

کد مقاله: D: ۱۹۴

## بررسی و مقایسه اندازه گیری یون کلراید آزاد در مخلوط های سیمانی

محمد شکرچی زاده<sup>۱</sup>، شهلا مظفری<sup>۲</sup>، آزاده آزاد<sup>۳</sup>، علی دوستی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup>استاد دانشکده عمران-پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران

<sup>۲</sup>استاد دانشکده شیمی دانشگاه پیام نور

<sup>۳</sup>دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه دانشگاه پیام نور

<sup>۴</sup>دانشجوی دکتری دانشکده عمران-پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران

Email: [azadazadeh63@ymail.com](mailto:azadazadeh63@ymail.com)

۰۹۱۲۴۰۷۱۳۷۸

### چکیده:

خوردگی میلگردهای فولادی در بتن ناشی از نفوذ یون های کلراید به داخل بتن از جمله رایج ترین خرابی ها در سازه های بتن مسلح بوده و یکی از مهم ترین مشکلاتی است که مهندسان عمران امروزه در نگهداری سازه های بتن مسلح با آن مواجه می باشند. یون های کلراید در داخل بتن به دو شکل اصلی یافت می شوند، یون های کلراید آزاد که قابلیت جابجایی در بتن را دارند و یون های کلراید مقید که قابلیت جابجایی در منافذ موئینه خمیر سیمانی بتن را ندارند. از آنجاییکه یون های کلراید آزاد موجب خورده شدن آرماتورها خواهند شد، بنابراین پیوند یون های کلراید نقش مهمی در نفوذ یون کلراید به داخل بتن و در نتیجه زمان آغاز خوردگی میلگردهای فولادی در بتن خواهند داشت. به طور کلی روش های متعددی برای اندازه گیری یون کلراید آزاد در بتن وجود دارد. این روش ها بگونه ای هستند که هر یک به دلیل نوع و روش استخراج یون کلراید از بتن یا خمیر سیمان معمولاً به جواب واحدی نمی رسند. به همین منظور در این مقاله سعی شده است تا پس از بررسی و مقایسه استخراج یون کلراید به وسیله تکان دادن محلول در بازه های زمانی مختلف با استاندارد ASTM C1۲۱۸ در نهایت میزان صحت نتایج این روش استخراج مورد ارزیابی گیرد.

**واژه های کلیدی:** خوردگی، یون کلراید مقید، یون کلراید آزاد، استخراج یون کلراید

-دوام و پایداری بتن و سازه های بتنی -کد D

## ۱- مقدمه

بتن به عنوان یکی از مصالح بالنسبه ارزان و پایا در محیطهای دریایی می باشد که می توان با قالب بندی آن را به هر شکل هندسی مورد نظر در آورد. اما در بعضی موارد به دلایل طراحی ضعیف ، ضعف در اجرا ، کیفیت نامرغوب مصالح و شرایط محیطی لحاظ نشده در طراحی و یا ترکیبی از این عوامل سازه بتن آرمه ساخته شده ، کار آیی مورد نظر را در دوره عمر مفید خود نخواهد داشت. در سالهای اخیر خوردگی میلگردهای فولادی در بتن ناشی از نفوذ یونهای کلراید به داخل بتن از جمله رایجترین خرابیها در سازههای بتن مسلح بوده و یکی از مهمترین مشکلاتی است که مهندسان عمران امروزه در نگهداری سازههای بتن مسلح با آن مواجه میباشند. [۱]

یونهای کلراید در داخل بتن به دو شکل اصلی یافت می شوند، یونهای کلراید آزاد که قابلیت جابجایی در بتن را دارند و یونهای کلراید مقید که قابلیت جابجایی در منافذ مویینه خمیر سیمانی بتن را ندارند. از نقطه نظر نوع پیوند، یونهای کلراید پیوندی خود به دو دسته یون کلراید با پیوند ضعیف (که معمولاً به صورت فیزیکی با هیدرات های سیمان پیوند می یابند) و یون کلراید با پیوند قوی (که به صورت شیمیایی جذب هیدرات های سیمان می شوند) تقسیم بندی می شوند. از آنجاییکه یونهای کلراید آزاد موجب خوردگی شدن آرماتورها خواهند شد، بنابراین پیوند یونهای کلراید نقش مهمی در نفوذ این یونها به داخل بتن و در نتیجه زمان آغاز خوردگی میلگردهای فولادی در بتن خواهند داشت. [۲]

