

Nghiên cứu ảnh hưởng của vật liệu nano SiO₂ điều chế từ tro trấu đến khả năng chống thấm ion clo của bê tông xi măng nhiều tro bay

Đặng Thị Thanh Lê^{1*}, Vương Đặng Lê Mai², Vũ Việt Cường³, Hoàng Anh Tuấn⁴

¹Bộ môn Hóa học, Đại học Thủy Lợi

²Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội

³Khoa Kỹ thuật Xây dựng, Đại học Giao thông Vận tải

⁴Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam

Đến Tòa soạn 28-3-2016; Chấp nhận đăng 26-6-2017

Abstract

Silica nanoparticles were successfully extracted from the rice husk ash. The obtained SiO₂ powders had monoclinic crystal system, large specific surface area (258.3 m²/g), and particle size (10 to 15 nm). Nano SiO₂ prepared from rice husk ash increased the chloride resistance of fly ash cement concrete. The ability to resist chloride penetration increases with the content of using nano-SiO₂. When the content of nano-SiO₂ is 2 %, the chloride resistance of concrete is optimized (25 % reduction of charge passed compared to concrete not using nano-SiO₂).

Keywords. Silica nanoparticles, rice husk ash, fly ash cement concretes, chloride resistance of concrete.

1. GIỚI THIỆU

Hiện nay các nghiên cứu sử dụng nano SiO₂ làm phụ gia để tăng chất lượng cho bê tông xi măng đã được thực hiện ở nhiều nước trên thế giới như Mỹ, Italy và Trung Quốc [1-6]. Việt Nam là nước nông nghiệp có sản lượng lúa lớn, lượng vỏ trấu thải ra hàng năm rất nhiều. Giải pháp sử dụng nano SiO₂ điều chế từ tro trấu nhằm làm tăng chất lượng của bê tông xi măng sẽ mang lại hiệu quả cao. Trong công trình [7], chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng nano SiO₂ đến cường độ chịu nén và cường độ kéo uốn của bê tông xi măng 40 % tro bay trong giai đoạn từ 1 đến 28 ngày tuổi. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng nano SiO₂ đến khả năng chống thấm ion clo của bê tông xi măng 40 % tro bay ở 28 ngày tuổi. Lượng 40 % tro bay thay thế xi măng được lựa chọn vì hàm lượng này đã được ứng dụng trong thực tế.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu thí nghiệm

Xi măng PC40 của Bút Sơn với thành phần khoáng chất: C₃S (3CaO.SiO₂) 51,74 %; C₂S (2CaO.SiO₂) 24,20 %; C₃A (3CaO.Al₂O₃) 8,16 %; C₄AF (4CaO.Al₂O₃. Fe₂O₃) 10,35 %. Các chỉ tiêu

chất lượng của xi măng Bút Sơn PC40 được nhà sản xuất đưa ra phù hợp với tiêu chuẩn qui định yêu cầu kĩ thuật của xi măng TCVN 2682: 2009.

Tro bay VINA F&C Phả Lại thuộc loại F có kích thước hạt trung bình 9,62 μm; diện tích bề mặt 3713 cm²/g; khối lượng riêng 2,41 g/cm³ và thành phần hoá học: SiO₂ 57,34 %; Al₂O₃ 25,49 %; Fe₂O₃ 5,43 %; SO₃ 0,11 %; MKN (mất khi nung) 3,44 %. Các chỉ tiêu chất lượng đạt yêu cầu theo tiêu chuẩn qui định tro bay dùng trong bê tông ASTM C618 của Mỹ và tiêu chuẩn TCVN 10302: 2014.

Cốt liệu lớn được sử dụng là đá dăm Kim Bảng (Hà Nam) có khối lượng riêng 2,65 g/cm³; khối lượng thể tích 1,65 g/cm³; độ ẩm 0,6 %; D_{max} = 19 mm. Cốt liệu nhỏ được sử dụng là cát Sông Lô có khối lượng riêng 2,66 g/cm³; khối lượng thể tích 1,47 g/cm³. Hai loại cốt liệu dùng trong nghiên cứu đều đạt yêu cầu kĩ thuật cốt liệu cho bê tông và vừa theo tiêu chuẩn TCVN 7570: 2006.

