



ĐỘ BỀN SULFAT CỦA XI MĂNG POÓC LĂNG HỖN HỢP SỬ DỤNG PHỤ GIA KHOÁNG TRO BAY

Nguyễn Trọng Lâm¹, Đào Đình Khánh²

Tóm tắt: Mục đích của nghiên cứu này là chế tạo một loại xi măng bền sulfat đáp ứng được các yêu cầu theo TCVN 7711:2013 [1] từ clanhke thương phẩm và tro bay (FA). Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu trong phòng thí nghiệm về ảnh hưởng của tro bay loại F đến các tính chất cơ lý và đặc biệt là độ bền sulfat của xi măng poóc lăng hỗn hợp. Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi tăng hàm lượng tro bay làm giảm lượng nước tiêu chuẩn, kéo dài thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết, giảm độ nở của vữa xi măng trong dung dịch sulfat. Khi sử dụng 20% tro bay, cường độ của xi măng tăng 7,4%, độ nở của vữa trong dung dịch sulfat giảm 65,2% so với mẫu xi măng poóc lăng (Portland Cement-PC). Tuy nhiên, khi sử dụng 25% tro bay, cường độ của xi măng đạt 46,68 MPa, giảm nhẹ (1,4%) so với mẫu xi măng PC nhưng vẫn đạt mác 40. Dựa vào các kết quả nghiên cứu có thể chế tạo được loại xi măng bền sulfat trung bình PCB40-MS khi sử dụng 25% tro bay và clanhke thương phẩm.

Từ khóa: Xi măng bền sulfat; tro bay.

Summary: This research is aimed to produce sulfate resistance cement, which satisfies the requirements of TCVN 7711:2013 [1] from the commercial clinker and fly ash. This paper presents the results of research on effects of type F fly ash on the mechanical properties, especially the sulfate resistance of Portland Blended Cement in laboratory. The results indicated that the increase in the fly ash content caused a decrease in normal consistency, delay the initial and final setting time, especially significant increase in the sulfate resistance of cement. When using 20% fly ash, compressive strength of cement increased 7,4%, expansion of the mortar in sulfate solution reduced 65,2% in comparison with Portland Cement (PC) samples. However, when using 25% fly ash, compressive strength of cement gains 46,68 MPa, a slight decrease (1,4%) in comparison with PC sample, but still reached class of 40. Based on the research results, the moderate sulfate resistance cement (PCB40-MS) can be produced by using 25% fly ash and commercial clinker.

Keywords: Sulfate resistance cement; fly ash.

Nhận ngày 15/5/2015, chỉnh sửa ngày 28/5/2015, chấp nhận đăng 30/6/2015



1. Giới thiệu

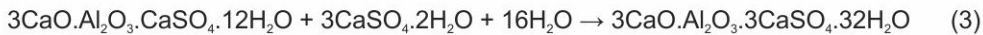
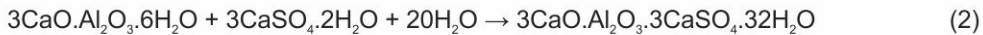
Việt Nam là một nước ven biển, khí hậu nhiệt đới gió mùa, có hơn 3.200 km bờ biển và nhiều hải đảo. Các công trình xây dựng ở ven biển, cửa sông, ven đảo, cầu cảng, đê kè... đều tiếp xúc với môi trường biển, bởi vậy rất cần đến xi măng bền sulfat. Trong khi đó, nước ta mới chỉ có một số đơn vị sản xuất xi măng bền sulfat như Công ty Xi măng X18, Công ty Xi măng Hà Tiên, Nhà máy Xi măng Tam Điệp... Tuy nhiên, giá thành của xi măng bền sulfat trên thị trường Việt Nam thường cao hơn nhiều xi măng thường và không có sẵn trên thị trường.

Các công trình xây dựng bằng bê tông xi măng nằm trong môi trường có muối sulfat luôn xảy ra quá trình xâm thực và bị phá hoại theo thời gian. Theo các tài liệu [3-5], độ bền của đá xi măng trong môi trường sulfat có thể được đánh giá bằng độ nở của thanh vữa ngâm trong dung dịch sulfat (do tạo thành thạch cao và ettringit thứ sinh) hay sự suy giảm khối lượng và cường độ (do sự phá hủy cấu trúc đá xi măng). Tuy nhiên, theo TCVN 7711:2013 [1] chỉ đánh giá độ bền sulfat của xi măng qua độ nở của thanh vữa ngâm trong dung dịch sulfat. Bởi

¹ThS, Khoa Vật liệu Xây dựng, Trường Đại học Xây dựng. Email: lamnt@nuce.edu.vn.