بر اساس شواهد و مطالعات انجام شده مشخص شده است که تنها یونهای کلرایدی که در آب حفره ای حضور دارند و بصورت محلول در آب می باشند قادر خواهند بود تا لایه محافظ بر روی میلگردهای فولادی در بتن را تخریب کرده و موجب خوردگی میلگردهای فولادی شوند [۲-۳-۴] به همین دلیل تعیین یون کلراید آزاد از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشد. به منظور اندازه گیری و تعیین یون کلراید در بتن از روش های متفاوتی در دنیا استفاده شده است. [۲-۳-۹] که پایه و اساس هر یک از این روش ها با یکدیگر کاملاً متفاوت می باشد. در ادامه به منظور آگاهی بیشتر در خصوص انواع این روش ها اطلاعات مختصری ارائه شده است.

## ۱-۱- روشهای اندازه گیری یون کلراید آزاد

به طور کلی فرآیند تعیین میزان یون کلراید از دو قسمت عمده استخراج و سپس اندازه گیری غلظت یون کلراید تشکیل شده است. به منظور استخراج یونهای کلراید از نمونه های بتنی یا سیمانی نیز روش های متفاوتی مطابق بند ۱-۲ ارائه شده است بطوریکه نهایتاً پس از استخراج یون ها از نمونه ها با استفاده روش های شیمیایی متفاوتی غلظت آنها اندازه گیری خواهد شد.

## ۱-۲- روش های استخراج یون کلراید آزاد

بطور کلی به منظور استخراج یون کلراید آزاد از درون بتن چهار روش مجزا گزارش شده است بطوریکه هر چهار روش از ارزش و قابلیت اطمینان بالایی برخوردار می باشد [۲-۳-۴-۹]:

(۱) روش استخراج آب حفره ای تحت فشار جک (Pore Solution Extraction) [۶]

(۲) روش های مبتنی بر استخراج و شستشوی یون کلراید از داخل نمونه بتنی (Leaching)

(۳) روش مبتنی بر رسیدن نمونه به تعادل غلظتی

(۴) روش مبتنی بر آنالیز اشعه ایکس (X-Ray Diffraction) [۹]

بر اساس مطالعات و تحقیقات انجام شده مشخص شده است که از میان روش های مذکور روش دوم نسبت به بقیه روش ها ساده تر و دارای کاربرد عملی بیشتری می باشد [۲-۳-۴] به همین منظور در ادامه به بررسی و مقایسه دو روش استخراج یون کلراید مبتنی بر شستشوی یون کلراید از داخل نمونه بتنی پرداخته خواهد شد.

## ۱-۲ روش مبتنی بر استخراج و شستشوی یون کلراید از آزمون های سیمانی (Leaching)

بطور کلی اساس این روش بر پایه عصاره گیری از آزمون سیمانی می باشد بطوریکه آزمون سیمانی به ذرات کوچکتری تبدیل شده یا از آن پودر تهیه می گردد سپس پودر حاصل درون آب مقطر یا مایع دیگری که قابلیت حل کردن یون کلراید را داشته باشد ریخته شده و سپس یون کلراید به روش های مختلفی مطابق آنچه در ادامه توضیح داده خواهد شد از درون آزمون سیمانی به درون حلال انتقال می یابد.

روش اول: استخراج یون کلراید بوسیله آب مقطر (Aqueous Extraction): که این روش شامل قرارگیری پودر نمونه سیمانی درون آب مقطر به مدت ۴۸ و ۷۲ ساعت در حالت سکون، تکان دادن مخلوط شامل پودر نمونه سیمانی و آب مقطر به مدت ۶ ساعت، جوشاندن مخلوط پودر سیمانی و آب مقطر به مدت ۵ دقیقه و قرار دادن آن در حالت سکون به مدت ۵۵ دقیقه [۳]، تکان دادن مخلوط پودر سیمانی و آب مقطر به مدت ۵ دقیقه و نگهداری از آن در حالت سکون به مدت ۲۴ ساعت [۴].

