

CƯỜNG ĐỘ VÀ SỨC KHÁNG CHLORIDE XÂM NHẬP CỦA BÊ TÔNG SỬ DỤNG POZZOLAN TỰ NHIÊN VÀ BỘT ĐÁ VÔI

THE COMPRESSIVE STRENGTH AND CHLORIDE RESISTANCE OF CONCRETE CONTAINING NATURAL POZZOLAN AND LIMESTONE POWDER

PHẠM VĂN TOÀN*, PHẠM THỊ LY

Khoa Công trình, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

*Email liên hệ: toanpv@vamaru.edu.vn

Tóm tắt

Bài báo nghiên cứu ảnh hưởng của Pozzolan tự nhiên và bột đá vôi được sử dụng thay thế một phần cho cốt liệu hạt mịn đối với cường độ và sức kháng chloride (Cl^-) của bê tông trong môi trường đất nhiễm phèn, nhiễm mặn, ... đây là một trong những ion nguy hại nhất cho kết cấu bê tông cốt thép. Kết quả nghiên cứu cho thấy sử dụng Pozzolan tự nhiên có thể nâng cao cường độ của bê tông và sức kháng chloride thâm nhập trong các môi trường này. Trong khi đó, sự có mặt của bột đá vôi cải thiện không đáng kể đến cường độ nhưng lại góp phần tăng sức kháng chloride của bê tông.

Từ khóa: Pozzolan tự nhiên, bột đá vôi, chloride ion, cường độ, độ bền của bê tông.

Abstract

This study investigated the effects of limestone powder and natural Pozzolan as partial aggregate replacement on the compressive strength and Chloride (Cl^-) impermeability of concretes caused by the attack of an aggressive chemical solution composed of ion Cl^- such as sea water invasion. The results showed that the utilization of natural Pozzolan can improve the compressive strength and chloride resistance of concrete. The addition of limestone powder can result in insignificant effect on the compressive strength, however, considerably improve the chloride resistance of concrete.

Keywords: Natural pozzolan, Limestone powder, chloride ion, compressive strength, durability of concrete.

1. Giới thiệu

Hiện nay, ngành công nghiệp bê tông đang đối mặt với những yêu cầu giảm giá thành vật liệu, tận dụng vật

liệu sẵn có của địa phương, đa dạng hóa nguồn vật liệu xây dựng trong bối cảnh nguồn vật liệu đang dần cạn kiệt, giảm khí thải CO_2 do sử dụng vật liệu là xi măng OPC, ... Xuất phát từ những lý do trên, đã có rất nhiều nghiên cứu về việc sử dụng các vật liệu xây dựng thay thế như tro bay là phụ phẩm của các nhà máy sản xuất xi măng, xi lò cao là phụ phẩm của các nhà máy luyện thép, Silica fume, Pozzolan tự nhiên và bột đá vôi pha trộn trong hỗn hợp Portland xi măng (OPC) đã được thực hiện nhằm cải thiện tính năng cơ lý và độ bền của bê tông đồng thời đem lại hiệu quả kinh tế - kỹ thuật và giảm tác động đến môi trường [1-5].

Việc sử dụng đá vôi trong hỗn hợp bê tông bao gồm cả việc thay thế cho xi măng cũng như thay thế cho cốt liệu đã trở nên phổ biến trên toàn thế giới bởi các lợi ích về kinh tế - kỹ thuật như tăng tỷ trọng và tăng tính chống thấm của bê tông. Tiêu chuẩn châu Âu - the European standard (EN 197-1-2000) [6] và tiêu chuẩn Mỹ ASTM standard (C150-04) [7] cho phép tỷ lệ bột đá vôi trong xi măng chiếm từ 5% cho đến 35%. Makhaloufi và các cộng sự [8] cũng công bố rằng việc kết hợp của bột đá vôi cùng với Pozzolan tự nhiên, xi lò cao và silica fume giúp nâng cao các chỉ tiêu cơ lý và tính kháng axit của vữa xi măng hỗn hợp. Garcı và các cộng sự [9] báo cáo rằng vữa xi măng Pozzolan tự nhiên có sức kháng cao đối với sự xâm nhập của Sulfuric axit, Hydrochloric axit, Sulfate và Chloride ion.

