Tạp chí Khoa học Công nghệ Xây dựng, ĐHXDHN, 2021, 15 (6V): 137–145

THÀNH PHẦN VÀ VI CẤU TRÚC CỦA CHẤT KẾT DÍNH SỬ DỤNG XI MĂNG POÓCLĂNG VÀ TRO BAY Ở NHIỆT ĐỘ CAO

Đỗ Thị Phượng[a,*], Nguyễn Ngọc Lâm[b], Nguyễn Nhân Hòa[b], Vũ Minh Đức[b]

[a]*Khoa Xây dựng Cầu đường, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng, 54 đường Nguyễn Lương Bằng, Đà Nẵng, Việt Nam*
[b]*Khoa Vật liệu Xây dựng, Trường Đại học Xây dựng Hà Nội, 55 đường Giải Phóng, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 09/3/2021, Sửa xong 20/10/2021, Chấp nhận đăng 28/10/2021

Tóm tắt

Xi măng poóclăng (PC) thường bị biến đổi thành phần và tính chất dẫn đến mất khả năng làm việc ở nhiệt độ cao. Do đó, cần thiết phải sử dụng các phụ gia khoáng để cải thiện khả năng chịu nhiệt của PC. Trong nghiên cứu này, PC được thay thế bởi tro bay (FA) với hàm lượng 0%, 20%, 25%, 30% và 35% theo khối lượng. Mẫu chất kết dính được nhào trộn và đúc trong khuôn kích thước 20 × 20 × 20 mm. Sau khi chế tạo, mẫu được chưng hấp trong 4 giờ. Tiếp theo, mẫu được sấy ở 100 °C trong 24 giờ và đốt nóng tới các nhiệt độ 200, 400, 600 và 800 °C trong 2 giờ với tốc độ không quá 5 °C/phút. Sau đó, mẫu được làm nguội trong không khí đến nhiệt độ phòng, các tính chất như độ co ngót và cường độ nén được xác định. Kết quả cho thấy PC được thay thế 25,2% FA cho các tính chất được cải thiện tốt nhất ở 800 °C. Bài báo còn thể hiện kết quả nghiên cứu thay đổi thành phần pha, vi cấu trúc bằng các phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA, DTG) và phân tích Rơnghen (XRD).

Từ khoá: tro bay; nhiệt độ cao; chất kết dính; cường độ nén; vi cấu trúc.

COMPOSITION AND MICROSTRUCTURAL OF BINDER USING PORTLAND CEMENT AND FLY ASH UPON HEATING

Abstract

Portland cement (PC) exposed to high temperatures undergoes undesirable changes in chemical composition and physical transformation, resulting in structural deterioration. Therefore, studies on the use of mineral additives to improve the heat resistance of PC have become an important research topic. In this study, PC was replaced by fly ash (FA) with different proportions of 0, 20, 25, 30 and 35% (by mass). The binder pastes were mixed and molded into 20 × 20 × 20 mm cubes. After casting, the specimens were under steam curing procedure for 4 hours. They were then dried at 100 °C for 24 hours and heated at 200, 400, 600, and 800 °C for 2 hours at ramp rates below 5 °C/min. Then, the specimens were cooled in air and their shrinkage and compressive strength were measured. The results showed that FA with a replacement of 25.2% for PC, the properties of the binder were maximally improved at a temperature of 800 °C. The article also discussed the results of thermogravimetric analysis (TGA, DTG) and X-ray diffraction (XRD) on the change of phase composition and microstructure comprehensively.

Keywords: fly ash; high temperature; binder; compressive strength; microstructure.

https://doi.org/10.31814/stce.huce(nuce)2021-15(6V)-12 © 2021 Trường Đại học Xây dựng Hà Nội (ĐHXDHN)

*Tác giả đại diện. *Địa chỉ e-mail:* dtphuong@dut.udn.vn (Phượng, Đ. T.)

1. Đặt vấn đề

Ở nhiệt độ cao, thành phần và tính chất của bê tông xi măng thay đổi dẫn đến mất khả năng làm việc [1–4]. Nghiên cứu ảnh hưởng của các phụ gia khoáng mịn như silica fume, tro bay, xỉ lò cao, đá bọt và mêta caolanh đến sự gia tăng tính chất cơ học, vật lý, độ bền và khả năng làm việc của vữa, bê tông xi măng ở nhiệt độ cao được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm [5–8]. Lợi ích của các phụ gia khoáng trên là tạo ra phản ứng với thành phần calcium hydroxide (CH) tạo ra trong quá trình thủy hóa của xi măng. Tác hại của CH trước hết là các vết nứt tế vi xuất hiện trong khu vực tập trung của CH ở khoảng 300 °C [2]. Sự tách nước của CH tạo ra CaO dẫn đến hiện tượng giãn nở gây phá hủy cấu trúc của mẫu khi gặp môi trường ẩm [9].

