

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CANXI FORMATE ĐẾN TÍNH CHẤT CỦA XI MĂNG POOCLĂNG HỖN HỢP YÊN BÁI

Nguyễn Dương Định¹, Trương Trường Giang, Tạ Ngọc Dũng

¹Đại học Bách khoa Hà Nội

Nhận ngày 02/05/2021, thẩm định ngày 12/5/2021, chỉnh sửa ngày 29/05/2021, chấp nhận đăng 24/06/2021

Tóm tắt

Mục tiêu của nghiên cứu này là đánh giá khả năng ứng dụng canxi formate (CF) làm phụ gia tăng cường độ sớm của xi măng Pooclang hỗn hợp của nhà máy xi măng Yên Bái bằng cách khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng CF (từ 0 đến 0,4 %) đến các tính chất của xi măng. Các tính chất của xi măng được xác định bao gồm lượng nước tiêu chuẩn, thời gian đông kết, cường độ nén (1, 3, 7, 14, 28 ngày tuổi) và đường cong thay đổi nhiệt độ của hồ xi măng trong 24 h đầu. Kết quả cho thấy CF không làm thay đổi lượng nước tiêu chuẩn. CF làm giảm thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết; khi càng tăng hàm lượng CF thì ảnh hưởng này càng tăng, tuy nhiên vẫn đáp ứng quy định đối với xi măng. CF làm tăng cường độ tuổi sớm và cả tuổi muộ của xi măng và càng tăng hàm lượng CF thì cường độ xi măng càng tăng. Kết quả cũng cho thấy CF làm tăng tốc độ thủy hóa của xi măng và có thể sử dụng CF làm tăng cường độ tuổi sớm của xi măng Pooclang hỗn hợp Yên Bái.

Từ khóa: xi măng Pooclang hỗn hợp, canxi formate, cường độ tuổi sớm.

Abstract

The present work aims to assess the applicability of calcium formate (CF) as an additive for increasing the early strength of blended Portland cement by determining the effect of CF content (from 0 to 0.4 %) on the properties of cement. The properties of cement determined include the standard water demand, setting time, compressive strength (at 1, 3, 7, 14, 28 days) and temperature change of cement pastes in the first 24 h. The results show that CF did not change the standard water amount. CF reduced the initial and final setting time and this effect increased as the CF content increased, but the setting time of cement still met the requirements for cement. CF increased the early and late strength of cement and the cement strength increased with increasing the CF content. The heat measurement results also show that CF increased the rate of cement hydration. The results of the present work indicate that CF can be used to increase the early strength of Yen Bai blended Portland cement.

Keywords: blended Portland cement, calcium formate, early strength.

1. Giới thiệu

Ở Việt Nam, việc sử dụng phụ gia khoáng thay thế clanhke trong sản xuất xi măng rất phổ biến do nó mang lại nhiều lợi ích. Các phụ gia khoáng thường được sử dụng như đá vôi, đá bazan, tro bay và xỉ nhiệt điện. Việc sử dụng phụ gia khoáng làm tăng sản lượng xi măng, giảm giá thành sản phẩm, tăng độ bền trong môi trường xâm thực và cải thiện một số tính chất quan trọng của xi măng.

Tuy nhiên, việc sử dụng phụ gia khoáng cũng có một nhược điểm rất quan trọng, nó làm giảm cường độ tuổi sớm, dẫn tới làm giảm tốc độ thi công của các công trình xây dựng. Chính nhược điểm này làm hạn chế hàm lượng phụ gia khoáng có thể đưa vào sử dụng trong quá trình sản xuất xi măng.

Các nghiên cứu trên thế giới cho thấy có thể tăng cường độ tuổi sớm của xi măng bằng cách sử dụng phụ gia tăng tốc độ hydrat hóa của xi măng, ví dụ như canxi clorua (CaCl_2), canxi formate $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ và canxi nitrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [1,2,3,4]. CaCl_2 đã được sử dụng phổ biến làm phụ gia tăng tốc độ hydrat của xi măng từ rất lâu, do nó làm tăng cường độ tuổi sớm và tuổi muộ của xi măng rất hiệu quả. Tuy nhiên, nhược điểm rất quan trọng của CaCl_2 là nó gây ăn mòn cốt thép, do đó việc sử dụng CaCl_2 trong sản xuất bê tông cốt thép bị hạn chế [1].

Một số nghiên cứu trên thế giới cho thấy canxi formate (CF) có thể làm tăng cường độ tuổi sớm của xi măng và không gây ăn mòn cốt thép [1,2]. Khi thêm vào xi măng, CF làm thúc đẩy sự thủy hóa của C_3A , C_3S , C_2S trong clanhke xi măng.

