47	12.50	12.40	0.23	0.23	0.20	0.30	0.04	0.04	0.03	0.05
	-3.25		12.50	12.47	12.43	12.50	0.23	0.23	0.27	0.20	0.03	0.04	0.04	0.03
	-4.25		12.43	12.40	12.43	12.40	0.30	0.30	0.23	0.23	0.05	0.04	0.04	0.05
	-5.25		12.43	12.47	12.43	12.47	0.23	0.23	0.23	0.23	0.03	0.03	0.04	0.04
	-6.25		12.43	12.43	12.40	12.43	0.27	0.27	0.30	0.27	0.05	0.04	0.05	0.04
	-7.25		12.47	12.47	12.47	12.50	0.23	0.23	0.23	0.20	0.04	0.04	0.04	0.03
	-8.25		12.47	12.40	12.47	12.40	0.30	0.30	0.23	0.30	0.04	0.05	0.04	0.05
KL720 018	-0.60	12.70	12.00	11.97	11.93	11.97	0.70	0.73	0.77	0.73	0.11	0.11	0.12	0.11
	-1.00		12.00	11.93	12.00	11.97	0.70	0.77	0.70	0.73	0.11	0.11	0.12	0.11
	-1.25		11.97	11.97	11.90	11.97	0.73	0.73	0.60	0.73	0.11	0.11	0.12	0.11
	-2.25		11.90	11.97	11.93	12.00	0.60	0.73	0.77	0.70	0.12	0.11	0.12	0.11
	-3.25		11.97	11.93	11.97	11.93	0.73	0.77	0.73	0.77	0.11	0.12	0.11	0.12
	-4.25		11.97	12.00	11.97	11.97	0.73	0.70	0.73	0.73	0.11	0.11	0.11	0.12
	-5.25		11.93	11.93	11.97	11.97	0.77	0.77	0.73	0.73	0.12	0.11	0.11	0.12
	-6.25		11.93	11.93	11.97	11.97	0.73	0.73	0.73	0.77	0.11	0.11	0.11	0.12
	-7.25		11.97	11.97	11.97	11.97	0.73	0.70	0.73	0.77	0.11	0.11	0.11	0.12
	-8.25		11.97	11.97	11.97	11.97	0.73	0.73	0.73	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11
KL720 019	-0.60	12.70	11.90	11.93	11.97	11.97	0.60	0.77	0.73	0.73	0.12	0.12	0.11	0.11
	-1.00		11.93	11.93	11.97	11.97	0.77	0.77	0.73	0.73	0.12	0.12	0.11	0.12
	-1.25		11.90	12.00	11.97	11.93	0.60	0.70	0.73	0.77	0.12	0.11	0.12	0.12
	-2.25		11.97	11.93	11.90	11.90	0.73	0.77	0.60	0.73	0.12	0.12	0.11	0.12
	-3.25		11.93	11.93	11.97	11.93	0.77	0.60	0.73	0.77	0.12	0.12	0.11	0.12
	-4.25		12.00	11.97	12.00	11.97	0.70	0.73	0.73	0.70	0.11	0.11	0.11	0.11
	-5.25		11.93	12.00	11.93	11.90	0.60	0.70	0.77	0.60	0.12	0.11	0.12	0.12
	-6.25		11.97	11.93	11.97	11.97	0.73	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-7.25		12.00	11.97	12.00	11.93	0.70	0.73	0.70	0.77	0.11	0.11	0.11	0.12
	-8.25		11.93	11.97	11.97	11.97	0.77	0.73	0.73	0.73	0.12	0.11	0.11	0.11
KL720 020	-0.60	12.70	11.93	12.00	11.97	12.00	0.77	0.70	0.73	0.70	0.12	0.11	0.11	0.11
	-1.00		11.93	11.97	11.97	11.93	0.77	0.73	0.73	0.77	0.12	0.11	0.11	0.12
	-1.25		11.90	11.97	11.97	12.00	0.60	0.73	0.73	0.70	0.12	0.11	0.11	0.11
	-2.25		12.00	11.93	11.97	11.93	0.70	0.77	0.73	0.77	0.11	0.12	0.11	0.12
	-3.25		11.97	12.00	11.90	11.90	0.73	0.70	0.60	0.60	0.11	0.11	0.12	0.12
	-4.25		11.97	11.93	11.97	11.97	0.73	0.73	0.73	0.73	0.12	0.11	0.11	0.11
	-5.25		11.93	11.93	11.97	11.97	0.77	0.73	0.70	0.73	0.12	0.11	0.11	0.11
	-6.25		12.00	11.97	11.97	11.97	0.70	0.73	0.73	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11
	-7.25		11.97	11.97	11.97	11.93	0.73	0.73	0.73	0.77	0.11	0.11	0.11	0.12
	-8.25		11.97	11.97	11.97	11.97	0.73	0.73	0.73	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11

測定位置	水深 (m)	原有厚度 (mm)	現存厚度 (mm)				厚度減少量 (mm)				腐蝕速度 (mm/y)			
			A平均値	B平均値	C平均値	D平均値	A平均値	B平均値	C平均値	D平均値	A平均値	B平均値	C平均値	D平均値
KL720 021	-0.60	12.70	12.47	12.50	12.47	12.47	0.23	0.20	0.23	0.23	0.04	0.03	0.04	0.04
	-1.00		12.50	12.50	12.50	12.43	0.20	0.20	0.23	0.27	0.03	0.03	0.03	0.04
	-1.25		12.47	12.47	12.47	12.50	0.23	0.23	0.23	0.20	0.04	0.04	0.04	0.03
	-2.25		12.49	12.50	12.43	12.47	0.30	0.20	0.27	0.23	0.05	0.03	0.04	0.03
	-3.25		12.50	12.43	12.50	12.50	0.13	0.27	0.20	0.28	0.02	0.04	0.04	0.03
	-4.25		12.47	12.47	12.40	12.47	0.23	0.23	0.30	0.23	0.04	0.04	0.05	0.04
	-5.25		12.50	12.53	12.43	12.43	0.20	0.17	0.27	0.27	0.03	0.03	0.04	0.04
	-6.25		12.50	12.47	12.43	12.47	0.20	0.23	0.27	0.23	0.03	0.04	0.04	0.04
	-7.25		12.50	12.47	12.50	12.50	0.20	0.23	0.23	0.20	0.03	0.04	0.03	0.03
-8.25	12.40	12.50	12.47	12.47	0.30	0.20	0.23	0.23	0.05	0.03	0.04	0.04		
KL720 022	-0.60	12.70	11.97	12.00	11.93	12.00	0.73	0.70	0.77	0.70	0.11	0.11	0.12	0.11
	-1.00		11.97	11.97	11.97	11.97	0.73	0.73	0.73	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11
	-1.25		11.97	11.97	11.93	11.93	0.73	0.73	0.77	0.77	0.11	0.11	0.12	0.12
	-2.25		12.00	11.97	12.00	12.00	0.70	0.73	0.70	0.70	0.11	0.11	0.11	0.11
	-3.25		11.97	11.97	11.93	11.93	0.73	0.73	0.77	0.73	0.11	0.11	0.12	0.11
	-4.25		11.97	11.97	11.93	11.97	0.73	0.73	0.77	0.73	0.11	0.11	0.12	0.11
	-5.25		12.00	11.93	11.97	11.93	0.70	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-6.25		11.97	12.00	11.93	11.97	0.73	0.70	0.77	0.73	0.11	0.11	0.12	0.11
	-7.25		11.97	11.97	11.93	11.90	0.73	0.73	0.77	0.60	0.11	0.11	0.12	0.12
-8.25	11.93	11.97	11.93	11.97	0.73	0.73	0.77	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11		
KL720 023	-0.60	12.70	11.97	11.97	11.93	12.00	0.63	0.73	0.77	0.70	0.13	0.11	0.12	0.11
	-1.00		11.93	11.97	12.00	11.97	0.77	0.73	0.70	0.73	0.12	0.11	0.11	0.11
	-1.25		11.93	11.93	11.97	12.00	0.77	0.77	0.73	0.70	0.12	0.12	0.11	0.11
	-2.25		11.97	11.97	11.97	11.97	0.73	0.73	0.73	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11
	-3.25		12.00	12.00	12.00	11.93	0.70	0.70	0.70	0.77	0.11	0.11	0.11	0.12
	-4.25		11.90	11.90	11.97	11.93	0.60	0.60	0.70	0.77	0.12	0.12	0.11	0.12
	-5.25		11.97	11.93	11.97	11.93	0.73	0.77	0.73	0.77	0.11	0.12	0.11	0.12
	-6.25		11.93	11.97	11.97	11.97	0.73	0.73	0.73	0.73	0.12	0.11	0.11	0.11
	-7.25		11.97	11.97	12.00	11.97	0.73	0.73	0.73	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11
-8.25	11.97	11.93	11.97	11.97	0.73	0.77	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11		
KL720 024	-0.60	12.70	11.97	11.97	11.97	12.00	0.73	0.73	0.73	0.70	0.11	0.11	0.11	0.11
	-1.00		11.93	11.93	11.93	11.97	0.73	0.73	0.73	0.70	0.12	0.11	0.12	0.11
	-1.25		12.00	12.00	12.00	12.00	0.70	0.70	0.73	0.70	0.12	0.11	0.11	0.11
	-2.25		11.93	12.00	11.97	12.00	0.77	0.70	0.73	0.70	0.12	0.11	0.11	0.11
	-3.25		11.97	12.00	12.00	11.97	0.73	0.70	0.70	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11
	-4.25		11.97	12.00	11.93	12.00	0.73	0.70	0.77	0.70	0.11	0.11	0.12	0.11
	-5.25		11.97	11.93	11.97	11.97	0.73	0.73	0.73	0.73	0.12	0.11	0.12	0.11
	-6.25		11.97	11.93	11.97	11.97	0.73	0.73	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
	-7.25		11.97	11.93	11.97	11.97	0.73	0.73	0.73	0.73	0.11	0.12	0.11	0.11
-8.25	12.00	11.97	11.97	12.00	0.70	0.73	0.73	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11		

附錄二

基隆港西20號碼頭鋼管樁厚度測定結果(4)

測定 位置	水深 (m)	原管厚度 (mm)	現管厚度 (mm)				厚度減少量 (mm)				腐蝕速率 (mm/y)			
			A 平均値	B 平均値	C 平均値	D 平均値	A 平均値	B 平均値	C 平均値	D 平均値	A 平均値	B 平均値	C 平均値	D 平均値
KL20 025	-0.60	12.70	11.87	12.00	11.87	12.00	0.73	0.70	0.73	0.70	0.11	0.11	0.11	0.11
	-1.00		11.87	11.83	12.00	11.83	0.73	0.77	0.70	0.77	0.11	0.12	0.11	0.12
	-1.25		12.00	11.87	12.00	11.83	0.70	0.73	0.70	0.77	0.11	0.11	0.11	0.12
	-2.25		11.80	11.83	11.87	11.87	0.80	0.77	0.73	0.73	0.12	0.12	0.11	0.11
	-3.25		12.00	11.87	11.87	12.00	0.70	0.73	0.73	0.70	0.11	0.11	0.11	0.11
	-4.25		11.87	12.00	11.87	11.87	0.73	0.70	0.73	0.73	0.11	0.11	0.11	0.11
	-5.25		11.83	11.83	11.87	11.83	0.77	0.77	0.73	0.77	0.12	0.12	0.11	0.12
	-6.25		11.83	11.87	11.83	11.83	0.77	0.73	0.77	0.77	0.12	0.11	0.12	0.12
	-7.25		12.00	11.83	12.00	12.00	0.70	0.77	0.70	0.70	0.11	0.12	0.11	0.11
	-8.25		12.00	11.83	12.00	11.83	0.70	0.77	0.70	0.77	0.11	0.12	0.11	0.12

水文及污損生物對材料腐蝕之探討

執行單位：港工材料組

計畫主持人：饒 正 副研究員兼組長

協同主持人：柯正龍 助理研究員

參 與 人 員：陳正義 何木火 李昭明

林隆貞 王培源

摘 要

本研究爲了解基隆港區主要結構物之附著生物種類及其時空變化，於民國八十三年十月至八十五年四月間，於不同時段採集基隆港區不同地點，不同深度，不同材料與處理之試片上附著生物，進行覆蓋度與生物量估算，以及生物群聚結構分析。在試板材質上的比較，發現陰極保護（AISI 1015+鋅）、304不銹鋼、混凝土、AISI 1015裸鋼或其它處理等試板上所生成之附著生物覆蓋度與生物溼重、乾重及有機重皆較塗有含錫或無錫防污塗料之試片爲多，而無錫防污塗料之試片又較含錫塗料之試板爲多。除了塗有防污塗料之兩種試板外，其它材質之間，無論在覆蓋度、生物重或生物群聚結構皆並無顯著差異。在置放時段上的比較，置放時間愈長，除了塗有防污塗料之兩種試板外之其它材質，其上之覆蓋度與生物量愈多。但是當置放時間一致時，歷經夏季（四月至十月）之附著生物溼重與乾重要較歷經冬季者（十月至翌年四月）爲高。此一置放時段的影響明顯反應在生物群聚結構上。經歷夏季之附著生物種類主要以盤管蟲（*Hydroides elegans*）、三角藤壺（*Balanus trigonus*）、牡蠣（*Ostrea plicatula*）及各式苔蘚蟲爲多。而經歷冬季之生物群聚結構顯然有年間的變化。歷經民國八十三年十月至八十四年四月之附著生物種類，通常是以線蟲、螺旋蟲（*Spirorbis* spp.）、裸蠃蜚（*Corophium uenoi*）等主；而歷經民國八十四年十月至八十五年四月之附著生物種類則多爲綠藻中腸蒴苔（*Enteromorpha intestinalis*）、紅藻中仙菜（*Ceramium* sp.）、盤管蟲、螺旋蟲及原足蟲（*Anatanaïs normani*）。在置

放地點的比較上，海大小艇碼頭的附著生物乾重少於21、22及26、27號碼頭。而在置放深度的比較上，二與八公尺處之試板上附著生物溼重較四與六公尺處顯著為低。雖然單只有置放地點或者是置放深度一項因素，並無法明顯影響附著生物的群聚結構，但是附著生物群聚結構會受到地點和深度兩項因素共同的影響。使得海大小艇碼頭之離碼頭面二公尺或位於21號碼頭一公尺處大多只著生腸澹苔，而與其它試板有明顯區分。

海洋污損生物附著船舶、海洋結構物，除造成腐蝕問題，亦可能造成船舶行駛不順，及港灣結構物之負荷增加。本研究探討基隆港碼頭水文及污損生物對材料之影響，採用材料有結構用鋼，AISI 304、316不銹鋼、混凝土及結構用鋼塗上防污塗料與犧牲陽極在碼頭海水浸漬一段時間後取出，分別觀察海生物種類、鋼材腐蝕速率與形態。目前觀測結果未保護的結構用鋼，浸漬初期腐蝕速率因水深而異，且不同季節浸漬會有不同的腐蝕速率。未固溶化處理的不銹鋼易因海生物附著造成嚴重的間隙腐蝕。犧牲陽極能使鋼材有效防蝕，夏季因鈣質沉積物易產生，使陰極防蝕所需電流密度減少，反較冬季更能延長保護鋼材壽命。浸漬十個月有錫防污塗料優於無錫防污塗料，未有大海生物附著。而AISI 304不銹鋼因添加鉻合金，其耐海水沖蝕性明顯優於結構用鋼。

水文及污損生物對材料腐蝕之探討

目 錄

	頁 數
摘要	I
目 錄	III
表目錄	IV
圖目錄	V
壹、前 言	1
貳、研究方法及過程	5
一、腐蝕實驗理論	5
二、實驗方法	7
三、污損生物調查方法	8
參、資料分析與討論	17
一、污損生物調查分析	17
二、腐蝕試驗	25
肆、發現與結論	48
伍、建 議	50
陸、參考文獻	51
附 錄	

表 目 錄

表2.1	試片化學成份(WT%)與厚度.....	13
表2.2	基隆港附著生物之不同實驗時段.....	13
表2.3	基隆港各浸漬地點不同深度海水的pH值、導電度、溶氧量數據.....	14
表3.1	基隆港民國83年1月至85年4月所觀察之附著生物種類與出現地點.....	30
表3.2	聚類分析與空間排序分析中所使用代號之解釋.....	32

圖 目 錄

圖2.1	典型Evans Diagram.....	15
圖2.2	利用Tafel外推法來估計腐蝕電流之方法.....	16
圖3.1	附著生物群聚結構之UPGMA聚類分析樣品，解釋請參照表3.2 代號之.....	33
圖3.2	21號碼頭但不同材質之附著生物群聚之Eigenrector空間排序分 析。(樣品代號請參照表3.2).....	36
圖3.3	21號碼頭但不同時段之附著生物群聚之Eigenrector空間排序分 析。(樣品代號請參照表3.2).....	37
圖3.4	21號碼頭但不同深度之附著生物群聚之Eigenrector空間排序分 析。(樣品代號請參照表3.2).....	38
圖3.5	結構用鋼浸漬在基隆港21、22碼頭十個月的腐蝕速率.....	39
圖3.6	浸漬在基隆港西岸碼頭三、六和十個月的腐蝕速率比較.....	40
圖3.7	浸漬在基隆港21、22碼頭一年的腐蝕速率.....	41
圖3.8	結構用鋼浸漬在基隆港西岸碼頭六個月的腐蝕率.....	42
圖3.9	結構用鋼材室內浸漬的腐蝕速率.....	43
圖3.10	結構用鋼材在天然海水之極化曲線圖.....	44
圖3.11	生物附著與不銹鋼腐之關係.....	45
圖3.12	浸漬在基隆港西岸碼頭六個月，每天每單位面積犧牲陽極鋅損 失的重量.....	46
圖3.13	海水流速對金屬材料腐蝕速率之影響.....	47

壹、前言

本所五年多來，調查國內五大港口(基隆港、高雄港、台中港、花蓮港、蘇澳港)之碼頭鋼板樁腐蝕狀況⁽¹⁾⁻⁽⁸⁾，發現相同廠牌與型式之鋼板樁在不同之港口會產生不同之腐蝕速率與型態，即使使用在同一碼頭，亦會有完全不同之腐蝕型態，譬如基隆港之西 21、西 22 與東 5 號碼頭之部份鋼板樁在潮汐帶有連續十多支鋼板樁破孔之現象發生，其餘鋼板樁均為均勻腐蝕，吾人考慮其破孔原因是否與當地之水文及污損生物有關，故初期選定基隆港進行本研究。

結構材料浸泡於海水環境中，微型污損和腐蝕這兩個過程立刻就開始了，可是在研究上與這種環境中實際上發生的過程剛好相反，對這兩個過程習慣上往往是分開來加以處理，儘管在金屬腐蝕過程中與海生物有關的證據非常多，可是往常的腐蝕研究一直是在不考慮生物因素的情況下進行。康氏提出，一些科學家把海水看作是一種混入少量其他鹽類的單純氯化鈉溶液之見解是天真的，他還提醒大家對海水特性的腐蝕性要注意到“生物因素”。

海洋附著生物是指在海水中以其基盤固著於基底而行固著生活，或在基底表面之動、植物，其中附著或附生於船舶與港灣構造物表面之生物稱為污損生物，污損生物可分為微生物(microfouling)如細菌及生物所排放之黏液及巨污生物(macrofouling)如海藻、浮游生物及貝殼類。海生物附著會增加荷重，也可能增加腐蝕速率。污損是由所有附生物的主要種群以不同方式組成，污損之類型和程度常常有一定序列，可以隨季節、水深、海水性質變化，優

勢種類等而變化。

在新浸泡于水中的物體表面上，根據觀察，首先附著的生物一般是細菌和細粒藻類。可以認為，他們構成了其他生物繼續附著的基礎或基底。生物繼承的通常模式(即某假設生物在新浸沒表面上佔優勢的時期)可歸納如下：最初 1 至 3 天是細菌，而後 3 至 7 天是海藻細粒，以後 1 至 3 個星期是原生動物，以後 3 至 10 星期是藤壺，以後 10 至 16 星期是被囊動物；以後 3 至 6 個月是海草；以後 6 至 12 月是貽貝；再以後貽貝可能占支配地位，或由某種生物篡取貽貝地位而代之。最終支配的生物隨著地理、氣候、化學、物理和生物等因素而定。因為許多生物的再生產率大都由水溫調節，在溫帶，污損程度隨著季節變化，在熱帶保持相對穩定。一般，生物愈大，污損成長所需的時間愈久。

細菌對促進污損和一般性生物侵蝕的重要作用不會估計過分。佐貝爾(Zobell)⁽⁹⁾對於海洋微生物這個課題作詳細研究。他注意到細菌分佈遍及整個水柱，但是最大密度存在於海床，在那裏每克濕泥中就有上百萬個細胞。喜氣細菌佔據了底部泥土上層 1 至 2 英寸厚度，而厭氧性細菌則在這一層下面佔統治地位，並且在構造物腐蝕歷程中佔特別重要地位，因為他們棲身於保護塗層泡之下和金屬結構固著生物的基底下。硫黃菌能在缺氧環境下產生 H_2S ，使鋼材產生硫化應力裂紋。一般細菌為動物提供了立足點和食物來源，並可能有助於固著生物的附著，例如藤壺就促使石灰質水泥沉澱來實現附著。所有纖維繩索都被分解纖維素的細菌所襲擊，橡膠製品也為某種細菌所分解，雖然試驗室試驗表明，聚乙烯和氯丁橡膠的隋性較大。混凝土污水管道和埋入的鐵管道被硫黃菌嚴重損壞；有些

放線狀細菌能分解石油製品，並可能使木樁的塗油層剝落，促使木樁暴露於海蛀蟲的侵襲之下。

許多重要的污損者，如藤壺等是過濾食客，他們需要活水帶來新鮮的營養物和氧氣，並帶走排泄物。這些動物喜歡有顯著潮流流動的地方。許多生物(藤壺又是其中主要的實例)呈現分期的生命階段。藤壺在自由生活動態時期叫做 nauplius (無節幼蟲)，在定居和開始附著時期(即 cyprid 階段)，生物還小甚至是微細的，最後是生長和成熟階段。成熟的藤壺是有膠質的外殼和板狀的石灰質甲殼，也叫鱗甲。體內有可伸縮的刷狀觸鬚，用來從水中濾食。藤壺有極強的黏著力，他們能在大到 4 節的流水中附著自己，甚至在更高的流速下仍能保持附著，這使他們在構造物的海水入口處造成特殊的麻煩。藤壺還可成為其他生物附著的基底。在生物死亡後，他們的甲殼還要永久保留在附著位置上。藤壺附著的類似黏膠的物質會滲入保護塗層。氧濃差電池要圍繞藤壺的基底產生，以致造成嚴重的孔蝕。

台灣位處亞熱帶，海洋生物繁殖旺盛，各港口碼頭及船隻均受海生物附著而造成腐蝕等相關問題。國內有關海水附著物與防污之研究甚少(楊等⁽¹⁰⁾---⁽¹²⁾)。台電公司⁽¹³⁾亦曾調查南部興達電廠進水涵道附著海生物，即使採用防污塗料經半年後，仍有海生物附著，而以藤壺(barnacle)，管棲多毛蟲(polychaet)，苔蟲(hydrozoan)，海綿(sponge)，海藻，軟體動物(tube worm)，腔腸動物(coelenteridium)及貽貝(mussel)等為主。本所在調查台中港海域材料之腐蝕性時亦發現浸泡海水中之試片也有各種海生物附著。但該等研究之結果，著重於微污生物與部份巨污生物之分類與防污處理之效果；並未能

涵蓋附著生物之整體研究。因此，本研究計劃乃配合主計劃及其他分支計劃，定期採集基隆港不同地點，

不同深度，不同材料試片上之附著生物樣本，攜回實驗室，進行附著生物之歸類鑑定，及豐度計量(包括顯微鏡下之計數與拍照計算覆蓋面積)，以了解不同材料試片在不同光度(深度)、溫度(季節)，及地區(水質及潮汐)之環境下，附著生物之種類差異，與各種附著生物之滋生速度；以期能完整地了解基隆港附著生物之種類及其因時空差異而產生之變化。此項結果為探討海洋材料腐蝕部份研究所必須之基本資料，對了解臺灣結構材料受海洋生物之破壞及尋思其防治方法甚為重要。

本研究跨越海洋生物與材料防蝕技術之領域，必須結合此兩領域之學者專家同攜手合作，才能開拓解決問題之契機，故本研究委託國立海洋大學辦理，由工程材料研究所之吳建國教授主持，成員包括河海工程所之黃然博士，海洋生物所的劉秀美所長及中央研究院動物所的邵廣昭博士，期能對海生物附著及其對材料腐蝕影響有初步瞭解。

本文係節錄自國立海洋大學提出之研究報告，如有不詳之處，請參考原文。

貳、研究方法與過程

一、腐蝕實驗理論

本研究所採用的試驗方法為傳統的浸漬試驗方法(immersion)及利用電化學技術的動態電位極化曲線掃描法(cyclic potentiodynamic polarization, cpp)。來評估港灣結構材料的腐蝕速率。

(一) 浸漬實驗法

利用實際的曝露試驗再配合重量損失計算法，以求得材料腐蝕的速率是一種最真實的模擬，往往需持續進行一段很長的時間，才能獲致較有意義數據。重量損失法的計算方法如下：

$$mpy = \frac{W}{T} \times \frac{0.394(in/cm)}{A} \times \frac{10^3(mil/in)}{D} \times 365(days/year)$$

mpy：腐蝕速率, mils per year

W：腐蝕之重量損失(g)

D：陽極金屬之密度(g/cm^3)

A：陽極金屬之暴露面積(cm^2)

T：浸漬時間(days)

(二) 動態電位極化曲線掃描法

因為金屬表面單獨的電極反應電流是和金屬的電位相關聯

⁽¹⁴⁾，如Tafel方程式

$$E = a + b \log I$$

因此可利用電位改變其電流亦隨之改變的特性，將此組數據繪製成圖，即 Evans diagram，如圖2.1即為典型圖形。後來，Wagner和Traud⁽¹⁵⁾根據 Tafel 方程式導出在溶液中之全反應通式，也就是腐蝕電極的動力學方程式，如下列方程式所示：

$$\frac{I}{I^*} = \left\{ \exp \frac{2.3(\phi - \phi^*)}{b_a} - \exp \frac{2.3(\phi - \phi^*)}{b_c} \right\}$$

I : 總反應電流

I^* : 腐蝕電流

b_c : 陰極之 Tafel 斜率

ϕ^* : 腐蝕電位

b_a : 陽極之 Tafel 斜率

ϕ : 外加電位

在圖2.2中虛線所代表的分別是陽性與陰性的 Tafel 線。從圖上可以發現一當 $(\phi - \phi^*) \cong 2.3(RT/F)$ 時，量測所得之陽極極化曲線將會跟陽極 Tafel 線重合在一起；相同地，當 $(\phi - \phi^*) \cong 2.3(RT/F)$ 時陰極側也發生同樣的狀況⁽¹⁵⁾。因此典型的 Evans diagram 基本上在腐蝕電位上下 $\pm 60\text{mV}$ ，主要是因 $2.3(RT/F) = 59.2\text{mV}$ 附近存在一線區域，而此特性可作為我們決定 Tafel 線時之參考。

Tafel 線決定後，則腐蝕電位與腐蝕電流也可求得，如圖2.2所示。若再利用法拉第定律就可將腐蝕電流換算成腐蝕速率，其計算方法如下：

$$W = I \times t \times e$$

W : 重量損失(g)

I : 電流(amperes)

t : 秒(sec)

e : electrochemical equivalent

$$= \frac{\text{equivalent weight}}{\text{Faraday's constant}} = \frac{\frac{\text{atomic weight}}{\text{valence}}}{96500}$$

動態電位極化曲線掃描法的圖型除了可用來判斷材料是否發生均勻腐蝕、孔蝕以及鈍態膜的穩定程度外，若再配合Tafel 外插法，就可求出材料的腐蝕電位和腐蝕速率。

二、實驗方法

(一)浸漬實驗

本實驗在港灣浸漬的試片架分四層，分別離碼頭面二、四、六、八公尺深，試片均與鋼架絕緣。試片的材料大小均 200mm × 200mm，有結構用鋼，結構用鋼片鎖上鋅塊，結構用鋼片塗上含錫防污塗料，結構用鋼片塗上無錫防污塗料，304、316 不銹鋼片及混凝土等材料浸漬在基隆港西 21、22，西 26、27 二處碼頭，各浸漬地點不同深度的海水溶氧量、導電度、pH 值、溫度(如表 2.3 所示)。材料的成份、厚度如表 2.1 所示。浸漬一段時間，試片從海水中取出立即照相，實驗室內量腐蝕電位，清水清洗並除銹後再秤重，藉由重量損失法計算腐蝕速率。

(二) 動態電位極化曲線掃描試驗

使用三極式之電化學實驗。1、參考電極(飽和甘汞電極)。

2、輔助電極（白金）和工作電極（試片），其試液為天然海水。首先試片必須在溶液中浸漬一小時，使其與環境達成平衡狀態，方可進行試驗。動態電位的掃描速率為 1.0mV/sec ，並且從開路電位下 0.2V 開始朝貴性(noble)方向掃描，所有實驗均在大氣及靜態環境下進行，溫度維持在 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ，試片以 3M 公司出產之防酸鹼帶包覆只露出 1cm^2 之金屬表面。

(三) 海水流速對金屬之腐蝕試驗

1. 材料及試液準備

本實驗採用結構用低碳鋼、AISI 304 不銹鋼進行腐蝕性之比較。將所有的試片均經過 SiC 砂紙研磨至 800 號再浸入試液，根據 ASTM D 1141-75 標準所配⁽¹⁶⁾，海水之配置須分別先配好存液(stock solution)三種，在試驗前再混合使用，以免試液變質。

2. 流速加速腐蝕試驗

當海水流動或船舶進行時，腐蝕速率亦會發生變化。本研究是使用旋轉夾具盤以固定轉速旋轉，進行海水流速對金屬腐蝕速率之影響。所有流速影響亦維持在 $32 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 在 5 公升海水中經 24 小時試驗，試片取出後與一般浸漬試驗相同，除銹處理後秤重，再計算其腐蝕速率。

三、海洋污損生物調查方法

(一). 實驗設計

了解附著生物之種類與豐度，與影響之環境因子；及附著生物季節與消長之變化的方法包括了：（1）定期至不同環境之港灣

或船舶採取樣本分析，或(2)在不同環境之港灣或船舶放置試板，定期採樣之。第一種方法除了定量不易外，亦無法了解試板材質與處理的效果，及附著生物消長變化，故目前多以放置採樣板，進行長期而定時的採樣為主。

本研究共分三組實驗(表2.2)。第一組實驗於民國八十三年十月起，在基隆港之21、22號與26、27號碼頭，以及東2碼頭擺放試架。每個試架有六種不同材質或處理之試板，分別為AISI 1015鋼片上塗含錫防污塗料、AISI 1015鋼片上塗不含錫防污塗料、陰極保護I (AISI 1015+鋅)、304不銹鋼片、混凝土及AISI 1015之裸鋼，以涵蓋一般常見之海洋結構物之材料及處理。同時分別擺設於離碼頭面二公尺、四公尺、六公尺及八公尺等四個深度，以探究不同深度對附著生物的影響。離碼頭面二公尺處之試板仍位於平均低潮線以下，即平時仍為海水所浸漬。試架置放三、六及十個月後，分別於民國八十四年一、四及十月取出。

第二組實驗則於民國八十四年四月起，將上述六種材質，外加AISI 1015鋼片上塗防銹塗料、316不銹鋼片及陰極保護II (304不銹鋼片+鋅)等材質，及上述四種深度之試架分別置放於21、22及26、27號碼頭，並在置放六個月及一年後分別於民國八十四年十月及八十五年四月取出。

第三組實驗則於民國八十四年十月起，將AISI 1015鋼片上塗含錫防污塗料、AISI 1015鋼片上塗不含錫防污塗料、鋁片、陰極保護III (AISI 1015+鋁)、304不銹鋼片、混凝土及AISI 1015之裸鋼、陰極保護IV (304不銹鋼片+鋁)及陰極保護V (316不銹鋼片+鋅)等材質，及離碼頭面一公尺、二公尺、四公尺及六公尺等四種深度之試架，分別置放於21、22及26、27號碼頭與海大小艇碼頭，並在置放六個月後於民國八十五年四月取出。

(二). 樣品處理

試架取出後，將每個試片分別拍照，以便比較各個試片上附著生物覆蓋程度百分比。在野外以刮刀刮取各個試板表面上1/4面積（約100cm²）的附著生物，將之浸泡於5%福馬林固定後，攜回實驗室內進行附著生物的鑑定與稱重。在實驗室內以30倍的解剖顯微鏡進行初步的分類工作。動物之分類，乃依據岡田要⁽¹⁷⁾

（1965）、波部忠重⁽¹⁸⁾（1974）、波部忠重與小菅貞男⁽¹⁹⁾（1974）、波部忠重與伊藤潔⁽²⁰⁾（1975）、Morris et al.⁽²¹⁾（1980）、武田正倫⁽²²⁾（1982）鑑定之。植物則依據千原光雄⁽²³⁾（1983）、江等⁽²⁴⁾（1980）鑑定之。

為估算附著生物之生物量，經過分類鑑定後之樣品置於電子天平（AND FX-40）上秤取溼重。後置於60℃之定溫烘箱，連續烘乾數天，待其重量穩定後，秤取乾重。最後置於400℃之灰化爐中，烘烤5個小時後，秤取餘灰重。乾重與餘灰重之差即為附著生物有機重量。以上生物量皆以每100cm²單位面積之克重（g）表示。

(三). 統計分析

(1) 顯著性分析

因為附著生物的著苗與生長有明顯的季節性變化，因此各個試板上附著生物量的變異極大，不易去測試變方分析（ANOVA）統計方法所需常態分布（normality）之假設。為比較實驗進行期間，AISI 1015鋼片上塗含錫防污塗料、AISI 1015鋼片上塗不含錫防污塗料、陰極保護I、304不銹鋼片、混凝土及AISI 1015之裸鋼等主要六種材質間與五種離碼頭面深度之附著生物之覆蓋度及生物重量，我們採用非介量統計方法之the Friedman test（Potvin and Roff⁽²⁵⁾，1993）來檢測。假若the Friedman test檢測出六種材質間

與五種離碼頭面深度間有顯著差異時，我們使用 the re-ranking method (Shirley⁽²⁶⁾ 1987) 來決定何者有顯著差異。至於不同地點間的比較，因只局限於同一浸漬時期，同一地點但不同材質上之附著生物量，其變異不大，故先以 Hartley's test 檢測其變方均質性 (homogeneity) 後 (Sokal and Rohlf⁽²⁷⁾, 1981)，再以 one-way 之變方分析 來檢測不同地點間的差異，並以 Fisher's Protected Least Significance Difference (LSD) (Milliken and Johnson⁽²⁸⁾ 1983) 來決定何者有顯著差異。

2. 聚類分析

為比較附著生物群聚於各個試板之組成相似程度，我們使用 Jaccard 相似性係數 (Krebs⁽²⁹⁾, 1989) 來計算兩兩之間的相似性程度：

$$S = a/(a+b+c)$$

式中， a = 同時出現在試板 A 及 B 之附著生物種數

b = 只出現在試板 B，而並未出現在試板 A 之附著生物種數

c = 只出現在試板 A，而並未出現在試板 B 之附著生物種數

上述求得之相似性係數矩陣，再以不加權算術平均連鎖法 (UPGMA) 將不同試板、不同浸漬時期、不同地點及不同離碼頭面深度之試板之相似程度，以樹狀圖 (dendrogram) (NTSYS-PC⁽³⁰⁾, 1993) 予以表現，藉以了解附著生物群聚組成時空的差異及造成此差異之主要因素。

3. 空間排序

最後我們利用 PCORDA (principal coordinates analysis) (NTSYS-PC⁽³⁰⁾, 1993) 方法，以資料最為完整，採自於 21、22

號碼頭各試板上之附著生物群聚為例，將原為多度空間（軸）之訊息，濃縮表現在三度空間上。藉以了解附著生物群聚之試板、時間與離碼頭面深度等變化情形，及影響其群聚之時間變化的主要附著生物種類。

表2.1 試片化學成份(WT%)與厚度

試片 ID#	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	V	Mo	厚度	備註
304	0.03	0.46	1.35	0.022	0.003	18.9	8.14	0.112	----	4mm	
316	0.03	0.50	1.61	0.025	0.005	16.83	10.02	0.09	2.15	4.5mm	Cu 0.09
304 SS	0.16	0.049	0.70	0.021	0.010	0.023	0.035	----	----	2.5mm	

表2.2 基隆港附著生物之不同實驗時段

	Year	83												84												85											
		Months	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4				
I	A	3	██	██	██																																
	B	6	██	██	██	██	██																														
	C	10	██	██	██	██	██	██	██	██	██																										
II	D	6							██	██	██	██	██	██												██											
	E	12							██	██	██	██	██	██	██	██	██								██	██	██	██	██	██	██	██	██	██			
	F	6																								██	██	██	██	██	██	██	██	██			

表2.3 基隆港各浸漬地點不同深度海水的pH值、導電度、溶氧量數據

基隆港西21、22碼頭在不同深度的海水深度、pH值、導電度、溶氧量數據(85.4.20)

	溫度(°C)	pH	導電度(ms)	溶氧量(ppm)
2m	19.3	8.30	70.0	6.4
4m	18.9	8.34	71.8	6.1
6m	18.5	8.37	72.7	6.0
8m	18.2	8.39	72.8	6.0

基隆港西26、27碼頭在不同深度的海水深度、pH值、導電度、溶氧量數據(85.4.20)

	溫度(°C)	pH	導電度(ms)	溶氧量(ppm)
2m	19.3	8.33	69.3	6.3
4m	19.1	8.37	70.6	6.2
6m	18.8	8.38	70.3	6.0
8m	18.6	8.40	71.6	6.0

基隆港東2碼頭在不同深度的海水深度、pH值、導電度、溶氧量數據(85.4.20)

	溫度(°C)	pH	導電度(ms)	溶氧量(ppm)
2m	18.9	8.20	65.0	4.1
4m	18.1	8.30	70.7	4.8
6m	17.9	8.33	71.7	5.0
8m	17.5	8.38	72.5	5.1

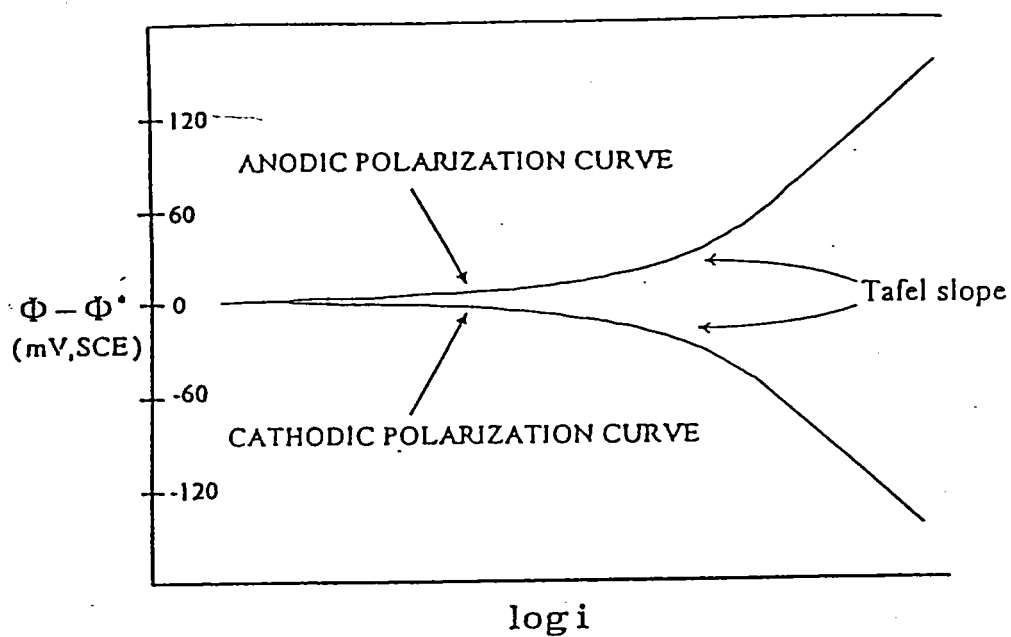


圖2.1 典型Evans Diagram

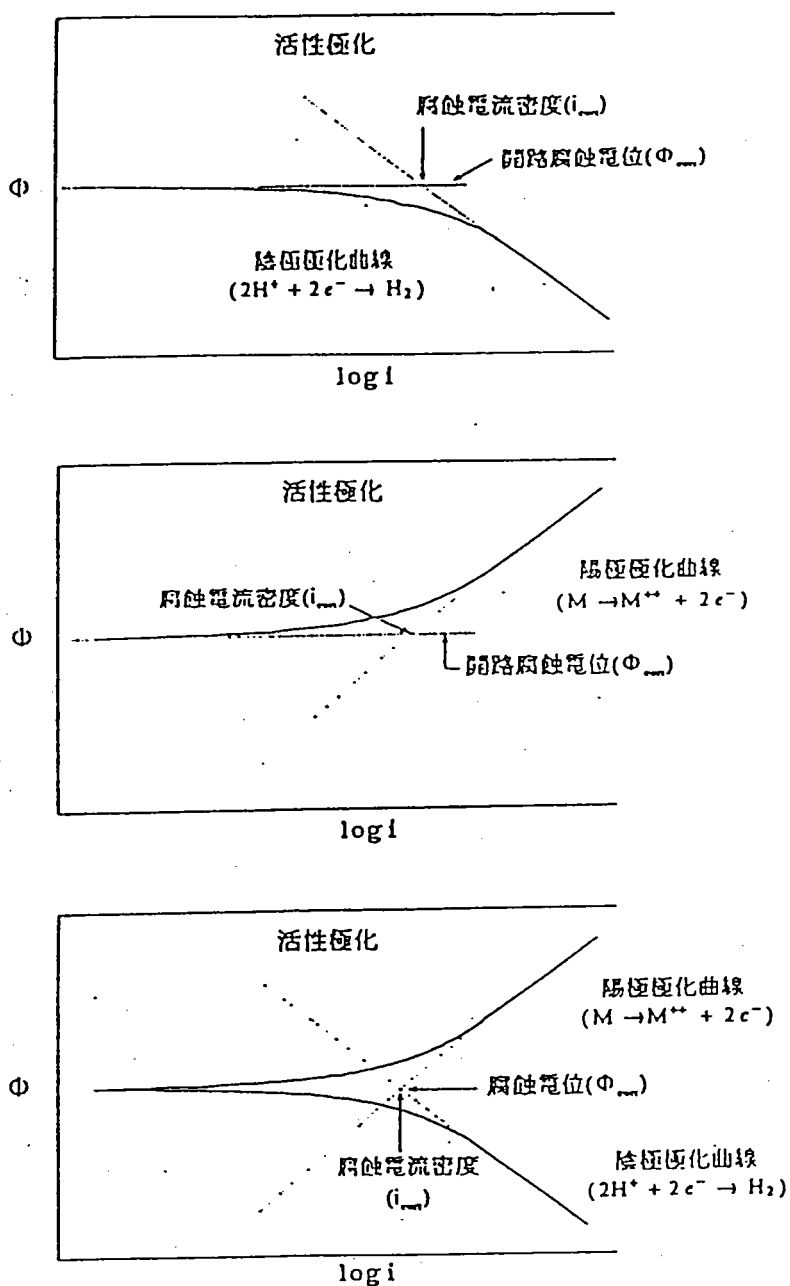


圖2.2 利用Tafel外推法來估計腐蝕電流之方法

參、資料分析與討論

一、海洋污損生物調查分析

每一試架應有24個樣本(6種材質 X 4層深度)，但因部份試片遺失或損毀，或無明顯生物附著而未予以取樣外，於民國八十三年十月置放試架至八十五年四月所進行之三組實驗中總計共刮取223個樣本，包括從21、22號碼頭獲取之122個樣本，26、27號碼頭之60個樣本，東碼頭之32個樣本及小艇碼頭之9個樣本。

(一) 附著生物覆蓋度

1. 試板材質或處理之差異

我們將從民國八十三年十月開始置放三個月、六個月、十個月及從民國八十四年四月至八十五年四月共一年之六種主要材質之試板作比較，發現附著生物之覆蓋度於含錫與無錫防污塗料之試片上皆較陰極保護I、304不銹鋼、混凝土及AISI 1015裸鋼上為少，而含錫防污塗料之試片又較不含錫塗料之試板為少 ($p < 0.001$, the Friedman test)。含錫塗料試片上皆無附著生物生長，而許多無錫塗料試片上有覆蓋度小於5%之三角藤壺 (*Balanus trigonus*) 生長。至於其它材質或處理對附著生物之影響，如防銹塗料、316不銹鋼、鋁与其它各種陰極保護處理之生物覆蓋度皆與上述之陰極保護I、304不銹鋼、混凝土及AISI 1015裸鋼相似。

2. 置放時段之差異

在置放時間所造成之差異方面，置放三個月後，陰極保護I、304不銹鋼、混凝土及AISI 1015裸鋼上四種材質之生物覆蓋度只有約10%，但是經過六個月後，這四種材質之生物覆蓋度大都高達

100%，且相互間無顯著差異。若將一樣是浸漬六個月，但是不同時段之六種主要材質之試板作比較，發現不管是經歷冬季（十月至四月）或是經歷夏季（四月至十月），結果仍是含錫與無錫防污塗料之試片上之附著生物之覆蓋度皆較陰極保護I-304不銹鋼、混凝土及AISI 1015裸鋼上為少。但是同樣是經歷冬季（十月至四月），但不同年間之生物覆蓋度，卻有明顯的差異，其原因仍有待持續的觀察與資料的搜集。

3. 置放地點之差異

我們比較民國八十三年十月至八十四年四月間，在採自21、22及26、27號碼頭與東碼頭，而有許多附著生物之陰極保護I-304不銹鋼、混凝土及AISI 1015裸鋼等四種材質之試板，發現附著生物之覆蓋度並無置放地點間的差異。而於民國八十四年十月至八十五年四月間，在採自21、22及26、27號碼頭與海大小艇碼頭，而有許多附著生物之陰極保護I-304不銹鋼、混凝土及AISI 1015裸鋼等四種材質之試板，其置放地點之覆蓋度亦無顯著差異。因此附著生物之覆蓋度並不會因置放地點的不同而有差異。

4. 離碼頭面深度差異

在民國八十三年十月至八十五年四月實驗期間，我們比較所有試板在離碼頭面深度一、二、四、六與八公尺處之生物覆蓋度，發現位於一公尺潮汐區之試板之平均覆蓋度只有41%，較其它位於平均低潮線下之試板為小（74-83%）。但是這項差異因為位於一公尺處之試板樣品太少，變異太大而無法在統計上差顯出差異。

(二) 附著生物量

本研究中附著生物量的估計為國內首次報告。附著生物量的估計從民國八十四年七月起之採樣才進行，因此附著生物量的分析僅侷限於民國八十四年七月後之四次採樣。

1 試板材質或處理之差異

雖然附著生物之溼重 (wet weight)、乾重 (dry weight) 和有機重 (ash-free dry weight) 代表的意義各不同，但是含錫與無錫之防污塗料、陰極保護I、304不銹鋼、混凝土及AISI 1015裸鋼上之附著生物濕重量、乾重量及有機重量差異程度卻頗為相似，亦與上述之生物覆蓋度結果相符合。於實驗期間，陰極保護I、304不銹鋼、混凝土及AISI 1015裸鋼上之平均附著生物濕重量、乾重量及有機重量皆較含錫與無錫塗料之試片為高 (p 值分別為 0.004, 0.003 和 0.004, the Friedman test)，但是陰極保護I、304不銹鋼、混凝土及AISI 1015裸鋼之間並無顯著差別。陰極保護I、304不銹鋼、混凝土及AISI 1015裸鋼之平均附著生物濕重量介於 2-57g/100cm²之間，平均乾重量介於 1-31g/100cm²之間，而有機重量則介於 0.02-1.7g/100cm²之間。所以一般來說，基隆港區附著生物的含水量約為溼重的50%，而有機含量則只有乾重的5-10%，端視試板經歷夏季（四月至十月）或冬季（十月至翌年四月）的附著生物著苗與生長而定。當試板經歷夏季時，可能有許多相對有機含量少之附著生物種類，如碳酸鈣外殼比重大之牡蠣與藤壺等在春季著床後 (Soong et al⁽³¹⁾, 1981)，在夏天迅速生長，而成為當時之優勢附著生物種類，因而降低了整個附著生物的相對有機含量。

2. 置放時段之差異

一般而言，置放時間愈長，附著生物量愈多。因此從民國八十四年十月起之採樣來比較置放六個月、十個月及一年之差異，發現附著生物量有增多的趨勢，尤其是附著生物之溼重與乾重。置放十個月後之附著生物量是六個月後之4-9倍，而置放一年後之附著生物量又為十個月後之2倍。但是同樣是置放六個月，歷經夏季（四月至十月）或冬季（十月至翌年四月）的不同，使得附著生物量也會有所差異。歷經夏季六個月之試板上附著生物溼重與乾重，遠較歷經冬季六個月，甚至一年之試板上附著生物量為高。可能的原因據推測應是夏季時之試板上碳酸鈣外殼比重大之牡蠣與藤壺等生長迅速，並佔據有限的基質而成為當時之優勢附著生物種類。但是當又歷經冬季之一年期試板，冬季著苗生長之附著生物種類，如螺旋蟲（*Spirorbis* spp.）等，會與牡蠣與藤壺競爭空間，甚至食物，因而限制牡蠣與藤壺的生長或著苗。雖然歷經夏季六個月之試板上附著生物溼重與乾重，遠較歷經冬季六個月或一年期之試板為高，但從他們之間有機重量的相似度，間接提供證據來支持以上的推論。

3. 置放地點之差異

根據民國八十四年十月至八十五年四月間所收集之21、22及26、27號碼頭與海大小艇碼頭間之附著生物量作比較，我們發現三個地點間附著生物溼重與有機重並無明顯差異，但三個地點間之附著生物乾重卻有顯著差異（ $p = 0.02$ ，ANOVA）。海大小艇碼頭的附著生物乾重少於21、22及26、27號碼頭，但21、22及26、27號碼頭間並無顯著差異。其原因可能是因為海大小艇碼頭之附著生物種類以腸苔滸等絲狀綠藻為主，而其它兩地則以碳酸鈣外殼比重大之盤管蟲及螺旋蟲為主之附著生物種類所造成。

4. 離碼頭面深度之差異

我們比較民國八十四年七月以後所收集之離碼頭面一、二、四、六及八公尺處之附著生物量，發現位於一公尺潮汐區之試板之附著生物溼重、乾重與有機重，如同前述之覆蓋度，皆明顯少於其它位於平均低潮線下之試板。但是這項差異因為位於一公尺處之試板樣品太少，不見得能夠在統計上顯出差異。雖然二與八公尺處之試板上附著生物溼重較四與六公尺處顯著為低（ $p = 0.03$, the Friedman test），但乾重及有機重並未表現出相對的統計上顯著性。可能原因是位於四與六公尺處之試板可同時有絲狀藻和海鞘等含水量較高之附著生物種類生長，而二公尺與八公尺處通常只有絲狀藻或海鞘的生長，故相對附著生物溼重較小。

(三) 附著生物群聚結構

由於附著生物之分離、撿出、鑑定與計算工作十分繁重與不易，僅能就肉眼可辨之巨污生物(macrofouling)，進行比較。而矽藻等微污生物因體型太小，限於人力及設備，乃將其排除於研究結果外。實際上微污生物所佔有之生物量百分比非常小，相較於巨污生物是可被忽略的。我們於民國八十三年十月置放試架至八十五年四月所進行之三組實驗共223個樣本中，鑑定出至少60種的生物之附著生物，橫跨3個植物門及10個動物門，可謂生物多樣性豐富（表3.1）。所出現的附著生物種類以21、22號碼頭最多，達43種之多；而以小艇碼頭之20種最少。但因東碼頭或小艇碼頭之採樣次數少，資料不若21、22碼頭或26、27碼頭完備，故仍需進一步之觀察方能有定論。

1. 試板材質或處理之差異

我們使用Jaccard相似性係數來探討不同材質與處理、不同放置時段、不同地點及不同離碼頭面深度之試板上附著生物群聚結構相似程度時，發現任何試板的材質或處理（包括防污漆在內）皆不會影響附著生物之群聚結構。在依照附著生物種類出現與否之相似程度而畫出的樹狀圖中（圖3.1及表3.2），各種材質或處理上所著生之生物群聚，並未依據材質或處理的不同而有群集的分別。

為更進一步了解附著生物群聚結構在不同材質與處理之試片上的變化，我們只使用資料最為完整，採自於21、22號碼頭各試板上之附著生物群聚為例，以去除地域上可能的差別。針對生物種類作Eigenvector的轉換濃縮後，發現新形成的前三個主軸僅能解釋28%的變方，表示附著生物種類間的存在與否並沒有高度的相關性。再將各種試片所採集之附著生物群聚投射在前三個主軸所形成的空間上時，各種材質與處理所形成之附著生物群聚是均勻散布在此三度空間上（圖3.2與表3.2），並未有明顯的群集，顯示試板的材質或處理並非影響附著生物群聚結構的主要因素。

2. 置放時段之差異

相對於試板的材質或處理的些微影響，置放時段，但並非置放時間長短，為影響附著生物群聚結構相似程度的主要因素。在樹狀圖中，可以依照置放時段的不同，將附著生物群聚分成三大群集：曾經歷夏季（四月至七月）之附著生物群聚（Group 1）、經歷民國八十四年十月至八十五年四月之附著生物群聚（Group 2）、經歷民國八十三年十月至八十四年四月之附著生物群聚（Group 3）（圖3.1及表3.2）。

