

Ảnh hưởng của phụ gia xỉ theo công nghệ nghiền riêng từng cấu tử đến tính chất của xi măng póc lăng xỉ lò cao bền sun phát

Tạ Ngọc Dũng^{1*}, Phạm Thanh Mai², Huỳnh Đăng Chính¹, Nguyễn Thị Ký¹

¹Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội

²Khoa Xây dựng, Trường Đại học Kiến Trúc Hà Nội, Việt Nam, Km 10, Đường Nguyễn Trãi, Quận Thanh Xuân, TP Hà Nội

TỪ KHOÁ

Phụ gia xỉ lò cao
Xi măng póc lăng xỉ lò cao
Xi măng póc lăng bền sun phát

TÓM TẮT

Thực nghiệm chế tạo các mẫu xi măng bền sun phát với công nghệ nghiền riêng từng cấu tử gồm clanhke xi măng Fico, thạch cao Thái Lan và xi Nhật Bản. Tỷ lệ xi Nhật Bản được khảo sát trong phối liệu xi măng là 0, 20, 30, 40, 50, 60, 70 % so với tổng lượng phối liệu. Kết quả khảo sát các tính chất của xi măng bền sun phát nhận được: hàm lượng phụ gia xỉ càng tăng thì nước tiêu chuẩn trong xi măng càng giảm (NTC từ 26,6 đến 27,2 %) so với mẫu xi măng không có phụ gia xỉ (NTC là 27,4 %). Thời gian bắt đầu đông kết tăng dần trong khoảng từ 85 đến 150 phút và thời gian kết thúc đông kết tăng dần trong khoảng từ 105 đến 195 phút của các mẫu xi măng khi có hàm lượng xi thay thế cho xi măng tăng dần từ 0 % đến 70 %. Các mẫu xi măng có hàm lượng xi tăng dần trong khoảng từ 40 % đến 70 % thì có cường độ bền nén tăng dần khi (21,3 - 25,5 MPa), độ nở sun phát và độ nở autoclave ổn định. Các mẫu xi măng có hàm lượng xi thấp từ 20 % đến 30 % đạt cường độ bền nén từ 18,5 đến 20,4 MPa nhỏ hơn mẫu B0 (20,6 MPa- mẫu không có phụ gia xỉ), độ nở sun phát tăng cao và độ bền sun phát của xi măng giảm.

KEYWORDS

Blast furnace slag additives
Blast furnace slag portland cement
Sulfate resisting portland cement

ABSTRACT

The experimenting had fabricated the sulfate resisting cement samples with separate crushing technology for each constituent including Fico cement clinker, Thai gypsum and Japanese slag. The Japanese slag percentage surveyed in the cement blending mix was 0, 20, 30, 40, 50, 60 and 70 % of the total cement blending mix. The study results of properties of sulfate resisting cement samples were obtained: The higher the slag additives content, the lower the normal consistency in the cement samples (from 26.6 % to 27.2 %) compared to the cement sample without slag additives (27.4 %). The initial setting time increases gradually in about 85 to 150 minutes and final setting time increases gradually in about 105 - 195 minutes when the content of substitute slag for cement of cement samples increases gradually from 0 % to 70 %. Cement samples with increasing slag content in the range of 40 % to 70 % had increased compressive strength (from 21.3 to 25.5 MPa), sulfate expansion and autoclave expansion were stable. Cement samples with low slag content of 20 % to 30 % achieved compressive strength of 18.5 to 20.4 MPa which was smaller than sample B0 (20.6 MPa for the sample without slag additive), sulfate expansion was increased and thus the sulfate resisting of the cement samples was reduced.

1. Giới thiệu

Xi măng xỉ lò cao đã có một lịch sử lâu dài của việc sử dụng thành công trong nhiều ứng dụng ở các công trình xây dựng ven biển và ngập mặn. Các xi măng xỉ thường được làm bằng cách nghiền hỗn hợp từ 80 % đến 85 % xỉ hạt, từ 10 % đến 15 % thạch cao hoặc anhydrit và khoảng 5 % xi măng Portland. Xi măng xỉ nổi bật ở đặc điểm là kháng với một loạt các tác nhân: nước biển, sunfat, axit yếu, clorua, hydroxit kiềm [1,

