

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA TRIETHANOLAMINE VÀ BỘT ĐÁ VÔI ĐẾN SỰ PHÁT TRIỂN CƯỜNG ĐỘ BÊ TÔNG VÀ SỰ HÌNH THÀNH CẤU TRÚC CỦA ĐÁ XIMĂNG POÓCLĂNG

TS. NGUYỄN NHƯ QUÝ

Trường Đại học Xây dựng Hà Nội

1. Giới thiệu

Triethanolamine (TEA) là một chất hoạt động bề mặt, chủ yếu hấp phụ lên bề mặt các hạt xi măng cũng như sản phẩm thủy hoá. TEA có khả năng làm tăng tính tan của một số ion kim loại trong môi trường kiềm mạnh trong đó có ion Fe^{3+} và Al^{3+} , do đó làm tăng hoạt tính của khoáng C_4AF đồng thời làm giảm mức độ tạo thành $Fe(OH)_3$ và $Al(OH)_3$ bao bọc bề mặt hạt xi măng do vậy trực tiếp làm tăng mức độ thủy hoá của pha silicat và pha aluminat. Ngoài ra TEA còn làm giảm sức căng bề mặt của nước nên quá trình thấm ướt hạt xi măng và quá trình hoà tan của các thành phần hoạt tính cao trở nên dễ dàng hơn. Bên cạnh đó, ngoài vai trò là một phụ gia mịn, bột đá vôi (BĐV) còn có vai trò quan trọng trong sự hình thành và phát triển các khoáng trong quá trình thủy hoá và rắn chắc của xi măng. Các hạt $CaCO_3$ đóng vai trò trung tâm kết tinh, góp phần thúc đẩy quá trình rắn chắc của sản phẩm thủy hoá và tăng tốc độ kết tinh của $Ca(OH)_2$. Do vậy khi sử dụng kết hợp TEA với BĐV có thể tạo ra một loại phụ gia rắn nhanh có hiệu quả cao đối với sự phát triển cường độ của bê tông và cấu trúc đá xi măng. Để làm rõ vấn đề này, chúng tôi đã sử dụng phương pháp quy hoạch thực nghiệm để khảo sát ảnh hưởng của các nhân tố: nồng độ TEA, (ml/l); hàm lượng BĐV, (%) và tỷ lệ N/X đến sự phát triển cường độ của bê tông và sự hình thành cấu trúc của đá xi măng. Tuy nhiên trong phạm vi của bài viết này chúng tôi chỉ đưa ra kết quả tối ưu đã tìm được.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Trong đề tài sử dụng xi măng ChinFon PC40 đáp ứng yêu cầu của TCVN 2682: 1999 và có chất lượng tương đương loại I ASTM - C150. Thành phần hoá của xi măng được nêu ở bảng 1. Cốt liệu sử dụng gồm có cát vàng và đá dăm, thành phần hạt và tính chất vật lý của chúng được nêu ở bảng 2 và 3.

Phụ gia sử dụng gồm có: Triethanolamine có $\rho = 1,124$ và bột đá vôi. Bột đá vôi có tổng hàm lượng $CaCO_3$ và $MgCO_3$ là 99,6%, lượng sót sàng 85 μm là 4,1%, khối lượng riêng $\rho_a = 2,7$ (g/cm^3). Thành phần hoá của bột đá vôi được nêu ở bảng 1.