Trong khi đó kết cấu bê tông cốt thép đang ngày càng phải đối mặt với những môi trường bất lợi như môi trường nước mặn, nước lợ hay nước nhiễm axit (Acid Sulfate Soils) do biến đổi khí hậu và hiện tượng nước biển dâng cao ngày càng xâm lấn vào đất liền. Sự xâm nhập ion như Chloride ion (Cl^-) được coi là một trong các ion phá hoại nguy hiểm nhất đối với bê tông cốt thép.

Do đó, ảnh hưởng của Pozzolan tự nhiên và bột đá vôi tới sự phát triển cường độ và sức kháng ion Chloride xâm nhập của bê tông đã được nghiên cứu trong bài báo này.

2. Thí nghiệm

2.1. Vật liệu

Trong nghiên cứu này, bê tông xi măng sử dụng bột đá vôi - Limestone powder (L) và Pozzolan tự nhiên - Natural Pozzolan (NP) thay thế một phần cốt liệu hạt mịn. Xi măng PC 40 (C) với tỷ trọng $3,16\text{g/cm}^3$ và độ mịn $3290\text{cm}^2/\text{g}$. Thành phần hóa học của hỗn hợp xi măng, bột đá vôi, Pozzolan tự nhiên được thể hiện trong Bảng 1. Cốt liệu đá nghiền Quartz Porphyry được sử dụng làm cốt liệu hạt mịn và hạt thô thông thường. Tỷ trọng của bột đá vôi là $2,71\text{g/cm}^3$. Tỷ trọng của cốt liệu hạt mịn và cốt liệu hạt thô và Pozzolan tự nhiên ở trạng thái bão hòa nước khô bề mặt của cốt liệu mịn, cốt liệu thô và pozzolan tự nhiên lần lượt là $2,61\text{g/cm}^3$, $2,61\text{g/cm}^3$ và $2,11\text{g/cm}^3$. Hàm lượng nước hấp thụ của cốt liệu mịn, cốt liệu thô và Pozzolan tự nhiên lần lượt là 1,04%, 0,6% and 9,27%. Độ hoạt tính của Pozzolan tự nhiên được xác định bằng chỉ số API (Assessed Pozzolanic-activity Index) với giá trị là 14,4% xác định bằng phương pháp API [10].

Bảng 1. Thành phần hóa học của xi măng, bột đá vôi và Pozzolan tự nhiên

Thành phần %	Xi măng (C)	Bột đá vôi (L)	Pozzolan tự nhiên (NP)
SiO ₂	20,29	0,189	73,61
Al ₂ O ₃	4,91	-	14,69
Fe ₂ O ₃	2,96	0,057	2,63
CaO	65,05	55,75	2,02
MgO	1,20	-	0,28
SO ₃	1,93	0,20	0,066
K ₂ O	0,39	-	3,88
Na ₂ O	0,26	-	2,27
Cl ⁻	0,006	-	0,061
LOI	2,44	43,91	2,39

2.2. Hỗn hợp cấp phối bê tông

Hỗn hợp cấp phối bê tông và các đặc tính của bê tông tươi được thể hiện trong Bảng 2 và 3. Các cấp phối bê tông được thiết kế với hàm lượng xi măng là 425kg/m^3 , hàm lượng cốt liệu thô là 1005kg/m^3 và tỷ lệ nước trên xi măng là 0,40. Tỷ lệ thay thế của cốt liệu mịn bằng bột đá vôi và Pozzolan tự nhiên lần lượt là 5% và 55%. Các hỗn hợp bê tông xi măng được ký hiệu là (L5), (NP55) and (L5NP55) lần lượt là bê tông sử dụng bột đá vôi, bê tông sử dụng Pozzolan tự nhiên và bê tông sử dụng cả bột đá vôi và Pozzolan tự nhiên. Bê tông tham chiếu - Reference concrete (Ref) là bê

tông với hàm lượng thay thế của cốt liệu mịn bằng bột đá vôi và Pozzolan tự nhiên là 0%.