群集一是曾經歷夏季而形成之附著生物群聚，其種類較十月至翌年四月者豐富，主要之生物種類多為盤管蟲（*Hydroides elegans*）、三角藤壺、牡蠣（*Ostrea plicatula*）及以藤壺或牡蠣外殼為基質而生長之膜孔苔蘚蟲（*Acanthodesia* sp.）、加州草苔蟲（*Bugula californica*）、擬卵血苔蟲（*Dakaria subovoidae*）或廈門裂孔苔蟲（*Membranipora amoyensis*）等。

群集二及三之附著生物雖然皆是經歷十月至翌年四月之冬季時段而生成，但其群聚結構顯然有年間的變化。歷經民國八十三年十月至八十四年四月之附著生物種類，通常是以線蟲（*Nematods*）、螺旋蟲（*Spirorbis* spp.）、裸蠃蜚（*Corophium uenoi*）等主；而歷經民國八十四年十月至八十五年四月之附著生物種類則多為綠藻中腸滯苔（*Enteromorpha intestinalis*）、紅藻中仙菜（*Ceramium* sp.）、盤管蟲、螺旋蟲及原足蟲（*Anatanaïs normani*）。

將各個時段所採集之附著生物群聚投射在前三個主軸所形成的空間上時，群聚結構可清楚地顯示出時間的變化（圖3.3及表3.2）。在三度空間上，依附著生物群聚結構的相似程度亦可區分為四個區：第一區為從民國八十三年十月至八十四年一月及民國八十三年十月至八十四年四月者，類似樹狀圖中之Group 2（圖3.1）；第二區為從民國八十三年十月至八十四年七月及民國八十四年四月至八十四年十月者，而第三區為從民國八十四年四月至八十五四月者，合起來與樹狀圖中之Group 1類似（圖3.1）；第四區則從民國八十四年十月至八十五年四月者，與樹狀圖中之Group 3類似。空間排序的結果與上述聚類分析之群集頗為類似。

造成群集一與群集二或三之附著生物群聚差異可能的原因，推測應當是與附著生物種類著苗的季節及生長有關。Soong et al.⁽³¹⁾（1981）在新竹香山地區發現藤壺只於三月至九月間著苗，而牡蠣除了七月外，全年均有發現。因此試板在經歷夏季時，可

能有許多牡蠣與藤壺等著床後 (Soong et al.⁽¹⁹⁾, 1981), 迅速生長並佔據有限的基質(試板), 而成為當時之優勢附著生物種類。隨著牡蠣與藤壺的生長, 其外殼又可提供許多生物, 如各式苔蘚蟲等生長與附著的基質, 因而繁演出物種豐富且複雜之生物群聚。至於群集二與三之年間差異的原因, 以有待更長期的資料收集與分析。

3. 置放地點與離碼頭面深度之差異

單只有置放地點或者是離碼頭面深度一項因素, 並無法明顯影響附著生物的群聚結構。在樹狀圖中, 附著生物群聚並未因置放地點或深度而形成群集(圖3.1)。即使在同一採樣地點(21號碼頭), 由各個深度所形成之附著生物群聚亦未形成明顯的區分(圖3.4)。但是附著生物群聚結構會受到地點和深度兩項因素同時的影響。雖然在樹狀圖中之第四群集(Group 4)與第二群集一樣, 皆經歷民國八十四年十月至八十五年四月之時段, 但仍因位於海大小艇碼頭之離碼頭面二公尺或位於21號碼頭一公尺處, 而與其它群集有明顯區分。第四群集之主要附著生物種類以腸滸苔為多。

同樣是經歷八十四年十月至八十五年四月之時段, 但造成兩者間附著生物群聚結構差異的原因, 推測應與採樣地點之水質環境有密切相關。腸滸苔在十月至翌年四月冬春之際, 水中營養鹽的濃度因植物性浮游生物季節性的攝取減少而不虞匱乏的情形, 此時光線應為附著藻類生長的限制因子。因此腸滸苔只能於水淺處獲得足夠的陽光而生長, 進而佔據有限的空間, 妨礙其它生物的附著。21號碼頭的水質可能因港區油污、垃圾污染, 光遞減系數較海大小艇碼頭為高, 因此腸滸苔只能生長在深度更淺之試板上(一公尺), 而非如海大小艇碼頭之二公尺。

二、腐蝕實驗

(一) 結構用鋼材

1. 現場浸漬實驗

在基隆港西21、22碼頭海域之試片，隨著離海平面深度增加，結構用鋼的腐蝕速率減少。其原因為海水深度增加，溫度愈低，海浪減緩，且溶氧量減少；則陽極氧化反應 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ 與陰極還原反應 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ 隨著溶氧量減少，陽極與陰極反應降低，腐蝕速率減少。在基隆港西岸碼頭浸泡十個月(自民國83.10.05~84.07.24)的結果如圖3.5所示。

浸漬十個月結果顯示，與浸漬三個月比較上兩層試片的腐蝕速率有明顯減緩的跡象。如圖3.6所示。其可能原因如下：

- (1) 浸漬十個月，試片有一層緻密泥垢，基材表面的金屬氧化物與厚的泥垢，阻礙金屬氧化還原反應，因此腐蝕速率下降。
- (2) 季節性生態的改變也是一大因素，不適合在冬季生存的生物均會銳減，譬如易造成快速腐蝕的貝類(如藤壺)，在冬季明顯的減少，因此試片腐蝕速率減緩。浸漬十個月，試片位於四種浸漬深度的腐蝕速率差距，有明顯的縮減。其原因是因為浸漬初期離海平面較淺，海浪較大、溶氧量較多，金屬氧化還原反應較激烈，所以試片浸漬於四種深度，腐蝕速率差距較大。經過一段時間，腐蝕產物產生，表面更易附著泥垢，使一、二層試片氧化還原反應減緩。而在三、四層的試片，因與泥垢中的生物發生反應，腐蝕速率增加。因此四種浸漬深度的腐蝕速率差異明顯的縮小差距。浸漬一年更明顯，如圖3.7。與美國Texas A&M大學⁽³²⁾在墨西哥灣所量測得之平均值5.86mpy接近。

結構用鋼浸漬在21、22、26、27碼頭半年(84.04.14-84.10.19)，其腐蝕速率比浸漬在相同地點，浸漬總時間相同，投放時間不同(83.10.05-84.03.31)的結構用鋼略高。如圖3.8所示。兩者所造成的差異，可能是投放時間的不同，一組試片浸漬時間由春天至夏天；另一組試片浸漬時間由秋天至冬天。兩者間有明顯的溫度差，且季節性不同生態也有所差異，均會影響其腐蝕速率。

2. 結構用鋼室內實驗

實驗室內浸漬，雖沒有海生物、海浪加速其腐蝕，但現場浸漬的試片，六個月以上的浸漬，試片表面均有一層厚厚的泥垢，阻礙金屬氧化還原反應。室內浸漬的結果，如圖3.9所示。隨著浸漬時間增加腐蝕速率減緩。其腐蝕速率約與浸漬在碼頭面下六公尺深的試片相同。

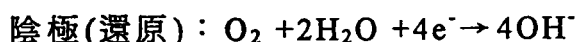
3. 結構用鋼動態電位極化曲線掃描法

結構用鋼片的極化曲線結果如圖3.10所示，腐蝕速率為3mpy，約為碼頭面下六公尺。

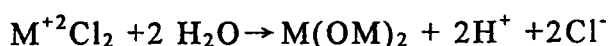
(二) AISI 304 型不銹鋼

不銹鋼在海水中，因海水中有氯離子與海生物，易使不銹鋼表面鈍態膜遭破壞，造成孔蝕或間隙腐蝕的現象發生。海生物中的〔藤壺〕附著在304型不銹鋼片上，由於藤壺在軀殼內新陳代謝，使得殼內pH值下降，附著區與不銹鋼本體產生腐蝕電池。間隙腐蝕先從藤壺軀殼邊緣開始腐蝕，然後往中間沿伸腐蝕，形成一放射狀的間隙腐蝕⁽³³⁾，如果藤壺死於軀殼內，藤壺肉被分解，導致腐敗，會形成一均勻的孔蝕坑洞。試片依附著的多寡與時間的長久，會有不同程度的孔蝕現象。

304 不銹鋼在海水中因壓克力墊片固定附著下面，剛開始的反應為一般的均勻腐蝕，其反應為金屬的溶解游離和氧氣的還原，反應式如下：



隨後不久，縫隙處即因對流不良而缺氧，形成了一種氧氣的濃差電池，缺氧區為陽極，富氧區為陰極，此為間隙腐蝕的起始原因。慢慢的縫隙累積了多餘正電金屬離子，為了電荷的平衡，帶負電的氯離子即滲入，產生金屬氯化物的鹽類。一般鹽類遇水會分解，產生氫氧化物的沉澱。金屬氯化物遇水亦會產生氫氧化物的沉澱和鹽酸，反應如下：



氫離子與氯離子均會加速促使金屬的腐蝕，結果腐蝕出更多的金屬離子，更多的金屬離子又引進了更多的氯離子。如此惡性循環下去有如滾雪球，加速了間隙腐蝕。隨著離海平面深度增加，間隙腐蝕也愈嚴重。

室內浸漬實驗，304不銹鋼腐蝕速率明顯比現場浸漬低，其主要原因為不銹鋼的腐蝕主因在於海生物的附著造成嚴重的孔蝕或間隙腐蝕，室內浸漬為乾淨的天然海水，並沒有海生物，所以腐蝕速率較低。

海生物附著量與不銹鋼腐蝕速率之關係如圖3.11所示。結果發現生物附著量增加，不銹鋼的腐蝕速率亦增加。

(三) 犧牲陽極

結構用鋼片鎖上鋅塊〔陰極防蝕〕，由於結構用鋼片腐蝕電位(-0.60V, SCE)，鋅塊腐蝕電位(-1.0V, SCE)兩者差 0.4V，因此

形成一伽凡尼電池，鋅釋放出電子，保護裸鋼。浸六個月結果顯示結構用鋼片沒有生鏽，即使有海生物附著受損亦不明顯。

不同季節，浸漬六個月，在(春天至夏天)浸漬的結構用鋼；每單位面積損失的鋅重量明顯比在(秋天至冬天)浸漬的結構用鋼單位面積損失的鋅重量少，如圖3.12所示。其原因可能是鈣質沉積物附著於碳鋼表面，減少了欲達陰極保護電位所需電流。根據 Lin 和 Dexter⁽³⁴⁾曾經研究指出，海水中的無機鹽如 CaCO_3 ， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的沉積隨著溫度升高而增加。結構用鋼鎖上鋅塊，浸漬時間(83.10.5-84.3.31)秋天至冬天。鈣質沉積物不但沒增加，反而有溶解的可能。而浸漬時間(84.4.14-84.10.19)春天至夏天。 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的飽和度增加，沉積物生成，構成氧在水溶液中擴散所需的一層障礙，能夠增加其腐蝕電池的內在電阻，使金屬與海水界面間的pH值高於正常海水，所以鋅的重量損失減少。換句話說，鈣質沉積物是在陰極保護下的產物，其作用類似金屬表面塗覆一層被覆。鋁犧牲陽極明顯比鋅犧牲陽極佳。

304 不銹鋼鎖上鋅塊 (犧牲陽極)不銹鋼的開路電位(-0.2V，SCE)，鋅的開路電位(-1.0V，SCE)兩者電位差0.8V，鋅釋放出電子保護不銹鋼，所以浸漬六個月不會發生因壓克力墊片造成氧濃淡電池的間隙腐蝕。海生物附著造成的孔蝕現象也因鋅的犧牲，釋放出電子，使不銹鋼不因海生物附著而發生孔蝕現象，試片表面狀況良好。

(四) 防污塗料試片

含錫與無錫防污塗料試片(塗料厚度約 $200\mu\text{m}$)，含錫防污塗料是壓克力樹脂引入含錫的化合物，塗膜在海水中徐徐分解，故毒物不斷溶出，使海生物無法附著，浸漬三個月，兩種塗料試片均表面良好，未有剝落現像。浸漬六個月，兩種防污塗料試片仍

然沒有海生物附著，但是綠色含錫防污塗料明顯的較紅色無錫防污塗料溶解快速。浸漬一年，含錫防污塗料除了因為表層有一層泥垢，而有一些微細生物在泥垢上，沒有巨大生物附著，表面大致良好。無錫防污塗料已有少部份生物附著(如藤壺)。

(五) 海水流速對金屬的影響

因沖蝕-腐蝕破壞而造成許多在經濟上之嚴重損失，許多學者為了減輕或防止這種破壞型態的發生，採用在合金中加入其它元素之方法，藉以改善其抗沖蝕性⁽³⁵⁻³⁶⁾，其中尤以加上 Cr 元素對抑制沖蝕之效果最為顯著。例如在海洋環境中常用的銅鎳合金，只要加入約 0.25 % Cr 元素，就可以大幅地改善沖蝕現象的生成。

根據圖 3.13 所示，當轉速加速時腐蝕速率均顯著增加，如前述是屬於由陰極濃度極化控制的一種。當海水流速愈快時，金屬表面接觸的溶氧量增加，同時可將部份腐蝕產物移走，造成腐蝕速率增加，AISI 304 不銹鋼耐海水流速造成的腐蝕性明顯優於結構用低碳鋼。

表3.1 基隆港民國83年1月至85年4月所觀察之附著生物種類
與出現地點

Species	21,22	26,27	East	Boat
Chlorophyta				
<i>Bryopsis harveyana</i>	+	+		
<i>Chaetomorpha</i> sp.				+
<i>Cladophora</i> sp.	+	+		+
<i>Enteromorpha intestinalis</i>	+	+		+
<i>Urospora mirabilis</i>	+	+		+
Phaeophyta				
<i>Ectocarpus confervoides</i>	+	+		
Rhodophyta				
<i>Ceramium</i> sp.	+	+		
<i>Heterosiphonia japonica</i>		+		
<i>Polysiphonia</i> sp.				+
Protozoa				
<i>Rosalina columbiensis</i>	+			+
Cnidaria				
<i>Tubularia</i> sp.			+	
<i>Obelia</i> sp.	+	+		
<i>Alcyonium</i> sp.	+			
<i>Goniastrea aspera</i>	+			
Bryozoa				
<i>Acanthodesia</i> sp.	+	+	+	+
<i>Bugula californica</i>	+	+	+	+
<i>Dakaria subovoidae</i>	+	+		+
<i>Membranipora amoyensis</i>	+	+		
Nematoda				
Nematods	+	+	+	
Platyhelminthes				
<i>Uteriporus</i> sp.	+		+	

表3.1 基隆港民國83年1月至85年4月所觀察之附著生物種類與出現地點

Species	21,22	26,27	East	Boat
Annelida				
<i>Amphicteis</i> sp.	+			
<i>Megalomma cingulata</i>	+	+	+	
<i>Hydroides elegans</i>	+	+	+	+
<i>Loimia</i> sp.	+			
<i>Lumbriconereis</i> sp.	+			
<i>Naiades cantrainii</i>			+	
<i>Nereis japonica</i>	+	+	+	
<i>Pelagobia longicirrata</i>			+	
<i>Polyophthalmus pictus</i>				+
<i>Syllis</i> sp.	+			
<i>Spirorbis</i> spp.	+	+		+
<i>Thalenessa</i> sp.	+			
Mollusca				
<i>Chlamys</i> sp.	+	+	+	
<i>Isognomon</i> sp.	+		+	
<i>Pyrene</i> sp.	+			
<i>Perna viridis</i>	+	+	+	
<i>Musculus senhousei</i>	+	+		
<i>Ostrea plicatula</i>	+	+	+	
Arthropoda				
<i>Balanus reticulatus</i>			+	
<i>Balanus trigonus</i>	+	+	+	+
<i>Harpacticus</i> sp.	+			
<i>Cypridina inermis</i>	+			
<i>Anatanaïs normani</i>	+	+	+	+
<i>Caprella scaura</i>	+		+	
<i>Corophium uenoi</i>	+	+	+	
<i>Dynoides dentisinus</i>	+		+	+

表3.1 基隆港民國83年1月至85年4月所觀察之附著生物種類與出現地點

Species	21,22	26,27	East	Boat
Arthropoda				
<i>Limnoria lignorum</i>		+		
<i>Synidotea</i> sp.				+
<i>Hyale</i> sp.	+	+	+	+
<i>Melita coroninii</i>				+
Megalopa	+	+		
Chordata				
<i>Botryllus schlosseri</i>	+	+	+	
<i>Ciona intestinalis</i>			+	
<i>Didemnum moseleyi</i>	+	+	+	
<i>Styela plicata</i>			+	+
<i>S. canopus</i>	+	+	+	+

表3.2 聚類分析與空間排序分析中所使用代號之解釋

First alphebat: site

A: 21 Wharf

B: 26,27 Wharf

C: East Wharf

D: Boat Wharf

E: 22 Wharf

Second alphebat: period

A: 83/10/5-84/1/5

B: 83/10/5-84/4/1

C: 83/10/5-84/7/24

D: 84/4/14-84/10/19

E: 84/4/14-85/4/16

F: 84/10/19-85/4/16

Third alphebat: material

A: AISI 1015

B: AISI 1015+Zn

C: 304 stainless

D: Concrete

E: anti-stain

F: 316 stainless

G: 304+Zn

H: Al

I: AISI 1015+Al

J: 304+Al

K: 316+Zn

L: anti-foul/Tin

M: anti-foul

Fourth digit: depth

1: 1m

2: 2m

4: 4m

6: 6m

8: 8m



圖3.1 附著生物群聚結構之UPGMA聚類分析樣品，解釋請參照表3.2代號之

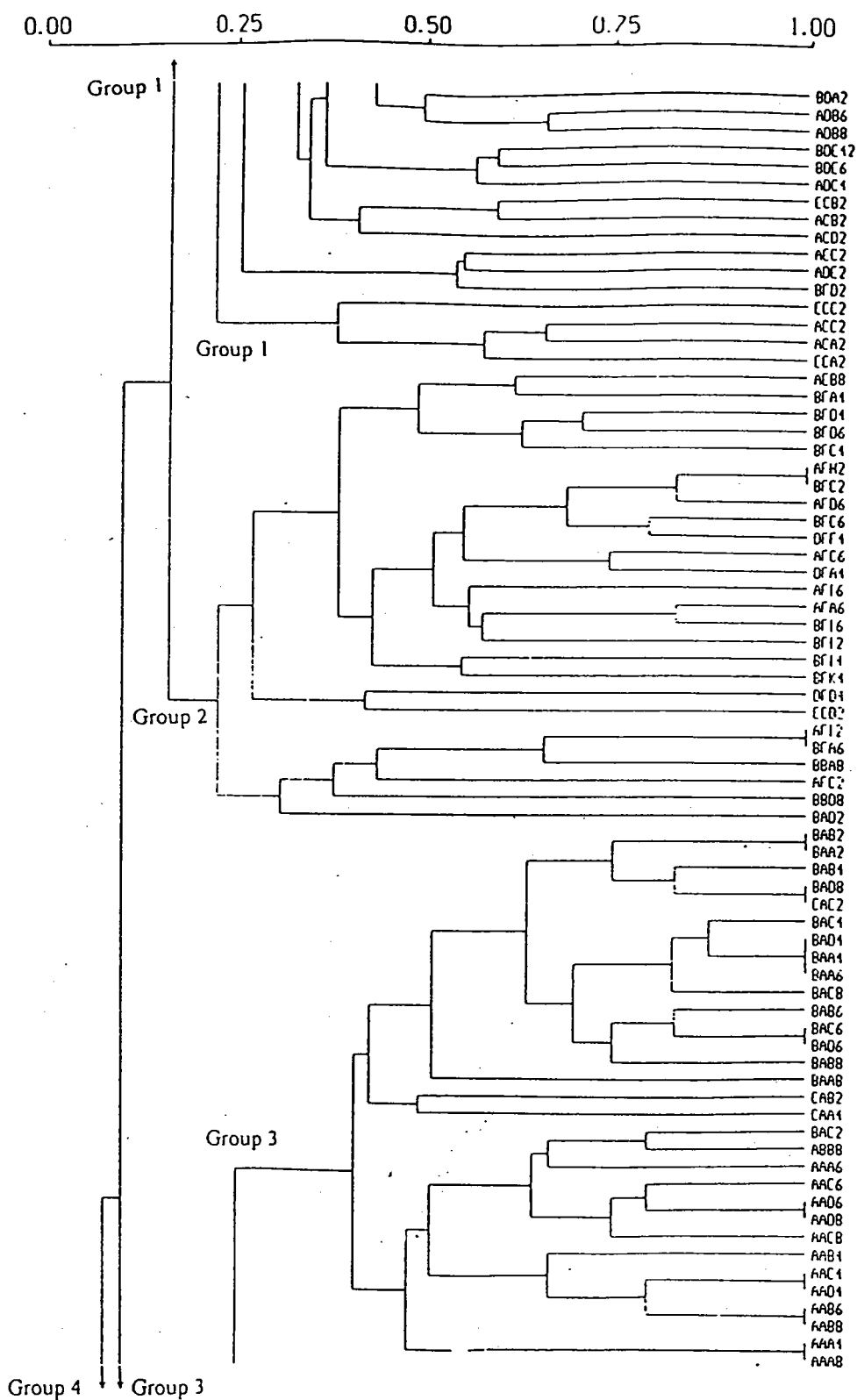


圖3.1 附著生物群聚結構之UPGMA聚類分析樣品，解釋請參照表3.2代號之

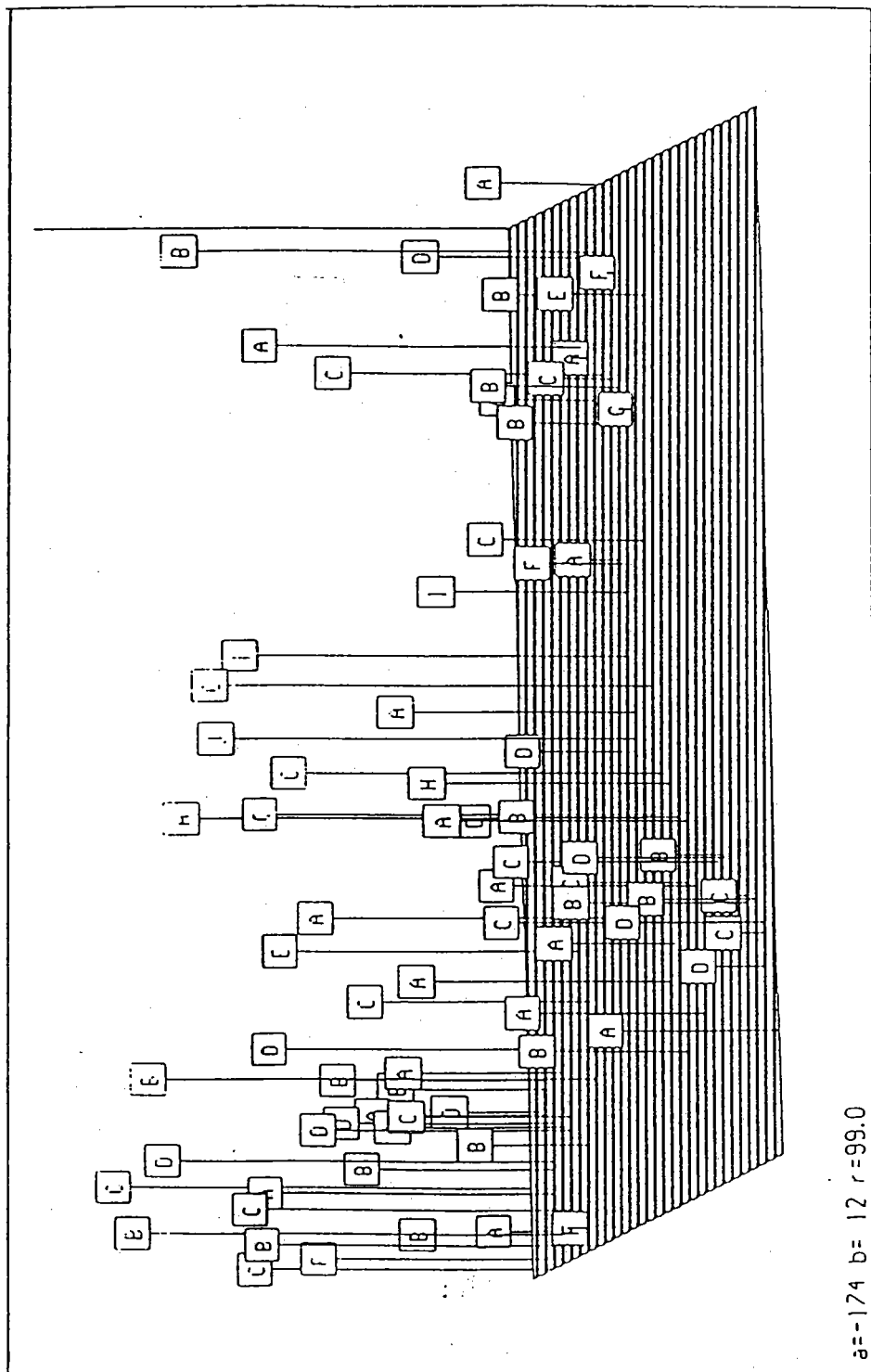


圖3.2 21號碼頭但不同材質之附著生物群聚之Eigenrector空

間排序分析。(樣品代號請參照表3.2)

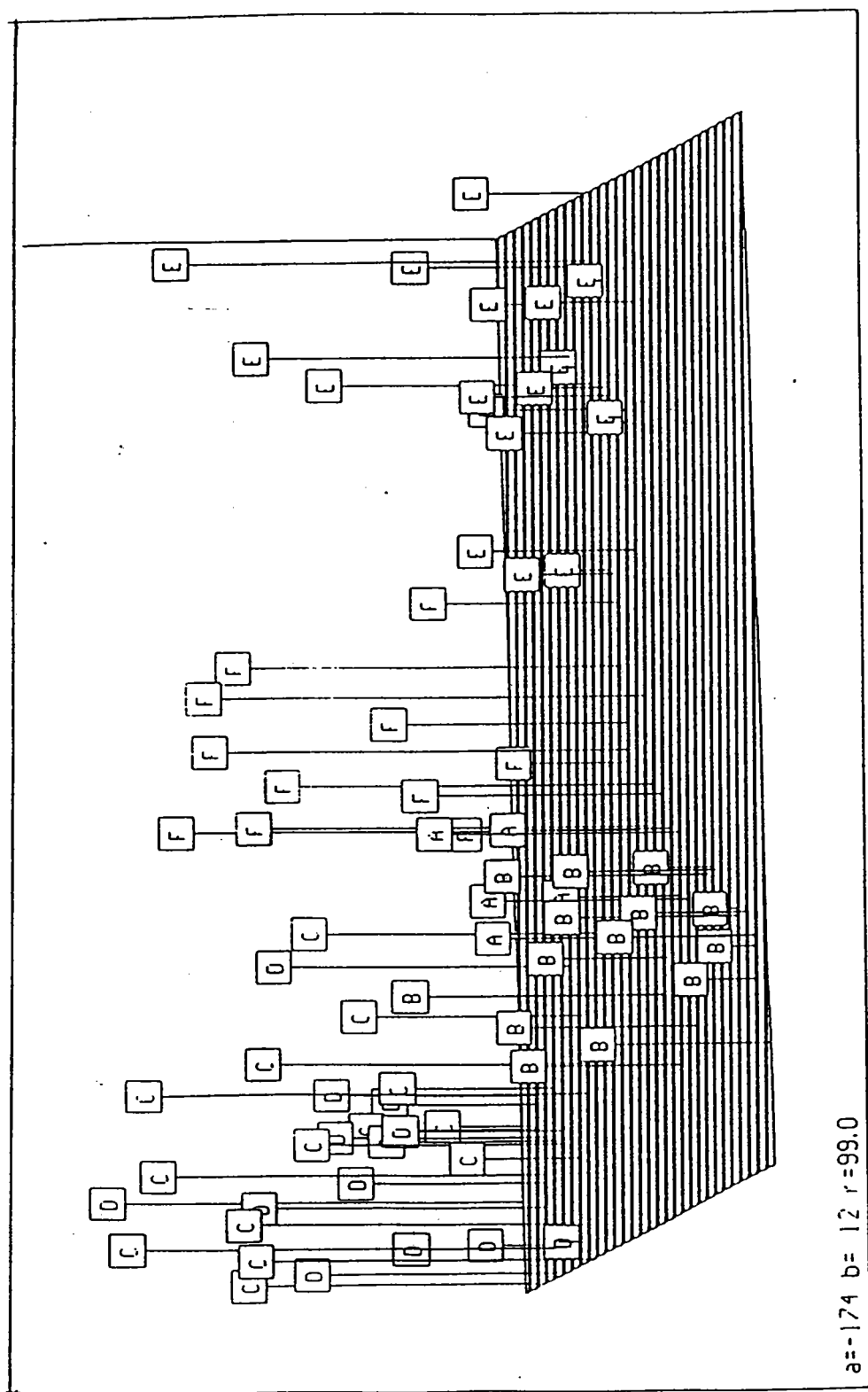
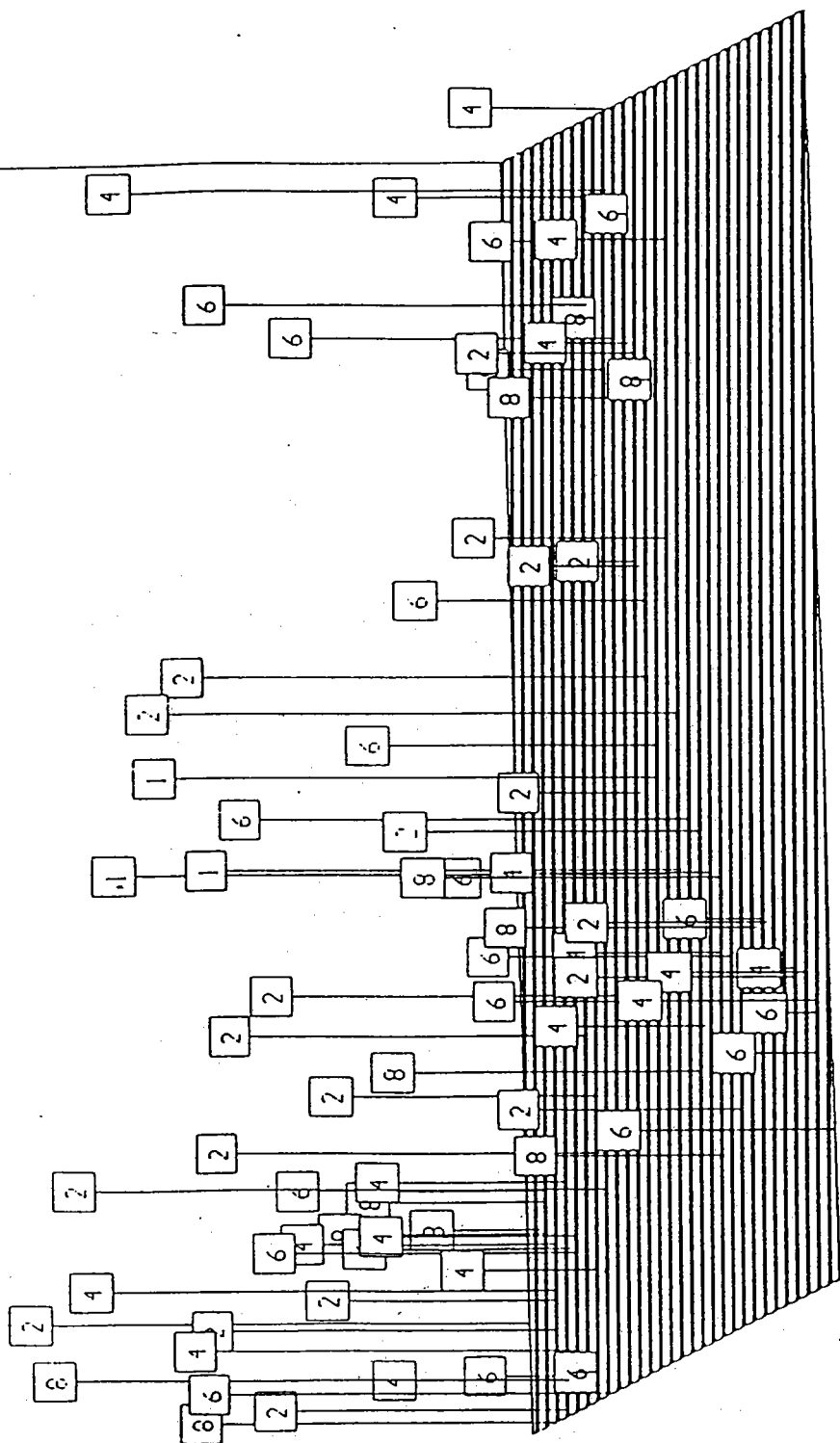


圖3.3 21號碼頭但不同時段之附著生物群聚之Eigenrector空

間排序分析。(樣品代號請參照表3.2)



a=-174 b= 12 r=99.0

圖3.4 21號碼頭但不同深度之附著生物群聚之Eigenrector空

間排序分析。(樣品代號請參照表3.2)

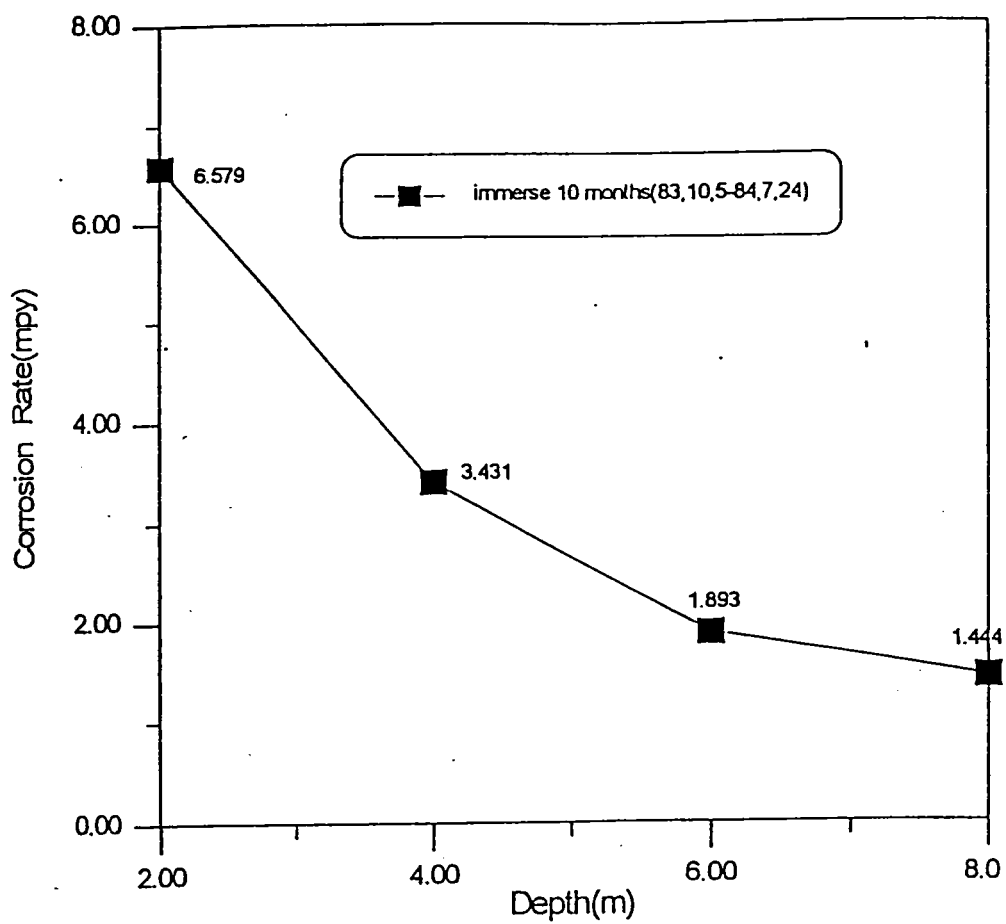


圖3.5 結構用鋼浸漬在基隆港21、22碼頭十個月的腐蝕速率

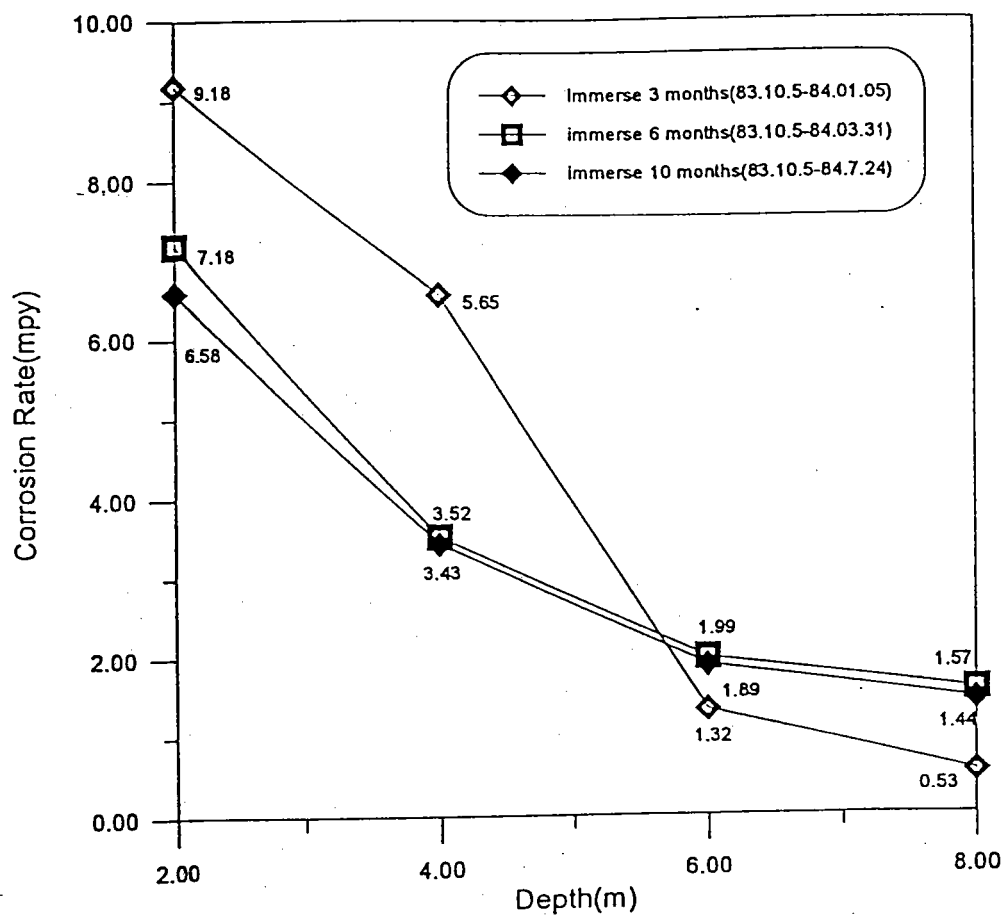


圖3.6 浸漬在基隆港西岸碼頭三、六和十個月的腐蝕速率比較

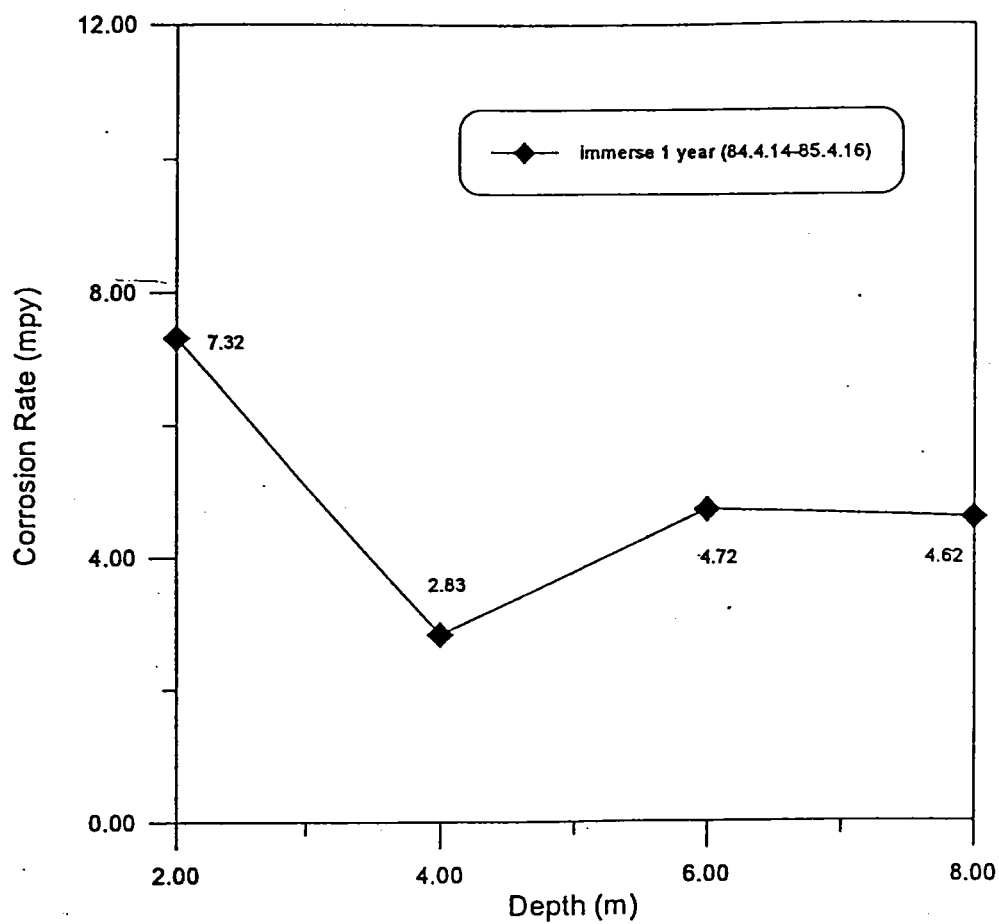


圖3.7 浸漬在基隆港21、22碼頭一年的腐蝕速率

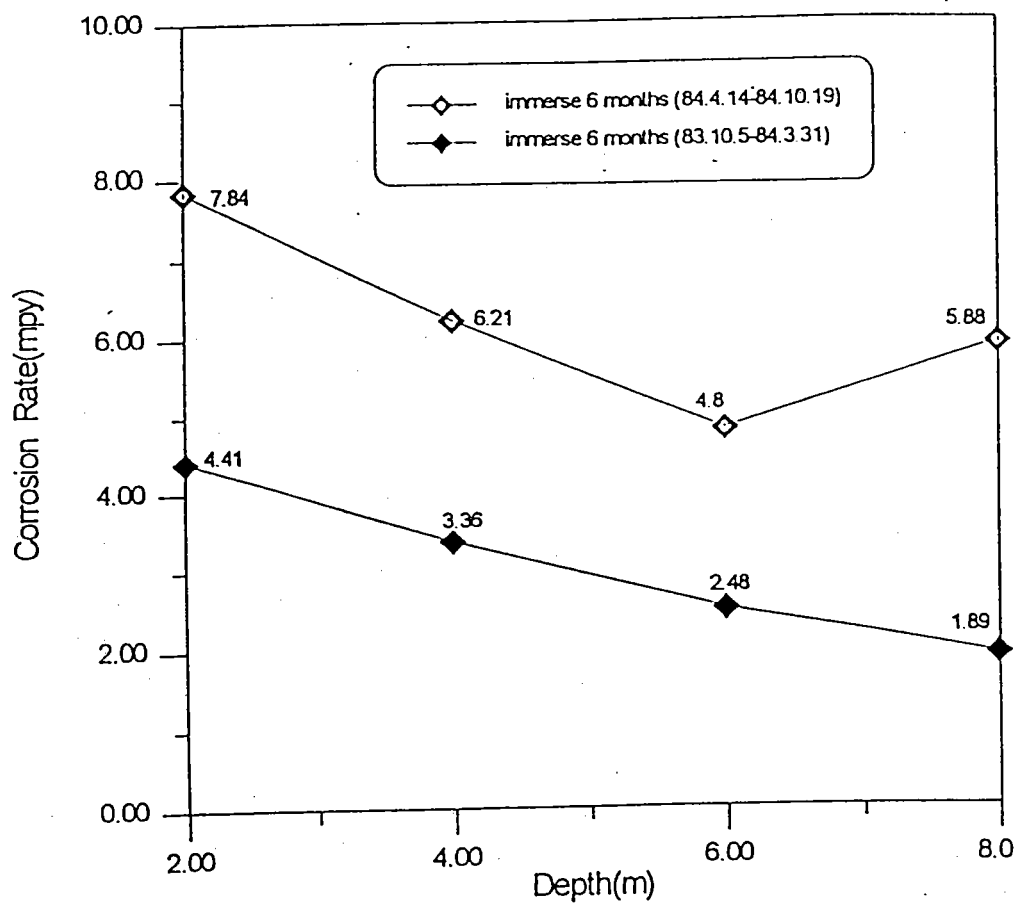


圖3.8 結構用鋼浸漬在基隆港西岸碼頭六個月的腐蝕率

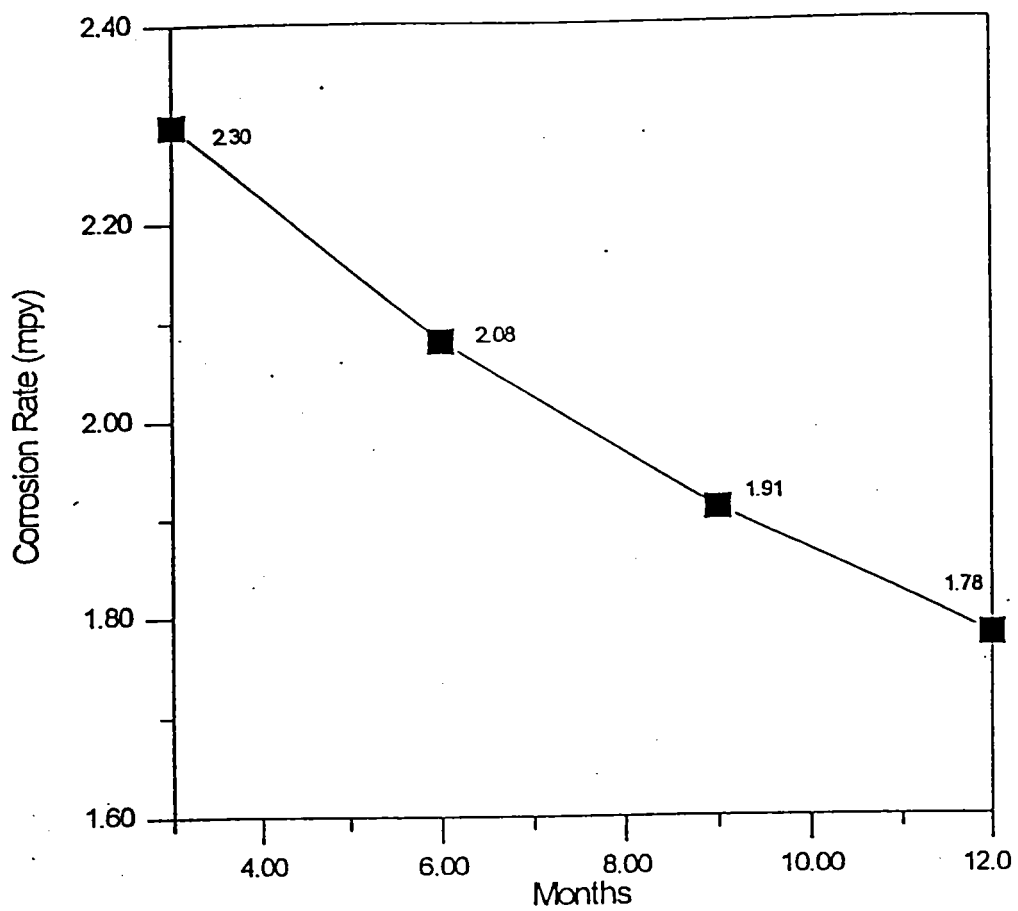


圖3.9 結構用鋼材室內浸漬的腐蝕速率.

