水泥與混凝土中氯離子檢測法與檢測值

$$\frac{dC}{dt} = D\frac{d^2C}{dx^2}$$

- 混凝土中氯離子及其檢測方法
- 混凝土中氯離子檢測方法與檢測值之差異
- 國內外混凝土中氯離子含量之規範
- 混凝土中鋼筋腐蝕之氯離子臨界濃度
- 結論與建議

楊仲家
國立台灣海洋大學材料工程所

混凝土中氯離子及其檢測方法

依檢測法及存在型態分類

新拌混凝土中的氯離子

硬固混凝土中的氯離子

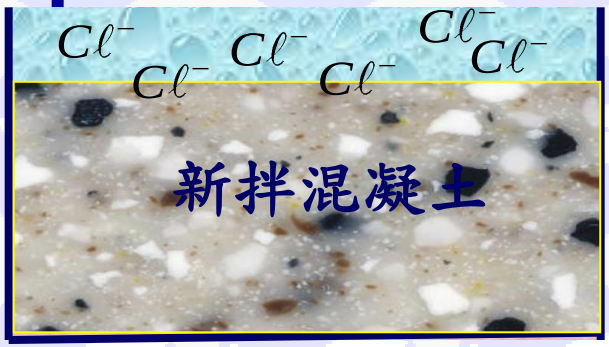
- 水溶性氯離子 (Water-soluble chloride)
  - 游離氯離子
- 酸溶性氯離子 (Acid-soluble chloride)
  - 總氯離子

海洋大學 材料所

新拌混凝土中氯離子

檢測方法

取浮水



氯離子分析

氯離子莫耳濃度(mole/L) x (用水量)

氯離子含量 (kg/m^3)

檢測之氯離子含量:

包含水、其他組成物表面溶出之氯離子

材料所

硬固混凝土中氯離子

鍵結型氯離子
(Bound chloride)

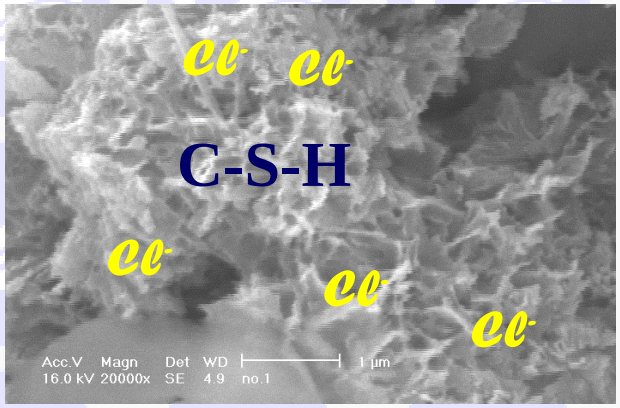
1. 化學鍵結型
   (Chemically bonded)：

C_3A

$C\ell^- +$ ⟶ 難溶穩定化合物

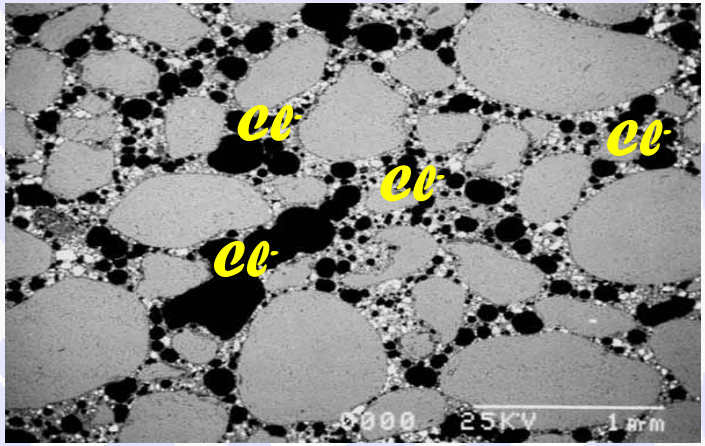
C_3S

2. 物理吸附型
   (PHysically absorbed)



游離型氯離子
(Free chloride ion)

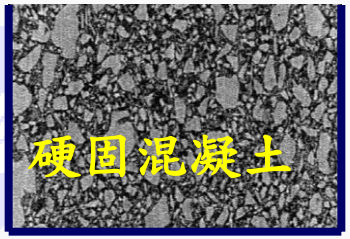
除左方兩種結合作用後，尚未固結的氯離子，也包含外在環境污染滲入混凝土中的氯離子。



可自由游離於混凝土的孔隙溶液中。
學者普遍認為僅有游離氯離子為產生鋼筋腐蝕的主要因素。

硬固混凝土中水溶性氯離子

檢測方法



→ 取樣 磨粉 → 萃取 → 氯離子分析

壓碎磨粉 → 全部 過#50篩

硬固混凝土中水溶性氯離子

萃取

試樣加50±1mL 水

加熱煮沸5 分鐘後靜置24 小時

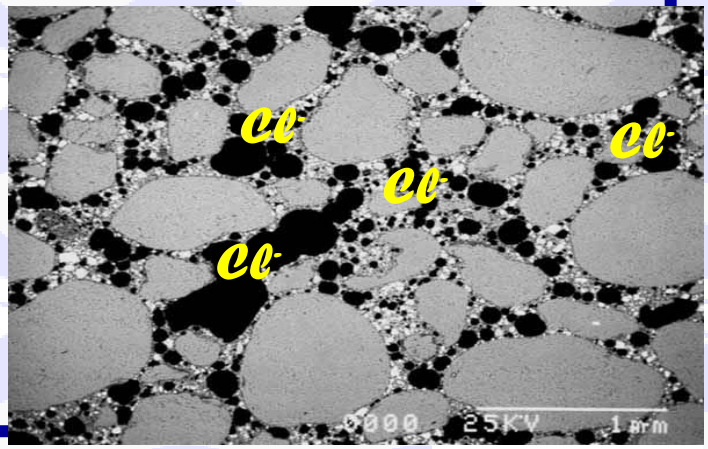
以重力或抽氣方式過濾

濾液酸化處理

水溶性氯離子

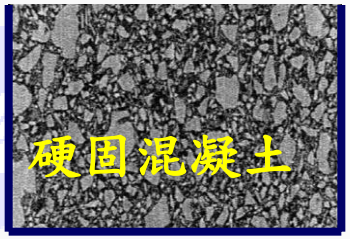
Water-soluble chloride

游離氯離子



硬固混凝土中水溶性氯離子

量測方法

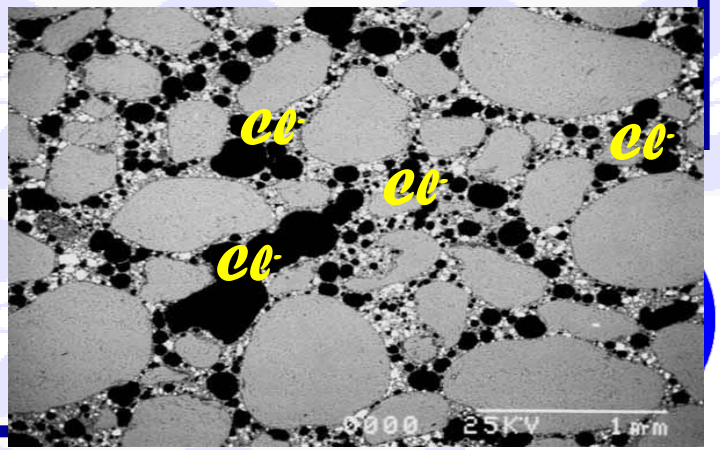


取樣
磨粉

加熱
萃取

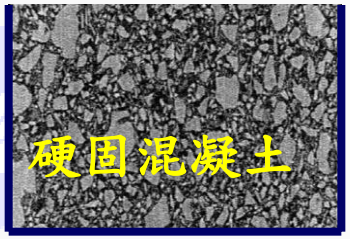
氯離子分析

水溶性氯離子
Water-soluble chloride
游離氯離子



量測方法

硬固混凝土中酸溶性氯離子



→ 取樣 磨粉 → 加熱 萃取 → 氯離子分析

壓碎磨粉 → 全部 過#50篩

硬固混凝土中酸溶性氯離子

萃取

試樣加75±1mL 水
加入稀硝酸

↓

邊攪拌邊加熱至沸騰

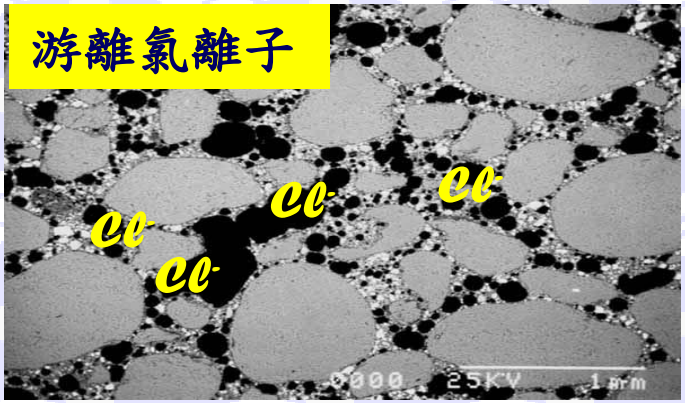
↓

以重力或抽氣方式過濾

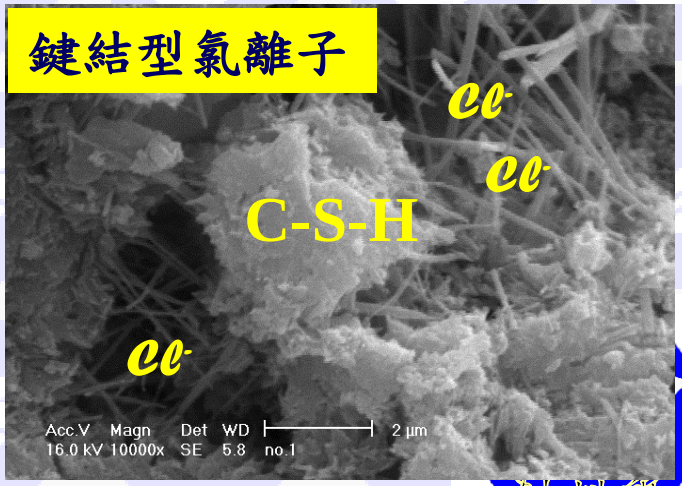
↓

濾液取得

酸溶性氯離子(總氯離子)