Bảng 2. Hỗn hợp cấp phối bê tông

Tên hỗn hợp	Khối lượng đơn vị (kg/m ³)					Cấp phối hạt thô
	C	W	Cấp phối hạt mịn			
			L	NP	Cát	
Ref	425	170	0	0	758	1005
L5	425	170	39	0	720	1005
NP55	425	170	0	337	341	1005
L5NP55	425	170	39	337	303	1005

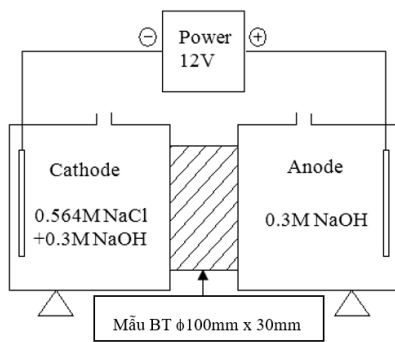
Bảng 3. Tính chất của bê tông tươi

Tên hỗn hợp	Độ sụt (cm)		Hàm lượng khí (%)	
	Giá trị thiết kế	Giá trị đo thực tế	Giá trị thiết kế	Giá trị đo thực tế
Ref	10,0±2,0	9,5	2,0±0,5	1,8
L5	10,0±2,0	9,5	2,0±0,5	1,8
NP55	10,0±2,0	9,5	2,0±0,5	2,0
L5NP55	10,0±2,0	9,5	2,0±0,5	1,5

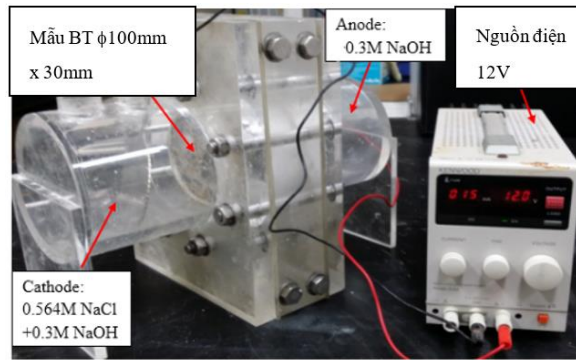
2.3. Thí nghiệm và phương pháp tiến hành

(1) Xác định hàm lượng Portlandite

Hàm lượng Portlandite Ca(OH)₂ được xác định bằng phương pháp phân tích thay đổi khối lượng theo các nhiệt độ nung khác nhau (TG-DTA) và kết hợp với thí nghiệm hóa học. Mẫu thí nghiệm được lấy từ lõi của bê tông sau thí nghiệm nén và loại bỏ tối đa cốt liệu hạt lớn để quá trình nghiền mẫu sang dạng bột có hàm lượng vữa xi măng cao trong khi tỷ lệ cốt liệu lẫn trong mẫu có hàm lượng càng thấp càng tốt. Tỷ lệ cốt liệu mịn và xi măng được xác định bằng thí nghiệm hóa học do Kansai và các cộng sự [11] đã công bố như sau. Lấy xấp xỉ 0,5g bột hỗn hợp vào cốc thí nghiệm sau đó rót vào 200mL dung dịch Sodium Gluconate nồng độ 15%. Dung dịch Sodium Gluconate không tham gia phản ứng với CaCO₃ chỉ hòa tan xi măng. Sau đó dung dịch được khuấy đều trong 30 phút bằng máy khuấy từ tính. Sau đó toàn bộ hỗn hợp còn lại được lọc bằng giấy lọc và sấy ở nhiệt độ 105^oC trong vòng 12 giờ để làm bay hơi hết nước tự do sau đó được làm mát trong buồng hút chân không trong 30 phút. Sau đó khối lượng phần còn lại được cân xác định khối lượng của cấp phối. Thành phần xi măng trong mẫu được tính trực tiếp dựa trên tính toán sự thay đổi



