NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA PHỤ GIA AXIT BORIC, THẠCH CAO ĐẾN CÁC TÍNH CHẤT CỦA XI MĂNG ALUMIN AC50

STUDY ON THE EFFECTS OF BORIC ACID AND GYPSUM ADDITIVES ON SOME PROPERTIES OF AC50 ALUMINUM CEMENT

Tạ Ngọc Dũng, Trịnh Thị Châm
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Đến Tòa soạn: 13/04/2021

ABSTRACT

The paper presents the research results of the effects of Boric acid and Gypsum on some properties (normal consistency, setting time, compressive strength, hydration heat) of AC50 aluminum cement (by the Institute Building materials). The study results showed that boric acid with a concentration of 0.2 wt. % has the ability to adjust the setting time, and at the same time, increase the compressive strength by 10-30% in the study age days. Gypsum also has the same effect as boric acid, but less effective, does not have much the ability to adjust the setting time, the compressive strength increases by 8-20% in the study days, but lower than using boric acid. Both boric acid and gypsum tend to increase the hydration heat of the AC50, but do not exceed the value of conventional Portland cements (76.2-97.7 KJ/kg).

Từ khóa: *axit boric, thạch cao, phụ gia điều chỉnh, xi măng alumin, AC50, cường độ bền nén.*

1. Giới thiệu:

Xi măng canxi aluminat (calcium aluminate cements-CACs) và thường được gọi là "xi măng alumin" [1,2]. Hiện nay xi măng alumin được sử dụng chủ yếu cho bê tông chịu lửa và một số loại vữa, bê tông đặc chủng trong xây dựng (đóng rắn nhanh, cường độ cao, bền hóa). Ở Việt Nam các loại xi măng alumin chủ yếu vẫn là nhập khẩu, hoặc sản xuất thì chỉ ở quy mô nhỏ hoặc trong phòng thí nghiệm. Thành phần chủ yếu của xi măng alumin là các khoáng aluminat canxi có cường độ cao, nhưng tốc độ phát triển cường độ nhanh, thời gian đông kết không thỏa mãn khi thi công tại hiện trường [3-6]. Do vậy, cần nghiên cứu phụ gia điều chỉnh thời gian đông kết và ảnh hưởng của phụ gia tới tính chất cơ bản của xi măng để có thể chủ động trong lĩnh vực sản xuất và sử dụng về chủng loại xi măng alumin.

Nghiên cứu này đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của phụ gia axit boric, thạch cao đến các tính chất của xi măng alumin AC50.

2. Nguyên liệu sử dụng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu sử dụng

Nguyên liệu sử dụng gồm: xi măng alumin AC50, nguồn sản xuất tại Viện Vật liệu xây dựng có độ mịn Blaine = 3540 cm^2/g; axit boric ($H_3BO_3 \geq 99\%$, AR-Nga) sử dụng ở dạng rắn thuộc loại dùng trong hóa phân tích, có thành phần hóa học được cho trong Bảng 1; thạch cao ($CaSO_4.2H_2O \geq 99\%$, AR-Lào), dạng phiến đá mầu trắng đục không lẫn tạp chất, có độ ẩm 2,5% và được nghiền mịn đến kích thước < 5mm.

Bảng 1. *Thành phần hóa của axit boric*

H_3BO_3	CKT	Cl^-	SO_4^{2-}	Fe	Kim loại nặng
≥ 98	0,01	0,002	0,003	0,001	0,001

2.2. Chuẩn bị mẫu xi măng nghiên cứu

Hỗn hợp các vật liệu gồm clanhke xi măng alumin AC50 và thạch cao được lấy theo tỷ lệ tương ứng 1:0,04 và được nghiền tới cỡ hạt yêu cầu (lượng sót sàng 008 là 5,6 %), được ký hiệu là hỗn hợp CLKAC50. Các phụ gia axit boric và thạch cao được lấy theo tỷ lệ tính toán, được trộn đều vào hỗn hợp CLKAC50 theo tỷ lệ phối liệu và được ký hiệu mẫu tương ứng cho trong Bảng 2. Trong đó, mẫu M0 là mẫu xi măng alumin AC50 gốc không pha trộn phụ gia được sử dụng để so sánh.

