

## **Các ứng dụng của vật liệu nanô và công nghệ nanô trong bê tông hiện đại**

Sự có mặt của vật liệu nanô và công nghệ nanô trong lĩnh vực xây dựng ngày càng trở nên phổ biến. Trên thị trường thế giới các sản phẩm nanô xét về khối lượng và giá trị tính bằng tiền, lĩnh vực xây dựng “tiêu thụ” đến 3% khối lượng vật liệu nanô của tất cả các thị trường. Nếu xét theo từng khu vực riêng biệt thì khu vực nanô composit chiếm đến 11%, do vậy nếu tính cả “giá trị gia tăng” đối với các cấu kiện, kết cấu, nhà và công trình thì khối lượng bán ra của hàng hóa nanô và dịch vụ nanô đạt khoảng 95 đến 100 tỷ USD. Đến năm 2015 khối lượng thị trường nêu trên sẽ tăng đến 400 tỷ USD. Số lượng các công trình nghiên cứu khoa học về ứng dụng của vật liệu nanô và công nghệ nanô trong xây dựng được thực hiện ở LB Nga và các nước trên thế giới đã tương đối lớn.

So với các ngành kinh tế khác, ngành Xây dựng thường sử dụng các kết quả nghiên cứu và các sáng chế do các lĩnh vực khoa học và công nghiệp khác thực hiện. Trong quá khứ, ngành Xây dựng rất ít đầu tư vào nghiên cứu khoa học (mức đầu tư không quá 0,2 - 0,4% của tổng khối lượng hàng hóa bán ra so với mức 3,5 - 4,5% trong các ngành kinh tế khác), điều đó gây khó khăn không chỉ cho việc nghiên cứu các giải pháp kỹ thuật mới mà với cả việc ứng dụng các kết quả nghiên cứu hiện có. Thêm vào đó, mức đầu tư ban đầu khá cao rõ ràng sẽ kìm hãm sự phát triển của vật liệu nanô và công nghệ nanô trong lĩnh vực xây dựng (lưu ý rằng kinh doanh trong lĩnh vực này chủ yếu là các doanh nghiệp vừa và nhỏ). Ví dụ, các doanh nghiệp nước ngoài chỉ chiếm 4% thị phần của thị trường xây dựng còn lại đa phần các doanh nghiệp tham gia thị trường đều mang đặc tính địa phương.

Điều đó làm nảy sinh sự mong muốn rút ngắn tối đa chu trình đầu tư và nhanh chóng nhận được kết quả cụ thể (vật liệu mới, công nghệ hoặc giải pháp mới) gắn với việc bảo đảm an toàn và bảo vệ môi trường.

Sự phân tích chi tiết và dự báo dài hạn về sự phát triển của hoạt động nghiên cứu và ứng dụng vật liệu nanô và công nghệ nanô trong lĩnh vực xây dựng cho thấy riêng khu vực xi măng và bê tông đã sử dụng tới 40% trong tổng khối lượng sản phẩm công nghệ nanô được ứng dụng vào sản xuất VLXD (giá trị thị trường đạt 5,6 tỷ USD) với mức tăng trưởng hàng năm được dự báo cho giai đoạn 2012 - 2015 là trên 10%.

Bê tông là một loại vật liệu tổng hợp (composit) với cấu trúc bao gồm các pha xi măng ngậm nước có kích thước hạt đạt từ 1 đến 100 nm, các hạt xi măng ban đầu, các chất phụ gia hóa học và khoáng, cốt liệu. Sự giảm kích thước của các hạt trong thành phần cấu trúc, sự hình thành các cấu trúc đặc biệt, liên tục và kích thước rất nhỏ được hình thành từ sự tương tác 3 chiều giữa các hạt nanô thuộc các pha khác nhau nhờ đó cải thiện đáng kể các đặc tính khai thác của vật liệu.

Phần lớn các nghiên cứu được thực hiện trong thời gian gần đây về áp dụng các nguyên tắc của công nghệ nano vào lĩnh vực bê tông đều tập trung vào việc tạo ra các cấu trúc của vật liệu xi măng và nghiên cứu cơ chế phá hủy các cấu trúc đó.