Nước sử dụng để chế tạo và bảo dưỡng bê tông là nước sạch, đáp ứng tiêu chuẩn TCVN 4506: 2012.

Phụ gia Dynamon BT2 của hãng Mapei. Phụ gia này đáp ứng tiêu chuẩn qui định phụ gia hóa học cho bê tông theo TCVN 8826: 2011.

Nano SiO₂ điều chế từ tro trấu ở dạng bột, màu trắng rất mịn, diện tích bề mặt riêng ~ 258,3 m²/gam, kích thước hạt 10-15 nm [7].

2.2. Thành phần chế tạo bê tông

Thành phần bê tông gốc được lựa chọn sơ bộ theo tiêu chuẩn ACI 211.1 [8] với cường độ chịu nén là 40 MPa. Tro bay được dùng để thay thế 40 % xi măng theo khối lượng. Có 3 loại bê tông được dùng

để nghiên cứu tương ứng với hàm lượng nano SiO₂ là 0, 1, 2 % theo khối lượng xi măng và tro bay ban đầu: FA40NS0 có 0 % nano SiO₂; FA40NS1 có 1 % nano SiO₂; FA40NS02 có 2 % nano SiO₂. Thành phần các vật liệu trong hỗn hợp bê tông được đưa ra ở bảng 1.

Bảng 1: Bảng thành phần cấp phối bê tông sử dụng tro bay và nano SiO₂ (tính cho 1m³ bê tông)

Loại bê tông	Nano SiO ₂ (kg)	Xi măng (kg)	Tro bay (kg)	Cát (kg)	Đá (kg)	Nước (lit)	Phụ gia SD (lit)
FA40NS0	0	254	169	709	1090	169	3,38
FA40NS1	4,23	254	165	709	1090	169	3,38
FA40NS2	8,46	254	161	709	1090	169	3,38

2.3. Trộn và đúc mẫu bê tông

Việc lấy mẫu hỗn hợp bê tông, trộn, đúc, bảo dưỡng và chọn kích thước để làm mẫu thử được tiến hành theo tiêu chuẩn TCVN 3105-2012 [9]. Cường độ chịu nén của bê tông được xác định theo tiêu chuẩn TCVN 3118-93 [10]. Cường độ kéo uốn của bê tông được xác định theo tiêu chuẩn TCVN 3119-93 [11]. Thí nghiệm thẩm thấu ion clo của bê tông được xác định ở 28 ngày tuổi theo tiêu chuẩn ASTM C1202 [12] hay TCVN 9337:2012 [13]. Các thí nghiệm được tiến hành tại Phòng Thí nghiệm Vật liệu Xây dựng, Trường Đại học Giao thông Vận tải.

Bê tông được trộn trong máy trộn cưỡng bức ở nhiệt độ phòng là 30 °C. Nano SiO₂ được trộn đều vào trong nước bằng máy trộn vữa tốc độ cao, sau đó đổ vào trong pha khô (đá, cát, xi măng, tro bay) đã được trộn đều và tiến hành trộn trong vòng 1 phút. Tiếp theo thêm phụ gia siêu dẻo vào và trộn trong vòng từ 1-2 phút đến khi hỗn hợp bê tông đồng đều. Sau đó tiến hành đúc 03 loại mẫu:

Mẫu lập phương kích thước 150x150x150 mm để xác định cường độ chịu nén.

Mẫu dầm kích thước 150x150x600 mm để xác định cường độ cường độ kéo uốn.

Mẫu trụ 100x200 mm để xác định độ thẩm thấu ion clo.