Hình 1. Sơ đồ thí nghiệm đo thấm nhập ion Chloride



Hình 2. Thiết bị dùng cho thí nghiệm đo thấm nhập ion Chloride

khối lượng trước và sau thí nghiệm hóa học ở trên. Hàm lượng Portlandite Ca(OH)_2 được xác định dựa trên tính toán kết hợp kết quả thí nghiệm hóa học và thí nghiệm TG-DTA theo công thức sau:

$$CH = \frac{CH_1}{c} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó:

CH : Hàm lượng % của Ca(OH)_2 trong bột hồ xi măng (khối lượng%);

CH_1 : Lượng Ca(OH)_2 trong kết quả tính của phương pháp TG-DTA;

c : Lượng xi măng trong mẫu xác định trên kết quả thí nghiệm hóa học [11]:

$$C(\%) = \frac{m_s - m_r}{m_s} \times 100 \quad (2)$$

Trong đó:

m_s : Khối lượng của bột bê tông nghiền mẫu;

m_r : Khối lượng còn lại sau khi sấy khô ở nhiệt độ 105°C .

(2) Thí nghiệm nén

3 mẫu lăng trụ tròn của từng hỗn hợp cấp phối được tiến hành nén mẫu ở các tuổi 3 và 28 sau khi đúc.

(3) Thí nghiệm xác định hệ số thấm nhập của chloride ion trong mẫu bê tông

Thí nghiệm xâm nhập trạng thái tĩnh - The Steady - State migration test [12, 13] được sử dụng để tính toán hệ số thấm nhập của ion Chloride trong mẫu bê tông.

Trong thí nghiệm này mẫu bê tông lăng trụ có đường kính 100mm chiều cao 30mm được cắt ra từ đoạn giữa của mẫu đúc bê tông lăng trụ có cùng đường kính 100mm và chiều cao 200mm được bảo dưỡng ở điều kiện tiêu chuẩn 91 ngày tuổi. Theo như công bố của Kaid và các cộng sự [5], các chỉ số về độ bền của bê tông xi măng chứa Pozzolan tự nhiên nên được kiểm tra ở độ tuổi từ 60 đến 132 ngày tuổi bởi hoạt

tính Pozzolan sẽ phát huy hiệu quả bắt đầu ở độ tuổi này. Các mẫu thử được phủ đường chu vi mẫu xung quanh bằng lớp Epoxy chống thấm và được bố trí sơ đồ thí nghiệm như ở Hình 1. Hệ số thấm nhập của các cấp phối bê tông được tính toán dựa trên kết quả thí nghiệm của 3 mẫu. Điện thế 12V được đưa vào 2 buồng Anode và Cathode. Nồng độ ion Chloride được đo bằng thiết bị đo nồng độ ion ghi sắc Dionex ICS-1000. Thông lượng của ion Chloride ở trạng thái tĩnh được tính theo công thức:

$$J_{Cl} = \frac{V \Delta C_{Cl}}{A \Delta t} \quad (3)$$

Trong đó:

J_{Cl} : Thông lượng của ion Chloride ở trạng thái tĩnh ($\text{mol/m}^2\text{s}$);

V : Thể tích khoang chứa Anode (m^3);

A : Diện tích mặt cắt ngang mẫu (m^2)

$\Delta C_{Cl}/\Delta t$: Độ biến thiên nồng độ Chloride ở cực Anode ($\text{mol/m}^3\text{s}$).

Hệ số thấm nhập ion Chloride được tính toán theo công thức:

$$D_e = \frac{J_{Cl} R T L}{|Z| F C_{Cl}} \quad (4)$$

Trong đó:

D_e : Hệ số thấm nhập ion (m^2s);

R : Hằng số khí ($8,3144\text{J/mol K}$);

T : Nhiệt độ tuyệt đối của dung dịch ở anode (K);

Z : Điện tích của ion Chloride ion (-1);

F : Hằng số Faraday ($96,480\text{J/V mol}$);

C_{Cl} : Nồng độ trung bình tại khoang Cathode (mol/m^3);

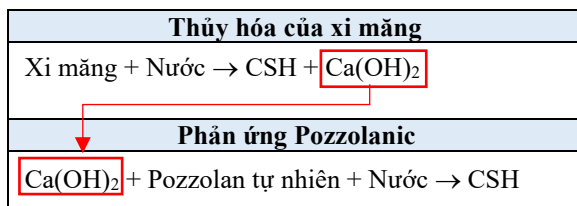
E : Hiệu điện thế thực tế trên bề mặt mẫu (V);