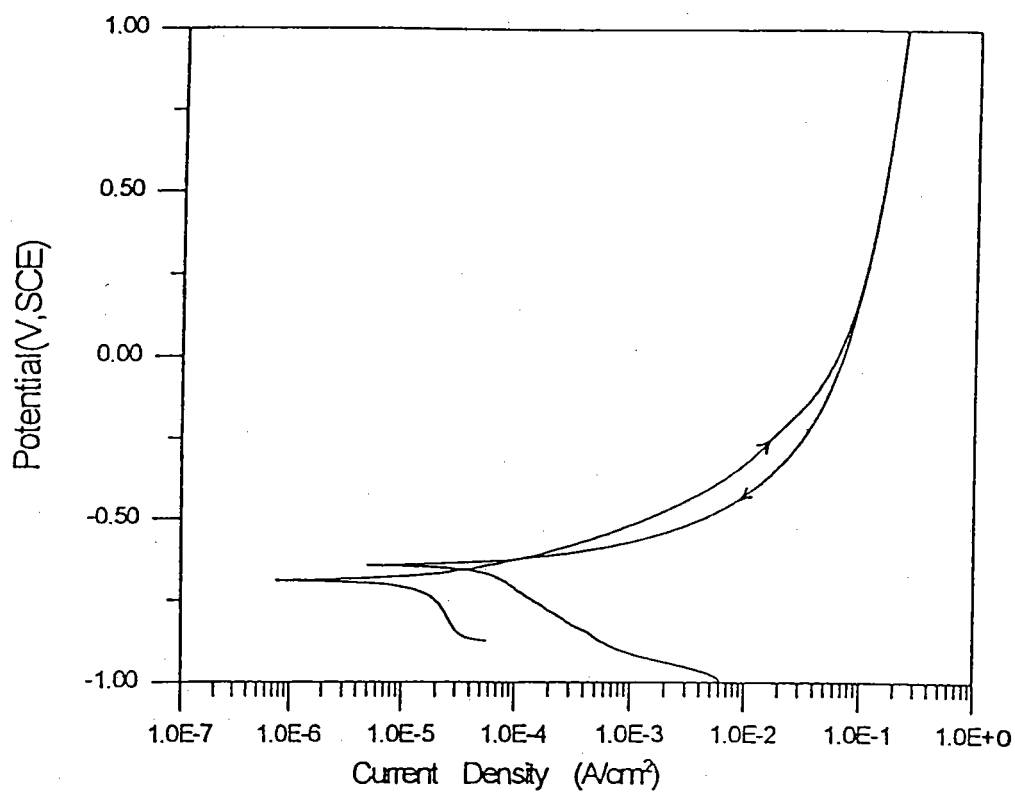


圖3.10 結構用鋼材在天然海水之極化曲線圖

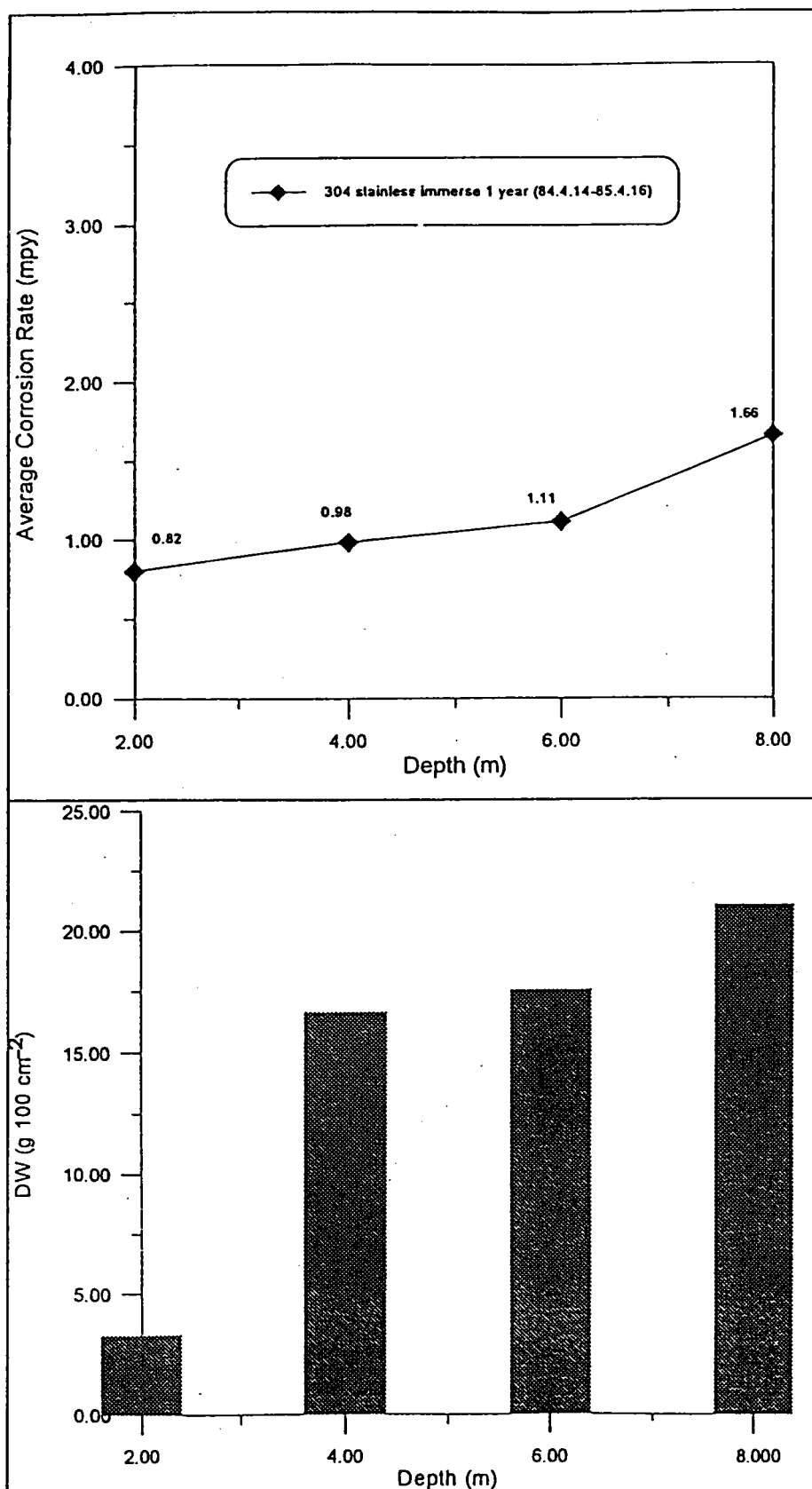


圖3.11 生物附著與不銹鋼腐之關係

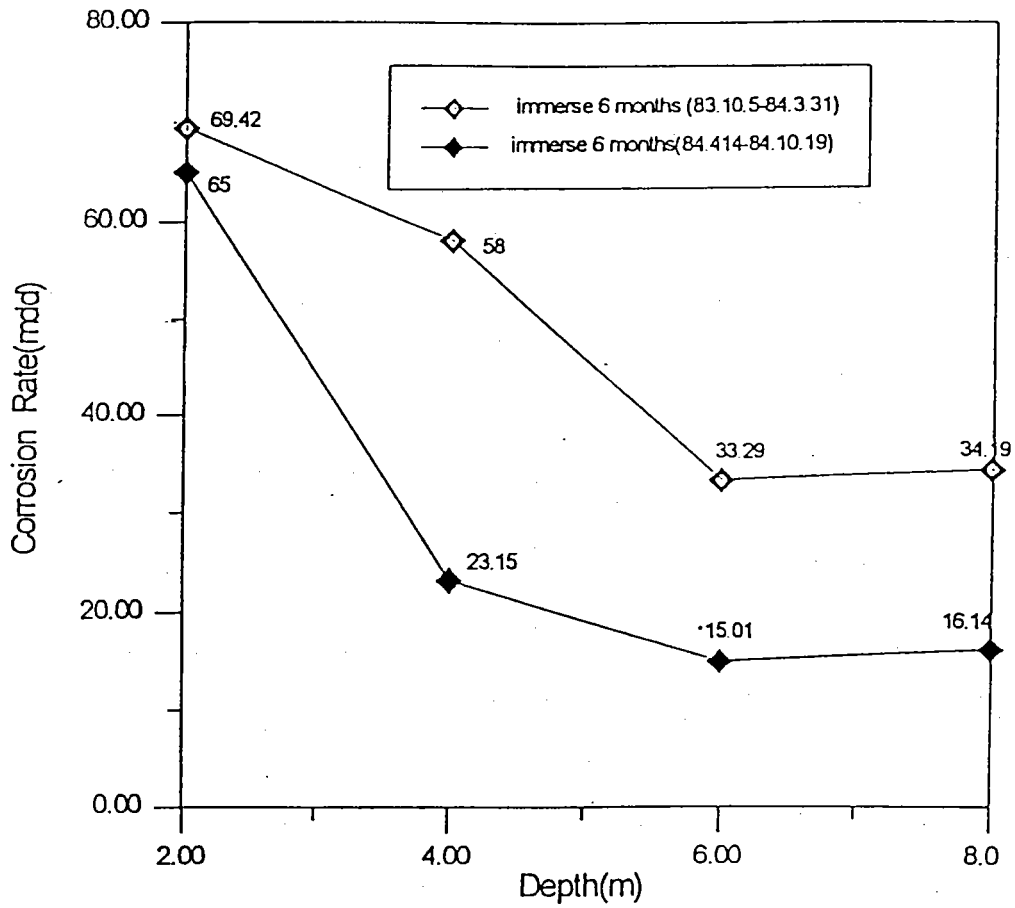


圖3.12 浸漬在基隆港西岸碼頭六個月，每天每單位面積犧牲陽極鋅損失的重量

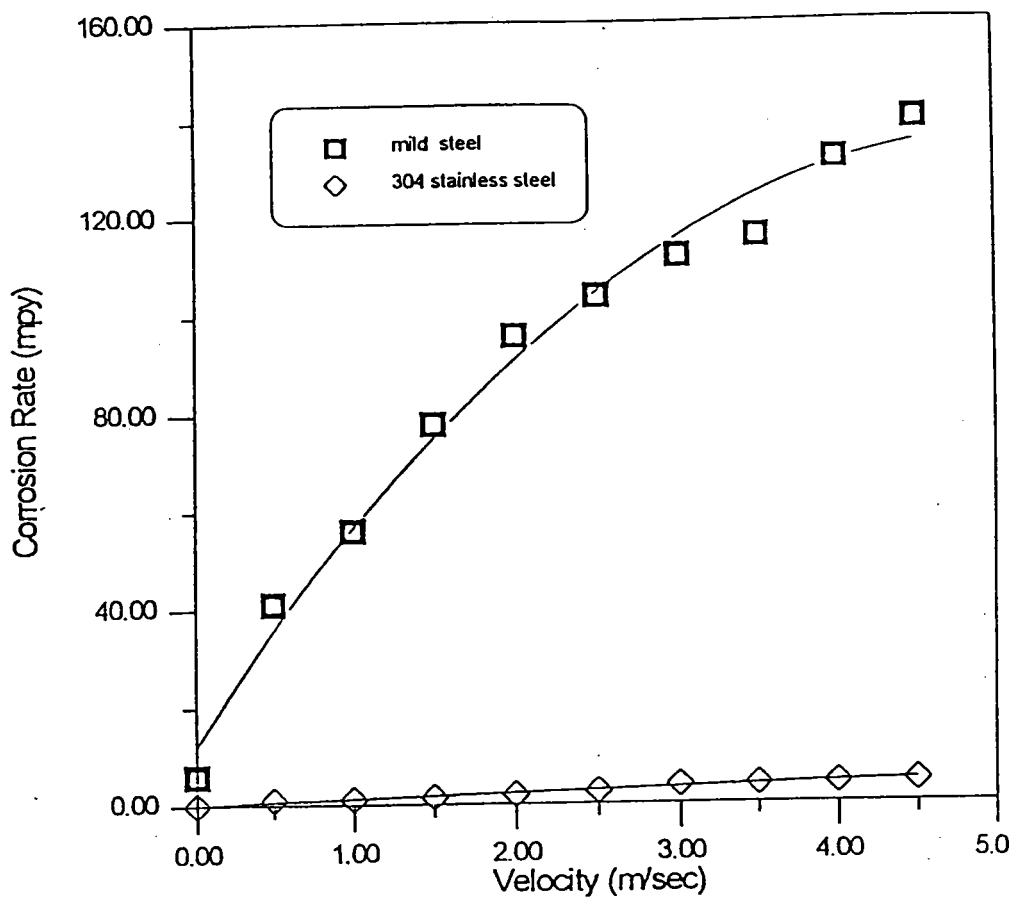


圖3.13 海水流速對金屬材料腐蝕速率之影響

肆、發現與結論

1. 陰極保護（AISI 1015+鋅）、304不銹鋼、混凝土、AISI 1015裸鋼或其它處理等試板上所生成之附著生物覆蓋度與生物溼重、乾重及有機重皆較塗有含錫或無錫防污塗料之試片為多。
2. 除了塗有防污塗料之兩種試板外，其它材質之間，無論在覆蓋度、生物重或生物群聚結構皆並無顯著差異。
3. 在置放時段上的比較，置放時間愈長，除了塗有防污塗料之兩種試板外之其它材質，其上之覆蓋度與生物量愈多。
4. 經歷夏季之附著生物種類主要以盤管蟲（*Hydroides elegans*）、三角藤壺（*Balanus trigonus*）、牡蠣（*Ostrea plicatula*）及各式苔蘚蟲為多。而經歷冬季之生物群聚結構顯然有年間的變化。
5. 未保護之裸鋼顯示，浸漬初期腐蝕速率隨海水深度增加而降低，且不同季節性的浸漬，會有不同的腐蝕速率。（夏季浸漬的腐蝕速率明顯高於冬季）。
6. AISI 304 不銹鋼易因海生物附著而造成嚴重的孔蝕，且易受間隙腐蝕。
7. 犧牲陽極能保鋼材有效防蝕。夏季因鈣質沉積物易產生，使陰極防蝕所需電流密度明顯較冬季減少。

8. 浸漬一年有錫防污塗料優於無錫防污塗料，未有大海生物附著。
9. AISI 304 不銹鋼，由於添加鉻合金，海水流速造成的腐蝕性明顯優於結構用鋼。
10. 在本研究時間內，R.C.中鋼筋腐蝕電位約介於— 0.33~— 0.34 V(SCE)，並於量測完成後剖開試體，並未發現明顯腐蝕現象，此或需更長之浸漬時間方足以辨明海生物對R.C.腐蝕之影響。

伍、建議

依據兩年之調查及試驗，本研究尚不能發現污損生物種類及附著量對於港工材料(鋼材及混凝土材料)腐蝕損害影響之顯著關係。此有待更長時間之調查研究及不同之研究區域，方足以辨明其顯著性及差異性。

陸、參考文獻

1. 港灣技術研究所，港灣鋼結構物耐久性研究，第一年報告 (1990,6).
2. 港灣技術研究所，港灣鋼結構物耐久性研究，第二年報告 (1991,6).
3. 港灣技術研究所，港灣鋼結構物耐久性研究，第三年報告 (1992,6).
4. 港灣技術研究所，港灣鋼結構物耐久性研究，第四年報告 (1993,6).
5. 港灣技術研究所，港灣鋼結構物耐久性研究，第五年報告 (1994,6).
6. 港灣技術研究所，港灣鋼結構物耐久性研究，第六年報告 (1995,6).
7. 港灣技術研究所，基隆港碼頭鋼板樁腐蝕調查研究，專刊第59號，(1990).
8. 港灣技術研究所，基隆港碼頭鋼板樁檢測及其維護改善方案研究，專刊第81號，(1993).
9. 蓋斯維特，海洋環境與建築物設計，海洋出版社，(1992)。
10. 楊盛行、洪秀琤、林義宗，“海生物之吸附調查研究”，第二十九屆中國農化年會，pp.96(1991).
11. 楊盛行、黃哲崇、王瑋龍、林義宗。1992。臺灣地區港區之海生物附著研究。中華生質能源學會會誌。11:42-66。
12. 楊盛行、胡光濬、魏嘉碧、林義宗。1994。防污漆對海生物吸附之影響。中華生質能源學會會誌。13:168-189。
13. 鄭錦榮、白書禎、陳瑤湖，“防污塗料之效果評估研究試驗”，台電工程月刊，No.484, pp.59-80(1988,12).

- 14 . J.Tafel, Z. Physik, Chem., Vol. 50, p. 641 (1905).
- 15 . C. Wager, W. Trand, Z. Electrochem., Vol.44, p. 391 (1938).
- 16 . ASTM D 1141-75, Standard Specification for Substitute Ocean Water.
- 17 . 岡田要。1965。新日本動物圖鑑。北隆館。
- 18 . 波部忠重。1974。續原色日本貝類圖鑑。保育社。
- 19 . 波部忠重，小菅貞男。1974。原色世界貝類圖鑑(II)。保育社。
- 20 . 波部忠重，伊藤潔。1975。原色世界貝類圖鑑(I)。保育社。
- 21 . Morris, R.H., D.P. Abbott, and E.C. Haderlin. (1980).
Intertidal invertebrates of California. Stanford University Press.
Stanford, California.
- 22 . 武田正倫。1982。原色甲殼類檢索圖鑑。北隆館。
- 23 . 千原光雄。1983。海藻。學習研究社。
- 24 . 江永棉，王瑋龍，黃淑芳。1980。臺灣海藻簡介。臺灣省立博物館。
- 25 . Potvin, C. and D.A. Roff. 1993. Distribution-free and robust statistical methods: viable alternatives to parametric statistics? Ecology 74(6): 211-224.
- 26 . Shirley, E. A. 1987. Applications of ranking methods to multiple comparison procedures and factorial experiments. 36(2): 205-213.
- 27 . Sokal, R. and F.J. Rohlf. 1981. Biometry. 2nd Edition. Freeman, New York, 859 pp.
- 28 . Milliken, G.A. and Johnson, D.E. 1983. Analysis of messy data. Van Nostrand Reinhold, New York, 743pp.
- 29 . Krebs, C.J. 1989. Ecological methodology. Happer & Row, New York, 654pp.
- 30 . NTSYS-pc. 1993. Version 1.80. Exeter Software, New York.

31. Soong, K.Y., C.P.Chen, K.H. Chang, and T.H. Tan. 1981. Settling of Oysters (*Crassostrea thunberg*) and barnacles (*Balanus amphitrite albicostatus* Pilsbry) in Shun-Sun. Report of the Institute of Fishery Biology of Ministry Economic Affairs and National Taiwan University. Vol. 3.
32. R.Griffin, Texas A&M University Marine Corrosion Facility, NACE Corrosion/85 Conference, No. 125, Boston, U.S.A (1985).
- 33.S.Barnart, “ Electrochemical Nature of Corrosion ”, Electrochemical Techniques, 1 (1986).
- 34.S.H.Lin and S.C.Dexter,“Effects of Temper-ature and Magnesium Ions on Calcareous Deposits Formed during Cathodic Potection of Steel in Seawater”, Univ. of Delware, College of Marine Studies, (1985).
35. Syrett, Corrosion, Vol.32, P. 243, (1976).
36. Tomlinson and Ashmore, Br. Corrosion J., Vol.22, P.45, (1987).

附 錄

附錄一

1.藍色油漆成份:

Tin acrylic resin	20
Antifouling agent	30
Green pigment	3
Anti sag agent	2
dispersion agent	0.5
Solvent	44.5

100.0

2.紅色油漆成份:

Tin-free acrylic resin	20
Antifouling agent	30
Red pigment	3
Anti sag agent	2
dispersion agent	0.5
Solvent	44.5

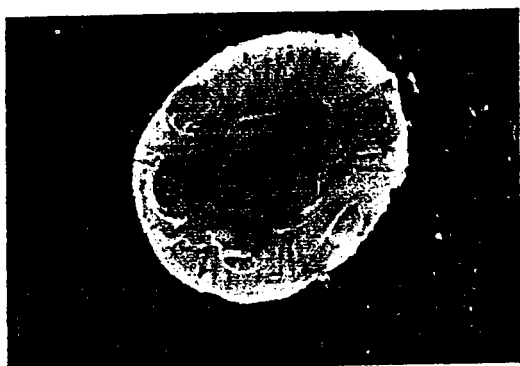
100.0

附錄二

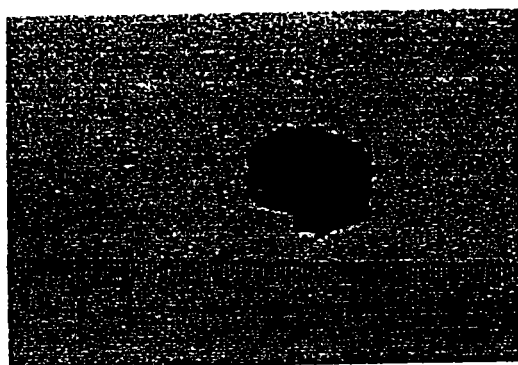
基隆港西22號碼頭低潮位時之水質

編號	水深 (M)	氨-氮 (ppb)	亞硝酸-氮 (ppb)	硝酸-氮 (ppb)	總磷 (ppb)	磷酸-磷 (ppb)	矽酸 (ppb)	硫化物 (ppb)	COD (mg/l)	BOD (mg/l)	pH	鹽度 (ppt)	鹼度 (mg/l)
457	0	120	8	27	60	45	1001	27	6.64	0.96	8.46	35	104.60
458	1	184	7	51	63	46	873	18	6.80	0.94	8.49	34	104.60
459	2	145	7	47	59	40	1007	31	7.28	*	8.61	30	102.70
460	3	118	7	42	69	51	482	20	6.96	0.86	8.48	35	96.99
461	4	126	7	44	87	66	497	25	6.80	*	8.50	35	93.19
462	5	68	8	55	80	62	982	23	5.84	1.14	8.49	35	96.99
463	6	134	8	48	90	68	951	37	6.00	*	8.51	33	102.70
464	7	134	7	53	85	66	932	27	4040	0.80	8.49	35	104.60
465	8	162	8	42	74	52	867	35	8.80	*	8.48	35	96.99
466	9	112	7	32	76	55	876	27	7.60	0.96	8.50	35	96.99
467	10	152	10	23	82	59	823	75	7.76	0.87	8.47	35	106.50

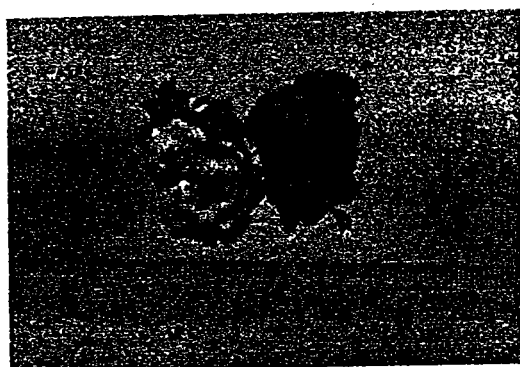
附錄三、主要的附著生物種類



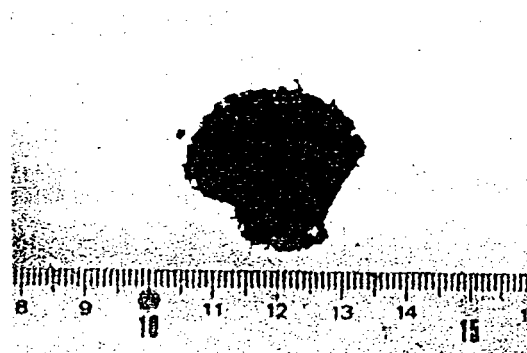
三角藤壺 (*Balanus trigonus*)



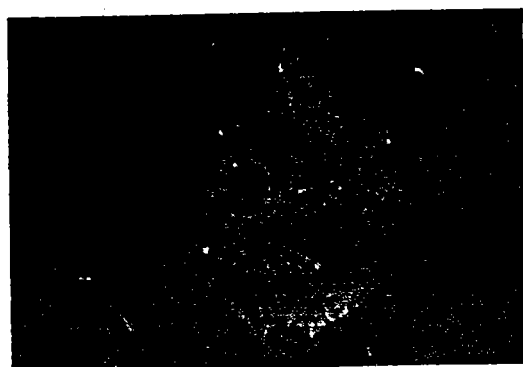
牡蠣上之盤管蟲 (*Hydroides elegans*)



牡蠣 (*Ostrea plicatula*)



牡蠣上之螺旋蟲 (*Spirorbis* spp.)



腸浒苔 (*Enteromorpha intestinalis*)



廈門裂孔苔蟲 (*Membranipora amoyensis*)

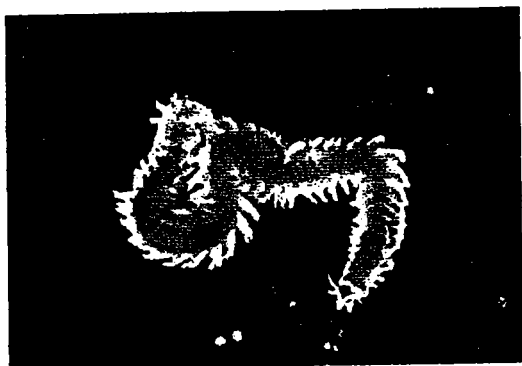
附錄三、續



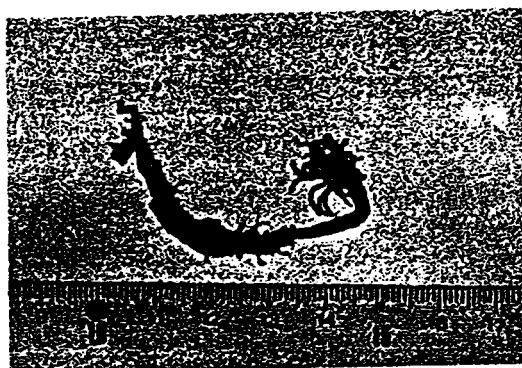
水螅 (*Obelia* sp.)



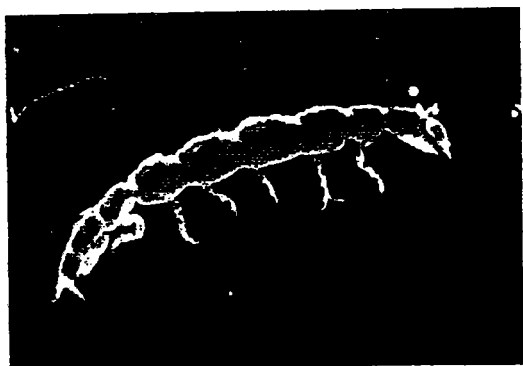
圓水虱 (*Dynoides dentisinus*)



沙蠶 (*Nereis japonica*)



環鰓蟲 (*Megalomma cingulata*)

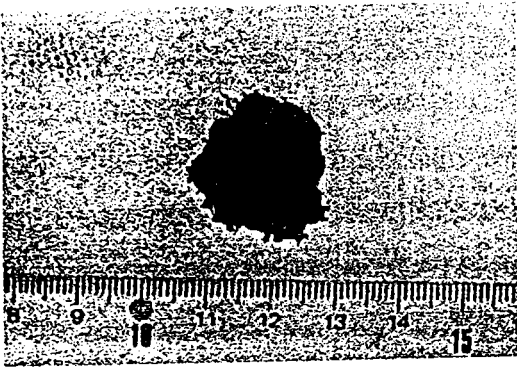


原足蟲 (*Anatanaïs normani*)

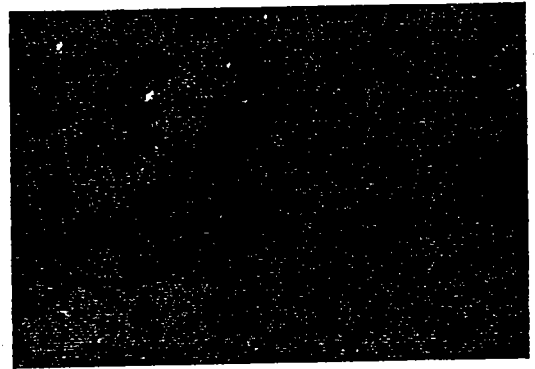


端足類 (*Corophium uenoi*)

附錄三、續



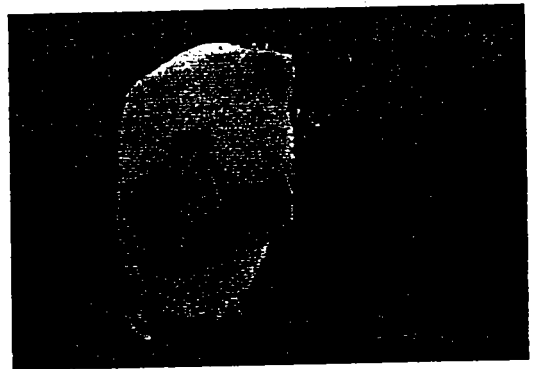
褶瘤海鞘 (*Styela plicata*)



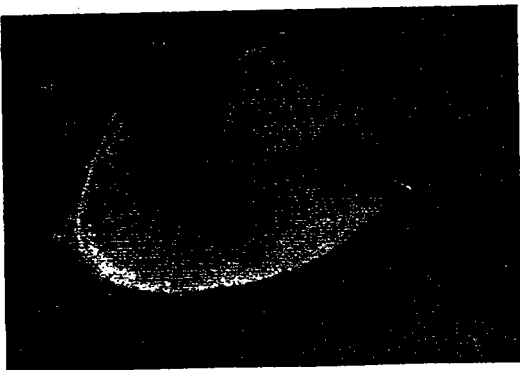
史氏菊海鞘 (*Botryllus schlosseri*)



毛氏白腹海鞘 (*Didemnum moselegi*)



玻璃海鞘 (*Ciona intestinalis*)



冠瘤海鞘 (*Styela canopus*)



渦蟲 (*Uteriporus* sp.)

材料之熱分析技術之探討

執行單位：港工材料組

計畫主持人：林 維 明 研究員

摘要

本研究計畫是利用熱分析儀器解析水泥質樹脂類及橡膠材料之熱行為。熱分析是量測物質在加熱及加載過程中，其物性和化性隨溫度而變化特性之技術。分析該物質發生相變化或化學反應發生時之溫度、熱焓、活性能、熱失重、熔點、玻璃轉換點、化學組成及熱穩定度等熱力學性質。本研究測試結果發現水泥及水泥單礦物及橡膠或樹脂類受熱後產生相變化其熱含量、熱失重及體積變形之溫差變化範圍相當一致。水泥單礦物之放熱峰面積大小依次為鋁酸三鈣、鋁鐵酸四鈣、矽酸三鈣及矽酸二鈣。此現象與材料本身內含具有的熱特性有關。而水泥單礦物研磨細度大者，其放熱量較大。高鋁水泥之熱含量及水化反應速率與其中所含具有活性之 Al_2O_3 量有關。細度大者，熱失重較少，摻加海砂之水泥漿，其水化程度較高，而其熱失重較少。比較標準砂和摻有氯化物者的熱失重特性發現摻入氯化鈉量多者，則其熱失重增加。海砂則介於摻入氯化鈉0.5至2%之間，在水泥水化期間若有摻入 NaCl ，則其熱失重較純水泥者為高。而且與水灰比成正比。 C_2S 水化速率慢。高爐石水泥之熱失重與其水灰比成正比，水化程度則反之。水泥中若摻有飛灰、矽灰或強塑劑等摻料，則其熱失重和水化程度均隨其摻加量而遞增。

本文並以DSC方法量測水泥料之比熱及模擬DSC原理測試蒸氣催化乾水泥料之水化熱並測試一般濕拌水泥料之水化熱發現試料之比熱隨溫度變化而異，而在蒸氣催化下之水泥所產生之水化熱比溫拌高出很多，其快速水化及高強度之優越特性對於預構混凝土業將增加一個創新的施工方法。

由本研究所得的一些測試結果顯示熱分析技術不僅可應用於偵測材料土在施工中是否摻有有害物，且可檢查使用期間是否有些腐蝕因子侵入，因而可及早防範和提出防制對策。

由於材料之耐久性與其微結構之關係甚大，而因為各種材料各有其獨特的晶相及內能特性，因此當腐蝕因子侵入後，其受熱或加載會產生內部的能量移轉及晶相轉變所導致之熱焓、質量、溫度及應變等之變化很顯然地與原材料之熱行為不同。因此由熱分析所提供有關材料的熱行為是一種實用及簡

便的評估方法。熱分析所使用之材料量少，操作方便、省時及可靠，是非常實用之定性參考資料。若能配合應用掃描式電子顯微鏡、X光繞射分析儀及能散分析儀等微觀儀器偵測微結構之定性及定量特性，相信更能發揮其功效。熱分析現已成為實驗室中一有力的分析材料工具之一，因此建議今後應該深入研究應用，以利提高材料之使用功能。

材料之熱分析技術之探討

目 錄

	頁數
摘要·····	I
目 錄·····	III
表 目 錄·····	V
圖 目 錄·····	VI
壹、前 言·····	1
貳、熱分析技術之基本理論與文獻回顧·····	2
一、文獻回顧·····	2
二、熱分析技術之測試原理·····	10
三、熱分析技術之理論基礎·····	18
四、熱分析技術之影響因素·····	29
五、水泥材料水化熱之量測·····	33
參、實驗部份·····	36
一、實驗材料·····	36
二、試體準備·····	38
三、試驗方法·····	38
肆、試驗結果與分析·····	52
一、熱量變化·····	52
二、熱量動力特性·····	55
三、高分子材料之DSC測試·····	58
四、比熱測試·····	67
五、水泥質之水化熱測定·····	69
六、差示熱分析·····	78
七、熱失重及水化程度分析·····	82
八、熱重量反應動力分析·····	93
九、熱應力應變分析·····	93

伍、結論與建議	95
陸、參考文獻	96

表目錄

	頁數
表一 物質受熱後所產生之各種類型變化·····	2
表二 熱分析應用領域與應用項目·····	6
表三 DTA及DSC的一些工業應用·····	7
表四 DSC溫度或熱焓校正常用之標準物質·····	33
表五 普通水泥與高鋁水泥之主要礦物組成·····	36
表六 各種材料X光繞射分析相對強度前十高資料·····	37
表七 水泥漿體DSC放熱峰頂溫度比較·····	53
表八 已水化C ₃ A之DSC反應動力分析·····	56
表九 已水化C ₃ A之DSC反應動力特性分析·····	58
表十 水泥單礦物漿體之反應活性能·····	58
表十一 水泥單礦物在180°C溫度下之比熱值·····	68
表十二 水泥與水泥單礦物之比熱值係數·····	70
表十三 水泥水化熱與其成分及細度等參數之關係·····	71
表十四 蒸氣催化過之試體含水量及各測點與參考物溫差測定值·····	73
表十五 水泥及其單礦物在180°C下之尖峰溫差及水化熱·····	73
表十六 C ₃ A水化物之化學成分·····	76
表十七 C ₃ A之X光繞射分析資料·····	76
表十八 DTA測試放熱峰頂溫度結果·····	78
表十九 已水化C ₃ A和C ₄ AF之TGA測試結果·····	86
表二十 濕拌水泥料之熱失重及水化程度·····	86
表二一 海砂之熱失重情形·····	89
表二二 水泥之熱重反應活性能·····	94
表二三 水泥體之壓縮量及彈性模數·····	94

圖 目 錄

頁數

圖一	熱分析發展趨勢·····	3
圖二	島津熱分析儀器·····	4
圖三	島津熱分析TA-50網狀系統·····	5
圖四	熱分析應用範圍·····	9
圖五	DTA-50概觀·····	11
圖六	高分子材料之DTA與DSC分析曲線圖·····	12
圖七	DSC-50概觀·····	14
圖八	功率補償型和熱流式DSC儀·····	14
圖九	TGA-50概觀·····	16
圖十	TMA-50概觀·····	18
圖十一	熱分析池示意圖·····	19
圖十二	從DTA曲線測定 RdH/dt ·····	20
圖十三	DTA吸熱曲線·····	20
圖十四	DTA曲線反應終點C之示意圖·····	20
圖十五	轉化反應之DSC曲線·····	20
圖十六	C_3A 水化生成物之X光繞射分析範例·····	37
圖十七	利1用DSC分析聚合物熱行為之曲線圖·····	40
圖十八	玻璃轉換點時DSC之曲線·····	40
圖十九	DSC測定熔點(T_m)之方法·····	40
圖二十	蓄熱法測定水泥水化熱裝置示意圖·····	43
圖二一	溶解熱測定水泥水化熱儀器·····	44
圖二二	混凝土絕對熱溫升測試水泥水化熱法設備·····	44
圖二三	蒸氣催化乾水泥料之水化熱量測系統·····	46
圖二四	蒸氣催化乾水泥料之水化熱試驗程序·····	49
圖二五	代表性水泥單礦物之DSC曲線·····	54
圖二六	代表性已水化 C_3A 之DSC曲線·····	54
圖二七	C_2S 之轉化率與水化速率之關係·····	59
圖二八	C_3S 之轉化率與水化速率之關係·····	60
圖二九	C_3A 之轉化率與水化速率之關係·····	61

圖三十	C ₄ AF之轉化率與水化速率之關係	62
圖三一	普通水泥之轉化率與水化速率之關係	63
圖三二	環氧樹脂之DSC曲線	64
圖三三	聚丙烯之DSC曲線	64
圖三四	聚碳酸酯塑膠之DSC曲線	65
圖三五	ABS樹脂之DSC曲線	65
圖三六	天然橡膠之DSC曲線	66
圖三七	合成橡膠之DSC曲線	66
圖三八	空樣品盒之熱焓值測試結果	67
圖三九	α Al ₂ O ₃ 之熱焓值測試結果	68
圖四十	Alite之熱焓值和比熱值測定結果	68
圖四一	乾拌水泥及水泥單礦物暴露在180°C水蒸氣之水化熱發展	74
圖四二	濕拌水泥單礦物之微差水化熱發展情形	76
圖四三	C ₃ A的SEM微觀照片（放大倍率7仟倍）	77
圖四四	C ₃ A與C ₄ AF漿體之DTA測試數據（細度3500cm ² /g）	79
圖四五	C ₃ A與C ₄ AF漿體之DTA測試數據（細度6000cm ² /g）	80
圖四六	普通水泥之DTA測試數據	81
圖四七	C ₂ S乾料之熱重曲線	83
圖四八	C ₃ S乾料之熱重曲線	84
圖四九	濕拌C ₃ S之熱重曲線	85
圖五十	矽灰水泥之熱失重測試結果範例	88
圖五一	海砂等材料熱失重測試結果範例	88
圖五二	環氧樹脂之TGA曲線	90
圖五三	聚丙烯之TGA曲線	90
圖五四	聚碳酸酯塑膠之TGA曲線	91
圖五五	ABS樹脂之TGA曲線	91
圖五六	天然橡膠之TGA曲線	92
圖五七	合成橡膠之TGA曲線	92
圖五八	C ₃ S漿體在熱應力作用下之彈性模數與加熱溫度之關係	94

壹、前言

一、研究動機

港灣構造物因處於海洋環境下，可能受到惡劣的腐蝕因子侵襲而加速港工材料之破壞，再加上台灣地處亞熱帶、相對濕度及溫度皆高、陽光強，因此常發現材料有劣化現象。

熱分析技術為量測並計算物質因溫度變化（受熱之故）所產生之物理，或化學變化的一種技術。所量測的項目包括在相變化或化學反應發生時的溫度，和所產生或吸收的熱焓；以及在溫度變化過程中所產生之各種物理及化學特性隨溫度變化之特性，例如質量、應力應變、結晶度、玻璃轉換、比熱、熱穩定性、水化程度、材料使用壽命、活性能及相轉化率等。

熱分析技術應用相當廣泛，然而在水泥質材料方面曾發表過之文獻不多，因此激起本研究計畫。

二、研究目的

本研究主要目的為引進熱分析技術應用於港工材料。探討其熱行為及檢討腐蝕因子侵入後可能導致的熱行為變化。以利及早防範及提出對策。

三、實施方法

- 1.探討熱分析技術應用（包括差示熱分析儀（DTA），差示掃描熱量計（DSC），熱重量分析儀（TGA）及熱力學分析儀（TMA）等四部熱分析儀器）
- 2.進行港工材料的熱分析實驗。

四、預期成果

- 1.証實本技術可快速及可靠的偵測在材料在施工過程中或使用期間有害物侵入後的微量熱行為變化。
- 2.可應用此技術於診斷港工材料是否含有腐蝕因子之侵入。

貳、熱分析技術之基本理論與文獻回顧

一、文獻回顧

(一)熱分析技術之發展

在自然界中，熱（Heat）與人類生活息息相關。由於其作用，將引起物質產生能量之轉移。熱可藉傳導對流與輻射等方式而達到熱傳遞之效果。

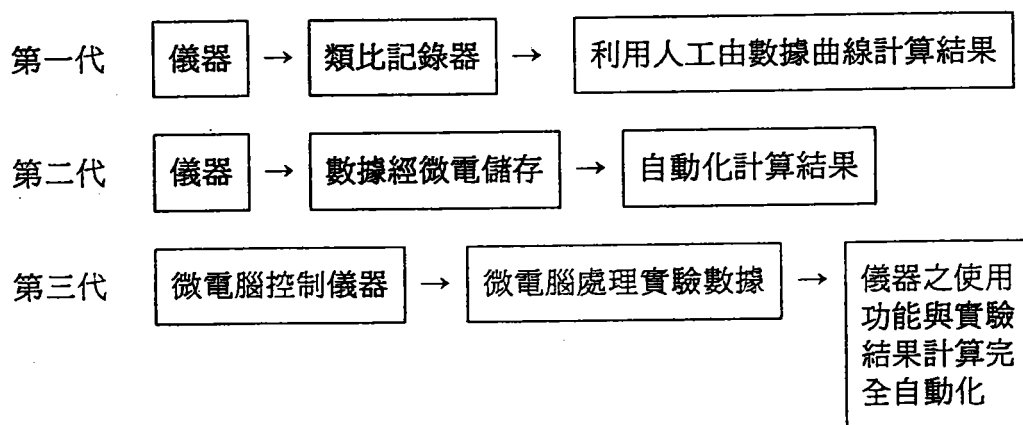
對任何一種固態材料而言，大都至少有一個結晶相(Crystalline Phase)會較其非晶質相穩定。站在熱力學觀點，形成晶體較為穩定，因為晶體的自由能較低，而非晶質為處於介穩狀態（Metastable State），其原子要重新排列至晶格點必須先破壞其周圍的化學鍵結關係後，然後再以其他結構形成。然而即使晶體具有較低之自由能，而此種化學鍵被破壞及重新排列必需要有相當多的能量才能觸發。利用熱分析設備可直接偵測溫度對於物質的結晶相變化的溫度範圍。表一為物質受熱後所產生的各種變化。

表一 物質受熱後所產生之各類型變化

反應物	生成物	變化型態
固體A(1)	固體A(2) 液體A 氣體A 氣體+固體B	相變化 融化 昇華 熱裂解
固體A+氣體B 固體A+氣體B 固體+氣體A(1) 固體A+固體B 固體AB+固體CD 粘彈體A+固液體B	固體C 氣體C 固體+氣體A(2) 固體AB 固體AD+固體CB 固體C	氣化 燃燒 異相催化 合成反應 雙裂解反應 高分子硬化反應

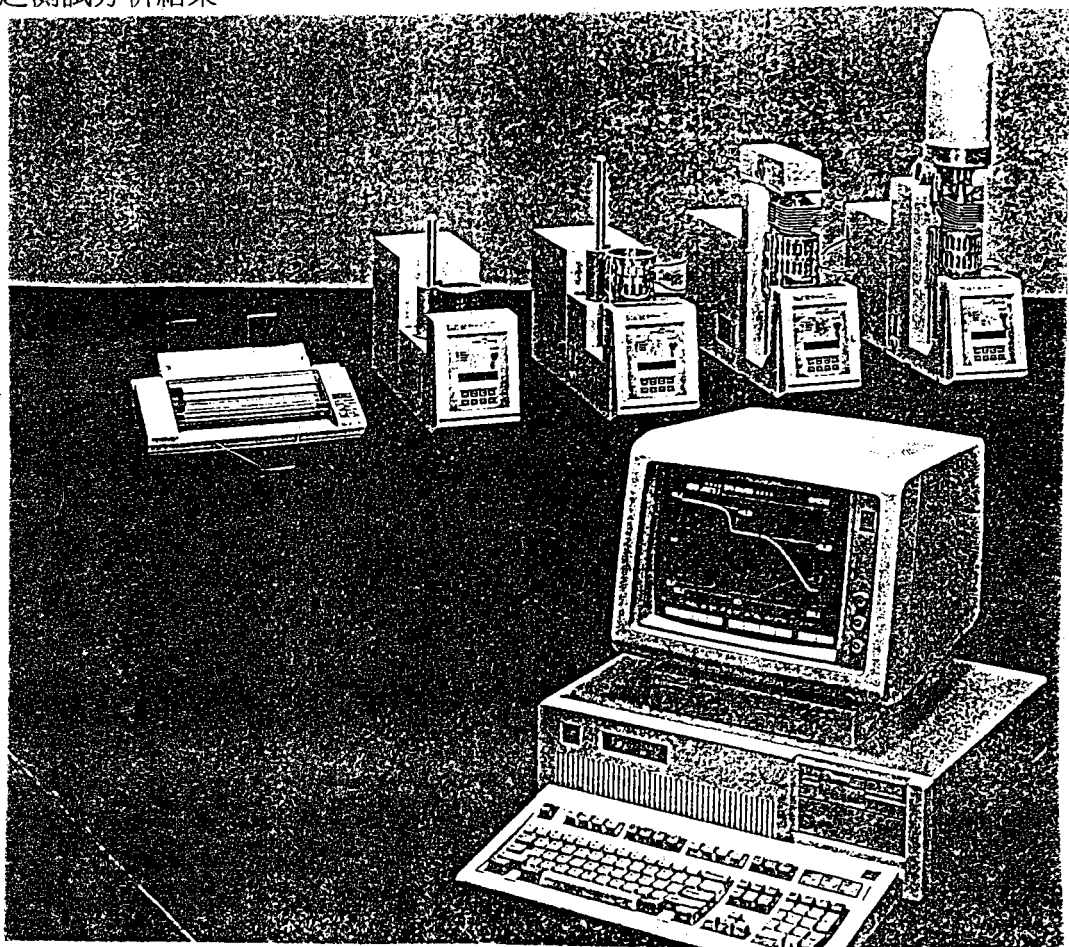
溫度之量測為熱能變化指標，熱分析技術之發展，首推法國Henry Louis Le Chatelier教授利用溫度隨時間變化記錄加熱曲線⁽¹⁾，直到1950年代，熱分析之技術鮮有改進。為學術交流與研究發展，在1956年時蘇格蘭的R.C. Mackenzie教授和英格蘭的J.P. Redfern博士在蘇格蘭組織召開第一屆國際熱分析大會。會中成立國際熱分析協會，規定每三年召開一次國際性學術會議。在此次分析大會中亦決定設立標準化委員會，命名委員會和出版委員會。此後許多國家和地區也相繼地各自成立熱分析學會或協會⁽²⁾。此後，由於電子與材料科技之研發突飛猛進，以及電腦與資訊工業之日新月異，熱分析儀器的性能及品質更加精密，且多功能電腦控制自動化應用於溫度程序控制與實驗數據之處理，因此使熱分析技術成為科技界日常不可或缺的材料分析工作。

圖一為近二十年來熱分析之發展趨勢，其成長可分為三個獨立時期在商業化儀器的早期發展中（第一代）主要重點在設計與研發靈敏度高，準確與耐用之儀器與探測器，採用標準之類比實驗室之記錄器記錄熱掃描之結果，因此使用者需有極度之耐心與相當的耗時及藉經驗盡全力由實驗數據曲線計算出結果。為增進實驗數據之品質及增加試驗的工作效率，因此由第一代的分析儀器研發為第二代以微電腦配合分析儀器及長期儲存數據和實驗結果自動化計算。然後發展至今日的精密實驗室儀器（第三代）。儀器完全由微電腦控制。以自動化途徑進行儀器校正，最適化之實驗安排和數據之儲存等。過去需耗時調整按鈕，而如今儀器設備之操作條件，升溫速率、升溫範圍及氣體環境上可使用電腦作更佳及更精確的控制，在數據處理上亦更為方便與省時。



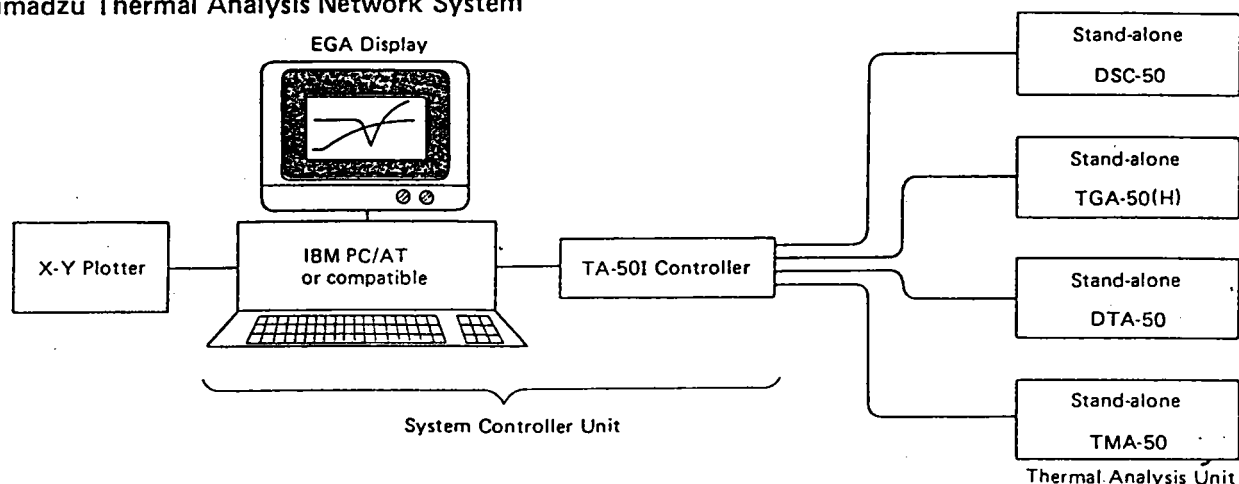
圖一 熱分析發展趨勢⁽³⁾

圖二及圖三示島津熱分析TA-50系列⁽⁴⁾。主要分本體（包括DSC-50，DTA-50，TMA-50及TGA-50），電腦，TA-50I（暫存器，Buffer）及X-Y繪圖機等部份，其中本體部份執行樣品之測試工作，電腦執行測試結果的資料處理，含貯存與分析工作，TA-50I暫存器則為電腦與本體間資料傳送暫存處。故在測試時應先開後關，電腦可以同時控制四台不同熱分析本體。換言之，即在分析一種儀器所得數據之同時亦可獨立地進行其他不同儀器之操作與數據分析工作。本分析儀器另一優點是操作中有些按鍵功能是共用的，只有部份功能依本體不同而異，可在資料分析之軟體中選擇所需要分析的方法。並備有特殊功能軟體可供應用，僅需參照使用手冊即可簡易地操作，而獲得所需要之測試分析結果。



圖二 島津熱分析儀器⁽⁴⁾

Shimadzu Thermal Analysis Network System



圖三 島津熱分析TA-50網狀系統⁽⁴⁾

(二)熱分析儀之種類及應用性

若固體物質在加熱、冷卻、或恆溫時，會顯現失重、吸熱、或放熱的特性，理論上皆可利用熱分析儀進行定性與定量分析。在試驗時將失重、吸熱或放熱隨溫度或時間變化之特性記錄下來，依此結果可供判斷固體物質的化學組成，熱焓、熔解熱、融點等熱力學性質。

由於電子材料的研發與進步，使熱分析儀的操作溫度範圍可含蓋自低於室溫及高至2000°C，而且近年來電腦軟、硬體的進步，使得儀器設備在操作條件、升溫速率、升溫範圍和氣體環境上，能有更為良好且更為精準的自動控制，且在數據之處理下，更加方便與省時，因此使得熱分析儀在工業界及科學界上應用廣泛，由高分子、陶瓷、玻璃、電子、食品、製藥、水泥及生化等各方面之化技術研究發展和實務應用上都可應用熱分析儀器進行分析工作，其應用領域與應用項目如表二表三^(5,6,7)及圖四⁽⁸⁾所示。

表二 熱分析應用領域與應用項目

應用領域	應 用 項 目
煤	燃燒熱值、熱解轉換研究、液化殘渣分析、爐效率
汽車	輪胎橡膠硫交叉結合、防蝕塗裝
水泥	水泥組成、品質控制、水泥水化之定量、測定膨脹率及品質檢驗
陶瓷	原料分析、組成研究
電子	黏著劑、焊接劑、絕緣體壽命
電纜	電纜、電線絕緣體的氧化穩定性、馬達線圈絕緣測試
金屬	退火研究、應力消除、相圖、玻璃轉換點
包裝	玻璃轉換點、PET、PP、PE的加工性及機械性
石油	穩定度、添加劑對流動點之效應
能源	冷卻劑的比熱、能源儲存介質
紡織	易燃性研究、染料保持力、防靜電添加劑
食品	動物脂肪及氫化植物油熔解特質、冷凍乾燥
航空	碳纖薄片的加工、黏著物的硬化
生物學	薄膜在脂質的相轉變、蛋白質變質
磁性物質	居里點、氧化塗裝、玻璃轉換點、結晶度
紙漿／紙	自由與鍵結水分析、比熱、接著劑、構成物質、引火點
墨水／塗料	硬化性質、黏度研究、熱分解溫度
黏土／礦物	電的絕緣物、成分鑑定、精製及加工方法之研究
潤滑油／蠟	添加劑研究、退化
無機化學物	相圖、多形現象、熱穩定性
建材	耐熱性、耐火性、引火性、改良木材、吸濕性

依熱分析技術在記錄固體物質在高溫爐中，所引起之物理或化學變化的項目和性質不同，可將熱分析儀分為下列數種：

- (1) 測量質量變化之熱重分析儀 (TGA) ,
- (2) 測量溫差變化之差示熱分析儀 (DTA) ,
- (3) 測量熱焓 (熱含量) 變化之差示掃描量熱儀 (DSC) ,
- (4) 測量應力應變之熱力學分析儀 (TMA) ,
- (5) 測量電容與電導變化的介電分析儀 (DEA) ⁽⁹⁾ ,
- (6) 同時測量質量及溫度或熱焓變化之熱重分析－差示熱或掃描量熱儀 (TGA－DSC, 或DTG)
- (7) 檢測與分析自物質放出揮發物之逸氣檢測分析儀 (EGD/EGA) ⁽⁷⁾

表三 DTA及DSC的一些工業應用⁽⁷⁾

測定或評估	陶 瓷	陶 金 體	化學 藥品	彈 性 體	炸 藥	法醫 化學	燃 料	玻 璃	墨 水	金 屬	礦 物	油 漆	藥 物	磷	塑 膠	推 進 劑	肥 皂	土 壤	纖 物
鑑定	✓		✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
組成 (定量)	✓	✓	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
相圖	✓	✓	✓					✓		✓	✓			✓	✓	✓	✓		
溶劑保留			✓	✓	✓	✓			✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓
水化－脫水	✓		✓			✓					✓		✓	✓				✓	✓
熱穩定性			✓	✓	✓		✓		✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓
氧化穩定性			✓	✓	✓		✓		✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓
聚合				✓			✓		✓			✓			✓				
熟化				✓	✓	✓						✓			✓	✓			
純度			✓			✓							✓				✓		
反應性		✓	✓					✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
催化活性	✓	✓	✓				✓	✓		✓	✓								
玻璃轉變				✓	✓										✓	✓			✓
輻射影響	✓	✓				✓	✓	✓		✓	✓			✓	✓	✓			✓
熱化學常數	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

熱分析技術可在研發單位進行新產品開發工作，例如材料選擇、產品比較、功能評估、新材料開發、配方最適化、以及熱動態與動力理論方面之研究。其可提供新產品之檢驗與獲得最具能效的設計及發展之技術。而在生產單位可進行品質管制和保證工作，諸如物品比對，物料鑑定、品質改進、進

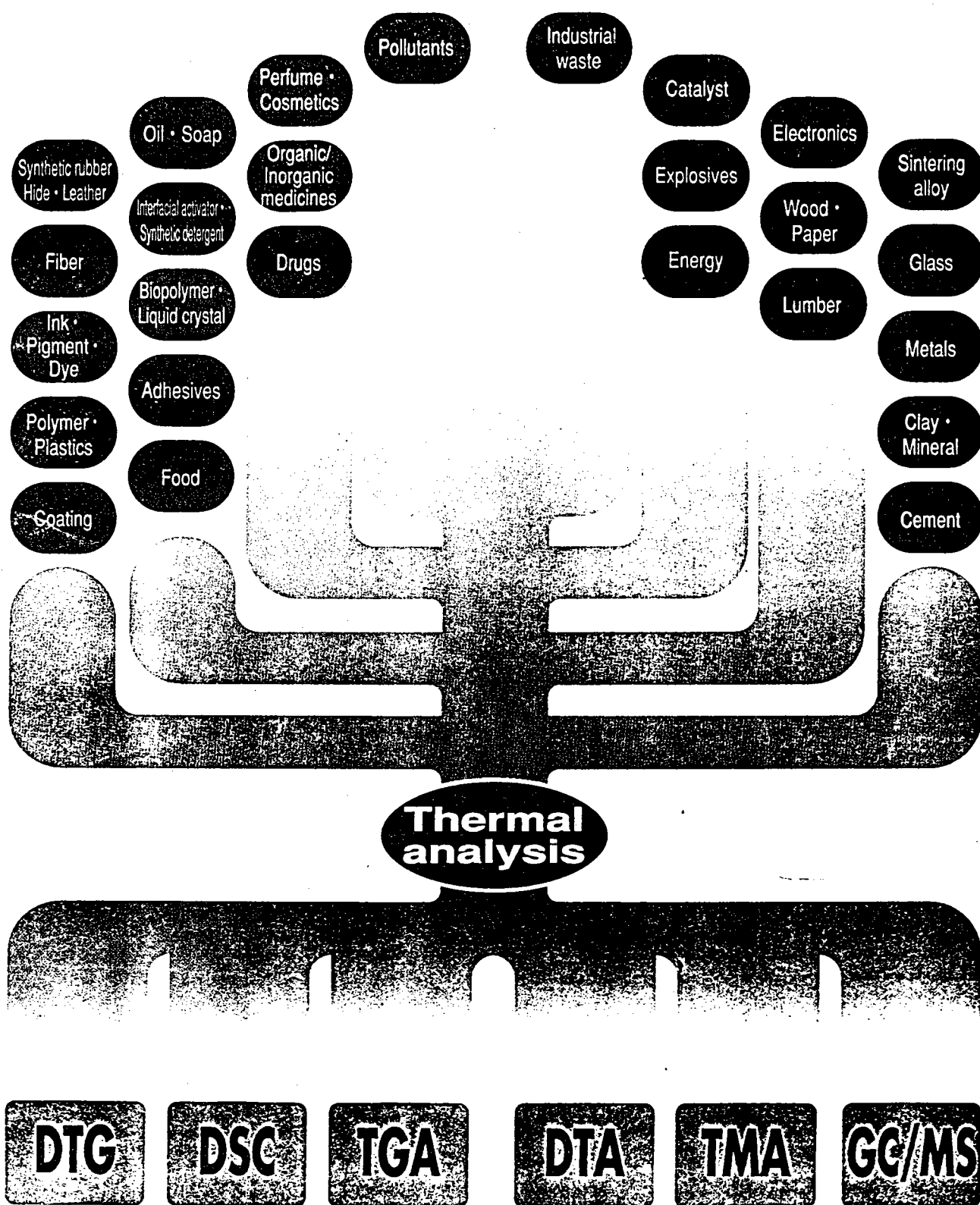
料與出貨一貫性及產品問題之探討與解決。此趨勢將因消費者要求以最廉價可取得高品質之需求，以及可在國際上具有競爭性而更顯得其應用更具有價值性。

