ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN CƯỜNG ĐỘ VÀ ĐỘ BỀN CỦA VẬT LIỆU GỐC XI MĂNG TRONG MÔI TRƯỜNG SUNFAT

Hoàng Quốc Gia[1]

Tóm tắt: *Mục đích của bài báo này là nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiện tượng ăn mòn sunfat của các vật liệu gốc xi măng. Cụ thể, các mẫu vữa xi măng được thí nghiệm cường độ và độ giãn nở trong dung dịch natri sulfat ở các nhiệt độ khác nhau và ở các ngày tuổi khác nhau. Kết quả cho thấy nhiệt độ có ảnh hưởng lớn đến mức độ hư hỏng của vữa xi măng, nhiệt độ càng thấp thì hiện tượng ăn mòn sunfat càng xảy ra mạnh mẽ*

Từ khoá: Vữa xi măng, cường độ, độ bền, ăn mòn sunfat, nhiệt độ.

1. MỞ ĐẦU

Môi trường biển là môi trường xảy ra hiện tượng xâm thực rất mạnh đối với bê tông xi măng (Cao DT, 2003; Đồng KH, 2011). Các nguyên nhân chính phá hoại kết cấu bê tông cốt thép trong môi trường biển có thể phân loại theo các cơ chế như: vật lý, hóa học, ăn mòn điện hóa cốt thép và cả do các sinh vật biển. Các nguyên nhân phá hoại thường xảy ra cùng lúc và đan xen nhau làm cho kết cấu bê tông bị phá hủy nhanh hơn. Trong các nguyên nhân này, thì lượng muối sunfat là nguyên nhân quan trọng hơn cả, gây xâm thực mạnh mẽ nhất đối với bê tông nói riêng và vật liệu gốc xi măng nói chung (Menéndez E,2013) .Tuy nhiên, sulfat không chỉ tồn tại trong nước biển, nó còn được tìm thấy trong đất (dưới dạng thạch cao), trong nước ngầm dưới lòng đất, hay trong nước thải công nghiệp (Khương VH, 2009; Trịnh HT, 3013)

Các phản ứng sulfat dẫn đến sự giãn nở thể tích, làm mềm và nứt, và sau đó làm tan rã các kết bê tông xi măng. Cơ chế của hiện tượng ăn mòn sulfate được trình bày dưới đây (Tạ DL, 2012).

$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2$ (hòa tan)

Kết tinh dạng Brucite ↓

H_2O

$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaSO_4.2H_2O$ (hòa tan)

Kết tinh dạng Brucite ↓

$MgSO_4 + [Ca(OH)_2 + 3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.18H_2O]$ H_2O

$\rightarrow Mg(OH)_2 + 3CaO.Al_2O_3.3CaCO_3.32H_2O$

↓ ↓ ↓

Kết tinh dạng Brucite Khoáng gây nở ettringine

$MgSO_4+[Ca(OH)_2+3CaO.2SiO_2.3H_2O]\rightarrow 4MgO.SiO_2.8H_2O+CaSO_4.2H_2O$ (hòa tan)

Những biến đổi cơ bản tạo ra sản phẩm bị rửa trôi hoặc làm phá vỡ cấu trúc và độ bền của đá xi măng là: hòa tan $CaCl_2$; $Ca(HCO3)_2$; $CaSO_4.2H2O$ trong nước, trương nở do tạo khoáng ettringite.

Mức độ hư hỏng của kết cấu do ăn mòn sulfat phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố như các loại cation đi kèm với các ion sunfat, nồng độ sulfat, loại xi măng, độ ẩm, nhiệt độ (Al-Amoudi, 1998). Nghiên cứu này tập trung vào ảnh hưởng của các mức nhiệt độ khác nhau đến quá trình phát triển cường độ và độ giãn dài của

[1] *BM VLXD, Khoa Công trình, Trường ĐH Thủy lợi*

mẫu vữa xi măng được chế tạo từ 2 loại xi măng khác nhau.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP THÍ NGHIỆM