L : Chiều cao mẫu (m).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hàm lượng Portlandite ($Ca(OH)_2$)

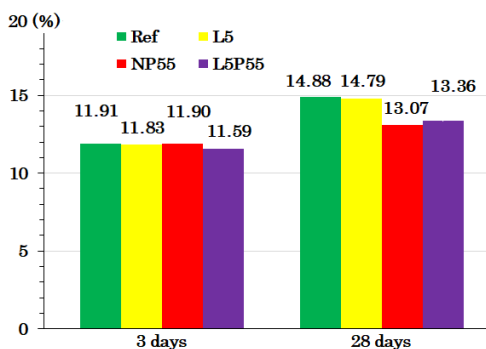
Hình 3 thể hiện hàm lượng $Ca(OH)_2$ của mẫu vữa xi măng lấy trong bê tông ở 3 và 28 ngày tuổi. Kết quả thí nghiệm cho thấy ở 3 ngày tuổi, hàm lượng $Ca(OH)_2$ có trong mẫu bê tông chứa Pozzolan tự nhiên (L5NP55) and (NP55) xấp xỉ bằng với hàm lượng $Ca(OH)_2$ có trong mẫu bê tông chứa bột đá vôi và bê tông tham chiếu (Ref). Tuy nhiên ở 28 ngày tuổi, hàm lượng $Ca(OH)_2$ của mẫu (L5NP55) và (NP55) thấp hơn đáng kể so với hàm lượng trong mẫu (Ref) và (L5). Sự giảm hàm lượng $Ca(OH)_2$ có trong bê tông chứa Pozzolan tự nhiên sau 28 ngày là do $Ca(OH)_2$ bị tiêu thụ trong các phản ứng Pozzolanic. Như đã biết $Ca(OH)_2$ là sản phẩm của quá trình thủy hóa của xi măng [14]; Cũng chính nhờ phản ứng Pozzolanic góp phần tạo ra thêm CSH là thành phần làm tăng độ đặc chắc của kết cấu bê tông xi măng. Phản ứng thủy hóa của xi măng và phản ứng Pozzolanic được thể hiện theo cơ chế như sau:



Ngược lại, kết quả thí nghiệm cho thấy hầu như không có sự khác biệt giữa L5 và Ref ở các độ tuổi của bê tông cho thấy ảnh hưởng của bột đá vôi đến quá trình thủy hóa của của xi măng là không đáng kể.

3.2. Cường độ nén của bê tông

Cường độ nén của bê tông ở các ngày tuổi khác nhau được thể hiện trên Hình 4. Có thể thấy rằng ở 3 ngày tuổi, cường độ nén của bê tông chứa Pozzolan tự nhiên bao gồm (NP55) và (L5NP55) gần như tương đương với cường độ của bê tông (Ref) và (L5). Như

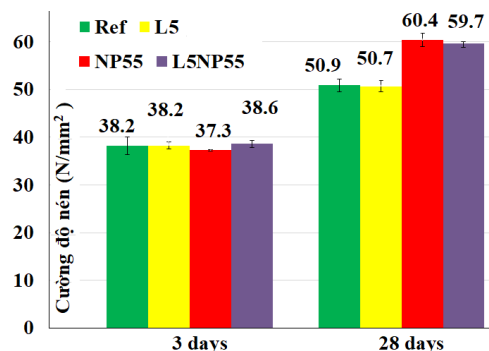


Hình 3. Hàm lượng % Portlandite ($Ca(OH)_2$) (g/100g xi măng đã thủy hóa trong hỗn hợp bê tông)

