



NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG PHÂN TÁN NANO SILICA TRONG HỆ PHỤ GIA SIÊU DẸO VÀ NƯỚC

Lê Mạnh Cường, Lê Hà Nhật¹, Nguyễn Tuấn Minh¹,
Nguyễn Trọng Lâm¹, Nguyễn Văn Tuấn²

Tóm tắt: Hiện nay phụ gia khoáng silica fume dùng phổ biến trong bê tông để cải thiện tính chất tính chất của hỗn hợp bê tông và bê tông đã đóng rắn. Với sự phát triển công nghệ, nano Silica (nS) được nghiên cứu, chế tạo và ứng dụng. Trên thực tế, một số nghiên cứu cho thấy sự cải thiện rõ rệt các tính chất của bê tông khi sử dụng nS. Tuy nhiên, hiệu quả sử dụng nS lại phụ thuộc rất lớn vào sự phân tán nS do các hạt nS siêu mịn có năng lượng bề mặt lớn và rất dễ xảy ra hiện tượng vón tụ tạo các hạt với kích thước lớn hơn, từ đó làm giảm các hiệu ứng có lợi khi sử dụng nS. Để khắc phục hiện tượng này có thể nghiên cứu phân tán nS trong hệ nước và phụ gia siêu dẻo (PGSD). Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu khả năng phân tán nS trong hệ PGSD gốc polycarboxylate và đưa ra được lượng nS dựa trên các tỷ lệ PGSD/Nước khác nhau.

Từ khóa: Nano Silica; phân tán; phụ gia siêu dẻo; polycarboxylate; độ nhớt; TEM.

Summary: Nowadays, silica fume has been used very common as a mineral admixture for improving the properties of both fresh and hardened concrete. Thanks to the new developments of nano-technology, nano silica (nS) was studied, produced, and applied. In fact, some investigations show that the addition of nS significantly improves the properties of concrete. However, the efficiency of this improvement depends on the dispersion of nS because nS is a ultra fine material, the nS particles with a very high surface energy very easy stick together causing agglomerates with uncontrolled greater particle sizes. This results in a reduction of the positive effect of the use of nS. This phenomenon can be improved by dispersing nS in water containing superplasticizer. This paper presents some experimental results on the dispersion of nS in water containing polycarboxylate-based superplasticizer, and some possible maximum nS contents are proposed for different superplasticizer to water ratios (by weight).

Keywords: Nano silica; dispersion; superplasticizer; polycarboxylate; viscosity.

Nhận ngày 01/6/2015, chỉnh sửa ngày 15/6/2015, chấp nhận đăng 30/6/2015



1. Giới thiệu

Nano silica (nS) là các hạt SiO_2 dạng vô định hình có cấu trúc xốp với bề mặt riêng khoảng $283\text{m}^2/\text{g}$, và bán kính trung bình của mao quản là $50\text{\AA}$ (dạng MCM-41). Nano silica được sử dụng rộng rãi trong thực tế để làm chất hấp phụ, chất mang xúc tác và chất xúc tác. nS có thể được điều chế bằng nhiều phương pháp khác nhau như phản ứng giữa kiềm silicat với axit hay muối axit. nS thường điều chế từ thủy tinh lỏng và axit sunfuric. Oxit silic sử dụng làm chất nền là SiO_2 vô định hình được tổng hợp theo phương pháp Sol-Gel do đó nó có diện tích bề mặt tương đối lớn. Đây là phương pháp đơn giản và tiết kiệm [1, 2, 7].

Hiện nay SiO_2 được sử dụng trong các ngành công nghiệp để cải thiện bề mặt và các tính chất cơ học khác của vật liệu. Nó được sử dụng như là một chất độn, phụ gia, biến tính độ nhớt của các sản phẩm như sơn và lớp phủ, nhựa, cao su tổng hợp, chất kết dính, chất chống thấm, hoặc vật liệu cách nhiệt. Cụ thể silic điôxit vô định hình (silica khói) ở kích thước micro (như silica fume với kích thước hạt trung bình khoảng $0.15\text{ }\mu\text{m}$) đã và đang được sử dụng làm phụ gia khoáng để cải thiện các tính chất của hỗn hợp bê tông và bê tông đã đóng rắn [3].

¹ThS, Khoa Vật liệu Xây dựng, Trường Đại học Xây dựng. E-mail: cuonglekhtn@gmail.com.

²TS, Khoa Vật liệu Xây dựng, Trường Đại học Xây dựng.

Với sự phát triển của công nghệ, nano Silica đã được nghiên cứu, chế tạo và ứng dụng. Trên thực tế, một số nghiên cứu cho thấy có sự cải thiện rõ rệt tính chất của bê tông khi sử dụng nS [4-6]. Tuy nhiên, hiệu quả sử dụng nS phụ thuộc rất lớn vào sự phân tán nS, do các hạt nS siêu mịn có năng lượng bề mặt lớn do đó rất dễ xảy ra hiện tượng vón tụ tạo các hạt lớn hơn với kích thước lớn hơn, từ đó làm giảm các tương tác có lợi của các hạt nS trong bê tông.