2, 8]. Ở châu Âu việc sử dụng các xỉ lò cao trong sản xuất xi măng hỗn hợp chiếm gần 20 phần trăm tổng số sản xuất xi măng thủy lực. Như ở Pháp, các loại xi măng xỉ đã được sử dụng vào đầu năm 1889 để xây dựng dưới lòng đất Paris là hệ thống tàu điện ngầm. Các ghi nhận việc sản xuất đầu tiên của xi măng póc lăng xỉ ở Đức là vào năm 1892. Ở Mỹ đầu tiên sản xuất xi măng póc lăng xỉ là vào năm 1896. Đến năm 1950, xỉ lò cao là được sử dụng trong sản xuất xi măng hoặc như một loại vật liệu xi măng ở hai cách cơ bản: như là một nguyên liệu để sản

*Tác giả liên hệ: dung.tangoc@hust.edu.vn

Nhận ngày 15/06/2021, giải trình ngày 19/07/2021, chấp nhận đăng 13/08/2021

xuất xi măng portland và như một vật liệu gốc xi măng kết hợp với xi măng, vôi, thạch cao, hoặc anhydrit [3 - 5]. Hiện nay, xi măng siêu bền sun phát đã được sử dụng rất thành công trong công việc của nước biển, ống bê tông tiếp xúc với nước ngầm hung hăng, trong nhà máy hóa chất,... Việc duy trì độ bền sun phát của xi măng là tuyệt vời -loại xi măng này nhiệt hydrat hóa thấp. So với xi măng póc lăng, chúng dễ bị cacbonat hóa quá trình bảo quản, và đòi hỏi phải chăm sóc thêm trong giai đoạn ổn định ban đầu để giữ cho bề mặt ẩm ướt và tránh bị bờ. Xi măng póc lăng xi lò cao là khả năng chống nước biển và thành phần hóa học khác hơn xi măng póc lăng thông thường. Trong đó, xi cao nhôm có được báo cáo để làm giảm sức đề kháng sun phát ở tỷ lệ thấp của xi măng thay thế tất cả xi tăng khả năng kháng sun phát ở mức khá cao (65 % hoặc nhiều hơn) [6-10]. Với các đặc điểm của xi măng póc lăng xi lò cao bền sun phát như vậy đã làm tăng cao sự cần thiết về nhu cầu nghiên cứu và phát triển của chúng loại xi măng này. Hình 1 là hình ảnh của một số công trình xây dựng ngầm và ngập mặn ở Việt Nam có sự ăn mòn sun phát.



Hình 1. Sự ăn mòn sun phát trong một số công trình xây dựng ngầm và ngập mặn ở Việt Nam.

Trong nghiên cứu này đã tiến hành khảo sát: “Ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia xi lò cao theo công nghệ nghiền riêng từng cấu tử đến tính chất của xi măng Póc lăng hỗn hợp bền sun phát.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu

Bảng 1.

Thành phần hạt và màu sắc của clanhke Tây Ninh.

Màu sắc	Thành phần hạt (%)			
	≤ 1 mm	1-5 mm	2-25 mm	≥ 25 mm
Xám - nâu	11,8	12,7	75,5	0

Các nguyên liệu sử dụng trong nghiên cứu gồm: Clanke xi măng FiCO của Công ty CP Xi măng FiCO Tây Ninh, được sản xuất tại Công ty Cổ phần Xi măng FiCO Tây Ninh. Thành phần hạt và màu sắc của clanke xi măng FiCO Tây Ninh được cho trong Bảng 1; Thạch cao Thái

Lan (CaSO₄.2H₂O, 94,65, AR- Thái Lan); Xi Nhật Bản có thành phần hạt, màu sắc và tính chất cơ lý được cho trong Bảng 2.

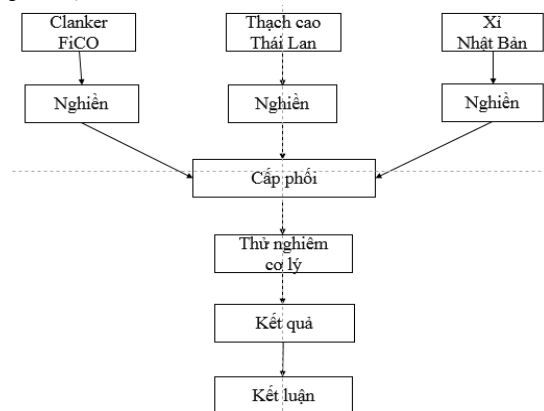
Bảng 2.