روش دوم: استخراج یون کلراید با استفاده از محلول هیدروکسید سدیم و گاز نیتروژن [۵] و یا استفاده از حلال الکل به جای آب مقطر

قابل ذکر است که استاندارد ASTM به منظور اندازه گیری یون کلراید دارای دو دستورالعمل مجزا با کدهای ASTM ۱۲۱۸ و ASTM ۱۵۲۴ می باشد. [۷-۸] در این مقاله سعی بر آن است تا پس از بررسی و اندازه گیری غلظت یون کلراید توسط دو روش (۱) استخراج یون کلراید مبتنی بر تکان دادن مخلوط پودر سیمانی درون آب مقطر به مدت پنج دقیقه، یک، سه و شش ساعت و (۲) قرار دادن پودر سیمانی درون آب مقطر در حالت سکون به مدت ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۱۶۸ ساعت به مقایسه نتایج آنها با استاندارد ASTM C۱۲۱۸ پرداخته شود

## ۲- روند آزمایشگاهی

به منظور بررسی تاثیر تکان دادن محلول و همچنین مدت زمان قرار دادن محلول به حالت سکون در استخراج یون کلراید آزاد، از ۱۲ نمونه سیمانی در ۳ غلظت مختلف ۰/۵، ۱ و ۲ نرمال از محلول کلرید سدیم استفاده گردید. برای ساخت نمونه های سیمانی از سیمان تپ ۲ فیروزکوه با نسبت آب به سیمان ۰/۴ و عیار سیمان ۱۴۳۰ کیلوگرم در مترمکعب استفاده شد. به منظور کسب اطلاعات بیشتر در خصوص سیمان مصرف شده آنالیز شیمیایی آن مطابق جدول ۱ ارائه شده است

جدول ۱- آنالیز شیمیایی سیمان مصرفی

آنالیز شیمیایی عناصر موجود در سیمان (درصد وزنی سیمان)								فازهای اصلی سیمان (درصد وزنی سیمان)				
SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	L.O.I	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
۲۰/۵۰	۴/۹۰	۳/۶۰	۶۳/۶۰	۲/۱۰	۲/۹۸	۰/۶۰	۰/۳۸	۲/۵۸	۵۷	۱۶	۷	۱۱

پس از ساخت نمونه‌ها مطابق طرح ارائه شده خمیر سیمان درون قالب‌هایی با ابعاد  $10 \times 10$  سانتیمتر ریخته شده و سپس به مدت ۲۸ روز درون محلول آب آهک اشباع عمل آوری گردید. پس از پایان عمل آوری از نمونه‌های مختلف پودرگیری صورت پذیرفت و هر نمونه مطابق روش‌های توضیح داده شده (روش تکان دادن، روش قرارگیری درون آب مقطر به حالت سکون و روش استاندارد ASTM C ۱۲۱۸) مورد اندازه‌گیری یون کلراید آزاد قرار گرفتند.

## ۲-۱- آزمایش بررسی اثر تکان دادن محلول در استخراج یون کلراید آزاد

جهت بررسی اثر تکان دادن محلول در استخراج یون کلراید آزاد از هر ۶ نمونه مقدار ۱۰ گرم پودر برداشته و داخل ارلن ۵۰ میلی لیتر آب به آن اضافه شده است. سپس مخلوط آب و سیمان در بازه‌های زمانی ۵ دقیقه، ۱ و ۳ و ۶ ساعت توسط همزن برقی تکان داده شده و در نهایت غلظت یون کلراید استخراج شده از طریق روش تیتراسیون پتانسیومتری اندازه‌گیری خواهد شد.