熱分析實驗依所需量測之物理性質及使用技術而異，然而基本上含動態與靜態兩種分析，前者為研究試料之物理性質隨溫度之變化特性，而後者為探討試料在定溫下、其材料性質與時間之關係。

(三)熱分析在水泥研究上之應用

近二十年來，DTA在水泥工業上已發現有多種應用，可診斷微小的化學變化且配合X光繞射分析及掃描式電子顯微鏡之應用，可以提供卜特蘭水泥及其水化產物有關的分析資料，使其成為一項主要之分析方法，此技術簡便，快速及精準。且可提供使用其他技術並無法迅速取得之附加資料。除外，它可特別應用於偵測水泥水化行為及在水泥單礦物如矽酸三鈣、矽酸二鈣、鋁酸三鈣、鋁鐵酸四鈣等摻加或未摻加無機物如飛灰、矽灰高爐石粉或有機物如加速劑、緩凝劑及強塑劑等後在凝結期間水化生成物之形成特性，DTA亦曾在其他水硬性水泥如石膏、高鋁水泥及波索蘭材料上應用。

其他常用於水泥分析方面之熱分析技術如熱重分析儀(TGA)，導數熱重分析(DTG)、導數差示熱分析(DDTA)、差示掃描量熱儀(DSC)和絕熱熱卡計(Isothermal Calorimetry)等。過去曾有一些學者評述熱分析技術在水泥科學上之應用技術與詮釋⁽¹⁰⁻¹³⁾。



圖四 熱分析應用範圍⁽⁸⁾

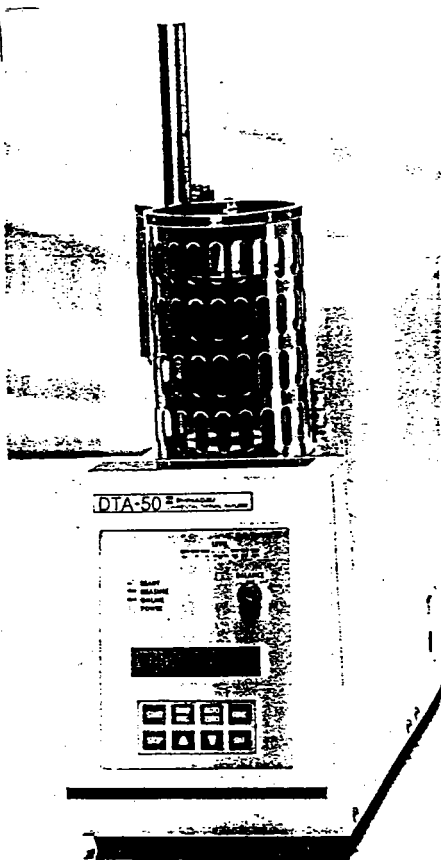
二、熱分析技術測試原理

(一)差示熱分析儀(Differential Thermal Analyzer,DTA)

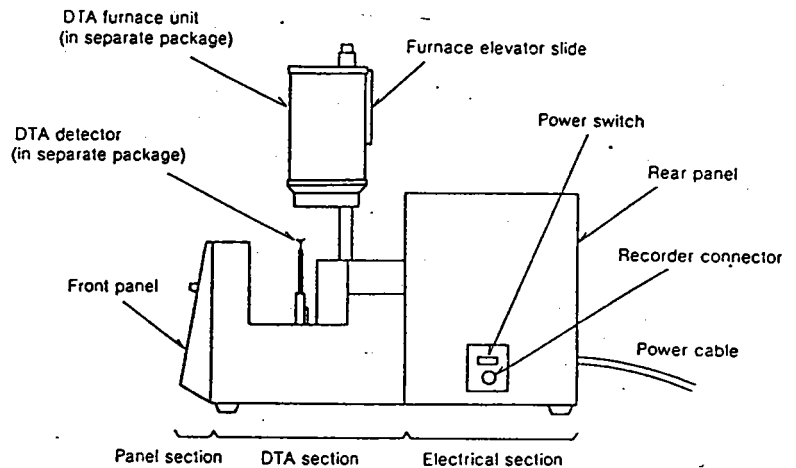
本儀器(圖五)⁽¹⁴⁾為應用最早之熱分析儀器，在功能上僅適用於定性分析，但可使用於1200°C之高溫是測定在控制之溫度程序下，試料與參考物間之溫度差與溫度(或時間)之關係，可以數學式表示為

$$\Delta T = T_s - T_r = f(T, \text{或} t) \quad (1)$$

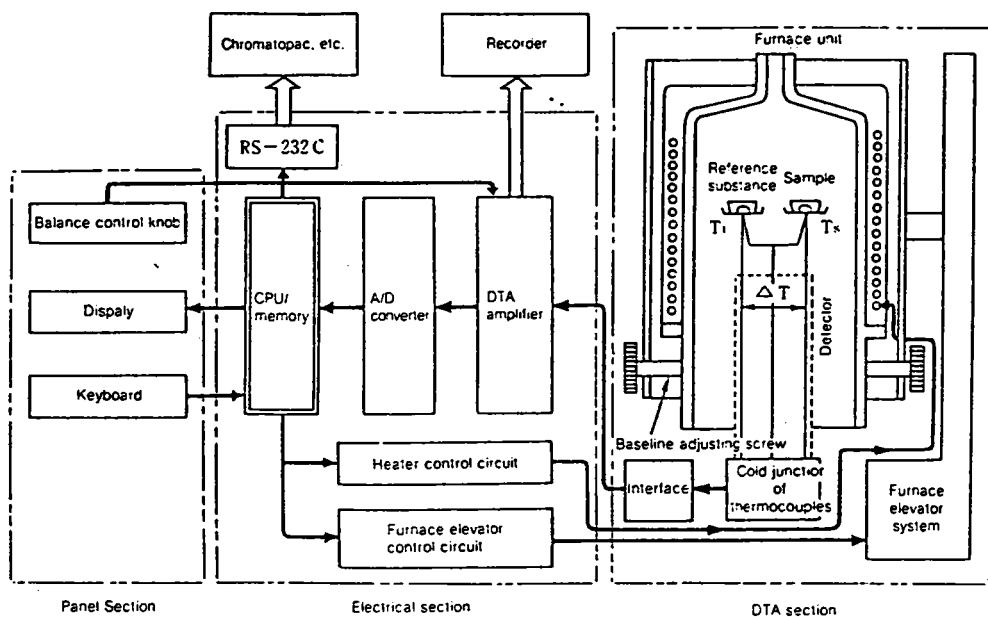
式中 T_s ：試料溫度
 T_r ：參考物溫度



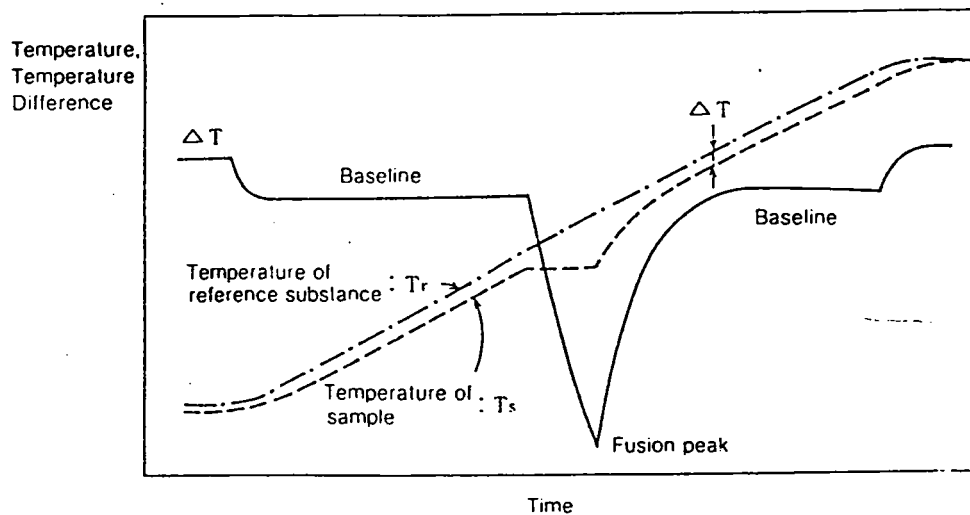
(5a) DTA形貌



(5b) DTA-50剖面

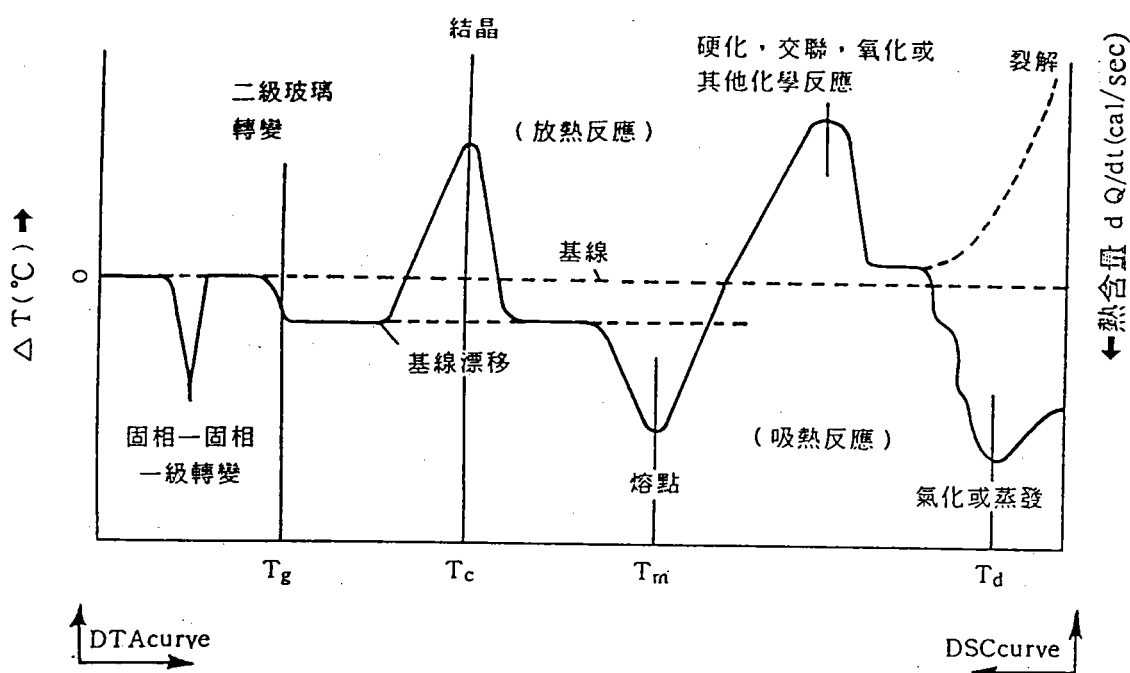


(5c)DTA - 50原理與結構



(5d)DTA曲線範例
圖五DTA - 50概觀⁽¹⁴⁾

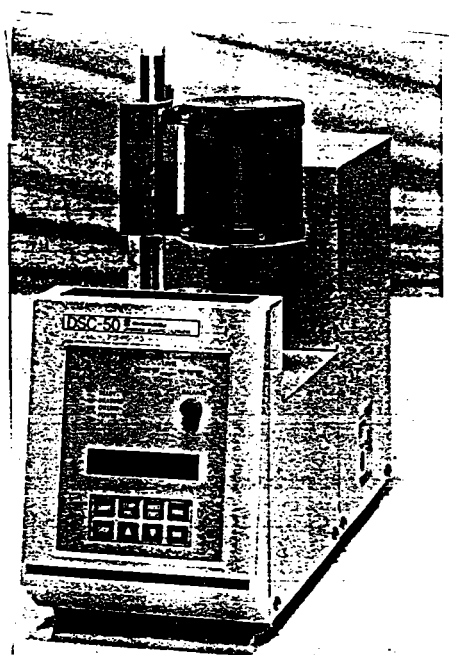
實驗設計係將試料與參考物分別置於兩個坩鍋中，再置於加熱爐中之支持器中，兩者同時在熱傳導速率及熱容量相同之環境條件下等速升溫。當試料升溫至轉移點如晶相轉變，熔點及沸點等情況下，則加熱器所供應之能量為試料所吸收（吸熱）或試料釋出能量（放熱）等將使試料之溫度發生異常之變化。而熱惰性之參考物則未產生任何變化。因而可記錄其溫度差隨時間（或溫度）變化之DTA曲線，由於試料晶體之相變化將產生向上之放熱峰，而因熔解或分解反應，則會形成向下方之吸熱峰（圖六）⁽⁷⁾，由峰之位置可確定發生熱效應時之溫度，並可由峰之面積了解反應過程中之動力學特性。



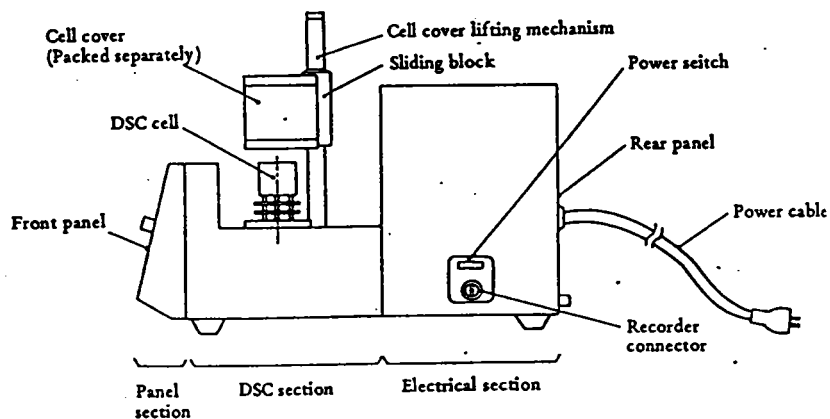
圖六 高分子材料之DTA及DSC分析曲線圖。⁽⁷⁾

(二)差示掃描量熱儀(Differential Scanning Calorimeter,DSC)

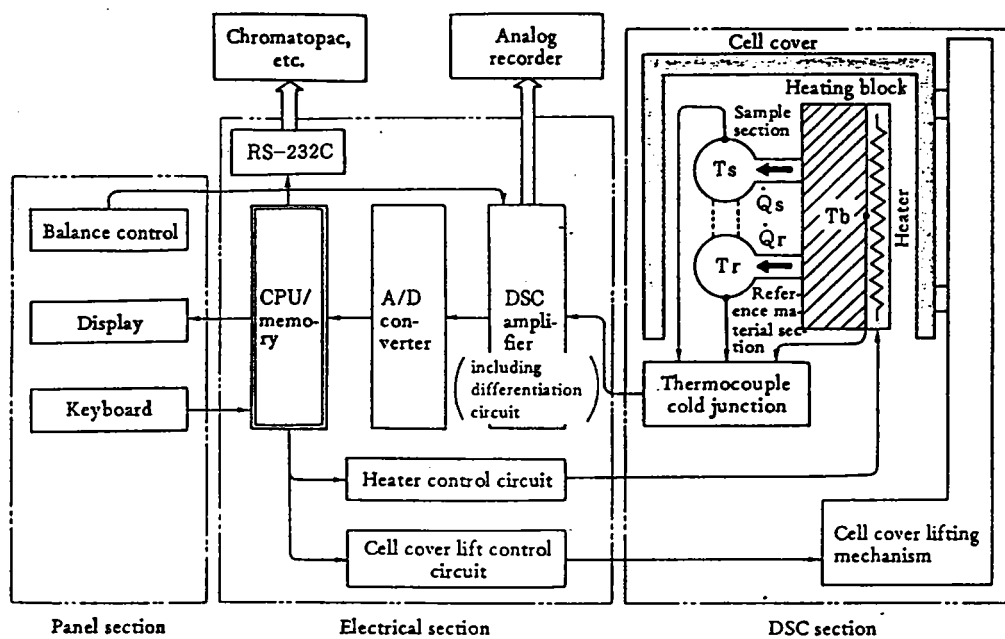
本儀器（圖七）⁽¹⁵⁾是在上述差示熱分析儀技術之基礎上發展出來的，有兩種類型之儀器（圖八）⁽²⁾，一者為熱流型差示掃描量熱儀與上述差示熱分析儀在儀器結構組成上非常相似。而另一為功率補償型之差示掃描量熱儀，與前者之差異性是在試料側與參考物側下方各自有一個加熱器，同時還增加一個功率補償放大器。



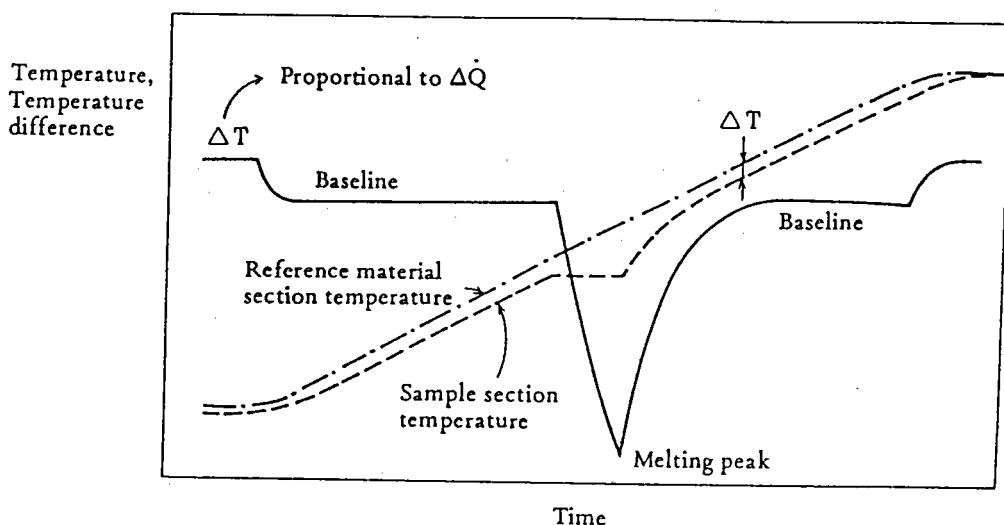
(7a)DSC-50形貌



(7b)DSC-50剖面



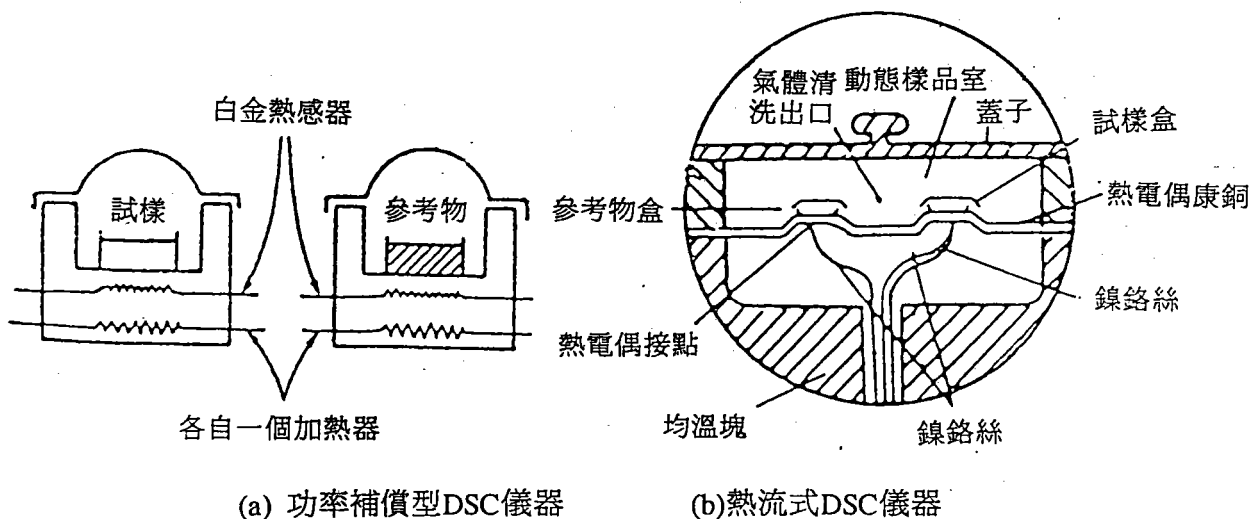
(7c)DSC-50原理與結構



(7d)DSC曲線範例

圖七 DSC-50概觀⁽¹⁵⁾

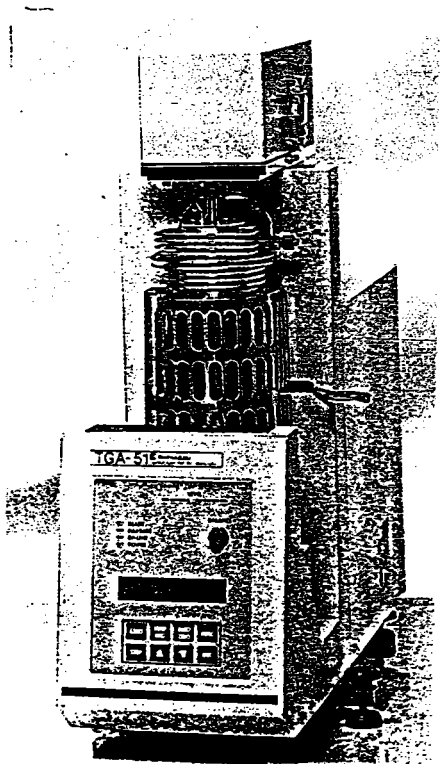
基本原理是將待測試料與參考物放進樣品槽中，再置於加熱感測系統中藉不同（或單一）之加熱器，將熱量同時供應至試料與參考物上，使兩者之溫度保持相同，可精密測定兩者之能量差，同時可取得定性與定量之分析數據，而其缺點是僅能加熱至725°C。



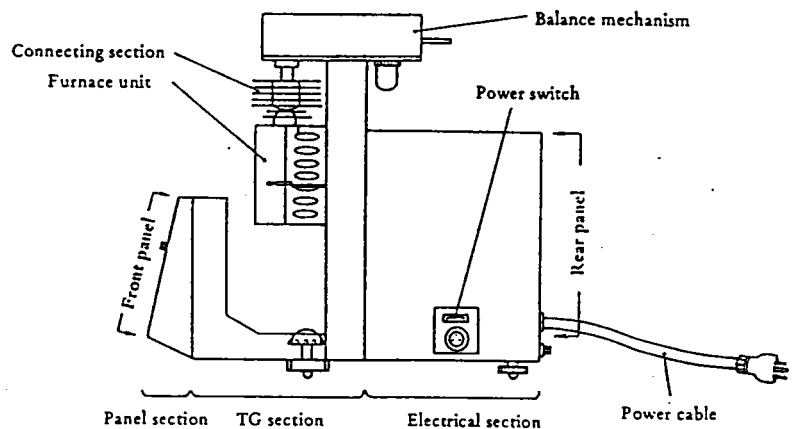
圖八 功率補償型和熱流式DSC儀⁽²⁾

(三)熱重分析儀(Thermogravimetric Analyzer,TGA)

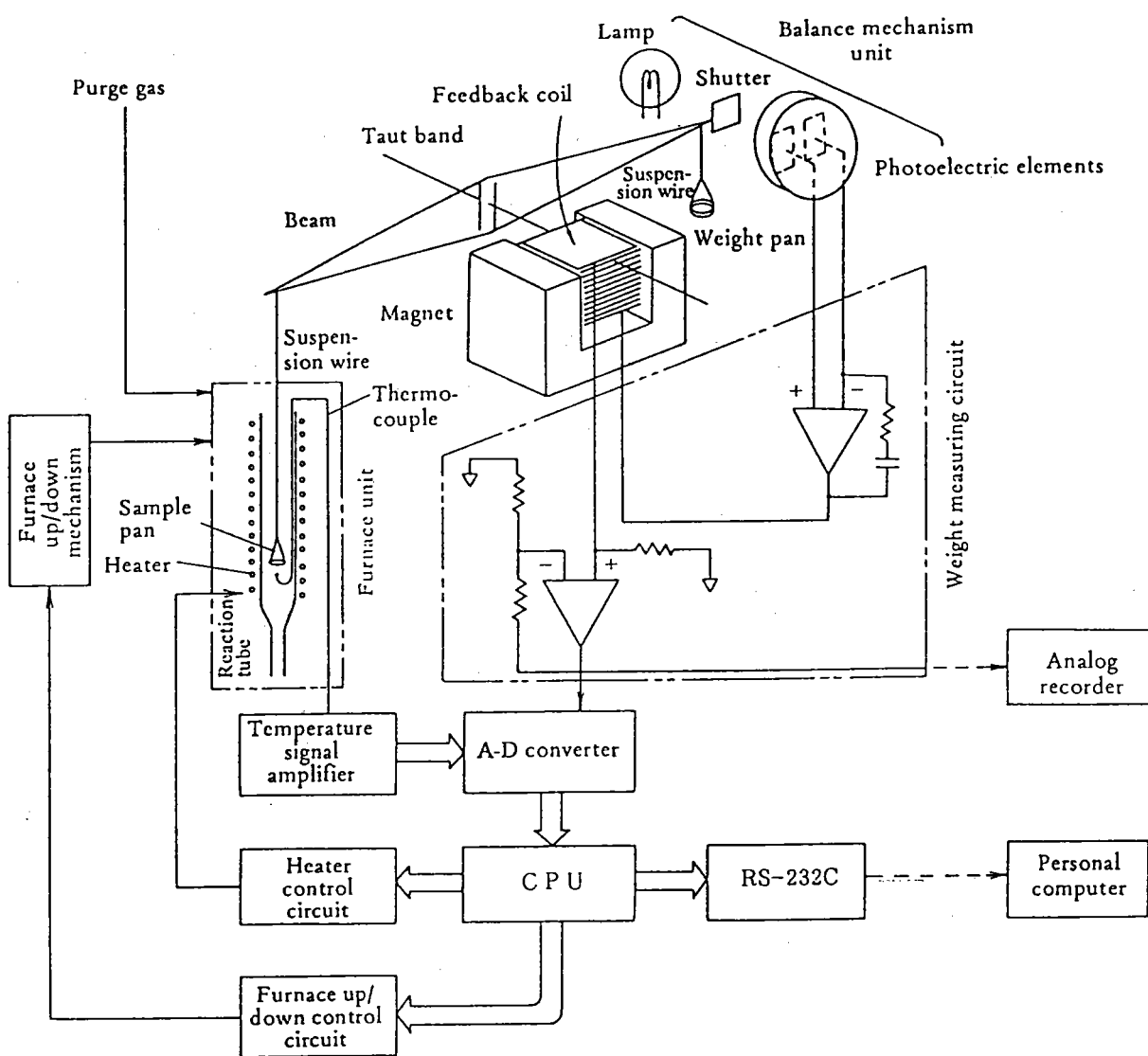
本儀器（圖九）⁽¹⁶⁾是利用上述之加溫系統並與電動微量天平結合，在溫度動態變化下，記錄試料之重量變化，一般化合物在升溫時，呈現重量減少現象，此係因被吸附之小分子或試料本身分解所致。為促使分解反應完全，需通入惰性氣體（例如高純度氮氣），其流速以不影響微量天平之平衡為原則。該微量天平之平衡桿中央附有電磁鐵，天平因為加入試料而失去平衡時，桿端光電池受光放電，電流通過電磁鐵，產生扭力使其平衡恢復，記錄流過電磁鐵之電流量即與試料之重量成正比。天平和試料等均置於密閉系統中，不受外界氣流之影響，偵測重量可至 $0.1\mu\text{g}$ 。所測試之試料量宜愈少量愈好。所得數據除可供分析熱安定性外，並可知物質之熱裂解溫度，可供定性定量分析，對水泥水化之含水量，TGA可偵測其微量變化，靈敏度約為 $0.1\mu\text{g}$ 。



(9a)TGA形貌



(9b)TGA - 50剖面



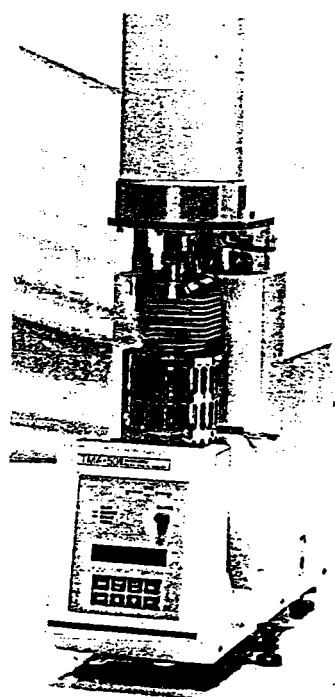
(9c)TGA-50原理與結構

圖九 TGA-50概觀⁽¹⁶⁾

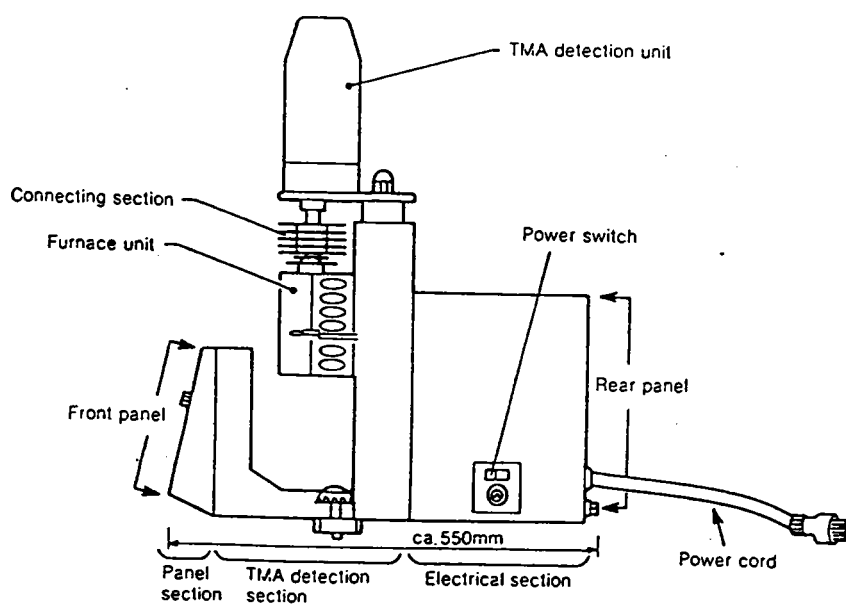
(四)熱力學分析儀(Thermal Mechanical Analyzer,TMA)

本儀器（圖十）⁽¹⁷⁾為量測材料在溫控系統中，因受熱變化所產生之物理或力學性質特性如膨脹係數、彈性模數、應力應變等。除可明瞭各種材料本身之耐熱性及使用之溫度極限外，若經適當之實驗設計尚可用以評估不同材料間之相容性。實驗時將一探棒加壓於試料上，藉線性可變式差示轉換器LVDT (Linear Variable Differential Transformer)記錄試料的體積受熱及受壓

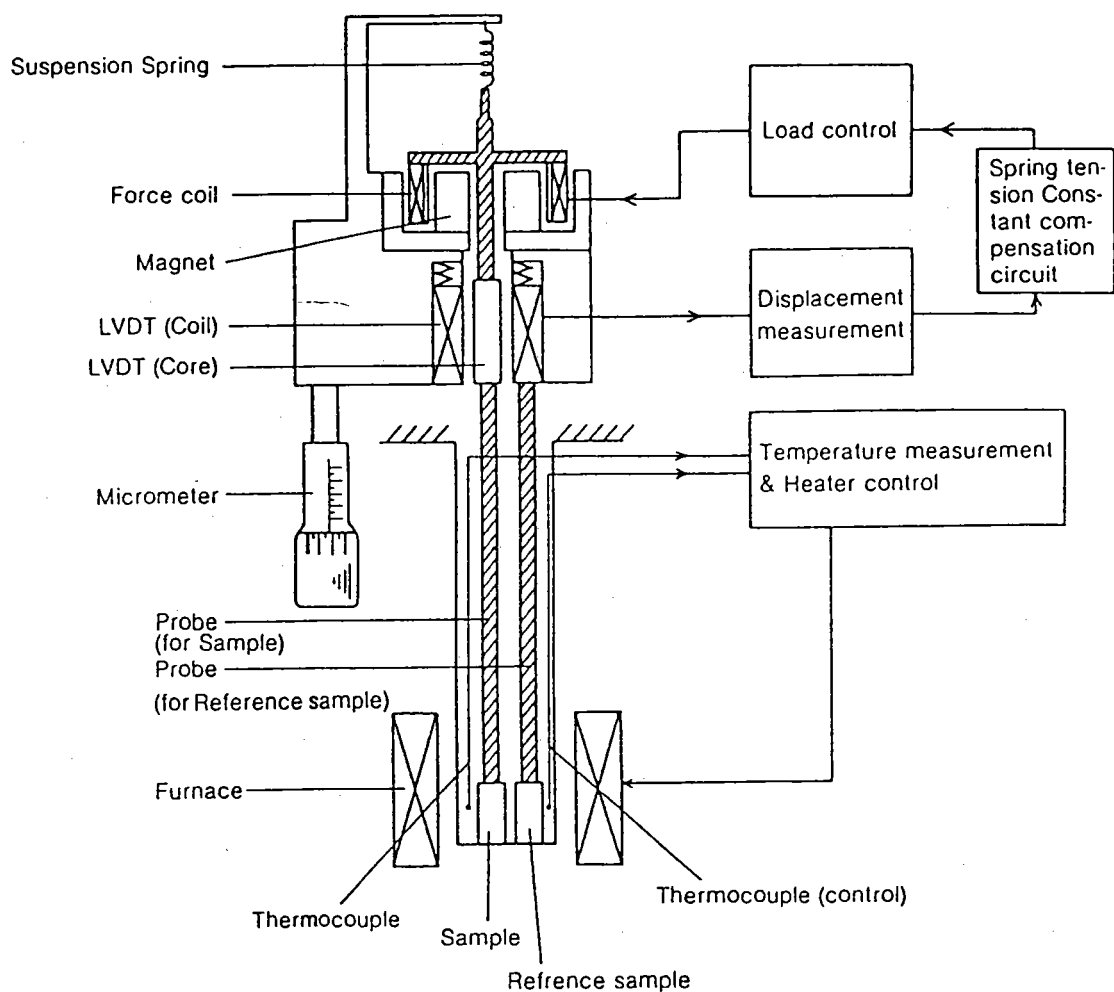
後隨著溫度及時間變化之穩定性。除外，本儀器亦可供估算硬化程度、動態及拉伸等各方面之測試。



(10a)TMA形貌



(10b)TMA-50剖面



(10c)TMA-50原理

圖十 TMA-50概觀⁽¹⁷⁾

三、熱分析技術之理論基礎

(一)DTA及熱流型DSC

Gray⁽¹⁸⁾曾發展描述DTA和DSC曲線之一般理論，熱分析池主要組成示意如圖11所示，其基本假設如下：

- (1) 試料溫度 T_s 與參考物溫度 T_R 是均勻的，而且與容器之溫度相等，因此熱電偶量測溫度點在試料中之任何位置，與接觸容器外側之測量效果一樣。

(2) 在所研究之溫度範圍內，試料和參考物之熱容量及控制熱量流動之熱阻為一定值。

(3) 加熱源（爐子）向兩個容器傳導之熱量與溫度差成正比，比例係數不隨溫度而變，在單位時間試料放熱量 dH_s/dt 為正值，而吸熱時為負值。

對質量為 m 之試料，其比熱為 C_s ，欲使其升溫 ΔT_s 未發生反應時，所需熱量為

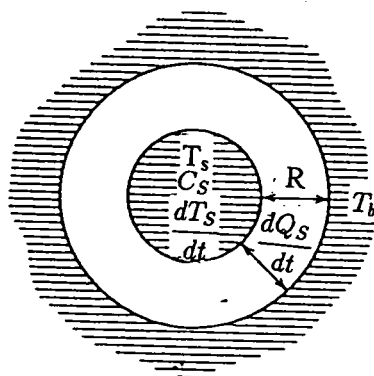
$$\Delta Q_s = m \cdot C_s \cdot \Delta T_s \quad (2)$$

單位時間傳給單位質量之試料之能量為

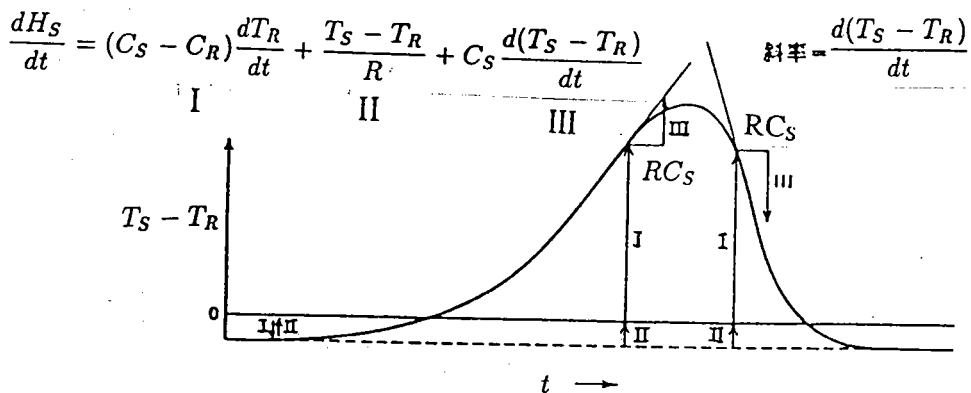
$$\frac{dQ_s}{dt} = C_s \frac{dT_s}{dt} \quad (3)$$

當試料發生熱效應（如放熱反應）時，試料所放出之熱量除增加試料溫度外，另一部份消失於周圍之環境中，因熱能不滅，故可得試料(S)側在升溫度速率 (dT_s/dt) 下，所需之熱量為：

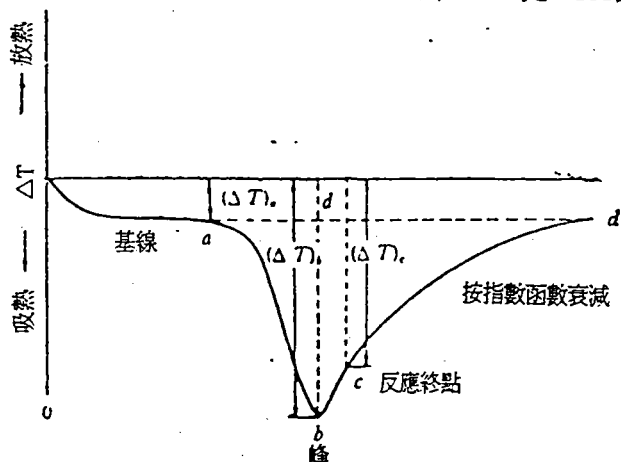
$$C_s \frac{dT_s}{dt} = \frac{dQ_s}{dt} + \frac{dH_s}{dt}$$



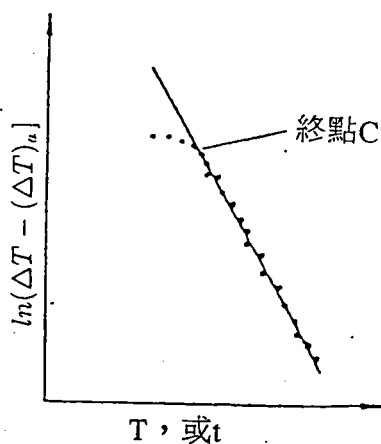
圖十一 熱分析池示意圖^(2,7,18)



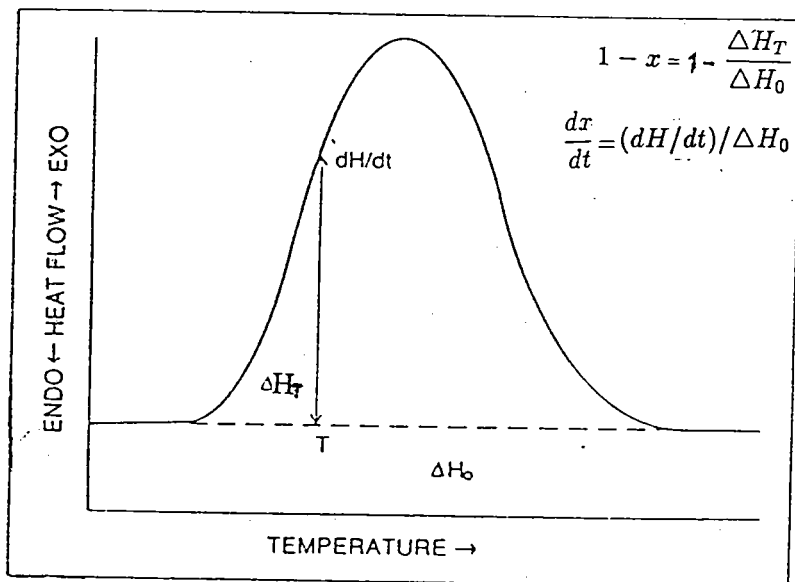
圖十二 從DTA曲線測定 RdH/dt ^(2,7,17)



圖十三 DTA吸熱轉變曲線



圖十四 DTA曲線反應終點C之示意圖



圖十五 轉化反應之DSC曲線 ⁽²⁰⁾

式(4)右端第一項為熱源在單位時間傳給試料之能量，而第2項為試料之熱效應。

熱量消耗於周圍環境之速率，將受熱阻和試料與環境之溫差所控制。依牛頓定律

$$dQ_S/dt = (T_b - T_s)/R \quad (5)$$

式中 T_b ：環境（熱源）之溫度

T_s ：試料和裝試料的容器之溫度

R ：試料容器與環境間之熱阻

式(5)代入式(4)，經整理得：

$$\frac{dH_S}{dt} = C_S \left(\frac{dT_s}{dt} \right) - \frac{dQ_S}{dt} = C_S \left(\frac{dT_s}{dt} \right) - \frac{T_b - T_s}{R} \quad (6)$$

同理參考物(R)側，升高溫度 T_R 所需之熱量為：

$$C_R \left(\frac{dT_R}{dt} \right) = \frac{dQ_R}{dt} + \frac{dH_R}{dt} \quad (7)$$

$$\text{因 } dQ_R/dt = (T_b - T_R)/R \quad (8)$$

$$\text{故 } \frac{dH_R}{dt} = C_R \left(\frac{dT_R}{dt} \right) - \frac{T_b - T_R}{R} \quad (9)$$

將式(6)與式(9)相減可得

$$\frac{dH_S}{dt} - \frac{dH_R}{dt} = C_S \left(\frac{dT_S}{dt} \right) - C_R \left(\frac{dT_S}{dt} \right) + \frac{T_S - T_R}{R} \quad (10)$$

因參考物無熱效應，所以 $dH_R/dt=0$ ，故可得

$$\frac{dH_S}{dt} = C_S \left(\frac{dT_S}{dt} \right) - C_R \left(\frac{dT_R}{dt} \right) + \frac{T_S - T_R}{R} \quad (11)$$

$$\text{因 } \frac{dT_S}{dt} = \frac{dT_R}{dt} + \frac{d(T_S - T_R)}{dt} \quad (12)$$

故將式(12)代入式(11)可得

$$\frac{dH_S}{dt} = C_S \left[\frac{dT_R}{dt} + \frac{d(T_S - T_R)}{dt} \right] - C_R \left(\frac{dT_R}{dt} \right) + \frac{T_S - T_R}{R} \quad (13)$$

整理後，可得

$$\frac{dH_S}{dt} = (C_S - C_R) \frac{dT_R}{dt} + \frac{T_S - T_R}{R} + C_S \frac{d(T_S - T_R)}{dt} \quad (14)$$

兩端各乘以R，可得試料放熱之瞬間速率爲：

$$R \left(\frac{dH_S}{dt} \right) = T_S - T_R + R(C_S - C_R) \frac{dT_R}{dt} + RC_S \frac{d(T_S - T_R)}{dt} \quad (15)$$

由式(15)，可將在任一時間下之 $R \left(\frac{dH_S}{dt} \right)$ 視爲下列三項之和之和（圖12）⁽¹⁷⁾。

第一項： $T_S - T_R$ 爲所記錄DTA曲線之溫差 ΔT 。

第二項： $R(C_S - C_R) \frac{dT_R}{dt}$ ，是基線至零線之位移量

$$\text{因 } C_S - C_R = \Delta C_P \cdot R = \frac{1}{K}, \quad \frac{dT_R}{dt} = \beta$$

第二項可寫爲 $\frac{\Delta C_P}{K} \cdot \beta$ ，相當於 $(\Delta T)_a = \frac{\Delta C_P}{K} \cdot \beta$ 。而K爲熱傳導率

第三項： $RC_S \frac{d(T_S - T_R)}{dt}$ 它是曲線上任意點之斜率乘上常數RCs，此RCs爲系統之時間常數，其單位爲時間。

曲線上任意意點都適用 $R(dH_S/dt) = I + II + III$ ，故已知RCs則可繪出一條DSC曲線，就可直接反映試料之瞬間熱行爲，圖十三爲典型之DTA曲線吸熱峰。另將式(14)改寫爲下式

$$C_S \left[\frac{d(\Delta T)}{dt} \right] = \frac{dH}{dt} - (C_S - C_R) \frac{dT_R}{dt} - \frac{T_S - T_R}{R} \quad (16)$$

整理得

$$C_S \left[\frac{d(\Delta T)}{dt} \right] = \frac{dH}{dt} - K[\Delta T - (\Delta T)_a] \quad (17)$$

將式(17)自反應起始點a至反應終點c對時間之積分可得

$$\int_a^c C_S \left[\frac{d(\Delta T)}{dt} \right] dt = \int_a^c \frac{dH}{dt} dt - \int_a^c K[\Delta T - (\Delta T)_a] dt \quad (18)$$

$$\text{即 } C_S[(\Delta T)_c - (\Delta T)_a] = \Delta H - \int_a^c K[\Delta T - (\Delta T)_a] dt \quad (19)$$

$$\text{因 } C_S[(\Delta T)_c - (\Delta T)_a] = K \int_c^\infty [\Delta T - (\Delta T)_a] dt \quad (20)$$

將式(20)代入式(19)可得：

$$K \int_C^{\infty} [\Delta T - (\Delta T)_a] dt + K \int_a^C [\Delta T - (\Delta T)_a] dt = \Delta H \quad (21)$$

經合併整理後可得

$$K \int_a^{\infty} [\Delta T - (\Delta T)_a] dt = KA = \Delta H \quad (22)$$

此為著名之speil公式^(2,7,18)，由此式可發現：

- (1) DTA曲線之吸（放）熱峰面積A與反應熱 ΔH 成正比，其比值為熱傳係數K。當儀器條件確定。K值為常數。實際上，K值隨溫度而變，在較窄之溫度範圍下，可視為常數。
- (2) 對同一反應熱 ΔH 而言，熱傳係數愈大則峰面積愈小。即靈敏度愈低，因此在選用坩鍋及爐內氣氛時應考慮此因素。
- (3) 升溫速率 β 未在speil公式中出現。加熱速率對峰面積之影響性，有些學者有不同之看法。該選用多大之升溫速率將依試料性質與測試要求條件而定。反應終點如圖13中之C點，此時由於熱效應結束，故 $dH/dt=0$ ，故式(17)可簡化為

$$C_s \left[\frac{d(\Delta T)}{dt} \right] = -K[\Delta T - (\Delta T)_a] \quad (23)$$

將式(23)移項，積分可得

$$\int \frac{d(\Delta T)}{\Delta T - (\Delta T)_a} = - \int \frac{K dt}{C_s} \quad (24)$$

$$\text{即 } \ln(\Delta T - (\Delta T)_a) = -\frac{K}{C_s} t \quad (25)$$

$$\text{或 } (\Delta T)_C - (\Delta T)_a = \exp \left(-\frac{K}{C_s} t \right) \quad (26)$$

反應終點以後 ΔT 以指數函數衰減回至基線，其確定方法自DTA曲線尾端向峰頂逆向取點作 $\ln [(\Delta T) - (\Delta T)_a]$ 與T(或t)之圖如圖14所示，開始偏離直線之點為終點C，由橫座標可求得對應之溫度或時間。

(二)比熱測定

DSC量測試料之吸熱或放熱速率，縱座標為 dH/dt 。在比熱測定時，可直接測定縱座標之位移，因熱容 $C_p = dH/dT$ ，故與 dH/dt 之關係如下式

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \frac{dT}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} = mc \frac{dT}{dt}$$

式中 $dT/dt = \beta$ 為升溫速率。 c ， m 分別為試料之比熱與質量。

利用DSC測定比熱有直接法和間接法兩種，前者因測定溫度範圍內並不是絕對線性，儀器校正常數不是恆定值及基線不可能完全平直，因此為減少誤差一般都採用間接法。使用DSC儀器，先將兩個空樣品皿以定升溫速率作一條基線，再放入標準物樣品在同樣條件下作一條DSC曲線，然後再用同樣之條件作一條試料之DSC曲線因此可得下列公式

$$C_s - C_r = K S_1 \quad (27)$$

$$(C_s + m_0 c_0) - C_r = K S_2 \quad (28)$$

$$(C_s + mc) - C_r = K S_3 \quad (29)$$

式中 C_s ， C_r 分別為試料側及參考物側之熱容(Heat Capacities)， S_1 ， S_2 ， S_3 為空樣品， $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 及試料下之DSC之縱座標值。而 m_0, c_0 之分別為 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 質量與比熱，而 m, c 為試料之質量與比熱， K 為比例常數因此可得試料之比熱值如下式

$$C = \frac{m_0 c_0}{m} \cdot \frac{S_3 - S_1}{S_2 - S_1} \quad (30)$$

(三)熔點測定

熔點為材料自固態變為液態相時的溫度，為DTA(DSC)最常測定之物性參數之一。其測定之精確度與熱力學平衡溫度誤差可達 $\pm 1^\circ\text{C}$ ，目前常用國際熱分析協會(ICTA)建議之方法，取尖峰前緣最大斜率處之切線與前基線之延長線之交點之溫度代表熔點，而通常以使用峰頂之溫度較為簡便。

(四)純度測定

利用DSC測定化合物之純度，主要是根據Van't Haff公式⁽²²⁾，如下式：

$$T = T_0 - \left[\frac{RT_0^2 x}{\Delta H_0} \right] \frac{1}{F} \quad (31)$$

式中 T_0 ：純材料之熔點($^\circ\text{K}$)

ΔH_0 ：純材料之融解熱(J/mole)，不隨溫度而變。

x ：試料中所含雜質之莫耳數。

R ：氣體常數($0.8305 \text{ cal/mole} \cdot ^\circ \text{K}$)

F ：試料已熔解部份的莫耳數，即熔解率

T ：相對應於 F 下之溫度($^\circ \text{K}$)

以 T 對 $1/F$ 製圖應為一直線，由其斜率可得雜質含量為

由於 ΔH_o 之單位為 J/mole ，不易DSC由曲線中決定（DSC僅提供 J/g ），因此若已知分子量，則乘上熔點下之熱量，可得 ΔH_o 數值，或由適當之參考文獻中取得 ΔH_o 之數據。而熔點(T_o)可DSC由曲線中獲取。

(五)DSC反應動力學模式

動力模式(Kinetic Model)為描述材料受熱反應之速率，與反應溫度的變化。對材料之化學反應研究相當有用。其結果可供科技人員在研究領域，程序控制和品管等方面提供很有價值之數據。在DSC熱分析方面如預測最佳硬化時間，使用壽命及結晶度等。有關反應速率之動力學理論很多，本研究僅應用常用兩種方法：

1.Borchardt & Daniels法^(7,20)

本方法有兩個基本假設條件

(1)反應遵循 n 階動力進行

(2)反應速率常數依Arrhenius公式

依第一個假設條件，因此反應動力方式列如下式

$$\frac{dx}{dt} = K(T)(1-x)^n \quad (33)$$

其中 dx/dt =反應速率($1/\text{sec}$)

x ：轉化率（無單位）

$K(T)$ ：在溫度 T 時之反應速率常數($1/\text{sec}$)

n ：反應級數

由第二個假設條件，可列下式：

$$K(T) = Ae^{-E/RT} \quad (34)$$

式中： A ：頻率因子($1/\text{sec}$)

E：活性能(J/mole)

R：氣體常數(8.314 J/mole.° K)

T：溫度(° K)

對式(34)取對數，可得

$$\ln K(T) = \ln A - E/RT \quad (35)$$

由 $\ln K(T)$ 與 $1/T$ 相對之圖形中之斜率及截距，可求得活性能E及Arrhenius常數A。將式(34)代入式(33)可得：

$$\frac{dx}{dt} = Ae^{-E/RT}(1-x)^n \quad (36)$$

式(36)取對數，可得

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln A - \frac{E}{RT} + n \cdot \ln(1-x) \quad (37)$$

利用轉化反應之DSC曲線如圖15⁽²⁰⁾所示，可求出轉化率(x)為

$$x = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (38)$$

式中 ΔH_0 ：吸（放）熱峰之總面積

ΔH_T ：在溫度T情況下之部份面積

$$\frac{dx}{dt} = (dH/dt)/\Delta H_0 \quad (39)$$

式中 dH/dt 為在溫度T時之吸（放）熱量

由DSC曲線求出 dx/dt 與 x 後，進行線性回歸求解式(37)，則可得一些動力參數的關係圖

2.小澤法(Ozawa Method)^(20,23)

此為近似積分法，應用相當廣泛，其動力方程式為

$$\frac{dx}{dt} = A \exp(-E/RT)g(x) \quad (40)$$

將上式重組並積分可得

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{g(x)} = A \int_{t_0}^t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad (41)$$

式中 x_0 為 $t=t_0$ 時之 x 值，若試料之溫度以一定之速率A，則 x 之變化為

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{g(x)} = \frac{A}{a} \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT \quad (42)$$

