

THIẾT LẬP MÔ HÌNH TÍNH TOÁN MỨC ĐỘ THỦY HOÁ XI MĂNG VÀ CÁC CHẤT PHỤ GIA KHOÁNG HOẠT TÍNH

TS. NGUYỄN TRỌNG DŨNG
Trưởng Đại học Mỏ-Địa chất

Sự hình thành và phát triển các tính chất cơ học của bê tông ngay từ khi bắt đầu trộn đến khi đạt cường độ sử dụng phụ thuộc rất lớn vào quá trình thủy hóa các chất kết dính thành phần trong clinker xi măng cũng như các chất phụ gia khoáng hoạt tính (tro bay, muối silic, xỉ lò cao...) được thêm vào. Tuy nhiên, đánh giá mức độ thủy hóa của các chất kết dính này trong quá trình ninh kết của bê tông là công việc hết sức khó khăn do các cơ chế phản ứng hóa lý phức tạp ở mức độ phân tử của các thành phần tham gia. Trong báo cáo này, tác giả giới thiệu một phương pháp số thông qua việc phân tích cơ chế phản ứng và đo nhiệt lượng tỏa ra trong quá trình thủy hóa cho phép tính toán tốc độ thủy hóa của các chất kết dính thành phần trong hồ xi măng.

1. Thủy hóa xi măng và các phản ứng thủy hóa pozzolanic đối với phụ gia khoáng

Hiện nay, trên thế giới cũng như tại Việt Nam, xi măng được sử dụng phổ biến trong xây dựng chủ yếu là xi măng Portland (poóc lăng) có thành phần chính là clinker Portland, tác nhân tạo nên tính kết dính của xi măng. Xét về hàm lượng các hợp chất chính, thông qua phương pháp phân tích của Bogue [1], ít nhất 2/3 khối lượng của clinker phải được cấu thành bởi các khoáng Alit ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ hay còn viết tắt là C_3S) và Belit ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ viết tắt là C_2S), phần còn lại chứa lượng lớn của Aluminat Tricanxit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ viết tắt là C_3A) và Feroaluminat Tetra canxi ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ viết tắt là C_4AF) cùng một số khoáng phụ khác. Trên thực tế, quá trình thủy hóa xi măng chính là các phản ứng hòa tan các hợp chất trên nhằm tạo ra pha kết dính chủ lực C-S-H (Hidrosilicat canxi) và CH (Canxi hydroxit hay còn gọi là poóc lăng đi). Trong nhiều nghiên cứu [2], [3], [4], [5] các tác giả đã đề xuất các tỷ lệ phản ứng khác nhau tùy thuộc vào tỷ lệ C/S trong xi măng. Các phản ứng thủy hóa đều là phản ứng tiêu thụ nước và tỏa nhiệt đồng thời gây ra sự biến đổi thể tích của hỗn hợp hồ xi măng.

Sản phẩm của quá trình thủy hóa clinker xi măng ngoài các chất kết dính típ C-S-H còn có CH (canxi hydroxit), đây là hợp chất không ổn định khi độ pH trong bê tông nhỏ hơn 12,5 và có thể bị hòa tan trong nước làm giảm độ ổn định và độ bền của bê tông. Để khắc phục nhược điểm này và hướng tới việc cải thiện cường độ bê tông, việc trộn thêm các phụ gia khoáng hoạt tính đã được áp dụng rộng rãi. Các phụ gia khoáng tiêu biểu như tro bay, muối silic, xỉ lò cao,... hay còn gọi là các chất pozzolan nói chung (tính chất pozzolan là tính chất của các hợp chất chứa oxit silic có thể phản ứng với canxi hydroxit) sẽ phản ứng với CH để tạo ra các chất kết dính ổn định, qua đó cải thiện cường độ và độ bền của bê tông. Các phản ứng này được gọi chung là các phản ứng pozzolanic với tỷ lệ phản ứng được nghiên cứu và trình bày trong rất nhiều báo cáo [6], [7], [8], [9].

Trong Bảng 1, tác giả giới thiệu dưới dạng tổng hợp các phương trình phản ứng thủy hóa xi măng và phản ứng pozzolanic. Lưu ý rằng trong các phương trình phản ứng của C_3A và C_4AF có sự xuất hiện của hợp chất CSH_2 hay còn gọi là thạch cao. Đây là hợp chất thường được thêm vào trong thành phần xi măng nhằm tăng mức độ hình thành C-S-H và giảm hàm lượng CH được tạo thành, qua đó tăng cường độ cho bê tông [10].