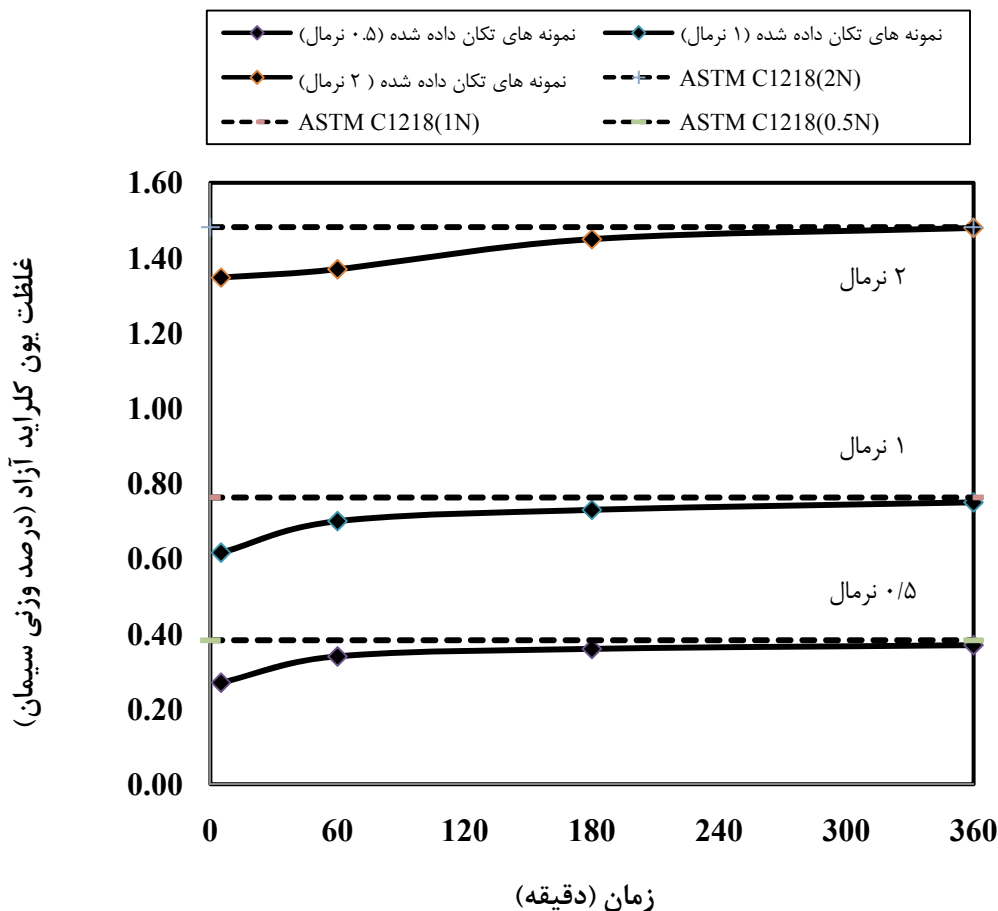
## ۲-۲- آزمایش اثر قرار دادن محلول به حالت سکون در بازه‌های زمانی مختلف

در این روش از هر ۶ نمونه ۱۰ گرم پودر تهیه شده و سپس به آن‌ها ۵۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شده است. در ادامه در مرحله اول بعد از ۵ دقیقه تکان دادن نمونه توسط همزن مغناطیسی در ادامه به مدت ۲۴ ساعت در حالت سکون و در شرایط استاندارد آزمایشگاهی نگهداری شده‌اند. برای بقیه پودرهای تهیه شده مدت زمان سکون محلول به مقدار ۴۸، ۷۲ و ۱۶۸ ساعت در نظر گرفته شده است. پس از پایان استخراج یون کلراید اندازه‌گیری غلظت کلراید آزاد توسط روش تیتراسیون پتانسیومتری صورت پذیرفته شده است.