Ngày nay, biến dạng dẻo của bê tông được xem là gắn liền với hiện tượng sắp xếp lại các nhóm được hình thành từ các hạt kích thước nano C-S-H cùng với sự thay đổi mật độ của các hạt này, theo đó, một số nhóm trở nên “xốp” hơn, số khác lại được đóng gói chặt hơn; trường hợp thứ ba là khi có thể nhận được các pha C-S-H có mật độ cao hơn nhờ sự điều khiển một cách cẩn trọng và đúng cách đối với quá trình trộn vữa bê tông được cho thêm các hạt rất nhỏ oxyt silic  $\text{SiO}_2$ ; các hạt oxyt silic rất nhỏ này lấp đầy khoảng trống giữa các hạt C-S-H vốn thường được lấp đầy bởi nước. Điều đó khiến mật độ của gen C-S-H tăng cao, dẫn đến cản trở đáng kể sự dịch chuyển của các hạt C-S-H trong thời gian dài. Như vậy, thông qua việc xem xét hành vi của đá xi măng khi được cho thêm các hạt oxyt silic kích thước rất nhỏ trên quy mô kích thước nano sẽ giúp chúng ta hiểu được tại sao khi cho thêm các hạt nhỏ oxyt silic sẽ làm giảm biến dạng dẻo của vữa bê tông qua đó mở ra một phương pháp mới tạo ra loại vật liệu có mật độ cao và biến dạng dẻo chậm. Nhờ sử dụng thiết bị nhận dạng nano chúng ta có thể quan sát được pha C-S-H và cùng với việc đặt tải trọng có thể đo đạc các đặc tính về sự linh động trong thời gian nhiều phút và những kết quả nhận được hoàn toàn có thể được khẳng định bởi các thí nghiệm đã được thực hiện trong nhiều năm qua trên cấp vĩ mô. Sự hiểu biết các cơ chế đó mở ra khả năng điều khiển có định hướng sự hình thành cấu trúc cũng như các tính chất của loại vật liệu tổng hợp xi măng (compozit xi măng) mới được tạo ra.

Việc cho thêm các hạt có kích thước nano (đường kính hạt gần 100 nm) vào vữa bê tông sẽ tác động mạnh lên các đặc tính của bê tông. Việc sử dụng các hạt nanosilicat có bề mặt riêng không dưới  $180 \text{ m}^2/\text{g}$  cao hơn so với bề mặt riêng của các hạt oxyt silic kích thước rất nhỏ và các chất phân tán - phụ gia siêu dẻo được tổng hợp trên cơ sở chất polycarboksilat có phân tử được thiết kế riêng sẽ bảo đảm nhận được đá xi măng có giá trị cường độ hoàn toàn mới và cấu trúc mới, tạo ra tiền đề cho sự tiếp tục phát triển của loại vật liệu tổng hợp dạng bột có khả năng phản ứng với cường độ chịu nén đạt gần 800 Mpa và cường độ kéo khi uốn đạt gần 100 Mpa.

Việc sử dụng các hạt nano  $\text{SiO}_2$  sẽ nâng cao đáng kể đặc tính hoạt động puzolan của tro bay qua đó làm tăng cường độ sớm và cường độ mác của bê tông trong điều kiện hàm lượng loại phụ gia khoáng này đạt mức cao. Việc cho thêm các hạt nano  $\text{SiO}_2$  cho phép nhận được vữa bê tông tự làm phẳng mặt có khả năng liên kết cao hơn, giảm sự thoát nước và sự phân lớp trong điều kiện có thể tác động rất mạnh lên tình trạng tổn thất độ linh động. Một số lượng lớn các chủng loại phụ gia được tổng hợp trên cơ sở chất nanosilicat đang được sản xuất trên quy mô công nghiệp để sử dụng cho bê tông phun, đổ bê tông giếng khoan dầu, khí đồng thời rất thích hợp cho công tác thi công dưới đáy biển.

Các nghiên cứu cho thấy hạt nano cacbonat canxi  $\text{CaCO}_3$  có thể sử dụng làm chất gia tăng tốc độ đông rắn của bê tông. Sau 2 giờ thủy hóa, xung quanh hạt nano  $\text{CaCO}_3$  xuất hiện sự phát triển rõ rệt của hydrosilicat dạng sợi C-S-H là sản phẩm chính của quá trình thủy hóa xi măng. Việc sử dụng nano  $\text{CaCO}_3$  như một tác nhân làm tăng tốc độ đông rắn của bê tông có thể điều hòa được quá trình thủy hóa sớm trước hạn và bảo đảm cho sự phát triển của cường độ bê tông khi vữa bê tông được cho thêm một khối lượng lớn các loại phụ gia khoáng khác nhau.