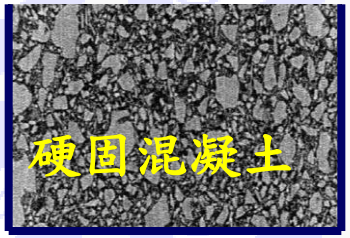


+



硬固混凝土中酸溶性氯離子

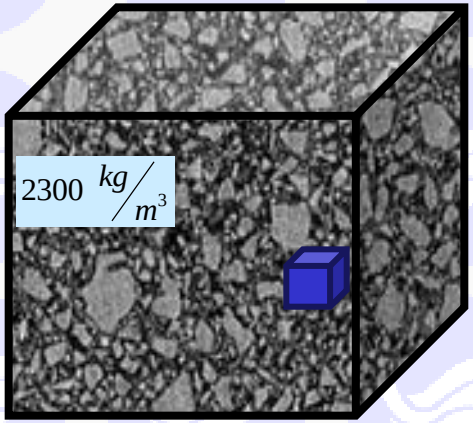
量測方法



取樣
磨粉

加熱
萃取

氯離子分析



氯離子試樣：3g

單位試樣之氯離子含量 x（混凝土單位重）

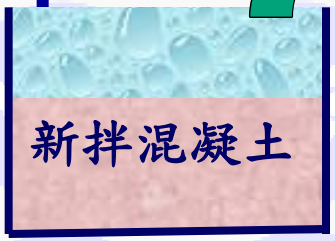
⇩

氯離子含量
(kg/m^3)

海洋大學 材料所

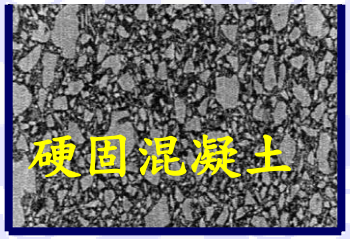
新拌及硬固混凝土氯離子量測之差異性

取浮水



氯離子分析

磨粉萃取



氯離子分析

取樣及試驗方式不同

計算方式不同

結果是否相等或相關？

中華民國國家標準 CNS	預拌混凝土	總號	3 0 9 0
		類號	A 2 0 4 2

構件型式	新拌混凝土中最大水溶性氯離子含量(依水溶法)
鋼筋混凝土 預力混凝土	0.15 kg/m^3
備考：未受外來氯離子污染之硬固混凝土，因水泥之水合作用及物理吸附，其水溶性氯離子含量會隨時間增加較新拌時降低。	

使用硬固混凝土氯離子量測值

套在新拌混凝土氯離子規範值

是否等值或相關?

海洋大學 材料所

混凝土中氯離子檢測方法與檢測值之差異

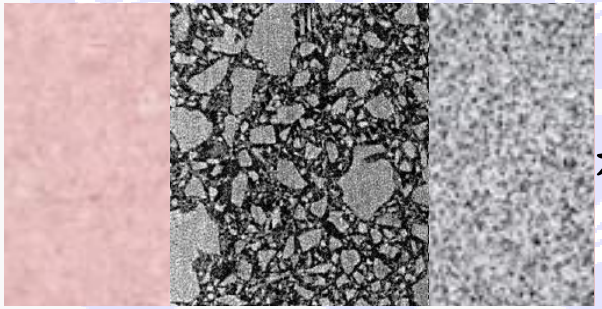
- 水泥漿體及外加氯離子
- 砂漿、混凝土及外加氯離子
- 新拌、硬固水溶、硬固酸溶之關係

海洋大學 材料所

全部實驗材料

氯離子含量:0、0.1、0.2、0.3、0.4kg/m^3

混凝土

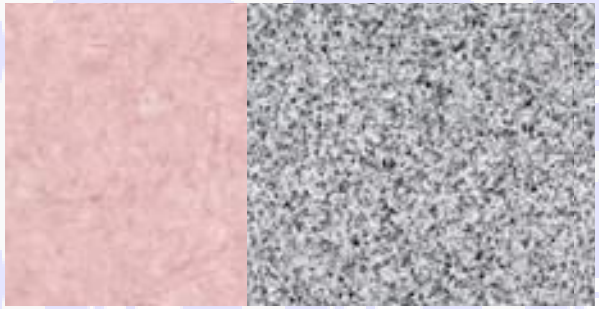


w/c=0.35, 0.45 , 0.55, 0.65

粗粒料體積

0.35、0.40、0.45

水泥砂漿



細粒料體積

0.30~0.60

水泥漿

水灰比 0.35~0.65

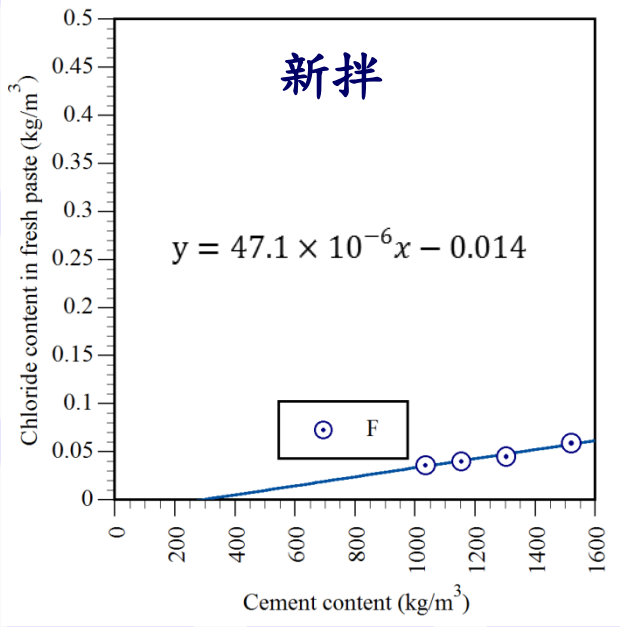
共140組

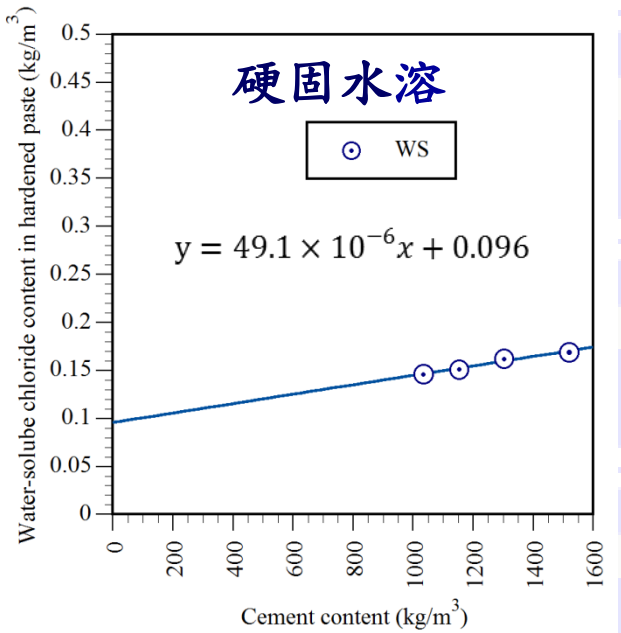
海洋大學 材料所

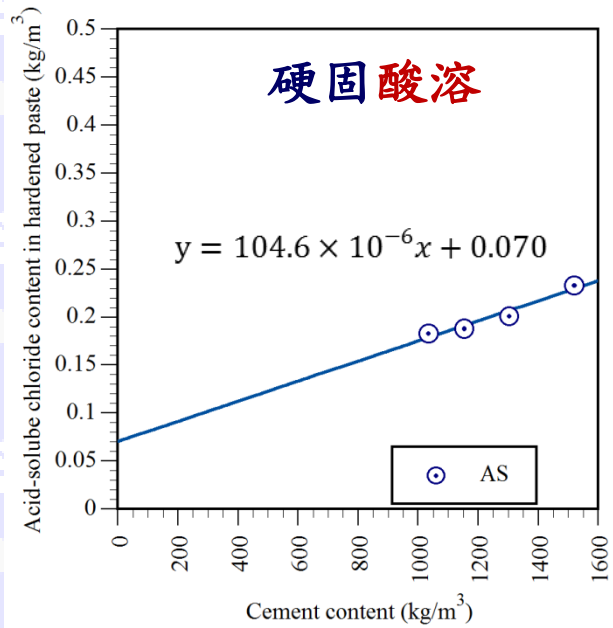
水泥漿體及外加氯離子

（ kg/m³ ）

試體編號	水膠比	水	水泥
P35	0.35	523	1502
P45	0.45	586	1303
P55	0.55	634	1153
P65	0.65	672	1034