## ۳- تجزیه و تحلیل نتایج آزمایش‌ها

مطابق شکل ۱ مشاهده می‌گردد که در روش تکان دادن نمونه‌ها با افزایش مدت زمان تکان دادن محلول‌ها از ۵ دقیقه به ۱، ۳ و ۶ ساعت مقدار غلظت یون کلراید آزاد افزایش یافته است. بطوریکه همانگونه که مشاهده می‌شود افزایش غلظت برای مدت‌های کم بیشتر بوده و نمودارها دارای شیب بیشتری بوده و با افزایش زمان نمودارها به حالت افقی نزدیک شده‌اند. در واقع به نظر می‌رسد غلظت یون کلراید آزاد نسبت به زمان‌های کم حساس‌تر بوده و طی مدت کوتاهی بخش اعظمی از یون‌های کلراید پیوند یافته (فیزیکی و شیمیایی) آزاد شده‌اند. همچنین با افزایش غلظت یون کلراید کل از ۰/۵ نرمال به ۱ و ۲ نرمال علاوه بر اینکه غلظت یون کلراید افزایش یافته است [۲] روند افزایش غلظت کلراید آزاد با افزایش مدت زمان تکان دادن محلول شبیه به غلظت‌های دیگر می‌باشد.

مطابق شکل ۱، غلظت یون‌های کلراید استخراج شده مطابق روش تکان دادن با غلظت کلراید آزاد مطابق استاندارد ASTM C ۱۲۱۸ (نمودار خط چین) مقایسه شده است. همانگونه که مشاهده می‌گردد برای تمامی غلظت‌های مد نظر مقدار غلظت کلراید آزاد اندازه‌گیری شده توسط روش استخراج تکان دادن نمونه کمتر از مقدار استاندارد ASTM بدست آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت کلراید کل از ۰/۵ نرمال به ۲ نرمال مقدار اختلاف میان غلظت کلراید اندازه‌گیری شده با استاندارد ASTM کاهش یافته است. به نظر می‌رسد که عملیات جوشاندن محلول به مدت ۵ دقیقه مطابق استاندارد ASTM تاثیر بسزایی در استخراج یون‌های کلراید داشته بطوریکه حتی ۶ ساعت تکان دادن محلول نیز نتوانسته آن را جبران نماید.

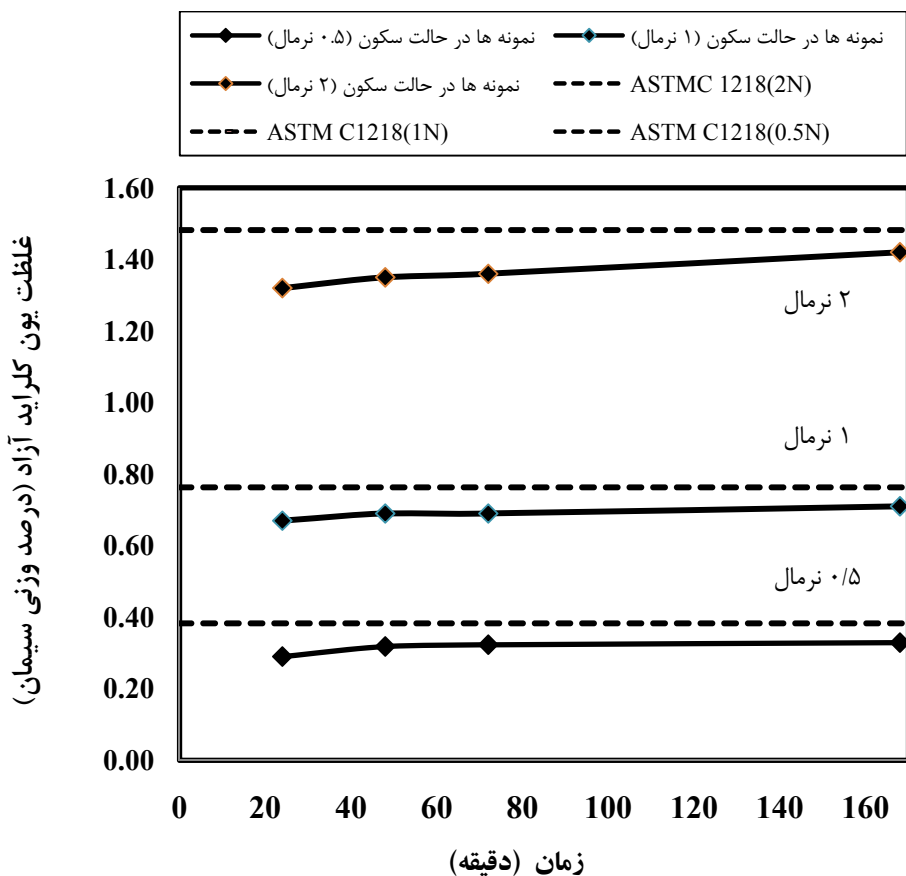


شکل ۱- غلظت یون کلراید آزاد مطابق روش استخراج تکان دادن نمونه در زمانهای مختلف و غلظت های مختلف از محلول نمک کلرید سدیم