2. Mức độ thủy hóa và phương pháp xác định mức độ thủy hóa

Mức độ thủy hóa xi măng tại thời điểm "t" được xác định bằng tỷ số giữa khối lượng xi măng đã hòa tan hoàn toàn và tổng khối lượng xi măng khan ban đầu ($t=0$):

$$\alpha(t) = \frac{m_{\text{ch}}(t)}{m_{\text{can}}(t=0)} = 1 - \frac{m_{\text{can}}(t)}{m_{\text{can}}(t=0)} \quad (1)$$

Trong đó: $m_{\text{ch}}(t)$ - Khối lượng xi măng đã hòa tan tại thời điểm "t"; $m_{\text{can}}(t)$ - Khối lượng xi măng khan còn lại tại thời điểm "t".

Bảng 1. Phương trình phản ứng thủy hóa clinker xi măng và các phản ứng pozzolaníc

Phản ứng thủy hóa clinker xi măng	Phản ứng pozzolaníc
$C_3S + (1,3 + y)H \rightarrow C_{1,7}SH_y + 1,3CH + Q_1$	$S + xCH + yH \rightarrow C_xSH_{x+y}$
$C_2S + (0,3 + y)H \rightarrow C_{1,7}SH_y + 0,3CH + Q_2$	$A + 3CH + 3H \rightarrow C_3AH_6$
$C_3A + C\bar{S}H_2 + xH \rightarrow (C_4A\bar{S}H_{12}, C_6A\bar{S}_3H_{32}, C_3AH_6) + Q_3$	$A + S + 2CH + 6H \rightarrow C_2ASH_8$
$C_4AF + C\bar{S}H_2 + x'H \rightarrow (AF_m, AF_t, C\{A, F\}H) + Q$	$A + xS + 3CH + (y - 3)H \rightarrow C_3AS_xH_y$

Tham số này có thể được xác định thông qua phương pháp phân tích hình ảnh (MEB) [10], [11] nhằm trực tiếp xác định hàm lượng chất khan còn lại. Ngoài ra có thể sử dụng một số phương pháp gián tiếp như thông qua đo nhiệt lượng tỏa ra, đo hàm lượng nước liên kết,... để xác định $\alpha(t)$. Cùng với các phương pháp gián tiếp này, mức độ thủy hóa có thể được định nghĩa bổ sung như sau:

❖ Với phương pháp đo nhiệt tỏa ra:

$$\alpha(t) = Q(t) / Q_{max} \quad (2)$$

❖ Với phương pháp đo lượng nước liên kết:

$$\alpha(t) = W_n(t) / W_{n-max} \quad (3)$$

3. Cơ sở lý thuyết và mô hình tính toán mức độ thủy hóa bằng phương pháp đo nhiệt tỏa ra

Trong điều kiện nội sinh, quá trình thủy hóa các chất kết dính trong xi măng cũng như các phụ gia khoáng hoạt tính là một quá trình tiêu thụ nước và tỏa nhiệt, kèm theo đó là các cơ chế cân bằng nhiệt và cân bằng thủy lực giữa các pha. Sự thay đổi lượng nước và nhiệt độ bên trong khối bê tông khi thủy hóa sẽ làm thay đổi quá trình thủy hóa động học của các pha thành phần (hoạt động thủy học và hoạt động nhiệt học). Như vậy, mô hình quá trình thủy hóa được xây dựng dựa trên các phương trình mô tả sự phát triển của mức độ thủy hóa, hàm lượng nước, và nhiệt độ. Hệ phương trình tổng quát bao gồm phương trình tốc độ thủy hóa, phương trình bảo toàn khối lượng (nước) và bảo toàn nhiệt độ [10], [12]:

$$\begin{cases} \dot{\alpha} = \bar{F}(\alpha, W, T) \\ \dot{W} = \text{div}(-D_w \overrightarrow{\text{grad}W}) + \bar{Q}_{th} \cdot \alpha \\ \rho c \cdot \dot{T} = \text{div}(-\lambda \overrightarrow{\text{grad}T}) + \bar{Q}_{th} \cdot \alpha \end{cases} \quad (4)$$