Nano xi măng được hình thành từ quá trình tổng hợp hóa học hoặc nghiền siêu mịn các thành phần của xi măng poocăng. So với xi măng poocăng thông thường các loại xi măng nêu trên có thời gian đông cứng vô cùng ngắn và cường độ sớm cao (thời gian 2 ngày đêm). “Chất kết dính nano” được tạo ra bằng cách hoạt hóa cơ - hóa học đối với xi măng sẽ bảo đảm tăng được trên 60% cường độ của bê tông có sử dụng loại chất kết dính đó.

Muốn cải thiện đặc tính của sản phẩm cuối cùng thông thường chúng ta chỉ cần cho thêm một lượng nhỏ loại vật liệu nano “có khả năng hợp kim hóa”. Dẫu sao, thành công về mặt thương mại của vật liệu nano còn tùy thuộc vào khả năng sản xuất loại vật liệu này với khối lượng lớn, có giá thành phải chăng và tương thích với hiệu quả cuối cùng của sản phẩm nano. Các công nghệ sản xuất vật liệu nano trên quy mô công nghiệp gắn liền chủ yếu với ứng dụng của plazma, kết tủa hóa học từ pha hơi, kỹ thuật mạ điện kể cả tổng hợp gen, tâm cơ khí và sử dụng các hệ thống nano thiên nhiên.

Các hạt nano các bon, ống nano và sợi nano là những nhân tố bổ sung thêm tiềm năng cho sự phát triển các loại vật liệu kết cấu có cường độ cao hơn nhiều lần, cứng hơn nhiều và bền lâu hơn. Các loại vật liệu nano nêu trên hiện đang được nhiều doanh nghiệp sản xuất trên quy mô công nghiệp. Con đường phát triển đó trên thực tế còn tồn tại ít nhất là hai vấn đề: Một là, vật liệu các bon ngày càng có xu thế hình thành sự cố kết mà điều đó sẽ gây khó khăn cho sự phân bố đều của các “sợi nano” bên trong vật liệu tổng hợp; hai là các ống nano không gắn kết chắc chắn đầy đủ với chất nền mà điều đó không cho phép tận dụng được mô đun đàn hồi cao của nó (cao gấp 5 lần so với thép) và cường độ (cao gấp 8 lần so với thép) trong điều kiện mật độ rất thấp. Từ đó nảy sinh một cách làm mới là “gieo” trực tiếp các ống nano từ pha khí lên các hạt xi măng hoặc hạt vi mô oxyt silic.

Trong quá trình đưa các ống nano có đường kính gần bằng với chiều dày của lớp C-S-H lên chất nền xi măng chúng ta có thể nhận thấy sự thay đổi rõ rệt của các tính chất của chất nền, trước hết là cường độ nén và kéo. Tuy nhiên sự gia tăng cường độ này là không đáng kể nếu chúng ta chú ý đến giá thành cao của ống nano. Điều quan trọng hơn nhiều là sự giảm khả năng hình thành nứt, đặc biệt là tại lớp bề mặt của vật liệu tổng hợp xi măng (compozit xi măng) có hiệu quả cao và trong “bê tông siêu dẻo” - một loại vật liệu tổng hợp xi măng bền vững trước sự biến dạng (SHCC). Ống nano ngày càng được sử dụng như một loại cảm biến

đối với sự biến dạng, do đó được sử dụng chủ yếu tại các kết cấu cầu và lớp áo đường.

Trong những năm vừa qua, trên thực tiễn xây dựng và trong quá trình nghiên cứu sản xuất bê tông thể hệ mới, loại phụ gia siêu dẻo hiệu quả cao polycarboksilat ngày càng được ứng dụng rộng rãi. Các phụ gia đó đã được các công ty hàng đầu chuyên sản xuất trên quy mô công nghiệp các loại phụ gia tương tự, tích cực nghiên cứu. Tên thương mại của loại phụ gia đó là “phụ gia siêu dẻo” do nó có khả năng thực tế giảm tỷ lệ nước/xi măng (còn 40%) và pha loãng vữa bê tông cao hơn so với các phụ gia truyền thống như polimetilennaftalinsulfonat (PNS) và polimetilenmelaminsulfonat (PMS).