²KS, Công ty Cổ phần Tư vấn và Thông tin Xi măng.

vậy, trong nghiên cứu này chỉ đánh giá độ nở của thanh vữa do hình thành thạch cao và ettringit thứ sinh. Theo đó, các ion sulfat (SO_4^{2-}) tác dụng với $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hay $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (là sản phẩm hydrat hóa của các khoáng clanhke xi măng như C_3S , C_3A , C_4AF) và có thể cả C_3A còn dư tạo thành ettringit thứ sinh kèm theo sự nở thể tích gây nên nội ứng suất phá vỡ cấu trúc đã ổn định của đá xi măng theo các phương trình 1-4 [3-5].



Như vậy, để giảm độ nở do tác dụng của ion sulfat, cần phải sử dụng loại xi măng có hàm lượng C_3A và C_3S thấp [8] hoặc sử dụng các loại phụ gia khoáng có tác dụng làm giảm thành phần có thể phản ứng với ion sulfat khi xi măng thủy hóa [3,5,8]. Trong các phương pháp trên, việc sử dụng tro bay thay thế một phần xi măng có nhiều ưu điểm. Ngoài việc gián tiếp làm giảm hàm lượng các khoáng C_3A và C_3S trong xi măng thì sử dụng tro bay còn mang đến nhiều hiệu quả khác như tăng tính công tác, tăng cường độ tuổi dài ngày, tăng độ đặc của vữa và bê tông. Đặc biệt, sử dụng tro bay còn có tác dụng làm giảm ăn mòn sulfat của bê tông do làm giảm lượng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tự do trong bê tông và tăng độ đặc cấu trúc của bê tông nhờ phản ứng pozolanic [7].

Ngoài những hiệu quả về mặt kỹ thuật, sử dụng tro bay còn mang lại nhiều lợi ích về mặt kinh tế và môi trường. Bên cạnh đó, Việt Nam có nguồn tro bay với trữ lượng lớn và chất lượng tốt, đến năm 2015 sản lượng tro xỉ nhiệt điện của Việt Nam đạt khoảng 5,7 triệu tấn/năm và được phân bố ở nhiều vùng trên lãnh thổ Việt Nam [2]. Đây cũng là điều kiện thuận lợi cho việc nghiên cứu sử dụng tro bay trong xi măng và bê tông.

Bởi vậy, tác giả đã sử dụng tro bay để chế tạo xi măng poóc lăng hỗn hợp bền sulfat. Phương pháp này đơn giản về công nghệ, hiệu quả về kinh tế và còn góp phần giảm ô nhiễm môi trường, phù hợp với mục tiêu phát triển bền vững của Việt Nam.



2. Nguyên vật liệu sử dụng

Nguyên vật liệu sử dụng trong nghiên cứu gồm có Clanhke Hoàng Mai, thạch cao Thái Lan và tro tuyển Phả Lại.

2.1 Thành phần hóa học của nguyên liệu

Thành phần hóa học của vật liệu sử dụng được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa học của các nguyên liệu sử dụng

Thành phần hóa học	Clanhke Hoàng Mai, %	Tro tuyển Phả Lại, %	Thạch cao, %
MKN	0,69	4,87	21,23
SiO_2	22,38	58,44	1,55
Fe_2O_3	3,11	5,27	0,11
Al_2O_3	5,18	24,05	0,4
CaO	64,46	0,79	31,5
MgO	2,62	1,12	0,81
SO_3	0,21	0,11	44,34
K_2O	1,12	4,33	0,06
Na_2O	0	0,25	0
TiO_2	0,23	0,77	0