Bảng 1. Thành phần ôxit của xi măng và bột đá vôi

Ôxit	Xi măng PC40	BĐV
SiO_2	21,8	0,18
Al_2O_3	6,00	0,30
Fe_2O_3	3,30	0,12
CaO	64,3	54,2
MgO	0,80	0,91
MnO	0,02	-
TiO_2	0,25	-
K_2O	0,74	0,09
Na_2O	0,08	0,06
SO_3	2,40	0,03
Cl^-	0,008	-
Fr.CaO	0,80	-
MKN	1,00	43,9

Bảng 2. Thành phần hạt của cốt liệu

Loại cốt liệu	Lượng lọt sàng ứng với kích thước mắt sàng (mm)									
	40	20	10	5,0	2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	< 0,14
Cát	-	-	-	100	88	76	54	20	1,9	-
Đá dăm	-	100	30	0	-	-	-	-	-	-

Bảng 3. Tính chất vật lý của cốt liệu

Loại cốt liệu	Khối lượng riêng, (g/cm ³)	Độ ẩm bão hoà hấp phụ, (%)	Môđun độ lớn	KLTT khô chộc chặt, (g/cm ³)	Độ rỗng, (%)
Cát	2,65	0,4	2,5	1,63	38,5
Đá dăm	2,7	0,2	-	1,62	40

2.2. Phương pháp thí nghiệm

Đề tài đã sử dụng phương pháp quy hoạch thực nghiệm trực giao tâm xoay hai mức bậc hai ba nhân tố và phần mềm toán học Maple để xây dựng mô hình toán mô tả ảnh hưởng của các nhân tố: nồng độ TEA (ml/l), hàm lượng BDV (%) và tỷ lệ N/X đến cường độ bê tông ở các tuổi 3 ngày, 7 ngày và 28 ngày. Trong nghiên cứu vi cấu trúc của đá xi măng, đề tài đã sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X và ảnh hiển vi điện tử quét.

Gọi ξ_1 , X_1 là biến thực và biến mã biểu thị nồng độ TEA; ξ_2 , X_2 biểu thị hàm lượng BDV và ξ_3 , X_3 biểu thị tỷ lệ N/X.

Các bước thí nghiệm được thực hiện theo trình tự:

- Xây dựng kế hoạch thực nghiệm, xem bảng 4.
- Thiết kế cấp phối theo kế hoạch thực nghiệm.
- Khảo sát ảnh hưởng của TEA, BDV và tổ hợp TEA+BDV đến thời gian đông kết của hồ xi măng.
- Khảo sát ảnh hưởng của tổ hợp TEA và BDV đến sự phát triển cường độ của bê tông.
- Khảo sát ảnh hưởng của tổ hợp TEA và BDV đến sự hình thành cấu trúc của đá xi măng.

Bảng 4. Kế hoạch thực nghiệm trực giao tâm xoay hai mức bậc hai ba nhân tố, cấp phối thí nghiệm và cường độ nén của bê tông

Điểm TN	Biến mã			Biến thực			Cấp phối thí nghiệm $1 : \frac{C}{X} : \frac{S}{X} : \frac{N}{X}$	Cường độ nén bê tông (kG/cm ²), ở các tuổi, ngày		
	X_1	X_2	X_3	ξ_1 (m/l)	ξ_2 (%)	ξ_3		3	7	28
	1	+1	+1	+1	1,2	7	0,6	1 : 2,06 : 2,84 : 0,60	269	292
2	-1	+1	+1	0,8	7	0,6	1 : 2,06 : 2,84 : 0,60	273	313	334
3	+1	-1	+1	1,2	3	0,6	1 : 2,06 : 2,84 : 0,60	266	306	375
4	-1	-1	+1	0,8	3	0,6	1 : 2,06 : 2,84 :	233	299	364