- 水泥中氯離子檢出量:49 ppm

- 水泥中氯離子檢出量:47 ppm
- 每方水泥含量400kg以上才會溶出

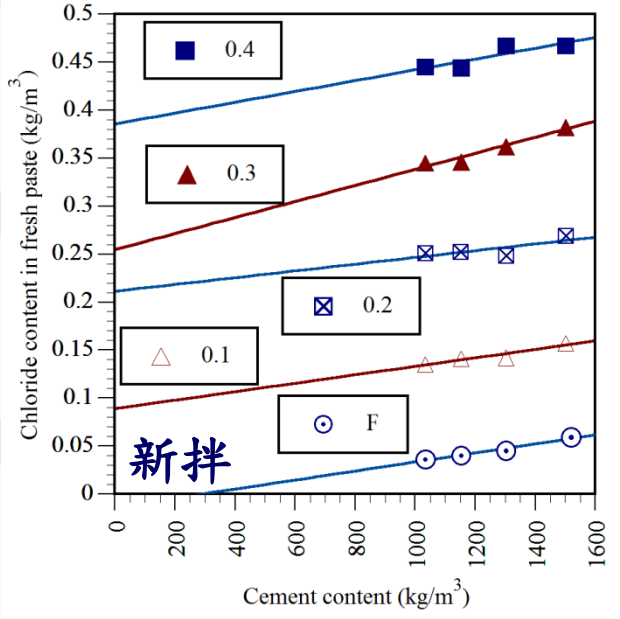
- 水泥中氯離子檢出量:105 ppm
- 約水溶之2倍
- 一般水泥氯離子含量約100ppm

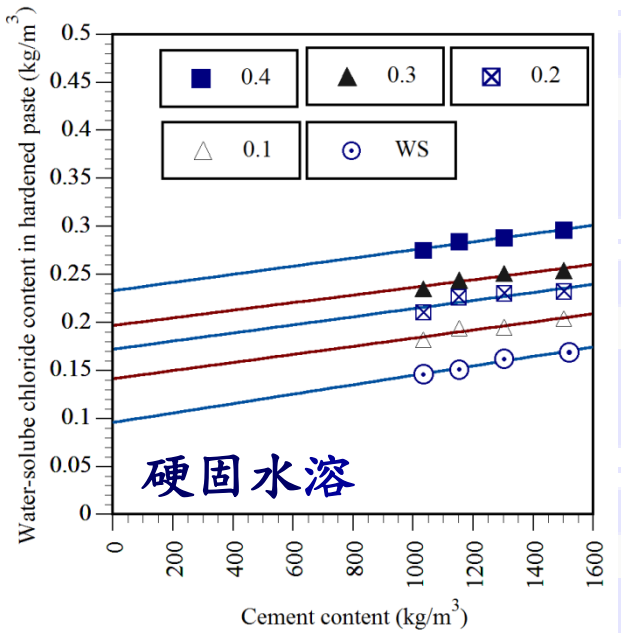
水泥漿體及外加氯離子

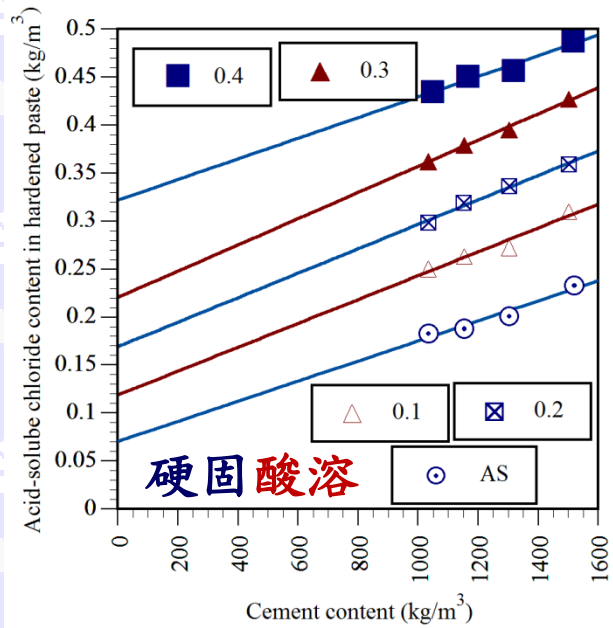
（ kg/m³ ）

試體編號	水膠比	水	水泥
P35	0.35	523	1502
P45	0.45	586	1303
P55	0.55	634	1153
P65	0.65	672	1034

添加 $0.1 \sim 0.4\ kg/m^3$ 氯離子

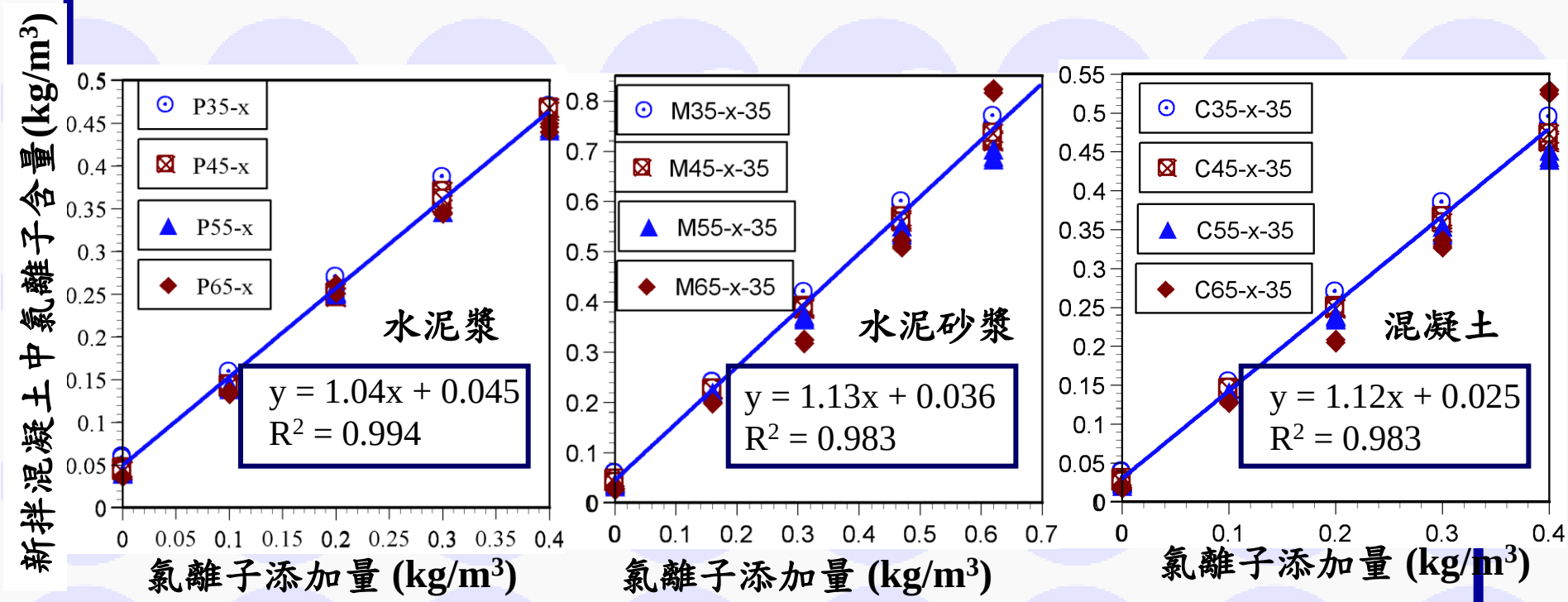






P35-4	$y = 56.3\times10^{-6}x + 0.39$	$y = 42.4\times10^{-6}x + 0.23$	$y = 107.5\times10^{-6}x + 0.321$
P35-3	$y = 83.7\times10^{-6}x + 0.254$	$y = 39.6\times10^{-6}x + 0.196$	$y = 136.6\times10^{-6}x + 0.220$
P35-2	$y = 35.2\times10^{-6}x + 0.211$	$y = 42.2\times10^{-6}x + 0.172$	$y = 127.4\times10^{-6}x + 0.169$
P35-1	$y = 44.1\times10^{-6}x + 0.089$	$y = 42.2\times10^{-6}x + 0.141$	$y = 124.3\times10^{-6}x + 0.119$
P35-0	$y = 47.1\times10^{-6}x - 0.014$	$y = 49.1\times10^{-6}x + 0.096$	$y = 104.6\times10^{-6}x + 0.070$