Thành phần hạt, màu sắc và tính chất cơ lý của Thạch cao Thái Lan.

Màu sắc	Thành phần hạt (%)			
	≤ 1 mm	1-5 mm	2-25 mm	≥ 25 mm
Xám bạc	14,89	85,11	0	0
Chi tiêu	Đơn vị	Phương pháp thử nghiệm		Kết quả
Độ hoạt tính cường độ	%	TCVN 4315:2007		64,5
Dung trọng	g/L	TCVN 4030:2003	1,226	
Khối lượng riêng	g/cm ³	TCVN 4030:2003	2,87	

2.2. Quy trình thực nghiệm

Các cấu tử phối liệu bao gồm: Clanhke xi măng FiCO, thạch cao Thái Lan và xi Nhật Bản được nghiền riêng trên máy nghiền bi (thùng nghiền có kích thước φ 500 mm × L 500 mm; năng suất 5 kg/lần nghiền) đến độ mịn yêu cầu. Sau đó, các cấu tử phối liệu này được cấp phối xi măng OPC theo hàm lượng: x % clanhke xi măng FiCO + y % thạch cao Thái Lan + z % xi Nhật Bản (với: z = 0, 20, 30, 40, 50, 60, 70; y = 5; x = 100-y-z), thu được các mẫu xi măng hỗn hợp bền sun phát và được ký hiệu mẫu tương ứng là: B0, B1, B2, B3, B4, B5 và B6. Sơ đồ thực nghiệm chế tạo các mẫu xi măng được thể hiện ở Hình 2. Các mẫu xi măng chế tạo này tiếp theo được đem đo các chỉ tiêu và khảo sát nước tiêu chuẩn, thời gian đông kết và cường độ của mẫu đá xi măng chế tạo.



Hình 2. Sơ đồ thực nghiệm chế tạo các mẫu xi măng hỗn hợp bền sun phát theo công nghệ nghiền riêng từng cấu tử.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu

Các phương pháp khảo sát tính chất của mẫu xi măng thực nghiệm gồm: xác định lượng nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết xác định theo TCVN 6017-1995 ISO 9597-1989; xác định cường độ của xi măng theo TCVN 6016:2011; xác định độ nở autoclave theo TCVN 8877:2011; xác định độ nở thanh vữa trong dung dịch sun phat ở tuổi 6 tháng (TCVN 7713:2007); kính hiển vi điện tử quét (SEM) được chụp trên máy S-4800 Trung tâm nghiên cứu Vật liệu Polyme - Đại học Bách Khoa Hà Nội.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia xi đến nước tiêu chuẩn, thời gian đông kết và phát triển cường độ của xi măng poóc lăng bền sun phat

Kết quả ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia xi đến nước tiêu chuẩn, thời gian ninh kết, sự phát triển cường độ của các mẫu xi măng poóc lăng bền sun phat B0, B1, B2, B3, B4, B5 và B6 được thể hiện tương ứng ở Bảng 3 và các Hình 3, Hình 4, Hình 5.

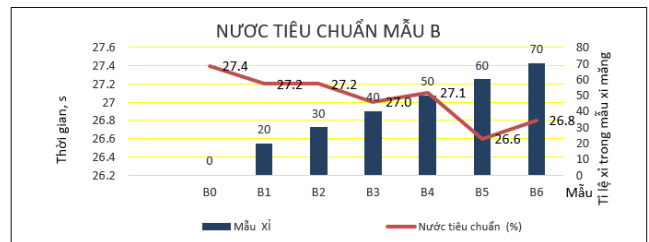
Bảng 3.

Ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia xi đến nước tiêu chuẩn, thời gian ninh kết và phát triển cường độ của các mẫu xi măng poóc lăng bền sun phat.