Để khắc phục hiện tượng này có thể nghiên cứu cải thiện sự phân tán nS trong hệ phụ gia siêu dẻo (PGSD) và nước. Thực tế có rất nhiều loại PGSD, thường là polime với khối lượng phân tử lớn có thể được tổng hợp hoặc có sẵn trong tự nhiên, như phụ gia siêu dẻo Melamine Formaldehyde Sulfonate, Naphthalene Formaldehyde Sulfonate, loại siêu dẻo gốc Polycarboxylate (PC). Các phụ gia siêu dẻo thế hệ mới gốc Polycarboxylate có chứa nhóm chức COO⁻ tích điện âm. Như vậy có thể tạo ra sự phân tán tốt cho các hạt nS tích điện dương với cơ chế tương tác tĩnh điện. Đây cũng chính là mục tiêu của bài báo.

Các kết quả nghiên cứu về khả năng phân tán của nS trình bày trong bài báo dựa trên độ dẫn điện, độ nhớt và hình ảnh quan sát được dưới kính hiển vi điện tử truyền qua TEM đối với hệ PGSD và nước khi có sự tham gia của nS.

2. Vật liệu, thiết bị và phương pháp nghiên cứu

2.1 Vật liệu và thiết bị nghiên cứu

a) Vật liệu nghiên cứu: Một số vật liệu dùng cho nghiên cứu bao gồm phụ gia siêu dẻo (PGSD) ACE 388 SureTec (gốc Polycarboxylate Ether- PCE với hàm lượng khô 60%), vật liệu nano Silica có kích thước 15 nm với tỷ diện tích khoảng 170m²/g.

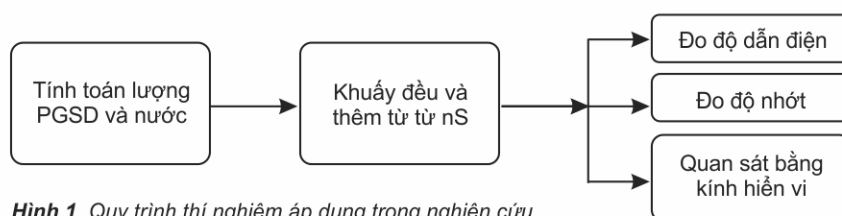
b) Thiết bị nghiên cứu: Các thiết bị sử dụng trong nghiên cứu gồm: Máy khuấy cơ, máy đo độ dẫn điện, OAKTON CON 510; Máy đo độ nhớt, SV 10:0.3 mPa.s-10,000 mPa.s; Kính hiển vi, MOTIC B1-220; Cân phân tích, JJ300; Kính hiển vi điện tử truyền qua; Tủ sấy và một số các dụng cụ, và một số thiết bị khác.

2.2 Phương pháp nghiên cứu

Trong nghiên cứu đã sử dụng các phương pháp phân tích hóa lý phi tiêu chuẩn đo độ dẫn điện, độ nhớt... kết hợp với các phương pháp phân tích hiện đại như quan sát bằng kính hiển vi quang học, kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)... Dựa vào các kết quả của nghiên cứu, cơ chế tương tác của hạt nS trong hệ PGSD và nước đã được đề xuất.

2.3 Quy trình thí nghiệm

Quy trình thí nghiệm được trình bày ở Hình 1. Tính toán lượng PGSD và nước theo các tỉ lệ cho trước (tính theo khối lượng) với tổng khối lượng giữ không đổi là 200g, sau đó được khuấy đều với tốc độ 6000 vòng/phút, và cho thêm từ từ từng lượng nS đã định trước vào hệ. Tiếp tục khuấy đều đến khi độ phân tán đồng nhất, sau đó đo độ dẫn điện, độ nhớt và quan sát kính hiển vi của mẫu sản phẩm.