Các mẫu bê tông sau khi đúc được phủ lớp vải trên bề mặt để tránh mất nước trong vòng 24 giờ, sau đó tháo khuôn và đưa vào bể bảo dưỡng cho đến khi tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

2.4. Thí nghiệm thẩm thấu ion clo của bê tông

Khả năng thẩm thấu ion clo của bê tông ở 28 ngày tuổi được đo trên máy thẩm thấu nhanh ion clo A PROOVE'it của hãng GERMANN, Đức (hình 1). Mỗi loại bê tông tiến hành thí nghiệm 3 mẫu, mỗi mẫu bê tông có đường kính 100 mm chiều dày 50 mm. Các mẫu này

được cắt ra từ mẫu trụ 100x200 mm và đã loại bỏ phía trên và dưới mẫu mỗi đầu là 10 mm. Các mẫu thí nghiệm thẩm thấu ion clo được sơn chống thấm, hút chân không và ngâm trong nước như điều kiện trong tiêu chuẩn TCVN 9337:2012 [13]. Thí nghiệm được tiến hành theo nguyên tắc áp dòng điện một chiều điện thế 60V vào hai mặt của mẫu thử, một mặt tiếp xúc với dung dịch natri clorua 3% nối với cực âm, mặt kia tiếp xúc với dung dịch natri hydroxit nối với cực dương. Khả năng thẩm thấu ion clo qua bê tông được xác định thông qua giá trị tổng điện lượng truyền qua mẫu thử trong thời gian 6 giờ, được chia thành các mức: cao, trung bình, thấp, rất thấp, không thẩm.



Hình 1: Thí nghiệm xác định độ thẩm thấu ion clo bằng phương pháp đo điện lượng

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tính chất của nano SiO₂ điều chế từ tro trấu

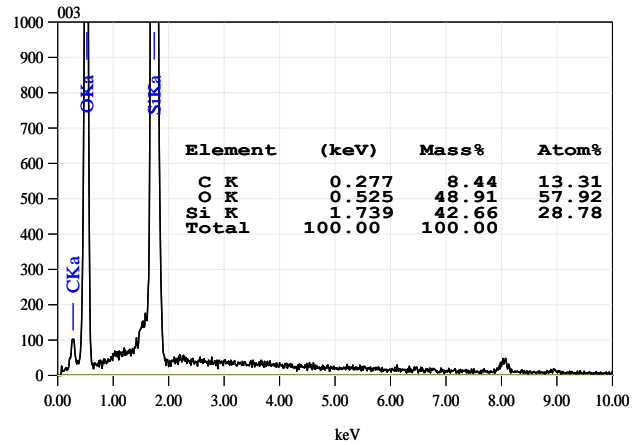
Nano SiO₂ được điều chế từ tro trấu có dạng bột, màu trắng rất mịn. Để xác định một số tính chất đặc trưng của vật liệu nano SiO₂, các thử nghiệm EDX, XDR, SEM, TEM, BET đã được tiến hành.

Kết quả ghi phổ EDX của mẫu nano SiO₂ (hình 2) cho thấy, vật liệu SiO₂ có thành phần nguyên tử chủ yếu là Si (28,78 %) và O (57,92 %), tỷ lệ % nguyên tử Si:O xấp xỉ 1:2. Như vậy, vật liệu SiO₂ điều chế được khá tinh khiết.