Bảng 2. *Tỷ lệ phối trộn phối liệu và ký hiệu các mẫu xi măng chế tạo*

Tên mẫu / Vật liệu	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6
CLKAC50	100	99,9	99,8	99,7	99,5	99	98
Axit boric	-	0,1	0,2	0,3	-	-	-
Thạch cao	-	-	-	-	0,5	1	2

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Các phương pháp xác định tính chất của các mẫu xi măng chế tạo bao gồm: phương pháp xác định lượng nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết của mẫu xi măng alumin AC50 được xác định theo TCVN 6017:1995; phương pháp xác định cường độ bền nén của xi măng alumin AC50 được xác định theo TCVN 7569:2007; phương pháp xác định vi cấu trúc đá xi măng bằng chụp hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy Hitachi TM4000 Plus; phương pháp xác định nhiệt thủy hóa của xi măng theo TCVN 6067:2005.

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

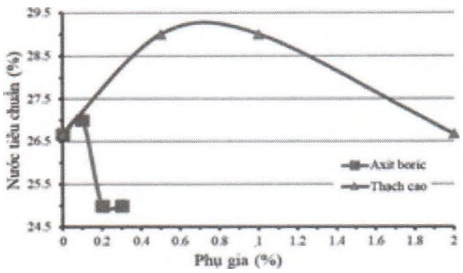
3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng axit boric, thạch cao đến lượng nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết của xi măng alumin AC50

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng axit boric, thạch cao đến lượng nước tiêu chuẩn (NTC) và thời gian đông kết của xi măng alumin AC50 được cho trong Bảng 3, Hình 1 và Hình 2(a,b) tương ứng. Theo kết quả khảo sát về nước tiêu chuẩn ở Bảng 3 và Hình 1 cho thấy, NTC của các mẫu xi măng với hàm lượng gia nhỏ hơn thì đều có NTC nhiều hơn so với mẫu có hàm lượng phụ gia lớn và cũng đều có NTC lớn hơn so với mẫu M0. Tuy nhiên sự dao động của NTC không nhiều trong khoảng 25-29%. Lượng nước tiêu chuẩn của hồ xi măng được xác định cho biết lượng nước cần thiết cho vào xi măng tính theo % trọng lượng xi măng để cung cấp nước cho các khoáng xi măng tham gia phản ứng hóa học, tạo điều kiện cho xi măng đóng rắn, làm cho vữa linh động đảm bảo việc xây trát. Theo kết quả khảo sát về thời gian bắt đầu đông kết (BĐĐK) và thời gian kết thúc đông kết (KTĐK) của các mẫu xi măng ở Bảng 3 và Hình 2(a,b) cho thấy, khi không sử dụng phụ gia (mẫu M0) thì thời gian bắt đầu đông kết của mẫu xi măng hầu như không xác định được, BĐĐK ngay sau quá trình trộn mẫu. Khi sử dụng phụ gia axit boric với hàm lượng 0,1% thì thời gian BĐĐK chỉ tăng lên 15 phút. Tuy nhiên khi sử dụng 0,2% axit boric thời gian BĐĐK thay đổi rất nhiều là 52 phút, thỏa mãn yêu cầu kỹ thuật (TCVN 6017:1995). Nếu tiếp tục tăng hàm lượng axit boric là 0,3% thì lại kéo dài thời gian BĐĐK lên là 240 phút. Điều này có thể được giải thích: Khi dùng axit boric thì axit boric phản ứng với các hợp chất khoáng $[Al(OH)_2]^+$ trong xi măng được cho là hình thành nên lớp phủ (keo hydroxit $Al(OH)_3$) bảo vệ lên bề mặt hạt xi măng [4,8].