式中 T_0 為 $t=t_0$ 時之 T 值。通常在低溫時，速率極低。故

$$\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (43)$$

Doyle⁽²⁴⁾曾將上式右端以函數 P 表示，並列出數據

$$p(y) = \exp(-y)/y^2 \quad (44)$$

當 $60 > y > 20$ 時， $P(y)$ 之近似值為

$$\log p(y) = -2.315 - 0.4567 y \quad (45)$$

$$\text{因此 } \frac{E}{R} p\left(\frac{E}{RT}\right) = \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad (46)$$

$$\log p\left(\frac{E}{RT}\right) = -2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (47)$$

組合式(42)、(43)及(46)可得

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{g(x)} = \frac{AE}{aR} p\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (48)$$

在加熱速率 a_1 下實驗中之溫度為 T_1 ， a_2 之溫度 T_2 等兩種情況下的DSC峰頂顯現相同之反應速率下，則式(48)左端相等，故可得

$$\frac{AE}{a_1 R} p\left(\frac{E}{RT_1}\right) = \frac{AE}{a_2 R} p\left(\frac{E}{RT_2}\right)$$

對上式取對數，並將式(47)代入，可得下列直線方程式

$$-\log a_1 - 0.4567 \frac{E}{RT_1} = -\log a_2 - 0.4567 \frac{E}{RT_2} \quad (49)$$

式中 a_n ：加熱速率($n=1, 2, \dots$)

T_n ：尖峰溫度($n=1, 2, \dots$)

式(49)以 $\log A$ 對 $1/T$ 製圖為一直線，其斜率為 $0.4567E/R$ ，則可求得活性能 E 之數據

在等溫下結晶總速率變化的動力學關係是用Avrami-Erofeev公式即 $1-x = \exp(-Zt^n)$ 。而在DSC曲線中，在其吸（放）熱峰頂之反應速率 $1-x_m$ ，可由式⁽³⁸⁾所定義之轉化率(x)求得在峰頂情況下之 $1-x_m$ 值，如下式：

$$1 - x_m = \begin{cases} \frac{1}{e} (n = 1) \\ \frac{1}{n! - 1} (n \neq 1) \end{cases} \quad (50)$$

除外可根據計算所得活性能數據E代入下列方程式求解頻率因子(A)：

$$\frac{aE}{RT_m^2} - A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_m}\right) = 0 \quad (51)$$

因此由式(49)(50)及(51)可求得E，n，及A值代入式(34)之反應速率常數方程式中，可求得在一定溫度下K之值，另外K值亦可用以計算一定溫度下之反應速率。

$$\frac{dx}{dt} = K(1 - x)^n \quad (52)$$

上式對t積分

$$\int_0^t \frac{dx}{(1 - x)^n} = \int_0^t K dt \quad (53)$$

可得下列數據

$$t = \begin{cases} \frac{1}{K(n-1)}((1-x)^{1-n} - 1) (n \neq 1) \\ -\frac{1}{K} \ln(1-x) (n = 1) \end{cases} \quad (54)$$

因此可計算在各種轉化率x下之時間(t)，可供作老化及使用壽命之評估

(六)用熱重法研究材料之化學反應動力學

隨著材料之發展，需要快速評估材料之熱穩定性和使用壽命，而促進熱重法反應動力學之發展，其特點如下：

- (1)快速、方便、所需試料少，不必進行反應物和生成物之分析
- (2)熱重法可了解整個升溫過程反應之全貌
- (3)只要反應有質量變化，原則上都可應用熱重法研究反應動力學如裂解反應
- (4)一般儘量選用少量試料及較低的升溫速率及多次重覆實驗，以減少誤差量
- (5)可用電腦處理數據

化學動力學是研究化學反應速率和其影響條件。其溫度控制有等溫（靜態）和非等溫法（動態）兩種。而數據處理有積分法、微分法和近似法等，所應用之程式與上述DSC反應動力學方法一致⁽²⁵⁾。

(七)熱應力應變分析

應力定義為單位斷面積下之負荷量。而應變則為在一定負荷及溫度下，試料之長度與其起始時之長度變化量和原來起始時長度的比值。而負荷之種類包括壓力、拉伸和週期性負荷（正弦波負荷）持續進行或以一定速率加載方式。量測所得之試料體積長度之膨脹係數及應力應變關係及彈性模數值（應力／應變）。

試料體積長度變化常以機械光學或電學之轉換器檢測，通常使用線性可變差示變壓器(Linear Variable Differential Transformer, LVDT)。

當試料受熱及負荷作用下將會產生應力應變，而利用LVDT之探棒(probe)可偵測其變化量，探棒之種類將依實驗之材料不同而異⁽²⁶⁾。

四、熱分析技術之影響因素

由於熱分析所使用之試樣相當微量，因此如同任何其他分析器有許多因素會影響實驗結果的性質，精密度和準確度。本研究概述一些重要的參數如下^(27,28)：

(一)影響熱重分析儀(TGA)的因素

1.儀器設備的影響因素

(1) 浮力效應

由於當溫度升高時，氣體體積膨脹會使氣體的浮力降低，促進高溫爐內氣體的對流量增加，樣品支承系統之熱效應，和導入氣體性質的影響，可能會使TGA曲線隨著溫度升高而有上揚的現象發生，而會影響試驗的精度。爲了消除浮力效應的影響，可用反應過之樣品，在相同之操作條件下（如加熱速率、參考物、質量、坩堝材質）導入氣體，再次進行相同的試驗，其結果作爲浮力校正曲線。在分析時，將試驗曲線的數值與校正曲線的數值相減，即可消除浮力效應的影響。

(2) 高溫爐的升溫速率

當高溫爐的溫度升高時，理論上，樣品的溫度亦應同步變化，但是由於

樣品熱傳導特性的影響，樣品的升溫速率會有少許的延遲，若高溫爐的升溫速率愈快，會使樣品重量變化的溫度範圍愈往後移，可能使反應中間產物的變化不易察覺，遇到此種情形可減緩升溫速率，以利提高分析的準確性。

(3) 高溫爐內的氣體環境

在試驗時，若高溫爐內不導入氣體，使爐內形成靜態環境，當樣品受到熱分解時，其周圍的氣體濃度會持續變化，使反應速率減緩，導致分析的再現性較差。為改善分析結果的再現性，可在試驗時導入定流速的氣體，使爐內形成動態環境，促進樣品周圍分解氣體的擴散，避免樣品周圍氣體濃度之改變而影響其反應速率。

(4) 高溫爐內氣體的種類

在試驗時若導入不與樣品反應之鈍態氣體，如氮氣、氬氣等，可帶走由樣品周圍因熱釋出的氣體，可避免另一反應或逆反應發生，並可防止氣體在低溫組件上冷卻下來，若反應產生腐蝕性的產物亦可隨流動的氣體而有不同的變化。若導入氣體的熱傳導度高，則可能加快樣品之熱解反應速率。

(5) 高溫爐內的氣體壓力

若爐內的氣體壓力高，會使反應的啓始溫度往後移，增強浮力效應的影響。在分析時，可以試驗所得之TGA曲線減去浮力校正TGA曲線，消除此效應。若在真空環境下進行試驗，會明顯增加樣品熱解反應的初期質量，可減緩加熱速率，而消除此效應。

(6) 樣品容器的形狀及材質

盛裝樣品之容器，其形狀有平板、盤狀、坩堝等形式，對TGA曲線的影響與反應種類有關。容器的材質有玻璃、三氧化二鋁及各種不同的合金，試驗時宜選擇不會與樣品、參考物、爐內氣體反應之材質。

2. 樣品性質的影響因素

(1) 樣品質量

試驗時樣品的質量愈大，樣品內的溫度變化愈易脫離線性的溫度分佈型態，能量梯度的變化愈大，使反應中間物的變化愈不明顯，增加完全分解的反應時間。

(2) 粒徑

樣品的粒徑愈小，受熱時愈易分解，使熱分解的溫度愈低，且縮小質量

變化的溫度範圍，一般粒徑以通過200號篩網為佳。

(3) 樣品之緊密度與厚度

若樣品以較鬆散的方式堆積，則粒子間的空隙，會降低樣品的熱傳導性質，反之若粒子堆積緊密，則有利熱傳導。樣品堆積的厚度宜薄，以不超過1mm為佳，且樣品形狀應盡量對稱。

(4) 反應熱

樣品的反應熱會造成樣本溫度與爐溫有所差距，差距大小與升溫速率和樣品之熱導性有關。

二、影響差示掃描量熱儀(DSC)及差示熱分析儀(DTA)的因素

1.儀器設備的影響因素

(1) 高溫爐的升溫速率

增加高溫爐的升溫速率，會使放熱或吸熱峰出現的溫度增加，且會使熱峰面積增加，而降低二個相鄰峰的解析度。

(2) 高溫爐內的氣體環境

在試驗時若導入的氣體不會與樣品反應，且與樣品分解的氣體不同時，若增加導入氣體的流量，可降低釋出氣體的分壓，使分解後的氣體較易釋出，導致吸熱或放熱峰出現的溫度會往較低的溫度偏移。而若導入氣體與樣品分解之氣體相同，由於會增加樣品附近相同氣體的分壓，使分解後的氣體較不易釋出，導致吸熱或放熱峰出現的溫度向較高的溫度偏移。若熱傳導度較高的導入氣體，可加快樣品之熱解反應速率，改變吸熱或放熱峰出現的溫度，使靈敏度增加。常用氣體熱傳導度之順序為 $\text{He} > \text{O}_2 > \text{空氣} > \text{N}_2 > \text{Ar} > \text{CO}_2$ 。

(3) 高溫爐內的氣體壓力

當高溫爐內的氣體壓力較高時，會使分解後的氣體較不易釋出，而使樣品分解反應啓始溫度升高。若在真空環境下進行試驗，樣品釋出之氣體會很快的被抽走，因此使樣品反應的啓始溫度降低，同時亦可能降低吸或放熱峰的解析度。

(4) 樣品容器

樣品容器的熱傳導度，會影響DSC吸熱或放熱峰之面積，在吸熱反應中，若降低樣品容器的熱傳導度，可增加吸熱峰的解析度。

(5) 熱電偶之位置和樣品架之幾何形狀因儀器而異，無法改變，只能適當地選擇樣品容器的材質，因DSC/DTA基線之校正相當重要。

2. 樣品性質的影響因素

(1) 樣品質量

樣品質量愈多，會使分解溫度愈高，峰面積愈大。

(2) 樣品之粒徑及堆積方式

樣品的粒徑愈大，吸熱或放熱峰的範圍愈寬，解析度亦較低，在此種情形下試驗時的升溫速率宜慢。粒徑小的樣品，其吸熱或放熱峰較尖，升溫速率可適度加快。樣品的堆積方式和其緊密度由於不易控制，再現性差，試驗時宜盡量與參考物的堆積情形相似。

3. 樣品的熱傳導度

樣品的熱傳導度會影響吸熱或放熱峰的位置，而峰面積會與熱傳導度成反比，對熱傳導度低的樣品，宜降低加熱速率。

至於參考物的粒徑、堆積方式、質量、熱傳導度，應盡量與樣品相似，且不會與坩堝起反應。一般無機物的參考物較常用的是三氧化二鋁，使用前以1200°C高溫處理，除去表面吸附之水份，而有機物的參考物較常使用的是矽油。

DTA/DSC的溫度及熱焓變化量測是定性及定量分析之依據，由於設備量測紀錄之溫度會受儀器的熱效應、操作條件、和電熱偶位置等因素的影響，因此在試驗時需要做溫度校正，其方法是選擇四至五種不同已知熱性質的標準物質，如表四所示，在擬進行試驗的溫度範圍內，依試驗相同的操作條件，記錄標準物質產生熱量變化的起始溫度，由於前述因素的影響，儀器記錄到的溫度，與標準物質已知熱量變化的溫度比較，可能會有差異，因此將儀器記錄到的溫度與標準物質已知熱變化的溫度作圖，得到溫度校正曲線。

DSC由試驗曲線上吸熱或放熱峰的面積，可計算樣品單位質量的反應熱，其計算式如下：

$$\Delta H = K \times A / m \quad (55)$$

其中 ΔH ：樣品單位質量之反應熱或轉化熱

K：能量校正係數

A：DSC曲線上吸熱或放熱峰的面積

m：樣品之質量

能量校正係數與盛裝樣品容器之幾何形狀、熱傳導度有關，一般是以已知反應熱或轉化熱的標準物質，如表四所示，在與擬進行試驗相同的操作條件下，記錄DSC曲線之峰面積，經由式(55)算出此試驗之能量校正係數。理想的標準物質，必須具有化學穩定性高，蒸氣壓低，蒸發熱不影響熱效應等特性。

表四 DSC溫度或熱焓校正常用之標準物質⁽²⁸⁾

物質名稱	溫度(°C)	ΔH (J/g)	溫度(T)或焓(H)校正
銦(In)	156.6	融解， 28.5	T，H
鋅(Zn)	419.6	融解， 112.0	T，H
鋁(Al)	660.4	融解， 399.4	T，H
碳酸銦(SrCO_3)	924.0	分解， 123.0	T
金(Au)	1064.4	融解， 64.0	T，H

五、水泥材料水化熱之量測

水泥或其單礦物與水發生反應的過程中會放出大量的熱量。若將水泥與水拌合後放在真空瓶或絕熱的容器中，並在一定時間內記錄此水泥漿體的溫度變化，則將可發現到這種放熱現象。混凝土在冬季施工情況下，水泥的水化熱有助于混凝土的保溫，以抵抗外界寒冷天候可能引起的結冰或延緩水泥之凝結硬化的進行。然而在巨積混凝土構件中，其絕對的放熱數量均較大或是放熱速度都較快速，對工程本身都會有很大影響。由於混凝土的導熱能力很低，由水泥所散發出來的熱量都聚集在混凝土的內部。長時間不易發散出來，而使得混凝土的溫度升高，有時可高達50°C。根據熱傳導定律，物體熱量的散失與其傳熱距離的平方成反比，例如：15公分的混凝土牆，在其內的

熱量散失至兩側的冷空氣中，若散失其中之95%熱量，則約需1.5小時。而1.5公尺厚的混凝土牆（相當於沉箱），散失一同樣的熱量約需1個星期。如果厚度達到15公尺（相當於拱壩的厚度），則約需2年。而對於厚度達150公尺的重力壩，則需200年⁽²⁵⁾。由於水化熱量大，會引起溫度上升，而造成水泥硬化時發生體積膨脹，等冷卻到其周圍的氣溫時，又會發生收縮。因此在巨積混凝土，由於其斷面積大，混凝土內部水化熱分佈不平均而造成相當大的溫差和溫度應力。致使混凝土內部發生龜裂，而帶給工程上不同程度的危險性。此種現象在自動化澆灌巨積混凝土施工常會發生。因此如何降低混凝土內部的發熱量為保證巨積混凝土不發生龜裂的重要因素。是故除要求施工單位採取降熱的措施（例如降低施工所使用材料的溫度，例如減少水泥用量或使用低熱水泥以及在澆灌混凝土時預埋冷卻水管可供噴水用等）以外，還必須對所使用水泥的水化熱控制在一定的範圍之內。因此水泥水化熱的測試是相當的重要。

經過澆置後之混凝土必需養治，才可獲得優良品質。混凝土之品質與其中水泥的水化作用程度有密切的關係。水化作用越充分，則其品質越佳。養治之作用為供應及保持混凝土中之水分並維持在適當之溫度，以利水化作用之進行，養治方法可分濕治、防水物養治、護膜養治、及蒸汽養治等。而其中高壓蒸汽養治1天，即可達到其他養治法28天之抗壓強度。此工法可減少水泥用量，且可使用韌性較差之材料且混凝土不易發生剝落現象，亦可減少白華現象。且其乾縮量僅濕治法之一半。並可增加抗硫酸鹽侵蝕作用之功能等多項優點。然而其缺點為其與鋼筋間之粘結作用會降低。並且在養治前，新拌混凝土至少必須澆置後置於大氣中養治4~5小時後方可置於高壓蒸汽中養治。且其蒸汽溫度雖自65°C升高至79°C，但混凝土強度並無顯著地增加。而且蒸汽之最高溫度不得超過82°C，否則不但不經濟，而且對極限強度會有不良的影響。故蒸汽養治工法仍有其缺失之處。

林銅柱教授曾在行政院國科會經費補助下發展「乾拌蒸汽混凝土」新工法。其施工方式是先將水泥與骨材乾拌後，置於特製的高溫高壓定型鍋中。然後開啓蒸汽製造機加熱至一定的溫度(180°C)及壓力(10kgf/cm²)下。由水蒸汽催化水泥粉末進行水化作用而獲取硬固之混凝土。實驗結果顯示在一天內混凝土可完全凝固，並產生10,000psi之強度。而在電子顯微鏡觀察下，乾拌

蒸汽水化生成物以矽酸鈣膠體為主。氫氧化鈣晶體之生成量比濕拌者少。使用這種工法具有可節省水泥用量、簡化製程、縮短凝結硬化時間及提高混凝土的強度等多方面優點是一個值得研發推廣應用之施工方式⁽²⁹⁾。

水泥水化時會發生溫度變化的主要原因是其中所含幾種單礦物產生的溶解熱，和其水化物在溶液中的沉澱熱所致。這些熱量值的代數和，就是水泥在任何齡期下的水化熱。通常所使用之水泥料在混凝土施工時，其水化及硬化過程中，既使到齡期6個月後，還會繼續放熱。然而大部分熱量在齡期3天內就放出。熱量放出的速率主要決定於水泥的化學成分及水泥單礦物之正確特性等因素。

很明顯地，以蒸氣催行乾水泥料之水化模式與濕拌情況所得結果可能不同。探討水泥在高溫蒸氣與壓力作用下之水化反應是一項具有突破性的基礎研究。研究的目的是在引證蒸氣水化理論，並以實驗佐證。主要實驗工作包括水化熱量測、水化產物的定性及定量分析。對蒸氣催化水泥單礦物粉末的水化機理作深入研究，不但有助於乾拌蒸氣混凝土新工法之市場開發。而且對於預構混凝土生產界可能增加一種創新的工法。

參、實驗部份

一、試驗材料

本研究使用台泥公司出產的普通水泥及法國製的高鋁水泥，普通水泥與各型之高鋁水泥之氧化物含量經使用X光螢光分析結果如表五所示。

水泥單礦物包括矽酸三鈣(C_3S)，矽酸二鈣(C_2S)，鋁酸三鈣(C_3A)及鋁鐵四鈣(C_4AF)等均購自美國施工技術實驗室(CTL)。有 $3500\text{cm}^2/\text{g}$ 及 $6000\text{cm}^2/\text{g}$ 兩種細度。另有美製矽灰，德製 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、石膏、氯化鈉及台電公司的飛灰和中聯公司的高爐石水泥等材料。經X光繞射分析鑑定與國際性粉末繞射標準聯合和員會(Joint Committee on Diffraction Standard, JCPDS)繞射資料庫比對繞射峰位置及繞射峰強度比均相符，高鋁水泥中所含 Al_2O_3 量愈高者，其繞射峰強度比就愈大如表六所示。圖16為XRD測試 C_3A 水化物結果範例。橡膠是使用順益橡膠廠所提供之天然橡膠及人工合成橡膠，而樹脂是使用慶泰樹脂公司所提供之環氧樹脂、聚丙烯、聚碳酸酯塑膠及ABS樹脂等數種高分子材料。

表五 普通水泥與高鋁水泥之主要礦物組成

單 位%											
類別	顏 色	產 品	A	C	S	F	T	M	N	K	來 源
1	灰至黑	Foudu 水泥	39.0	35.5	4.5	16.5	2.5	0.6	0.1	0.15	紅鈦土 紅鈦土 白鈦土 氧化鋁 石灰岩，粘土/頁岩
2	淡 灰	Secar 52	50.4	36.6	6.7	3.2	2.1	0.1	0.1	0.03	
3	灰白或淡灰	Secar 71	70.1	27.0	0.35	0.25	0.05	0.2	0.35	0.05	
4	白 色	Secar 80	80.5	18.0	0.2	0.15	0.03	0.1	0.25	0.03	
5	灰 色	卜特蘭 I 型	5.5	64.0	21.0	2.7	0.0	1.23	0.0	0.0	

說明：水泥化學縮寫符號如下：

A: Al_2O_3 , S: SiO_2 , T: TiO_2 , N: Na_2O , C: CaO , F: Fe_2O_3 , M: MgO , K: K_2O

相對強度(%)
(2θ (度))

强度 顺序	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CH	CSH ₂	高铝水泥(Al ₂ O ₃ 含量)				砂灰	煅灰	高硅石 水泥	普通 水泥
							40%	50%	70%	80%				
1	100 (32.12)	100 (32.21)	100 (33.27)	100 (33.94)	100 (34.19)	100 (11.73)	100 (30.14)	100 (30.14)	100 (30.26)	100 (30.13)	100 (21.50)	100 (26.64)	100 (32.24)	100 (32.28)
2	97.2 (32.36)	74.0 (32.64)	33.9 (59.35)	39.4 (33.54)	63.6 (33.54)	40.9 (29.19)	35.9 (35.75)	41.1 (35.71)	83.8 (18.44)	81.8 (43.42)	28.3 (57.45)	37.8 (26.00)	74.6 (34.50)	95.1 (29.50)
3	67.1 (32.45)	48.1 (41.25)	39.1 (47.71)	31.9 (32.20)	32.1 (47.19)	39.1 (20.82)	33.3 (31.38)	40.1 (33.83)	33.5 (39.43)	77.3 (35.21)	5.8 (26.59)	37.1 (40.89)	65.1 (32.73)	78.0 (34.47)
4	63.2 (41.20)	39.2 (59.52)	17.0 (47.18)	29.9 (50.81)	19.8 (37.47)	27.5 (33.38)	27.5 (33.38)	33.8 (17.41)	31.0 (57.52)	58.8 (35.48)	2.7 (16.48)	31.2 (29.56)	53.7 (32.74)	67.7 (32.74)
5	45.1 (29.29)	28.7 (33.00)	16.6 (58.09)	23.1 (12.20)	23.6 (28.73)	4.9 (50.39)	27.3 (35.44)	33.0 (33.29)	27.1 (44.53)	51.4 (25.64)	2.7 (60.01)	28.2 (33.25)	40.2 (30.22)	44.0 (44.68)
6	41.9 (29.60)	19.1 (45.82)	16.3 (15.58)	20.0 (44.19)	15.2 (54.47)	2.8 (47.90)	23.1 (19.04)	30.5 (47.19)	25.4 (25.61)	33.5 (68.22)		28.2 (35.28)	29.8 (30.22)	37.2 (41.41)
7	31.0 (51.71)	18.7 (39.51)	15.4 (47.85)	19.8 (50.27)	3.6 (8.77)	2.7 (40.71)	18.8 (33.33)	20.8 (37.36)	24.6 (14.59)	32.6 (37.84)		21.5 (20.85)	25.6 (51.91)	31.0 (51.92)
8	24.1 (51.44)	16.8 (44.82)	13.3 (21.88)	15.7 (21.88)	15.7 (24.39)	2.3 (50.54)	18.3 (24.01)	20.4 (32.28)	24.6 (19.11)	28.4 (35.75)		18.5 (60.61)	21.1 (62.70)	19.0 (62.51)
9	24.1 (51.96)	16.4 (44.65)	10.5 (41.03)	13.2 (60.16)	2.5 (7.51)	1.8 (25.50)	16.0 (47.20)	19.4 (19.04)	23.9 (32.02)	27.6 (19.04)		13.2 (50.10)	14.9 (38.90)	18.7 (58.73)
10	24.1 (56.31)	14.7 (37.41)	9.1 (38.50)	12.6 (34.86)	1.7 (59.35)	1.6 (36.67)	12.9 (44.65)	16.6 (24.01)	23.7 (35.78)	25.0 (66.55)		10.9 (42.59)	14.9 (62.36)	16.1 (47.15)

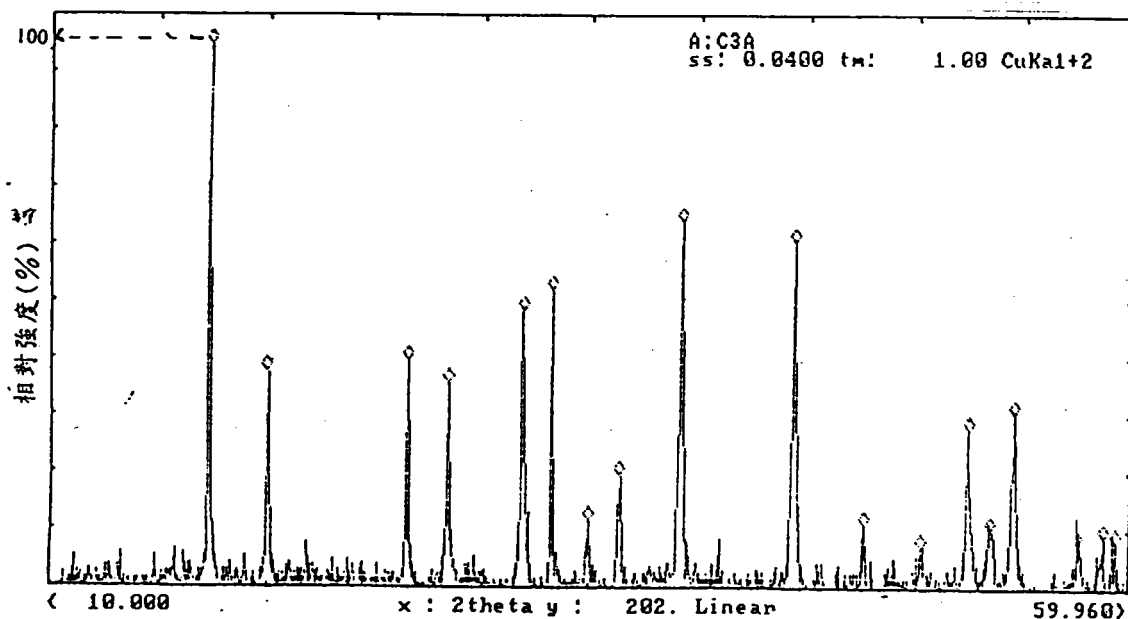


圖16 C₃A水化生成物的X光繞射分析範例

二、試體準備

未研究使用日製Shimadzu熱分析儀包括DTA，DSC，TGA及TMA。可量測試體在設定的溫度及負荷控制下，材料因為水化產生結晶相轉化，使其熱量、溫度、重量、應力應變、彈性模數、熱膨脹係數及硬化動力等隨溫度或時間變化之特性。參考物使用三氧化二鋁($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$)，試體採用上述材料，用水灰比0.6在各特定的養護時間下，水化試料磨成粉末後取10毫克在升溫速率 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ ，由DSC測試至 600°C ，而其他儀器則測至 1000°C 。 500°C 以下使用鋁質樣品盒，而超過 500°C 則用白金盒，使用 N_2 惰性氣體在 $50\text{cc}/\text{min}$ 流動率下進行試驗，並裝有 $300\text{ml}/\text{min}$ 之冷卻循環水，在試驗時導入惰性氣體及循環水，使其具有動態氣氛，易維持及具重現性。

三、試驗方法

(一)DSC與DTA測試

DSC/DTA之原理是利用試料在升溫或降溫過程中，發生物理，或化學變化所吸收或放出之能量而造成試料溫度或熱含量的異常變化，此種能量之差異與溫度之關係圖可供試料之定性分析，DSC與DTA之測試原理相似，均為偵測試料與參考物在相同之升溫條件下，所產生之熱量（或溫度）差值，以瞭解其熱轉移之現象。

(二)熱量動態測試

常用之水泥硬化及反應動力學模式為：

$$dx/dt = K(1-x)^n \quad (56)$$

$$K = A_{exp} \frac{\Delta E}{RT}; \ln K = \left(\frac{-\Delta E}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad (57)$$

式中 dx/dt ：硬化速率；

K：速率常數

A：反應頻率因子；

ΔE ：反應活性能

x：反應轉化率；

R：理想氣體常數

T：絕對溫度(° k)；

n：反應級數

取三個不同溫度製作 $\ln K$ 對 $1/T$ 之圖形，可得一直線其截距為 $\ln A$ 而其斜率 $= -\Delta E/R$ ，因 R 為理想氣體常數，故可求得 ΔE 和 A 值。在恆溫(T)下， K 值為一常數，根據 $\ln(dX/dt) = n \cdot \ln(1-X) + \ln K$ 因此在對數座標，可由其直線之斜率求得 n 值

根據恆溫DSC理論，反應熱與反應轉化率有下列關係

$$X = H/H_T \quad (58)$$

式中 $H_T = H + H_r$ = 恆溫總反應熱(Total heat of isothermal reaction)

H ：恆溫反應熱(Isothermal heat of reaction)

H_r ：恆溫轉化後，殘留之反應(Residual heat)

熱量動態測試方法是先將10mg之試料放入DSC用之鋁質樣品盒中，以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 加熱速率，自 30°C 升至 500°C 可求得放熱反應之尖峰溫度。再由DSC曲線中，找到自硬化起始點之溫度值至硬化放熱峰頂溫度間選三個以上之溫度，各相差 10°C 以供等溫DSC測試之溫度。再量測所選定之溫度下，以時間為函數之定溫下恆溫反應熱(H)，然後將此試料冷卻，以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 之加熱速率進行DSC之變溫測試，求得恆溫硬化後之殘餘反應熱(H_r)，故某定溫下之總反應熱為 H 與 H_r 之總和，即為 $H_T = H + H_r$ = 恆溫總反應熱。

(三) DSC在高分子材料上之應用

利用DSC可以測得聚合物的各種熱性質與熱行為（如圖17）⁽³⁴⁾。隨低溫至高溫，一般會有以下幾個熱行為表現：

- (1) 在低溫時，可得不同結晶態轉變時，所造成一級轉變(first-order transition)之尖峰訊號。
- (2) 在玻璃轉換點， T_g （亦稱二級相轉變），會有基線位移而發生轉折之現象
- (3) 在玻璃轉換點以後，會出現一個由於物質結晶而產生的放峰，其尖峰溫度即為結晶溫度 T_c 。
- (4) 隨溫度的提高，物質之結晶溶解時會出現一吸熱峰，尖度峰溫度則為物質之熔點 T 。

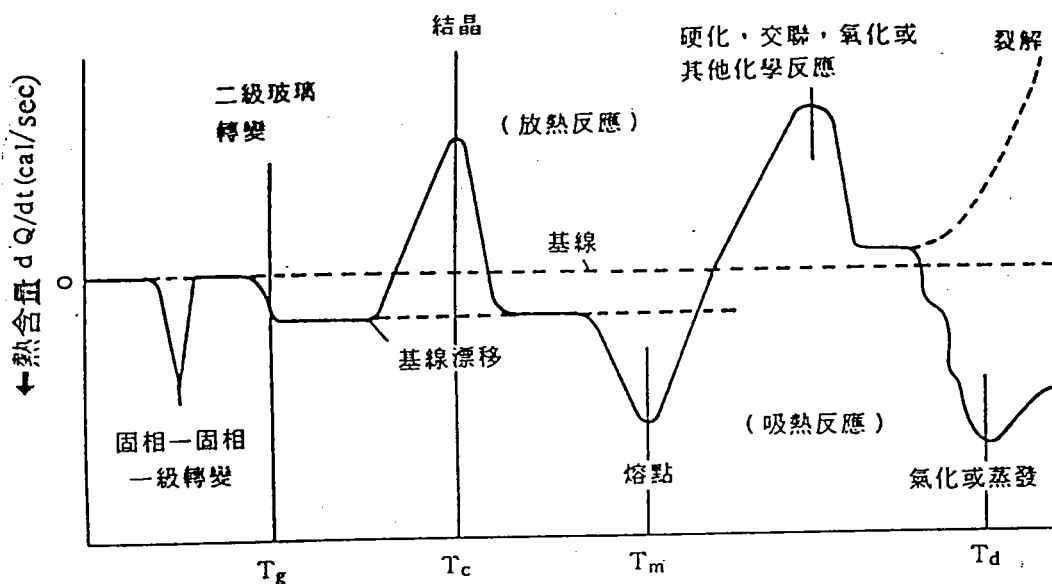


圖17 利用DSC分析聚合物熱行為之曲線圖⁽³⁴⁾

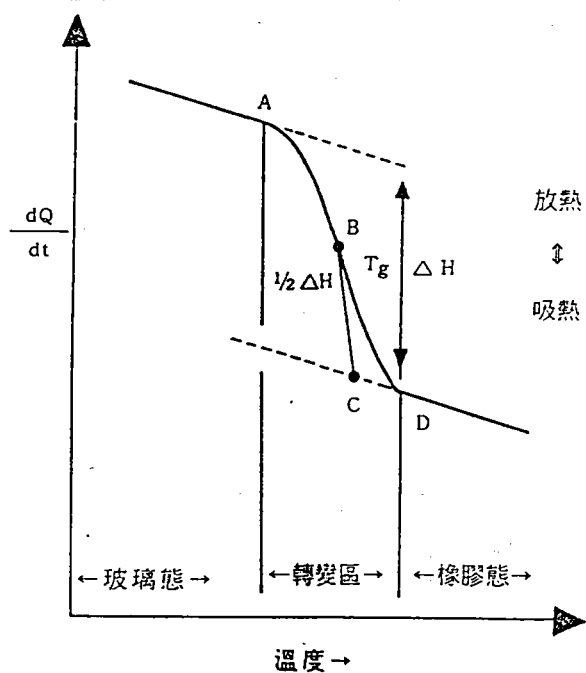


圖18 玻璃轉換點之DSC曲線⁽³⁴⁾

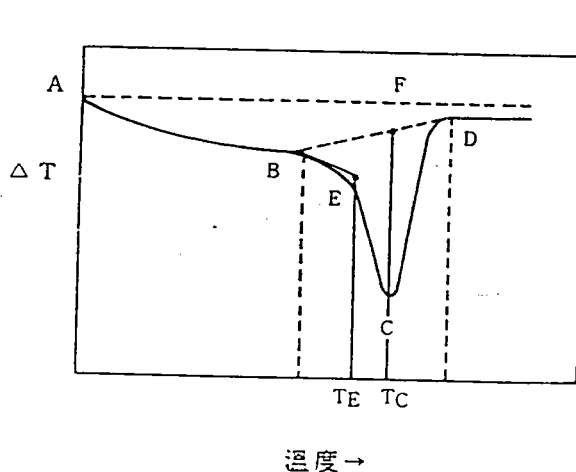


圖19 DSC測定熔點(Tm)之方法⁽³⁴⁾

(5) 當溫度繼續升至足以發生化學反應，如交聯、硬化、氧化等反應時，便會出現一放熱峰。

(6) 若溫度再升高時，物質可能會發生分解或氣化之現象，此時DSC曲線中可能又再出現一吸熱峰，但也可能出現基線持續位移之情況。

在加熱過程中發生基線位移現象代表此物質系統內結構的物質次序或規律性發生變化，此溫度稱為玻璃轉換點。而通常吸熱峰表示物質發生物理性變化，如果其峰為窄小表示高純度材料之晶體重新排列，融合成固態轉化。然而若為寬大則示其熱容量之緩慢變化例如脫水，聚合物熔融或因溫度而產生相變。而通常放熱峰表示物質發生非分解性的化學反應或熱焓減少之相變，窄小者為介隱系統之晶化，可能是過冷液體有機物、無機物或不定形聚合物所造成的，亦有可能由機械應力中所放出之能量，軔化(Annealing)所造成的。

寬大的放熱峰代表聚合反應或熱固性樹脂硬化等非分解性化學反應。而分解性之化學反應所造成的放熱峰，其寬窄則視反應速率之快慢而定，例如炸藥和推進劑之化學反應迅速，故其放熱峰相當窄狹，但氧化性燃燒或分解反應之峰則通常都相當寬大。以下概述玻璃轉換及熔點與結晶度之測定。

1.玻璃轉換點之測定

玻璃轉換點(T_g)是聚合物特性的一個重要參數，除與物質之化學本質有關外，亦與其巨觀結構，交聯程度及稀釋劑濃度有關。它是聚合物由玻璃態轉變為橡膠態的溫度。一般而言，它是塑膠的使用溫度上限，而是橡膠使用溫度的下限。由分子結構來看，在 T_g 以下時，聚合物的運動僅限於各個構成分子的原子在平衡位置所進行之振動，彎曲，或伸張等運動。在玻璃化溫度下，分子鏈雖然不能移動，但鏈段開始運動並出現橡膠態性質。此時，聚合物之比熱，自由體積，折射率，熱膨脹係數以及黏度均發生一明顯的改變。DSC便是利用在 T_g 點時，聚合物之熱容增加之性質作測定，在DSC曲線中，通過 T_g 點後，基線會向吸熱方向位移（如圖18）⁽³⁴⁾。一般定 T_g 點的方法有兩種：第一種為取基線與轉折線之外插交點之溫度（C點），第二種則為取轉移前後基線改變垂直距離之一半（中點）（B點）。

玻璃轉換點是聚合物之無定形(Amorphous)部分從凍結狀態到解凍狀態的一種鬆弛現象。它不像相轉變一般有轉移熱發生，因此其為一種二級相轉變。玻璃轉換點溫度，除取決於聚合物之分子結構外，尚與其分子量，塑化劑用

量，共聚物或其混合物組成比，交聯程度，及聚合物中鄰近分子間的作用等因素有關。就塗料方面而言，樹脂之溶液及成膜性質均取決於 T_g 。因此塗膜性質，如撓曲性、黏度、硬度、附著性、耐衝擊性、耐磨性、濕氣透膜性，以及電氣性質等，皆與 T_g 有關，因此在塗料之應用上，DSC是一種十分重要的技術。

(2) 熔點及結晶度之測定

熔點是材料由固態到液態進行相轉變時的溫度，也是DSC最常測定的一項物性參數。一般而言，聚合物的熔點(T_m)可DSC曲線之尖峰點直接讀出，如圖19中C點。然而曲線之尖峰溫度會受升溫速率的影響而改變，因此，國際熱分析協會(ICTA)建議應取尖峰前緣最大斜率處之切線與基線延長線之交點，即以E點之溫度代表熔點。不過就一般使用，習慣上是選擇尖峰溫度定為其熔點。

另外，聚合物的結晶度亦可由DSC測定其結晶熔化時所產生的熔融熱 ΔH_s （即DSC曲線尖峰之面積），然後與已知百分之百完全結晶聚合物之熔融熱 ΔH_r 相比而求得。聚合物之熔融熱會與其結晶度成正比，結晶度愈高，則其熔融熱愈大。因此某部份結晶物質之結晶度便可由下式計算出來：

$$\text{結晶度} = \frac{\Delta H_s}{\Delta H_r} \times 100\%$$

(四) 水泥水化熱之測定

1. 常溫下水泥水化熱之測定原理

測試水化熱的方法很多，就其測試齡期之長短、傳熱方式、儀器結構等可分為下列三大類：

(1) 直接測定一定齡期下水泥的水化熱

直接測定法又稱為蓄熱法。測定原理是在熱量計周圍溫度不變的條件下，直接測定熱量計內水泥膠砂的溫度變化，計算熱量計內積蓄和散失熱量的總和，而求出水泥水化七天內的水化熱（單位是卡／克）。測定儀器如圖20所示⁽³⁵⁾。應用本方法之國家有蘇聯、羅馬尼亞及中國大陸等。

(2) 適用於較長齡期連續測熱的方法

這種方法為“間接法”（又稱為溶解熱法）。本方法基本上是測量原水泥和硬化水泥的溶解熱，應用Hess的總熱量不變定律，由新鮮水泥與硬化水泥的溶解熱之差值可求得水泥之水化熱。應用該方法的國家很多，如美國、英國、日本、法國、德國及中華民國等。測定儀器如圖21所示^(36,37)。

(3)混凝土絕熱溫升法

測定儀器如圖22所示⁽³⁸⁾，此方法是採用一種與周圍環境不出現熱交換，即絕熱狀態下的裝置，測定水泥混凝土凝結硬化時，溫度上升期間內溫度與時間之關係，而換算為水化熱。所測定之結果相當接近於巨積混凝土的實際情況。可提供巨積混凝土溫控設計之參考數據。

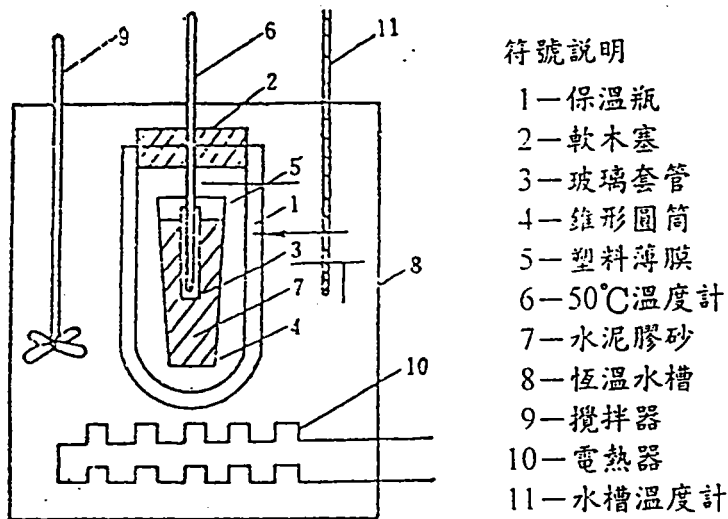


圖20 蓄熱法測定水泥水化熱裝置示意圖⁽³⁵⁾

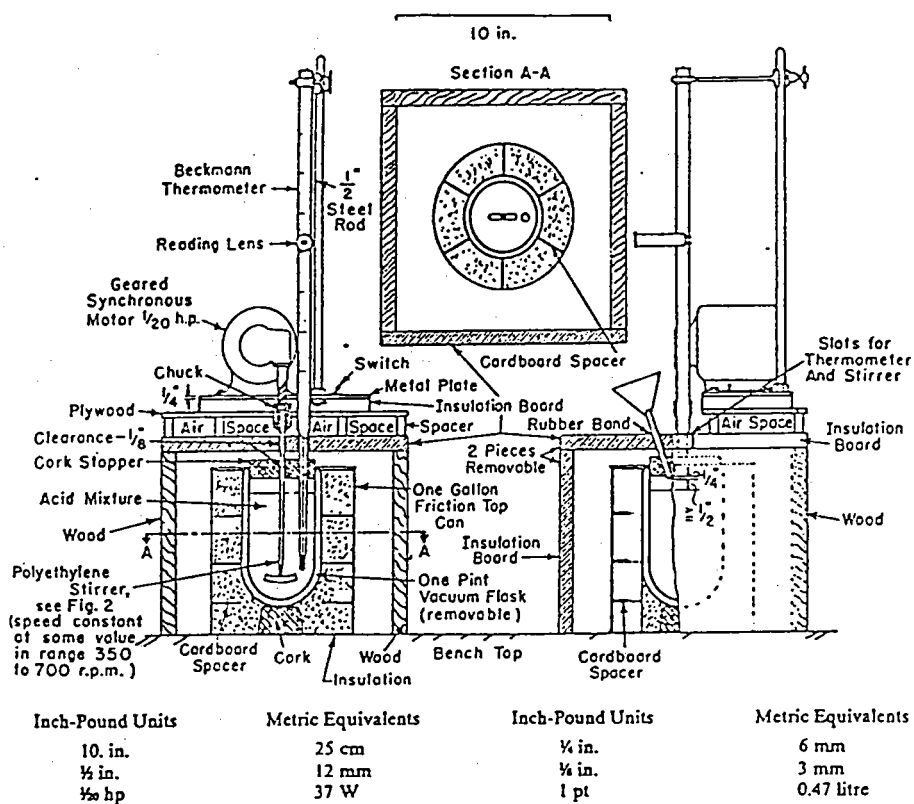
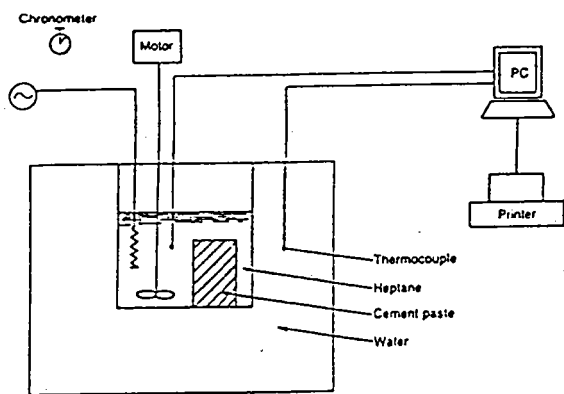
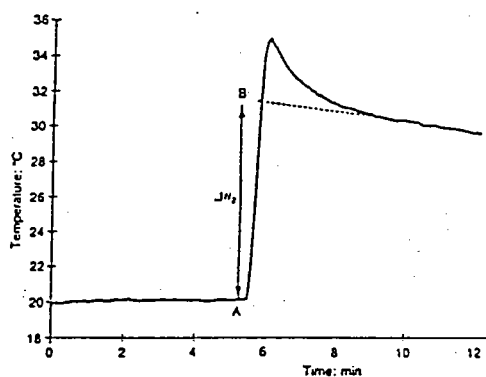


圖21 溶解熱測定水泥水化熱儀器^(36,37)



(a)儀器設備



(b)溫升過程

圖22 混凝土絕對熱溫升測試水泥水化熱法設備⁽³⁸⁾

2.測定方法評估

- (1)直接法：所採用的儀器設備較為簡單，試驗操作亦較方便，易於掌握和推廣使用。多年應用證明直接法所測得的水泥水化熱結果復現性較佳，用此法可測定七天以內任何時間的水化熱及水化速率，可用於研究水化反應。該法最大缺點是測試時間較長，而且不能測定較七天齡期更長的水化熱⁽³⁵⁾。
- (2)間接法所測得的水化熱包括水泥和水混合時間的瞬間放熱量，其結果較直接法更為準確。該法可以測定較長齡期的水化熱，例如28天、3個月、6個月，每次試驗的時間較短。但該法試驗設備較昂貴，測試方法繁雜，不易掌握，推廣使用較困難。如對摻混合材水泥的溶解熱測定時，因為混合材的溶解期長，試驗要求延長溶解時間，但仍會由於部分混合材不能很快地完全溶解，而影響試驗結果的準確性。
- (3)混凝土絕對熱溫升的試驗之優點是可模擬巨積混凝土直接測定溫升之過程，符合實際施工的情況。試驗結果表明各種不同水泥品種、骨料、水泥用量、水灰比及混凝土拌合物的溫度等對混凝土絕熱溫升過程變化有不同程度之影響。它較之間接法或直接法，只能代表在某一定條件下的水化熱更有實際意義，較可反映巨積混凝土內部溫升的情況，可為巨積混凝土溫度計算提供較為可靠的資料。此法之儀器結構較簡單，可測試28天齡期以內的溫升，測更長期的溫升則不適宜。

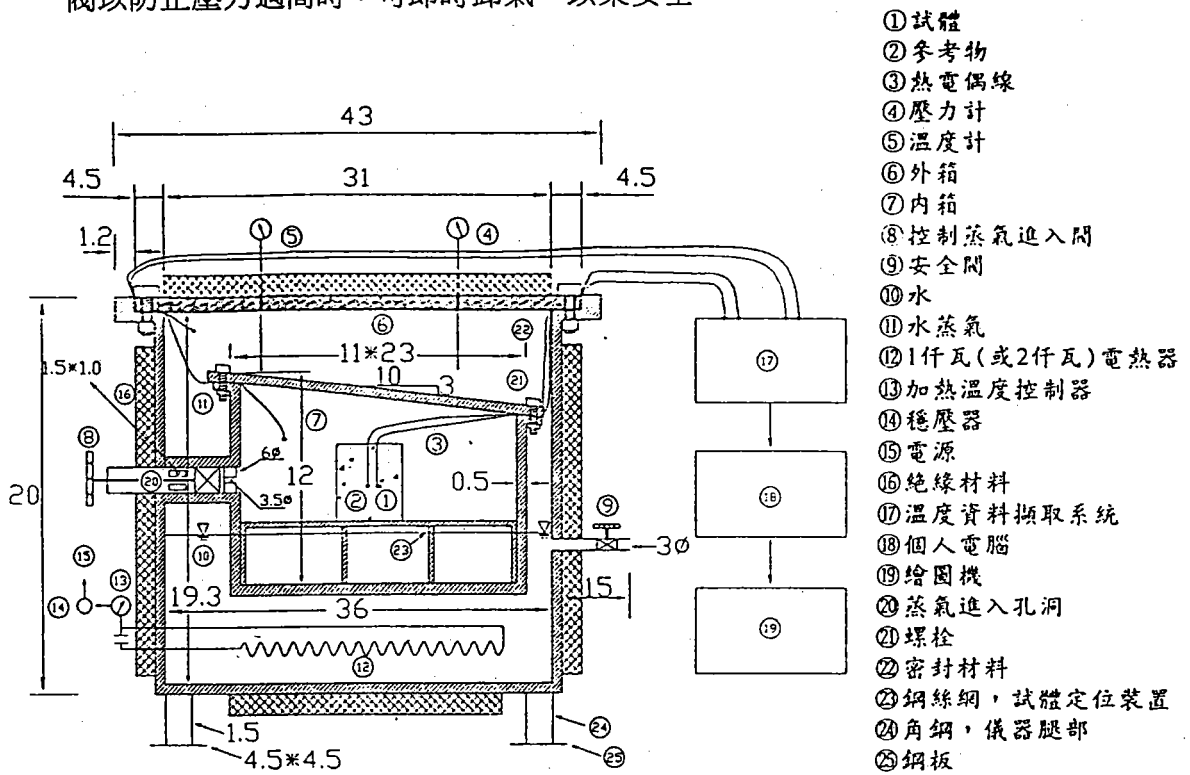
3.蒸氣催化水泥料之水化熱測試

利用DSC原理自行設計並安裝兩套水化熱量測機台，如圖23所示，說明如下：

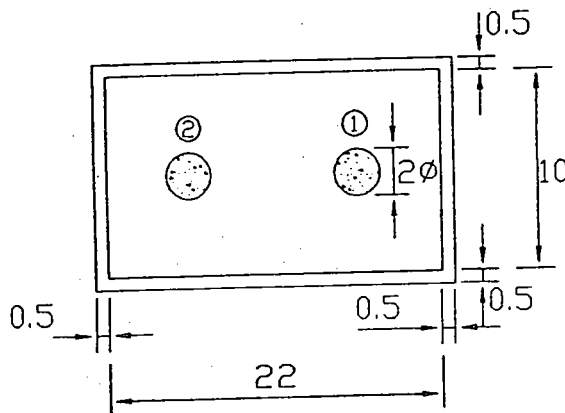
①水化熱量測機台

本儀器為30公分立方體包括密封內外箱，能耐250℃的高溫，及40kgf/cm²的壓力。試驗時將試體及參考物置於內箱中，同時加水於外箱中，開啓電源，利用1000瓦特（或2000瓦特）加熱器控制，其加熱速率為1℃/min或2℃/min。使水轉相為水蒸氣。再開啓控制閥讓水蒸氣進入內箱中，經水蒸氣之質量輸送而擴散至水泥或水泥單礦物粉末中，促使水泥料發生水化反應。內外箱材質使用 304型不銹鋼。外箱與大氣接觸面之處並

加裝保溫棉之隔熱材料以控制機台中之內外箱之溫度保持絕熱狀態。內箱長22公分、寬10公分、而高度設定自12公分降至9公分，使其頂面有一斜度為 0.3，可避免水蒸氣凝結之水可能會滴落到試料上。另設有安全閥以防止壓力過高時，可即時卸氣，以策安全。



蒸氣產生器及內外箱



內箱立面圖

單位：公分

圖23 蒸氣催化乾水泥料之水化熱量測系統

②溫度數據擷取系統

本系統共有16組之熱電偶接點，可擴充至32組，藉感溫元件之電阻及放大器與溫度之關係可讀取16組熱電偶接點的溫度數據；讀取速率為每秒 2~10次，可記錄及輸出溫度數據，並繪出溫度曲線，每次可顯示二條溫度曲線及其差值。溫度及時間之座標軸均可加以放大及縮小調整以利觀測。在螢幕上所顯示的曲線圖亦可由列印機印出。溫度與時間關係之完整數據亦可輸出列印以供比較。

③熱電偶(Thermocouple)

熱電偶的工作原理是使用兩種不同性質之金屬連接在一起而形成閉合之迴路。若其中有一接點之溫度較另一接點者為高時，則在迴路中就有電流之流通，這種利用熱能產生電流之現象稱為熱電效應，利用此原理的溫度感測器稱為熱電偶。

測試時將熱電偶線中之兩根金屬線銲接在一起稱為熱接點(Hot Junction)或測溫接點(Measuring Junction)，將其置於被測量溫度區域。而將另一端兩根不連接在一起之金屬線端點個別地接至溫度數據擷取系統之儀器上，此接點稱為冷接點(Cold Junction)或參考接點(Reference Junction)。因而就可形成閉路電路⁽²⁹⁾。

本測試使用的熱電偶線為美國ANSI(American National Standard Institute)系統中之T型，其正極及負極材料分別為銅及康銅(Constantan)（含銅55%，鎳45%）。這種材料適用於-310°C至750°C溫度之量測。其電壓與溫度成線性關係良好，可使用於氧化及還原環境，常用的量測溫度約在200至300°C之間。其熱起動電力安定、精度高、使用簡便，一般實驗室最常使用。

④電腦與印表機系統

測量的溫度數據儲存在個人電腦中，並利用印表機畫出溫度與時間之關係曲線。本設備使用Microsoft MS-DOS 系統。其主機為80486SX、主記憶體有640K，延伸記憶體為2MB RAM、印表機為EPSON LQ-150型，可列印4種點陣彩色之圖型以利判讀。