氯離子添加量與新拌氯離子量測值

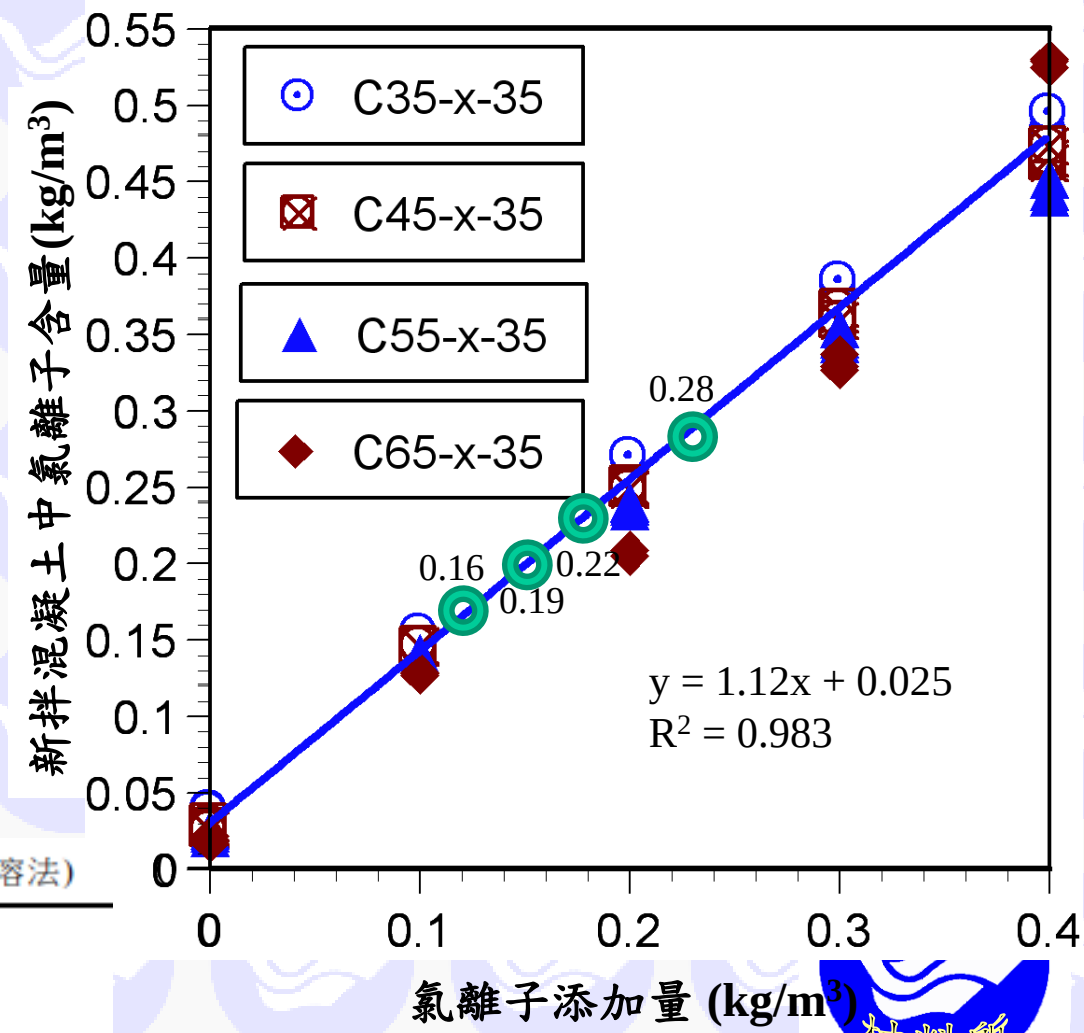


- 新拌混凝土中氯離子含量比氯離子添加量高
- 添加之氯離子完全反應於新拌混凝土中氯離子檢測值
- 額外添加氯離子之方式，不能反應出水泥中氯離子之影響

氯離子添加量與新拌氯離子量測值

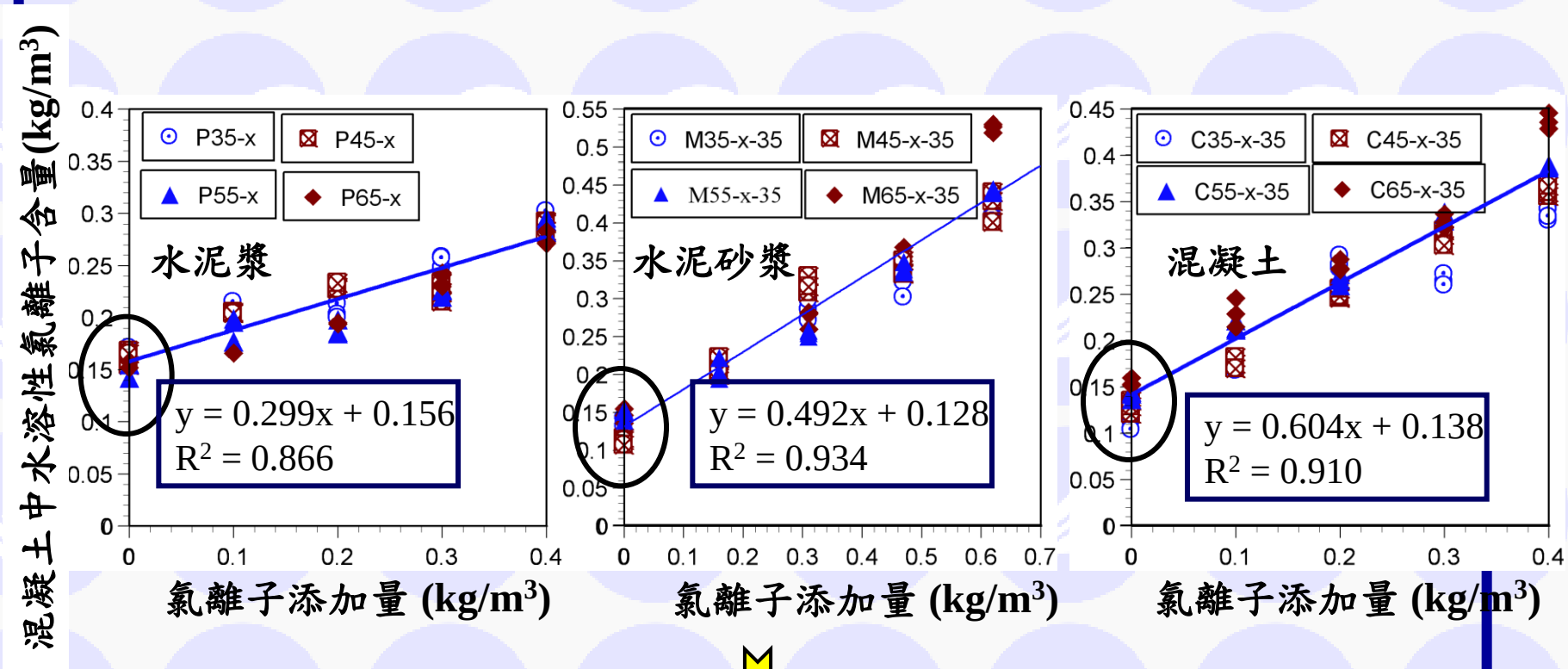
添加水泥量350ppm之氯離子

	(kg/m^3)	
	Cement	氯離子添加量
C35-x-35	654	0.23
C45-x-35	509	0.18
C55-x-35	416	0.15
C65-x-35	352	0.12