Trong đó: α_i - Tốc độ thủy hóa của pha khan thứ "i"; W - Lượng nước có trong bê tông, m^3/m^3 bê tông; D_w - Hệ số vận chuyển nước, m^2/s ; T - Nhiệt độ, $^{\circ}C$; ρ, c - Khối lượng thể tích (kg/m^3), nhiệt dung riêng của bê tông, $J/^{\circ}C.kg$; λ - Suất dẫn

nhiệt, $W/(^{\circ}C.m)$; \bar{Q}_{th}^W - Lượng nước cần thiết để thủy hóa hoàn toàn pha khan thứ "i", m^3/kg ; \bar{Q}_{th}^T - Lượng nhiệt tỏa ra do thủy hóa hoàn toàn chất khan thứ "i", m^3/kg .

Trong hệ phương trình (4), phương trình đầu tiên mô tả quy luật phát triển của mức độ thủy hóa và được đề xuất dưới dạng hàm số của các hệ số ảnh hưởng như sau [10], [12]:

$$\dot{\alpha}_i = A_i \cdot c_i(\alpha_i, W) \cdot \prod_j (\bar{r}_{mi}) \cdot h_i(T) \cdot g_i \quad (5)$$

Trong đó: A_i - Hệ số điều chỉnh; $h_i(T)$ - Hệ số hoạt động nhiệt học; $c_i(\alpha_i, W)$ - Hệ số hoạt động hóa học; g_i - Hệ số hiệu ứng của phản ứng pozzolane; $\prod_j (\bar{r}_{mi})$ - Hệ số hòa tan (biểu diễn khả năng nước có thể tiếp xúc với các hạt khan).

Lưu ý rằng công thức trên được viết dưới dạng tổng quát cho từng pha chất khan riêng biệt. Trong trường hợp chỉ có clinker thì $i=1$, và nếu có thêm phụ gia khoáng pozzolane thì tương ứng với từng pha khan cho thêm thì $i=2, \dots, n$.

❖ Hệ số hoạt động hóa học:

$$c_i = \frac{V_{Andiss_i}}{V_w} = \frac{\alpha(m_{Ani}/\rho_{Ani})}{V_w} \quad (6)$$

Trong đó: V_w - Thể tích nước ban đầu; V_{Andiss_i} - Thể tích của pha khan thứ "i"; m_{Ani} - Khối lượng ban đầu của pha khan thứ "i"; ρ_{Ani} - Khối lượng thể tích của pha khan thứ "i".

❖ Hệ số hòa tan:

$$\Pi_j = \exp[-B_j (\bar{r}_{mi})^{n_j}] \quad (7)$$

Trong đó: B_j và n_j - Hệ số điều chỉnh của mô hình; \bar{r}_{mi} - Hàm số hòa tan xác định bởi nồng độ nước, độ rỗng và nồng độ của các chất là sản phẩm của quá trình hòa tan:

$$\bar{r}_{mi} = \frac{C_{Phydri} \cdot (1/\Phi_P)}{C_{Panhi} \cdot W_P} \quad (8)$$

Trong đó: W_P - Nồng độ nước trong hồ xi măng; Φ_P - Độ rỗng của hỗn hợp hồ xi măng; C_{Phydri} và C_{Panhi}

- Nồng độ thể tích của các chất là sản phẩm của quá trình hòa tan pha khan thứ "i" và nồng độ thể tích của các chất khan thứ "i",

$$\Phi_P = 1 - \sum_i (C_{Phydr_i} + C_{Panhi_i})$$

$$C_{Panhi_i} = (1 - \alpha_i) \cdot \frac{(m_{A_{ni}} / \rho_{A_{ni}})}{V_{paste_{ini}}}; \quad (9)$$

$$C_{Phydr_i} = R_i \cdot \alpha_i \cdot \frac{(m_{A_{ni}} / \rho_{A_{ni}})}{V_{paste_{ini}}}$$

Với: R_i - Tỷ lệ thể tích giữa các chất hòa tan đã tạo ra và các chất khan thứ "i"; $V_{paste_{ini}}$ - Thể tích ban đầu của hồ xi măng (nước+các chất khan).