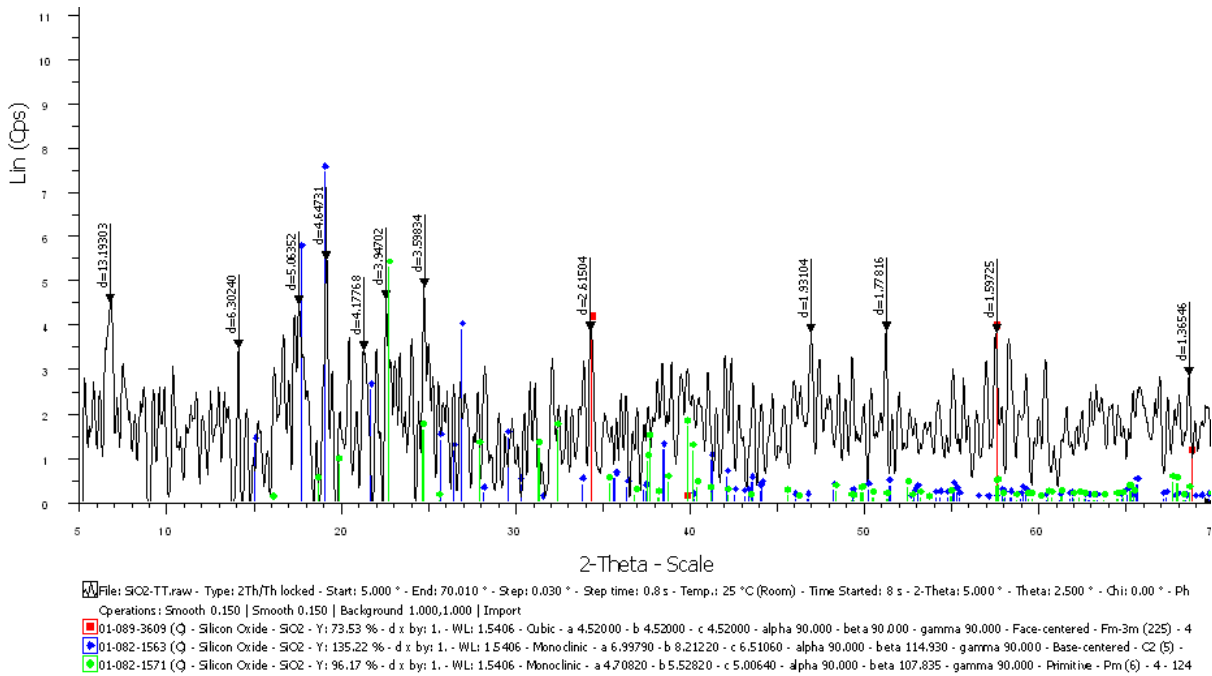
Kết quả XRD (hình 3) cho thấy, mẫu nghiên cứu tồn tại chủ yếu ở dạng pha tinh thể SiO_2 thuộc hệ đơn tà (monoclinic). Bên cạnh pha tinh thể mẫu SiO_2 , còn lẫn một ít pha SiO_2 vô định hình [7].

Kết quả BET xác định được diện tích bề mặt riêng của nano $\text{SiO}_2 \sim 258,3 \text{ m}^2/\text{gam}$ [7].

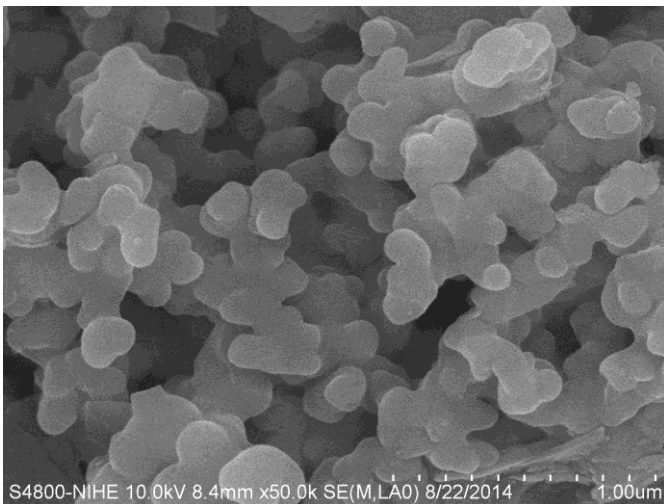
Kết quả SEM (hình 4) và TEM (hình 5) cho thấy, vật liệu nano SiO_2 điều chế được từ tro trấu có kích thước hạt bé (khoảng 10 đến 15 nm); SiO_2 ở dạng vi tinh thể gồm nhiều hạt nhỏ kết tụ lại với nhau tạo nên các khối SiO_2 có cấu trúc xốp. Đây là đặc điểm quan trọng giúp cho vật liệu SiO_2 tách từ tro trấu có đặc tính hấp phụ tốt cũng như giúp tăng nhanh quá trình khoáng hóa khi được sử dụng làm chất phụ gia xi măng [7].