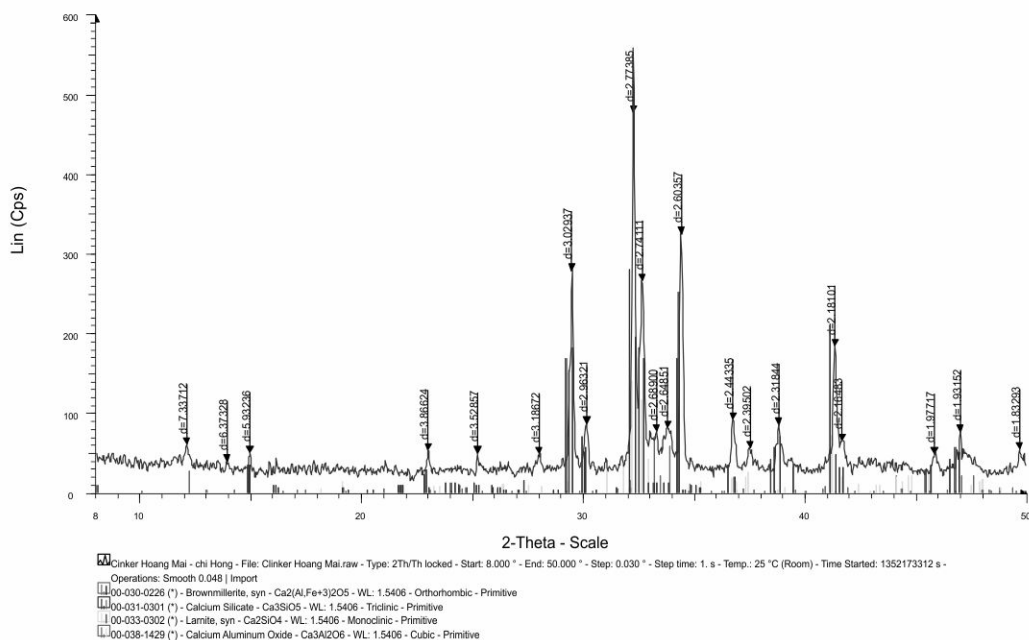
2.2 Thành phần khoáng và thành phần hạt

Thành phần khoáng của clanhke Hoàng Mai được thể hiện trên Hình 1 và Bảng 2. Thành phần khoáng và thành phần hạt của tro tuyển Phả Lại được thể hiện trên Hình 2, hình 3 và Bảng 3. Từ biểu đồ Hình 2, thành phần của tro tuyển Phả Lại như sau: Quartz ~ 8%; Mullite ~ 9% và pha vô định hình ~ 83%.

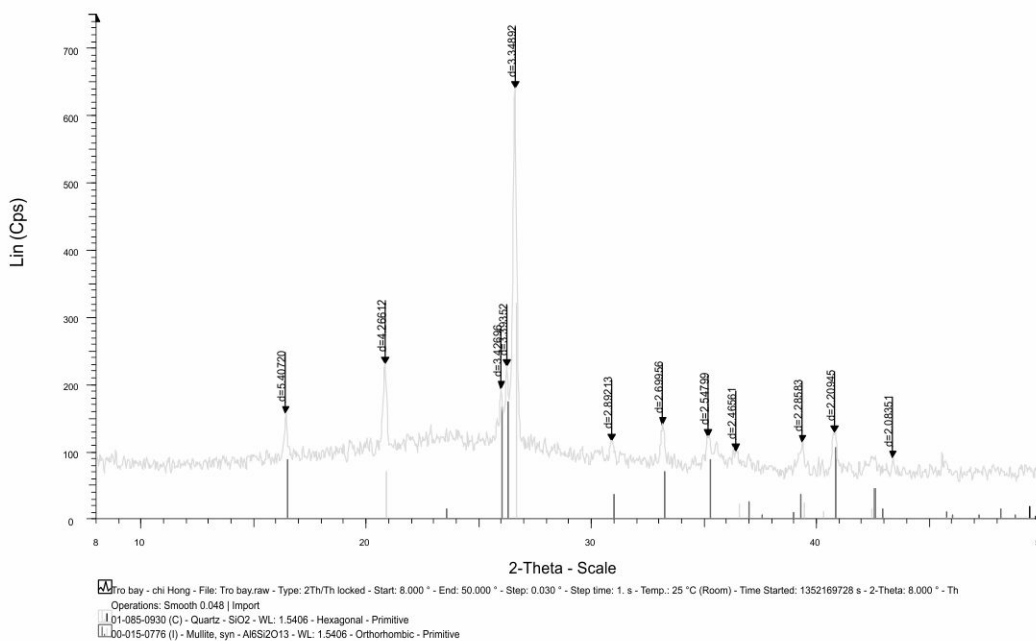
Bảng 2. Thành phần khoáng và các hệ số của clanhke Hoàng Mai