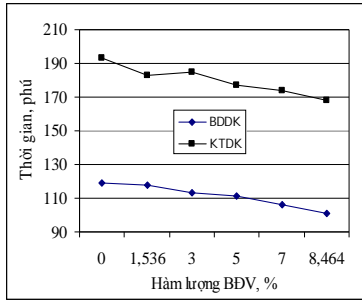
							0,60			
5	+1	+1	-1	1,2	7	0,5	1 : 1,64 : 2,26 : 0,50	350	397	457
6	-1	+1	-1	0,8	7	0,5	1 : 1,64 : 2,26 : 0,50	302	376	475
7	+1	-1	-1	1,2	3	0,5	1 : 1,64 : 2,26 : 0,50	328	416	480
8	-1	-1	-1	0,8	3	0,5	1 : 1,64 : 2,26 : 0,50	318	371	428
9	+1,73	0	0	1,35	5	0,55	1 : 1,89 : 2,61 : 0,55	273	324	413
10	-1,73	0	0	0,65	5	0,55	1 : 1,89 : 2,61 : 0,55	281	318	402
11	0	+1,73	0	1	8,46	0,55	1 : 1,89 : 2,61 : 0,55	298	373	441
12	0	-1,73	0	1	1,54	0,55	1 : 1,89 : 2,61 : 0,55	278	356	450
13	0	0	+1,73	1	5	0,637	1 : 2,21 : 3,06 : 0,64	265	310	339
14	0	0	-1,73	1	5	0,463	1 : 1,48 : 2,05 : 0,46	344	409	493
15	0	0	0	1	5	0,55	1 : 1,89 : 2,61 : 0,55	293	345	427
16	0	0	0	1	5	0,55	1 : 1,89 : 2,61 : 0,55	299	353	435
17	0	0	0	1	5	0,55	1 : 1,89 : 2,61 : 0,55	302	359	441
18	0	0	0	1	5	0,55	1 : 1,89 : 2,61 : 0,55	296	346	433
19	0	0	0	1	5	0,55	1 : 1,89 : 2,61 : 0,55	308	354	431

Độ sụt thiết kế của hỗn hợp bê tông xấp xỉ 7,0 cm. Mẫu chế tạo có kích thước 100 x 100 x 100mm và bảo dưỡng trong điều kiện chuẩn.

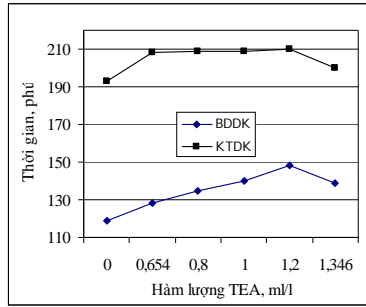
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Ảnh hưởng của TEA và BĐV đến thời gian đông kết của hồ xi măng

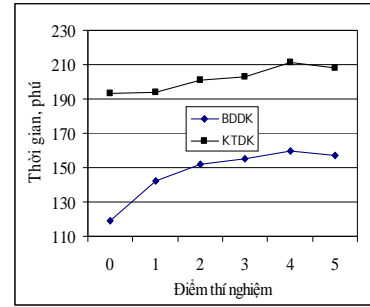
Kết quả nghiên cứu trên mẫu chứa BĐV cho thấy, thời gian bắt đầu đông kết và kết thúc đông kết đều giảm so với mẫu đối chứng, tuy nhiên thời gian đông kết ít thay đổi (hình 1). Với mẫu dùng TEA thì thời gian bắt đầu đông kết bị kéo dài nhưng thời gian kết thúc đông kết ít thay đổi và thời gian đông kết có giảm so với mẫu đối chứng (hình 2). Khi sử dụng tổ hợp TEA và BĐV thì cả thời gian bắt đầu đông kết và thời gian kết thúc đông kết đều kéo dài hơn so với mẫu đối chứng nhưng thời gian đông kết được rút ngắn đáng kể (hình 3).