蒸氣催化乾水泥單礦物粉末之水化熱試驗程序如圖24之流程圖概述

如下：

- ①將水泥單礦物和與水不起反應且具有熱惰性的參考物即研磨之渥太華標準砂Ottawa Sand (SiO_2)，使用電子天平稱同一重量後置於試料盒中，然後放置於密閉之內箱中，兩者間距約10公分。
- ②檢查熱電偶線之測量接點是否焊接完整，然後將之分別置於試料、參考物、內箱及外箱等各處的適當位置上。再將熱電偶線的另一端點接到溫度數據擷取系統之基準接點上。
- ③在水化熱量測機器中加入適當水量（約5公升），然後鎖住內外箱上所有螺絲，以防蒸氣外洩，接著打開電源開始加熱，並打開電腦讀取溫度數據。
- ④電源開啓後約3小時，當水蒸氣加熱至預定之溫度時（例如 180°C ），打開控制閥導引水蒸氣進入內箱中，並由電腦繼續讀取及儲存量測之溫度數據。在測試期間外箱水蒸氣之溫度一值保持在 180°C 。
- ⑤當量測至適當時間後，關掉水化熱量測機器之電源，讓水蒸氣持續降溫至常溫，同時操作電腦選擇兩個不同之測點，可由印表機畫出此兩點測點之溫度與加熱之延時的關係曲線及其溫度差值與時間之關係曲線。
- ⑥利用電腦繪圖畫製水泥與標準砂，或內、外箱，水蒸氣環境等各處測點的溫度和溫度差與加熱延時之關係曲線。

水泥料之水化熱量數據，可利用下列公式計算：

$$H = C_s m \Delta T \quad (59)$$

式中 C_s = 試體之比熱

m = 試體之質量

ΔT = 試體與熱惰性參考物之溫度差

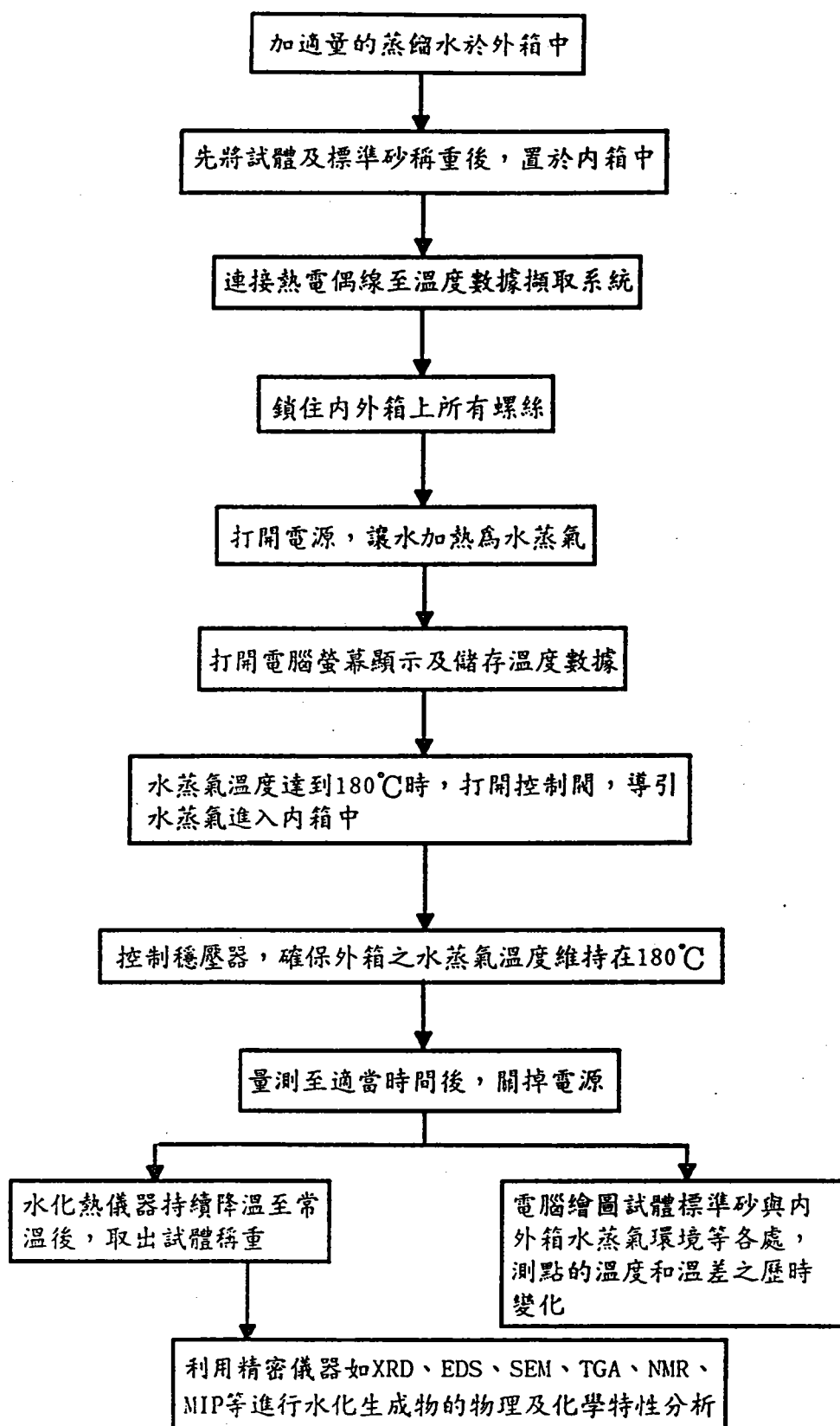


圖24 蒸氣催化乾水泥料之水化熱試驗程序

在本研究之水化熱量測系統中，在蒸氣作用下之水化熱計算可修正如下式：

$$H = C_{SP} M_{SP} \Delta T_{SP} - M_w H_l + C_{st} M_{sti} \Delta T_{sti} + C_{wm} M_{wm} \Delta T_{wm} + C_{cw} M_{cw} \Delta T_{cw} \quad (60)$$

式中 $C_{sp}/\Delta T_{sp}$ ， $C_{st}/\Delta T_{sti}$ (i =測點之指標)， $C_{wm}/\Delta T_{wm}$ ，及 $C_{cw}/\Delta T_{cw}$ 分別為測試之試體，內箱中水蒸氣、鋼絲網平台及內箱壁等之比熱及參考物(矽砂)之溫度差。而 H_l ， M_{sp} ， M_w ， M_{sti} (i =測點)， M_{wm} ，及 M_{cw} 分別表示水蒸氣之潛在熱(Latent heat)及試體已水化之水量，蒸氣量，鋼絲網及內箱壁等之質量。

(三)熱失重測試

TGA是採用零點平衡原則，利用高靈敏度之感測器連接到一緊帶(Taut band)懸掛系統以偵測樣品受熱後之微量變化，藉光學啟動自動控制迴路調整電流流入感測器之大小，以維持天平臂在水平(零點)之位置，利用電腦記錄熱失重與加熱溫度之變化關係。

(四)動態熱重量分析

動態熱重量分析現已廣泛應用於研究熱分解反應動力學，由TGA曲線計算動力學之公式。

$$\frac{dx}{dt} = Kx^n \quad (61)$$

式中， X 為在 t 時間進行反應之試樣量， n 為反應級數， k 為速率常數。此公式可用以描述固體之熱分解。速率常數 K 為受熱之溫度關係可使用阿瑞尼士(Arrhenius)公式表示如下：

$$K = A \exp(-\Delta E/RT) \quad (62)$$

式中， A 為Arrhenius常數， ΔE 為活性能， R 為理想氣體常數，可選三個不同之升溫速率製作 $\ln K$ 與 $1/T$ 相對應之圖形，由其截距與斜率可求得 A 與 ΔE 值。在恆溫下 K 為一常數，因此可在對數座標上求得 n 值，同時可畫製反應轉化率與反應頻率之關係曲線。

(五)熱應力應變分析

熱力分析是量測試體尺寸之線性變化，為溫度、時間和力量之函數。可用以分析材料之熱膨脹係數，彈性模數及應力應變之關係。測試樣品的大小限制最大僅為2.5mm。將之置於平台上。TMA主要部份是可動式核心線性變化示差感應器(Moveable core linear variable differential transformer,LVDT)。在量測試樣變形時，LVDT會輸出隨著溫度與負荷變化的變形量。

肆、試驗結果與分析

一、熱量變化

差示掃描量熱分析爲一種動態熱量量測方法，如上述有許多影響因素會對DSC曲線造成變化，一爲儀器因素，另一爲試料特性。前者如加熱速率，使用氮氣之動態氣體及溫度控制常數；所使用的試樣器之材質，熱電偶導線與接頭位置等。而後者如試料之質量，粒徑大小及裝填方式等對於曲線吸熱或放熱峰之形狀位置、數量都會有顯著之影響。在定量時須量測DSC曲線所包圍之面積及峰頂之溫度大小，這些因素在試驗時都經過檢測控制，而選用最適當條件進行DSC之測試。

(一)測試結果

本試驗使用細度爲 $3500\text{cm}^2/\text{g}$ ，質量 10mg 之水化過的水泥單礦物及普通水泥漿進行DSC測試，在升溫速率 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 之吸熱峰面積峰頂溫度及可能之反應生成物如表七所示。圖25爲其代表性之DSC曲線。已水化之各型高鋁水泥、普通水泥、矽灰、飛灰及高爐石等水泥漿體、氫氧化鈣和石膏等之DSC測試結果亦列如表七所示。

(二)分析檢討

將本研究所得之 DSC放熱峰頂之溫度與文獻資料比較如表七所示。由表中可發現本研究所得之數據與文獻資料大致上相當一致，惟有些差異性，原因可能是使用不同之水灰比，細度不同，使用儀器之加熱速率不一致，使用鋁質或白金樣品盒，使用氮氣的流動率大小不同，或加水後之漿體是否立即水化；儀器測試以及漿體是否以粉狀裝填於樣品盒；是否加蓋等許多因素都可能會影響放熱峰之形狀及位置，所測得之結果僅可供定性有利之參考。

表七 水泥漿體DSC放熱峰頂溫度比較

材 料	熱 量 (J/g)	可能水化反應 生成物 ⁽³⁰⁾	放熱峰頂溫度比較(°C)	
			文獻資料 ⁽³⁰⁾	本研究所得數據
C ₃ S	25, 54	C ₆ S ₂ H ₃	485 ⁽³¹⁾ , 464;480- 500 ⁽³³⁾	426
C ₂ S	16. 07	C ₂ SH _x	705	454
C ₃ A	243. 17	C ₂ AH ₈ ; C ₄ AH ₁₃ ; C ₃ AH ₆	170~245	99~155
			310~330	289~330
C ₄ AF	60. 78	C ₂ (A, F)H ₈ C ₄ (A, F)H ₁₃ C ₃ (A, F)H ₆	150	163
			250~360	320
CH	803. 5	C	440~580	464
CSH ₂	407. 2	C $\bar{S}$	112~150	154
卜 特 蘭 I 型水泥	2. 43	CH, C-S-H	115~195; 485~550 ⁽³¹⁾	431
			105~440;440~580	
C-S-H	-----	C-S	105~440	-----
高鋁水泥	13~27	CAH ₁₀ AH ₃ C ₃ AH ₆	110~120;96 ⁽³²⁾ 295~310;276 ⁽³²⁾ 320~350;328 ⁽³²⁾	246~286
矽灰	1. 47	SiO ₂	-----	160
飛灰	1. 88	CH	105	90
高爐石水泥	40. 2	ettringite	120~160	125

*放熱峰頂溫度所列文獻資料除註明外，均為參考文獻30中所有。

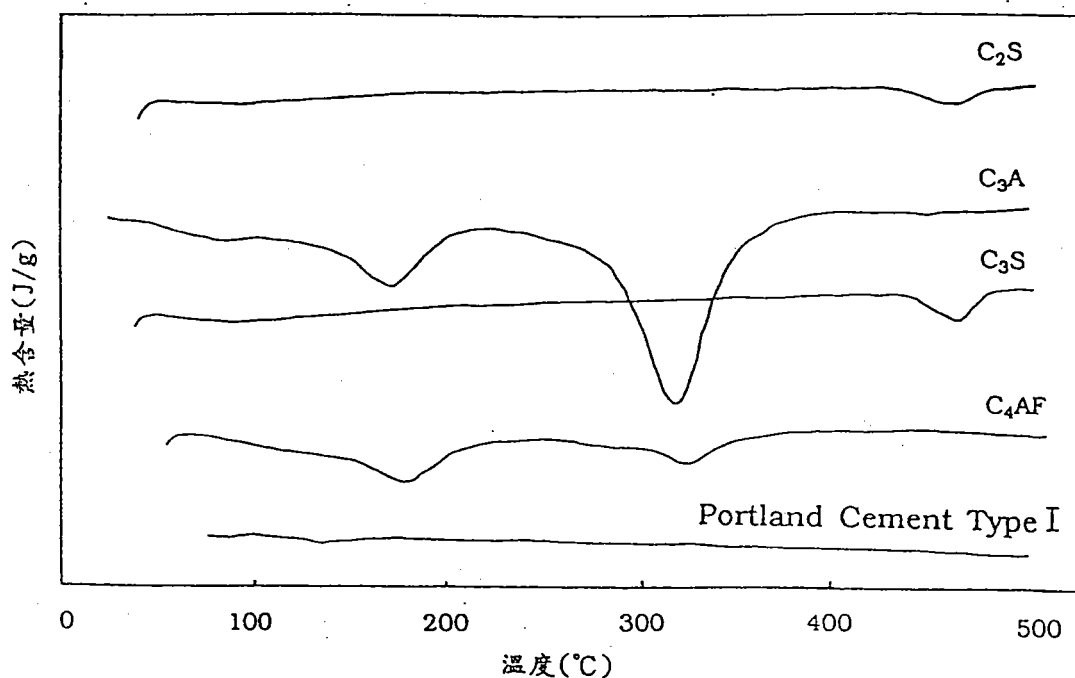


圖25 代表性水泥單礦物之DSC曲線

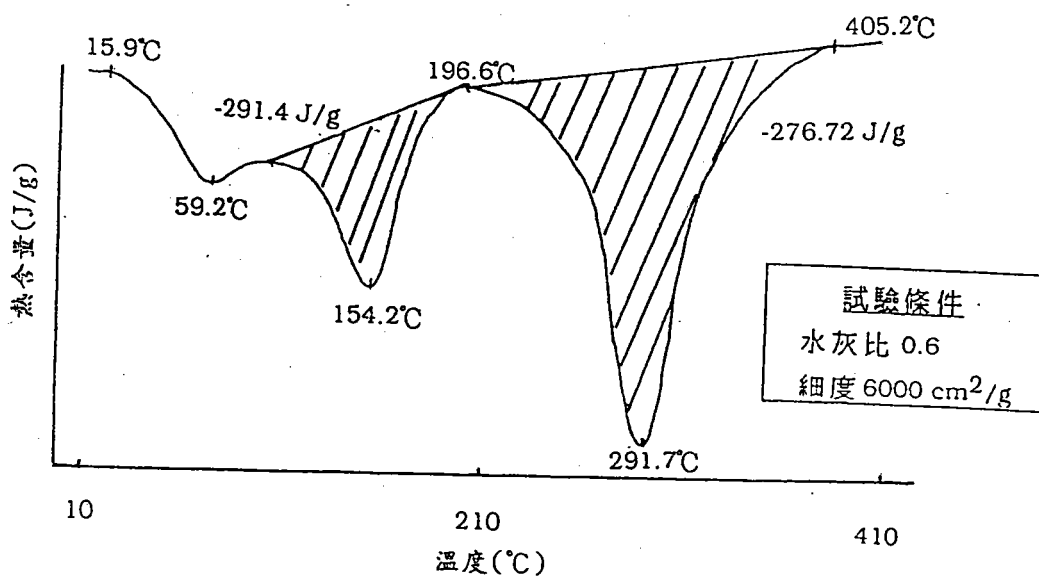


圖26 代表性 C_3A 之DSC曲線

二、熱量動力特性

由表七可發現 C_3A 之熱量值較之其他三種水泥單礦物之熱量值高出很多，因此本研究選用 C_3A 進行熱量動力特性分析。其代表性之DSC曲線如圖26所示。由圖中發現水化在 $154.2^{\circ}C$ 及 $291.7^{\circ}C$ 分別有兩個很明顯的放熱峰出現。其原因是由於水化生成六方板狀之 C_2AH_8 及 C_4AH_{13} 及六方體狀之 C_3AH_6 故。

因此本研究選用相同細度，不同水灰比及相同水灰比但不同細度進行測試，所得結果如表八所示。根據測試結果可發現下列現象：

(一)放熱峰頂溫度比較

試樣粒徑愈細，受熱時愈易分解，會縮小質量變化之溫度範圍，由於不同之表面積／質量比及放出之水擴散至顆粒之表面需要時間。以高溫下之放熱峰情況試樣愈細者，其熱分解溫度愈降低（例如自 $332.1^{\circ}C$ 降至 $291.7^{\circ}C$ ）。而水灰比大者，孔隙大亦使熱分解溫度降低（例如自 $332.1^{\circ}C$ 降至 $289^{\circ}C$ ）。

(二)熱量

試料愈細者，因受熱愈易分解，故其熱量增加(自 $217.12J/g$ 增至 $276.72J/g$)。而水灰比低者較密集因而受熱後，活性增強。故熱含量就愈大（自 $208.59J/g$ 增加至 $217.12J/g$ ）。

熱量動力特性試驗是由表八中之峰頂溫度選擇三個溫度，各相差 $10^{\circ}C$ ，各從室溫升至該設定之溫度然後定溫測30分鐘，得出定溫下之恆溫反應熱(H)，再將該試料冷卻至常溫，進行DSC變溫下，其殘留反應熱(H_r)較之恆溫反應熱(H)為高，其原因為在高溫時，尚有一個吸熱峰有待轉化之故。而定溫設在高溫情況下，因大致已完成轉化，故其H值較 H_r 值為高。

(三)反應活性能

將三個恆溫數據代入式(56)中可求得反應活性能(ΔE)，反應頻率因子(A)及反應級數(n)等之數據如表八所示。

表八C₃A之DSC反應動力分析

水灰比	0.6			1.0			0.6		
細度 (cm ² /g)	3500			3500			6000		
總熱量H _T (J/g)	256.16	217.12		157.4	208.59		291.4	276.72	
峰頂溫度(°C)	199.1	332.1		154.9	289		154.2	291.7	
在控制溫度下之熱量值 H _T /H _T (J/g) 及 (轉化率)	190°C	134.38 /162.69 (0.45)	234.17 /27.10 (0.90)	145°C	40.93 /225.14 (0.15)	198.18 /69.62 (0.74)	129.83 /147.98 (0.47)	140°C	278.18 /24.27 (0.92)
	200°C	128.57 /171.97 (0.43)	272.08 /27.78 (0.91)	155°C	22.86 /245.81 (0.09)	184.08 /36.45 (0.83)	102.25 /125.64 (0.45)	150°C	313.87 /16.70 (0.95)
	210°C	107.98 /231.28 (0.32)	285.57 /18.26 (0.94)	165°C	80.96 /334.7 (0.19)	204.55 /51.34 (0.89)	138.88 /151.77 (0.48)	160°C	325.00 /10.27 (0.97)
ΔE(KJ/mole)	101.41	153.27		94.56	119.41		49.99	32.06	
n	5.0	1.2		3.8	2.9		1.3	2.9	
A (Kmin ⁻¹)	1.45 ⁷	4.38 ^{e-0.6}		9.37 ^{e-1.0}	1.75 ^{e-1.2}		5.09 ^{e-5}	8.69 ^{e-1}	
可能生成物	C ₄ AH ₁₃ C ₂ AH ₈	C ₃ AH ₆		C ₄ AH ₁₃ C ₂ AH ₈	C ₃ AH ₆		C ₄ AH ₁₃ C ₂ AH ₈	C ₃ AH ₆	

註() : 轉化率。

由式(56)可見反應速率(dx/dt)與反應活性能(ΔE)成反比，而與反應級數(n)及反應頻率因子(A)成正比。若以可能生成物為 C_3AH_6 ，在相同細度下，水灰比大者 ΔE 較低，即反應會較早發生，雖然其 A 值與 n 值均增加，但其增加之幅度不及 ΔE 值之減少量。所以如表八所示其DSC反應放熱峰溫度值(T_p)自 $199.1^\circ C$ 往前移至 $159.2^\circ C$ 及自 $332.1^\circ C$ 前移至 $289^\circ C$ 。而相同之水灰比，但細度大者亦有類似之現象發生，例如放熱峰溫度分別自 $199.1^\circ C$ 前移至 $154.2^\circ C$ 及自 $332.1^\circ C$ 移至 $291.7^\circ C$ 。

(四)轉化率

根據式(58)轉化率之定義，可求得 C_3A 轉化率如表八所示，由表中可見水灰比高者，其轉化率較低，係因尚未擴散進入顆粒中產生反應之故，尤其以六方板狀 C_2AH_8 或 C_4AH_{13} 更為明顯，而細度愈細者轉化率升高，係與其活性能較低有關。如上述， ΔE 較低則反應速率較快，此現象與愈細之水泥單礦物均勻分散在漿體中，因此水化反應愈快且更為安全，此反應與擴散控制有關。在 C_3A 的DSC曲線(圖26)都會發現在 $60^\circ C$ 左右有一個小的放熱峰，經DSC動力反應分析(Kinetic Analysis)結果如表九所示。由表中可發現下列諸現象：

1. 愈細者及水灰比大者，分解溫度愈降低。
2. 愈細者及水灰比低者其熱量愈增加。
3. 反應活性能以水灰比大，細度大者為最高，與放熱峰頂溫度為低相當符合。
4. 轉化率與水灰比及細度之關係性不易找出。可能是在其高溫下還有吸熱峰待轉化之故。

本研究並就各種水泥熟料進行動力分析結果如表十所示。比較表七及表十可發現四種水泥熟料中，以 C_3A 之活性能為低，因為反應速率與反應活性能成反比，因 C_3A 之反應時間較早發生。而比較表七及表十知普通水泥之反應活性能較高鋁水泥為高，因此反應時間較慢，而高鋁水泥中以含氧化鋁之多寡，其反應活性能亦不同。因氧化鋁具有活性之故，含量愈高者，其反應時間較提早發生如表七所示。

圖27至圖31為利用DSC動力分析實測水泥及水泥單礦物之轉化率與水化速率關係之範例，可見溫度高會加速其轉化率。

表九 C₃A之動力特性分析

水灰比		1.0	1.46	1.46
細度 (cm ² /g)		6000	6000	3500
總熱量 (J/g)		392.56	107.50	53.33
峰頂溫度 (°C)		53.2	40.4	53.5
控制定溫 下之熱量 值(H)(J/g)	43°C	148.65(38%)	34.14(32%)	13.43(25%)
	53°C	194.37(50%)	47.88(45%)	20.04(38%)
	63°C	227.48(71%)	70.60(66%)	31.33(59%)
ΔE (KJ/mole)		15.37	80.88	50.46
n		2.1	3.3	5.0
A(min ⁻¹)		8.53. ¹	7.23. ¹¹	6.07. ¹

註()：轉化率。

表十 水泥單礦物漿體之反應活性能

材料	C ₃ A	C ₄ AF	C ₃ S	C ₂ S	普通水泥	高 強 水 泥			
						40%Al ₂ O ₃	50%Al ₂ O ₃	70%Al ₂ O ₃	80%Al ₂ O ₃
ΔE	1.47	41.74	146.75	156.94	112.14	109.73	99.98	97.71	86.54

單位:KJ/mole

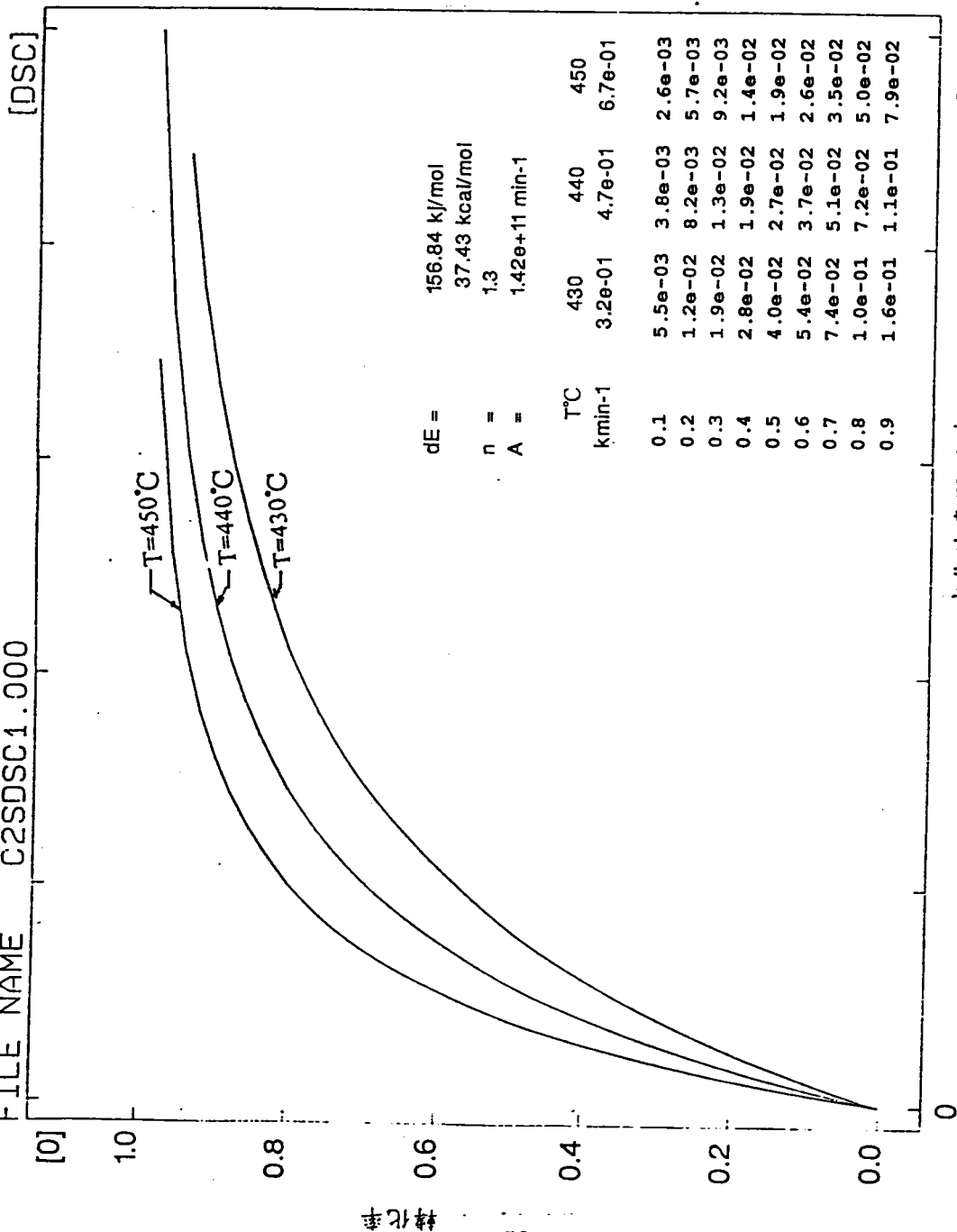
三、高分子材料之DSC測試

圖32至圖37示一些代表性之高分子材料之DSC測試結果，由圖中可發現環氧樹脂與聚丙烯分別具有放熱與吸熱之熱行為，而環氧樹脂之放熱峰寬廣，但聚丙烯之吸熱峰則狹窄，ABS樹脂之玻璃轉移點較聚碳酸酯塑膠為低，而天然橡膠與合成橡膠均為放熱行為，而合成橡膠之放熱峰面積與高度均較大，高分子種類很多，各有其熱行為之特性，只要用DSC檢測，即可發現其是否已經有其他因子滲透進入材料中。

THERMAL ANALYSIS DATA

DATE 94/12/14

FILE NAME C2SDSC1.000



MEASURING CONDITIONS

SAMPLE NAME

SAMPLE SIZE 10.000

SAMPLING INT 1.0

ACQ. DATE 94/12/14

COMMENT

HEATING PROGRAM

	RATE	TEMP	TIME
1	25.0	500.0	0
1	20.0	500.0	0
1	15.0	500.0	0

MEMO

dE = 156.84 kJ/mol
37.43 kcal/mol
n = 1.3
A = 1.42e+11 min⁻¹

T°C	430	440	450
kmin ⁻¹	3.2e-01	4.7e-01	6.7e-01
0.1	5.5e-03	3.8e-03	2.6e-03
0.2	1.2e-02	8.2e-03	5.7e-03
0.3	1.9e-02	1.3e-02	9.2e-03
0.4	2.8e-02	1.9e-02	1.4e-02
0.5	4.0e-02	2.7e-02	1.9e-02
0.6	5.4e-02	3.7e-02	2.6e-02
0.7	7.4e-02	5.1e-02	3.5e-02
0.8	1.0e-01	7.2e-02	5.0e-02
0.9	1.6e-01	1.1e-01	7.9e-02

水化速率(Kmin⁻¹)

2.46e-01 [H]

SHIMADZU

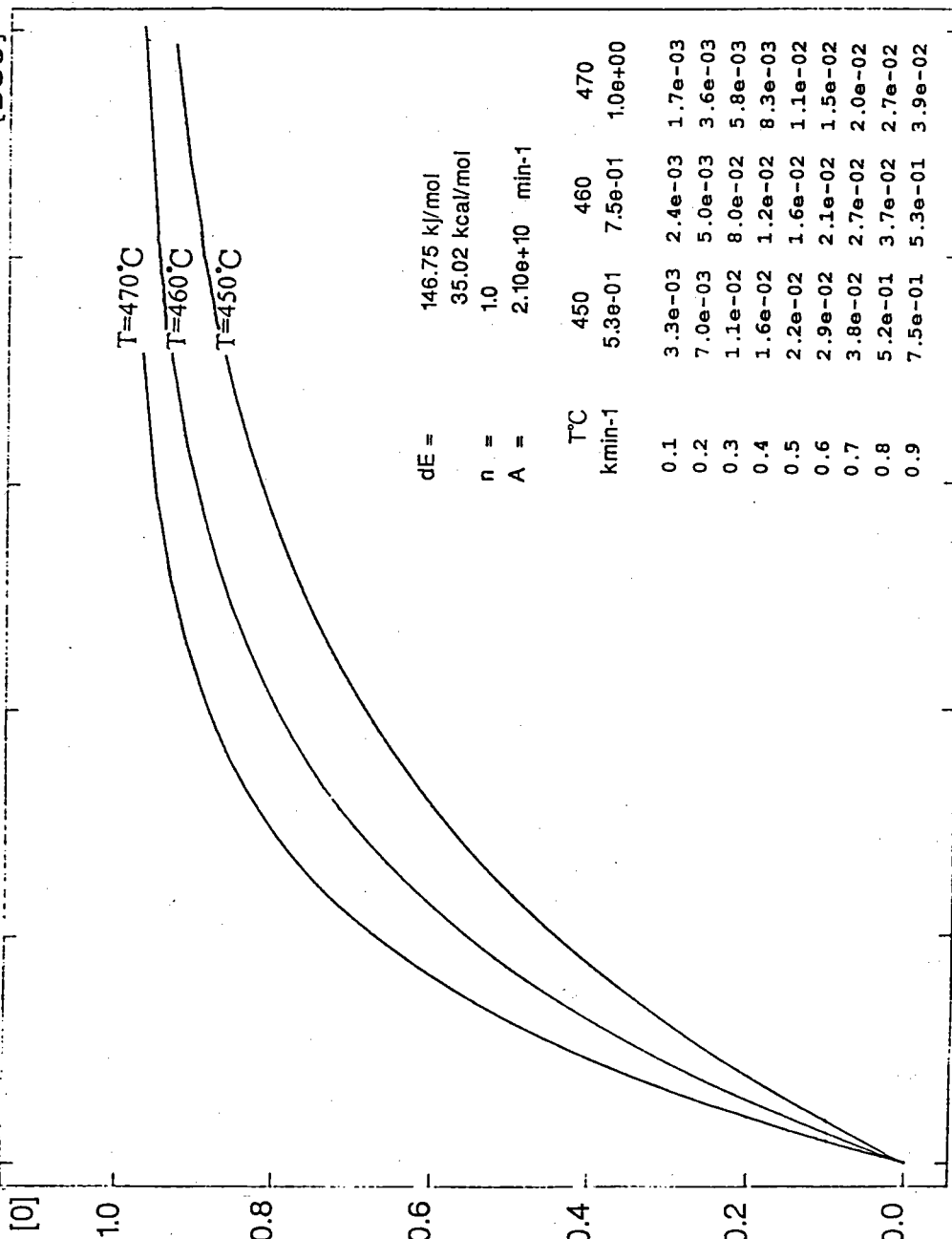
圖27 C₂S之轉化率與水化速率之關係

THERMAL ANALYSIS DATA

DATE 94/12/15

FILE NAME C3SDSC2.000

[DSC]



水化速率(Kmin⁻¹)

9.34e-02 [H].

圖28 C₃S之轉化率與水化速率之關係

MEASURING CONDITIONS

SAMPLE NAME

SAMPLE SIZE 10.000

SAMPLING INT 1.0

ACQ. DATE 94/12/14

COMMENT

HEATING PROGRAM

	RATE	TEMP	TIME
1	15.0	500.0	0
1	20.0	500.0	0
1	25.0	500.0	0

MEMO

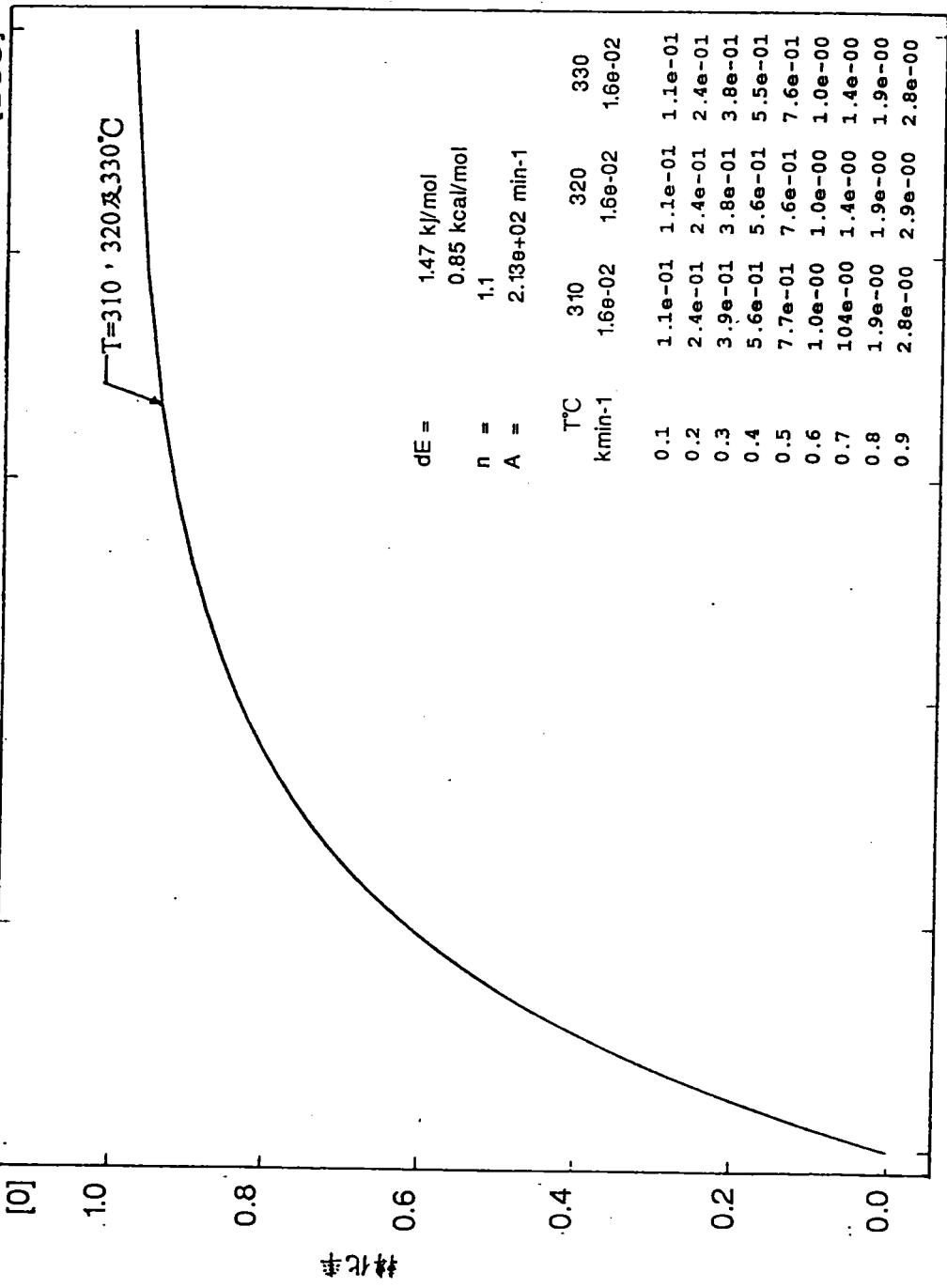
dE = 146.75 kJ/mol
35.02 kcal/mol
n = 1.0
A = 2.10e+10 min⁻¹

T°C 450 460 470
kmin⁻¹ 5.3e-01 7.5e-01 1.0e+00

THERMAL ANALYSIS DATA

DATE 94/12/15

FILE NAME C3ADS04.000



MEASURING CONDITIONS
SAMPLE NAME
SAMPLE SIZE 10.000
SAMPLING INT 1.0
ACQ. DATE 94/12/15
COMMENT

HEATING PROGRAM
RATE TEMP TIME
1 15.0 500.0 0
1 25.0 500.0 0
1 20.0 500.0 0
1 25.0 500.0 0

MEMO

圖29 C₃A之轉化率與水化速率之關係

5.85e-00 [H]

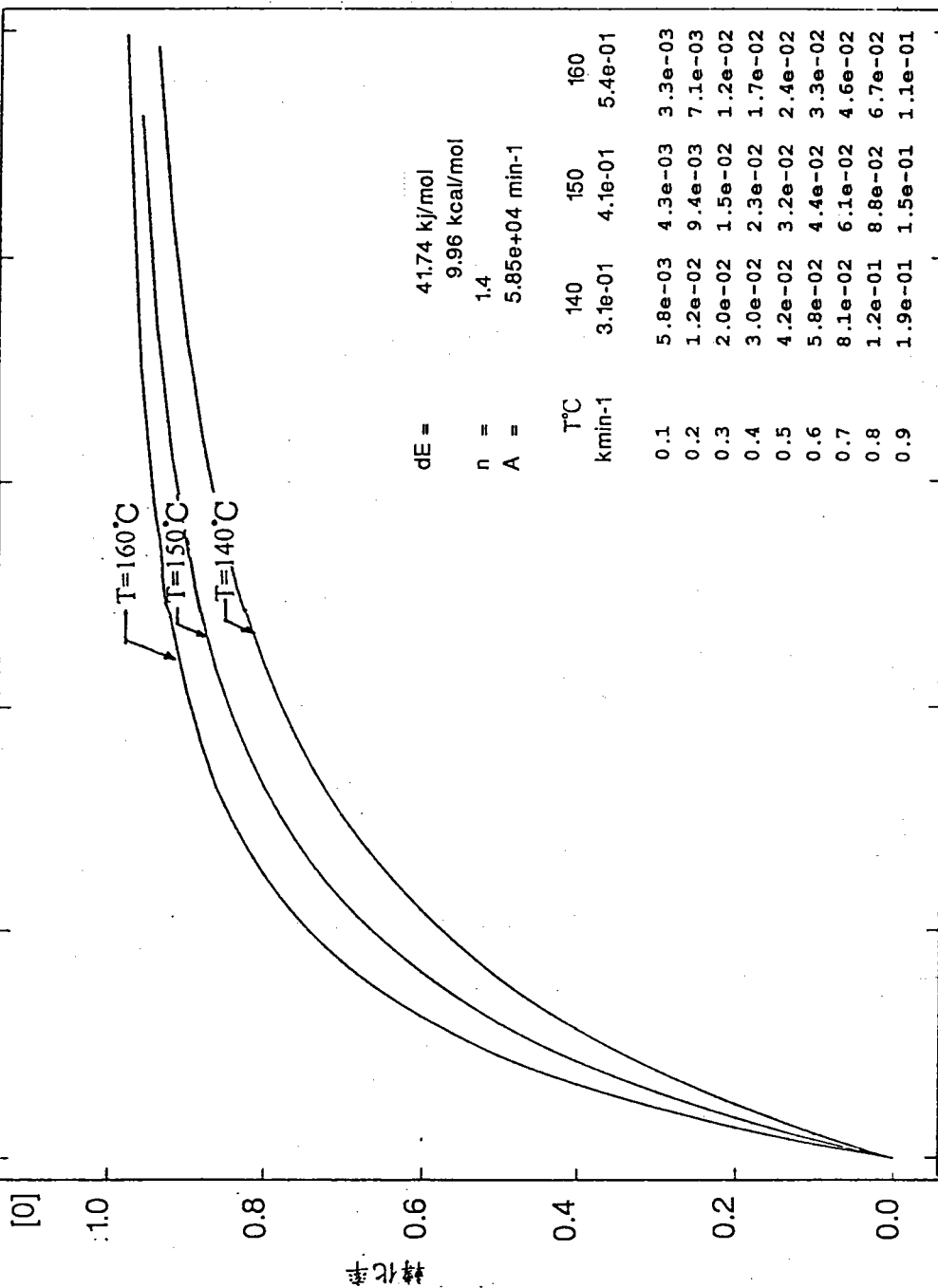
SHIMADZU

THERMAL ANALYSIS DATA

DATE 94/12/15

FILE NAME C4AFDS1.000

[DSC]



MEASURING CONDITIONS
SAMPLE NAME
SAMPLE SIZE 10.000
SAMPLING INT 1.0
ACQ. DATE 94/12/15
COMMENT

HEATING PROGRAM
RATE TEMP TIME
1 15.0 500.0 0
1 20.0 500.0 0
1 25.0 500.0 0

MEMO

水化速率(Kmin⁻¹)

2.68e-01 [H]

圖30 C₄AF之轉化率與水化速率之關係

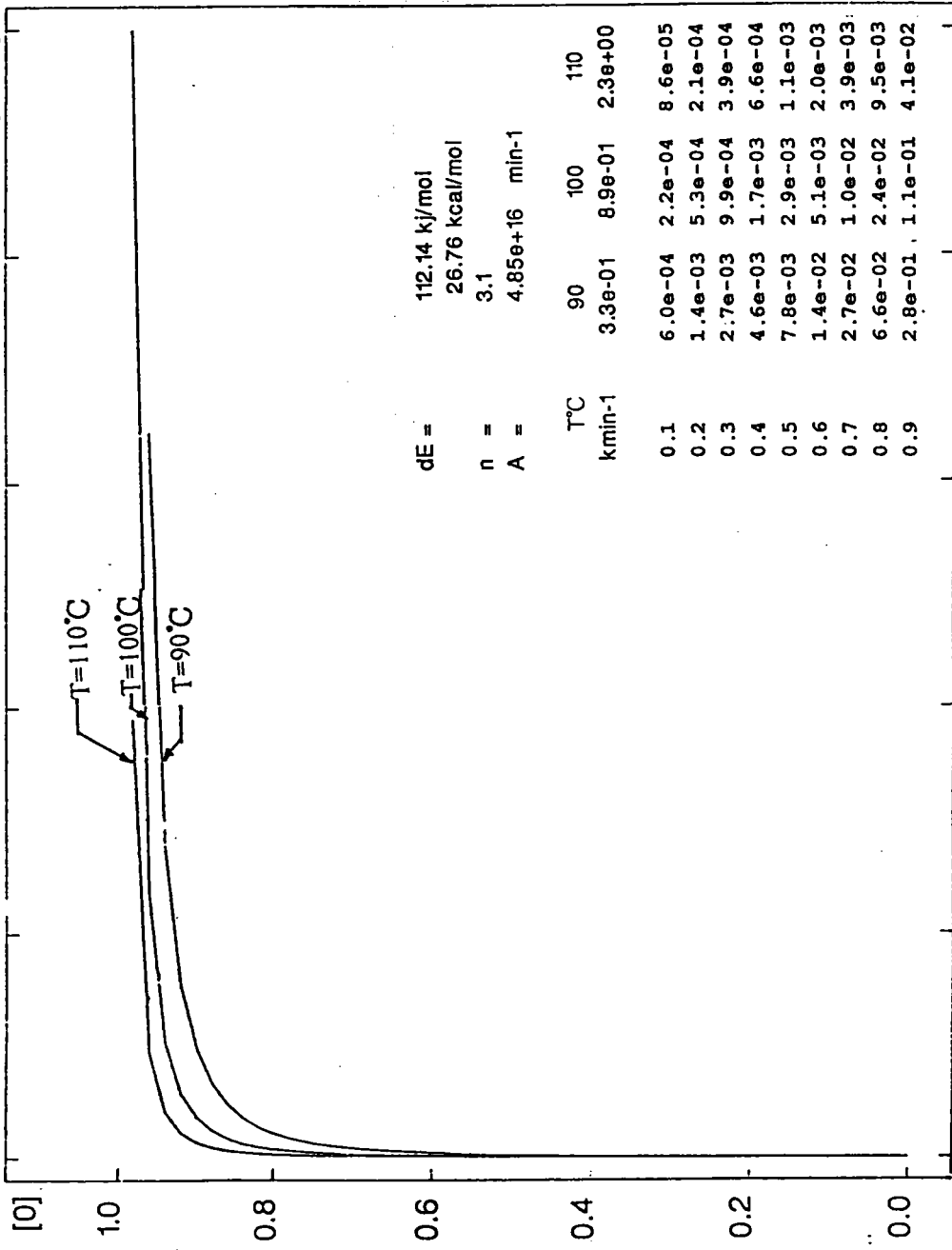
SHIMADZU

THERMAL ANALYSIS DATA

DATE 94/12/14

FILE NAME PORTDS1.000

[DSC]



MEASURING CONDITIONS
SAMPLE NAME
SAMPLE SIZE 10.000
SAMPLING INT 1.0
ACQ. DATE 94/12/13
COMMENT

HEATING PROGRAM
RATE TEMP TIME
1 25.0 500.0 0
1 20.0 500.0 0
1 15.0 500.0 0

MEMO

2.95e+00 [H]

水化速率(Kmin⁻¹)