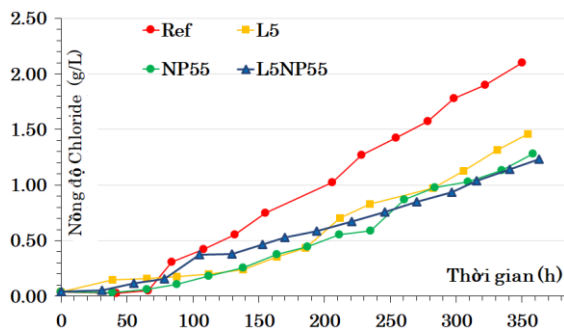
vậy việc thay thế cốt liệu hạt mịn bằng Pozzolan tự nhiên trong bê tông không ảnh hưởng đến cường độ của bê tông ở tuổi sớm (dưới 3 ngày tuổi). Tuy nhiên, ở tuổi muộn hơn 28 ngày tuổi cường độ nén của bê tông (NP55) and (L5NP55) cao hơn đáng kể (tăng khoảng 20%) so với cường độ của bê tông (Ref) và (L5). Liên hệ với kết quả thí nghiệm xác định hàm lượng Portlandite $Ca(OH)_2$, có thể thấy rằng phản ứng Pozzolanic giữa Pozzolan tự nhiên và $Ca(OH)_2$ đã tạo ra thêm các sản phẩm CSH dẫn đến sự đặc chắc hơn trong kết cấu xi măng bê tông làm tăng cường độ của bê tông có chứa Pozzolan tự nhiên sau 28 ngày tuổi. Cường độ nén của bê tông (NP55) và (L5NP55) là tương đối bằng nhau với cùng tuổi bê tông. Hơn nữa cường độ nén của bê tông (L5) chứa bột đá vôi thay thế một phần cốt liệu hạt mịn gần như bằng với cường độ nén của bê tông tham chiếu (Ref) sau 3 và 28 ngày tuổi. Các kết quả này cho thấy ảnh hưởng của bột đá vôi đối với quá trình phát triển cường độ nén của bê tông là không đáng kể. Điều này trái ngược với việc sử dụng Pozzolan tự nhiên thay thế một phần cốt liệu mịn đã góp phần tăng cường độ của bê tông xi măng.

3.3. Hệ số thấm nhập ion Chloride - Chloride diffusion coefficient

Hình 5 và 6 biểu diễn tổng nồng độ Chloride tích lũy phía cực Anode theo thời gian và hệ số thấm nhập ion Chloride của các loại cấp phối bê tông. Kết quả thí nghiệm cho thấy rằng mức độ thấm nhập ion Chloride thấp nhất ở các bê tông chứa Pozzolan tự nhiên (NP55) và (L5NP55) tiếp đến là bê tông chứa bột đá vôi (L5). Bê tông tham chiếu (Ref) có mức độ thấm nhập ion Chloride cao nhất. Rõ ràng việc sử dụng Pozzolan tự nhiên đã góp phần nâng cao khả năng chống thấm thấu của ion Chloride trong bê tông do nguyên nhân các sản phẩm CSH được tạo thêm sau phản ứng Pozzolanic hình thành thêm các vật liên kết dính, làm vi cấu trúc của bê tông xi măng thêm đặc



Hình 4. Cường độ nén bê tông sau 3 và 28 ngày tuổi



Hình 5. Nồng độ ion Chloride tích lũy tại cực Anode

chắc và giảm các mao mạch liên thông trong kết cấu bê tông góp phần tăng tính chống thấm của bê tông [15]. Bên cạnh đó, việc sử dụng bột đá vôi thay thế một phần cốt liệu hạt mịn cũng góp phần làm giảm tính thấm của bê tông nhờ hiệu ứng lấp đầy lỗ rỗng giữa cốt liệu và hạt xi măng làm cho kết cấu xi măng trở nên đặc chắc hơn làm giảm khả năng thấm nhập của các ion trong bê tông.