Hình 1. Mẫu có BDV



Hình 2. Mẫu có TEA



Hình 3. Mẫu có TEA và BDV

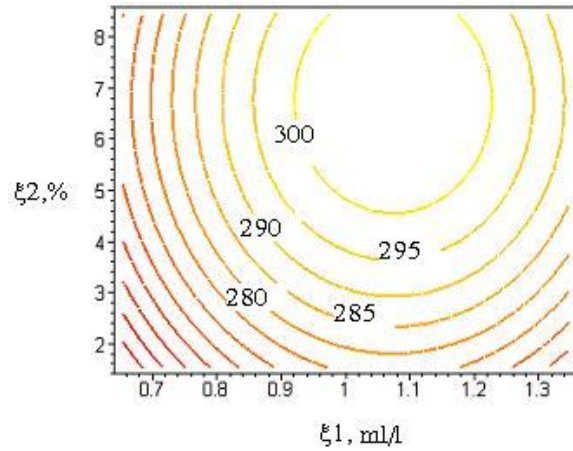
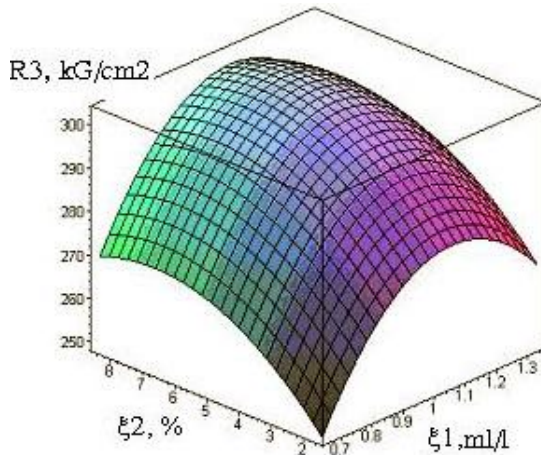
3.2. Ảnh hưởng của TEA và BDV đến sự phát triển cường độ của bê tông

Sau khi xử lý số liệu theo thuật toán xác suất thống kê và áp dụng phần mềm toán học Maple, tác giả đã tìm được mô hình thực nghiệm cường độ nén của bê tông ở các tuổi 3, 7 và 28 ngày phụ thuộc vào nồng độ TEA (ξ_1) hàm lượng BDV (ξ_2) khi đã cố định tỷ lệ N/X = 0,55 đó là:

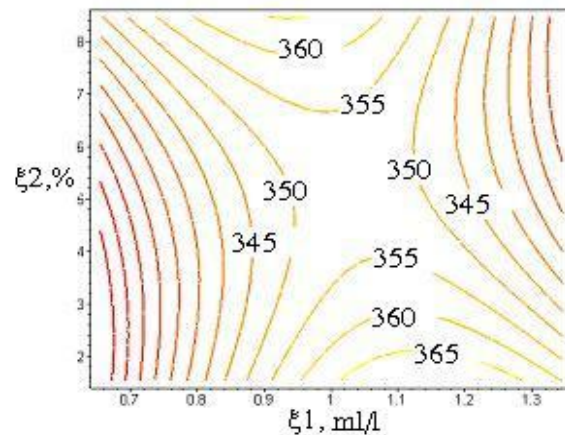
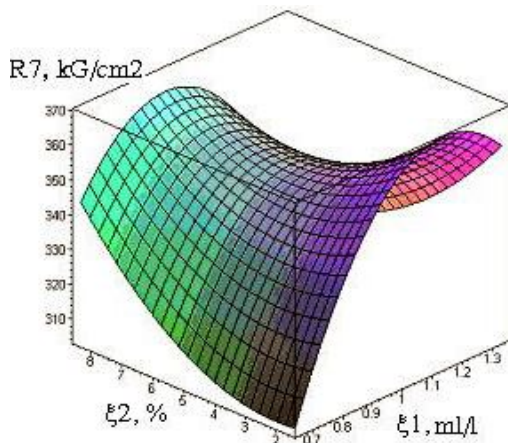
$$R_3 = 378,5825\xi_1 + 11,4435\xi_2 - 176,23\xi_1^2 - 0,8456\xi_2^2 + 61,1709$$

$$R_7 = 630,043\xi_1 + 6,3405\xi_2 - 263,255\xi_1^2 + 0,991\xi_2^2 - 16,25\xi_1\xi_2 + 9,3858$$