❖ Hệ số hoạt động nhiệt học:

$$h_i = \exp\left(\frac{E_{ai}}{RT}\right) \quad (10)$$

Trong đó: E_{ai} - Năng lượng hoạt động của pha khan thứ "i"; R - Hằng số khí lý tưởng (8,314 J/mol.K).

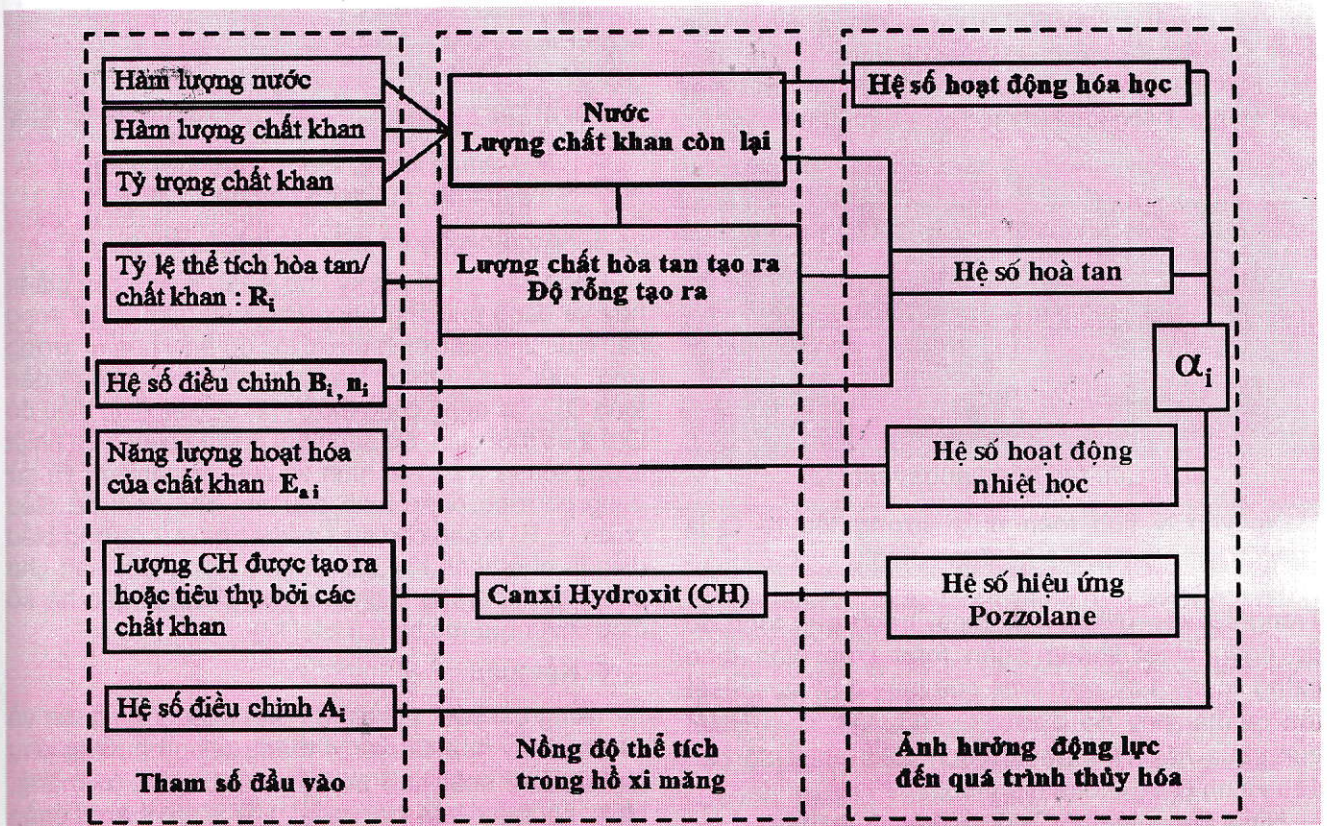
❖ Hệ số hiệu ứng của phản ứng Pozzolanic:

$g_i = C_{p_{CH}}$ nếu pha khan là các phụ gia khoáng;

$g_i = 1$ nếu pha khan là clinker.

Trong đó: $C_{p_{CH}}$ - Nồng độ poóc lăng đi (canxi hydroxit) của hồ xi măng.