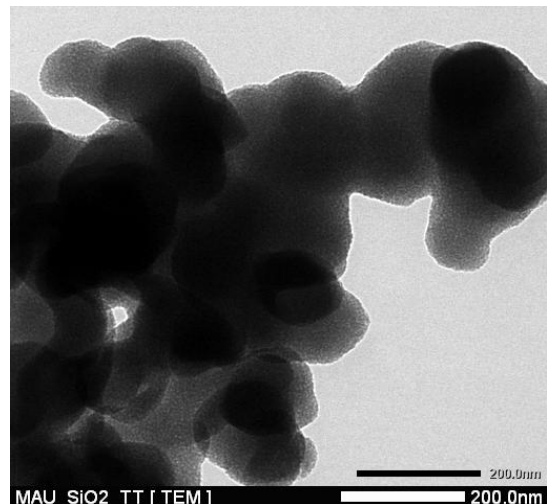
Hình 2: Phổ EDX của mẫu SiO_2



Hình 3: Giải đồ XRD của mẫu SiO_2



Hình 4: Ảnh SEM của mẫu SiO_2



Hình 5: Ảnh TEM của mẫu SiO_2

3.2. Ảnh hưởng của nano SiO₂ điều chế từ tro trấu đến khả năng chống thấm ion clo của bê tông xi măng nhiều tro bay

Khả năng chống thấm ion clo của bê tông là một trong những yếu tố quan trọng để đánh giá độ bền của bê tông đặc biệt là trong môi trường chứa nhiều ion clo (nước biển). Khi ion clo thấm qua lớp bê tông bảo vệ chúng sẽ ăn mòn cốt thép gây trương nở thể tích dẫn đến nứt bê tông. Điều này sẽ làm giảm

khả năng chịu lực của bê tông, cốt thép gây hư hỏng và giảm tuổi thọ của công trình. Vì vậy bê tông có khả năng chống thấm ion clo tốt sẽ đáp ứng được yêu cầu độ bền lâu của công trình [14].

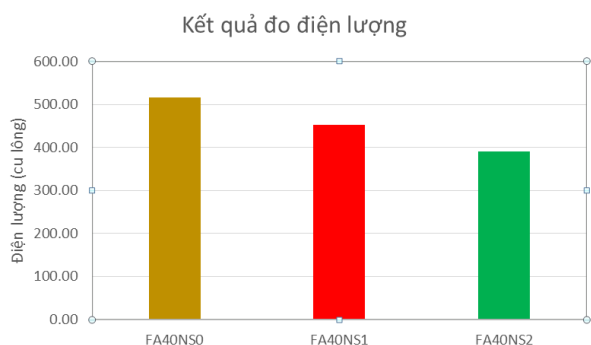
Kết quả thí nghiệm cường độ chịu nén và cường độ kéo uốn của bê tông ở 28 ngày tuổi được trình bày trong bảng 2. Kết quả thí nghiệm thấm nhanh ion clo của các loại bê tông được trình bày trong bảng 3. Biểu đồ kết quả thí nghiệm thấm nhanh ion clo được thể hiện ở hình 6.