SHIMADZU

圖31 普通水泥之轉化率與水化速率之關係

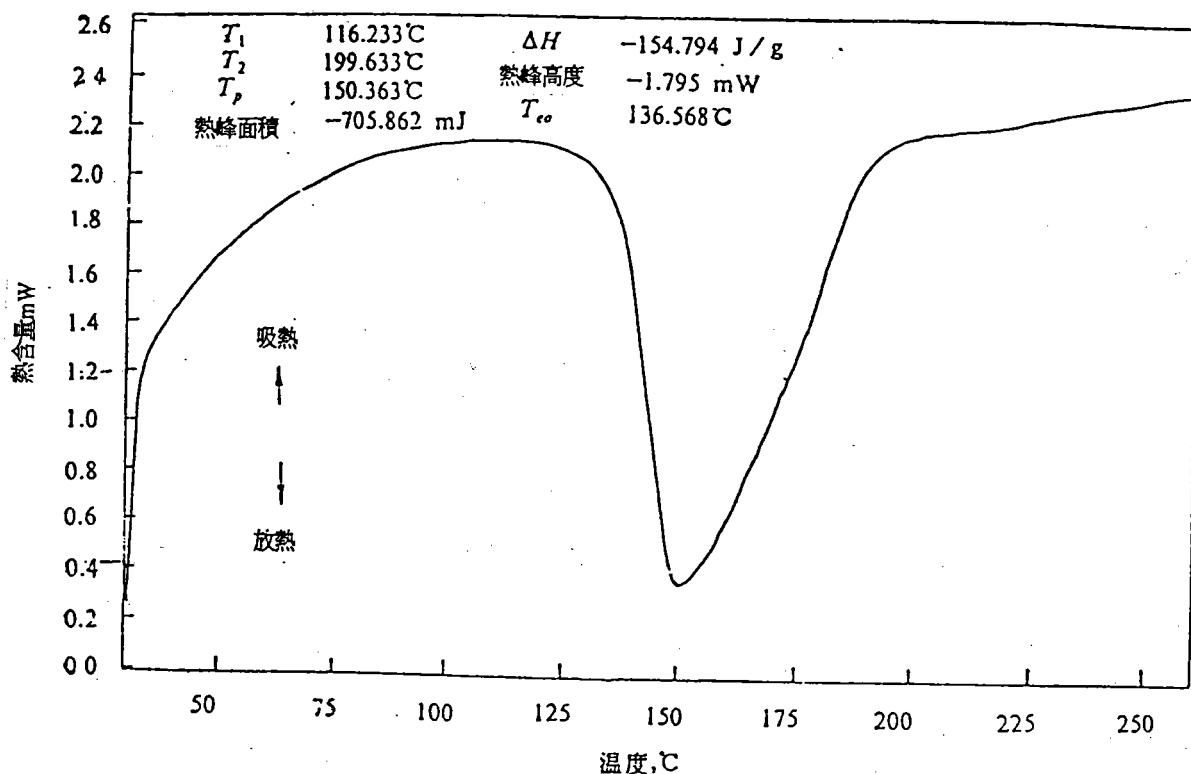


圖32 環氧樹脂之DSC曲線

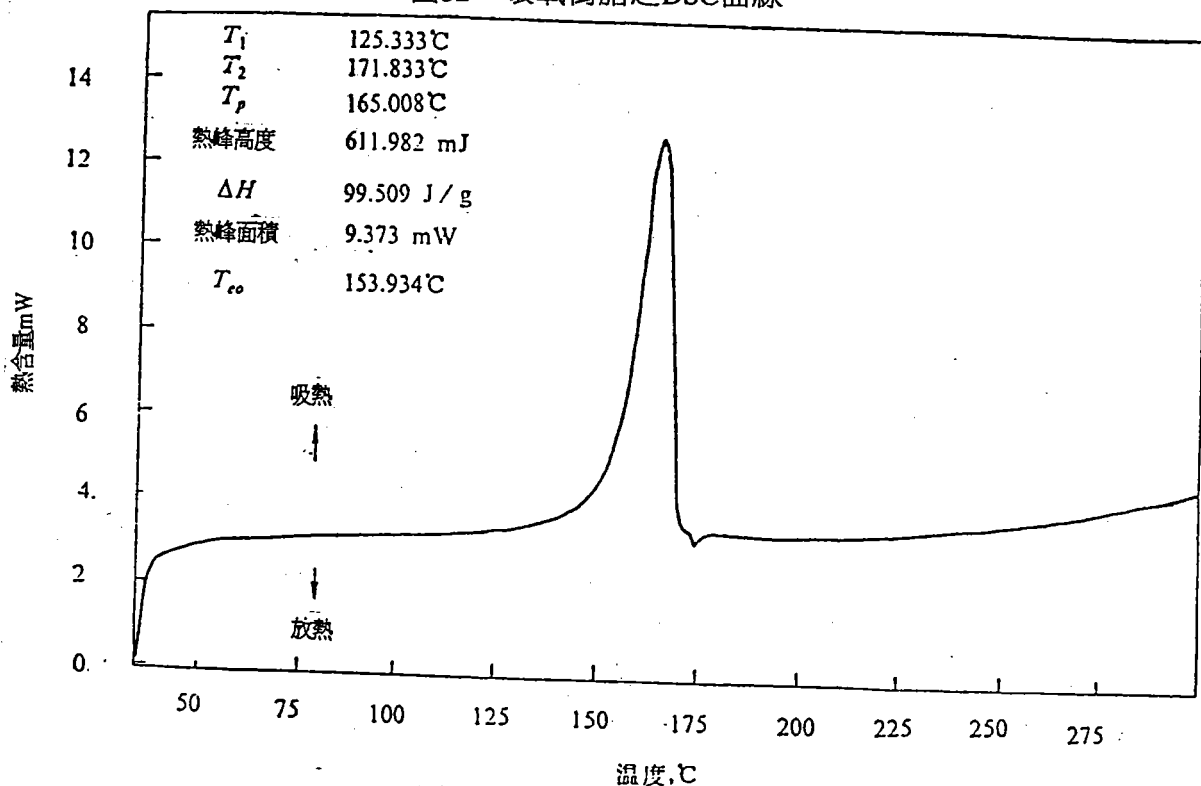


圖33 聚丙烯之DSC曲線

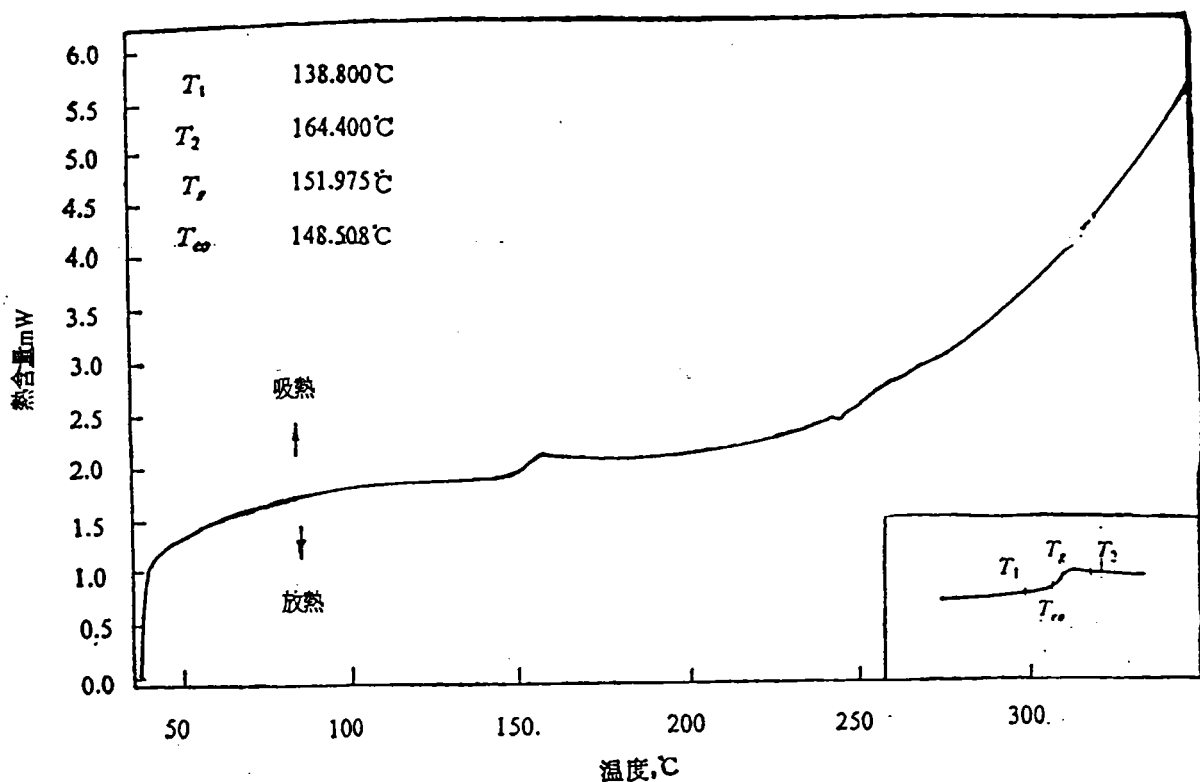


圖34 聚碳酸酯塑膠之DSC曲線

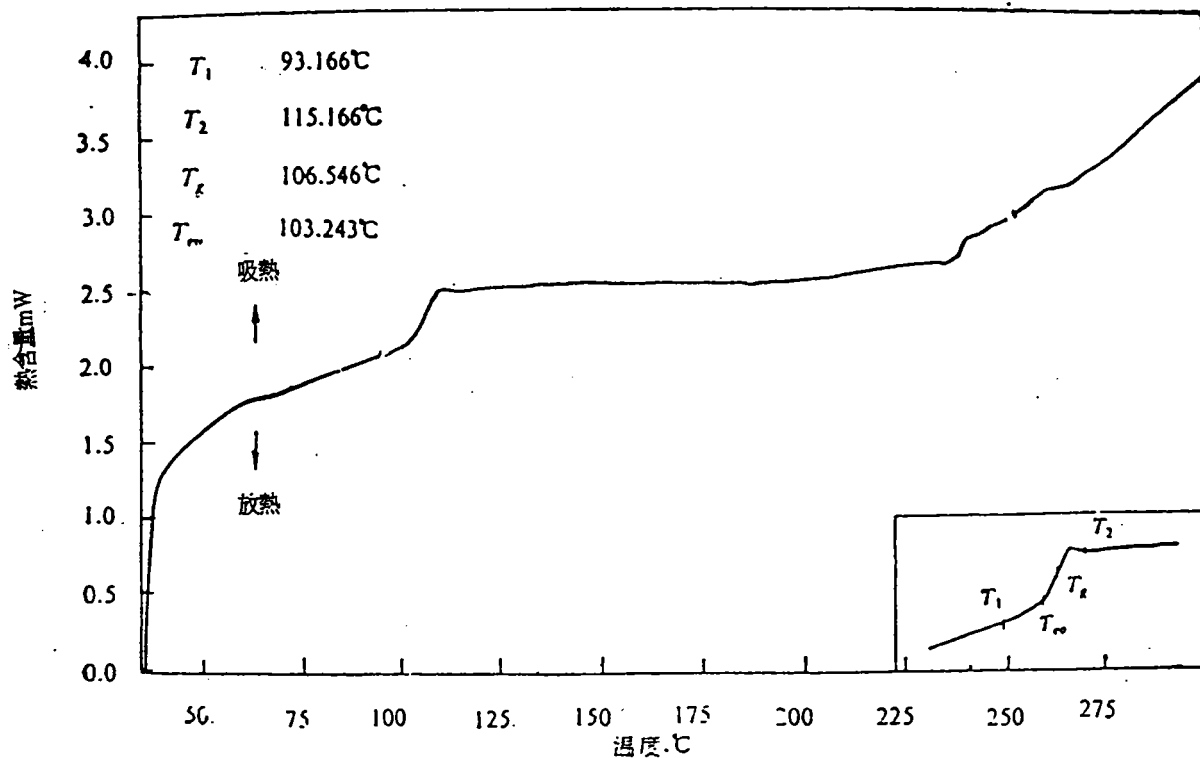


圖35 ABS樹脂之DSC曲線

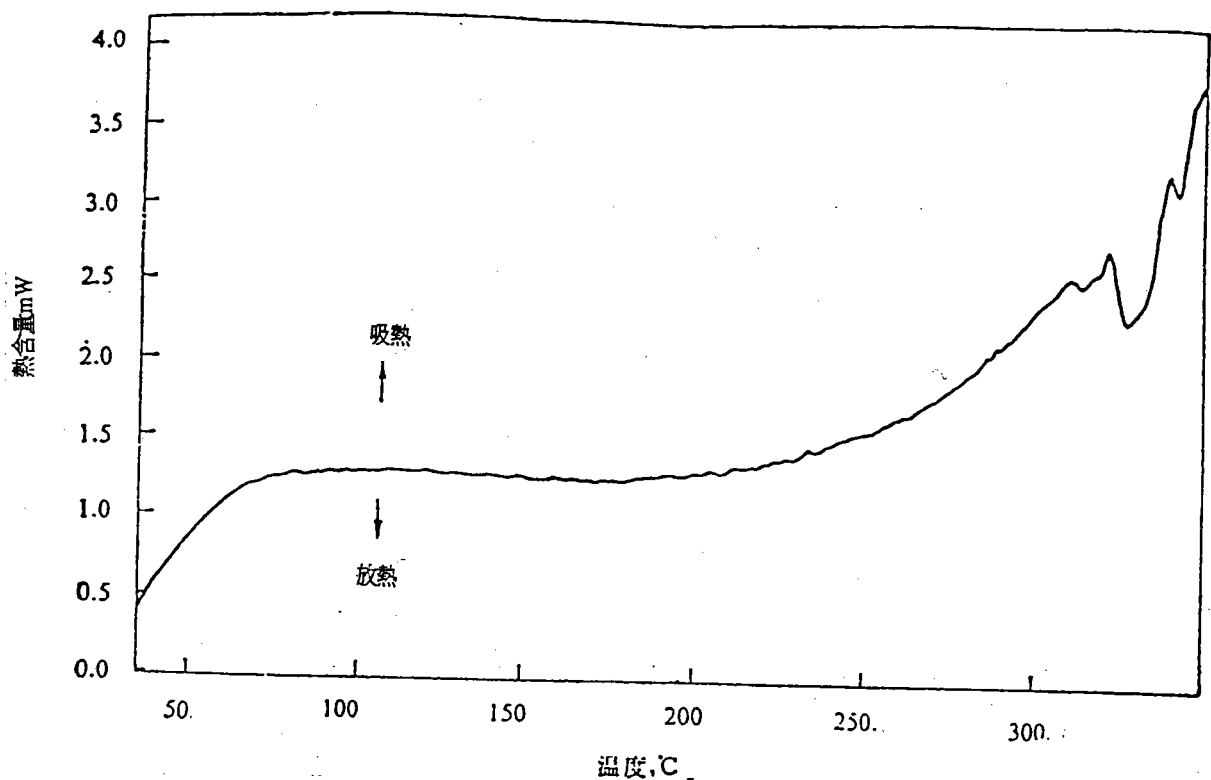


圖36 天然橡膠之DSC曲線

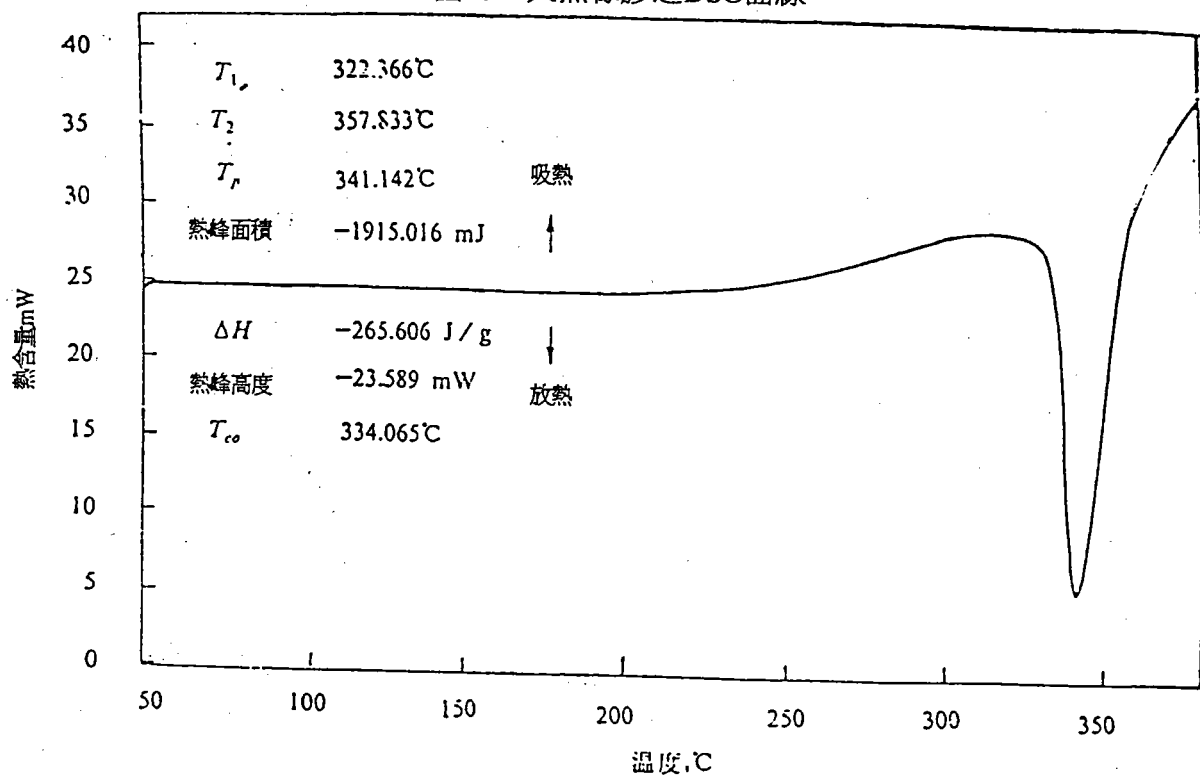


圖37 合成橡膠之DSC曲線

四、比熱測試

圖38為空樣品盒DSC測試結果，供作Baseline修正，圖39為以三氧化二鋁為參考物所作測試結果，在 $180^{\circ}\text{C} \sim 180.3^{\circ}\text{C}$ 溫度下之比熱值維持在 $1.047\text{J/g}^{\circ}\text{K}$ ($0.25\text{Cal/g}^{\circ}\text{K}$)，與過去之文獻中數據相符⁽⁴¹⁾。然後以不同試料測試。圖40為其中一範例，為統計上完整性，每種試體都是經過三次測試結果取平均值，所得結果如表11所示。

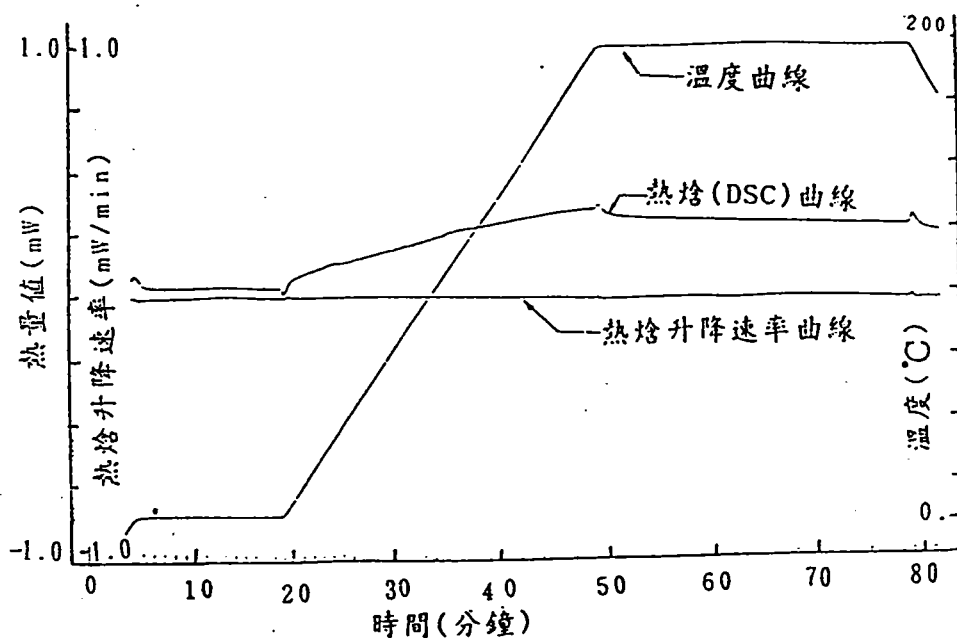


圖38 空樣品盒之熱焓值測試結果

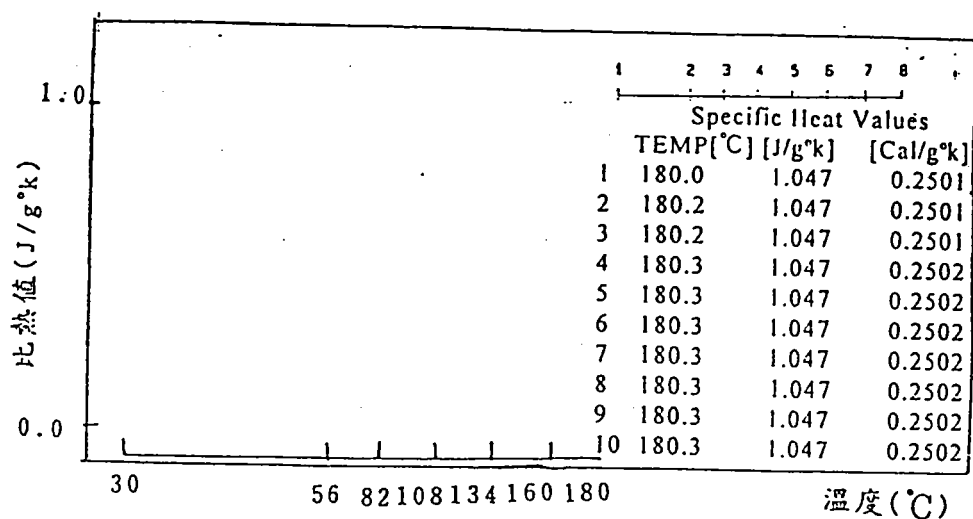


圖39 α - Al_2O_3 之熱焓值測試結果

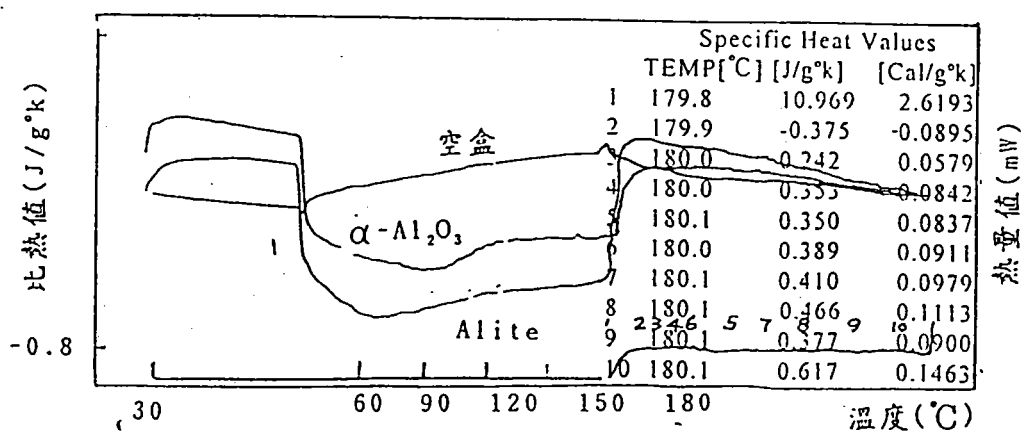


圖40 Alite之熱焓值和比熱值測定結果

表十一 水泥單礦物在180°C溫度下之比熱值

單位：Cal/g·K

細度(cm^2/g)	試料狀況	C_3S	$\beta\text{-C}_3\text{S}$	C_3A	C_4AF	普通水泥
3500	原料	0.242(0.24*)	0.23	0.485	0.241	0.246
	已水化(W/C=0.4)	0.21	0.20	0.46	0.21	—
6000	原料	0.26	0.25	0.51	0.27	—
	已水化(W/C=0.4)	0.22	0.21	0.47	0.23	—

*單斜晶系 C_3S 稱為 Alite

由表11之實測數據，可以發現下列諸現象：

- ①水泥單礦物之比熱值大小順序為 $C_3A > C_4AF > C_3S > \beta - C_2S$ 。
- ②細度大者之比熱值較大。係因其表面積較大，故受熱較易分解，因此其熱焓增加之故。
- ③已水化者（水灰比為0.4）之比熱值較小。此現象可能是受熱後，水跑掉而增加試料顆粒間之孔隙距離，因此延緩受熱分解反應之故。

而根據一些實測之數據顯示比熱並非一定值，而是時間的因變數，可以下列經驗式表示^(22,41-49)。

$$C_p = a + bT - cT^2 \quad (63)$$

式中 a 、 b 、 c 為實測值，經統計數值分析所得之數據。表12示各種水泥單礦物之比熱值與溫度關係式之係數數據^(22,41-49)。在高溫下無機物的比熱近似值為 $6M$ ，其中 M 為化學式中之原子數量。例如 SiO_2 及 Al_2O_3 之 M 值分別為3及5⁽⁴⁹⁾。比熱為量測水泥水化反應熱的重要指標，是個相當重要的熱力學參數。

五、水泥質之水化熱測定

(一)濕拌水泥料測試結果

本研究曾利用台灣電力公司混凝土試驗中心的溶解熱間接法水化熱儀器測定水泥之水化熱，其結果如表13所示。根據測試結果發現下列現象。

- ①卜特蘭 I 型水泥齡期7天及28天之水化熱分別為 72~81cal/g及87~93/，而II型水泥則為60~68cal/g及71~79cal/g。
- ②II型水泥的 C_3A 含量降低至1.79~6.59%，而 C_4AF 提高至12.6~16%。但也有例外情況例如#7試樣之 C_3A 為10.06%， C_4AF 為9.56%。
- ③水泥細度愈大，則其水化熱值愈大（如#2及#3試樣）。但也有例外，例如#1之細度雖較然#5為小，但其水化熱較小。另外像#4與#5比較，雖細度相同但兩者之水化熱有差異。
- ④ C_3S 含量較大者，則其水化熱值較高，如表中之#1、#2、及#5，但也有例外例如#30。

表十二 水泥與水泥單礦物之比熱值係數(22,41-49)

材 料 名 稱	狀 態	$C_p = a + b \times 10^{-3}T - c \times 10^{-6}/T^2$		
		a	b	c
C	晶 體	11.67	1.08	-1.56
CA	晶 體	36.01	9.98	-7.96
CH	晶 體	19.79	10.45	2.94
$C_{12}A_7$	晶 體	301.96	65.5	-55.3
β - C_2S (belite)	晶 體	36.25	8.83	-7.24
γ - C_2S	晶 體	27.17	19.6	—
C_3S	晶 體	49.85	8.62	-10.15
C_3S_2	晶 體	64	9.05	-16.6
$C_2SH_{1.17}$	晶 體	41.4	22.4	-7.4
$C_3S_2H_3$	晶 體	81.54	45.1	-14.67
$C_3S_4H_3$	晶 體	143.55	74.7	-20.82
$C_4S_3H_{1.3}$	晶 體	87.95	3.95	-13.48
$C_3S_6H_{1.5}$	晶 體	110.6	189	—
C_6S_6H	晶 體	132.25	65.2	-18.35
$C_3S_6H_{10.5}$	晶 體	132.2	270	—
CS_2H_2	晶 體	44.81	18.7	-10.35
$C_2S_3H_{2.5}$	晶 體	79.47	36.3	-17.55
C_3A	晶 體	62.28	4.58	-12.09
CAH_{10}	晶 體	120.6	—	—
CA_2	晶 體	66.09	5.48	-17.8
C_3AH_4	晶 體	61.68	139.9	—
C_2AH_4	晶 體	135.1	—	—
CAS_2	晶 體	64.42	13.7	-16.89
C_1AS	晶 體	53.73	17.68	-0.89
C_4AH_{10}	晶 體	66.84	594.5	—
$C_3A \cdot (C\bar{S}) \cdot H_{12}$	晶 體	108.62	273	—
$C_3A \cdot (C\bar{S})_3 \cdot H_{31}$	晶 體	186	777.2	—
H	液 體	7.93	16.95	2.67
H (g)	氣 體	7.29	2.45	—
S(α) (石英)	晶 體	14.41	1.94	—
S(β) (石英)	晶 體	11.22	8.28	-2.7
S(玻璃)	固 體	13.38	3.68	-3.45
A(α)	固 體	27.43	3.06	-8.47
F	固 體	23.49	18.6	-3.5
CF	晶 體	39.42	4.79	-3.06
C_2F	晶 體	59.24	11.68	—

水泥化學符號縮寫 C=CaO、S=SiO₂、H=H₂O、F=Fe₂O₃、S=SO₃、A=Al₂O₃

表十三 水泥水化熱與其成分及細度等參數之關係。

試樣編號	1	2	3	4	5	6*	7*	8*	9*	10*
	SiO ₂ (%)	22.23	22.13	20.55	20.45	20.74	21.59	22.47	22.58	22.28
水泥化學成分	Al ₂ O ₃ (%)	2.97	2.98	5.93	5.84	6.12	5.8	4.99	5.1	4.68
	Fe ₂ O ₃ (%)	4.03	4.04	2.81	2.94	3.41	3.14	4.09	4.09	4.09
	CaO (%)	65.66	65.61	63.71	63.44	64.49	63.79	63.44	62.32	63.36
	MgO (%)	1.3	1.3	1.6	2.62	2.02	1.81	1.2	1.8	1.38
水泥熟料	游離CaO (%)	0.65	0.68	0.6	0.56	0.6	0.48	0.64	0.22	0.57
	C ₃ S (%)	63.87	63.21	38.57	49.75	53.04	43.78	39.35	34.18	42.88
	C ₂ S (%)	15.5	16.04	34.35	21.39	18.63	28.87	34.73	38.95	31.53
	C ₃ A (%)	1.05	1.06	10.96	10.5	10.45	10.06	6.3	6.59	4.11
	C ₄ AF (%)	12.26	12.29	8.55	8.95	10.38	9.56	12.45	12.45	14.91
細度 (m ² /kg)		328	379	357	332	332	337	338	328	332
7天水化熱 (cal/g)		78.92	78.8	81.1	80.46	72.54	63.66	60.93	60.2	59.7
28天水化熱 (cal/g)		91.2	90.4	92.9	89.34	86.72	78.33	73.06	74.8	70.5

• II 型水泥

⑤ASTM規定水泥中MgO之含量不應超過6%,以免發生膨脹龜裂現象,實測數據均在安全範圍內。

⑥游離氧化鈣限制為小於2%,若含量大於1.5%,則水泥品質有問題,經查均在安全範圍內。

由上述實測結果之檢討可發現水化熱之變異性很大。為有效地掌握混凝土性質對水泥水化熱之測試是必要的工作。

(二)蒸氣催化乾水泥料之測試結果

在180°C蒸氣下催化乾水泥料所得數據如表14所示,因此可根據式(60)計算水化熱。如表15所示,並繪製如圖41所示。

圖41有九組測試結果,其中實線為擠壓成型試體,而虛線為未受壓之粉末試體, ΔT 為試體與參考物之溫度差,而H則為其相對應之水化熱。根據表15及圖41可發現下列現象。

1.細度之影響性

水泥單礦物研磨愈細者,其水化熱較高。尤其在 C_3A 及 C_4AF 有出現兩個水化熱峰之現象。係因細度大者,其單位重量下表面積增大,根據化學反應動力學原理,其反應速度應較快。

2.水化特徵

在所有測試中並未發現如濕拌的最初水解之現象。在受水蒸氣之蒸煮期間內,包括潛伏、加速、減速及穩定等四個明顯的水化階段,其順序與濕拌之水泥漿之水化特性相同,但每一階段之延時減短很多。

由電力啟動開始至水蒸氣之溫度已達 180°C時,控制閥均保持關閉狀態,然而在此期間發現仍有試體和參考物(SiO_2)之溫度差存在,而一旦控制閥打開時,蒸氣衝進內箱之際,溫度差有顯著的增大,圖41示開始有水化熱後3小時之測試數據。舉一擠壓成型細度 $3500cm^2/g$ 的 C_3A 試體之水化熱發展情形為例。在剛開始25分鐘時期可視為潛伏期之前,而後35分鐘為潛伏期常又被稱為休眠狀態。接著有36分鐘是劇烈的上仰,達到尖峰值84°C,此期間表示活性之水化作用,一般被定義為加速期,一旦已達峰頂,則曲線將迅速往下衝,在20分鐘內達到21°C,這20分鐘被稱為減速期,過後在16分鐘內,略增2°C。接著穩定地減速,直到測試終止時,此最後階段通稱為穩定期。

表十四 蒸氣催化過之試體含水量及各測點與參考物溫差測定值

細度3500cm²/g, () 6000cm²/g

試體條件	加壓情況($m_w=24.1g$)					粉末未加壓狀況($m_w=30.7$)				
使用材料	水泥	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	水泥	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
$\Delta T_p(^{\circ}C)$	9.98	4.7 (6.2)	2.11 (6.4)	83.5 (91)	15.5 (23)	3.6	4.0 (5.7)	1.4 (4.1)	77.0 (81.6)	10.3 (19.3)
$m_w(g)$	0.55	0.40 (0.32)	0.42 (0.35)	0.13 (0.10)	0.20 (0.18)	0.50	0.42 (0.3)	0.35 (0.3)	0.12 (0.11)	0.14 (0.20)
$\Delta T_{cs}(^{\circ}C)$	1.60	1.47 (2.0)	0.88 (1.0)	2.55 (2.55)	1.41 (1.7)	1.45	1.21 (1.5)	0.65 (0.7)	2.55 (2.57)	1.51 (1.4)
$\Delta T_{wm}(^{\circ}C)$	2.92	3.05 (2.90)	2.70 (3.57)	2.65 (2.76)	2.25 (2.37)	4.53	2.56 (1.2)	2.54 (2.9)	3.22 (2.74)	2.53 (2.12)
$\Delta T_{sl}(^{\circ}C)$	5.45	6.22 (7.23)	6.53 (7.33)	5.39 (6.33)	6.30 (5.33)	7.21	5.43 (6.7)	7.31 (6.5)	4.27 (5.25)	7.39 (4.23)
$\Delta T_{sl2}(^{\circ}C)$	8.05	7.59 (6.34)	7.69 (5.11)	4.53 (7.19)	7.03 (4.52)	3.56	6.71 (5.3)	5.72 (8.3)	5.35 (3.78)	5.33 (6.12)
$\Delta T_{sl3}(^{\circ}C)$	6.94	6.19 (6.70)	6.50 (4.39)	6.62 (6.76)	6.57 (4.0)	4.93	6.58 (4.8)	6.37 (7.5)	6.76 (6.75)	6.50 (3.5)

表十五 水泥及其單礦物在180°C下之尖峰溫差及水化熱

單位: °C(Cal/g)

細度 (cm ² /g)	試料狀態	C ₃ S	β -C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	普通水泥
3500	加 壓	4.7(208.9)	2.11(163.0)	83.5(315.2)	15.5(211.3)	9.98(229.3)
	未加壓	4.0(181.8)	1.4(152.8)	77(313.1)	10.3(210.1)	3.6(196.7)
6000	加 壓	6.2(211.3)	6.4(173.9)	91(318.9)	23(215.2)	—
	未加壓	5.7(199.2)	4.1(163.5)	81.6(315.3)	19.3(213.3)	—
文獻 ⁽¹¹⁾	濕拌未加壓	(90~120)	(40~60)	(215~320)	(100~124)	(64~91)

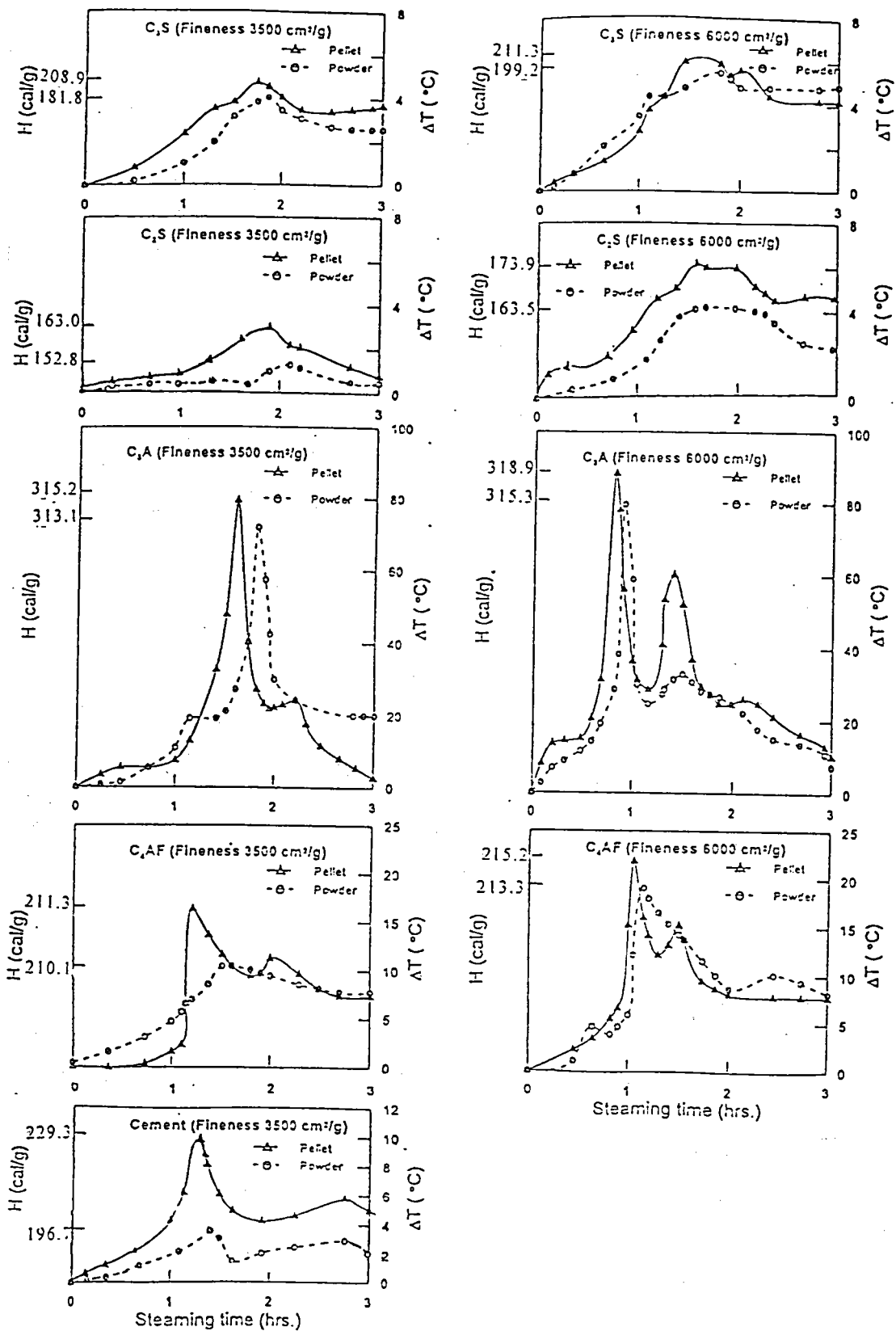


圖41 乾拌水泥及水泥單礦物暴露在 180°C 水蒸氣之水化熱發展

3.濕拌水泥及其單礦物之水化熱測試

為比較水泥單礦物在水蒸氣與一般濕拌水泥單礦物的水化特性之差異性，本研究曾使用水灰比為0.24之濕拌料，拌合後亦利用擠壓成型模具製作試體，然後將熱電偶線接至資料擷取系統讀取數據，圖42示測試結果。由圖中可發現水化熱量較蒸氣催化乾拌料者低很多，且水化熱達高峰值時間相當短而且迅速消失，而在蒸氣催化下之水化熱，其熱焓範圍較大且延時較長。在濕拌情況仍以 C_3A 之水化溫度上升值最高，其細度 $6000\text{cm}^2/\text{g}$ 及 $3500\text{cm}^2/\text{g}$ Blaine數之溫度差分別為 28°C 及 31°C ，然而在蒸氣乾拌情況下，則分別達 91°C 及 84°C 。

4.壓製成型試體之效果

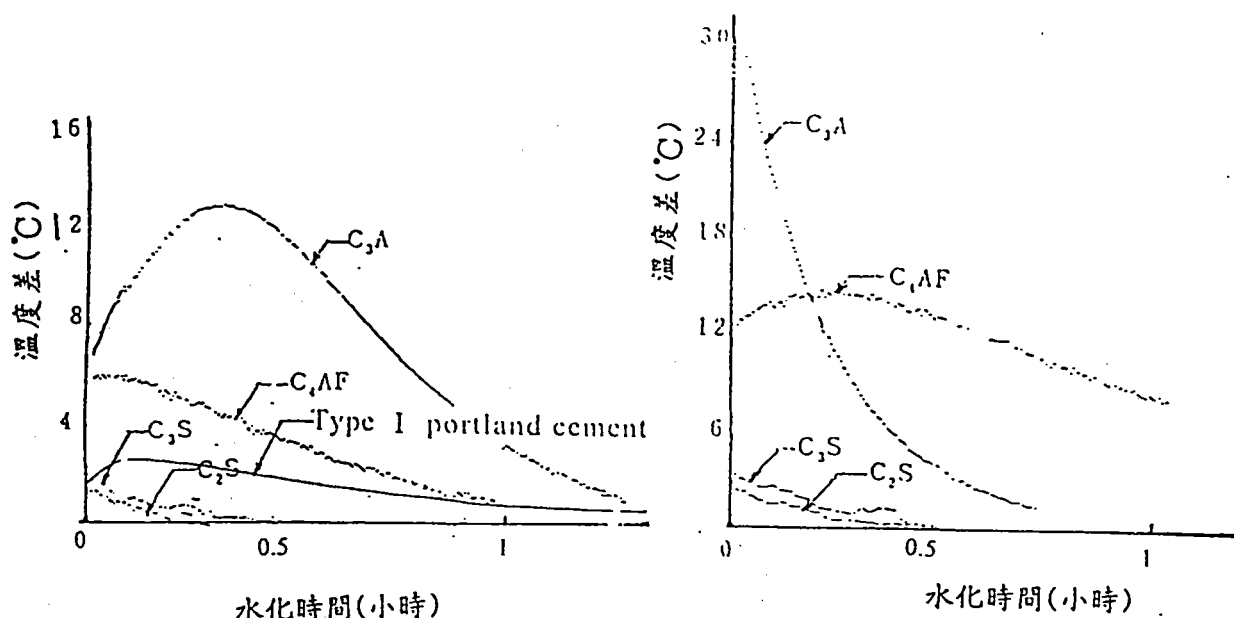
由測試結果發現擠壓成型之試體可縮短其微結構之間隙，而使水蒸氣於擴散進入水泥單礦物之顆粒中，因而使其發生水化熱量較未擠壓之粉末試體之水化熱更為提高，且提早發生水化現象。

5.膠結現象

根據實驗結果發現鋁酸三鈣(C_3A)乾料粉末在高溫的水蒸氣催化下，雖然會發生水化，但是並不會發生凝結。即使原來壓製成型者，取出後會發現其體積膨脹約原擠壓時的兩倍，而形成一種鬆散狀態，即使用手輕輕一按，馬上就成粉末，根據 X光螢光分析或燒失法(表16)及X光繞射分析資料(表17)顯示 C_3A 水化物之燒失量及其 CaO 和 Al_2O_3 含量均大，而兩不同水化物之X光繞射角大致相同，但與其原料則相差很大。

圖43為 C_3A 的掃描式電子顯微鏡照片，顯示細度大者，其水化物的微結構的孔隙較小。而且所形成的立方形結晶的水石榴石 C_3AH_6 量較少。

由於水硬化理論之研究至今尚未完整，而在鋁酸三鈣水化系統中很難理解其溶解、擴散和凝聚過程之間的相關性。由於蒸氣水化下 C_3A 漿體中之水量有限，生成物難以擴散。在顆粒表面凝聚後阻止顆粒進一步與水接觸，因此並無溶解條件。而在另一方面從局部化學反應之觀點將反應物之相互作用侷限於物相之界面上，然後通過擴散作用，使反應界面由顆粒之表面逐漸向其內部深入。實際上在不同環境下，各不同礦物在各階段都會有不同之水化機理，一般認為在水泥顆粒之間的外部水化產物主要以溶解沈澱反應進行，而水蒸氣已進入水泥顆粒內部所發生的內部水化產物則以局部化學反應，而



(a) 細度 $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$

(b) 細度 $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$

圖42 濕拌水泥單礦物之微差水化熱發展情形

表十六 C_3A 水化物之化學成分

單位：%

試驗方法	燒失量	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
X光螢光分析	22.56	0.1	28.55	0	54.46	0
燒失法	24.42	0.22	30.39	0.08	47.43	0.1

表十七 C_3A 之X光繞射分析資料

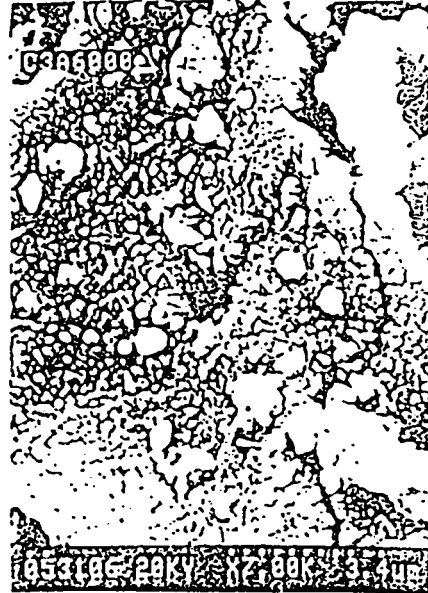
相對強度：%

(繞射角 2θ (度))

強度次序	1	2	3	4	5	6	7	8	9
純料	100 (33.27)	33.9 (59.35)	30.6 (47.71)	17.0 (47.18)	16.6 (58.09)	16.3 (15.58)	15.4 (47.85)	13.3 (21.88)	10.5 (41.03)
水化物①	100 (17.5)	90.1 (39.4)	85.9 (44.57)	85.3 (32.02)	57.7 (26.71)	49.9 (33.41)	45.6 (20.16)	42.6 (28.6)	40.4 (54.7)
水化物②	100 (17.31)	67.3 (39.28)	63.84 (44.44)	55.02 (33.25)	51.1 (31.86)	41.97 (26.52)	39.57 (19.98)	37.67 (28.42)	32.09 (54.63)



(a) 細度 $3500\text{cm}^2/\text{g}$



(b) 細度 $6000\text{cm}^2/\text{g}$

圖43 C_3A 的SEM微觀照片（放大倍率7仟倍）

以固相反應為主，而一般水泥在水化後會生成許多膠體之晶體。

具有水化反應能力者，並不一定有膠凝能力，膠凝材料硬化之條件是所形成之水化物是穩定的，此現象可由水化物本身之結構特性決定，另外必須有足夠數量的穩定水化物，彼此可交叉連生且可在整個漿體體系之空間形成一連續的網狀結構。此現象主要決定於液相之過飽和度及其延時之長短而定。 C_3A 雖然可以水化，但無法凝結，可能原因是所能提供之水量不足，因此所形成的立方晶型水石榴石無法交叉連生形成一網狀結構，此現象可在SEM微觀結果得到印證。

六、差示熱分析

由於在DSC測試中發現 C_3A 及 C_4AF 之熱含量大，因此為深入探討兩種水泥單礦物各加10%石膏，氫氧化鈣或氯化鈉等摻料後在各齡期下之DTA曲線之變化，使用水灰比0.6，升溫速率 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 測量至 1000°C 所得之數據如表18所示。各齡期之測試結果如圖44及圖45所示，根據測試之數據可歸納檢討如下：

- (一) 純 C_3A 在水化早期時，出現兩個放熱峰，但在35天齡期後僅有穩定性之 C_3AH_6 存在，尤其在細度大($6000\text{cm}^2/\text{g}$)者約在七天就顯見。
- (二) 純 C_4AF 在水化早期時出現兩個放熱峰，但晚期時立方體相之 $C_3(A,F)H_6$ 消失，僅存六方板狀相之 $C_2(A,F)H_8$ 或 $C_4(A,F)H_{13}$ 之熱峰。
- (三) C_3A 加石膏有兩個放熱峰，細度大者其熱峰相當明顯。
- (四) C_4AF 加石膏在15天以前僅有一明顯之熱峰，可能係含有高量之硫鋁酸鐵鹽之故。而在28天後則出現兩個熱峰，可能是單硫型鋁鐵酸鹽水化物(AFm)形成之故。

表十八 DTA測試放熱峰頂溫度結果

單 位： $^{\circ}\text{C}$				
材 料	細度 $3500\text{cm}^2/\text{g}$	細度 $6000\text{cm}^2/\text{g}$	可能生成物 ⁽³⁰⁾	文獻數據 ⁽³⁰⁾
C_3A	153 320	100 310	$C_2AH_8; C_4AH_{13}$ C_3AH_6	170, 245 310, 315~330
$C_3A+C-S-H_2$	135 300	172 302	AFt C_3AH_6	140~150 290~300
C_4AF	120~170 300	150 270	$C_2(A,F)H_8; C_4(A,F)H_{13}$ $C_3(A,F)H_6$	220 360
$C_4AF+10\%C-S-H_2$	80~150 250	140~160 300	硫鋁酸鐵鹽 AFm'	150 250~300
$C_4AF+10\%C-S-H_2$ +10%CH	120 410	100~120 400~410	AFm' AFt'	—— ——
$C_4AF+10\%C-S-H_2$ +10%CH +10%NaCl	140 250 450	140 280 395	AFm' $AFCI$ AFt'	—— —— ——
卜特蘭 I 型水泥	100	——	$C-S-H$ CH	105

符號說明： $AFt: C_3A \cdot 3C-S-H_2$

$AFm': C_4(A,F) \cdot S_3 \cdot H_{12}$

$AFt': C_6(A,F)-S_2-H_{32}$

$AFCI: C_4(A,F) \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$

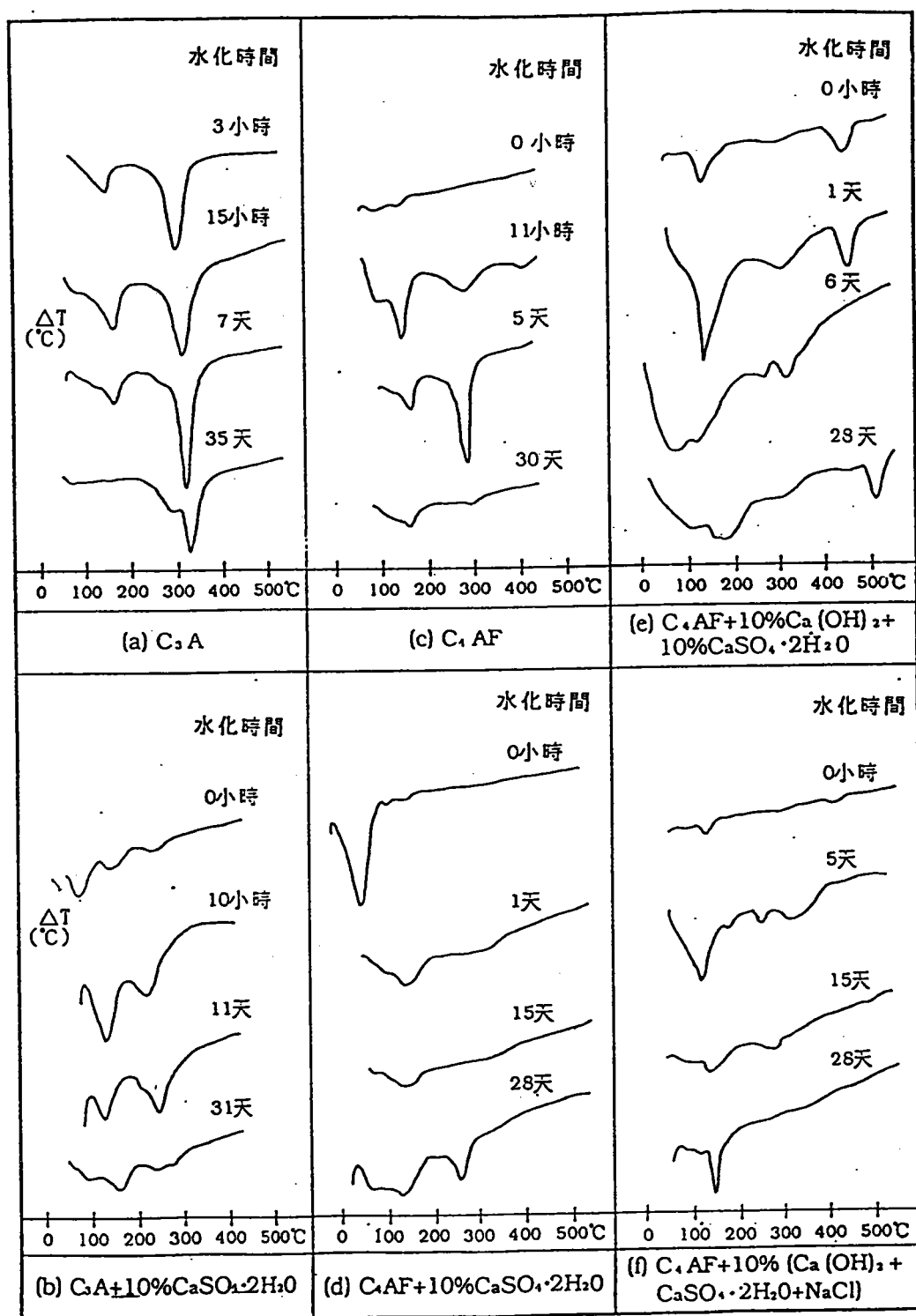


圖44 C_3A 與 C_4AF 漿體之DTA測試數據 (細度 $3500\text{cm}^2/\text{g}$)

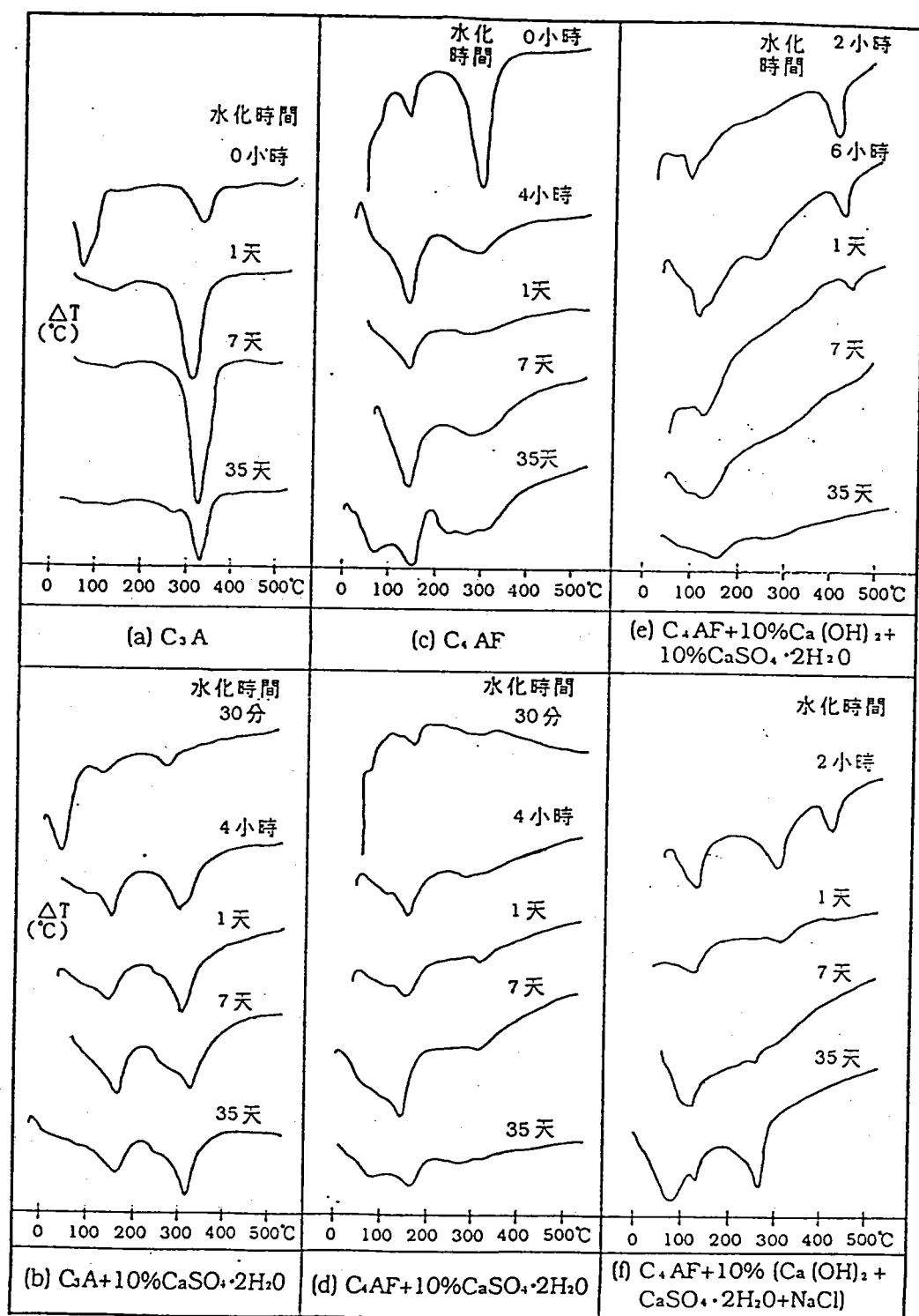


圖45 C_3A 與 C_4AF 漿體之DTA測試數據 (細度 $6000\text{cm}^2/\text{g}$)

- (五) C_4AF 加石膏再加上氫氧之鈣之情況下，早期出現兩個很明顯的熱峰，但細度大者在七天後鈣氫石(AFi)之熱峰消失，係因石膏耗盡之故。
- (六) 若再加上NaCl之情形下，則早期有兩個熱峰，而在5~15天出現三個熱峰，但晚期(28天)則僅存AFm之熱峰消失，細度大者，早期有三個熱峰，但齡期七天後則AFi之熱峰消失，僅存有兩個熱峰，在 $250\sim 280^{\circ}\text{C}$ 之熱峰可能係單氯型鋁鐵酸鈣水化物形成之故。
- (七) 若以細度比較發現細度大者，其熱峰面積較大，此係因其單位重量下之表面積增大較易散熱之故。
- (八) 普通水泥之熱峰約發生在 100°C （圖46），係因水泥製作時加入石膏作研磨劑所致。

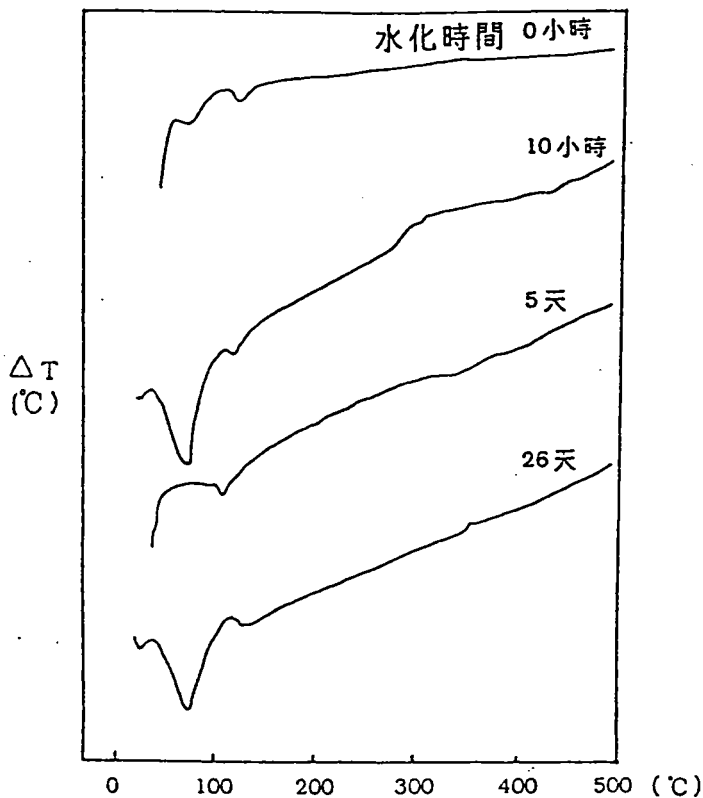


圖46 普通水泥之DTA測試數據

七、熱失重及水化程度分析

熱重量分析可偵測在控制之溫度變化下試體之質量變化，以下列出一些實例：

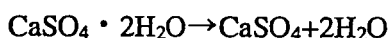
(一) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 失水發生於 $450 \sim 500^\circ\text{C}$ 範圍，反應式為：



分子量 74 56 18

由式(64)知失水重為 $18/74 = 24.3\%$ 而與在TGA所量測值為 24% 相當符合。

(二) 二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 在 $100\text{--}200^\circ\text{C}$ 下失水，其反應式為：