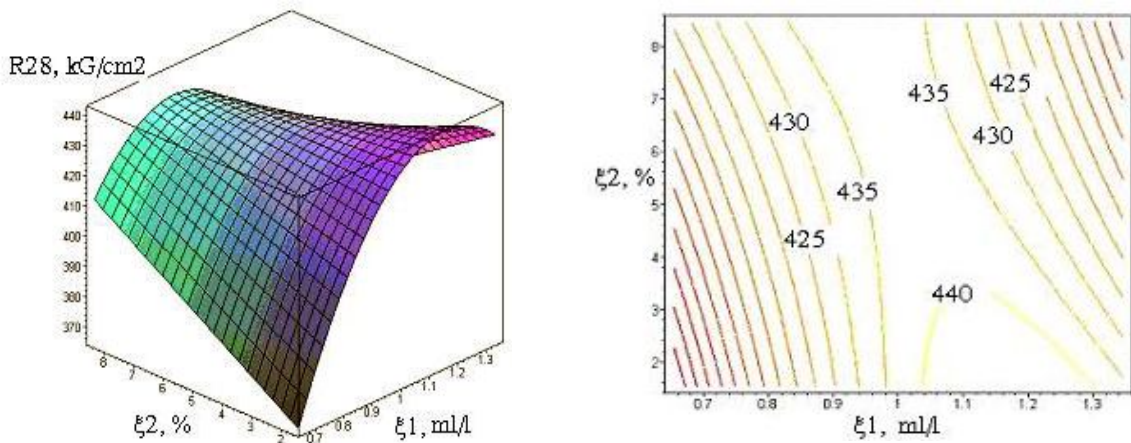
$$R_{28} = 698,6815\xi_1 + 19,375\xi_2 - 286,073\xi_1^2 - 19,375\xi_1\xi_2 + 20,791$$