2.1. Xi măng

Các loại xi măng thông dụng hiện nay đang được sử dụng để chế tạo bê tông là xi măng poóclăng thông thường (PC) và xi măng poóclăng hỗn hợp (PCB). Xi măng poóclăng thông thường theo quy định trong TCVN 2682:1999 là xi măng được nghiền từ clanhke và một tỷ lệ thạch cao thích hợp, không có phụ gia khoáng hoạt tính hoặc không hoạt tính (chất độn mịn). Xi măng poóclăng hỗn hợp theo quy định trong TCVN 6260:2009 là xi măng được nghiền từ clanhke xi măng poóclăng và một tỷ lệ thạch cao thích hợp, và được nghiền thêm lượng phụ gia khoáng hoạt tính và phụ gia trơ với hàm lượng không quá 40%, trong đó phụ gia trơ đóng vai trò là chất độn không vượt quá 20%.

Trong nghiên cứu này thì xi măng PCB 40 được chọn như là xi măng đối chứng. Ngoài ra, để nghiên cứu ảnh hưởng của loại xi măng, chúng tôi còn sử dụng xi măng bền sulfate PCsr 40, đạt được các chỉ tiêu quy định theo tiêu chuẩn xi măng chịu mặn TCVN 6067:2004. Điểm khác biệt lớn nhất giữa loại xi măng PCsr và các loại xi măng thông thường khác là tỷ lệ khoáng vật C_3A trong PCsr rất nhỏ, vì thế giảm tối đa sự trương nở giữa ettringite và gốc SO_4^{2-}, do đó hạn chế được tác hại của ăn mòn sulfat.

Thành phần hóa học của 2 loại xi măng được sử dụng trong nghiên cứu được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa học xi măng

Thành phần	PCB 40	PCsr 40
SiO_2	19.3	20.5
Al_2O_3	5.0	3.75
Fe_2O_3	2.9	5.03
CaO	63.6	62.02
MgO	2.52	2.82
SO_3	2.82	1.86
LOI	2.1	1.69
C_3A	9.5	1.43

2.2. Phương pháp thí nghiệm

Quá trình thí nghiệm được tuân thủ quy trình của TCVN 7713:2007 - Xi măng - Xác định sự thay đổi chiều dài thanh vữa trong dung dịch sulfat. Để xác định độ nở dài trong môi trường sunfat, các thanh vữa có kích thước 25 mm x 25 mm x 285 mm được chế tạo tuân theo TCVN 6068:2004 - Xi măng poóc lăng bền sunphat - Phương pháp xác định độ nở sunphat. Tỷ lệ nước/xi măng N/X là 0.485 và tỷ lệ cát/xi măng C/X là 2.75 được cố định trong tất cả các mẫu thí nghiệm. Cát để chế tạo mẫu thử là cát tiêu chuẩn ISO để thử nghiệm xi măng (TCVN 6227:1996). Sau khi đúc và tháo khuôn, các thanh vữa được bảo dưỡng trong nước cho đến khi đạt cường độ 20 MPa thì sẽ được ngâm trong dung dịch natri sulfat 50g/l để xác định độ nở dài theo thời gian. Để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ, dung dịch sunfat ngâm mẫu được để ở các nhiệt độ lần lượt 5^0C, 20^0C và 40^0C.

Đối với thí nghiệm cường độ nén, mẫu thí nghiệm là mẫu lập phương, kích thước 50 mm x 50 mm x 50 mm. Quy trình thí nghiệm được tuân theo TCVN 6016 : 1995. Thí nghiệm cường độ được tiến hành ở 0, 90, 180 và 270 ngày kể từ khi ngâm mẫu vào dung dịch sunfat.