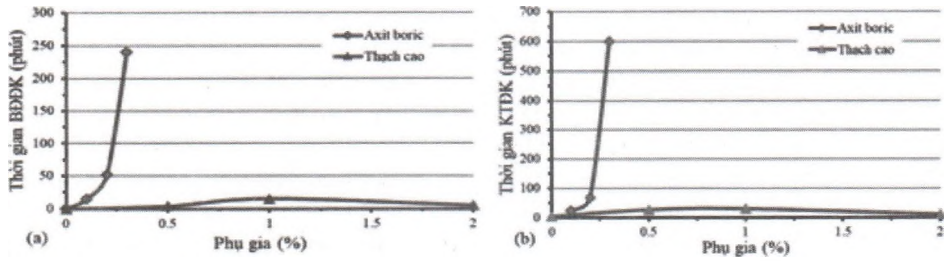
Bảng 3. *Ảnh hưởng của hàm lượng axit boric, thạch cao đến lượng nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết của xi măng alumin AC50*

STT	Tên mẫu	Phụ gia	NTC (%)	BĐĐK (phút)	KTĐK (phút)
1	M0	-	26,67	0	4
2	M1	0,1% axit boric	27,0	15	25

3	M2	0,2% axit boric	25,0	52	67
4	M3	0,3% axit boric	25,0	240	> 10 giờ
5	M4	0,5% thạch cao	29,0	4	27
6	M5	1% thạch cao	29,0	15	30
7	M6	2% thạch cao	26,67	5	10



Hình 1. *Ảnh hưởng của hàm lượng axit boric, thạch cao đến NTC của xi măng alumin AC50*



Hình 2. *Ảnh hưởng của hàm lượng axit boric, thạch cao đến (a) -thời gian BĐĐK; (b) -thời gian KTĐK của xi măng alumin AC50*

Ban đầu khi dùng 0,1% axit boric, keo hydroxit hình thành bao bọc hạt xi măng làm cho nước khó tiếp xúc với hạt xi măng, cản trở sự thủy hóa. Tuy nhiên, lượng keo lại không đủ nhiều nên chỉ bao bọc được một phần hạt xi măng, nước vẫn phản ứng với các hạt còn lại nên thời gian đông kết có tăng lên là 15 phút (so với mẫu ban đầu là gần như đông kết tức thì) nhưng không nhiều. Tiếp tục tăng hàm lượng phụ gia axit boric lên 0,2% thì lúc này, lượng keo hydrat khá nhiều, vừa bao bọc hạt xi măng đồng thời nước vẫn có thể khuyếch tán tiếp, thời gian đông kết kéo dài hơn (52 phút). Khi tăng lượng axit boric lên 0,3% (theo khối lượng xi măng) thì lúc này, keo hình thành ồ ạt, bao bọc hầu như gần hết hạt xi măng, ngăn chặn nước tiếp xúc với các hạt xi măng, đình chỉ thủy hóa. Thời gian bắt đầu đông kết kéo dài tới 4 giờ và thời gian kết thúc đông kết gần như vô định. Bất kỳ thay đổi trong cấu trúc vi mô của lớp phủ, chẳng hạn như kết tinh hoặc biến đổi hóa học, có thể làm thay đổi hiệu ứng làm chậm quá trình thủy hóa ở các độ tuổi xi măng sau này. Do đó, lượng axit boric hợp lý sử dụng để điều chỉnh thời gian đông kết của AC50 là 0,2%.

Khi sử dụng phụ gia thạch cao, thời gian bắt đầu đông kết có cải thiện hơn so với mẫu ban đầu. Khi có mặt thạch cao, quá trình thủy hóa trong xi măng alumin như sau:

$$CaO.Al_2O_3 + 10H_2O \rightarrow CaO.Al_2O_3.10H_2O \quad (1)$$

$$CaO.Al_2O_3 + 8H_2O \rightarrow CaO.Al_2O_3.8H_2O \quad (2)$$

$$3(CaO.Al_2O_3.10H_2O) \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O + 2(Al_2O_3.3H_2O) + 18H_2O \quad (3)$$

$$3(3CaO.Al_2O_3.8H_2O) \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O + 2Al_2O_3.3H_2O + 6H_2O \quad (4)$$

$$3.CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O + 2(3CaO.Al_2O_3.6H_2O) \rightarrow 3(3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O) + 8H_2O \quad (5)$$

$$3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O + 2CaSO_4.2H_2O + 16H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O \quad (6)$$

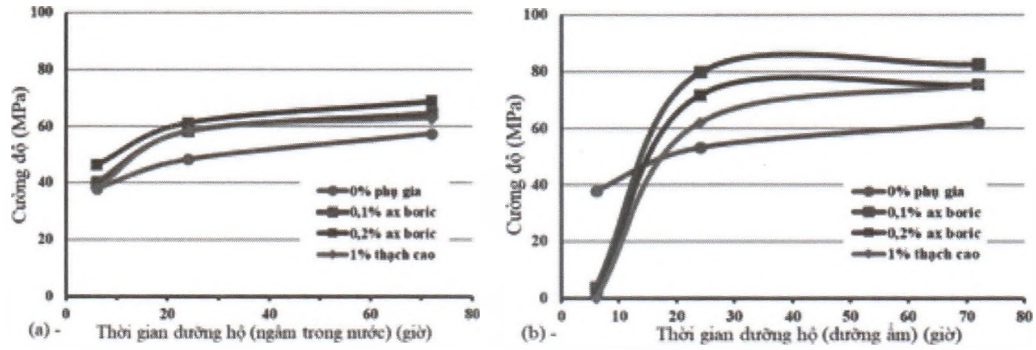
Ettringit ($3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O$) có mặt trong xi măng sẽ tham gia phản ứng với $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$ tạo thành do $CaO.Al_2O_3$ thủy hóa tạo ra monosunfo aluminat ($3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O$). Do có mặt thạch cao đưa vào nên monosunfo aluminat phản ứng tiếp với thạch cao để tạo ra ettringit. Ban đầu, lượng thạch cao cho vào là nhỏ (0,5%), do đó phản ứng (6) chỉ xảy ra một thời gian ngắn, để chuyển hóa từ dạng monosunfo aluminat (AFm) sang dạng trisunfo aluminat $3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$ (AFt). Nhưng sau đó thì trong dung dịch phản ứng chỉ chủ yếu tạo ra dạng monosunfo aluminat (AFm) cho đến khi hết ettringit trong dung dịch thủy hóa. Do lượng $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$ giảm dần nên thúc đẩy phản ứng (1) và (2) tạo ra $CaO.Al_2O_3.10H_2O$ và $CaO.Al_2O_3.8H_2O$. Do vậy thúc đẩy phản ứng thủy hóa xi măng alumin. Khi tăng lượng thạch cao lên 1%, lượng AFm sinh ra nhiều hơn. AFm có dạng tấm bao bọc quanh $CaO.Al_2O_3$ cản trở sự tiếp xúc với nước nên làm chậm quá trình thủy hóa cho đến khi lượng ettringit phản ứng hết thì lúc đó phản ứng thủy hóa lại xảy ra như bình thường. Khi tiếp tục tăng lượng thạch cao lên 2%, các dạng AFm nhanh chóng chuyển sang AFt có dạng mảnh sợi nên không có tác dụng cản trở sự thủy hóa nhiều nên quá trình thủy hóa trong xi măng alumin lại tiếp tục xảy ra như bình thường [5,6,9]. Như vậy, với 1% thạch cao thì có tác dụng điều chỉnh thời gian đông kết tốt nhất. Tuy nhiên, vẫn chưa đủ để đảm bảo thời gian thi công cũng như yêu cầu kỹ thuật khi sử dụng theo TCVN 7569:2007.

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng axit boric, thạch cao đến cường độ bền nén của xi măng alumin AC50

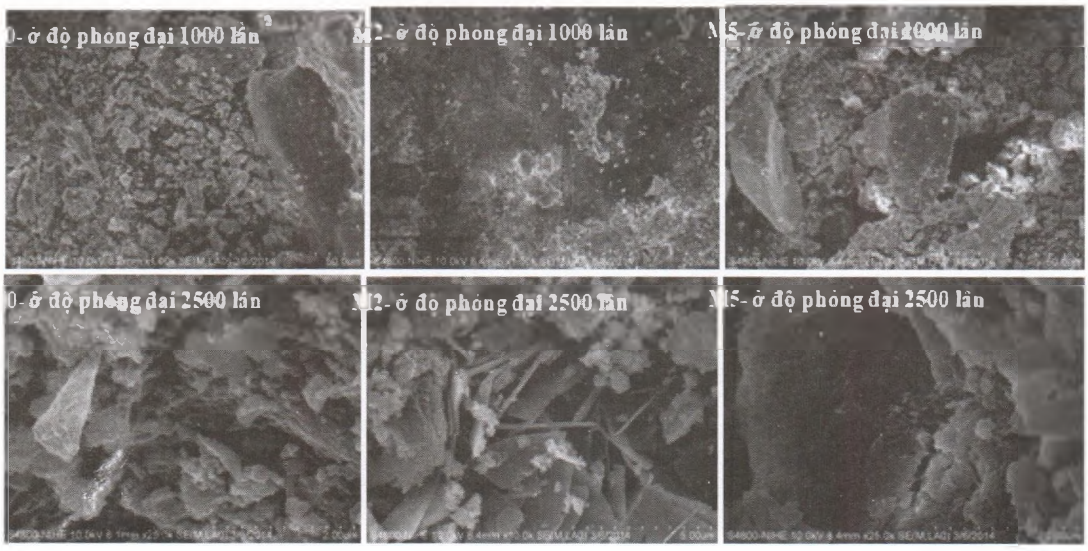
Ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia axit boric, thạch cao tới cường độ bền nén của đá xi măng ở các độ tuổi khác nhau được thể hiện ở Bảng 4 và Hình 3(a,b). Kết quả về ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia axit boric, thạch cao tới cường độ nén của đá xi măng ở Bảng 4 và Hình 3(a,b) cho thấy, khi sử dụng phụ gia thì cường độ vữa xi măng đạt được đều cao hơn so với mẫu không sử dụng phụ gia ở tất cả các tuổi (6 giờ, 1 ngày, 3 ngày), mẫu đóng rắn nhanh và có cường độ sớm cao (sau 6 giờ cường độ các mẫu vữa khi dùng phụ gia đều lớn hơn 40 MPa). Ngoài ra, cường độ mẫu vữa khi ngâm trong nước là thấp hơn cường độ mẫu vữa khi dưỡng ẩm. Sau 3 ngày thủy hóa, mẫu xi măng khi dùng axit boric (tỷ lệ 0,1% và 0,2%) đều đạt cường độ trên 68 MPa (trong khi mẫu M0 là 62,11 MPa). Điều này cho thấy, axit boric có ảnh hưởng tốt tới sự phát triển cường độ xi măng AC50. Việc axit boric làm tăng cường độ đá xi măng có thể giải thích như sau: Axit boric tác dụng với sản phẩm thủy hóa tạo gel hydroxit. Gel này khi kết tủa có tác dụng điền đầy lỗ xốp, do vậy làm tăng cường độ xi măng. Điều này có thể được quan sát thêm ở hình ảnh chụp hiển vi điện tử quét SEM của các mẫu xi măng M0, M2 và M5 trên Hình 4. Tiếp theo, khi sử dụng 1% thạch cao, cường độ mẫu vữa cũng tăng lên so với không sử dụng thạch cao. Đồng thời, cường độ mẫu vữa khi dưỡng ẩm cũng cao hơn so với mẫu ngâm trong nước. Khi sử dụng thạch cao, tốc độ phát triển cường độ sau 1 ngày và 3 ngày không cao bằng axit boric, cường độ mẫu sử dụng thạch cao chỉ cao hơn 1 ít so với mẫu ban đầu (sau 3 ngày, cường độ mẫu khi dùng thạch cao cao hơn mẫu M0 là 8% trong khi mẫu dùng axit boric là >14%). Thạch cao làm tăng cường độ đá xi măng là do xảy ra phản ứng (5), (6) (ở trên): Ban đầu, ettringit có mặt trong xi măng phản ứng với sản phẩm thủy hóa là $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$ tạo ra monosunfo aluminat. Nhưng do có mặt thạch cao nên AFm nhanh chóng chuyển sang AFt có hình kim, làm tăng thể tích lên khoảng 3 lần, lấp đầy lỗ rỗng nên tăng cường độ xi măng [1,3,4] (có thể quan sát thêm trên hình ảnh chụp SEM xác định vi cấu trúc bề mặt mẫu xi măng Hình 4). Tuy nhiên, do lượng ettringit có mặt ít nên nó chỉ làm tăng cường độ đá xi măng so với mẫu M0 nhưng không nhiều.

Bảng 4. *Ảnh hưởng của hàm lượng axit boric, thạch cao đến cường độ bền nén của đá xi măng*

Tên mẫu	Phụ gia	R(6 giờ) MPa	R(1 ngày ngâm), MPa	R(3 ngày ngâm), MPa	R(1 ngày ẩm), MPa	R(3 ngày ẩm), MPa
M0	-	37,84	48,23	57,43	53,31	62,11
M1	0,1% axit boric	40,23	58,35	64,67	68,13	71,67
M2	0,2% axit boric	46,33	61,34	68,77	70,78	74,91
M5	1% thạch cao	38,19	58,43	63,08	63,19	67,69



Hình 3. *Ảnh hưởng của hàm lượng axit boric, thạch cao đến cường độ bền nén của các mẫu xi măng alumin AC50: (a) - khi ngâm trong nước; (b) - khi dưỡng ẩm*



Hình 4. *Hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu xi măng M0, M2 và M5 sau 3 ngày bảo dưỡng ẩm ở nhiệt độ 20±2^{O}C ở các độ phóng đại khác nhau*

3.3. Ảnh hưởng của axit boric, thạch cao đến nhiệt thủy hóa của xi măng alumin AC50

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của axit boric, thạch cao đến nhiệt thủy hóa của các mẫu xi măng alumin AC50 không sử dụng phụ gia và các mẫu sử dụng axit boric, thạch cao được thể hiện ở Bảng 5.

Bảng 5. *Ảnh hưởng của axit boric, thạch cao đến nhiệt thủy hóa của xi măng alumin AC50 (KJ/kg)*

Tên mẫu xi măng	M0	M2 (0,2% axit boric)	M5 (1% thạch cao)	PC40 Bút Sơn	PC40 Điện Biên	PC40 Bỉm Sơn
H_1 (KJ/kg)	69,76	88,67	71,23	-	73,56	-
H_3 (KJ/kg)	76,2	97,7	78,9	63,39	78,09	-
H_7 (KJ/kg)	-	-	-	77,49	80,45	62,86
H_{28} (KJ/kg)	-	-	-	88,14	91,25	73,86

Trong đó: $H_{1,2,4,7,28}$ tương ứng là nhiệt thủy hóa của mẫu xi măng alumin AC50 ở 1, 2, 3, 7 và 28 ngày tuổi.