Tro bay (FA) là sản phẩm phụ của nhà máy nhiệt điện, có độ mịn khoảng 1500÷2000 cm^2/g với thành phần khoáng chủ yếu là pha thủy tinh, ngoài ra còn chứa lượng than chưa cháy và một lượng nhỏ pha tinh thể [10]. Hiện nay, trữ lượng tro xỉ của các nhà máy nhiệt điện ở Việt Nam tồn đọng rất lớn. Với khoảng gần 30 nhà máy, mỗi năm thải ra khoảng 18 triệu tấn tro xỉ nhưng mới chỉ ước tính xử lý được khoảng 30% khối lượng [11]. Do đó, việc sử dụng FA làm nguyên liệu sản xuất vật liệu xây dựng đã và đang trở thành vấn đề cấp bách.

Khi nghiên cứu về ảnh hưởng của FA đến tính chất của xi măng poóclăng (PC) và bê tông ở nhiệt độ cao, một số tác giả cho rằng FA cải thiện cường độ còn lại của đá xi măng và cải thiện đáng kể ở nhiệt độ trên 300 °C [12]. Tác giả Yigang và cs. [13] nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng FA đến các tính chất của bê tông ở nhiệt độ cao. Kết quả cho thấy, mẫu bê tông sử dụng FA có chất lượng tốt hơn mẫu bê tông sử dụng PC ở nhiệt độ 650 °C. Bê tông nhẹ sử dụng cốt liệu đá bọt với FA thay thế xi măng 30% cho cường độ cao nhất trong khoảng 20÷800 °C là nghiên cứu của tác giả Tanyildizi [14]. Ở 800 °C, bê tông có cường độ nén so với ở 20 °C là 42,15% và cường độ kéo là 43,15%. Một số tác giả đã nghiên cứu khả năng chịu nhiệt của sản phẩm khi sử dụng FA với hàm lượng lớn thay thế xi măng. Aydin [15] cho rằng FA thay thế 60% PC (theo khối lượng) cho vữa cốt liệu đá bọt có khả năng chịu nhiệt tốt nhất.

Sử dụng FA trong chất kết dính bao gồm xi măng ở nhiệt độ cao xảy ra những biến đổi về thành phần hóa lý và vi cấu trúc. Tác giả Tanyildizi [14] cho rằng FA ngăn cản sự giảm cường độ của bê tông ở nhiệt độ cao do hiệu quả của phản ứng puzolanic. Nghiên cứu sử dụng FA (chiếm 9% so với tổng thể tích vữa) chế tạo vữa, tác giả Terzíc [16] cho thấy ở 1300 °C vữa có cường độ nén 8 MPa, còn khoảng 93% so với ở nhiệt độ thường, khối lượng thể tích còn khoảng 96,6% so với nhiệt độ thường. Phân tích XRD mẫu ở 1300 °C, xuất hiện các khoáng chịu nhiệt gehlenite và rankinite. Gần đây, tác giả Rashad [17] công bố kết quả nghiên cứu về bê tông làm việc ở khoảng 400÷1000 °C khi thay thế xi măng đến 70% FA (theo khối lượng). Ở 400 °C, mẫu có cường độ nén cao nhất do trong mẫu có các sản phẩm thủy hóa bao gồm khoáng tobermorite ($5\,CaO \cdot 6\,SiO_2 \cdot xH_2O$), nó vững chắc hơn khoáng calcium silicate hydrate (C-S-H) gấp 2÷3 lần. Ở 800 °C mẫu có hàm lượng khoáng mulite cao hơn ở 1000 °C.

Sử dụng vật liệu có sẵn ở Việt Nam, bài báo nghiên cứu xác định tỷ lệ thích hợp của PC và FA sử dụng làm chất kết dính cho bê tông chịu nhiệt làm việc ở 800 °C. Ngoài ra, những biến đổi hóa lý, vi cấu trúc của đá chất kết dính cũng được thể hiện trong bài báo này.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

PC và FA trong nghiên cứu là xi măng PC40 Sông Gianh và tro bay nhà máy nhiệt điện Vĩnh Tân 2. Thành phần hóa của các vật liệu được đưa ra ở Bảng 1. Xi măng có các tính chất cơ lý thể hiện

trong Bảng 2, thỏa mãn TCVN 2682:2009 [18], FA trong nghiên cứu thuộc loại F [19] phù hợp làm phụ gia khoáng cho vữa và bê tông, có một số tính chất thể hiện ở Bảng 3.