Kết quả nghiên cứu của Heikal [1] cho thấy CF làm rút ngắn thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết của xi măng Pooclang và xi măng Pooclang hỗn hợp. Kết quả nghiên cứu của Dodson [3] cũng cho thấy CF thúc đẩy quá trình đông kết của xi măng Pooclang. Heikal [1] cho rằng tác dụng thúc đẩy sự thủy hóa xi măng của CF là do tốc độ khuếch tán của HCOO^- cao hơn so với ion Ca^{2+} nên ion HCOO^- có thể thâm nhập vào các lớp hydrat phủ các hạt C_3S và C_2S . Nhờ đó, sự kết tinh của $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cũng được thúc đẩy. Ramanchandran [4] giải thích sự thúc đẩy hydrat của xi măng là do CF tác động tới lớp bảo vệ các hạt xi măng.

Ở Việt Nam, chưa có tài liệu nghiên cứu nào về việc sử dụng CF làm phụ gia để cải thiện cường độ tuổi sớm của xi măng Pooclang hỗn hợp. Do đó, mục tiêu của nghiên cứu này là đánh giá khả năng ứng dụng CF làm phụ gia tăng cường độ sớm của xi măng Pooclang hỗn hợp của nhà máy xi măng Yên Bái bằng cách khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng CF đến các tính chất của xi măng.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Xi măng được sử dụng là xi măng PCB40 đóng bao của Công ty Xi măng Yên Bái. Thành phần của xi măng được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần của xi măng.

Thành phần	Clanhke	Thạch cao	Đá đen	Xi nhiệt điện
Tỷ lệ (%)	47,5	3,3	29,4	19,8

Canxi formate được sử dụng là sản phẩm công nghiệp có nguồn gốc Trung Quốc, có hàm lượng $\text{Ca}(\text{HCOO})_2 \geq 98\%$, dạng bột khô màu trắng và có khả năng tan tốt trong nước.

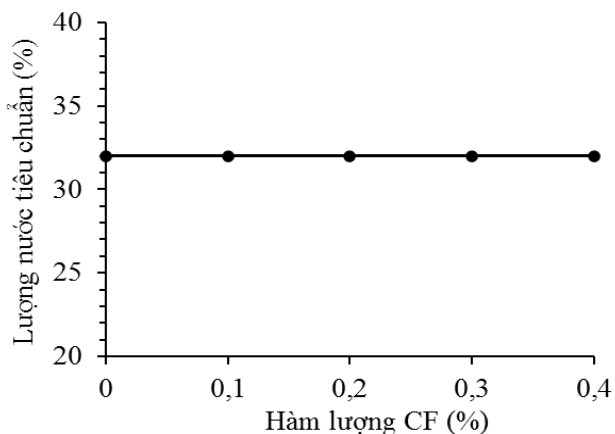
2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Lượng nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết được xác định theo TCVN 6017:2011 [5].
- Cường độ nén của mẫu xi măng được xác định theo TCVN 6016:2011 [6].
- Đường cong thay đổi nhiệt độ của hồ xi măng được xác định như sau: Tiến hành trộn 400 g xi măng với 128 mL nước bằng máy trộn (sử dụng tốc độ chậm) trong 3 phút. Hồ sau khi trộn được điền đầy vào một hộp nhựa không nắp (kích thước 5 cm x 5 cm x 4 cm) sau đó gạt phẳng miệng hộp. Đặt hộp vào thùng xốp cách nhiệt (kích thước 40 cm x 40 cm x 40 cm, có lỗ ở giữa vừa hộp chứa mẫu), cắm can nhiệt vào giữa mẫu hồ và kết nối can nhiệt với thiết bị ghi nhiệt độ. Quá trình ghi nhiệt độ hồ xi măng được thực hiện tự động 1 phút/lần trong suốt 24h.

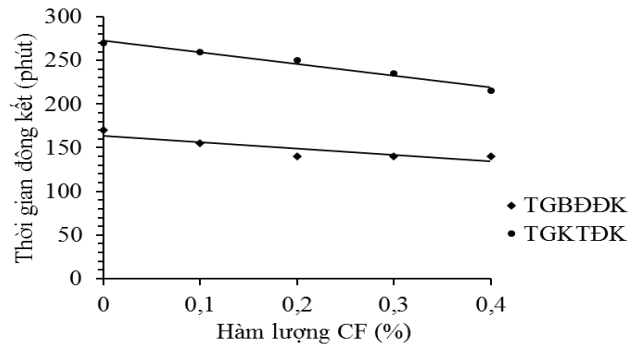
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Lượng nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết

Kết quả thí nghiệm xác định lượng nước tiêu chuẩn, thời gian bắt đầu đông kết (TGBĐĐK) và thời gian kết thúc đông kết (TGKTĐK) của các mẫu xi măng Yên Bái có và không có phụ gia CF được thể hiện trong Hình 1 và Hình 2.