مطابق شکل ۲ مشاهده می گردد که در روش قرار دادن نمونه ها به حالت سکون به مدت ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۱۶۸ ساعت با افزایش مدت زمان قرار گیری آزمونه ها در حالت سکون مقدار غلظت یون کلراید آزاد افزایش یافته است. مقدار افزایش غلظت یون کلراید آزاد برای غلظت های کم کلراید کل (۰/۵ و ۱ نرمال) نسبت به غلظت ۳ نرمال کم بوده و نمودارها دارای شیب افزایشی کمی می باشند. همچنین با افزایش غلظت یون کلراید کل از ۰/۵ نرمال به ۱ و ۲ نرمال، علاوه بر اینکه غلظت یون کلراید آزاد افزایش یافته است روند افزایش غلظت کلراید آزاد با افزایش مدت زمان دارای شباهت نزدیکی به یکدیگر می باشند.

مطابق شکل ۲، غلظت یون های کلراید استخراج شده مطابق روش سکون با غلظت کلراید آزاد مطابق استاندارد ASTM C1218 (نمودار خط چین) مقایسه شده است. در این شکل برای تمامی غلظت های مد نظر مقدار غلظت کلراید آزاد اندازه گیری شده توسط روش استخراج سکون کمتر از مقدار استاندارد ASTM بدست آمده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش غلظت کلراید کل از ۰/۵ نرمال به ۲ نرمال

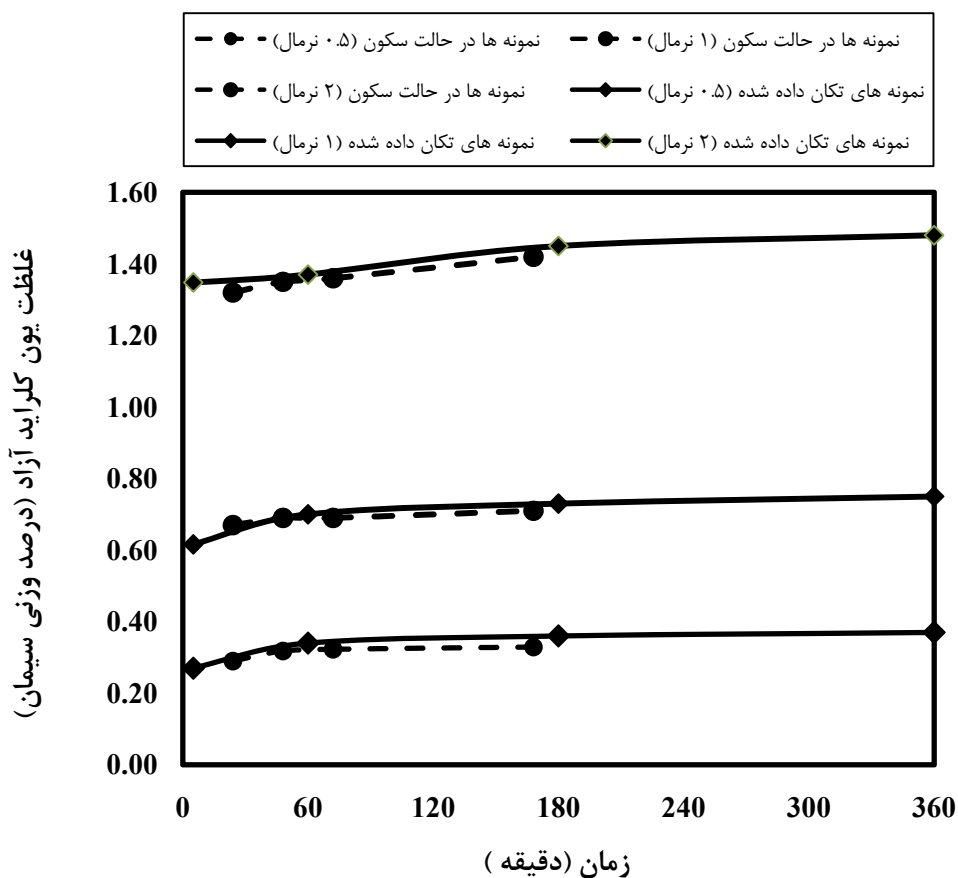
مقدار اختلاف میان غلظت کلراید آزاد اندازه گیری شده با این دو روش افزایش یافته است. در این حالت نیز همچون روش قبلی به نظر می رسد که عملیات جوشاندن محلول به مدت ۵ دقیقه مطابق استاندارد ASTM تاثیر بسزایی در استخراج یون های کلراید داشته بطوریکه حتی ۱۶۸ ساعت قرارگیری نمونه در حالت سکون نیز نتوانسته آن را جبران نماید.