Trong hình H.1 trình bày sơ đồ tổ hợp tính toán các hệ số cũng như tốc độ thủy hóa " α_i " của mỗi pha khan. Lưu ý rằng tất cả các tham số đầu vào trong mô hình (trừ hàm lượng nước) đều được hiểu là cho từng pha khan riêng biệt thứ "i".



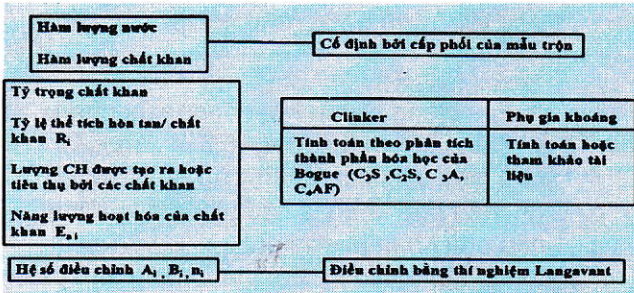
H.1. Sơ đồ mô hình tính toán tốc độ thủy hóa từ các tham số đầu vào [10], [12]

Các bước tổng quát nhằm xác định các tham số đầu vào của mô hình trên (8 tham số) được giới thiệu trong hình H.2. Trong sơ đồ này, việc xác định các hệ số A_i , B_i , n_i được thực hiện thông qua thí nghiệm Langavant [13], trong khi việc xác định các tham số khác được giới thiệu chi tiết trong [12].

4. Thí nghiệm Langavant

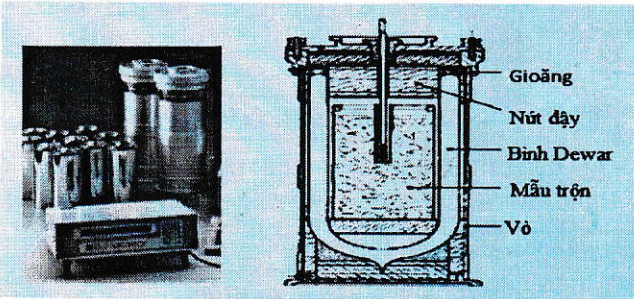
Phép đo nhiệt lượng (calorimetry) là một phương pháp tương đối đơn giản, dễ thực hiện và là công cụ đắc lực trong việc nghiên cứu quá trình

thủy hóa ngay từ những giờ đầu tiên sau khi trộn mẫu (0÷72 giờ). Dựa trên các nguyên lý nhiệt động học, việc đo nhiệt lượng tỏa ra được thực hiện theo 1 trong 2 điều kiện sau: điều kiện đoạn nhiệt (adiabatic) hoặc đẳng nhiệt (isothermal). Phương pháp giới thiệu trong bài báo này là một phương pháp kết hợp - Phương pháp bán đoạn nhiệt (semi adiabatic) hay còn được gọi là phương pháp Langavant [13]. Mẫu trộn với cấp phối được đã biết được đưa vào hộp Langavant (hình H.3) ngay sau khi trộn.



H.2. Sơ đồ xác định các tham số đầu vào [10], [12]

Sự biến đổi nhiệt độ trong bình sẽ được ghi nhận tự động nhờ vào một thiết bị nối trực tiếp với máy tính và thông qua tính toán cho ta xác định được lượng nhiệt tỏa ra theo thời gian của mẫu. Tùy theo loại xi măng, nhìn chung, nhiệt lượng tỏa ra là từ khoảng 200÷500 J/1 g xi măng. Phần lớn lượng nhiệt này sẽ được tạo ra trong những giờ đầu tiên, sau đó giảm dần nhưng vẫn duy trì trong thời gian dài đến khi kết thúc quá trình thủy hóa.



H.3. Cấu tạo hộp Langavant [13]

Nguyên lý tính toán nhiệt lượng tỏa ra Q_t là nguyên lý áp dụng cho hệ đoạn nhiệt:

$$Q_t = (Q_a + Q_d) \tag{11}$$

Trong đó: Q_d - Nhiệt thất thoát trong quá trình đo do đoạn nhiệt không hoàn toàn (xác định theo thông số kỹ thuật kèm theo của máy đo); Q_a - Nhiệt tỏa ra mà máy đo được; $Q_a = (C_p \cdot \Delta T)$; C_p - Nhiệt dung của hệ; ΔT - Chênh lệch giữa nhiệt độ ban đầu và nhiệt độ ở thời điểm đo.