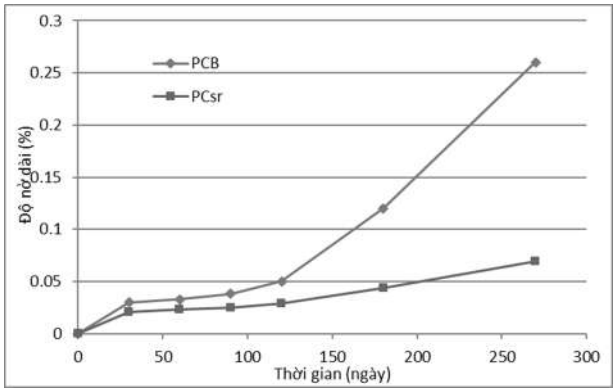
3. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

3.1. Độ nở dài

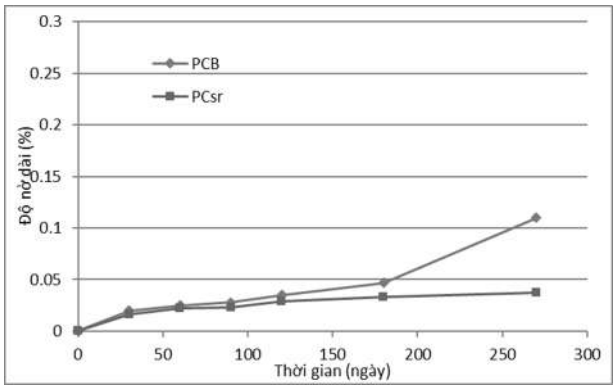
Hình 1,2,3 thể hiện độ nở dài của thanh vữa ngâm trong dung dịch sunfat theo thời gian (tính từ khi bắt đầu ngâm mẫu trong dung dịch), lần lượt ở các nhiệt độ 5^0C, 20^0C và 40^0C. Kết quả thí nghiệm cho chúng ta thấy độ nở dài đều có xu hướng tăng theo thời gian, ban đầu tốc độ chậm, về sau nhanh hơn. Điều này chứng tỏ quá trình ăn mòn sunfat có thể chia ra thành 2 giai đoạn phát triển, ban đầu là giai đoạn "ủ bệnh", giai đoạn sau là giai đoạn "phát bệnh". Sự chuyển tiếp từ giai đoạn 1 sang giai đoạn 2 được quan sát rõ và xảy ra ở thời điểm sớm hơn đối với xi măng PCB và ở nhiệt độ thấp 5^0C (Hình 1).

Kết quả cũng cho thấy các mẫu vữa làm từ xi măng hỗn hợp PCB có độ nở dài lớn hơn các mẫu vữa làm từ xi măng bền sunfat PCsr có cùng điều kiện thành phần (tỷ lệ N/X) và cùng nhiệt độ. Sự chênh lệch này được thể hiện đặc biệt rõ ở tuổi dài

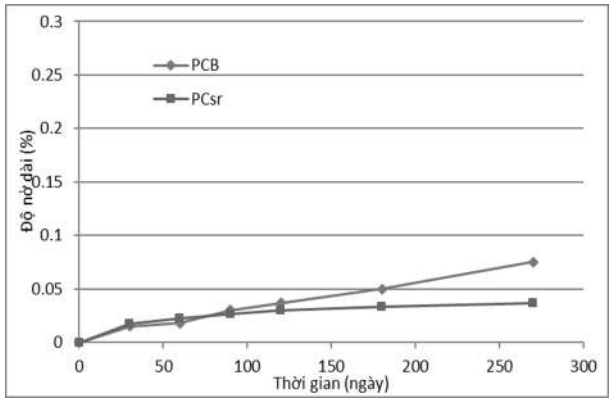
ngày (270 ngày). Nhiệt độ càng thấp thì sự chênh lệch càng lớn. Ở giai đoạn trước 120 ngày và ở nhiệt độ cao 20^0C và 40^0C, sự khác biệt của xi măng PCB và xi măng PCsr là không đáng kể.