Thành phần khoáng, %				Các hệ số chế tạo		
C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	LSF	MS	MA
54,26	22,25	8,47	9,46	0,916	2,658	1,665

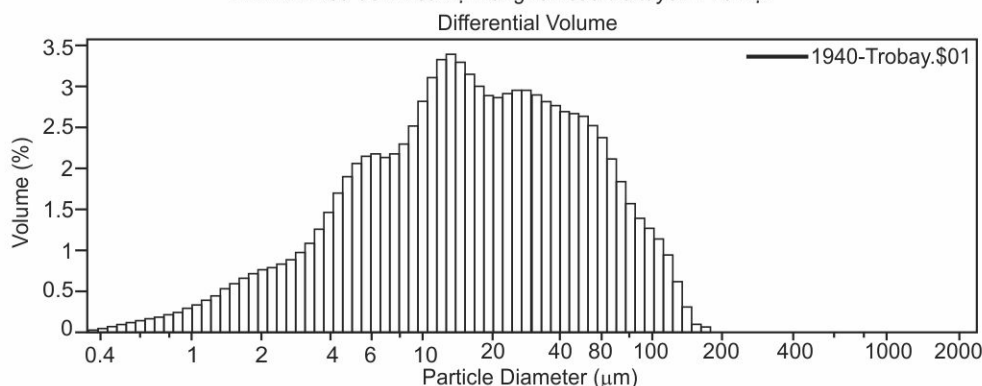
Ghi chú: LSF - Hệ số bão hòa vôi; MS - Môđun silicat; MA - Môđun nhôm.



Hình 1. Biểu đồ nhiễu xạ Ronghen của clanhke Hoàng Mai



Hình 2. Biểu đồ nhiễu xạ Ronghen của tro tuyển Phả Lại



Hình 3. Biểu đồ phân bố cỡ hạt của tro tuyển Phả Lại

Bảng 3. Phân bố cỡ hạt của tro tuyển Phả Lại

Kích thước hạt, μm	10	45	63	90	125
Lượng hạt nhỏ hơn, %	31,7	79,7	88,8	95,5	99,2

Từ kết quả nghiên cứu các loại vật liệu sử dụng cho thấy:

- Tro bay sử dụng có hàm lượng CaO rất thấp và là tro bay loại F theo phân loại của tiêu chuẩn ASTM C618. Loại tro bay này phù hợp để sử dụng cho xi măng bền sulfat.

- Clanhke xi măng Hoàng Mai có tỷ lệ khoáng C_3A cao, không đạt yêu cầu của xi măng poóc lăng bền sulfat theo TCVN 6067:2004. Tuy nhiên, điều này càng làm rõ hiệu quả tăng độ bền sulfat của tro bay sử dụng.



3. Thực nghiệm

3.1 Kế hoạch thực nghiệm

Để đánh giá ảnh hưởng của tro bay đến các tính chất cơ lý và độ bền sulfat của xi măng poóc lăng, trong nghiên cứu này chọn tro bay thay thế xi măng PC với các tỷ lệ: 0%, 15%, 20% và 25% theo khối lượng. Trong đó, xi măng PC thu được từ nghiên cứu clanhke Hoàng Mai với 4% thạch cao (lấy theo tỷ lệ thạch cao sử dụng phổ biến của Công ty Xi măng Hoàng Mai).

Bảng 4. Cấp phối nguyên liệu sử dụng trong nghiên cứu

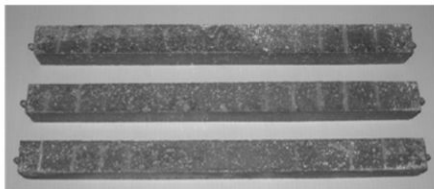
STT	Ký hiệu mẫu xi măng	Xi măng PC, %	Tro bay, %
1	PC	100	0
2	FA15	85	15
3	FA20	80	20
4	FA25	75	25

3.2 Phương pháp thí nghiệm

Trong nghiên cứu này sử dụng các phương pháp tiêu chuẩn và phi tiêu chuẩn để xác định các tính chất của vật liệu sử dụng và xi măng. Trong đó, các phương pháp tiêu chuẩn được sử dụng bao gồm:

- Phân tích thành phần hóa học: TCVN 141:2008;
- Xác định các tính chất cơ lý của xi măng: TCVN 4030:2003, TCVN 6016:2011 và TCVN 6017:2011;
- Xác định độ nở của thanh vữa trong dung dịch sulfat: TCVN 6068:2004, TCVN 7713:2007.