Nhiệt dung của hệ C_p được xác định theo:

$$C_p = (C_{pm} + C_{pe}) \tag{12}$$

Với: C_{pm} - Nhiệt dung của máy đo, được xác định bởi thông số kỹ thuật kèm theo của máy; C_{pe} - Nhiệt dung của mẫu, xác định bởi công thức sau:

$$C_{pe} = (C_{pxi} \cdot M_{xi} + C_{pxn} \cdot M_n + C_{pp} \cdot M_p) \tag{13}$$

Trong đó: C_{pxi} , C_{pxn} , C_{pp} - Lần lượt là nhiệt dung riêng của xi măng, nước, phụ gia cho thêm trong mẫu (xem Bảng 2); M_{xi} , M_n , M_p - Lần lượt là khối lượng xi măng có trong mẫu (theo cấp phối).

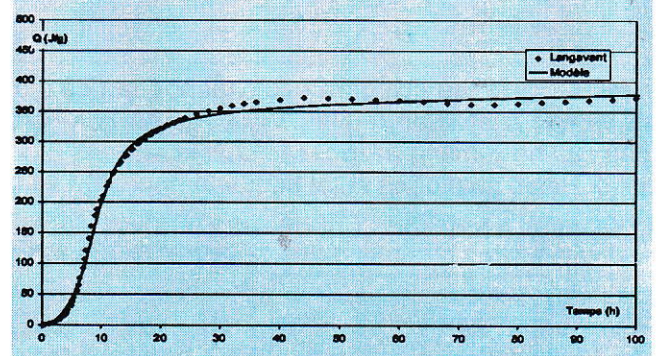
Với kết quả đo và tính toán như trên, chúng ta có thể xác định nhiệt lượng tỏa ra theo thời gian của mẫu, và qua đó xác định được mức độ thủy hóa theo thời gian nhờ công thức:

$$\alpha(t) = [Q(t)/Q_{max}] \tag{14}$$

Trong đó: $Q(t)$ - Nhiệt lượng tỏa ra ở thời điểm "t"; Q_{max} - Nhiệt lượng tỏa ra sau khi thủy hóa hoàn toàn.

Bảng 2. Nhiệt dung riêng của các thành phần mẫu

C_{pxi}	0,75 (J/ g.°C)
C_{pxn}	3,76 (J/ g.°C)
C_{pp}	0,7 (J/ g.°C)



H.4. Nhiệt lượng tỏa ra theo thời gian sau khi điều chỉnh các hệ số [12].

5. Xác định hệ số điều chỉnh A_i , B_i , n_i

Chọn các giá trị bất kỳ cho A_i , B_i , n_i , với các giá trị này và bằng phương pháp tính toán giới thiệu trong các mục 2, 3, xác định được tốc độ thủy hóa α_i tương ứng. Biết nhiệt lượng tỏa ra sau khi thủy hóa hoàn toàn Q_{max} , ta dùng công thức (12) để xác định biểu đồ $Q(t)$ theo thời gian. So sánh hai đường biểu diễn nhiệt lượng tỏa ra (của mô hình và của thí nghiệm) và sử dụng phương pháp bình phương nhỏ nhất để điều chỉnh A_i , B_i , n_i sao cho sự sai khác giữa 2 đường biểu diễn là nhỏ nhất. Khi sai số nằm trong giới hạn cho phép, giá trị A_i , B_i , n_i nhận được chính là các hệ số điều chỉnh của mô hình (H.4, [12]).

6. Kết luận

Trong bài báo, tác giả đã giới thiệu tổng quan về cơ chế thủy hóa clinker xi măng cũng như các phụ gia khoáng hoạt tính trộn thêm trong hồ xi măng. Mức độ thủy hóa các chất kết dính thành phần được xác định nhờ một mô hình số xây dựng thông qua việc phân tích cơ chế phản ứng và tính toán các yếu tố ảnh hưởng động học như thủy lực, nhiệt học. Phương pháp đo nhiệt lượng tỏa ra trong quá trình thủy hóa bằng thí nghiệm Langavant cho phép xác định các hệ số điều chỉnh của mô hình. □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bogue (1952). La chimie du ciment Portland. Eyrolles, Paris, 586 p.
2. Vernet C. (1994). Pour une nouvelle approche de la structure des silicates de calcium hydrates (C-S-H) des ciments. Séminaires des Laboratoires des Ponts et Chaussées (LPC).