Hình 1. Ảnh hưởng của hàm lượng CF đến lượng nước tiêu chuẩn.



Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng CF đến thời gian đông kết.

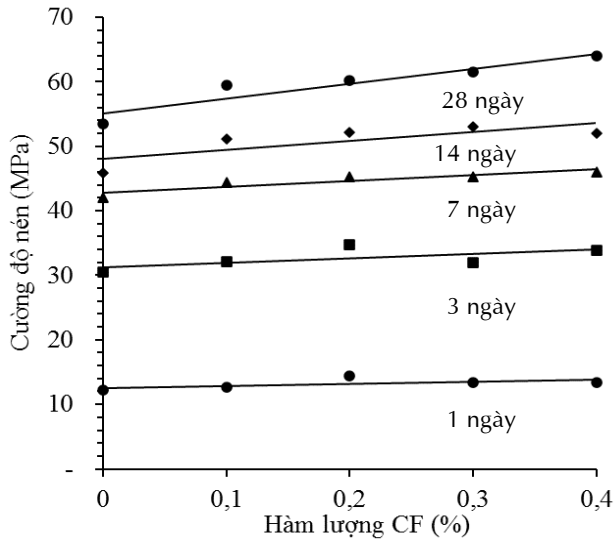
Kết quả trong Hình 1 cho thấy không có sự khác nhau về lượng nước tiêu chuẩn giữa các mẫu có sử dụng và không sử dụng phụ gia CF, và giữa các mẫu có phụ gia với nhau. Điều này cho thấy phụ gia CF không làm ảnh hưởng đến lượng nước tiêu chuẩn.

Kết quả trong Hình 2 ta thấy các mẫu xi măng có phụ gia CF đều có thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết ngắn hơn mẫu không có phụ gia. Kết quả này phù hợp với kết quả xác định thời gian đông kết của xi măng trong nghiên cứu của Heikal [1]. Thời gian đông kết liên quan trực tiếp đến lượng sản phẩm thủy hóa của khoáng C_3A (ettringite [AFt] và mono sulphat [AFm]) và của khoáng C_3S (CH và C-S-H). Sự rút ngắn thời gian đông kết của xi măng là do CF đã thúc đẩy sự thủy hóa của hai khoáng này, làm tăng lượng sản phẩm thủy hóa (AFt, AFm, CH và C-S-H) [1]. CF thúc đẩy sự thủy hóa của C_3A là do CF tham gia phản ứng với C_3A tạo AFt ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$) và AFm ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). CF thúc đẩy sự thủy hóa của C_3S là do CF làm giảm pH của dung dịch hồ xi măng và do ion formate đẩy Ca^{2+} khiến phá vỡ lớp vỏ thụ động trên bề mặt C_3S [8].

Đối với các mẫu xi măng có phụ gia CF thì khi tăng hàm lượng phụ gia từ 0 % đến 0,4 %, thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết có chiều hướng giảm dần (TGBĐĐK giảm từ 170 xuống 140 phút; TGKTĐK giảm từ 270 xuống 215 phút). Điều đó cho thấy càng tăng hàm lượng CF thì càng làm giảm thời gian đông kết do phụ gia CF thúc đẩy quá trình thủy hóa của C_3S và C_3A của xi măng. Thời gian đông kết của các mẫu có CF vẫn phù hợp với quy định đối với xi măng Poolăng hỗn hợp trong TCVN 6260:2009, TGBĐĐK không nhỏ hơn 45 phút và TGKTĐK không lớn hơn 375 phút [7].

3.2. Cường độ nén

Kết quả thí nghiệm xác định cường độ nén của các mẫu xi măng Yên Bái có và không có phụ gia CF được thể hiện trong Hình 3.



Hình 3. Ảnh hưởng của hàm lượng CF đến cường độ nén.