Bảng 2: Cường độ chịu nén và kéo uốn của bê tông ở 28 ngày tuổi

Loại bê tông	Cường độ chịu nén R _n (MPa)				Cường độ kéo uốn R _{ku} (MPa)			
	Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	TB	Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	TB
FA40NS0	41,30	38,50	44,80	41,53	5,03	5,17	5,55	5,25
FA40NS1	46,80	45,20	41,20	44,40	5,72	5,28	5,47	5,49
FA40NS2	49,60	51,50	44,40	48,50	6,14	5,78	5,54	5,82

Bảng 3: Kết quả thí nghiệm thấm nhanh ion clo

Loại bê tông	Kết quả đo điện lượng (cu lông)			
	Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Trung bình
FA40NS0	578,92	499,75	531,45	515,60
FA40NS1	497,34	456,82	404,67	452,94
FA40NS2	392,52	402,67	376,78	390,66



Hình 6: Kết quả thí nghiệm thấm nhanh ion clo

Các kết quả trên cho thấy, nano SiO₂ đã có tác dụng làm tăng cường độ chịu nén và cường độ kéo uốn của bê tông xi măng nhiều tro bay. Cường độ chịu nén và cường độ kéo uốn của bê tông xi măng nhiều tro bay tăng tỉ lệ thuận với hàm lượng nano SiO₂ sử dụng.

Kết quả thí nghiệm cho thấy cả 3 loại bê tông được thử nghiệm đều cho điện lượng đi qua ở mức rất thấp (100-1000 cu lông) [13]. Tro bay đã được biết là loại phụ gia khoáng làm tăng khả năng chống thấm ion clo của bê tông. Quan sát hình 6 có thể thấy số điện lượng đếm được tỉ lệ nghịch với hàm

lượng nano SiO₂ sử dụng, trong khi hàm lượng tro bay không đổi. Như vậy nano SiO₂ đã làm tăng mức độ chống thấm ion clo của bê tông.

Theo một số nghiên cứu trên thế giới [15-18] nano SiO₂ đã làm tăng cường độ của bê tông xi măng là do: nano SiO₂ tham gia vào phản ứng puzolan tạo ra C-S-H với độ rắn cao hơn, dẫn đến cường độ của bê tông tăng lên; nano SiO₂ có kích thước rất nhỏ (nhỏ hơn kích thước xi măng khoảng 100 lần) nên có thể lấp đầy các lỗ trống trong bê tông xi măng, giúp cho bê tông xi măng chặt hơn, cường độ do đó cũng cao hơn; nano SiO₂ đóng vai trò như các tâm tạo nhân cho phép hình thành các cụm C-S-H, thúc đẩy hơn sự hydrat hóa, dẫn đến sự gia tăng về mật độ cường độ. Như vậy nano SiO₂ đã lấp đầy các lỗ trống trong bê tông xi măng, giúp cho bê tông xi măng chặt hơn và tạo ra C-S-H bền vững với độ rắn cao hơn, làm cho khối bê tông đặc chắc hơn, do vậy đã làm giảm khả năng thấm ion clo và tăng khả năng chống thấm ion clo của bê tông.

Các kết quả trên đã cho thấy nano SiO₂ điều chế từ tro trấu sử dụng trong bê tông nhiều tro bay có tác dụng làm tăng khả năng chống thấm ion clo. Bê tông 40 % tro bay khi sử dụng 2 % nano SiO₂ đã giảm được 25 % điện lượng đếm được so với bê tông

không sử dụng nano SiO₂. Điều này giúp làm tăng độ bền của bê tông khi ứng dụng làm các kết cấu trong môi trường xâm thực ion clo.

4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát ảnh hưởng của vật liệu nano SiO₂ điều chế từ tro trấu đến khả năng chống thấm ion clo của bê tông xi măng nhiều tro bay. Kết quả cho thấy:

1. Việc sử dụng nano SiO₂ điều chế từ tro trấu trong bê tông xi măng nhiều tro bay đã làm tăng khả năng chống thấm ion clo của bê tông. Khả năng chống thấm ion clo của bê tông xi măng nhiều tro bay tăng theo hàm lượng nano SiO₂ sử dụng.

2. Khi hàm lượng nano SiO₂ sử dụng là 2 %, khả năng chống thấm ion clo của bê tông xi măng nhiều tro bay tốt nhất (giảm được 25 % điện lượng so với bê tông không sử dụng nano SiO₂).