分子量 172 136 36

由上列反應式知其失水率為 $36/172 = 20.9\%$ ，而與在TGA量測值為 21% 相符。

(三) C_3S 及 C_2S 原料與濕拌 ($W/C = 0.6$, 已水化7天)，不同細度之TGA測試結果如圖47~49及表19所示。由表中可見細度高者其失水量較小，熔點亦降低，已水化者失水量較高，熔點亦相對地降低。

(四) 已水化之 C_3A 與 C_4AF 等試料之測試結果如表19所示。由表中可見細度較高者，其失水量相對降低。

(五) 水泥之水化程度是指在一定時間內發生水化作用之數量與完全水化之數量之比值。利用TGA測試資料可利用下列公式求得水化程度^(50,51)。

$$a = \frac{(W_{105} - W_{580}) + 0.41(W_{580} - W_{1001})}{n \cdot W_{1001}} \quad (65)$$

式中 a = 水化程度

0.41：碳酸鈣中 CO_2 轉為 H_2O 之莫耳分子量比值

W_{105} ， W_{580} 及 W_{1007} 分別為試體在受熱之溫度為 105°C ， 580°C 及 1007°C 下之重量。

n ：完全水化水泥漿體中之不揮發性水的水灰比對常溫濕拌水泥漿體而言，其值為 $0.24^{(7)}$ 。

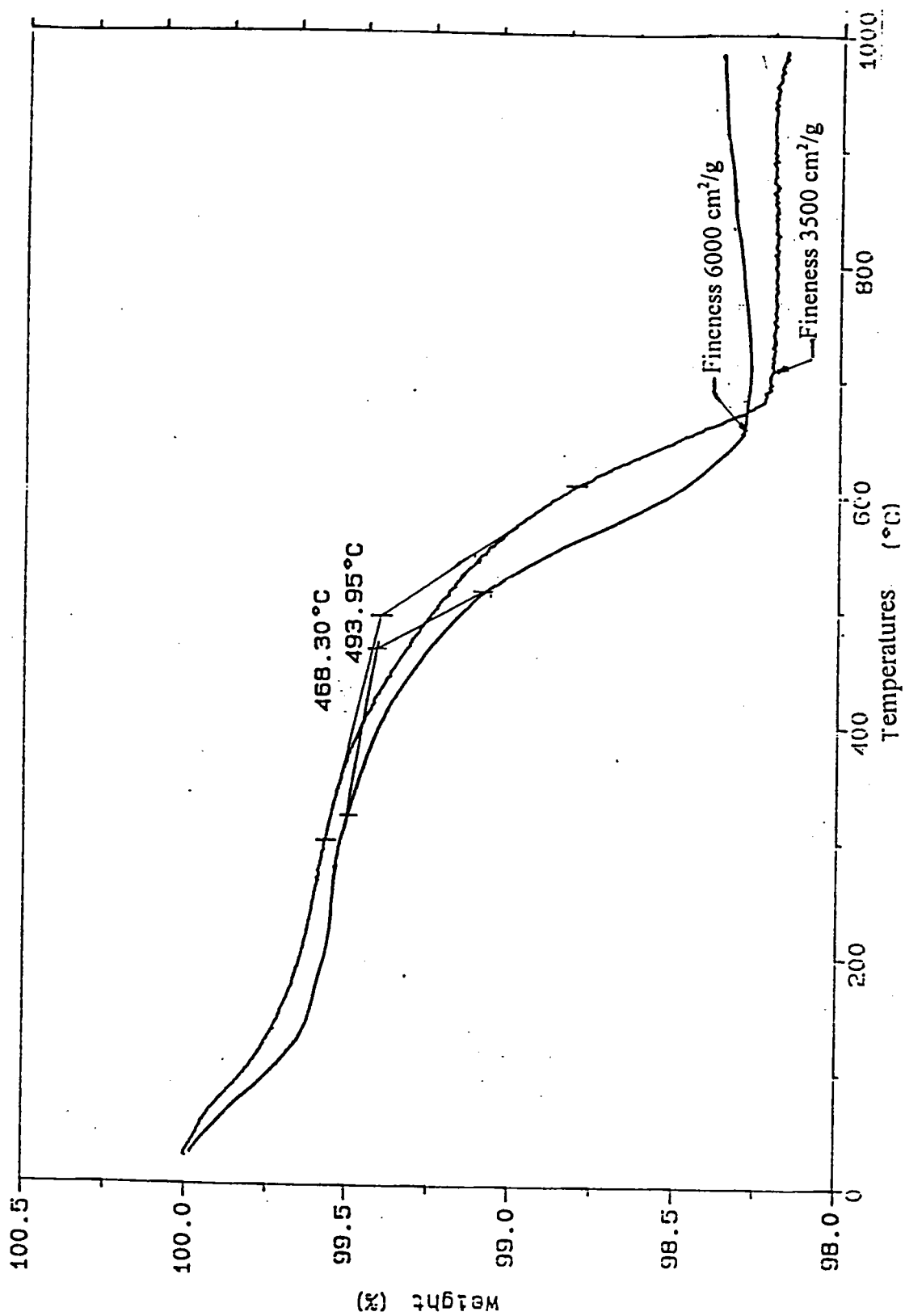


圖47 C_2S 乾拌熱重曲線

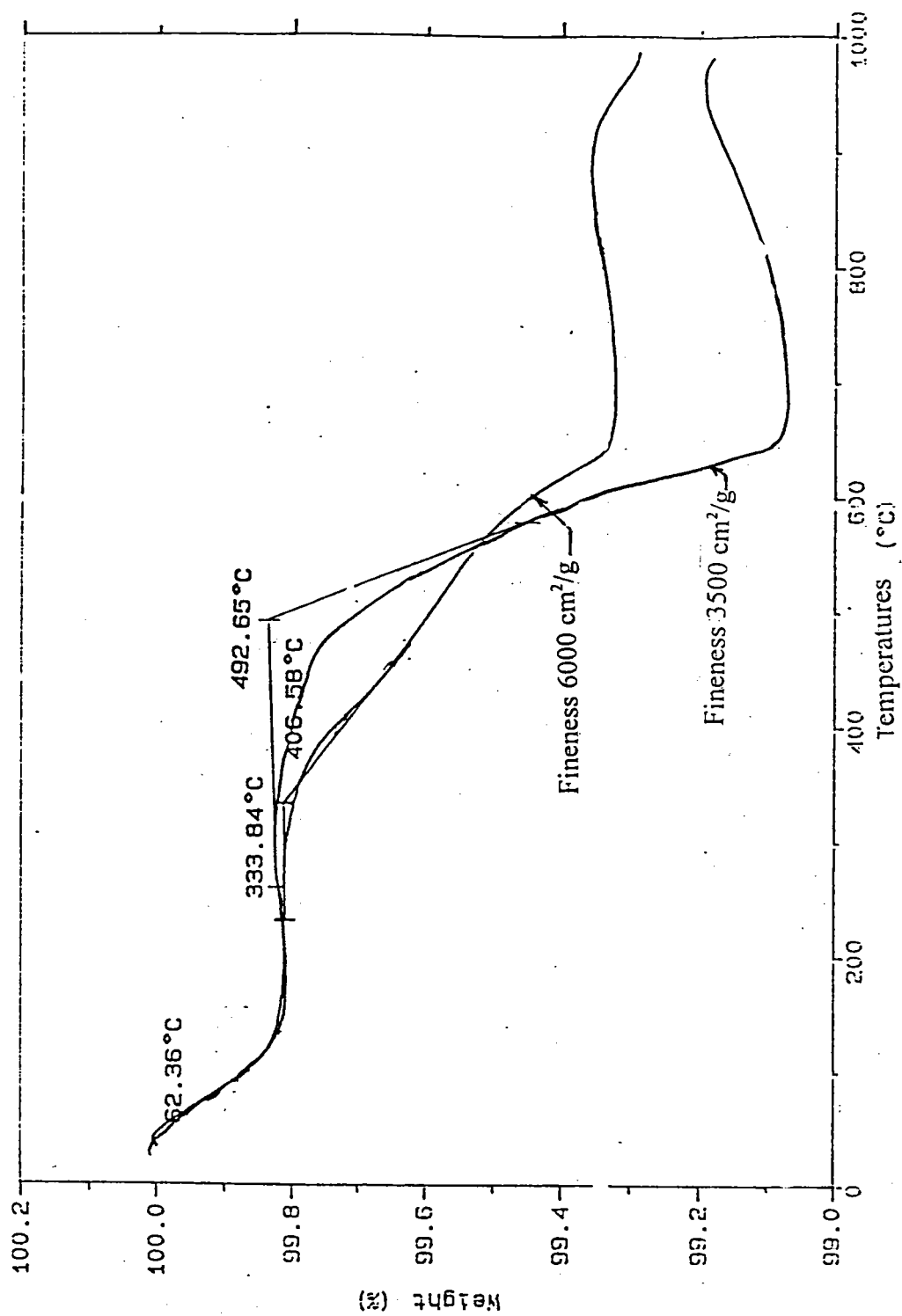


圖48 C₃S乾拌料之熱重曲線

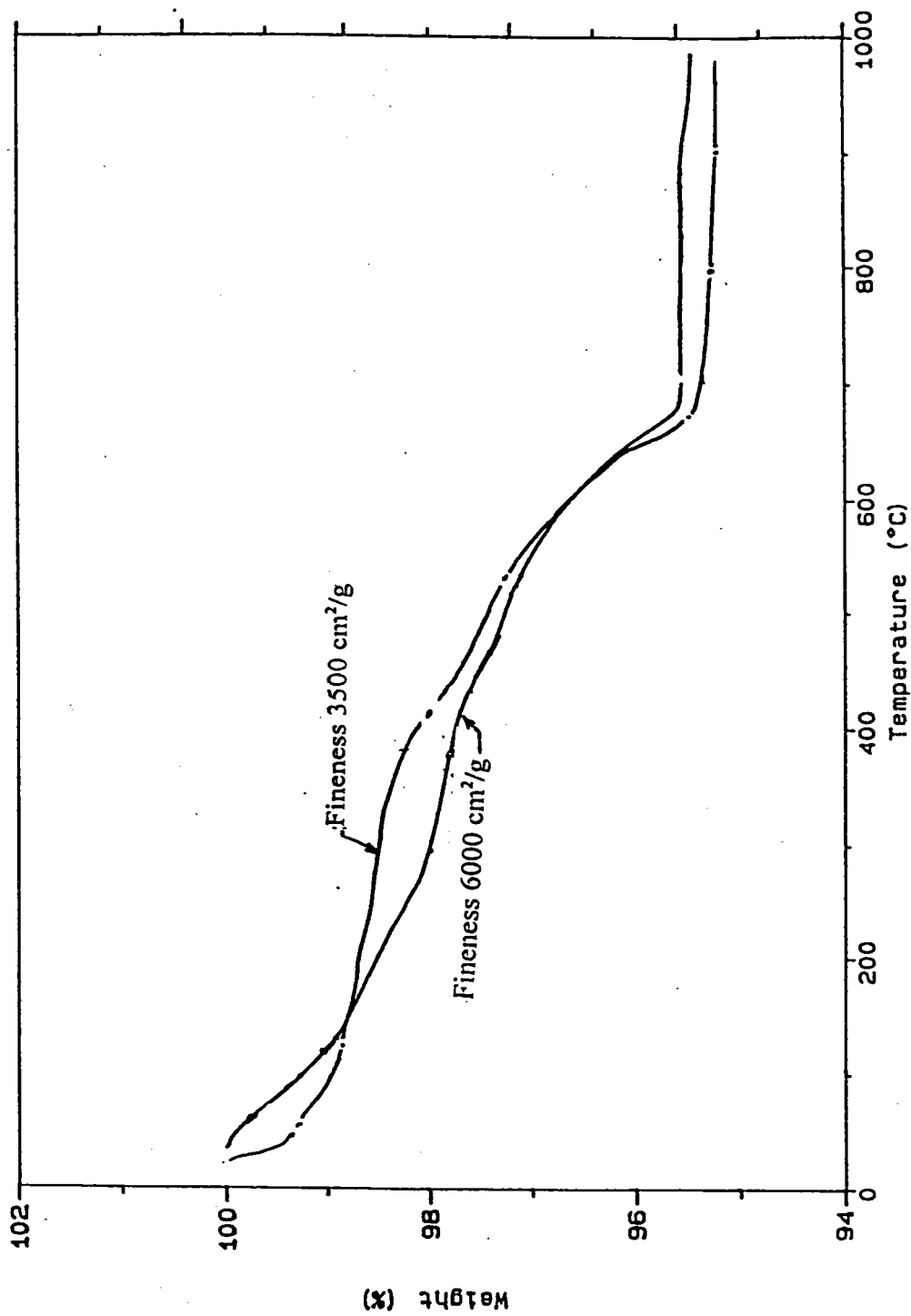


圖49 濕拌C₃S之熱重曲線

表十九 C₃A與C₄AF之TGA測試結果

單位：%

細度 (cm ² /g)	C ₃ S 原料	C ₂ S 原料	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₄ AF+10%石膏	C ₄ AF+10%石膏 +10%(CaOH+NaCl)	普通 水泥
3500	0.73	1.34	3.43	18.45	7.50	10.89	7.28	13.59
6000	0.48	1.19	3.23	14.14	6.50	9.17	2.78	—

表二十 濕拌水泥料之熱失重及水化程度

單位：%

材 料	水 灰 比		
	0.24	0.40	0.80
卜特蘭 I 型水泥	10.75(27.0)	12.93(36.76)	
水泥 + 10%NaCl	23.04(60.6)	23.96(64.86)	
水泥 + 20%NaCl	24.28(66.6)	30.35(69.56)	
水泥 + 40%NaCl	27.69(69.2)	34.64(72.94)	
C ₃ S	12.18(31.41)		17.33(40.8)
C ₂ S	3.43(9.44)		3.96(14.80)
高爐石水泥		17.44(41.27)	23.49(25.88)
水泥 + 40%飛 灰		14.49(34.27)	
水泥 + 60%飛 灰		18.13(38.05)	
水泥 + 40%砂 灰		17.00(45.35)	
水泥 + 60%砂 灰		17.47(41.21)	
水泥 + 10%強塑劑		13.03(35.11)	
水泥 + 20%強塑劑		14.35(40.02)	
水泥 + 60%標準砂		8.87(12.33)	
水泥 + 60%海 砂		6.47(15.41)	

圖50為水泥摻加60%之矽灰的熱失重(TGA)和導數熱失重(DTG)曲線，由圖中可發現在100°C，490°C及780°C時均有熱失重現象，前兩者係因C-S-H，CH中之結晶水被燒失，而後者為CO₂被燒失之故。

表20為各種不同水泥料在不同水灰比或摻料受熱達1000°C時的熱失重和水化程度測試結果，由這些數據可發現下列現象：

1. 水泥水化期間摻加NaCl，則其熱失量較之不含NaCl者為高。而與水灰比成正比。在一定之水灰比下，其熱失質量隨NaCl含量增加而遞增。
2. 矽酸三鈣和矽酸二鈣之熱失重及水化程度與水灰比成正比。而矽酸三鈣之水化程度較少，亦即其水化速率較慢。
3. 中聯公司之高爐水泥其熱失重隨水灰比增加而遞增，然而水化程度則降低。
4. 水泥中摻有加台電公司出產之飛灰，其熱失重和水化程度隨摻加量增加而遞增之趨勢。
5. 水泥中摻加矽灰，其熱失重雖隨摻加量增加而有略增之傾向，然而其水化程度反而有點降低之現象。
6. 水泥中摻加強塑劑，則會增加其水化程度，其熱失重較之摻加波索蘭材料（爐石、飛灰或矽灰）為低。
7. 為瞭解混凝土中摻有海砂之熱失重情形，特別使用標準砂和海砂與水泥拌合製作水泥砂漿，以砂和水泥重量比為1：3，而水灰比為0.4之配合比條件所得之結果發現摻加海砂者之水化程度較高，而熱失重較少。

THERMAL ANALYSIS DATA

DATE 95/05/15

FILE NAME SILI045.000

[TG]

MEASURING CONDITIONS

SAMPLE NAME

SAMPLE SIZE 20.000g

SAMPLING INT 10.0

ACQ. DATE 95/05/15

COMMENT

HEATING PROGRAM

RATE	TEMP	TIME
1	10.0	1000.0
		0

說明：

砂灰/水泥比=0.6
水灰比 = 0.4

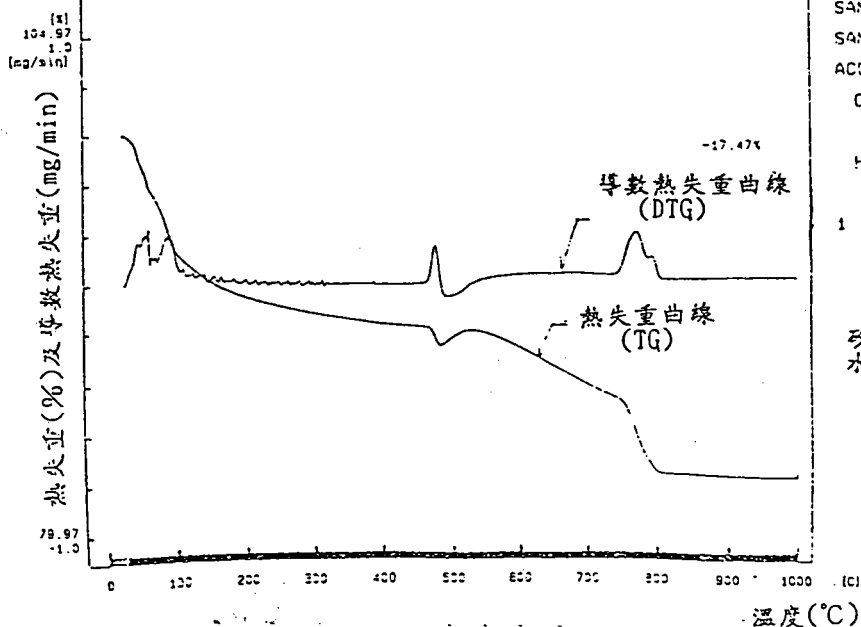


圖50 矽灰水泥之熱失重測試結果範例

THERMAL ANALYSIS DATA

DATE 95/08/01

FILE NAME SAND000.000

[TG]

MEASURING CONDITIONS

SAMPLE NAME

SAMPLE SIZE 20.000

SAMPLING INT 10.0

ACQ. DATE 95/06/01

COMMENT

HEATING PROGRAM

RATE	TEMP	TIME
1	10.0	1000.0
		0

砂與水泥漿之配比为
1:3
水灰比0.4

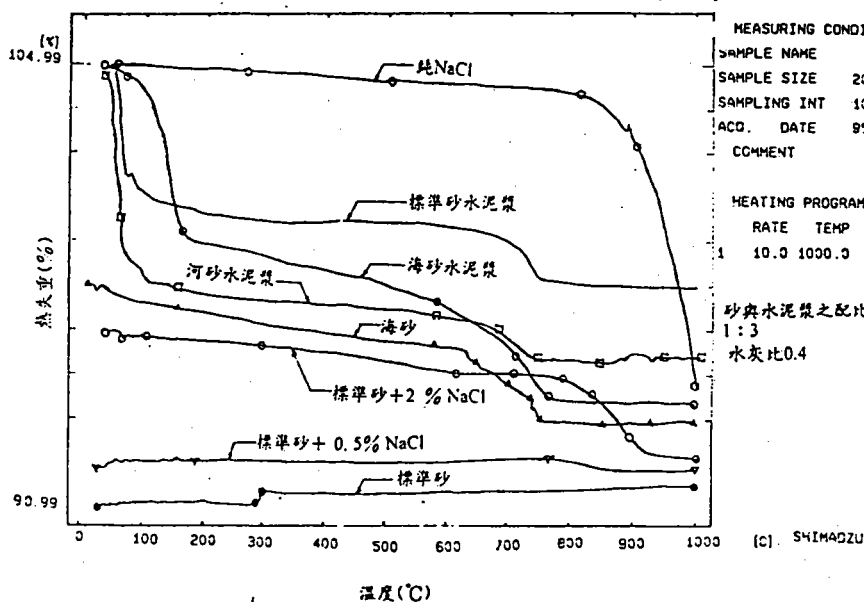


圖51 海砂等材料熱失重測試結果範例

(六) 本研究為比較海砂之熱失重現象，曾進行一些TGA測試，其結果如圖51及表21所示，由表中可發現標準砂對熱之反應還較相當穩定，因此可視為熱惰性材料，可當作示差熱分析之參考物，而標準砂中摻加NaCl，雖然相當微量(0.5%)，但亦可偵測得知其熱失重與純標準砂者不同，而熱失重隨其中所含NaCl量之增加而遞增，而熱失重隨其中所含NaCl量之增加而遞增，而純海砂之情況則介於摻加0.5%及2%NaCl之間，純NaCl在730°C時急速下降，此與其溶點特性有關。

(七) 高分子之TGA測試結果如圖52至圖57所示，由圖中可發現每一種材料之熱失重特性的均很有很明顯的差異，因此可利用TGA以偵測其特性。

表二十一 海砂之熱失重情形

單位：%

材 料	W _{105°C}	W _{580°C}	W _{1007°C}
標 準 砂	+ 0.07	+ 0.16	+ 0.20
摻 加 0.5% NaCl	+ 0.03	- 0.18	- 0.42
摻 加 2.0% NaCl	- 0.04	- 0.83	- 2.92
海 砂	- 0.26	- 0.66	- 2.44
純 NaCl	+ 0.04	- 0.05	- 16.77

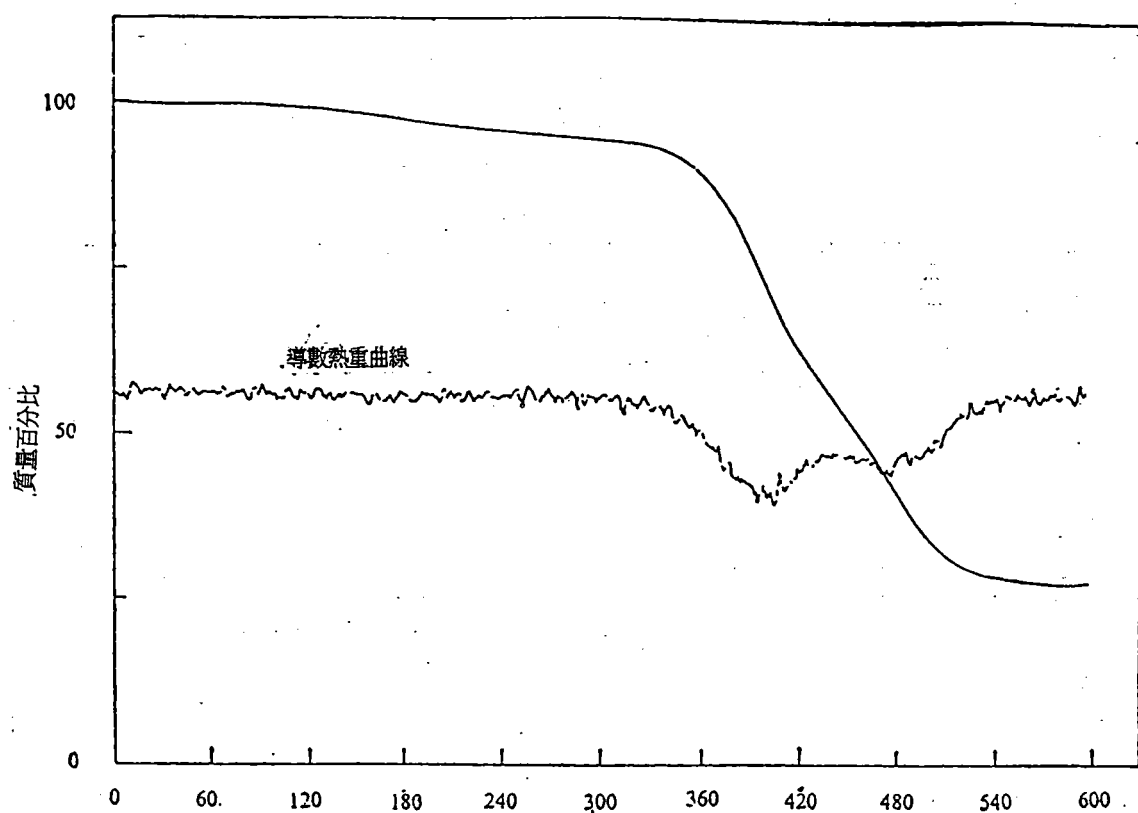


圖52 環氧樹脂之TGA曲線

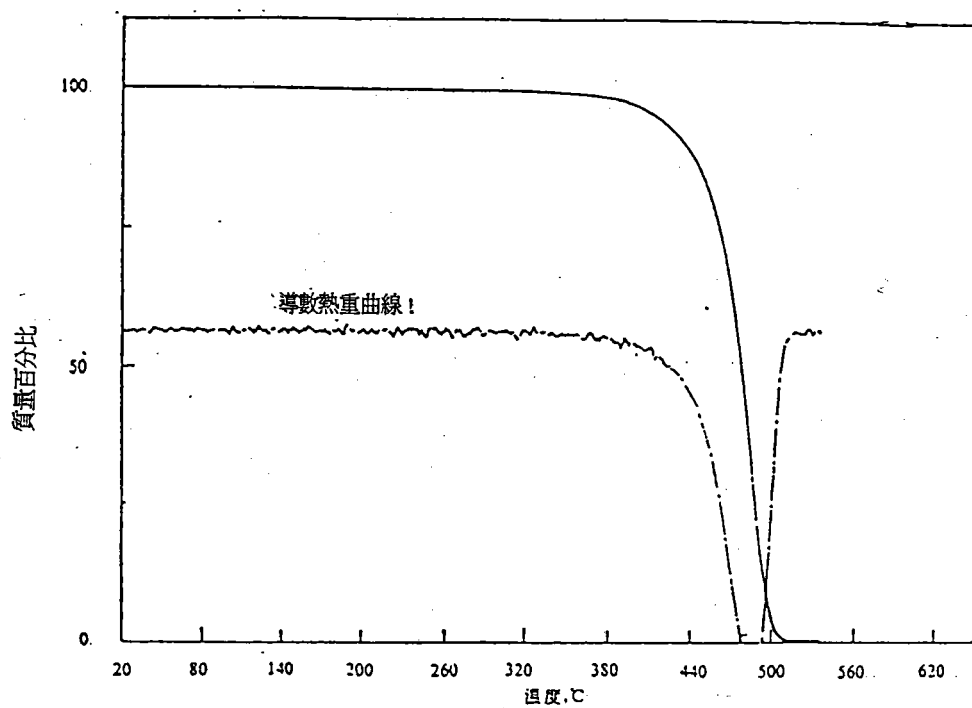


圖53 聚丙烯之TGA曲線

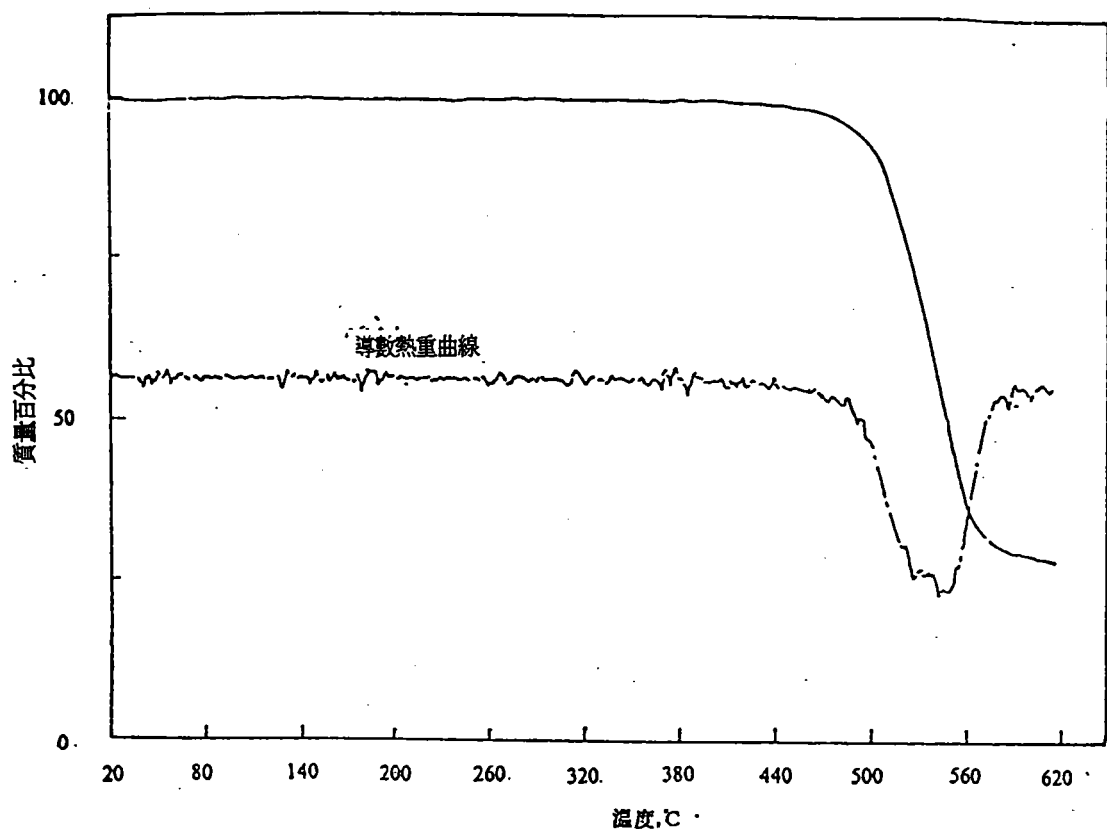


圖54 聚碳酸酯塑膠之TGA曲線

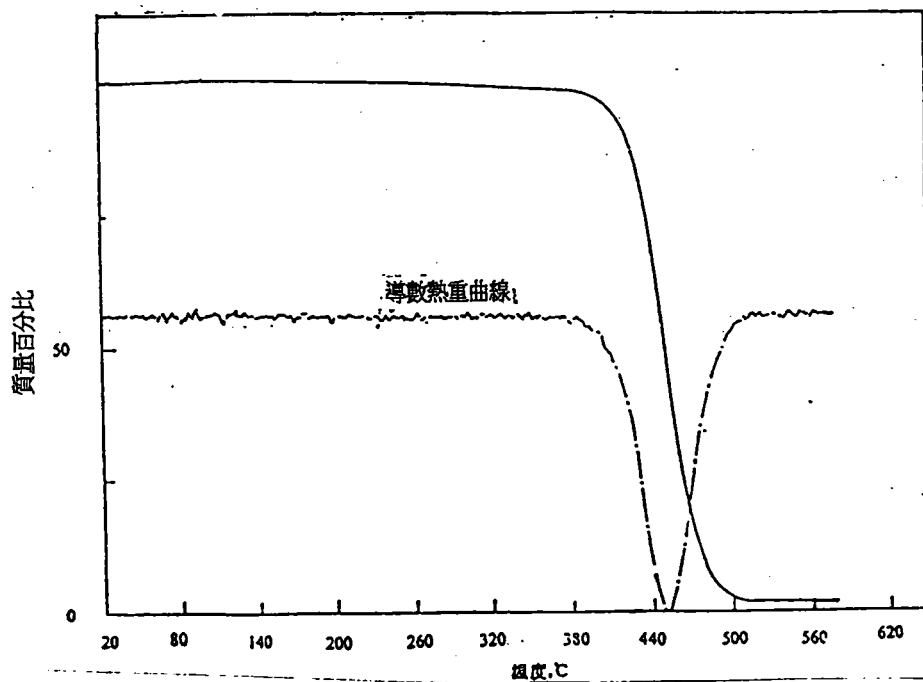


圖55 ABS樹脂之TGA曲線

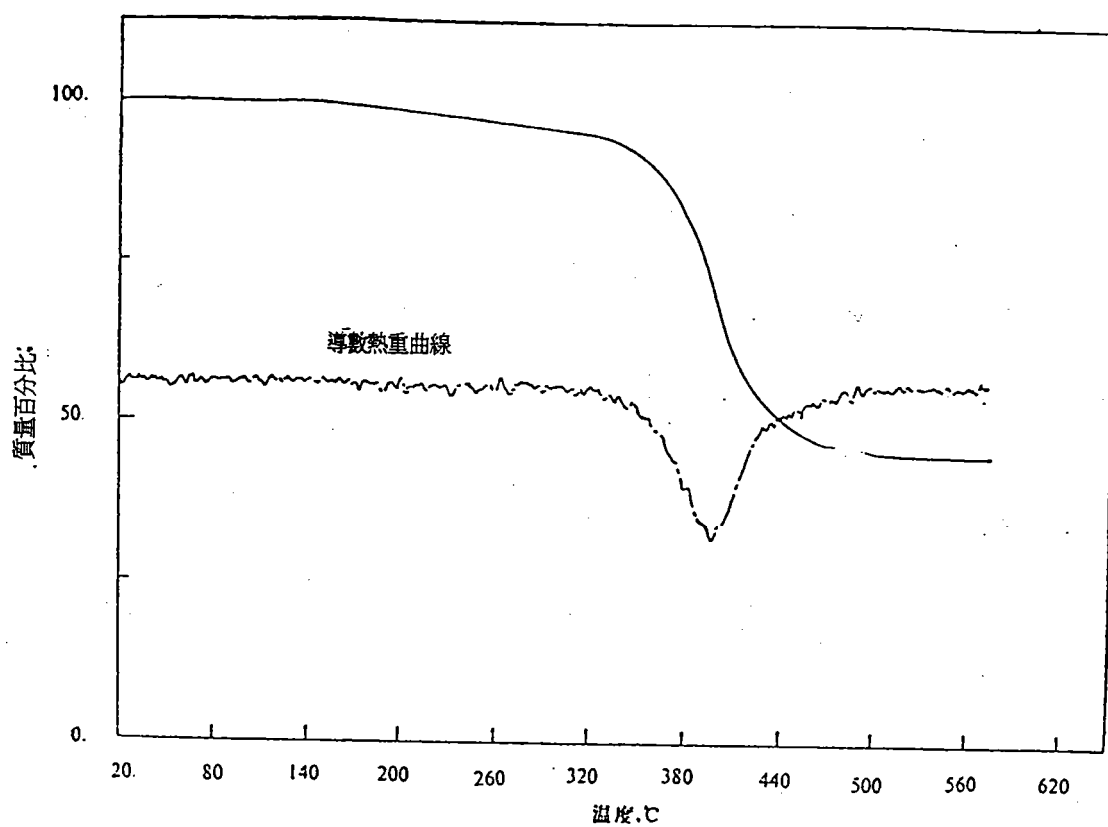


圖56 天然橡膠之TGA曲線

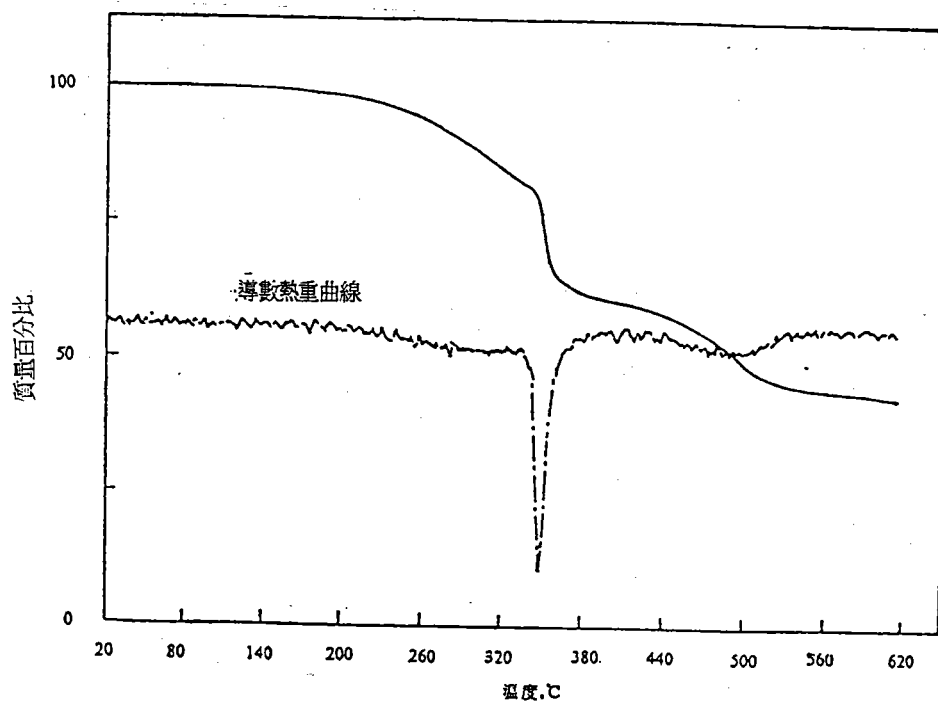


圖57 合成橡膠之TGA曲線

八、熱重量反應動力分析(Kinetic analysis of thermogravimetric analyzer)

選用高鋁水泥10mg在三種升溫速率15、20及25°C/min，加溫至1000°C。得到相關A;△E及n值，並可畫出恆溫下轉化率(X)與反應頻率(1/t)之關係曲線。因此可得到活性能(△E)之數據如表22所示。

由此表可見A₁₂O₃含量80%情況之△E為最低，即反應最早，其次是70%、50%及40%，普通水泥之活性能較高鋁水泥為高，即反應較慢，此現象與高鋁水泥之水化速率快且速凝之特性相符合。

九、熱應力應變分析

本研究測試採用兩種溫度負荷條件，一為初始負荷10公克持續10分鐘，加載速率5g/min加至55公克。而溫度自室溫(25°C)以升溫速率25°C/min加熱至1000°C之情況。而另一種情況是初始負荷採用20公克持續10分鐘，加載速率為5g/min加至55公克，而溫度控制自25°C以升溫速率25°C/min加熱至500°C，試驗結果以第一種情況加熱至1000°C而言，所得數據如表23所示，由測試結果可以發現下列現象：

- 1.剛開始定負荷之時間內，試體尺寸先被拉伸，後有壓縮之現象，而彈性模數則遞增。
- 2.負荷加速時，應力應變改變。
- 3.加載速率停止，以一定負荷加在試體上時，壓縮量增加，導致彈性模數降低。
- 4.升溫至1000°C時，負荷回復至初始負荷，開始降溫，可發現試體有拉伸與壓縮現象，但其量較升溫情況為低。
- 5.並非在最高溫度(1000°C)時，彈性模數為最大值。例如以C₃S為例，可發現如圖58所示。在降溫至991.7°C時達到極大值。
- 6.彈性模數極大值發生於降溫至993°C時，如表23所示。

加熱至500°C之情況可發現普通水泥與高鋁水泥比較如同上述1000°C，而水泥單礦物測試之數據如表23所示。

表二十二 水泥之熱重反應活性能

材料種類	高 鋁 水 泥 (Al_2O_3 含量)				普 通 水 泥
	40 %	50 %	70 %	80 %	
$\Delta E(KJ/mole)$	12.22	10.32	2.63	0.35	15.36

表二十三 水泥體之壓縮量及彈性模數

負荷及加熱條件	變 數	普通水泥	高鋁水泥	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
初始負荷20公克	壓縮量(%)	10.47	12.07	17.67	3.3	8.65	3.59
加熱至1000°C	彈性模數(kg/cm ²)	13.35	12.35	0.25	9.02	13.10	1.61
	在(1000°C時)	(994°C)	(998.7°C)	(57.18)	(16.03)	(18.15)	(77.10)
初始負荷20公克	壓縮量(%)	—	—	4.12	0.78	0.15	3.75
加熱至500°C	彈性模數(kg/cm ²)	—	—	5.45	7.4	4.42	11.54

註：() 降溫至993°C時之數據。

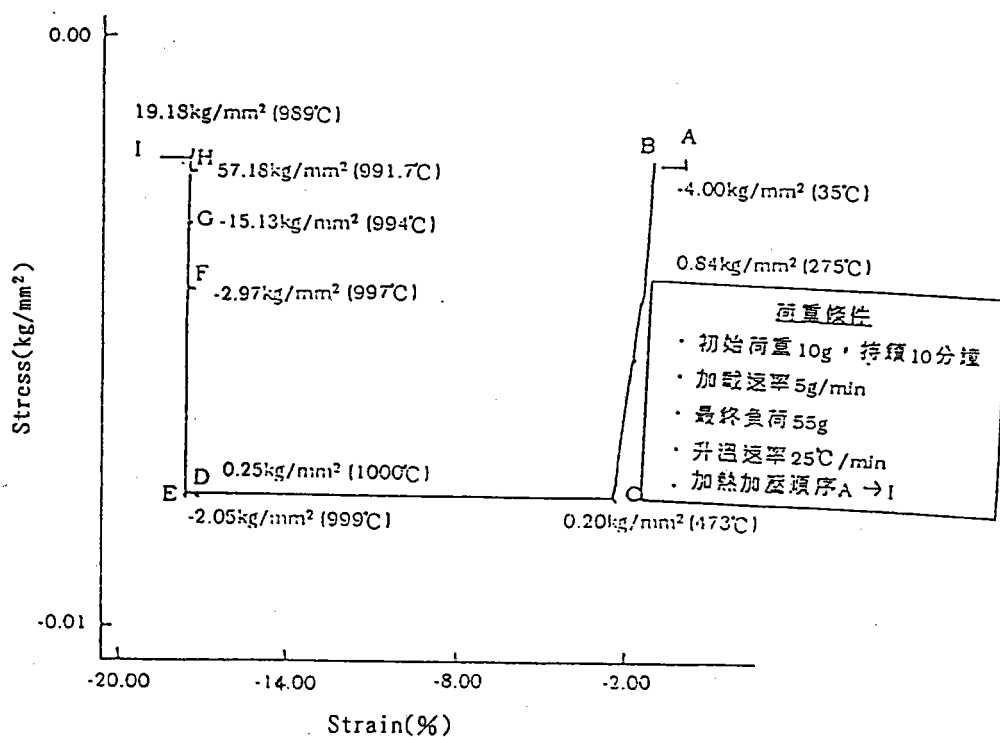


圖58 C_3S 漿體熱應力下之彈性模數與加熱溫度之關係

伍、結論與建議

根據本研究結果可得出下列結論及建議事項：

(一)結論：

- 1.應用熱分析技術，不僅可偵測港工材料在施工中是否摻加有害物，且可應用於檢查使用期間港工材料是否有腐蝕因子侵入，可由其放熱峰頂溫度，熱失重和水化程度等與正常情況比較，一定會有明顯的差異。因此容易及早防範及提出對策。
- 2.由於港工材料之耐久性與其微結構關係性甚大，由熱分析所提供之水化生成物熱行為特性為一評估材料耐久性之實用及簡便之方法。
- 3.材料之比熱值隨著溫度而改變，且與其細度或是否已水化之參數有關，應用需以示差量熱儀(DSC)測定。
- 4.水泥之水化熱變異性將著其化學組成份不同而異，即時同一產品。由於其生產過程差異，亦有很明顯的不同水化熱出現。
- 5.以蒸氣乾拌水泥料測試結果證實其水化熱高且縮短水化時間且抗壓强度高。

(二)建議：

- 1.熱分析所使用之材料量少，操作方便，省時，其技術可提供材料熱行為及生成物形成時熱含量、溫度、質量及體積變化之定性參考，建議今後此方面之技術應該深入研究應用。
- 2.本研究使用四種熱分析儀器，所得結果發現相當一致，實際應用時建議僅需選用兩種配合論釋即可。
- 3.應用本熱分析儀器技術於材料熱行為研究時，建議應配合掃描式電子顯微鏡(SEM)及X光繞射分析儀(XRD)以便偵測材料熱化生成物之微觀形貌和組成成分特性。
- 4.為有效掌握混凝土之熱行為，對於水泥水化熱之測試是必要的工作。
- 5.「蒸氣乾拌混凝土」新工法可能是一種創新的預構工法值得繼續研發。

參考文獻

- 1.H.Lechatellier, Z.Phys. Chem., 1.(1887)396.
- 2.高家武、周福診、劉士昕、過梅麗、杜炆玄編著” 高分子材料熱分析曲線集”，科學出版社，1990，北京· ppI
- 3.袁秀美” 熱分析的工業應用趨勢”，化工技術10卷2期，1991，pp.53-62.
- 4.Shimadzu Co."Stand-Alone Thermal Analysis Instruments", Tokyo,Japan 1991, pp.12-13
- 5.Brown,M.E., "Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Application", ISBN 0412302306, 1988.
- 6.費定國，” 熱分析在化學工業之應用”，化工，第39卷第3期，1992，pp. 64-73.
- 7.陳道達譯” 熱分析”，渤海堂，台北· 1992，pp.427
- 8.Shinadzu Co."Thermal Analysis Instuments 50 Workstation", Tokyo, Tapan 1996, pp.29
- 9.黃華宗” 熱分析實習教材” 民國83年，交通大學材料所。教育部委託案，No. 83-5-H-012, pp 23-50.
- 10.Ramachandran,V.S., Application of Differential Thermal Analysis in Cement Chemistry, New York, Chemical, 1969.
- 11.Barta, R., Cements, in R. C. Mackenzie, Ed., Differential Thermal Analysis. Vol2, London: Academic, 1972. p.207.
- 12.Ben-Dor,L. Thermal methods, in S. N. Ghosh, Ed., Advances in Cement Technology, Oxford,UK, Pergamon, 1983, pp.673-710.
- 13.Mackenzie, R.C., Differential Thermal Analysis,in H.F.W.Taylor,Ed., The Chemistry of Cements, Vol2, London, Academic, 1964. p.271.
- 14.Shimadzu Co., "DTA-50 Differential Thermal Analyzer Instruction Manual" Analytic Instrument Division, Kyoto, Tapan, 1989.
- 15.Shimadzu Co., "DSC-50 Differential Thermal Analyzer Instruction Manual" Analytic Instrument Division, Kyoto, Tapan, 1989.
- 16.Shimadzu Co., "TGA-50 Differential Thermal Analyzer Instruction Manual"

- ,Analytic Instrument Division, Kyoto, Tapan, 1989.
- 17.Shimadzu Co., "TMA-50 Differential Thermal Analyzer Instruction Manual",
Analytic Instrument Division, Kyoto, Tapan, 1989.
- 18.Gray, A.P., in Analytical Calorimetry, R.F.Porter and J.M.Johnson, eds.
Plenum Press, New York. 1968. p209
- 19.神戸博太郎編 "熱分析" 講談社サイエンスフィク, 1984, 第6版, 東京。
- 20.William Jang "A Review of DSC Kinetic Methods" Chemistry Dept., Drexel
University. 1995. pp.10.
- 21.Shimadzu Co., "Instruction Manual, Specific Heat Capacities Program for
Thermal Analysis System TA-50I" Analytic Instruments Division, Kyoto,
Japan, 1989.
- 22.Faure, G. "Principle and Applications of Inorganic Geochemistry", Macmillan
Pub. Co. New York, 1991. pp.245-246.
- 23.Shimadzu Co. "Instruction Manual, Kinetic Analysis (DSC) Program for Thermal
Analysis System TA-50I" Analytic Instruments Division, Kyoto, Japan, 1989.
- 24.Doyle, C.D., J. Appl. Polym. Sci., 5, 285 (1961).
- 25.Shimadzu Co., "Instruction Manual, Kinetic Analysis (TGA) Program for
Thermal Analysis System TA-50I" Analytic Instruments Division, Kyoto,
Japan, 1989.
- 26.Shimadzu Co., "Thermal Analysis TA-50I, TMA Analysis Program Instruction
Manual", Analytic Instruments Division, Kyoto, Japan, 1989.
- 27.Oswald, H.R., "Factors Influencing Thermoanalytical Curves", Journal of
Thermal Analysis, Vol.12 (1977) pp.147-168.
- 28.李嘉華 "熱分析儀應用於排煙脫硫系統石灰石及吸收產物鑑定之研究" 台
灣電力公司83年度研究報告, 1993, pp.18。
- 29.林銅柱, 彭耀南, 黃兆龍, "蒸氣催化水泥料之水化機理及物理性質之研
究", 國科會研究報告, 計畫編號NSC 81-0410-E009-17, 民國82年6月
- 30.J. Bhatti, in: "Application of Thermal Analysis to Problems in Cement
Chemistry", Chapter 6 in Treatise on Analytical Chemistry, Part 1, Vol. 13,

- Second edition: Thermal Methods, ed.D. Windfordner, John wiley & Sons. Inc., New York,(1993) pp.355-396.
- 31.H.F.W.Taylor,in : Cement Chemistry, Academic Press,London, 1990. pp.129 & 200.
 - 32.R.A.Brown and B. Cassel, "High Alumina Cements Background and Application of Thermal Analysis", (1977) pp.1-8.
 - 33.V.S.Ramachandran, R.F.Feldman and J.J.Beaudoin, in: Concrete Science, Heyden & Son Ltd., London, 1981. pp.128.
 - 34.黃長澤 “熱分析技術之介紹：DSC之應用” 塗料與塗裝技術26期，1992，pp48-56。
 - 35.建築材料科學研究院，“水泥物理檢驗”，第三版，中國建築工業出版社，1985,pp.264-289
 - 36.ASTM,"1991 Annual Book of ASTM Standards,Section 4, Construction Vol. 04/01, C-186-86 Standard Test Methods for Heat of Hydration of Hydraulic Cement",The American Society for Testing and Materials, 1991,pp.142-146.
 - 37.經濟部中央標準局，“預拌混凝土相關國家標準彙編CNS-2248，水硬性水泥水合熱試驗法”，民國78年，pp.173-180.
 - 38.Schutter,G.D. and Taerwe,L. "Specific Heat and Thermal Diffusivity of Hardening Concrete",Magazine of Concrete Research,1995.47,No.172, pp. 203-208.
 - 39.吳朗，“溫度感測器理論與應用”，全華科技圖書公司，民國79年，pp. 139-186.
 - 40.Kuo,C.K.,Lin,Z.X., and Yan,D.S., "High Temperature Phase Equilibria and Phase Diagrams", Pergamon Press,1990,pp.64-105.
 - 41.黃啓祥，林江財，“氧化鋁”陶瓷技術手冊（下），江建民主編，中華民國產業科技發展協進會，中華民國粉末冶金協會出版，1994,693-695.
 - 42.Tardy, Y.,and R.M.Garrels,"A Method of Estimating the Gibbs Energies of Formation of Layer Silicates",Geochim, Cosmchim, Acta,38,1974,pp.1101-1116.
 - 43.近藤連一，大沢榮也，“無機材料關係熱力學データ” ゼラミックス 14 1979,No.8,p.748-756

- 44.龔人俠，"水泥化學概論"，台灣區水泥工業同業公會，民國66年，pp.65.
- 45.叶大攸，"實用無機物熱力學數據手冊"，冶金出版社，1981.
- 46.陳佩文等編，"矽酸鹽物理化學"，東南大學出版社，1991,pp.323-327
- 47.Djuric, M.et al., "Computerized Thermodynamic Analysis of Reactions during Sintering of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System", Cement and Concrete Research, Vol. 22, 1992, pp.139-148
- 48.Babushkin, V.I., Matveyev, G.M., Mchedlov-Petrosyan, O.P., (Ed.in Chief O.P. Mchedlov-Petrosyan). Thermodynamics of Silicates. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985.
- 49.191·吳朗，唐敏注，"陶瓷材料的物理和化學特性及其檢測"，陶瓷技術手冊（上），江建民主編，中華民國產業科技發展協進會，中華民國粉末冶金協會出版，1991,pp.258-260.
- 50.B.El-Jazairi and J.M.Illston "A Simultaneous Semi-Isothermal Method of Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry and its Application" Cement and Concrete Research Vol.7, 1977, pp.247-258.
- 51.B.El-Jazairi and J.M.Illston: The Hydration of Cement Paste Using the Semi-Isothermal Method of Derivative Thermogravimetry" Cement and Concrete Research Vol.10, 1980, pp.361-336.

結論與建議

- 一、高雄港 58 號碼頭鋼板樁腐蝕速率在 0.1mm/yr 以下，其陽極塊使用僅 10 年，幾乎已消耗殆盡，其防蝕電位在正常保護範圍內。
- 二、基隆港 20 號碼頭之鋼管樁腐蝕速率約 0.1mm/yr ，該碼頭使用僅 7 年，且安裝陽極塊防蝕，與使用 20 年之碼頭鋼板樁有相同之腐蝕速率，較其它未作陰極保護碼頭鋼管樁之腐蝕速率 0.01mm/yr （蘇澳港 6、7 號碼頭，台中港 29 號碼頭）大上 10 倍，其原因需進一步探討。
- 三、陰極保護(AISI 1015 + 鋅)、304 不銹鋼、混凝土、AISI 1015 裸鋼或其它處理等試片上所生成之附著生物覆蓋度與生物溼重、乾重及有機重皆較塗有含錫或無錫防污塗料之試片為多。
- 四、經歷夏季之附著生物種類主要以盤管蟲(*Hydroides elegans*)、三角藤壺(*Balanus trigonus*)、牡蠣(*Ostrea plicatula*)及各式苔蘚蟲為多。而經歷冬季之生物群聚結構顯然有年間之變化。
- 五、犧牲陽極能保鋼材有效防蝕。夏季因鈣質沉積物易生成，使陰極防蝕所需電流密度明顯較冬季減少。
- 六、依據兩年之調查與試驗，尚不能發現污損生物種類及附著量對於材料腐蝕損害影響之顯著關係。此有待更長時間之調查研究及不同之研究區域，方足辦明其顯著性與差異性。
- 七、應用熱分析技術，不僅可偵測港工材料在施工中是否摻加有害物，且

可應用於檢查使用期間港工材料是否有腐蝕因子侵入，可由其放熱頂溫度，熱失重和水化程度等與正常情況比較，一定有明顯差異，因此容易及早防範及提出對策。

八、熱分析使用之材料量少、操作方便、省時，其技術可提供材料熱行為及生成物形成時熱含量、溫度、質量及體積變化之定性參考，建議今後此方面之技術應該深入研究應用。