Kết quả trong Hình 3 cho thấy như sau:

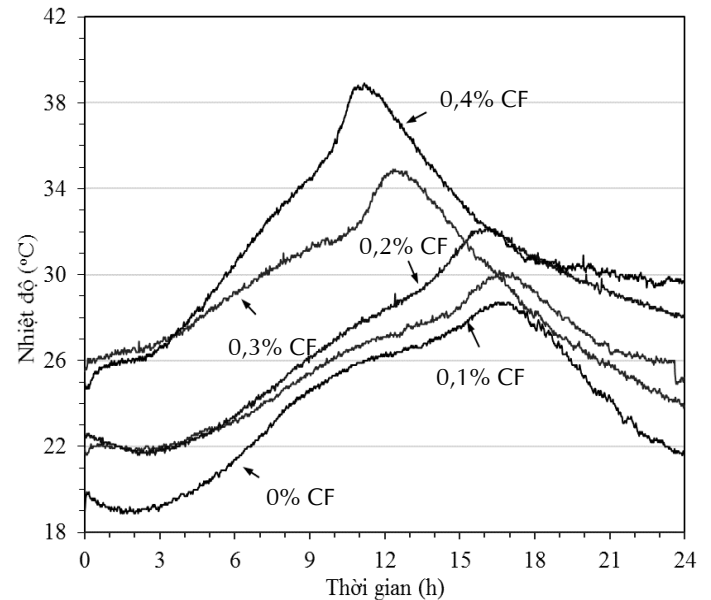
Ở các tuổi 1, 3 và 7 ngày, cường độ nén các mẫu có phụ gia CF có xu hướng tăng lên so với mẫu không có phụ gia, mức tăng trung bình ~ 8 % so với mẫu không phụ gia. Đối với các mẫu có phụ gia thì cường độ nén cũng có xu hướng tăng khi tăng hàm lượng phụ gia. Điều đó cho thấy sự tăng tốc độ thủy hóa của CF được thể hiện ngay ở các ngày tuổi sớm (1, 3, 7 ngày tuổi). Kết quả này phù hợp với kết quả cường độ nén trong nghiên cứu của Heikal [1]. Cường độ nén ở các ngày tuổi sớm này chủ yếu là do các sản phẩm thủy hóa của C_3S và C_3A , do đó sự tăng cường độ là do CF đã thúc đẩy sự thủy hóa của các khoáng này (điều này đã được minh chứng ở kết quả xác định thời gian đông kết, CF đã rút ngắn thời gian đông kết của xi măng).

Ở các tuổi 14 và 28 ngày, cường độ nén của các mẫu có phụ gia CF có sự tăng lên rõ rệt so với mẫu không có phụ gia, mức tăng trung bình tương ứng là ~ 14 % so với mẫu không có phụ gia (mức tăng cao hơn so với ở các ngày tuổi 1, 3, và 7). Đối với các mẫu có phụ gia CF, cường độ nén cũng có xu hướng tăng lên khi tăng hàm lượng phụ gia. Sự ảnh hưởng của CF đến tốc độ thủy hóa được thể hiện rõ ràng hơn ở các ngày tuổi 14, 28 ngày là do ở các ngày tuổi này CF không chỉ thúc đẩy thủy hóa của khoáng C_3S mà cả khoáng C_2S (là khoáng đóng góp nhiều vào cường độ tuổi muộn của xi măng Pooclăng) [9]. Ngoài ra, sự tăng rõ rệt ở tuổi muộn cũng có thể là do CF cũng thúc đẩy phản ứng puzolan giữa phụ gia xỉ và $Ca(OH)_2$ để tạo C-S-H, do CF làm tăng hàm lượng $Ca(OH)_2$ có trong đá xi măng [1].

Như vậy, CF làm tăng cường độ nén cả tuổi sớm và tuổi muộn của xi măng Yên Bái ở tất cả các ngày tuổi, và càng tăng hàm lượng phụ gia CF thì cường độ nén của xi măng càng tăng.

3.3. Đường cong thay đổi nhiệt độ của hồ xi măng

Kết quả đo sự thay đổi nhiệt độ trong 24h đầu của các mẫu hồ xi măng Yên Bái có và không có phụ gia CF được thể hiện trong Hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng của CF đến đường cong nhiệt độ của hồ xi măng trong 24 h đầu.

Kết quả trong Hình 4 cho thấy như sau:

Mẫu hồ xi măng có phụ gia CF có thời gian diễn ra giai đoạn cảm ứng ngắn hơn so với các mẫu không có phụ gia CF. Càng tăng hàm lượng phụ gia CF thì thời gian diễn ra giai đoạn cảm ứng ngày càng giảm.