شکل ۲- غلظت یون کلراید آزاد مطابق روش استخراج قرارگیری نمونه ها در حالت سکون در زمانهای مختلف و غلظت های مختلف از محلول نمک کلرید سدیم

در واقع از آنجایی که اندازه گیری غلظت یون کلراید آزاد توسط استاندارد ASTM C1218 خود به نوعی استخراج یون کلراید توسط روش شست و شو (Leaching Method) می باشد و با توجه به نتایج بدست آمده در این بخش به نظر می رسد اندازه گیری یون کلراید طبق این استاندارد به دلیل جوشاندن محلول پودر و آب مقطر به مدت ۵ دقیقه موجب خواهد شد تا بخش قابل توجهی از یون های کلراید مقید که ممکن است در حالت طبیعی آزاد نشوند طی این آزمایش آزاد شوند و این مطلبی است که می بایست بیشتر مورد تحقیق و بررسی قرار گیرد.

مطابق شکل ۳ غلظت‌های یون کلراید آزاد اندازه گیری شده طی دو روش استخراج ارائه شده در این تحقیق، با یکدیگر مقایسه شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد غلظت یون کلراید آزاد مطابق روش تکان دادن طی مدت زمانهای ۵ دقیقه، ۱، ۳ و ۶ ساعت بیشتر از روش سکون به مدت ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت بدست آمده است. نویسندگان این مقاله معتقد هستند که علت افزایش غلظت کلراید آزاد در روش تکان دادن نسبت به حالت سکون می‌تواند مربوط به این پدیده باشد که در حالت سکون چون محلول در حالت ساکن قرار دارد در نتیجه میان پودر خمیر سیمان و آب مقطر حالت تعادل موضعی پیش خواهد آمد یعنی در لایه سطحی پودر خمیر سیمان و آب موجود در اطراف آن تعادل به صورت موضعی ایجاد خواهد شد اما در روش تکان دادن مادامی که محلول تکان داده می‌شود این تعادل سطحی بهم خورده و محلول برای رسیدن به تعادل پایدار نیاز به آزاد سازی کلراید بیشتری خواهد بود بنابراین میزان یون کلراید بیشتری از پودر خمیرسیمان وارد محلول خواهد شد. به همین منظور غلظت کلراید آزاد در این حالت بیشتر خواهد شد. در مطالعه‌ی کاملی که توسط Ariya و همکارانش در سال ۱۹۹۰ در همین زمینه انجام شده است همین پدیده مشاهده شده است [۱۰].



شکل ۳- مقایسه غلظت یون کلراید آزاد مطابق هر دو روش استخراج قرارگیری نمونه‌ها در حالت سکون و تکان دادن نمونه‌ها در زمانهای مختلف و غلظت‌های مختلف از محلول نمک کلرید سدیم

بنابراین با استناد به نتایج به دست آمده در این تحقیق به نظر می رسد که استفاده از دو روش تکان دادن محلول در زمانهای مختلف یا قرارگیری آن در حالت سکون در کارهای آزمایشگاهی و تحقیقاتی دقیق خصوصاً برای غلظت های کمتر از یون کلراید کل به دلیل اختلاف زیاد میان آنها با استاندارد ASTM روش های مناسبی برای جایگزینی با این استاندارد نخواهند بود.