Hình 1. Độ nở dài của thanh vữa ở 5^0C

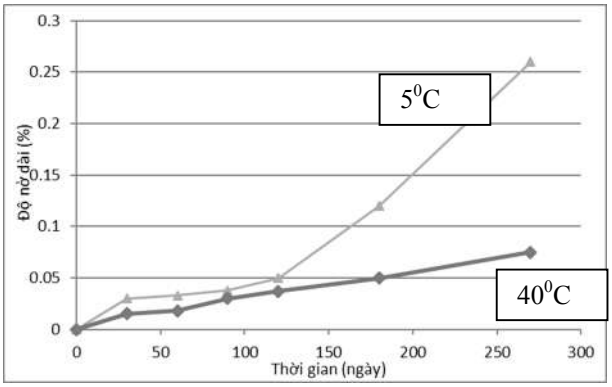


Hình 2. Độ nở dài của thanh vữa ở 20^0C

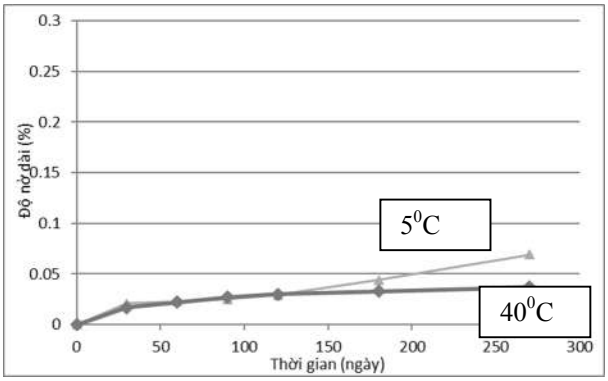


Hình 3. Độ nở dài của thanh vữa ở 40^0C

Một điểm quan trọng là nhiệt độ có ảnh hưởng lớn đến sự phá hoại của xâm thực sunfat đối với vữa xi măng. Ở ngày tuổi 270 (tính từ khi ngâm mẫu trong dung dịch sunfat), độ nở dài ở nhiệt độ 5^0C lớn gấp 3 lần ở nhiệt độ 40^0C trong trường hợp sử dụng xi măng hỗn hợp PCB (Hình 4). Điều này chứng tỏ nhiệt độ càng thấp thì quá trình ăn mòn sunfat càng diễn ra thuận lợi. Khi chuyển sang sử dụng xi măng bền sunfat, ảnh hưởng của nhiệt độ ít hơn. Điều này là do trong xi măng PCsr, hàm lượng PCsr được khống chế xuống rất thấp để hạn chế tối đa sự phá hoại của xâm thực sunfat.