Cơ sở cho sự thiết kế trên cấp phân tử trong quá trình tạo ra loại phụ gia siêu dẻo hiệu quả cao có khả năng tan trong nước và có chứa mạch carbo là một biến thể hóa học của chất cao phân tử có chứa nhóm carbosyl; biến thể này cho phép đưa các mạch biên dài oligoalkilenoksy vào các phân tử có kích thước lớn đó thông qua sự hình thành các este hoặc các nhóm amid. Trên thực tế, điều đó bảo đảm khả năng không giới hạn trong kiểm soát hành vi hóa học và vật lý của các chất cao phân tử đó và sự tương tác của chúng với các hạt xi măng thông qua sự thay đổi chiều dài của mạch cơ sở và mạch biên, điện tích, mật độ các mạch biên và các nhóm chức tự do. Có thể khẳng định rằng chỉ cần 3 đơn phân tử làm cơ sở là có thể “kết cấu” được trên một tỷ các phân tử vĩ mô khác nhau.

Tối ưu hóa cấu tạo hóa học của các chất ete polikarboksilat thông qua ứng dụng công nghệ nano (tổng hợp các phân tử có cấu tạo định trước) cho phép sử dụng triệt để hơn lượng phụ gia siêu dẻo cho vào vữa, điều đó giúp giảm đáng kể tỷ lệ phối liệu, cho phép giảm đến mức thấp nhất sự nhạy cảm của chúng đối với thành phần hóa học của xi măng. Ví dụ, sự giảm mức tiêu thụ nước của bê tông đã được khẳng định thông qua việc xác định điện tích và các mạch biên; khả năng bảo tồn mà liên quan đến tốc độ quá trình hút bám của các chất cao phân tử trên bề mặt các hạt xi măng được khẳng định thông qua các đơn phân tử chức năng; còn sự phát triển của cường độ sớm của bê tông được khẳng định thông qua cấu hình của các chất cao phân tử nói chung.

Các tài liệu giới thiệu nhiều loại chất cao phân tử có mạch carbo và xét theo cấu hình của phân tử lớn thì được gọi là “dạng huy chương” hoặc “dạng sao”.

Các phụ gia siêu dẻo kể trên có vai trò đặc biệt trong việc sản xuất vữa bê tông tự đầm (SCC) và vữa bê tông tự làm phẳng mặt (SLC), bê tông dạng bột có khả năng phản ứng. Các loại vữa bê tông nêu trên mở ra một giai đoạn mới và đầy triển vọng cho môn khoa học về bê tông. Có thể nói chỉ với sự xuất hiện của phụ gia siêu dẻo polycarboksilat thì việc sản xuất trên quy mô lớn và ứng dụng rộng rãi của các loại bê tông cải tiến đó đã trở thành hiện thực.

Hiện nay, các loại phụ gia hữu cơ phân lớp mà cấu tạo của nó tương tự các hydroxyt phân lớp, các hydrat tryekkaltsy aluminat và treturyokkaltsy alumoferrit đang được sử dụng thử để cho vào bê tông nhằm kiểm soát tốc độ tạo ra phụ gia siêu dẻo. Những nghiên cứu nêu trên mở ra cách mới tổng hợp

loại vật liệu tổng hợp nanô (nanôcompozit) sử dụng các hạt chất cao phân tử và vật liệu phân lớp trong đó có khả năng kiểm soát được ảnh hưởng của chất phụ gia lên động học quá trình thủy hóa thông qua việc lập chương trình cho thời gian hình thành các chất đó từ các cấu trúc phân lớp.

Công nghệ nanô có vai trò ngày càng quan trọng hơn trong việc giải quyết nhiều vấn đề gắn với hoạt động bảo vệ môi trường. Những kinh nghiệm phong phú trong việc ứng dụng chất dioxyt titan ( $\text{TiO}_2$ ) cải tiến làm cơ sở cho công nghệ nanô đang rất được quan tâm. Dưới tác dụng của tia cực tím,  $\text{TiO}_2$  cải tiến hoạt động như chất xúc tác quang hóa, tạo ra các nguyên tử oxi từ hơi nước hoặc từ oxi trong khí quyển. Điều đó tạo điều kiện hình thành phản ứng oxi hóa và phân hủy các chất hữu cơ có khả năng gây ô nhiễm, làm sạch không khí của căn phòng, tiêu diệt các loại vi khuẩn.

Hiện nay, phụ gia  $\text{TiO}_2$  dạng hạt nanô được sử dụng rộng rãi làm chất tạo màu cho xi măng, trong sản xuất xi măng chuyên dụng, vữa xây dựng, thi công lớp áo đường, chế tạo các loại kết cấu và sản xuất các loại VLXD từ nguyên liệu là bê tông, bi tum, vật liệu tự làm sạch, vật liệu có khả năng làm sạch không khí và vật liệu có khả năng chống vi khuẩn, được sử dụng như một thành phần của vật liệu hoàn thiện nội thất và ngoại thất.