Hình 4. Bề mặt biểu hiện và đường đồng mức cường độ bê tông ở tuổi 3 ngày



Hình 5. Bề mặt biểu hiện và đường đồng mức cường độ bê tông ở tuổi 7 ngày

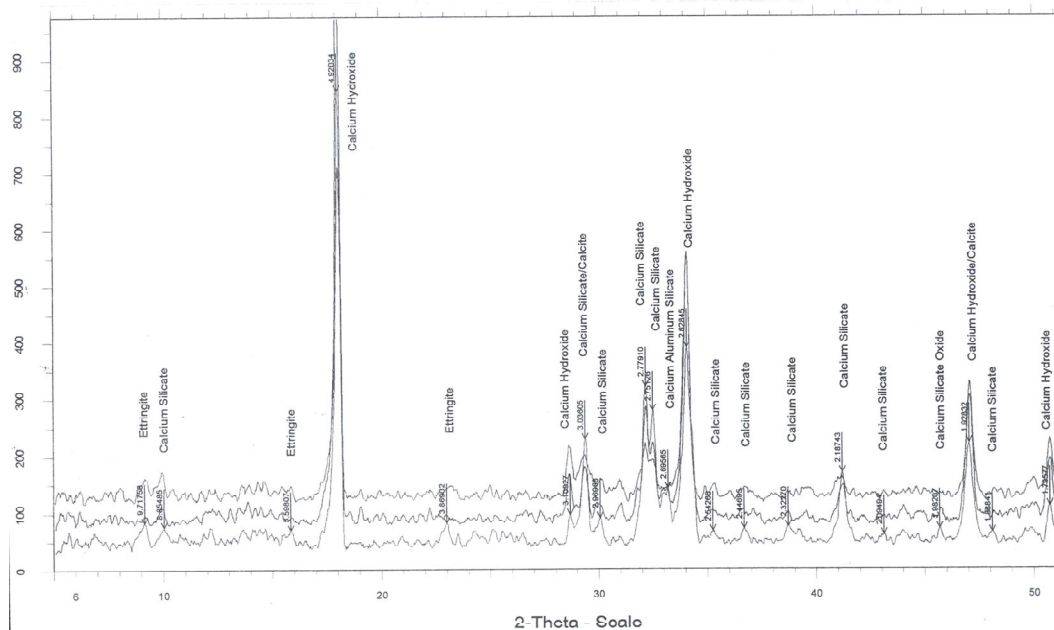


Hình 6. Bề mặt biểu hiện và đường đồng mức cường độ bê tông ở tuổi 28 ngày

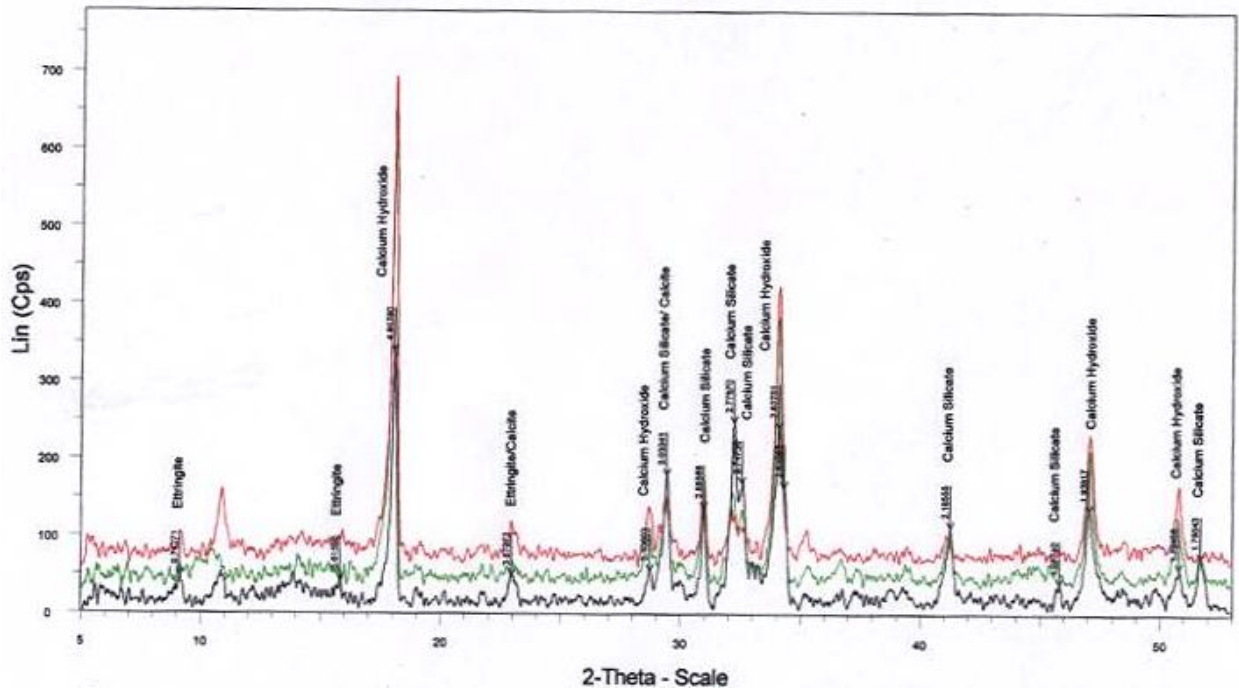
Từ kết quả nghiên cứu sự phát triển cường độ bê tông của mẫu đối chứng và mẫu có sử dụng phụ gia trong cùng điều kiện chúng tôi đưa ra được hàm lượng sử dụng hợp lý nhất của TEA là 1,1 ml/l và BĐV là 7%. Qua kết quả đó cho thấy, sự có mặt của TEA và BĐV có ảnh hưởng đáng kể đến sự phát triển cường độ bê tông ở thời kỳ đầu của quá trình thủy hoá. Ở tuổi 3 ngày cường độ bê tông tăng 22% so với mẫu đối chứng. Ở tuổi 7 ngày cường độ bê tông tăng 19% so với mẫu đối chứng. Đến tuổi 28 ngày cường độ bê tông tăng 11% so với mẫu đối chứng. Như vậy sự có mặt của TEA không những có tác dụng làm tăng cường độ của bê tông ở những ngày đầu của quá trình thủy hoá mà còn khắc phục được sự giảm cường độ khoảng 10 ÷ 20% ở tuổi 28 ngày khi sử dụng của BĐV.

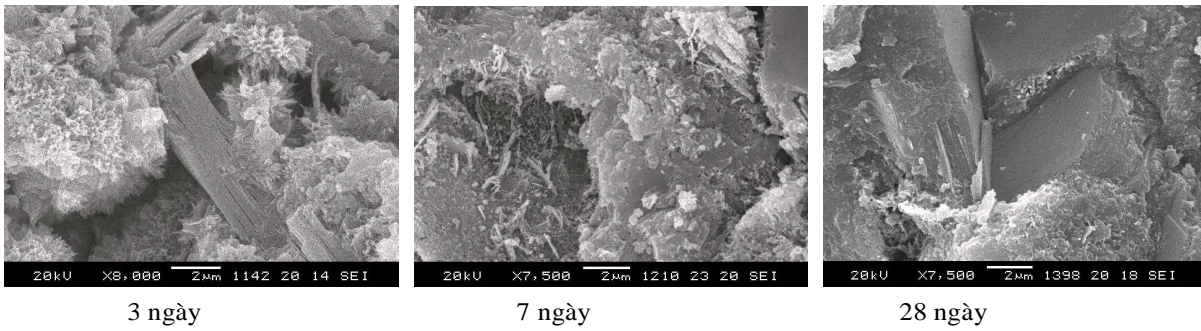
3.3. Ảnh hưởng của TEA và BĐV đến sự hình thành cấu trúc của đá xi măng

Vi cấu trúc của đá xi măng được xác định bằng phương pháp XPD và SEM. Sự hình thành $\text{Ca}(\text{OH})_2$ quan sát thấy ở 3 pik lớn nhất với giá trị $d = 4.92, 2.63$ và 1.93 \AA .