Bảng 1. Thành phần hóa của các vật liệu

STT	Vật liệu	Hàm lượng các loại ôxýt, %								
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	MKN
1	PC	21,09	6,53	3,43	64,21	0,85	0,15	2,91	-	0,83
2	FA	55,20	20,97	6,27	0,95	1,54	0,13	3,39	0,54	11,0

trong đó: MKN là hàm lượng mất khi nung.

Bảng 2. Tính chất của xi măng

STT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp thử	Kết quả
1	Cường độ uốn 3 ngày 28 ngày	MPa	TCVN 6016:2011 [20]	 5,9 7,5
2	Cường độ nén 3 ngày 28 ngày	MPa	TCVN 6016:2011 [20]	 32,4 51,9
3	Lượng nước tiêu chuẩn	%	TCVN 6017:2015 [21]	32,0
4	Thời gian đông kết Bắt đầu Kết thúc	phút	TCVN 6017:2015 [21]	110 150
5	Độ ổn định thể tích	mm	TCVN 6017:2015 [21]	0,2
6	Độ mịn (sót sàng 0,09 mm)	%	TCVN 4030:2003 [22]	0,97
7	Khối lượng riêng	g/cm^3	TCVN 4030:2003 [22]	3,11
8	Khối lượng thể tích xốp	kg/m^3	TCVN 7572-6:2006 [23]	973,2

Bảng 3. Tính chất của FA

STT	Tính chất cơ lý	Đơn vị	Phương pháp thử	FA
1	Chỉ số hoạt tính cường độ	%	TCVN 10302:2014 [19]	89,8
2	Độ ẩm	%	TCVN 7572-7:2006 [24]	0,4
3	Khối lượng riêng	g/cm3	TCVN 4030:2003 [22]	2,29
4	Khối lượng thể tích xốp	g/cm^3	TCVN 4030:2003 [22]	982,1

a. Phương pháp nghiên cứu

Các mẫu chất kết dính được chuẩn bị từ PC, FA và nước theo các tỷ lệ như ở Bảng 4. Nước nhào trộn là nước tiêu chuẩn của hỗn hợp chất kết dính (N_{tc}) được xác định theo TCVN 6017:2015 [21].

Bảng 4. Thành phần hỗn hợp chất kết dính, %

Mẫu	PC	FA	N_{tc}
PC	100	0	32,0
HRB1	80	20	29,4
HRB2	75	25	28,8
HRB3	70	30	28,4
HRB4	65	35	27,8

Sau khi định lượng hỗn hợp chất kết dính, tiến hành nhào trộn và đúc mẫu trong khuôn 20 × 20 × 20 mm. Bảo dưỡng mẫu bằng cách để khuôn mẫu trong điều kiện 27 ± 2 °C, độ ẩm không nhỏ hơn 95% trong 20 h rồi tháo mẫu và đem chưng hấp (nhiệt độ 100 °C với thời gian 4h kể từ khi sôi. Tiếp theo, mẫu được sấy ở 100 °C trong 24h và được đưa vào lò điện nung ở 200, 400, 600 và 800 °C với tốc độ nâng nhiệt không quá 5 °C/ph, thời gian hằng nhiệt là 2h. Sau đó, mẫu được làm nguội đến nhiệt độ phòng với tốc độ không lớn hơn 1 °C/ph và được xác định các chỉ tiêu là độ co ngót và cường độ nén.

Để xác định giá trị độ co ngót của các mẫu chất kết dính ở các cấp nhiệt độ, sử dụng phương pháp đo. Thể tích mẫu tính bằng giá trị trung bình của 3 lần đo kích thước tương ứng 3 vị trí theo 3 phương của mẫu. Giá trị độ co thể tích của mẫu (C_v, %) được xác định theo công thức (1). Trong đó, Vo là thể tích của mẫu ở 25 °C là nhiệt độ phòng sau dưỡng hộ (cm^3); V_1 là thể tích của mẫu sau khi gia nhiệt sấy hoặc nung (cm^3). Độ co dài của mẫu (C_l, %) được tính toán theo C_v, thể hiện trong công thức (2).

$$C_v = \frac{V_o - V_1}{V_0} \cdot 100, \% \tag{1}$$

$$C_l = \left[1 - \left(1 - \frac{c_v}{100}\right)^{1/3}\right] \cdot 100, \% \tag{2}$$

Giá trị cường độ nén (R_{ch}, MPa) được xác định sau khi mẫu được đốt nóng và làm nguội đến nhiệt độ phòng, tính theo công thức (3). Trong đó: P là tải trọng nén (kN), F là diện tích chịu nén (cm^2). Sự suy giảm cường độ nén ($R_{n\,\text{giảm}}$, %) được tính theo công thức (4). Trong đó, R_n^t là cường độ nén của mẫu ở các cấp nhiệt độ, R_n^{100} là cường độ nén của mẫu ở 100 °C.

$$R_{ch} = \frac{P}{F} \tag{3}$$

$$R_{n\,\text{giảm}} = \left(1 - \frac{R_n^t}{R_n^{100}}\right) \cdot 100, \% \tag{4}$$

Để tìm mối quan hệ thống kê giữa giữa cường độ nén và hàm lượng phụ gia khoáng để dự đoán cường độ nén ở 800 °C cũng như tìm hàm lượng phụ gia khoáng hợp lý ở khoảng nhiệt độ này, phân tích hồi quy phi tuyến tính đơn giản với biến phụ thuộc là cường độ nén và một biến độc lập là hàm lượng phụ gia khoáng được áp dụng. Sử dụng công cụ là phần mềm Matlab 2016 và phân tích phương sai đánh giá độ tin cậy của mô hình.

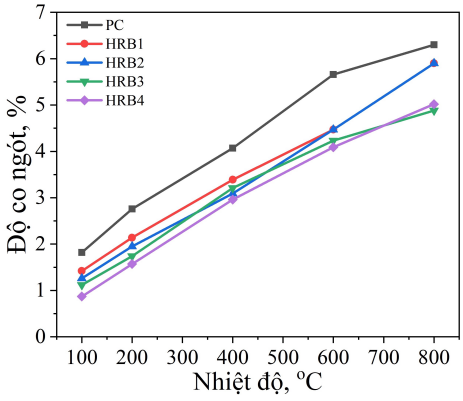
Ngoài ra, bài báo còn thể hiện kết quả nghiên cứu mất khối lượng của mẫu theo nhiệt độ bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng, vi cấu trúc của mẫu bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng và phân tích Rơnghen. Phân tích nhiệt (TGA, STA 6000), các mẫu được đo trong môi trường oxy đến 900 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/ph. Mẫu sau khi gia công, ngừng quá trình hydrat bằng

cách bổ sung isopropanol. Các khoáng tinh thể trong mẫu được phát hiện bởi phương pháp phân tích Rơnghen (XRD, Rigaku SmartLab) sử dụng bức xạ Cu, Kα (λ = 0,154 nm) với hiệu điện thế 40 kV, góc quét 2θ từ 10÷80°.

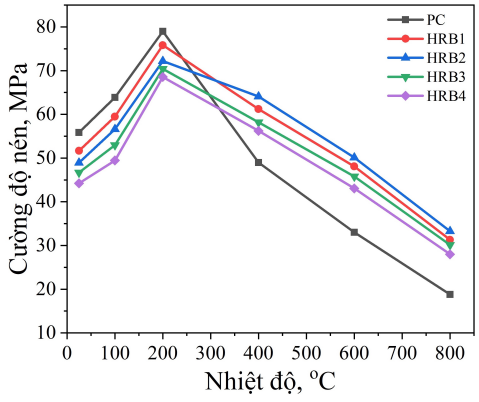
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Độ co ngót

Kết quả nghiên cứu độ co ngót thể tích của các mẫu chịu tác động nhiệt độ cao thể hiện ở Hình 1. Đối với mẫu chứa FA, kết quả cho thấy độ co thể tích từ 100÷800 °C đạt khoảng từ 0,87÷5,90 và tăng theo chiều tăng nhiệt độ. Ở nhiệt độ nhỏ hơn 105 °C thì nước mao quản và gel giảm, nước liên kết hóa học trong các sản phẩm thủy hóa của xi măng không bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ nhưng sẽ giảm ở nhiệt độ lớn hơn 105 °C [25]. Sự mất nước đặc biệt là nước tự do bay hơi làm mất cân bằng và tăng lực mao dẫn, từ đó lỗ rỗng mao quản thu hẹp, làm kích thước mẫu giảm. Mẫu PC có độ co thể tích lớn nhất là 2,73%, các mẫu sử dụng FA thì độ co tăng từ 1,57÷2,14% khi nhiệt độ tăng đến 200 °C. Ntc càng cao thì sự co này càng lớn. Từ 200÷400 °C xảy ra mất nước chủ yếu gel C-S-H, ettringite, phân hủy $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ và phần lớn nước liên kết mất ở trên 250 °C [3, 26] làm khối lượng mẫu giảm mạnh. Sự mất nước trong các gel làm thể tích mẫu co rút nhiều, độ co ngót của mẫu tiếp tục tăng lên. Mẫu PC có độ co lớn nhất là 4,02%, các mẫu sử dụng FA thì độ co tăng từ 2,96÷3,39%. Từ 400÷600 °C xảy ra sự khử nước của CH [3] tạo ra CaO có thể tích nhỏ hơn, độ co ngót tăng lên 5,55% (PC), các mẫu sử dụng FA thì độ co tăng từ 4,09÷4,47%. Điều này chứng tỏ mẫu sử dụng FA thì CH sẽ giảm đi. Từ 600÷800 °C, sự phân hủy C-S-H và $CaCO_3$ làm khối lượng mẫu tiếp tục giảm [3, 27], độ co ngót tăng lên 6,17% (PC), các mẫu sử dụng FA thì độ co tăng từ 5,02÷5,90%.