## نتیجه گیری نهایی

۱- در روش تکان دادن نمونه ها با افزایش مدت زمان تکان دادن محلول ها از ۵ دقیقه به ۱، ۳ و ۶ ساعت، مقدار غلظت یون کلراید آزاد افزایش یافته است اما همواره در تمامی غلظت ها کلراید کل میزان غلظت کلراید آزاد از استاندارد ASTM C ۱۲۱۸ کمتر می باشد.

۲- در روش قرار دادن نمونه ها به حالت سکون به مدت ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۱۶۸ ساعت، با افزایش مدت زمان قرار گیری آزمونه ها در حالت سکون مقدار غلظت یون کلراید آزاد افزایش یافته است. اما در تمامی غلظت ها مقدار غلظت یون کلراید آزاد از استاندارد ASTM C ۱۲۱۸ کمتر می باشد.

۳- غلظت یون کلراید آزاد مطابق روش تکان دادن طی مدت زمانهای ۵ دقیقه، ۱، ۳ و ۶ ساعت بیشتر از روش سکون به مدت ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت بدست آمده است. اما همچنان هر دو روش دارای غلظتی کمتر نسبت به استاندارد ASTM می باشند.

۴- استفاده از دو روش تکان دادن محلول در زمانهای مختلف یا قرارگیری آن در حالت سکون در کارهای آزمایشگاهی و تحقیقاتی دقیق خصوصاً برای غلظت های کمتر از یون کلراید کل روش های مناسبی برای جایگزینی با استاندارد ASTM C ۱۲۱۸ نخواهند بود.

## تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود واجب می دانند که از کمک های صورت گرفته توسط انستیتو مصالح ساختمانی دانشگاه تهران مراتب تشکر و قدردانی را فراهم آورند.

## مراجع:

۱. محمد شکرچی زاده، مهدی خان زاده، علی دوستی "بررسی تاثیر عمل آوری بتن در نفوذ یون کلراید در سازه های بتنی در خلیج فارس" نشریه انجمن بتن
۲. دوستی، ع. بررسی رابطه میان یون کلر آزاد و مقید در سازه های بتنی موجود در شرایط محیطی خلیج فارس، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، بهمن ۱۳۸۷.

۳. Ramachandran, V. S., Seely, R. C., Polomark, G. M., "Free and combined chloride in hydrating cement and cement componets", Journal of Materials and structures, ۱۹۸۴, ۱۷, pp. ۲۸۵-۲۸۹



۴. M.N. Haque and O.A. Kayyali, "FREE AND WATER SOLUBLE CHLORIDE IN CONCRETE", Cement and Concrete Research. ۱۹۹۵, Vol. ۲۵. No. ۳, pp. ۵۳۱-۵۴۲
۵. Castellote, M., Alonso, C., Andrade, C., Castro, P. and Echeverría, M., "Alkaline leaching method for the determination of the chloride content in the aqueous phase of hardened cementitious materials", Cement and Concrete Research, ۲۰۰۱, ۳۱ pp. ۲۳۳-۲۳۸
۶. Longuet, P., Burglen, L., and Zelwer, A., "La phase liquid du ciment hydrate" Rev. Mater Constr. Trav Publ, ۱۹۷۳, ۶۷۶, pp. ۳۶-۴۰
۷. ASTM C۱۲۱۸, Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete.
۸. ASTM C۱۵۲۴, Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete.
۹. Arya C., Newman J, "An assessment of four method of determination the free chloride content of concrete", Materials and Structures, ۱۹۹۰ Vol ۲۳, pp. ۳۱۹-۳۳۰.
۱۰. C. Arya, N. R. Buenfeld and J. B. Newman "Assessment of Simple Methods of Determining The Free Chloride Ion Content of Cement Paste", ۱۹۸۷, pp ۹۰۷-۹۱۸.