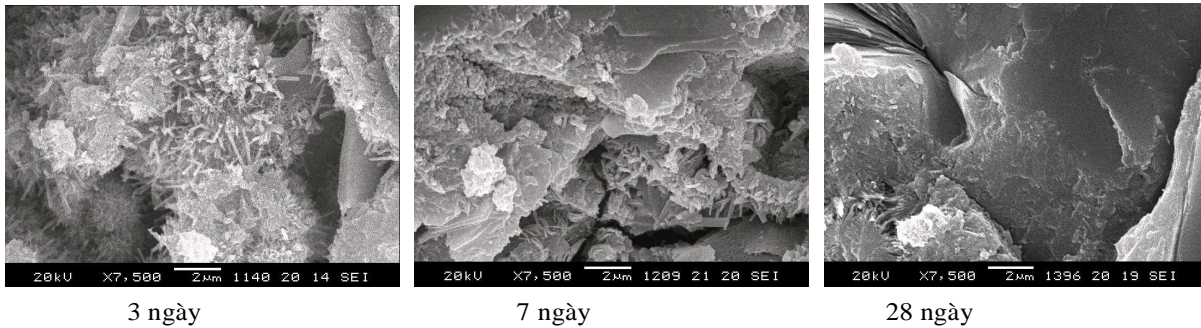


Hình 7. Phổ nhiễu xạ của mẫu đối chứng





Hình 13. Ảnh chụp vi cấu trúc của mẫu có TEA ở tuổi 3, 7 và 28 ngày



Hình 14. Ảnh chụp vi cấu trúc của mẫu có TEA và BDV ở tuổi 3, 7 và 28 ngày

Ở tuổi 3 ngày, trong mẫu đá xi măng chứa 7% BDV (hình 12) quan sát thấy một lượng lớn các tinh thể ettringite kết tinh thô có hình thái khác so với mẫu đối chứng (hình 11), phân bố trong các lỗ rỗng lớn có tác dụng làm tăng độ đặc vi cấu trúc của đá xi măng. Trong mẫu đá xi măng có TEA (hình 13) thấy xuất hiện một lớn các sản phẩm hydrát lấp đầy khoảng không giữa các hạt xi măng, trong cấu trúc đã xuất hiện các sản phẩm CSH kết tinh thô dạng lớp. Ở mẫu có sử dụng TEA và BDV (hình 14) ngoài một lượng lớn các sản phẩm thủy hoá còn quan sát thấy các tinh thể ettringite giống như ở mẫu có BDV, đồng thời đã xuất hiện các sản phẩm CSH kết tinh thô dạng tấm. Ở các giai đoạn sau ít thấy sự khác biệt trong cấu trúc đá xi măng ở mẫu có hoặc không có phụ gia. Tuy nhiên cấu trúc đá xi măng của mẫu có phụ gia vẫn có phần đặc hơn so với mẫu đối chứng.

4. Kết luận

Với các kết quả nghiên cứu đã đạt được trên các loại vật liệu sử dụng trong nghiên cứu này có thể rút ra một số kết luận sau:

- Sự có mặt của TEA và BDV làm giảm đáng kể thời gian đông kết của hồ xi măng.
- Với lượng dùng 7% BDV và 1,1 ml/l TEA, tổ hợp phụ gia TEA và BDV thúc đẩy đáng kể sự phát triển cường độ bê tông ở những ngày đầu của quá trình thủy hoá và không làm giảm cường độ bê tông ở tuổi 28 ngày như khi chỉ sử dụng bột đá vôi.
- Bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen và chụp ảnh hiển vi điện tử quét cho thấy BDV làm thay đổi hình thái của ettringite, tổ hợp phụ gia TEA và BDV thúc đẩy quá trình thủy hoá của xi măng, làm tăng độ đặc vi cấu trúc của đá xi măng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. NGUYỄN NHƯ QUÝ. Nghiên cứu sử dụng Triethanolamine để chế tạo phụ gia rắn nhanh không ăn mòn cốt thép cho bê tông. *Luận án Phó tiến sĩ*, 1996.
2. NGUYỄN NHƯ QUÝ. Nghiên cứu chế tạo bê tông tự lên từ vật liệu tại chỗ của Việt Nam. *Đề tài nghiên cứu khoa học cấp Bộ*, 2003.
3. RAMACHANDRAN, V.S. Action of Triethanolamine on the Hydration of Tricalcium Aluminate. *Cement and Concrete Research*, Vol.3, 1973, pp. 41-54.

4. RAMACHANDRAN, V.S. Hydration of Cement - Role of Triethanolamine. *Cement and Concrete Research*, Vol.6, 1976, pp. 623-632.
5. RIXOM, M.R. Chemical Admixture for Concrete. *E & F.N. Spon Ltd.*, 1986, pp. 145 - 175 .
6. JEAN PÉRA, et al. Influence of Finely Ground Limestone on Cement Hydration. *Journal "Cement and Concrete Composite"*, 1999 .
7. DAIMON AND SAKAI, E. Limestone Powder Application. *Proc. of Fifth International Symposium on Cement and Concrete Technology*, Oct. 1998, Beijing, China, International Academic Publisher, Beijing.
8. CHEN YILAN AND WEN ZIYUM. Research on Activity of Limestone for Cement Admixture. *Proc. of Fifth International Symposium on Cement and Concrete Technology*, Oct. 1998, Beijing, China, International Academic Publisher, Beijing.
9. STARK, J. et al. Investigation into the Influence of Limestone Additions to Portland Cement Clinker Phases on the Early phase of Hydration. *Proc. of International Conference held at the University of Dundee, Scotland, UK. on 8-10, Sept. 1999*, Edited by Ravindra k. Dhir, Thomas D. Dye.r
10. LI BUXIN, et al. Study on Portland Limestone Cement Performance. *Proc. of Fifth International Symposium on Cement and Concrete Technology*, Oct. 1998, Beijing, China, International Academic Publisher, Beijing.