Theo kết quả Bảng 5 cho thấy, khi thêm phụ gia axit boric, thạch cao vào xi măng AC50 thì nhiệt thủy hóa ở tuổi 1 ngày và 3 ngày đều tăng lên so với mẫu M0 ban đầu. Mẫu sử dụng phụ gia axit boric cho nhiệt thủy hóa cao nhất, cao hơn so với mẫu sử dụng thạch cao. Sau 3 ngày thủy hóa, nhiệt thủy hóa của mẫu xi măng alumin khi sử dụng phụ gia điều chỉnh thời gian đông kết đều đạt được tương đương với nhiệt thủy hóa 28 ngày của các mẫu xi măng Poocläng trên thị trường hiện nay (xi măng PC40 Bút Sơn, PC40 Điện Biên và PC40 Bỉm Sơn).

4. Kết luận

Có thể dùng axit boric làm phụ gia điều chỉnh thời gian đông kết của xi măng alumin AC50. Thạch cao không thể điều chỉnh được thời gian đông kết của AC50 theo yêu cầu của TCVN 7569:2007. Lượng phụ gia axit boric tối ưu cho sử dụng là 0,2% và có tác dụng làm chậm thời gian đông kết của xi măng alumin AC50 (Mẫu AC50 sử dụng 0,2% axit boric đạt NTC là 25%, thời gian BĐĐK là 52 phút, thời gian KTĐK là 67 phút).

Khi sử dụng phụ gia thì cường độ vữa xi măng AC50 đạt được đều cao hơn so với mẫu không sử dụng phụ gia ở tất cả các ngày tuổi (6 giờ, 1 ngày, 3 ngày), mẫu đóng rắn nhanh và có cường độ sớm cao. Mẫu AC50 0,2% axit boric đạt cường độ bền nén cao nhất 74,91 MPa sau dưỡng ẩm 3 ngày (mẫu không có phụ gia đạt 62,11 MPa, mẫu AC50 1% thạch cao đạt 67,69 MPa).

Các mẫu xi măng alumin AC50 chế tạo sử dụng phụ gia điều chỉnh thời gian đông kết đều đạt nhiệt thủy hóa tương đương với nhiệt thủy hóa 28 ngày của các mẫu xi măng Poocläng trên thị trường hiện nay (76,2-97,7 KJ/kg).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. Brisi, M. Lucco Borlera, L. Montanaro and A. Negro, (1986), Hydration of $5CaO.3Al_2O_3$, Cement and Concrete Research, 16(2) 156-160. doi: 10.1016/0008-8846(86)90131-6.

2. S.R. Klaus, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffer, (2013), Hydration kinetics of CA_2 and CA - Investigations performed on a synthetic calcium aluminate cement, Cement and Concrete Research, 43 62-69. doi: 10.1016/j.cemconres.2012.09.005.

3. Christophe Gosselin, Emmanuel Gallucci, Karen Scrivener, (2010), Influence of self heating and Li_2SO_4 addition on the microstructural development of calcium aluminate cement, Cement and Concrete Research, 40(10) 1555-1570. doi: 10.1016/j.cemconres.2010.06.012.

4. B.R.Currell, R.Grzeskowlak, H.G.Mldgley and J.R.Parsonage, (1987), The Acceleration and Retardation of set high Alumina Cement by Additives, Cement and Concrete Research, 17(3) 420-432. doi: 10.1016/0008-8846(87)90006-8.

5. S.A. Rodger and D.D.Double, (1984), The Chemistry of hydration of high Alumina cement in the Presence of Accelerating and Retarding admixtures, Cement and Concrete Research 14(1) 73-82. doi: 10.1016/0008-8846(84)90082-6.

6. Hartmann A., Schulenberg D. and Buhl J., (2015), Investigation of the Transition Reaction of Tobermorite to Xonotlite under Influence of Additives, Advances in Chemical Engineering and Science 5 197-214. doi: 10.4236/aces..