Hình 1. Độ co ngót thể tích của mẫu ở nhiệt độ cao



Hình 2. Cường độ nén của mẫu ở nhiệt độ cao

Sử dụng FA thay thế PC đã giảm sự mất nước và sự phân hủy của các sản phẩm của PC – những nguyên nhân gây giảm kích thước mẫu ở nhiệt độ cao, đặc biệt là giảm CH do phản ứng với các thành phần hoạt tính của FA. Ở 800 °C, mẫu HRB2 có độ co ngót thể tích nhỏ nhất là 4,64% hay độ co dài là 2,01%.

3.2. Cường độ nén

Kết quả nghiên cứu cường độ nén của các mẫu ở nhiệt độ cao thể hiện ở Hình 3. Ở nhiệt độ thường, hàm lượng phụ gia thay thế xi măng càng lớn thì cường độ nén của mẫu giảm so với mẫu đối chứng (PC). Sấy và đốt nóng mẫu đến 100÷200 °C thì cường độ của mẫu tăng dần. Ở khoảng nhiệt

độ này xảy ra sự mất nước làm đá chất kết dính co lại làm tăng mật độ, đồng thời nước tự do tách ra thúc đẩy quá trình thủy hóa của PC làm tăng cường độ (quá trình "tự chưng hấp"). Lúc này giá trị cường độ nén ở 200 °C tăng 23,65% so với giá trị cường độ nén ở 100 °C (mẫu PC), với các mẫu sử dụng FA thì giá trị cường độ nén tăng từ 27,4÷38,6%. Từ 200÷400 °C, mẫu PC có sự suy giảm cường độ mạnh là 23,3% do xảy ra mất nước chủ yếu gel C-S-H, ettringite, phân hủy $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ [3, 26], mẫu chứa FA cường độ nén tăng từ 2,9÷13,7% so với ở 100 °C. Các mẫu chứa FA có sự suy giảm cường độ thấp hơn mẫu PC là trong các mẫu có các khoáng mới sinh ra do phản ứng giữa các thành phần hoạt tính của tro bay (SiO_2, Al_2O_3) và CH trong đá xi măng [14]. Từ 400÷600 °C, cường độ nén của các mẫu suy giảm mạnh là 48,35% với mẫu PC và từ 11,5÷19,2% với mẫu chứa FA. Trong giai đoạn này, sự phân hủy CH thành CaO tự do và xảy ra phản ứng thủy hóa khi gặp hơi ẩm trong không khí là nguyên nhân gây ra các vết nứt tế vi, làm tăng thể tích mẫu, làm cường độ mẫu giảm mạnh [9]. Từ 600÷800 °C, sự phân hủy C-S-H và $CaCO_3$ làm giá trị khối lượng thể tích giảm và độ co ngót tăng [3, 27], cường độ nén của các mẫu giảm là 70,57% với mẫu PC và từ 41,2 ÷ 47,4% với mẫu chứa FA. FA đã cải thiện cường độ nén của PC ở nhiệt độ cao. Ở 800 °C, mẫu HRB2 có cường độ nén cao nhất 33,3 MPa, giảm 41,2% so với ở 100 °C.

3.3. Phân tích hồi quy

Lựa chọn mô hình hồi quy có dạng: $y_{R_n} = b_o + b_1 x + b_2 x^2$ với x là hàm lượng FA, phương trình (5) được thiết lập. Phân tích phương sai $F = 81{,}9$ và giá trị $p < 0{,}05$. Mức độ dự đoán biến phụ thuộc mô hình trên 85% ($R^2 = 0{,}896$).

$$y_{R_n} = 20{,}2541 + 0{,}8629x - 0{,}0171x^2 \tag{5}$$

Giải phương trình hồi quy (5), tìm được hàm lượng hợp lý FA (khối lượng, so với chất kết dính). Kết quả thực nghiệm về cường độ nén của các mẫu ở 800 °C cho thấy kết quả không sai khác nhiều so với tính toán theo lý thuyết. Thành phần chất kết dính, kết quả cường độ nén theo lý thuyết và thực nghiệm được thể hiện trong Bảng 5.

Bảng 5. Thành phần và cường độ nén của chất kết dính ở 800 °C

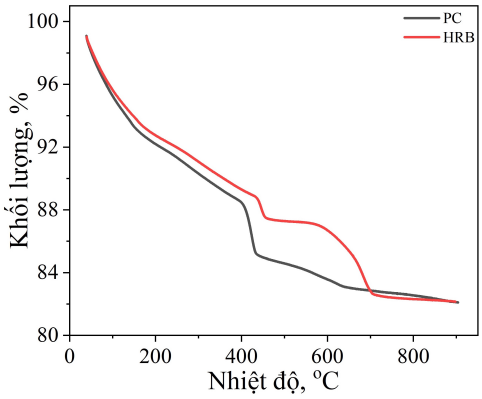
Mẫu	Thành phần chất kết dính, %		Cường độ nén, MPa	
	FA	PC	Theo lý thuyết	Theo thực nghiệm
HRB	25,2	74,8	31,1	32,5

Hàm lượng FA trong chất kết dính tìm được phù hợp với nghiên cứu của Rehsi. Ông cho rằng, đá xi măng với hàm lượng 20÷30% FA mang lại tính chịu nhiệt tốt và ổn định kích thước khi chịu nhiệt độ cao và sau đó làm nguội ở môi trường ẩm cao [28]. Trong khi đó, một số nghiên cứu về chất kết dính làm việc ở 800 °C sử dụng xi măng poóclăng hỗn hợp và FA ở các nhà máy nhiệt điện ở Việt Nam như Ninh Bình, Phả Lại, Cẩm Phả kết luận rằng hàm lượng FA thích hợp thay thế xi măng là 25% và 30% [29, 30].

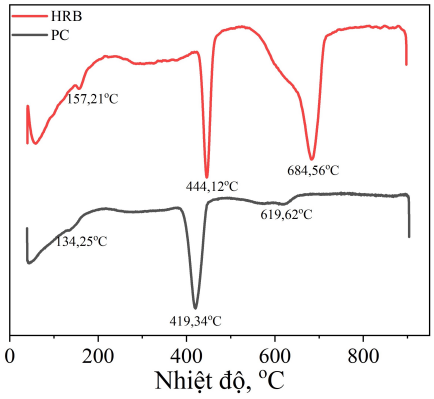
Mặc dù FA chứa hàm lượng MKN cao (11%) nhưng mẫu chứa FA có cường độ nén cao hơn 1,7 lần so với mẫu đối chứng PC ở 800 °C chứng tỏ hiệu quả cải thiện tính chất của PC ở nhiệt độ cao ngay cả với những loại FA có hàm lượng MKN lớn. Nghiên cứu tiếp theo thể hiện kết quả phân tích nhiệt trọng lượng và vi cấu trúc của mẫu chất kết dính chứa 25,2% FA (HRB), đối chứng với mẫu PC.

3.4. Phân tích nhiệt trọng lượng

Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng (TGA, DTG) mẫu HRB và PC từ 40÷900 °C thể hiện ở Hình 3 và Hình 4.



Hình 3. Kết quả phân tích TGA



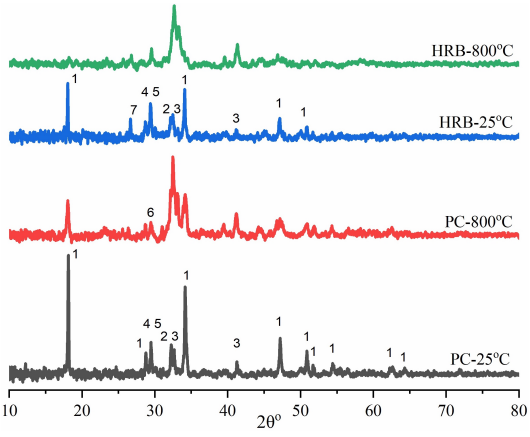
Hình 4. Kết quả phân tích DTG

Các mẫu giảm khối lượng khi nhiệt độ tăng. Khi nung đến 400 °C, mẫu PC mất khoảng 10,4%, mẫu HRB mất 9,5% khối lượng so với nhiệt độ ban đầu do sự bay hơi nước tự do, gel và sự phân hủy một số sản phẩm đá xi măng, đặc biệt ở khoảng nhiệt độ 134,25÷157,21 °C. Từ 400÷600 °C, trong các mẫu xảy ra sự khử nước của CH tạo CaO tự do, các peak được quan sát thấy trên Hình 4 tại 419,34 °C và 444,12 °C. Mẫu chứa FA giảm sự mất khối lượng đáng kể so với mẫu PC. Trong khoảng nhiệt độ này, mẫu PC mất 5% khối lượng so với ở 400 °C, trong khi mẫu HRB mất 2,7%. Điều này chứng tỏ hiệu quả của việc sử dụng phụ gia FA đã làm giảm thành phần CH của đá xi măng. Từ 600÷800 °C, trong các mẫu xảy ra sự phân hủy C-S-H, $CaCO_3$ làm khối lượng các mẫu giảm, đặc biệt tại các peak nhiệt 619,62 °C và 684,56 °C. Mẫu PC mất 16,4% khối lượng, mẫu HRB có sự mất khối lượng cao hơn (16,5%) có thể do hàm lượng MKN của FA cao (11%) nên khi cháy tạo cấu trúc rỗng xốp làm khối lượng giảm mạnh.

3.5. Phân tích Rơnghen

Vi cấu trúc của mẫu được xác định bằng phương pháp phân tích Rơnghen (XRD) xác định sự xuất hiện các khoáng trong mẫu HRB và PC ở 25 °C và 800 °C, kết quả thể hiện ở Hình 5.

Ở nhiệt độ 25 °C mẫu PC có các khoáng CH, C_2S, C_3S, $CaCO_3$, C-S-H. Ở nhiệt độ 800 °C, mẫu PC có sự xuất hiện của các khoáng CH, C_2S, C_3S, CaO và $CaCO_3$. Lúc này, gel C-S-H hoàn toàn biến mất, chủ yếu chuyển sang dạng larnite (βC_2S) và harturite (C_3S). Các peak CH giảm do sự phân hủy CH tạo ra CaO tự do. Mẫu HRB ở 800 °C có sự xuất hiện của các khoáng C_2S, C_3S, $CaCO_3$ và SiO_2. Như vậy, các peak CH, CaO đã biến mất. Không thấy sự xuất hiện của CaO chứng tỏ sự phân hủy của CH thành CaO tự do và sự kết hợp giữa



Hình 5. Kết quả phân tích XRD (1 = CH; 2 = C_2S; 3 = C_3S; 4 = C-S-H; 5 = $CaCO_3$; 6 = CaO; 7 = SiO_2)

thành phần hoạt tính của FA với CH tự do hoặc CaO tự do đã xảy ra hoặc CaO đã chuyển sang dạng $CaCO_3$ [27].

4. Kết luận

Dựa trên các kết quả thực nghiệm đã tiến hành, một số kết luận được rút ra như sau:

- FA làm giảm độ co ngót của mẫu ở nhiệt độ cao. Ở nhiệt độ 100÷800 °C mẫu PC có độ co ngót thể tích từ 1,81÷6,17% trong khi các mẫu chứa FA có độ co ngót từ 0,87÷5,90%.

- FA làm cường độ nén của mẫu giảm ở khoảng nhiệt độ nhỏ hơn 200 °C nhưng cải thiện giá trị này ở nhiệt độ cao hơn. Ở 200÷800 °C, mẫu PC có cường độ nén suy giảm 23,32÷70,57% so với ở 100 °C trong khi mẫu chứa FA chỉ suy giảm cường độ nén ở 400÷800 °C với 11,5÷47,4%.

- PC được thay thế 25,2% FA cho các tính chất được cải thiện tốt nhất ở 800 °C.

- Sự mất nước và phân hủy của một số thành phần chính như C-S-H, CH, $CaCO_3$ ở các khoảng nhiệt độ 134,25÷157,21 °C, 419,34÷444,12 °C và 619,62÷684,56 °C làm mẫu giảm khối lượng. Mẫu chứa FA có sự mất khối lượng ở khoảng 100÷600 °C giảm. Ở 600 °C, mẫu PC mất khoảng 15,4% khối lượng trong khi mẫu FA mất khoảng 12,2%.

- Mẫu chứa FA ở 800 °C không xuất hiện các peak CH, CaO cho thấy đã có phản ứng xảy ra, làm triệt tiêu các khoáng này, là nguyên nhân có thể dẫn đến giảm sự suy giảm cường độ nén so với mẫu PC.

Tài liệu tham khảo

[1] Krishna, D. A., Priyadarsini, R. S., Narayanan, S. (2019). Effect of Elevated Temperatures on the Mechanical Properties of Concrete. *Structural Integrity*, 14:384–394.

[2] Arioz, O. (2007). Effects of elevated temperatures on properties of concrete. *Fire Safety Journal*, 42(8): 516–522.

[3] Hager, I. (2013). Behaviour of cement concrete at high temperature. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*, 61(1):145–154.

[4] Do, T. P., Lam, N., Vu, M. D. (2020). Study on particle size distribution of aggregate from coal ash for heat-resistant concrete. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 869:032044.

[5] Yazıcı, Ş., Sezer, G. İ., Şengül, H. (2012). The effect of high temperature on the compressive strength of mortars. *Construction and Building Materials*, 35:97–100.

[6] Nadeem, A., Memon, S. A., Lo, T. Y. (2014). The performance of Fly ash and Metakaolin concrete at elevated temperatures. *Construction and Building Materials*, 62:67–76.

[7] Do, T. P., Lam, N., Vu, M. D. (2020). Effect of temperature on the physico-mechanical and microstructure properties of cement pastes containing fly ash and silica fume. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 869:032045.

[8] Lam, N. N. (2020). Heat resistant mortar using Portland cement and waste clay bricks. *CIGOS 2019, Innovation for Sustainable Infrastructure*, Springer, 549–554.

[9] Remnev, V. V. (1996). Heat-resistant properties of cement stone with finely milled refractory additives. *Refractories and Industrial Ceramics*, 37(5):151–152.

[10] Tung, T. H. (2017). *Phát triển bền vững vật liệu xây dựng trong điều kiện biến đổi khí hậu Việt Nam, phần 2 "Sử dụng phế thải công nghiệp trong sản xuất xi măng và bê tông"*. Bài giảng môn học ngành Kỹ thuật vật liệu, Đại học Xây dựng Hà Nội.

[11] Viện Vật liệu xây dựng (2020). *Hội thảo chuyên đề "Tro xỉ nhiệt điện, xu hướng trong sản xuất vật liệu xây dựng nói chung và làm nguyên liệu sản xuất clanhke xi măng nói riêng"*.

[12] Grainger, B. N. *Concrete at high temperatures*. Central Electricity Research Laboratories, UK.

[13] Yigang, X., Wong, Y. L., Poon, C.-S. (2000). Damage to PFA concrete subject to high temperatures. *Proceedings of International Symposium on High Performance Concrete-Workability, Strength and Durability*, 1093–1100.

[14] Tanyildizi, H., Coskun, A. (2008). The effect of high temperature on compressive strength and splitting tensile strength of structural lightweight concrete containing fly ash. *Construction and Building Materials*, 22(11):2269–2275.

[15] Aydın, S., Baradan, B. (2007). Effect of pumice and fly ash incorporation on high temperature resistance of cement based mortars. *Cement and Concrete Research*, 37(6):988–995.

[16] Terzić, A., Pavlović, L., Radojević, Z., Pavlović, V., Mitić, V. (2013). Novel Utilization of Fly Ash for High-Temperature Mortars: Phase Composition, Microstructure and Performances Correlation. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 12(1):133–146.

[17] Rashad, A. M. (2015). An investigation of high-volume fly ash concrete blended with slag subjected to elevated temperatures. *Journal of Cleaner Production*, 93:47–55.

[18] TCVN 2682:2009. *Xi măng poóclăng - Yêu cầu kỹ thuật*. Bộ Khoa học và Công nghệ.

[19] TCVN 10302:2014. *Phụ gia khoáng hoạt tính - Tro bay cho bê tông, vữa và xi măng*. Bộ Khoa học và Công nghệ.

[20] TCVN 6016:2011. *Xi măng - Phương pháp thử - Xác định cường độ*. Bộ Khoa học và Công nghệ.

[21] TCVN 6017:2015. *Xi măng - Phương pháp xác định thời gian đông kết và độ ổn định thể tích*. Bộ Khoa học và Công nghệ.

[22] TCVN 4030:2003. *Xi măng - Phương pháp xác định độ mịn*. Bộ Khoa học và Công nghệ.

[23] TCVN 7572-6:2006. *Cốt liệu cho bê tông và vữa - Phương pháp thử Phần 6: Xác định khối lượng thể tích xốp và độ hổng*. Bộ Khoa học và Công nghệ.

[24] TCVN 7572-7:2006. *Cốt liệu cho bê tông và vữa-Phương pháp thử Phần 7: Xác định độ ẩm*. Bộ Khoa học và Công nghệ.

[25] Hilsdorf, H. K. (1967). A method to estimate the water content of concrete shields. *Nuclear Engineering and Design*, 6(3):251–263.

[26] Alonso, C., Fernandez, L. (2004). Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments. *Journal of Materials Science*, 39(9):3015–3024.

[27] Heikal, M. (2008). Effect of elevated temperature on the physico-mechanical and microstructural properties of blended cement pastes. *Building Research Journal*, 56(2):157–172.

[28] Rehsi, S. S., Garg, S. K. (1976). Heat resistance of Portland fly ash cement. *Cement*, 4(2):14–16.

[29] Phuong, D. T., Tri, L. V., Duc, V. M., Hoa, N. N. (2018). Chất kết dính chịu nhiệt sử dụng tro bay. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Đà Nẵng*, 5(126):51–55.

[30] Ninh, C. T. H., Đức, V. M. (2015). Nghiên cứu chế tạo chất kết dính chịu nhiệt dùng xi măng poóclăng hỗn hợp với phụ gia phế thải tro bay nhiệt điện. *Tạp chí Khoa học Công nghệ Xây dựng (KHCNXD)-ĐHXDHN*, 9(2):52–58.