Giai đoạn tăng tốc của đường cong thay đổi nhiệt độ của mẫu hồ xi măng không có phụ gia có độ dốc thoải hơn so với các mẫu có phụ gia. Hàm lượng phụ gia CF càng cao thì độ dốc của các đường cong thay đổi nhiệt độ của mẫu hồ xi măng càng lớn.

Vị trí peak nhiệt độ của mẫu có phụ gia CF xuất hiện sớm hơn so với mẫu không có phụ gia. Tăng hàm lượng CF sẽ làm vị trí của peak nhiệt độ xuất hiện càng sớm hơn.

Từ các kết quả trên, ta có thể kết luận được rằng phụ gia CF làm tăng tốc độ thủy hóa của xi măng Yên Bái trong giai đoạn 24 h đầu tiên này, chủ yếu là sự thủy hóa của C_3S và C_3A . Kết quả này phù hợp với kết quả xác định thời gian đông kết và cường độ 1 ngày tuổi.

4. Kết luận

Từ kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia CF (trong khoảng từ 0 đến 0,4 % khối lượng) đến các tính chất của xi măng PCB40 Yên Bái, ta có thể rút ra các kết luận sau:

Phụ gia CF không làm thay đổi lượng nước tiêu chuẩn của xi măng Yên Bái, lượng nước tiêu chuẩn của các mẫu đều là 32 %.

Phụ gia CF làm giảm thời gian đông kết của xi măng Yên Bái và khi tăng hàm lượng CF thì thời gian đông kết càng giảm. Khi tăng hàm lượng phụ gia CF từ 0 % đến 0,4 %, TGBĐDK giảm 30 phút từ 170 xuống 140 phút; TGKTĐK giảm 55 phút từ 270 xuống 215 phút. Thời gian đông kết của các mẫu có CF vẫn phù hợp với quy định đối với xi măng Poolăng hỗn hợp trong TCVN 6260:2009.

Phụ gia CF làm tăng cường độ nén của xi măng Yên Bái ở cả các ngày tuổi sớm (1, 3, 7 ngày) và tuổi muộn (14 và 28 ngày) và khi tăng hàm lượng CF thì cường độ nén của xi măng càng tăng. Cường độ 1, 3, 7 ngày của các mẫu có CF tăng trung bình ~8 % so với mẫu không có phụ gia. Cường độ 14 và 28 ngày của các mẫu có CF tăng trung bình ~14 % so với mẫu không có phụ gia.

Kết quả thời gian đông kết, cường độ nén và đường cong thay đổi nhiệt độ hồ xi măng đều cho thấy phụ gia CF làm tăng tốc độ thủy hóa của các khoáng C_3A , C_3S , và C_2S có trong clanhke xi măng và thúc đẩy phản ứng puzolan giữa phụ gia xỉ và $Ca(OH)_2$.

Các kết quả nghiên cứu cho thấy có thể sử dụng phụ gia CF làm phụ gia trong sản xuất xi măng để làm tăng cường độ tuổi sớm của xi măng Yên Bái.

Lời cảm ơn

Các tác giả xin chân thành cảm ơn Trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã hỗ trợ tài chính cho đề tài mã số T2018-PC-235 để thực hiện nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

- [1] Heikal M. (2004). Effect of calcium formate as an accelerator on the physicochemical and mechanical properties of pozzolanic cement pastes, *Cement and Concrete Research*, Elsevier, 34:1051 – 1056.
- [2] Hemalatha T., Sasmal S. (2017). Early-age strength development in fly ash blended cement composites: investigation through chemical activation, *Magazine of Concrete Research*, DOI: 10.1680/jmacr.17.00336
- [3] Dodson V. (1990). *Concrete Admixtures*, Chapter 4, Van Nostrand Reinhold, New York, pp 73-102.
- [4] Ramachandran, V.S. (1995). *Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology*, 2nd ed, Noyes Publications, USA.
- [5] TCVN 6017:2011. *Xi măng – Phương pháp xác định thời gian đông kết và độ ổn định thể tích*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.
- [6] TCVN 6016:2011. *Xi măng – Phương pháp thử - Xác định cường độ*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.
- [7] TCVN 6260-2009. *Xi măng Pooc-lăng hỗn hợp - Yêu cầu kỹ thuật*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.
- [8] Singh N.B., Abha K.M. (1983). Effect of calcium formate on the hydration of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, Elsevier, 13:619-625.
- [9] Geber, S. (1983). Evaluation of calcium formate and sodium formate as accelerating admixtures for Portland cement concrete, *ACI Journal Proceedings*, 80:439-444.