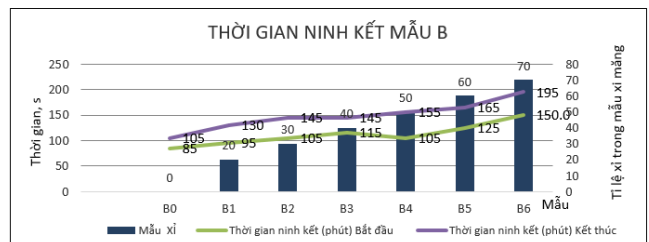
Mẫu	Cấp phối (%)			Nước tiêu chuẩn (%)	Thời gian ninh kết (phút)		Cường độ nén (MPa)
	Clanhke	Thạch cao	Xi		Bắt đầu	Kết thúc	
B0	95	5	0	27,4	85	105	20,6
B1	75	5	20	27,2	95	130	18,5
B2	65	5	30	27,2	105	145	20,4
B3	55	5	40	27,0	115	145	21,3
B4	45	5	50	27,1	105	155	23,4
B5	35	5	60	26,6	125	165	24,2
B6	25	5	70	26,8	150	195	25,5

Kết quả khảo sát cho thấy, nước tiêu chuẩn của các mẫu xi măng có phụ gia xi đều giảm (từ 26,6 % xuống 27,2 %) so với mẫu xi măng không có phụ gia xi (27,4 %), mẫu có khoảng hàm lượng phụ gia xi

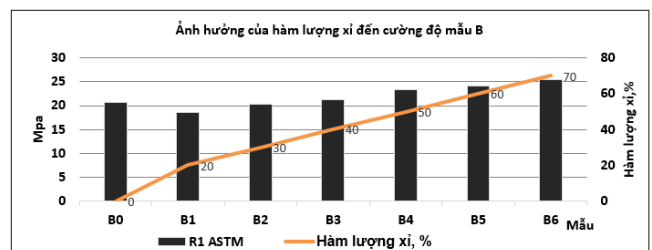
càng tăng thì nước tiêu chuẩn càng giảm hơn. Điều này có thể được giải thích là do hàm lượng xi được thay thế cho xi măng, với hàm lượng xi măng càng giảm thì lượng nước để đảm bảo cho xi măng đạt độ dẻo tiêu chuẩn càng giảm [TCVN 6017-1995]. Thời gian bắt đầu đông kết (BĐĐK tăng dần 85 lên 150 phút) và thời gian kết thúc đông kết (KTĐK tăng dần 105 lên 195 phút) của các mẫu tăng dần khi hàm lượng xi thay thế cho xi măng tăng dần từ 0 % đến 70 %. Điều này có thể được giải thích là với hàm lượng xi tăng lên thay thế cho hàm lượng xi măng thì lượng các khoáng hình thành trong các mẫu hồ xi măng giảm dần đến làm tăng thời gian đông kết của xi măng. Cường độ bền nén 1 ngày (ASTM) của các mẫu xi măng đạt nhỏ hơn mẫu B0 khi có hàm lượng xi thấp từ 20 % đến 30 % (từ 18,5 đến 20,4 MPa), sau đó đạt lớn hơn mẫu B0 và tăng dần khi hàm lượng xi tăng dần từ 40 % đến 70 % (tương ứng có cường độ bền nén đạt từ 21,3 đến 25,5 MPa), đạt yêu cầu theo tiêu chuẩn TCVN 6016:2011.



Hình 3. Ảnh hưởng của hàm lượng xi lò cao đến lượng nước tiêu chuẩn của các mẫu xi măng.



Hình 4. Ảnh hưởng của hàm lượng của xi lò cao đến thời gian đông kết của các mẫu xi măng.



Hình 5. Kết quả ảnh hưởng của hàm lượng xi lò cao đến phát triển cường độ các mẫu xi măng.

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia xi đến độ nở sun phát, độ nở autoclave của xi măng poóc lăng bền sun phát

Bảng 4.

Ảnh hưởng của hàm lượng xi đến độ nở sun phát, độ nở autoclave của mẫu xi măng bền sun phát.