Việc ứng dụng đặc biệt rộng rãi chất xúc tác nhạy sáng nhằm tạo ra bề mặt bê tông có khả năng tự làm sạch nhờ hiện tượng làm ướt siêu mạnh, góp phần duy trì sự ổn định về mặt chất lượng thẩm mỹ của công trình xây dựng trong thời gian dài.

Vật liệu xúc tác quang hóa chứa xi măng được sử dụng lần đầu tiên vào năm 1996 khi đó Công ty “Italcementi” tham gia xây dựng nhà thờ Dives in Misericordia tại Roma (Italia). Thiết kế đề xuất việc thi công các kết cấu phức tạp từ ba “lá buồm” lớn được lắp ghép từ bê tông cốt thép lắp ghép. Giải pháp nêu trên đòi hỏi tạo ra loại bê tông có các tính chất đặc biệt như ngoài cường độ cao và tính bền vững lâu dài, bê tông cần phải giữ được màu trắng trong thời gian dài không giới hạn nhờ đặc tính tự làm sạch của bề mặt.

Xi măng xúc tác quang hóa còn được sử dụng tại các dự án kiến trúc có uy tín của châu Âu, trước hết là ở Pháp (dự án Cite de la Musique tại Shambery năm 2003 và Hotel de Police tại thành phố Boocđô), ở Monaco (dự án Saint John Court tại Monte-carlo), ở Italia (dự án trường phổ thông tại thành phố Mortara năm 1999) kể cả trong xây dựng các tổ hợp nhà ở nhiều tầng tại thành phố Ostenda Bỉ.

Các chất tạo màu cho xi măng có chứa chất xúc tác quang hóa cũng đã được nghiên cứu và đang được sử dụng rộng rãi trong xây dựng nhà ở tại Italia.

Xi măng chứa  $\text{TiO}_2$  đã và đang được quan tâm nhiều không chỉ do vật liệu này có khả năng tự làm sạch. Các kết quả nghiên cứu cho thấy các loại vật liệu nêu trên có tiềm năng lớn trong việc kiểm soát ô nhiễm ở các đô thị. Hệ thống xúc tác quang hóa  $\text{TiO}_2$ /xi măng có khả năng phá hủy các chất như  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ ,

CO, cacbuahydro hữu cơ bay hơi như benzen, toluen, clorua hữu cơ, andehyt và các hợp chất thơm ngưng tụ.

Nhật Bản, Italia, Pháp, Bỉ và Hà Lan đã thực hiện nhiều nghiên cứu về loại bê tông được sản xuất trên cơ sở sử dụng các chất xúc tác nano. Theo đặt hàng của chính quyền thành phố Mátxcova, Viện hàn lâm kỹ thuật Nga đã thực hiện đề tài nghiên cứu nhằm tạo ra các chất và các loại vật liệu sử dụng cho công tác hoàn thiện nội và ngoại thất trên cơ sở chất nền xi măng có các tính chất đã được cải thiện bởi dioxyt titan  $TiO_2$  xúc tác quang hóa. Việc áp dụng thử nghiệm các kết quả nghiên cứu sẽ được triển khai trong thi công xây dựng các công trình nhà ở và nhà nhiều công năng kể cả các công trình chuyên dụng (như đường hầm, công trình thu gom nước) qua đó tạo điều kiện cho việc cải thiện tình trạng sinh thái và giảm hàm lượng các chất độc hại trong môi trường sống kể cả tình trạng gây ô nhiễm khí quyển do khói và khí.

Nhiều thay đổi lớn đã diễn ra trong lĩnh vực nghiên cứu và ứng dụng thế hệ mới lớp phủ mặt bê tông có khả năng tự làm sạch. Điều quan trọng là những thay đổi đó hiện nay được xem xét trong bối cảnh chung của cuộc đấu tranh nhằm giảm triệt để chi phí và thời gian làm việc dành cho công tác bảo dưỡng, sửa chữa và phục hồi các kết cấu của các công trình phức tạp. Trong số các sản phẩm do hàng loạt các công ty của Đức và Tây Ban Nha sản xuất từ cuối thập niên 1990 trên cơ sở ứng dụng công nghệ nano phải kể đến loại lớp phủ mặt dành cho các bề mặt cần có khả năng chống thấm nước, chống trầy xước, loại trừ các nguồn gây ô nhiễm sinh học tiềm tàng (như nấm, mốc, rêu, vi sinh vật,...).

Lớp phủ mặt có độ bền cao, tính dