

# 混凝土中氯离子含量检测影响因素的分析

石鸿日, 张文欣

中能建建筑集团有限公司, 安徽 合肥 231200

**摘要 :** 文章就混凝土氯离子含量检测阶段的影响因素开展分析, 通过实验法, 对混凝土试块不同强度、龄期、碳化水平下的氯离子含量进行测定, 通过对比分析最终确认影响氯离子检测的因素。本文旨在指导我国施工单位在混凝土制备、检测阶段, 制定合理的检测条件, 从而获取精准检测结果, 为建筑工程质量做出技术保障。

**关键词 :** 氯离子检测; 影响因素; 混凝土龄期; 碳化水平

## Analysis of Influencing Factors on Detection of Chloride Ion Content in Concrete

Shi Hongri, Zhang Wenxin

Zhongneng Construction Group Co., LTD., Hefei, Anhui 231200

**Abstract :** This paper analyzes the influencing factors of chloride ion content in concrete at the detection stage. Through the experimental method, the chloride ion content in concrete blocks with different strength, age and carbonation level is determined, and finally the influencing factors of chloride ion detection are confirmed through comparative analysis. The purpose of this paper is to guide the construction units in China to formulate reasonable testing conditions in the concrete preparation and testing stages, so as to obtain accurate testing results and make technical guarantee for the quality of construction projects.

**Key words :** chloride ion detection; Influencing factors; Concrete age; Carbonization level

氯离子是引发混凝土腐蚀的主要因素之一。混凝土结构中的钢筋, 是混凝土结构其重要的承载元素, 然而, 氯离子的存在将对钢筋钝化膜造成侵蚀, 导致其进入活化装填继而出现腐蚀<sup>[1]</sup>。同时, 氯离子亦会导致混凝土劣化, 且影响混凝土化学性能, 引发混凝土碱骨料反应, 最终造成结构疲劳。故而, 对混凝土内氯离子含量的精准检测, 将直接影响混凝土结构乃至整个建筑工程质量<sup>[2]</sup>。

## 一、混凝土中氯离子来源

### (一) 地下水

地下水, 指混凝土制备阶段所应用的含盐地下水、腐蚀性地下水。我国部分地区如沿海区域、含盐矿床地区, 其土壤或地下水中的有较高的氯离子含量<sup>[3]</sup>。当混凝土制备阶段, 使用含盐或腐蚀性地下水, 将导致氯离子混入混凝土内<sup>[4]</sup>。同时, 在混凝土结构长期使用背景下, 这些区域氯离子则有可能通过渗透、扩散形式进入混凝土结构内部<sup>[5]</sup>。

### (二) 材料内氯离子

混凝土制备阶段, 项目单位所采购的原材料内可能包含较多的氯离子。这些混凝土原材料, 通常包括外加剂、骨料等, 倘若原材料内含有较高的氯化物, 则制备混凝土阶段将导致氯离子存在于混凝土结构内<sup>[6]</sup>。

## 二、混凝土中氯离子含量检测影响因素研究

为客观了解混凝土中氯离子含量检测阶段的影响因素本文开展实验设计, 对混凝土进行制备、养护, 分析不同强度、不同龄期混凝土样本的氯离子含量分布情况<sup>[7]</sup>。

### (一) 样本制备

制备混凝土样本, 采取不同原材料、水泥用量、粉煤灰用量、粗骨料以及水、外加剂, 具体不同样本配合比见表1:

表1 不同混凝土样本配合比

原材料	粉煤灰	水泥	矿粉	粗骨料	细骨料	水	外加剂
C30-1	67	207	85	1012	779	178	4.81
C40-1	74	248	91	1021	740	170	5.26
C50-1	60	350	90	1020	650	165	8.00

制备阶段, 粗骨料采用5mm~25mm碎石, 粉煤灰采用F-II类, 矿粉采用S95矿粉, 细骨料为天然砂-中砂=细度模数2.3, 水采用自来水, 外加剂采用泵送剂。

### (二) 实验设计

按照表1中的混凝土配比, 从同一辆货车中采样, 并在已知的混凝土浇筑部位的情况下, 对同一批的混凝土进行同步采样, 制成抗压强度试验件(100mm\*100mm\*100mm)。抗压模板振捣成型24小时后, 拆除模板, 然后进行3,7,14,28,56,90天的自然养护工作。根据GB/T50081-2019的规程, 设定0.8MPa的加载速度, 测试其抗压强度。当测试结束时, 从相同的试样中抽取200克样本, 除去石头后, 再用粉碎机粉碎至0.16mm方形筛目尺寸, 在烘箱中干燥直到一定重量, 分别测量水溶性和酸可溶氯

离子的含量。在测量水中溶解性氯化物的过程中，将研磨干燥的砂浆粉20 g准确地抽取出来，添加100毫升蒸馏水摇动，搅拌5分钟，然后放置24小时，然后用一张快速定量的滤纸滤除。将20毫升的滤液量2份放入2只三角形烧瓶中，添加2滴酚酞指示剂，然后用硝酸溶液将它中和到没有颜色，添加10滴铬酸钾指示剂，再用硝酸银标准溶液进行滴定（0.0141 mol/L），其间呈轻微的桃红色，但黄色不会消失。这时，将所使用的硝酸银标准溶液的参考值做记录。根据公式1，在混凝土中所占的比例（W1）：

$$W_1 = \frac{0.0141 \times \text{硝酸银溶液用量} \times 0.03545}{\text{砂浆样品质量} \times \frac{\text{滤液体积}}{\text{浸泡样品蒸馏水提及}}} \times 100\% \quad (1)$$

针对酸溶性氯离子的测量，准确地抽取20 g研碎干燥砂浆，然后添加100 mg的硝酸溶液，使其猛烈摇晃2 min，然后放置24小时，然后用快速的定量滤纸将其滤掉，准确地计算出20毫升的滤液，然后再添加100毫升的蒸馏水和淀粉溶液（20毫升），根据电位滴定法确定氯离子的浓度，当电压突然变化的时候，就将所添加的0.01 mol/L的硝酸银标准溶液进行记录。同时，进行同一条件下的空白测试，向烧杯中添加20毫升的硝酸溶液，接着添加20毫升的淀粉溶液和100毫升的蒸馏水，使用类似的方法，在

电位突然变化的情形下，对0.01 mol/L的硝酸银标准液的消耗也进行了类似的测定。根据这一结果，可得的酸可溶解的氯盐离子在灰浆中所占的比例（W2），可用公式2来计算：

$$W_2 = \frac{0.0 \times (\text{滤液消耗硝酸银体积} - \text{空白试验硝酸银消耗量}) \times 0.03545}{\text{砂浆样品质量} \times \frac{\text{滤液体积}}{\text{浸泡样品蒸馏水提及}}} \times 100\% \quad (2)$$

当混凝土的龄期到达90d时，采用100 mm钻机，在施工过程中的记录点上取芯，墙体构件和梁构件的取芯要求在横断面上贯通，而其它的宽或者不适合钻孔的部分，要钻孔到构件的1/2接口。在芯样钻孔后，在构件宽度1/2处，构件宽度1/4处抽取200克左右的混凝土样品，去除小石块，根据以上两种方式分别测量溶解性，酸溶性氯离子。

### （三）试验结果分析

#### 1. 混凝土中氯盐含量随时间和强度的改变

通过对不同强度和龄期的试验，研究了不同强度和龄期条件下的氯盐浓度变化规律，发现在试验过程中，酸可溶解的氯盐浓度要比可溶性的高1.15-1.35倍。在同一配比条件下，3—14d砂浆中的氯离子浓度随养护时间的延长而明显降低，14d后趋于稳定。表2是同一配比的各龄期试件中的氯盐浓度的变化情况：

表2同一配比的水泥试件在各龄期内的氯离子浓度分配

龄期	3d			7d			14d		
	W <sub>2</sub>	W <sub>1</sub>	强度	W <sub>2</sub>	W <sub>1</sub>	强度	W <sub>2</sub>	W <sub>1</sub>	强度
C30-1	0.045%	0.037%	9.5MPa	0.041%	0.032%	20.7MPa	0.035%	0.029%	28.4MPa
C40-1	0.038%	0.031%	12.7MPa	0.035%	0.029%	28.1MPa	0.032%	0.024%	31.9MPa
C50-1	0.034%	0.025%	14.3MPa	0.032%	0.023%	33.9MPa	0.029%	0.021%	42.9MPa
龄期	28d			56d			90d		
	W <sub>2</sub>	W <sub>1</sub>	强度	W <sub>2</sub>	W <sub>1</sub>	强度	W <sub>2</sub>	W <sub>1</sub>	强度
C30-1	0.034%	0.031%	35.7MPa	0.035%	0.030%	40.8MPa	0.034%	0.029%	41.2MPa
C40-1	0.033%	0.022%	46.2MPa	0.032%	0.022%	55.6MPa	0.030%	0.021%	57.0MPa
C50-1	0.028%	0.020%	56.8MPa	0.027%	0.021%	68.1MPa	0.028%	0.019%	69.4MPa

如表2数据所示，导致上述分析结果的原因，是由于其本身与水泥内部的氯离子之间存在着一种化学键合和一种物理吸收。在混凝土中，氯离子可分为束缚氯离子和自由氯离子，其中自由氯离子是引起钢筋腐蚀的重要因素，而束缚氯离子对钢筋没有影响。结合氯离子也可以分为两种，一种是以化学键合的氯离子，另一种是以物理键合的氯离子。在此过程中，游离氯与3 CaO · A12O3（三氧化三钙）形成的Freidel盐（Freidel salt），使其失活。这种物质非常稳定，在水中不会溶解，也不会释放出游离的氯。氯盐的物理吸附主要体现在范德华作用力和离子间作用力两个方面，传统观点一般假设C-S-H（水化硅酸钙）具有强的表面吸附能力，但其在酸性溶液中易发生游离氯盐的溶解，导致其在酸性溶液中的溶解。在测定过程中，通过对试样进行硝酸浸渍，可引起被吸附于其上的氯离子的大量释放，进而转化为游离氯离子；相反，若只通过蒸馏水进行升温，则无法将其转化为游离氯离子，从而产生上述差异<sup>[9]</sup>。

同时，当混凝土的强度提高时，其氯离子浓度也随之降低，

其主要是由氯离子与其形成的化学键合<sup>[9]</sup>。提高混凝土的强度，其机制是在试件配制时，向配合比中添加较多的水泥基材料，但当材料相同而配合比相对时，3 CaO · A12O3型铝酸盐三钙的比例也会增大，从而使游离氯离子与其发生反应生成Freidel盐，从而降低了水泥基材料中的游离氯，从而使其呈现出不同的氯离子状态。在同一配比条件下，各龄期均有增大趋势，但只有第3—14d龄段试件中的氯离子含量随其增强而降低。

14d到90d时，虽然其内部的氯盐浓度几乎没有改变，但其强度却有显著提高。这是因为，混凝土中的游离氯离子，大部分都与铝酸三钙结合，变成了束缚氯离子，但是，铝酸三钙的水合速度很快，14d以后，它就会完全地发生了反应，14d以后，虽然它的强度还算合适，但是它的机理只是硅酸二钙和硅酸三钙发生了水合作用，并没有继续吸收到混凝土中的自由氯，也就是说，也就没有了其他的化学束缚氯离子生成<sup>[10]</sup>。

#### 2. 在不同炭深的环境中，土壤中的氯盐含量的分布特征

表3是试验结束后，在各种炭深条件下28d龄期中氯离子浓度

的变化规律:

表3 28d 龄期中氯离子浓度在碳中的分配

	碳化深度	1/4部位酸溶性氯离子含量	1/2部位酸溶性氯离子含量	表面部位酸溶性氯离子含量
C30	4.0mm	0.033%	0.034%	0.038%
C40	5.5mm	0.032%	0.031%	0.035%
C50	7.0mm	0.028%	0.027%	0.031%

结合表3数据,根据28d龄期的不同碳酸层中所含的氯离子,与其碳化深度之间的关联来看,其碳化程度,与氯离子的浓度成反比例,随着碳化程度的提高,氯离子的浓度也会增加<sup>[11]</sup>。之所以会出现这种情况,是因为混凝土中的自由氢氧化钙与大气中的CO<sub>2</sub>发生反应,形成了一种CaCO<sub>3</sub>,这种CaCO<sub>3</sub>发生了化学反应,就会削弱了混凝土内部的酸碱度,甚至表现出了弱酸性的特征<sup>[12]</sup>。以上的分析表明,在所束缚的氯盐中,所述的物理吸附离子的稳定性很低,并且在微酸条件下,所述的结构会被损坏,进而导致游离的氯离子被释放<sup>[13]</sup>。因此,钢筋混凝土中的氯盐