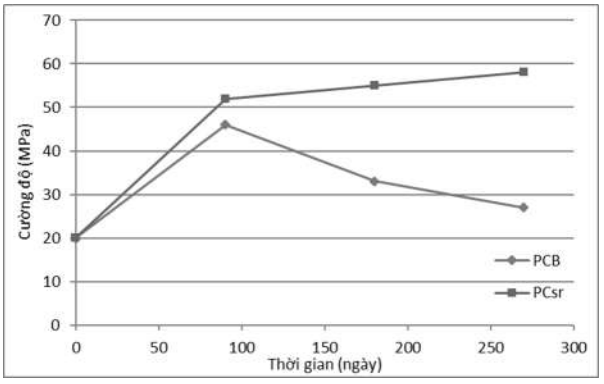


Hình 4. Độ nở dài của thanh vữa PCB ở các nhiệt độ khác nhau

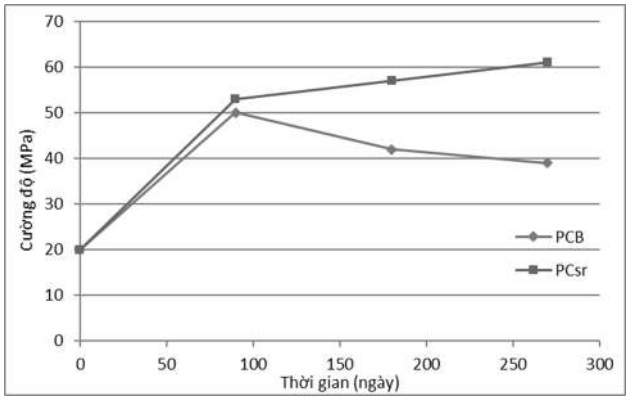


Hình 5. Độ nở dài của thanh vữa PCsr ở các nhiệt độ khác nhau

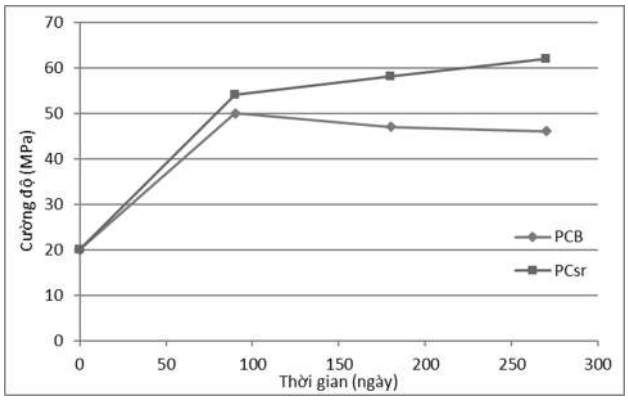
3.2. Sự phát triển cường độ



Hình 6. Sự phát triển cường độ của mẫu vữa ở 5^0C



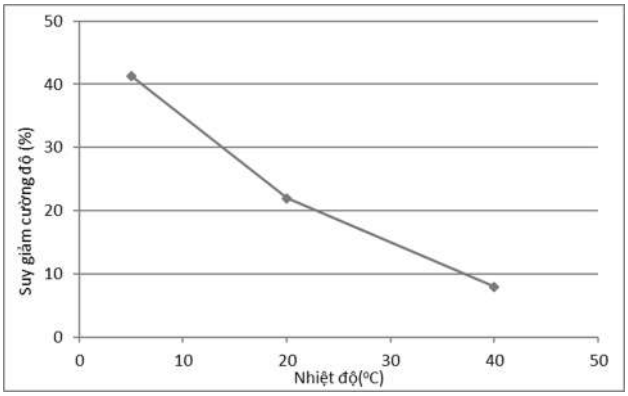
Hình 7. Sự phát triển cường độ của mẫu vữa ở 20^{0}C



Hình 8. Sự phát triển cường độ của mẫu vữa ở 40^{0}C

Sự phát triển cường độ của các mẫu vữa theo thời gian ở các nhiệt độ khác nhau được thể hiện lần lượt trong các hình 6,7 và 8. Từ các biểu đồ này chúng ta thấy cường độ của các mẫu làm từ xi măng PCsr vữa tăng theo thời gian đúng theo quy luật phát triển cường độ của vật liệu gốc xi măng, ở cả 3 thang nhiệt độ. Điều này chứng tỏ xi măng bền sunfat ít bị ảnh hưởng của quá trình xâm thực.

Ngược lại, đối với các mẫu vữa làm từ xi măng PCB, chúng ta quan sát thấy một sự khác biệt rõ rêt. Sau 90 ngày tuổi, cường độ có dấu hiệu đi xuống, và ở 270 ngày tuổi thì cường độ giảm đi rõ rệt so với ở tuổi 90 ngày. Sự suy giảm cường độ của các mẫu vữa này được giải thích bởi hàm lượng SO_4^{2-} có trong dung dịch sunfat, kết hợp cùng với Ca^{2+} và khoáng vật C_3A có trong xi măng, tạo ra sản phẩm gây trương nở ettringite gây mất ổn định thể tích của vữa và làm giảm cường độ. Hiện tượng này chỉ xảy ra mạnh mẽ ở sau 60 ngày tuổi, sau khi đã trải qua giai đoạn "ủ bệnh" ban đầu. Khi thay xi măng poóc lăng hỗn hợp PCB bằng xi măng bền sulfate PCsr, hiện tượng suy thoái cường độ như trên không xảy ra, do trong thành phần của xi măng PCsr đã khống chế hàm lượng khoáng vật C_3A xuống rất thấp nên hạn chế tối đa phản ứng gây trương nở xi măng. Điều này hoàn toàn phù hợp và được giải thích bởi các kết quả độ nở dài đã phân tích ở mục 3.1.