Như vậy, nano SiO₂ sản xuất từ tro trấu khi cho vào bê tông xi măng nhiều tro bay đã làm tăng khả năng chống thấm ion clo của bê tông, làm giảm sự khuếch tán của ion, góp phần hạn chế sự ăn mòn. Điều này giúp làm tăng độ bền của bê tông khi ứng dụng làm các kết cấu trong môi trường xâm thực ion clo.

Từ những kết quả trên chúng tôi cho rằng, vật liệu nano SiO₂ điều chế từ tro trấu có triển vọng nghiên cứu ứng dụng của chúng trong ngành vật liệu xây dựng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Said, A. M and Zeidan, M. S. *Enhancing the reactivity of normal and fly ash concrete using colloidal nano-silica*, ACI Special Publication, **267(7)**, 75-86 (2009).
2. Schoepfer, J. and Maji, A.. *An investigation into the effect of silicon dioxide particle size on the strength of concrete*. ACI Special Publication, **267(5)**, 45-58 (2009).
3. Konstantin Sobolev, Ismael Flores, Roman Hermosillo, Leticia M. Torres-Martínez. *Nanomaterial and nanotechnology for high-performance cement composites*. Proceedings of ACI Session on Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives, November 7 (2006), Denver, USA, 91-118.
4. Khanzadi M., Tadayon M., Sepehri H. and Sepehri, M. Year. *Influence of Nano-Silica Particles on*

Mechanical Properties and Permeability of Concrete. In: Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Università Politecnica delle Marche, Ancona, Italy (2010).

5. Ye Q., Zhang Z., Kong D. and Chen R. *Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume*. Construction & Building Materials, **21**, 539-45 (2007).
6. Li G. and Zhao X. *Properties of concrete incorporating fly ash and ground granulated blast-furnace slag*, Cement and Concrete Composites, **25(3)**, 293-299 (2003).
7. Đặng Thị Thanh Lê, Vương Đăng Lê Mai, Hoàng Anh Tuấn, Vũ Việt Cường, Nguyễn Văn Hưng. *Nghiên cứu ảnh hưởng của vật liệu nano SiO₂ điều chế từ tro trấu đến cường độ của bê tông xi măng nhiều tro bay*. Tạp chí Hóa học, **53(3e12)**, 182-188 (2015).
8. ACI 211.1. *Standard Practice for Selecting Proportions for Normal, Heavyweight, and Mass Concrete*.
9. TCVN 3105:2012. *Hỗn hợp bê tông và bê tông nặng - Lấy mẫu, chế tạo và bảo dưỡng mẫu thử*.
10. TCVN 3118-93. *Bê tông nặng - Phương pháp xác định cường độ chịu nén*.
11. TCVN 3119-93. *Bê tông nặng - Phương pháp xác định cường độ kéo uốn*.
12. ASTM C1202. *Standard test method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration*.
13. TCVN 9337:2012. *Bê tông nặng - Xác định độ thấm ion clo bằng phương pháp đo điện lượng*.
14. Phạm Duy Hữu. *Công nghệ bê tông và kết cấu bê tông*, Nhà xuất bản Giao thông Vận tải, Hà Nội (2010).
15. T. Ji. *Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂*. Cement and Concrete Research, **35**, 1943-1947 (2005).
16. G. Li. *Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂*, Cement and Concrete Research, **34**, 1043-1049 (2004).
17. J. J. Gaitero, I. Campillo and A. Guerrero. *Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles*, Cement and Concrete Research, **38**, 1112-1118 (2008).
18. B. H. Green. *Development of a high-density cementitious rock-matching grout using nanoparticles*. Proceedings of ACI Session on Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives, Denver, USA, 119-130 (2006).

Liên hệ: **Đặng Thị Thanh Lê**

Bộ môn Hóa học, Đại học Thủy Lợi

Số 175, Tây Sơn, Đống Đa, Hà Nội

E-mail: thanhledang@yahoo.com; Điện thoại: 0904140542.