浓度升高,使钢筋与钢筋之间的粘结强度降低,从而导致钢筋与钢筋之间产生更多的裂缝,从而使钢筋与钢筋之间产生更多的裂缝,从而进一步恶化钢筋的碳化<sup>[14]</sup>。因此,在碳化程度较低的区域,其氯盐浓度会比低碳化区域高<sup>[15]</sup>。

## 结语:

基于本文实验结果可确认,混凝土中氯离子检测的影响因素,包括混凝土强度、龄期与碳化水平。在14d龄期之前,随着龄期的推移与强度的提升,混凝土氯离子含量会呈现逐渐下降的趋势,在14d龄期后逐渐稳定。故而,检测氯离子的时间应确定在混凝土14d龄期之后。碳化方面,混凝土碳化水平较高的部位,氯离子含量高于碳化水平较低的区域,碳化将造成混凝土结构内部呈弱酸性环境,结合氯离子会被释放,自由氯离子含量提升,故而在检测氯离子含量期间,应针对相对保守的酸溶性氯离子含量测定值作为评估指标。

## 参考文献

- [1] 马俊军, 蔺鹏臻, 刘应龙, 等. 基于元胞自动机的开裂混凝土氯离子扩散模拟与分析[J]. 西南交通大学学报, 2022, 57(2): 360-368.
- [2] 周建强, 毛江鸿, 宋鑫, 等. 某跨海大桥混凝土氯离子超限的诊断与处置[J]. 桥梁建设, 2021, 51(1): 136-141.
- [3] 童良玉, 刘清凤. 纤维增强混凝土氯离子扩散系数的多尺度预测模型[J]. 复合材料学报, 2022, 39(11): 5181-5191.
- [4] 林晓森. 预拌混凝土氯离子检测技术探讨[J]. 广东建材, 2021, 37(9): 42-44.
- [5] 应敬伟, 钱邵同, 覃盛昆. 双轴受压下再生混凝土氯离子扩散规律[J]. 建筑科学与工程学报, 2021, 38(2): 90-98.
- [6] 刘虎军, 杨海成, 于方, 等. 混凝土氯离子扩散系数快速评价方法的建立与应用[J]. 建筑科学, 2022, 38(7): 120-126.
- [7] 姚大立, 迟金龙, 余芳, 等. 自密实再生混凝土氯离子渗透性能时变规律[J]. 沈阳工业大学学报, 2020, 42(4): 476-480.
- [8] 金浩, 屈锋, 孙浩然, 等. 饱和钢纤维再生混凝土氯离子扩散特性研究[J]. 功能材料, 2020, 51(4): 4090-4095.
- [9] 黄美景. 浅析混凝土氯离子扩散系数拟合方法的应用[J]. 科技创新导报, 2022, 19(12): 18-21, 68.
- [10] 苏丽, 牛荻涛, 黄大观, 等. 海洋环境中玄武岩/聚丙烯纤维增强混凝土氯离子扩散性能[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(1): 44-53.
- [11] 刘琴. 基于微观尺度的高性能混凝土氯离子扩散模拟[J]. 湖南交通科技, 2022, 48(3): 98-102, 113.
- [12] 刘建华, 陈磊, 吴绍明, 等. 阳离子类型对粉煤灰混凝土氯离子扩散性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(6): 1920-1929.
- [13] 李鹤, 徐志鹏, 吴桐. 荷载作用下混凝土氯离子侵蚀试验研究[J]. 低温建筑技术, 2021, 43(5): 41-46.
- [14] 周莹, 蔡景顺, 石亮. 自然扩散法测试混凝土氯离子扩散系数[J]. 混凝土, 2020(9): 23-26.
- [15] 孟令波, 单仁丽, 张洪胜. 氯盐环境条件下混凝土氯离子侵蚀模型进展[J]. 上海涂料, 2021, 59(4): 44-48.