Hình 9. Sự suy giảm cường độ của mẫu vữa xi măng PCB ở 270 ngày so với 90 ngày tuổi với nhiệt độ khác nhau

Để làm rõ ảnh hưởng của nhiệt độ đến cường độ của các mẫu vữa theo thời gian, hình 8 thể hiện sự suy giảm cường độ, tính bằng % giữa ngày 270 so với ngày 90 trong trường hợp sử dụng xi măng PCB. Biểu đồ cho thấy ở nhiệt độ thấp 5^{0}C, cường độ vữa xi măng giảm rất mạnh, hơn 40%. Trong khi đó, khi nhiệt độ dung dịch ngâm mẫu là 40^{0}C, con số này chỉ là 8%. Điều này một lần nữa khẳng định quá trình phá hoại do xâm thực sunfat xảy ra mạnh mẽ ở nhiệt độ thấp khi sử dụng xi măng hỗn hợp PCB. Hay nói cách khác, nhiệt độ thấp có tác động tiêu cực đến khả năng bền sunfat của vữa xi măng. Hiện tượng này có thể được giải thích bởi sự hình thành của thaumasite trong quá trình xâm thực sulfat (thaumasite form of sulfate attack - TSA) trong điều kiện nhiệt độ thấp. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng thaumasite chỉ xuất hiện khi ở môi trường nhiệt độ bảo dưỡng bê tông thấp, trong môi trường tồn tại $CaCO_3$, ion SO_4^{2-} và C-S-H ($CaSiO_3 \cdot CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot 15H_2O$) gây ra nở và là nguyên nhân thuận lợi vữa xi măng bị xốp và mất tính kết dính (Collepardi 1999; Pipilikaki, 2008,

Thomas Schmidt, 2008). Khi nhiệt độ cao, quá trình xâm thực xảy ra kém hơn, nhiều khả năng do nhiệt thúc đẩy quá trình hydrat hóa xi măng và ngăn ngừa xâm thực.

4. KẾT LUẬN

Các kết quả thí nghiệm trong nghiên cứu này, bao gồm độ nở dài và sự phát triển cường độ theo thời gian, đã cho thấy nhiệt độ ảnh hưởng lớn đến độ bền của vữa xi măng khi tiếp xúc môi trường sunfat. Cụ thể hơn, nhiệt độ thấp là tác nhân thúc đẩy quá trình xâm thực sunfat diễn ra sớm hơn và mạnh hơn. Ở nhiệt độ thấp, các mẫu vữa bị phá hoại nhiều hơn (thể hiện ở độ nở dài) và suy giảm cường độ cao hơn so với ở nhiệt độ cao. Hiện tượng này chỉ thể hiện rõ khi dùng xi măng póoc lăng hỗn hợp PCB. Khi sử dụng xi măng bền sunfat PCsr, do hàm lượng C3A thấp, quá trình xâm thực xảy ra ít hơn và do đó ảnh hưởng của nhiệt độ cũng không đáng kể.

Nghiên cứu này mở ra hướng thiết kế thành phần bê tông xi măng để dự phòng chống xâm thực sunfat (ví dụ bê tông cho công trình biển) phù hợp với từng điều kiện khí hậu và nhiệt độ khác nhau. Trên thực tế để bảo vệ công trình và ngăn ngừa xâm thực cần kết hợp nhiều giải pháp về vật liệu (sử dụng xi măng, phụ gia phù hợp) hay công nghệ (sử dụng sơn, phủ, hay biện pháp dự phòng ăn mòn). Trong đó việc bảo dưỡng ở nhiệt độ cao hơn cũng là một giải pháp để có thể nâng cao độ bền của vật liệu gốc xi măng. Việc phát triển tiếp nghiên cứu trên cấp độ bê tông và mở rộng phạm vi với các loại vật liệu khác (ví dụ sự có mặt của phụ gia khoáng, phụ gia hóa học) là cần thiết để hiểu rõ cơ chế ăn mòn và khống chế ảnh hưởng của nhiệt độ trong từng môi trường và điều kiện làm việc của kết cấu cụ thể.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Cao Duy Tiến, Phạm Văn Khoan, Lê Quang Hùng và ctv, "*Báo cáo tổng kết dự án KT - KT chống ăn mòn và bảo vệ các công trình bê tông và BTCT vùng biển*", Viện KHCN Xây dựng, 11/2003