4. Kết luận

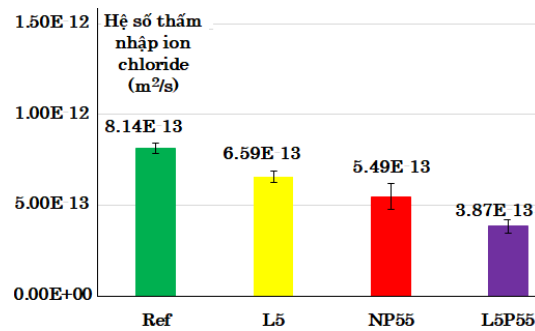
Nghiên cứu đã phân tích và đánh giá vai trò của Pozzolan tự nhiên và bột đá vôi với vai trò thay thế một phần cốt liệu hạt mịn trong bê tông xi măng. Từ các kết quả của nghiên cứu có thể thấy rằng: Việc sử dụng Pozzolan tự nhiên góp phần tăng cường độ bê tông sau 28 ngày tuổi đồng thời cải thiện tính chống thấm ion Chloride của bê tông. Trong khi đó ảnh hưởng của bột đá vôi đến quá trình phát triển cường độ của bê tông là không đáng kể nhưng lại góp phần cải thiện khả năng chống thấm ion Chloride của bê tông xi măng.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Hàng hải Việt Nam trong đề tài mã số: DT22-23.76.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D.Wang, C.Shi, N. Farzadnia, Z.Shi, H.Jia. (2018), *A review on effects of limestone powder on the properties of concrete*, Constr. Build. Mater. Vol.192, pp.153-166.
- [2] W. Shaban, K. Elbaz, J. Yang, B. Thomas, Li. Li. (2021), *Effect of pozzolan slurries on recycled aggregate concrete: Mechanical and durability performance*, Constr. Build. Mater. Vol.276, 121940.
- [3] A. Schöler, B. Lothenbach, F. Winnefeld, M. Zajac. (2015), *Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-*



Hình 6. Hệ số thấm nhập ion Chloride của bê tông

furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder, Cem. Concr. Compos. Vol.55, pp.374-382.

- [4] K. Celik, C. Meral, M. Mancio, P.K. Mehta, P.J. Monteiro. (2014), *A comparative study of self-consolidating concretes incorporating high-volume natural pozzolan or high-volume fly ash*, Constr. Build. Mater. Vol. 67, pp.14-19.
- [5] N. Kaid, M. Cyr, S. Julien, H. Khelafi. (2009), *Durability of concrete containing a natural pozzolan as defined by a performance-based approach*, Constr. Build. Mater. Vol.23, pp.3457-3467.
- [6] EN 197-1. (2000), *Cement part 1: Composition, specification and conformity criteria for common cements*, European Committee for Standardization.
- [7] ASTM standard (C150-04). (2004), *Standard Specification for Portland Cement*.
- [8] Z. Makhloufi, T. Bouziani, M. Hadjoudja, M. Bederina (2014), *Durability of limestone mortars based on quaternary binders subjected to sulfuric acid using drying-immersion cycles*, Constr. Build. Mater. Vol.71, pp.579-588.
- [9] M.Garci, S.Kenai, E.Meziane (2006), *Mechanical and durability properties of cement mortar with Algerian natural pozzolana*, Joun. Mater. Scien., Vol.41 (21), pp. 6965-6972.
- [10] T. Yamamoto, T. Kanazu, M. Nambu, T. Tanosaki. (2006), *Pozzolanic reactivity of fly ash-API method and K-value*, Fuel. Vol.85, pp.2345-2351.

- [11] Y. Kasai, K.Matsui. (1996), *Study on determination of cement content test method with sodium gluconate Review of the 40th general meeting*, Technical session, pp.214-217.
- [12] O. Truc, J.P. Ollivier, M. Carcassès. (2000), *A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration test*, Cem. and Conc Research. Vol.30, pp.217-226.
- [13] Japan Society of Civil Engineers Tokyo. (2003) JSCE-G571, *Test method for effective diffusion coefficient of chloride ion in concrete by migration*.
- [14] A.M. Neville. (1996), *Properties of Concrete. (5th edition)*, Addison Wesley, Longman, England.
- [15] HA. Dahish, M. Bakri, MS. Alfawzan. (2021), *Predicting the strength of cement mortars containing natural pozzolan and silica fume using multivariate regression analysis*, Geomate Journal, Vol.20, pp.2186-2290.

Ngày nhận bài:	19/12/2022
Ngày nhận bản sửa:	26/12/2022
Ngày duyệt đăng:	03/01/2023