Mẫu	Cấp phối (%)			Độ nở sun phát		Độ nở Autoclave (%)	Độ nở sun phát (%) 6 tháng
	Clanhke	Thạch cao	Xi	7 ngày	14 ngày		
B0	95	5	0	0,010	0,012	0,88	0,126
B1	75	5	20	0,005	0,011	0,63	0,086
B2	65	5	30	0,009	0,014	0,51	0,040
B3	55	5	40	0,010	0,015	0,27	0,020
B4	45	5	50	0,013	0,018	0,25	0,020
B5	35	5	60	0,006	0,011	0,19	0,016
B6	25	5	70	0,006	0,003	0,11	0,012

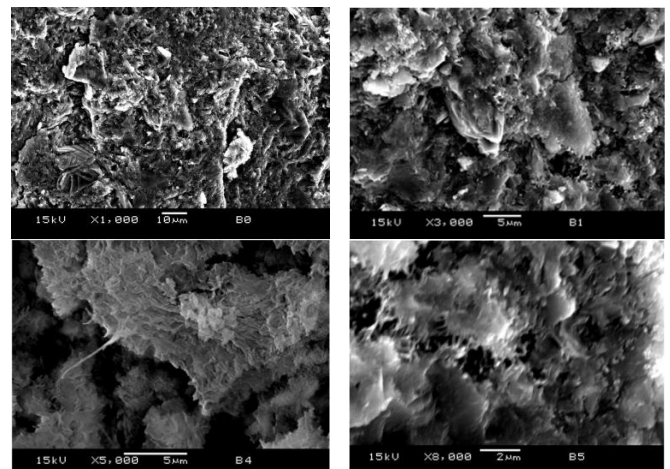
Bảng 4 là kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng xi đến độ nở sun phát 7 ngày, 14 ngày và độ nở autoclave (%) của các mẫu xi măng poóc lăng bền sun phát B0, B1, B2, B3, B4, B5 và B6. Kết quả khảo sát cho thấy, với hàm lượng xi tăng dần từ 0 % đến 70 % thì độ nở sun phát 7 ngày và 14 ngày đạt ổn định từ 0,003 % đến 0,018 %. Độ nở autoclave và độ nở sun phát 6 tháng ở các mẫu có hàm lượng xi 40 – 70 % là ổn định đạt tương ứng 0,11 - 0,27 % và 0,02 - 0,01 %. Các mẫu B0, B1, B2 với hàm lượng xi thấp (từ 0 % đến 30 %) có độ nở autoclave cao 0,88 - 0,51 %, độ nở sun phát 6 tháng cũng tăng cao 0,126 - 0,04 %. Như vậy, các mẫu xi măng có độ nở sun phát và độ nở autoclave ổn định tương ứng với hàm lượng xi pha vào xi măng là từ 40 % đến 70 %; ở hàm lượng xi pha vào xi măng giảm 0 % đến 30 % thì độ nở sun phát tăng cao tương ứng sẽ làm giảm độ bền sun phát của xi măng. Mẫu xi măng B0 có độ nở autoclave > 0,8 % nên ở cấp phối xi măng này không thỏa mãn yêu cầu theo TCVN 8877:2011.

3.3. Hình thái học bề mặt của các mẫu xi măng poóc lăng bền sun phát

Kết quả chụp hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu xi măng poóc lăng bền sun phát được lựa chọn chụp cho các mẫu B0, B1, B4, B5 là các mẫu có độ bền sun phát tốt B4, B5 so sánh với các mẫu có độ bền sun phát không đạt yêu cầu B0 và thấp B1. Kết quả hiển vi điện tử quét SEM của các mẫu được thể hiện ở Hình 6.

Hình chụp hiển vi điện tử quét trên Hình 6 cho thấy, ở các mẫu B0, B1 chưa có sự hình thành các khoáng dạng C-S-H hoặc các khoáng C-S-H đã hình thành nhưng rất ít; ở các mẫu B4, B5 đã hình thành các khoáng dạng C-S-H trong làm lấp đầy lỗ trống và hình thành C-S-H hình

kim lấp đầy thêm làm cấu trúc xi măng bền vững hơn. Điều này có thể là nguyên nhân làm ảnh hưởng đến độ bền sun phát của các mẫu xi măng [4-6].



Hình 6. Hiển vi điện tử quét SEM của các mẫu xi măng bền poóc lăng sun phát B0, B1, B4, B5.