3. Taylor H.F.W. (1990). Cement chemistry. ISBN 0-12-683900-X.

4. Adenot F. (1992). Durabilité du béton: caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans.

5. Rilem (1987). Mathematical modelling of hydration of cement: Hydration of dicalcium silicate. First RILEM Congress in Versailles, Matériaux et Constructions.

6. Justnes H. (1992). Hydraulic binders based on condensed silica fume and slake lime. International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, vol. III, pp. 284-290.

7. Bentz D.P., Remond S. (1997). Incorporation of fly ash into a 3-D cement hydration microstructure model. National Institute of Standards and Technology BFRI, NISTIR 6050.

8. Dron R. and Voinovitch, I.A. (1982). L'activation hydraulique des laitiers, pouzzolanes et cendres volantes. Le béton hydraulique, Paris: Les Presses de L'École Nationale des Ponts et Chaussées, Chapter 8, J. Baron and R. Sauterey (eds).

9. Waller V. (1999). Relations entre composition des bétons, exothermie en cours de prise et résistance en compression. Thèse de Doctorat, ENPC Paris, 297p.

10. Lacarrière L. (2007). Prévion et évaluation de la fissuration précoce des ouvrages en béton. Thèse de Doctorat, INSA Toulouse, 250p.

11. Lei Z. (2006). Caractérisation de l'hydratation des liants composés. Rapport du stage, LMDC, INSA Toulouse.

12. Nguyen T.D (2008). Evolution des propriétés mécaniques des bétons à base de liants composés au cours de l'hydratation. Rapport du stage, LMDC, INSA Toulouse.

13. NF EN 196-9 (2004). Méthode d'essais des ciments. Partie 9: Chaleur d'hydratation - Méthode semi-adiabatique. AFNOR, Septembre 2004.

Người biên tập: Võ Trọng Hùng

SUMMARY

The evolution of mechanical properties of the concrete from the early age until it reaches useful strength depends strongly on the hydration process of the adhesive compositions in cement clinker as well as the mineral admixture (silica fume, fly ash, blast furnace slug,...). However, the estimation of hydration degree of these adhesive compositions during the hardening process of cement paste is difficult due to the complex physico-chemical mechanism at the molecular level. In this paper, the author introduces a model calculation which allows to estimate the hydration degree of the adhesive composition in the cement paste by analysing the reaction mechanism and measuring heat generated in the hydration process.

NGHIÊN CỨU ĐỀ XUẤT...

(Tiếp theo trang 6)

những chỉnh lý chính xác các kích thước cho các vòng-hàng lỗ mìn cụ thể phù hợp với từng chủng loại hình dạng mặt cắt ngang công trình ngầm sử dụng trên thực tế để thiết kế các lỗ mìn trên gương.

5. Kết luận

Phương pháp mới đề xuất trên đây chỉ có thể sử dụng cho các công trình ngầm có hình dạng mặt cắt ngang đối xứng nhau qua trục thẳng đứng. Phương pháp mới vẫn cần phải nghiên cứu hoàn thiện cho các chủng loại mặt cắt ngang công trình ngầm có hình dạng không đối xứng. Các mối quan hệ giữa "b", "c" và "W" vẫn chưa thực sự rõ ràng. Vì vậy, tại đây cần phải có những nghiên cứu bổ sung tiếp theo. □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Покровский Н.М. Технология строительства

подземных и шахт. В 2-х частях. Ч.1. Технология сооружения горизонтальных выработок и тоннелей. Москва. Недра. 1977. 400 стр.

2. Võ Trọng Hùng. Nghiên cứu xác định lượng thuốc nổ đơn vị khi thi công công trình ngầm. Tạp chí Công nghiệp Mỏ. Số 5. Năm 2014. Trang 11-13.

3. Hồ Sĩ Giao, Đàm Trọng Thắng, Lê Văn Quyền, Hoàng Tuấn Chung. Nổ hóa học - Lý thuyết và thực tiễn. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật. Hà Nội. 2010. 664 tr.

Người biên tập: Hồ Sĩ Giao

SUMMARY

The paper introduces the results of studying of the new method calculating the quantity the blasting holes and arrangeing ones on the tunnelling face in underground constructions.