Phương pháp phi tiêu chuẩn được sử dụng để xác định thành phần khoáng theo phương pháp nhiễu xạ rơnghen và xác định thành phần hạt của tro bay bằng lazer. Với mục đích chế tạo xi măng poóc lăng hỗn hợp bền sulfat trung bình (PCB-MS), tác giả chỉ thí nghiệm xác định độ nở của thanh vữa trong dung dịch sulfat đến tuổi 180 ngày (6 tháng). Mẫu vữa để xác định độ nở trong dung dịch sulfat và thùng ngâm mẫu như trên Hình 4.



a) Thanh vữa để xác định độ nở sulfat



b) Thùng dung dịch sulfat ngâm mẫu

Hình 4. Thí nghiệm xác định độ nở của thanh vữa trong dung dịch sulfat

4. Kết quả nghiên cứu và bàn luận

4.1 Thành phần và các tính chất cơ lý của xi măng

- Thành phần hóa của xi măng: Thành phần hóa của xi măng được tính toán trên cơ sở tỷ lệ và thành phần hóa của clanhke, tro bay và thạch cao. Thành phần hóa của 4 mẫu xi măng nghiên cứu được trình bày trong Bảng 5. Từ kết quả trên cho thấy, thành phần hóa của các mẫu xi măng thí nghiệm phù hợp với yêu cầu của xi măng poóc lăng (TCVN 2682:2009) và xi măng poóc lăng hỗn hợp (TCVN 6260:2009).

Bảng 5. Thành phần hóa của xi măng nghiên cứu

Thành phần hóa học	PC, %	FA15, %	FA20, %	FA25, %
MKN	1,51	2,02	2,18	2,35
SiO ₂	21,55	27,08	28,93	30,77
Fe ₂ O ₃	2,99	3,33	3,45	3,56
Al ₂ O ₃	4,99	7,85	8,80	9,75
CaO	63,14	53,79	50,67	47,55
MgO	2,55	2,33	2,26	2,19
SO ₃	1,98	1,70	1,60	1,51
K ₂ O	1,08	1,57	1,73	1,89
Na ₂ O	0,00	0,04	0,05	0,06
TiO ₂	0,22	0,30	0,33	0,36

- Tính chất cơ lý của xi măng: Theo TCVN 7711:2013 [1], để đánh giá sự phù hợp của xi măng poóc lăng hỗn hợp bền sulfat, ngoài độ nở của thanh vữa ngâm trong dung dịch sulfat, còn phải xác định các chỉ tiêu: cường độ nén, lượng nước tiêu chuẩn, thời gian đông kết, độ mịn và độ nở autoclave của xi măng theo TCVN 6260:2009. Kết quả một số tính chất cơ lý của các mẫu xi măng thí nghiệm được trình bày trong Bảng 6.

Bảng 6. Tính chất cơ lý của xi măng

STT	Tên mẫu	Nước tiêu chuẩn, %	Bắt đầu đông kết, phút	Kết thúc đông kết, phút	Độ mịn, Blaine, cm ² /g	Độ nở autoclave, %
1	PC	29,7	91	139	4045	0,001
2	FA15	29,1	99	141	3884	0,00
3	FA20	28,9	103	145	4019	0,00
4	FA25	28,6	106	150	4077	0,00

Từ kết quả trong Bảng 6 cho thấy, khi sử dụng tro bay làm giảm lượng nước tiêu chuẩn của xi măng, khi tăng lượng dùng tro bay thì lượng nước tiêu chuẩn của xi măng giảm, tuy nhiên mức giảm rất ít. Kết quả này có được do hiệu ứng ổ bi của tro bay [6], tuy nhiên lượng nước tiêu chuẩn giảm rất ít có thể do ảnh hưởng của lượng than chưa cháy trong tro bay (4,87%).

Đối với thời gian đông kết, khi sử dụng tro bay làm tăng cả thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết. Khi sử dụng 25% tro bay thay thế xi măng, thời gian bắt đầu đông kết tăng 15 phút và thời gian kết thúc đông kết tăng 11 phút so với mẫu đối chứng không sử dụng tro bay.