4. Kết luận

Thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia xi tới tính chất của xi măng pooc lăng bền sun phát cho thấy có thể chế tạo được xi măng poóc lăng bền sun phát cao từ nguyên liệu clanhke FICO Tây Ninh và xi Nhật Bản. Các mẫu xi măng có phụ gia xi đều giảm nước tiêu chuẩn (NTC từ 26,6 đến 27,2 %) so với mẫu xi măng không có phụ

gia xỉ (NTC là 27,4 %), khi hàm lượng phụ gia xỉ càng tăng thì nước tiêu chuẩn trong xỉ càng giảm hơn. Thời gian bắt đầu đông kết (BĐĐK) tăng dần trong khoảng từ 85 đến 150 phút và thời gian kết thúc đông kết (KTĐK) tăng dần trong khoảng từ 105 đến 195 phút của các mẫu xỉ măng khi có hàm lượng xỉ thay thế cho xỉ măng tăng dần từ 0 % đến 70 %. Cường độ bền nén 1 ngày (ASTM) của các mẫu xỉ măng có hàm lượng xỉ thấp 20 % đến 30 % đạt 18,5 đến 20,4 MPa nhỏ hơn mẫu B0 (20,6 MPa), Cường độ bền nén tăng dần khi hàm lượng xỉ tăng dần 40 % đến 70 % (tương ứng có cường độ bền nén tăng dần từ 21,3 đến 25,5 MPa) và đều đạt yêu cầu theo tiêu chuẩn TCVN 6016:2011. Các mẫu xỉ măng có độ nở sun phát và độ nở autoclave ổn định tương ứng với hàm lượng xỉ pha vào xỉ măng là từ 40 % đến 70 %. Ở mẫu xỉ măng có hàm lượng xỉ giảm trong khoảng từ 0 % đến 30 % thì độ nở sun phát tăng cao tương ứng với độ bền sun phát của xỉ măng giảm đi. Mẫu xỉ măng B0 có độ nở autoclave > 0,8 % nên ở cấp phối xỉ măng này không thỏa mãn yêu cầu theo TCVN 8877:2011.

Tài liệu tham khảo

- [1]. A.M.Hossack and M.D. Thomas. "The effect of temperature on the rate of sulfate attack of Portland cement blended mortars in Na₂SO₄ solution," *Cement and Concrete Research*, Vol.73, pp. 136-142, Jul.2015, DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.02.024
- [2]. Y.Ueki. "History and Utilization of Portland Blast Furnace Slag Cement." *Nippon steel & sumitomo metal technical*, Vol.109,pp. 666-943, 2015.
- [3]. S.M. Alaud. "Ground granulated blast-furnace and corex slag – comparative study," *Advances in Engineering Materials, Structures and Systems: Innovations, Mechanics and Applications* – Zingoni (Ed.), © 2019 Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-1-138-38696-9, 1636-1640 (2019). Doi: [10.1201/9780429426506-283](https://doi.org/10.1201/9780429426506-283).
- [4]. W.B. Leonard, A. E. Bryce, K. Paul , M.Della , M.C. Roy Bayard , R. Douglas Hooton, W. Donald, L.Mauro, J. Scali Ravindra . K. Dhir Gunnar , M. Idorn, V. M. Malhotra. "Ground Granulated Blast-Furnace Slag as a Cementitious Constituent in Concrete," Reported by ACI Committee 233R-95,2000.
- [5]. Z. Tan, G. De Schutter, G. Ye, Y. Gao, L. Machiels. Influence of particle size on the early hydration of slagparticle activated by Ca(OH)₂ solution. *Constraction Building Material* 52 488-493 (2014).
- [6]. Rob B. Polder, Timo G. Nijland, Mario R. de Rooij. Experience with the durability of blast furnace slag cement concrete with high slag content (CEM III/B) in the Netherlands since the 1920's. *Technical Sciences*, TNO 2013 R10100 (2013).
- [7]. Wang.P.Z. *Advances in Cement Research* 17(4) 161-166 (2005).
- [8]. Lương Đức Long. *Nghiên cứu sử dụng xỉ hạt lò cao cho sản xuất xỉ măng tại Việt Nam*. KQNC 1157/1158, thư viện KHCN-Bộ Xây dựng (2009).
- [9]. Bùi Văn Chén. *Kỹ Thuật Sản xuất Chất kết dính*. NXB Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội (1998).
- [10]. QCVN 16:2014/BXD. *Qui chuẩn kỹ thuật Quốc gia về sản phẩm, hàng hóa vật liệu xây dựng* (2014).