Đồng Kim Hạnh, Dương Thị Thanh Hiền, *Tình trạng ăn mòn bê tông cốt thép và giải pháp chống ăn mòn cho công trình bê tông cốt thép trong môi trường biển Việt Nam*, Tạp chí Khoa học kỹ thuật Thủy lợi và Môi trường, Số Đặc biệt (11/2011) > trang 44-49

Khương Văn Huân, Lê Minh, *Đặc điểm môi trường nước chua phèn gây ăn mòn bê tông cốt thép công trình thủy lợi ở đồng bằng sông Cửu Long*, Tạp chí Khoa học kỹ thuật Thủy lợi và Môi trường Số 26 (9/2009) > Trang 29-36

Trịnh Hồng Tùng, 2013, *Nghiên cứu chống ăn mòn cho vữa và bê tông trong các công trình tiếp xúc với nước thải của các nhà máy phân khoáng*, LA TS Kỹ thuật, Đại học xây dựng

Tạ DL, 2012, *Nghiên cứu cơ chế ăn mòn hóa học của bê tông trong môi trường biển và một số giải pháp giảm thiểu ăn mòn,tăng tuổi thọ công trình bê tông và bê tông cốt thép trong môi trường biển Việt Nam*, Luận văn thạc sĩ chuyên ngành Xây dựng công trình thủy, Trường Đại học Thủy lợi

TCVN 6260:2009; *Xi măng Pooclang hỗn hợp-Yêu cầu kỹ thuật*

TCVN 2682:1999, *Xi măng póoc lăng - Yêu cầu kỹ thuật*

TCVN 6067:2004 *Xi măng Poóc lăng bề sun phát - Yêu cầu kỹ thuật*

TCVN 7713:2007, *Xi măng - Xác định sự thay đổi chiều dài thanh vữa trong dung dịch sulfat*

TCVN 6068:2004, *Xi măng poóc lăng bền sunphat - Phương pháp xác định độ nở sunphat*

TCVN 6227:1996, *Cát tiêu chuẩn ISO để xác định cường độ của xi măng*

TCVN 6016:1995, *Xi măng - phương pháp thử - xác định độ bền*

Menéndez E., Matschei T., Glasser F.P. (2013) *Sulfate Attack of Concrete*. In: Alexander M., Bertron A., De Belie N. (eds) Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments. RILEM State-of-the-Art Reports, vol 10

Al-Amoudi, O.S.B., 1998, "*Sulfate attack and reinforcement corrosion in plain and blended cements exposed to sulfate environments*", Building and Environment, 33(1):53-61

Mario Collepardi, *Thaumasite formation and deterioration in historic buildings*, Cement and Concrete Composites, Volume 21, Issue 2, 1999, Pages 147-154, ISSN 0958-9465

Pipilikaki, Penny & Papageorgiou, D. & Teas, C. & Chaniotakis, E. & Katsioti, M.. (2008). *The effect of temperature on thaumasite formation*. Cement & Concrete Composites

Thomas Schmidt, Barbara Lothenbach, Michael Romer, Karen Scrivener, Daniel Rentsch, Renato Figi, *A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation*, Cement and Concrete Research, Volume 38, Issue 3, 2008, Pages 337-349, ISSN 0008-8846

Abstract:

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE STRENGTH AND DURABILITY OF CEMENT - BASED MATERIALS IN SULFATE ENVIRONMENT

This work aims to study influence of temperature on sulfate attack of cement-based materials. Specifically, several speciments of cement mortar were tested for strength and expansion in sodium sulfate solution at different temperatures and at different age days. The results showed that the temperature has a important effect on the level of damage of the cement mortar. The lower the temperature, the important sulfate attack will occur.

Keywords: Cement mortar, strength, durability, sunfate attack, temperature.

Ngày nhận bài: 17/3/2020

Ngày chấp nhận đăng: 31/3/2020