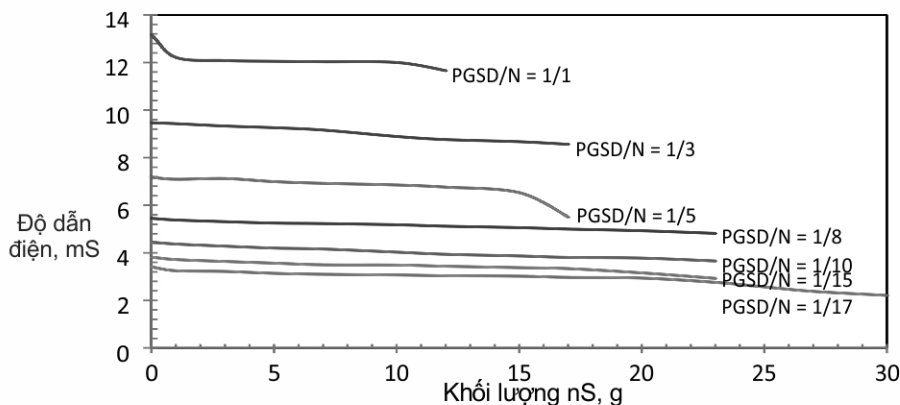


Hình 1. Quy trình thí nghiệm áp dụng trong nghiên cứu

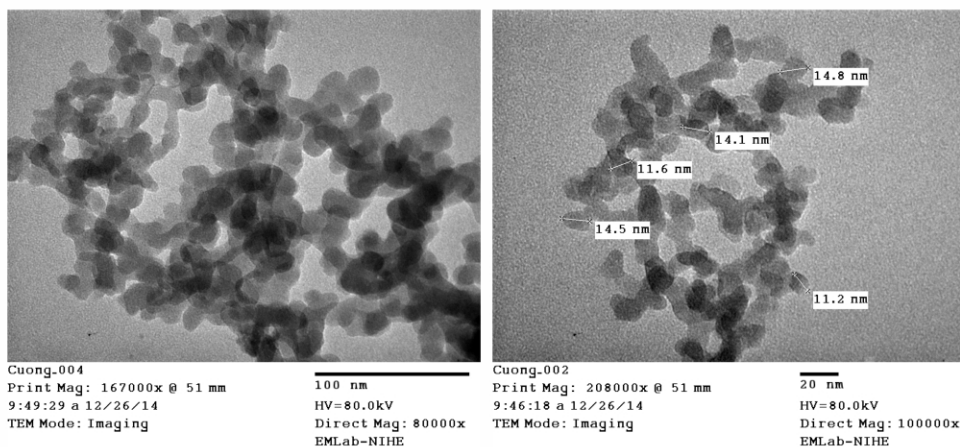
3. Kết quả và thảo luận

3.1 Ảnh hưởng của nS đến độ dẫn điện của hệ PGSD và Nước (N)

Tác giả đã tiến hành khảo sát sự phân tán nS trong hệ chứa PGSD và N với tỷ lệ PGSD/N (tính theo khối lượng) thay đổi theo các tỉ lệ 1/1; 1/3; 1/5; 1/8; 1/10; 1/12; 1/15; 1/17. Ảnh hưởng của nS với hàm lượng khác nhau đến độ dẫn điện của hệ (PGSD + N) có các tỷ lệ PGSD/N (PGSD/N) khác nhau được nêu ở Hình 2. Kết quả cho thấy ở tất cả các mẫu có tỷ lệ PGSD/N từ 1/1 đến 1/17 khi tăng khối lượng SiO₂ thì độ dẫn điện giảm. Ảnh TEM khi phân tán SiO₂ trong hệ PGSD và Nước. Từ ảnh TEM cho thấy các hạt nS bám trên các chuỗi mạch PCE tạo thành các mạch xoắn dài và không xuất hiện các hạt nS keo tụ với nhau ở kích cỡ nanomet.



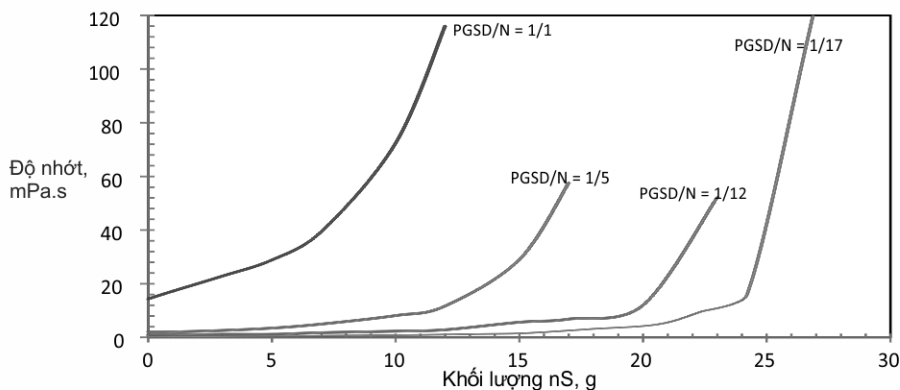
Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng nS đến độ dẫn điện của các hệ (PGSD + N) có tỷ lệ PGSD/N khác nhau từ 1/1 đến 1/17 (theo khối lượng)