新拌混凝土中最大水溶性氯離子含量(依水溶法)
0.15 kg/m^3

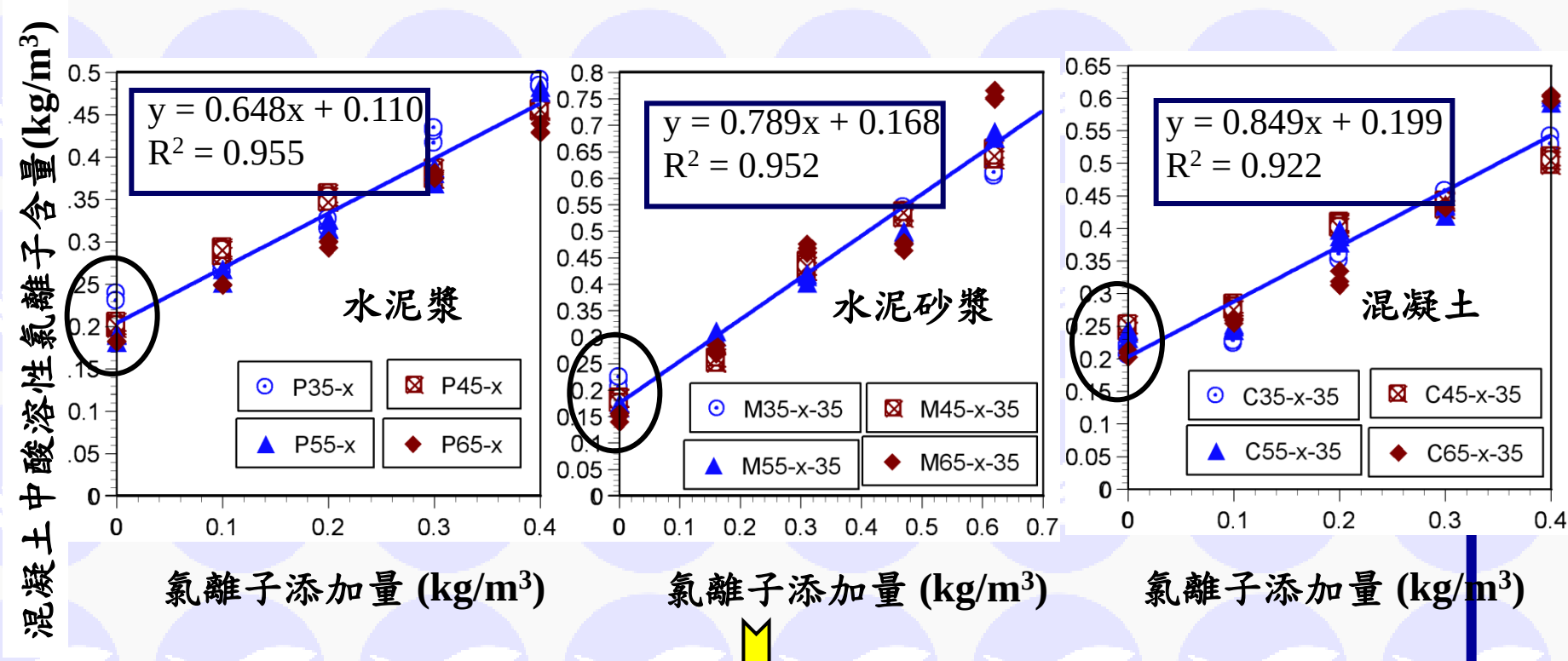
氯離子添加量與硬固中水溶性氯離子量測值



1. 硬固混凝土中水溶性氯離子較氯離子添加量低(C_3A, C_3S的影響)

2.未添加氯離子時，硬固混凝土中亦可測得水溶性氯離子(各組成物中的氯離子)

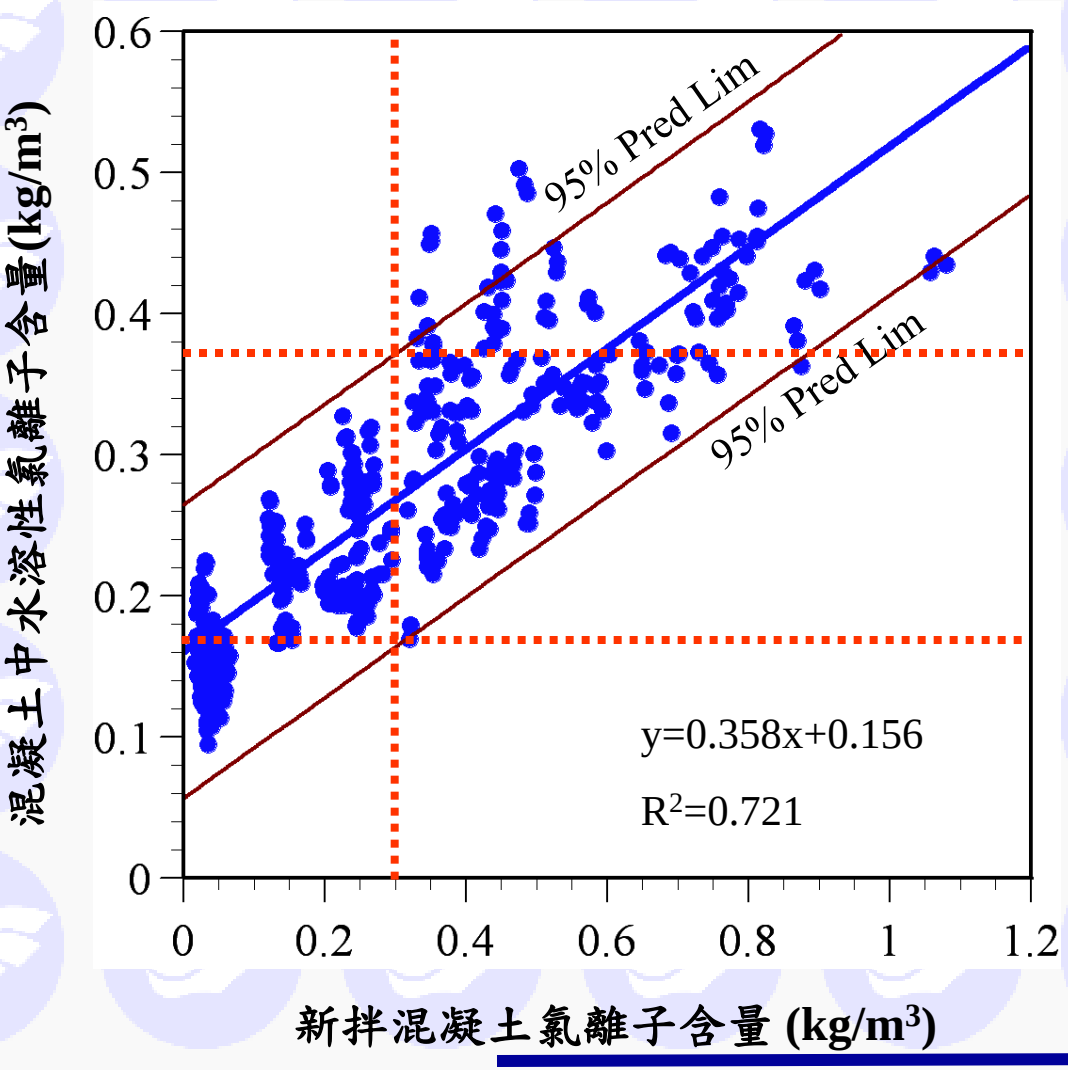
氯離子添加量與硬固中酸溶性氯離子量測值



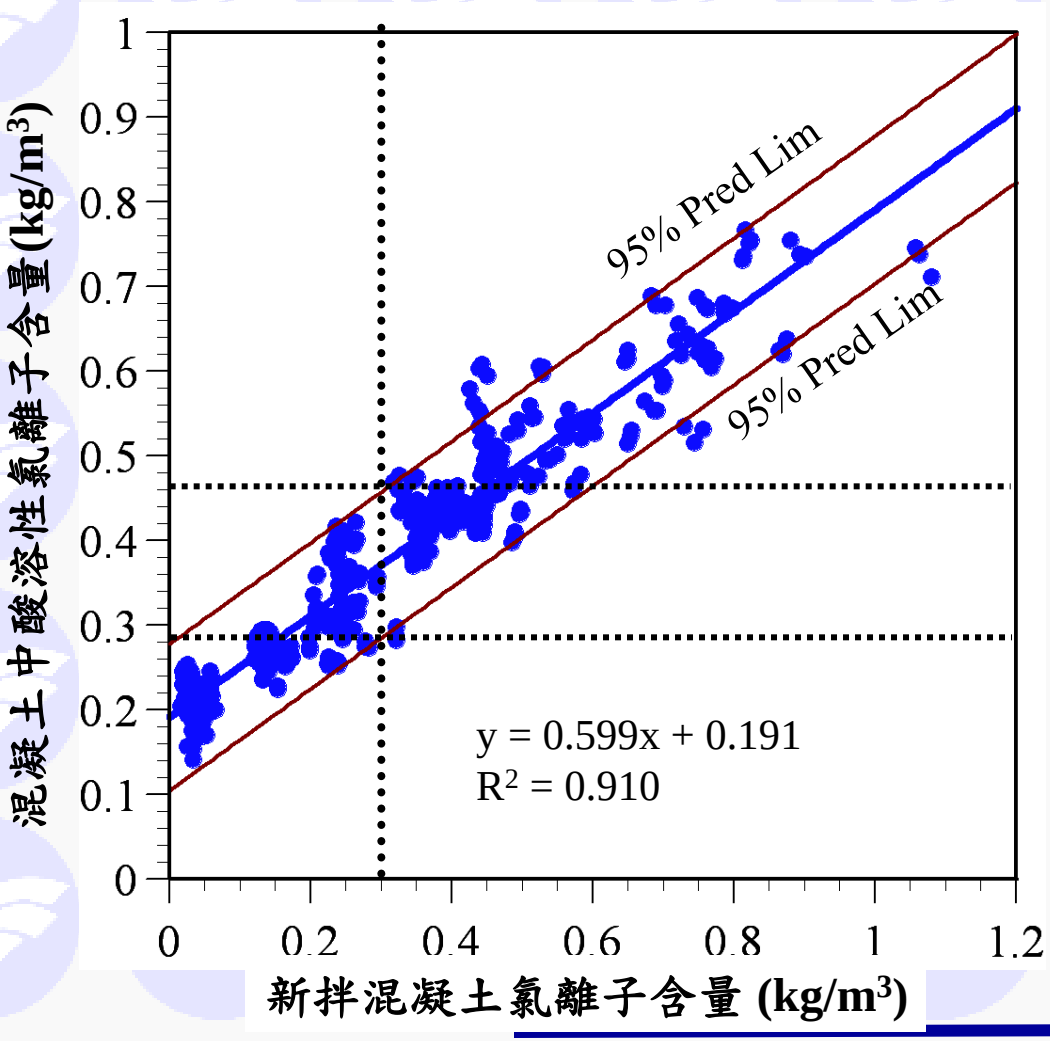
1. 硬固混凝土中酸溶性氯離子較水溶性氯離子高

2.未添加氯離子時，硬固混凝土中亦可測得酸溶性氯離子(各組成物中的氯離子)

新拌中氯離子與硬固中水溶性氯離子之關係

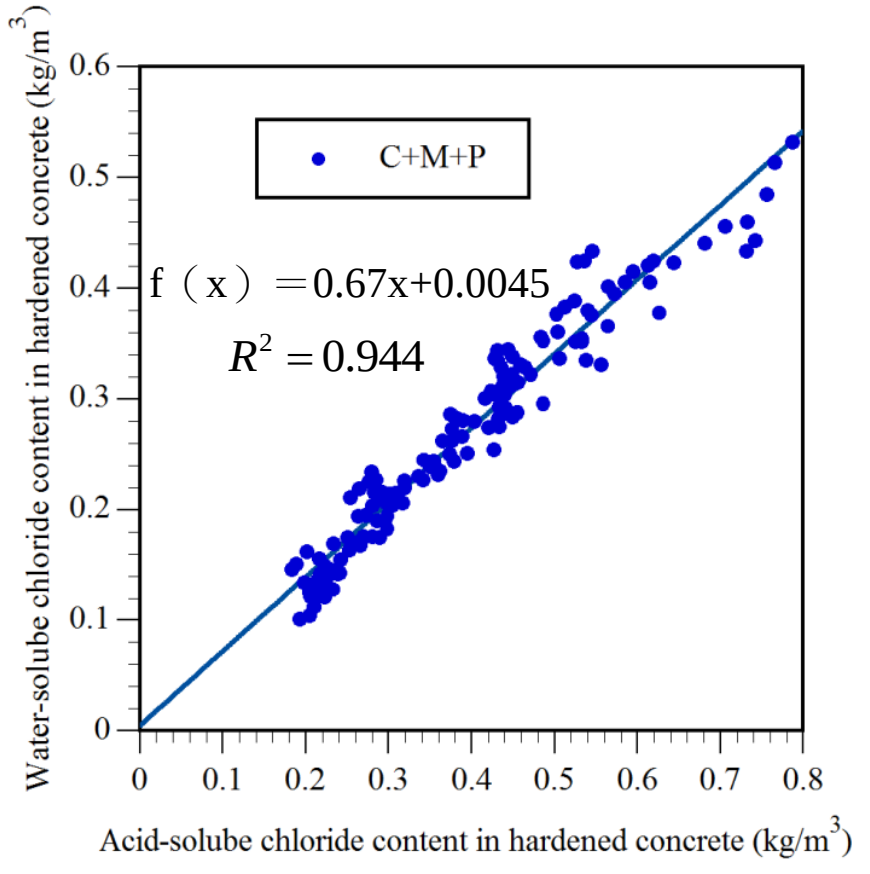


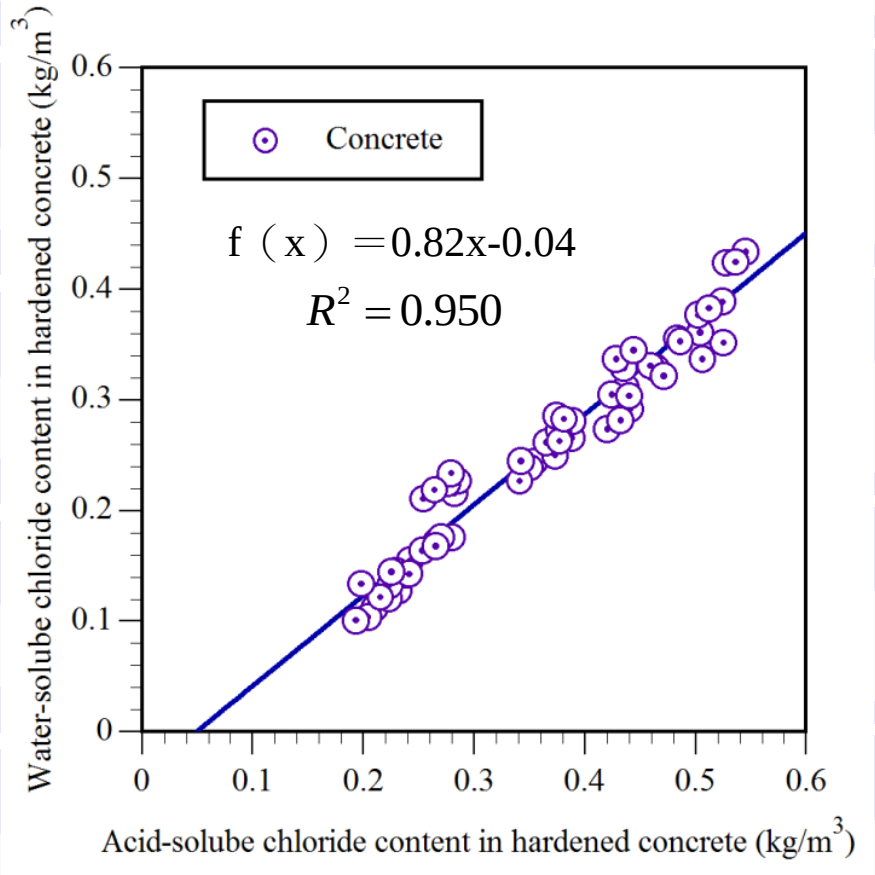
新拌中氯離子與硬固中酸溶性氯離子之關係



海洋大學 材料所

水溶性氯離子與酸溶性氯離子之關係





海洋大學 材料所

國內外混凝土中氯離子含量之規範

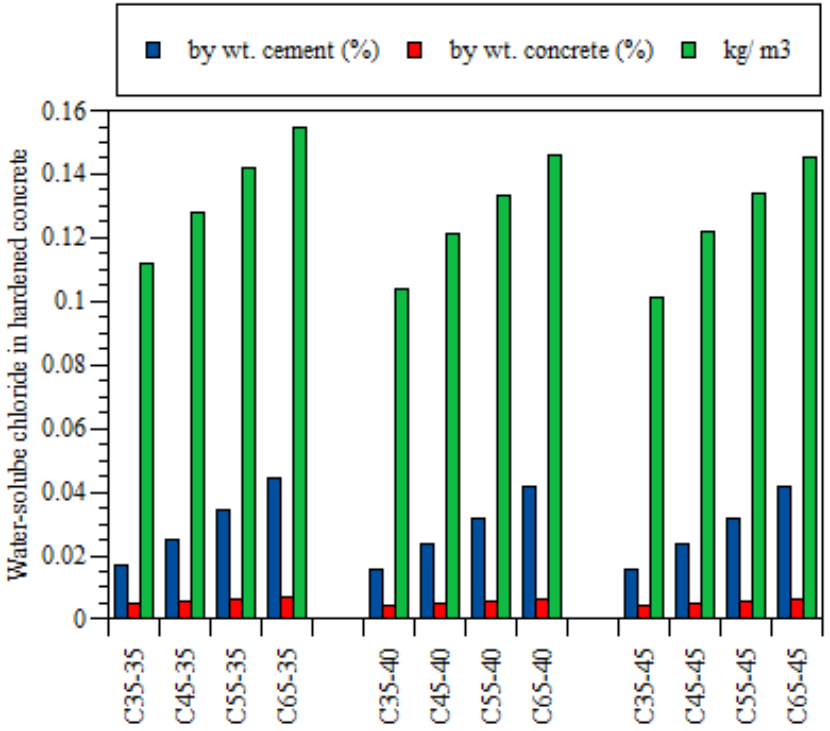
	規範	氯離子限制
新拌混凝土	CNS 3090 預拌混凝土	0.15 kg/m^3
	日本土木學會「混凝土標準示方書 施工編」	0.30 kg/m^3