Những tính chất trên của cả 4 mẫu xi măng thí nghiệm đều phù hợp với yêu cầu của xi măng poóc lăng (TCVN 2682:2009) và xi măng poóc lăng hỗn hợp (TCVN 6260:2009).

4.2 Sự phát triển cường độ của đá xi măng

Cường độ nén của xi măng ở tuổi 3 ngày, 7 ngày và 28 ngày được thể hiện trong Bảng 7 và trên Hình 5, Hình 6. Từ kết quả trên cho thấy:

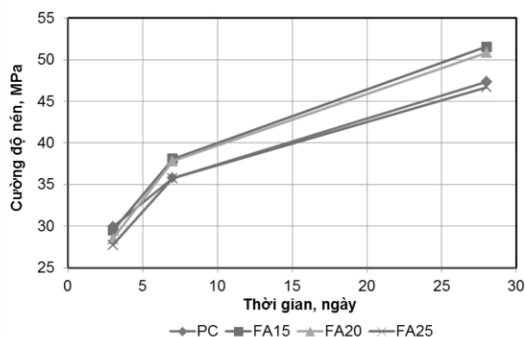
- Cường độ nén của mẫu không sử dụng tro bay ở tuổi 28 ngày là 47,35 MPa, như vậy clanhke Hoàng Mai đạt mức 40.

- Khi sử dụng tro bay, cường độ nén của xi măng ở tuổi 3 ngày đều thấp hơn mẫu đối chứng, đặc biệt khi sử dụng 25% tro bay cường độ nén của xi măng giảm 7,3% so với mẫu đối chứng. Tuy nhiên, ở tuổi 7 ngày và 28 ngày cường độ của mẫu xi măng sử dụng 15% và 20% tro bay đều cao hơn mẫu đối chứng và xi măng sử dụng 15% và 20% tro bay có thể đạt mức 50.

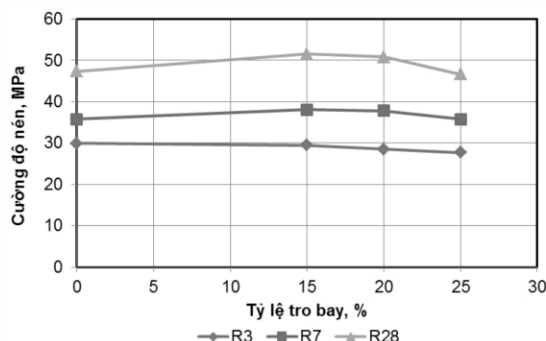
- Khi sử dụng đến 25% tro bay, cường độ của xi măng ở tuổi 7 ngày và 28 ngày đều thấp hơn mẫu đối chứng. Tuy nhiên mức giảm không nhiều (chỉ khoảng 1,4%) và xi măng vẫn đạt mức 40.

Bảng 7. Cường độ nén của các mẫu xi măng

STT	Tên mẫu	Cường độ 3 ngày (R ₃)		Cường độ 7 ngày (R ₇)		Cường độ 28 ngày (R ₂₈)	
		Mpa	%	Mpa	%	Mpa	%
1	PC	29,92	100,0	35,78	100,0	47,35	100,0
2	FA15	29,47	98,5	38,10	106,5	51,54	108,9
3	FA20	28,48	95,2	37,83	105,7	50,85	107,4
4	FA25	27,74	92,7	35,76	99,9	46,68	98,6



Hình 5. Sự phát triển cường độ của các mẫu xi măng



Hình 6. Ảnh hưởng của tỷ lệ tro bay đến cường độ của xi măng

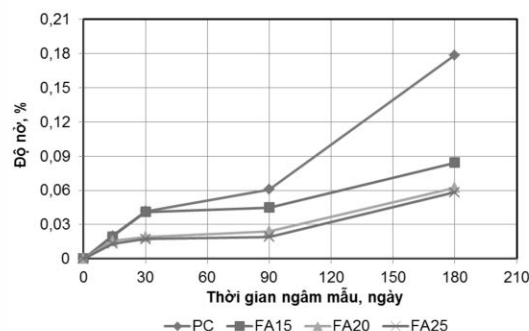
4.3 Độ nở thanh vữa trong dung dịch sulfat

Để đánh giá sự phù hợp của xi măng poóc lăng hỗn hợp bền sulfat trung bình với TCVN 7711:2013 [1], cần xác định độ nở của thanh vữa ngâm trong dung dịch sulfat đến tuổi 6 tháng. Kết quả độ nở của thanh vữa trong dung dịch sulfat đến tuổi 6 tháng được thể hiện trong Bảng 8 và Hình 7.