Hình 3. Ảnh TEM với độ phóng đại 10^4 lần

3.2 Ảnh hưởng của nS đến độ nhớt của hệ PGSD và N

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nS đến độ nhớt của hệ (PGSD + Nước) với tỷ lệ PGSD/N thay đổi 1/1; 1/3; 1/5; 1/8; 1/10; 1/12; 1/15; 1/17 (theo khối lượng). Kết quả nghiên cứu được nêu trong Hình 4. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng khi hàm lượng nS tăng, độ nhớt của tất cả các mẫu có tỷ lệ PGSD/N từ 1/1 đến 1/17 (tính theo khối lượng) đều tăng. Điều này hoàn toàn phù hợp với cơ chế đã được đề xuất trước đó. Trong quá trình tiến hành thí nghiệm, các mẫu được khuấy trong máy khuấy cơ với tốc độ 6000 vòng/phút. Như vậy, lượng nS thêm vào tối đa trong hệ (PGSD + N) (xem Bảng 1) trong đó lượng nS tối đa được xác định tương ứng với lượng nS làm thay đổi đột ngột độ nhớt của hệ và qua quan sát trên kính hiển vi thấy xuất hiện keo tụ nS có kích thước lớn hơn rất nhiều so với lượng nS chưa tối đa.



Hình 4. Ảnh hưởng của hàm lượng nS đến độ nhớt của hệ (PGSD + N) có tỷ lệ PGSD/N thay đổi khác nhau từ 1/1 đến 1/17 (theo khối lượng)

Bảng 1. Lượng nS tối đa trong hệ (PGSD + N)

Tỷ lệ PGSD/N, tính theo khối lượng	1/1	1/3	1/5	1/8	1/10	1/12	1/15	1/17
Khối lượng nS (g)	12	17	19	22	24	26	28	30
% nS trong hệ (PGSD + Nước + nS) theo khối lượng	5.66	7.83	8.68	9.91	10.71	11.50	12.28	13.04
Khối lượng PGSD (g)	100	50	33.33	22.22	18.18	15.38	12.5	11.11

Kết quả nghiên cứu cho thấy khi lượng PGSD giảm, lượng nước tăng thì lượng nS phân tán tăng. Tuy nhiên khi tỉ lệ PGSD/N nhỏ nên nS đến 8g thì bắt đầu xuất hiện hiện tượng keo tụ của các hạt nS. Điều này có thể được giải thích là do lượng nước vượt qua ngưỡng để solvat hóa hết PGSD, khi đó lượng nước dư thừa sẽ gây ra hiện tượng keo tụ các hạt nS. Từ kết quả nghiên cứu có thể mở ra hướng đi mới trong việc ứng dụng trực tiếp vật liệu nano trong ngành vật liệu tiên tiến cũng như vật liệu xây dựng. Từ đó ứng dụng vật liệu nano sẽ trở nên rộng rãi hơn.



4. Kết luận

Từ kết quả nghiên cứu và phương pháp sử dụng có thể đưa ra một số kết luận như sau:

- Kết quả nghiên cứu đã minh chứng được sự phân tán nS trong hệ PGSD và nước dựa trên độ dẫn điện, độ nhớt và sự phân tán nS quan sát được qua hình ảnh TEM.
- Hàm lượng nS tối đa có thể phân tán trong hệ PGSD và nước phụ thuộc vào tỷ lệ PGSD/N. Khi tỷ lệ này thay đổi từ 1/1 đến 1/17 thì lượng nS tối đa có thể phân tán được tăng từ 5.66% đến 13.04% (theo khối lượng).

Tài liệu tham khảo

1. Yamada K., Takahashi T., Hanehara S. (2000), "Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer", *Cement & Concrete Research* 30(2) 197-207.
2. Andrei Y. Khodakov, Vladimir L. Zholobenko, Rafeh Bechara, Dominique Durand (2005), "Impact of aqueous impregnation on the long-range ordering and mesoporous structure of cobalt containing MCM-41 and SBA-15 materials", *Microporous and Mesoporous Materials* 79 (1-3) 29-39.
3. Malhotra, V.M., Ramachandran, V.S., Feldman, R.F., and Aitcin, P.C. (1987), "Condensed Silica Fume in Concrete", *CRC Press, Boca Raton, FL*, 240 p.
4. Ji, T. (2005), "Preliminary Study on the Water Permeability and Microstructure of Concrete Incorporating Nano-SiO₂", *Cement and Concrete Research* 35(10) 1943-1947.
5. Li, G. (2004), "Properties of High-Volume Fly ash Concrete Incorporating Nano-SiO₂", *Cement and Concrete Research* 34(6) 1043-1049.
6. Maghsoudi, A.A., Maghsoudi, M. and Noori, M. (2010), "Effect of Nano Particles on SCC", *Proceedings of the Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, 28 - 30 June, 2010, Università Politecnica delle Marche, Ancona, Italy, pp 6- 13.
7. Hoàng Nhâm (2002), *Hóa học vô cơ*, Tập 2, 3, Nhà xuất bản giáo dục.