國內外混凝土中氯離子含量之規範

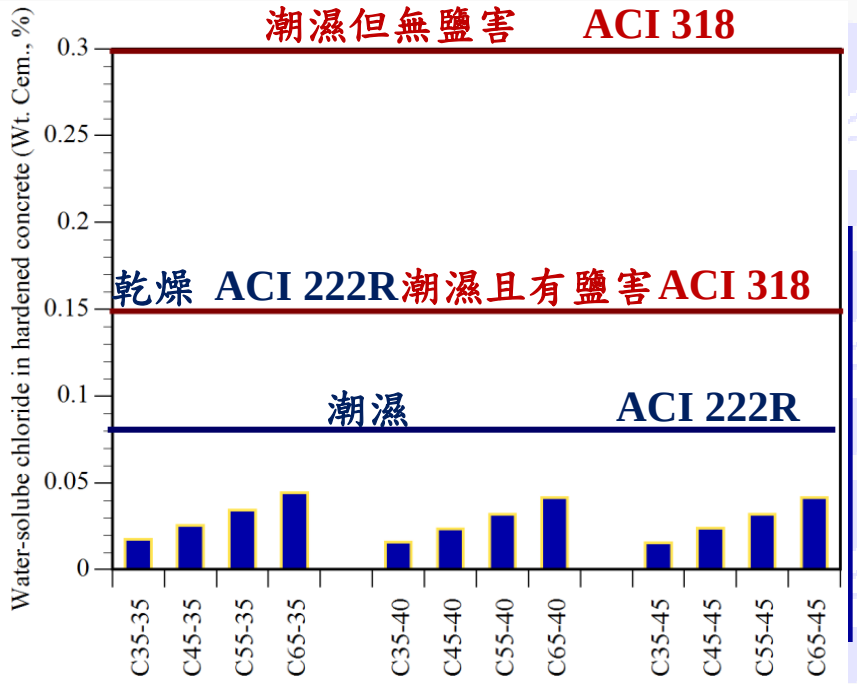
硬固混凝土水溶性氯離子	規範	環境	氯離子限制 (水泥重量百分比%)		
			鋼筋	預力	無筋
	ACI 318-14 Building Code Requirements for Structural Concrete and Commentary	乾燥或防潮	1.00	0.06	
		潮濕但無鹽害	0.30	0.06	
		潮濕且有鹽害	0.15	0.06	
	ACI 222R-01 Protection of Metals in Concrete Against Corrosion			0.06	
		乾燥	0.15		
		潮濕	0.08		
	EN 206 Specification, performance, production and conformity				1.0
		潮濕	0.20		
		乾燥或爐石混凝土	0.40		
		乾燥		0.20	
		潮濕		0.10	

海洋大學 材料所

硬固混凝土水溶性氯離子



水泥重量百分比

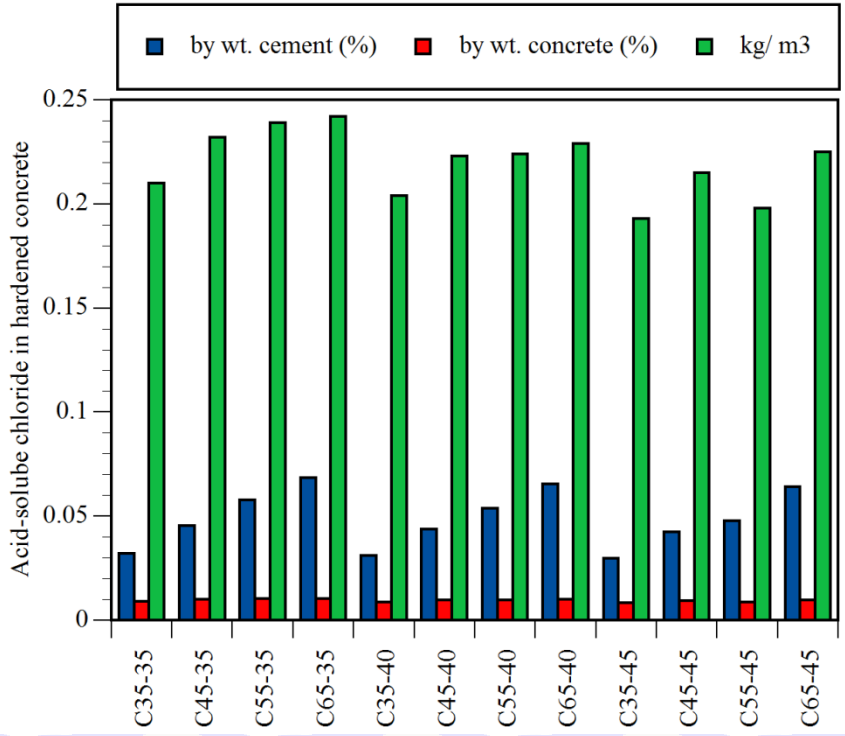


海洋大學 材料所

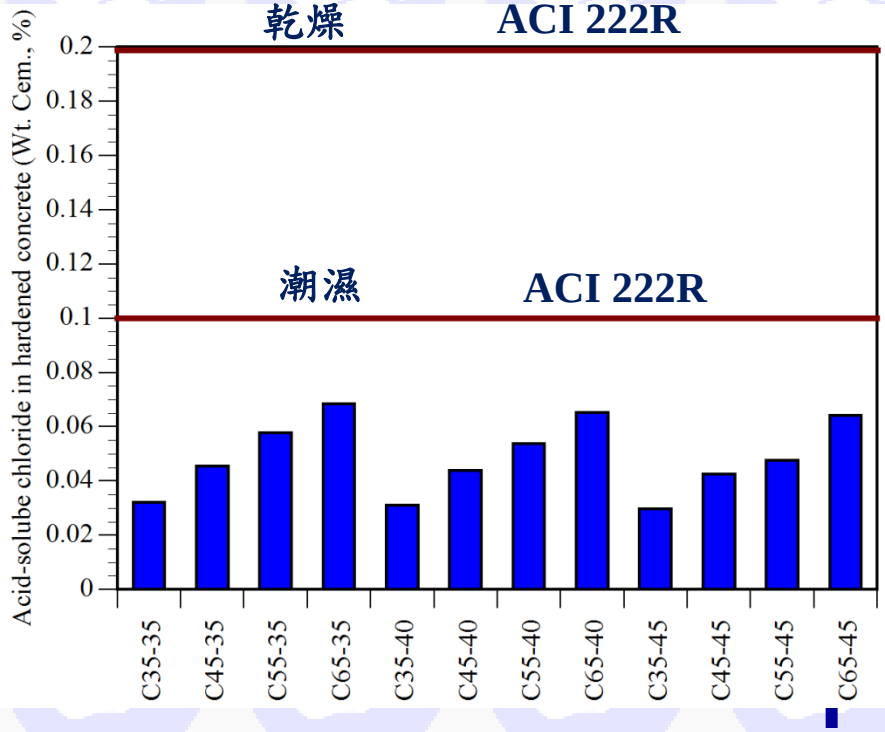
國內外混凝土中氯離子含量之規範

硬固混凝土酸溶性氯離子	規範	環境	氯離子限制 (水泥重量百分比%)	
			鋼筋	預力
	ACI 222R-01			0.08
		乾燥	0.20	
		潮濕	0.10	
	NZS 3101 Concrete Structures Standard		氯離子限制 (混凝土重量百分比%) (kg/m^3)	
		乾燥或防潮	0.07 (1.6)	0.022 (0.5)
		潮濕鹽害	0.035 (0.8)	

硬固混凝土酸溶性氯離子



水泥重量百分比



新拌混凝土中氯離子的管制

EN 206

NRMCA (National Ready Mixed Concrete Association)

NZRMCA (The New Zealand Ready Mixed Concrete Association)

各組成材料供應商依酸溶法檢測氯離子提供給使用者 → 依配比計算加總混凝土中氯離子含量 → 確認是否合於規範

新拌混凝土中氯離子含量計算

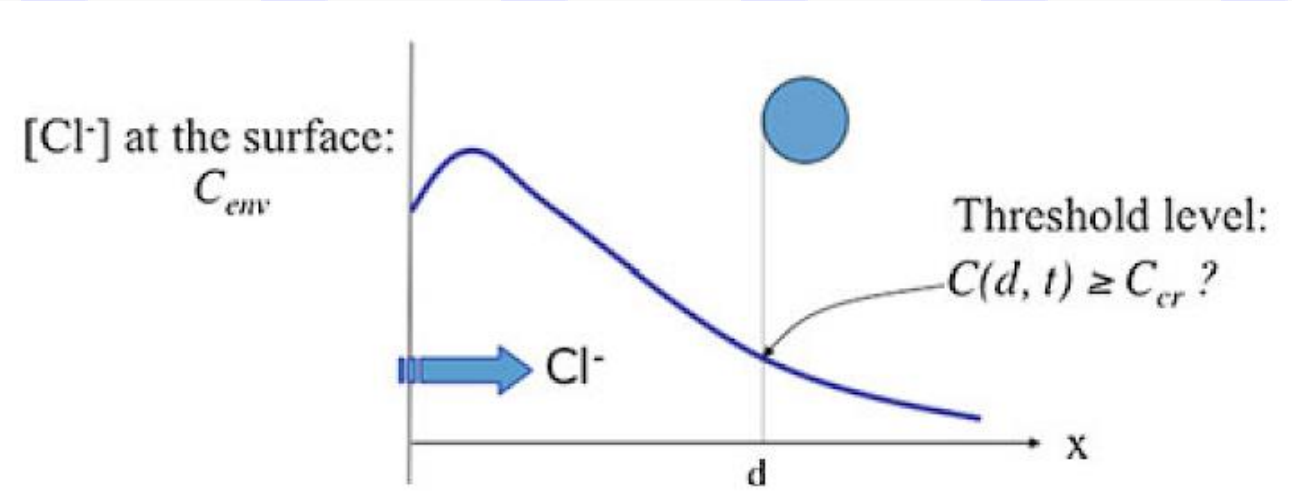
水泥用量 (kg/m³)	水泥標準	水標準	砂標準	總氯離子含量
	0.02%	0.025%	0.012%	
200	0.040	0.045	0.096	0.181
300	0.060	0.045	0.096	0.201
400	0.080	0.045	0.096	0.221
500	0.100	0.045	0.096	0.241
備註		180	800	

水泥用量 (kg/m³)	水泥標準	水標準	砂標準	總氯離子含量
	0.035%	0.025%	0.012%	
200	0.070	0.045	0.096	0.211
300	0.105	0.045	0.096	0.246
400	0.140	0.045	0.096	0.281
500	0.175	0.045	0.096	0.316

ACI 318			
D	W	WC	P
2	0.6	0.3	0.12
3	0.9	0.45	0.18
4	1.2	0.6	0.24
5	1.5	0.75	0.30
2	0.6	0.3	0.12
3	0.9	0.45	0.18
4	1.2	0.6	0.24
5	1.5	0.75	0.30

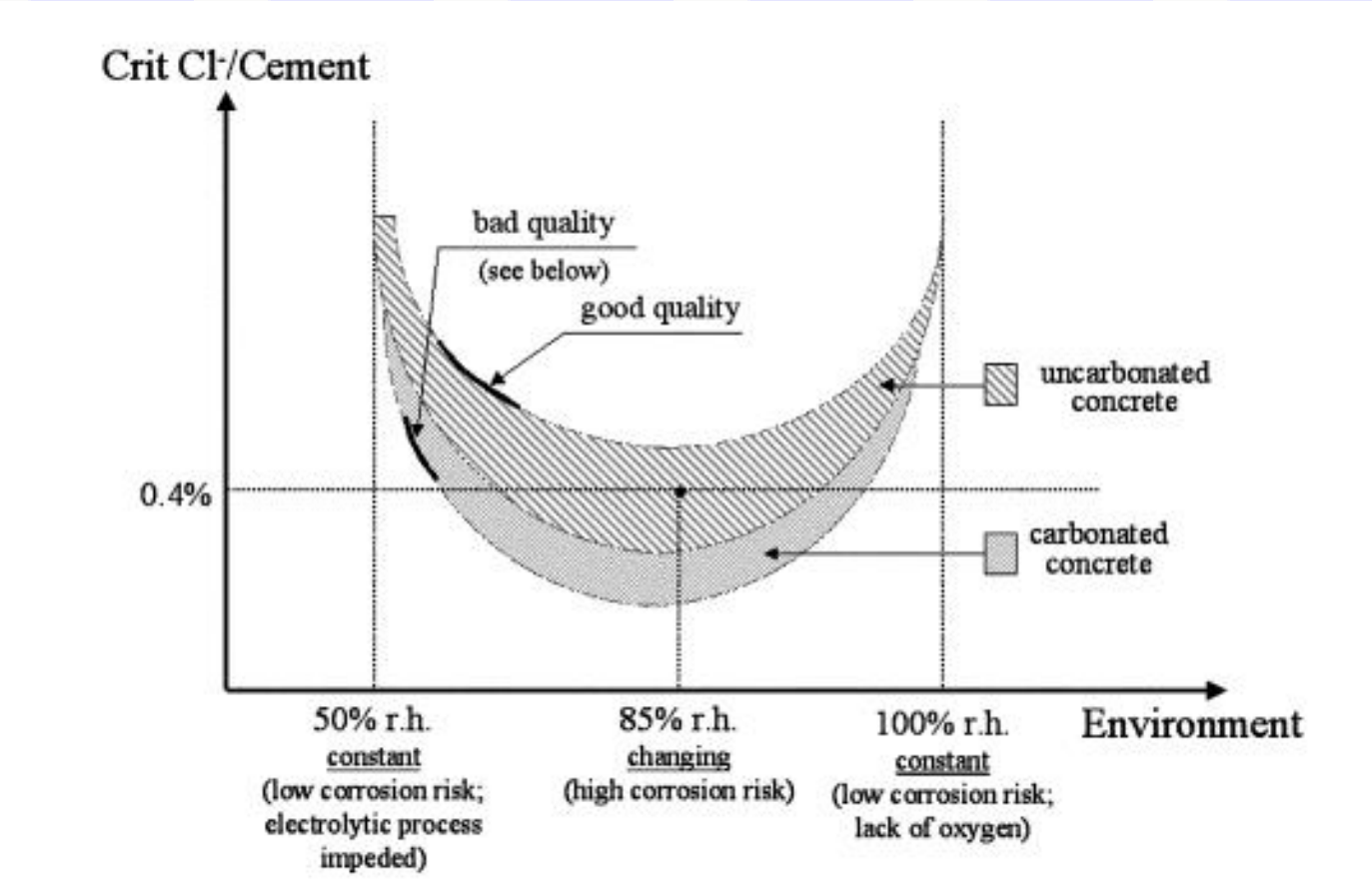
（邱秘書長提供）

混凝土中影響鋼筋腐蝕之氯離子臨界濃度



混凝土中影響鋼筋腐蝕之氯離子臨界濃度

ACI 222R



混凝土中影響鋼筋腐蝕之氯離子臨界濃度

（陳育聖博士整理）

試驗條件	文獻	材料	濃度範圍			檢測方法
			Free Cl^- (% wc)	Total Cl^- (% wc)	Cl^-/OH^-	
混凝土板浸泡於含氯10%海水中	Perrersson[19]	混凝土			1.8-2.9	腐蝕速率
混凝土暴露於外部氯鹽中	Lambert[20]	混凝土			3.0	腐蝕速率
混凝土加Cl	Gouda[21]	OPC BFSC		3.04 1.01		陽極極化
鋼筋未預清洗	Gouda[21]	OPC		0.60		陽極極化
外加氯鹽於混凝土 中強度混凝土 高強度混凝土 高強度+添加劑 高強度+添加劑+飛灰	Kayyali[22]	MS HS HSS HSSFA	1.15 0.85 0.80 0.45			假設Cl/OH臨界值為0.6 計算自由氯離子
混凝土摻入Cl且暴露於氯鹽中	Schiessl[23]	OPC BFSC FA		0.5-1 1-1.5 1-1.5		腐蝕電流
混凝土柱試體暴露於海洋環境	Thomas[24]	混凝土		0.5		目視+重量損失
RC試體暴露於海洋環境 飛灰含量=0% 飛灰含量=15% 飛灰含量=30% 飛灰含量=50%	Thomas[25]	混凝土		0.70 0.65 0.50 0.20		重量損失
混凝土版加Cl暴露於各種環境	Hope[26]	OPC		0.097-0.19		腐蝕速率、重量損失
砂漿試體	Alonso[18]	砂漿	0.39-1.16	1.24-3.08	1.17-3.98	電流密度
砂漿試體	Gouda[21]	OPC BFSC		2.42 1.21		陽極極化

混凝土中影響鋼筋腐蝕之氯離子臨界濃度

歐盟臨界氯離子濃度規定

General guidelines for durability design and redesign

條件		氯離子臨界值（膠結料質量百分比）
水下區	普通水泥W/B=0.5 普通水泥W/B=0.4 普通水泥W/B=0.3	1.6 2.1 2.3
浪濺區 潮間帶	普通水泥W/B=0.5 普通水泥W/B=0.4 普通水泥W/B=0.3	0.5 0.8 0.9

海洋大學 材料所

混凝土中影響鋼筋腐蝕之氯離子臨界濃度

日本土木學會「混凝土標準示方書-設計編」(2012年)

使用材料條件	氯離子臨界值 (kg/m^3)
普通波特蘭水泥	-3.0(W/C)+3.4
高爐水泥、飛灰水泥	-2.6(W/C)+3.1
低熱高爐水泥，早強波特蘭水泥	-2.2(W/C)+2.6
矽灰水泥	1.2

W/C的範圍為0.30~0.55

海洋大學 材料所

混凝土中影響鋼筋腐蝕之氯離子臨界濃度

Life-365 Service Life Prediction Model

C_t = 0.05 (% wt. of concrete).
Acid-soluble

結論與建議

1. 探討新拌混凝土中氯離子相關問題時，不宜使用額外添加氯離子之方式，建議使用組成物中實際之氯離子含量進行試驗。

2. 新拌混凝土中氯離子與硬固混凝土中水溶性氯離子或酸溶性氯離子之關係不佳。

3. 硬固混凝土中水溶性氯離子含量約為酸溶性氯離子之80%。

海洋大學 材料所

4. 建議如下擇一制定硬固混凝土中氯離子含量標準。

1) □參考ACI 318使用水溶性(水泥重量百分比)
2) □參考ACI 318使用水溶性(混凝土重量百分比)
3) □參考ACI 222R使用水溶與酸溶性並行

5.建議鋼筋腐蝕之氯離子臨界濃度列為下一階段工作。

海洋大學 材料所

敬請指教

海洋大學
材料所