Bảng 8. Độ nở của thanh vữa ngâm trong dung dịch sulfat

STT	Tên mẫu	Độ nở trong dung dịch sulfat, (TCVN 7713:2007 [9])			
		14 ngày	1 tháng	3 tháng	6 tháng
1	PC	0,0200	0,0416	0,0608	0,1788
2	FA15	0,0194	0,0412	0,0448	0,0844
3	FA20	0,0156	0,0192	0,0241	0,0623
4	FA25	0,0132	0,0172	0,0193	0,0584

Từ kết quả trên cho thấy: Khi sử dụng tro bay độ nở của thanh vữa ngâm trong dung dịch sulfat giảm. Đặc biệt, khi hàm lượng tro bay sử dụng trên 20%, độ nở của thanh vữa ngâm trong dung dịch sulfat giảm mạnh. Khi sử dụng 25% tro bay, độ nở của thanh vữa ở tuổi 6 tháng chỉ bằng 32,7% so với mẫu xi măng PC không sử dụng tro bay. Kết quả này có được do khi sử dụng tro bay làm giảm lượng khoáng C_3A trong xi măng do giảm lượng clanhke và giảm lượng $Ca(OH)_2$ tự do sinh ra khi các khoáng xi măng thủy hóa và tăng độ đặc cấu trúc của vữa nhờ phản ứng puzolanic [7].



Hình 7. Độ nở của thanh vữa trong dung dịch sulfat theo thời gian

5. Kết luận

Trên cơ sở vật liệu sử dụng và điều kiện thí nghiệm đã thực hiện, tác giả đưa ra một số kết luận sau:

- Khi sử dụng tro bay làm phụ gia khoáng cho xi măng làm giảm lượng nước tiêu chuẩn, tăng thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết của xi măng;
- Khi sử dụng đến 20% tro bay làm tăng cường độ nén của xi măng. Tuy nhiên, khi sử dụng đến 25% tro bay, cường độ nén của xi măng bắt đầu giảm so với mẫu xi măng PC;
- Sử dụng tro bay làm giảm mạnh độ nở của thanh vữa ngâm trong dung dịch sulfat. Khi sử dụng 25% tro bay, độ nở của thanh vữa ngâm trong dung dịch sulfat ở tuổi 6 tháng chỉ bằng 32,7% so với mẫu xi măng PC;
- Có thể sử dụng clanhke xi măng thông thường và tro bay để chế tạo xi măng poóc lăng bền sulfat trung bình. Khi sử dụng 25% tro bay thay thế clanhke xi măng chế tạo được xi măng poóc lăng hỗn hợp bền sulfat trung bình PCB40-MS phù hợp với TCVN 7711:2013 [1].

Tài liệu tham khảo

1. TCVN 7711:2013, *Xi măng Poóc lăng hỗn hợp bền sulfat*.
2. Lê Việt Hùng và cộng sự (2014), "Nghiên cứu sử dụng tro bay hàm lượng mất khi nung lớn hơn 6% làm phụ gia cho sản xuất bê tông và vữa xây dựng", *Viện Vật liệu xây dựng*.
3. S. Tangtermsirikul (2003), *Durability and mix design of concrete*, First Edition.
4. A.M. Neville (2011), *Properties of Concrete*, Fifth Edition, Longman Group UK Ltd.
5. J. Skalny, J. Marchand and I. Odler (2003), *Sulfate Attack on Concrete*, Spon Press.
6. K.Wesche (2005), *Fly ash in Concrete, Properties and Performance*, Taylor & Francis.
7. Mansur Sumer (2012), "Compressive strength and sulfate resistance properties of concretes containing Class F and Class C fly ashes", *Construction and Building Materials*, Vol. 34, pp. 531-536.
8. Mai Văn Thanh (2003), "Nghiên cứu xi măng Poóc lăng bền sulfat cao chứa Bari", *Luận án tiến sĩ kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội*.
9. TCVN 7713:2007, *Xi măng - Xác định độ thay đổi chiều dài của thanh vữa trong dung dịch sulfat*.
10. TCVN 6068:2004, *Xi măng poóc lăng bền sulfat - Phương pháp xác định độ nở sulfat*.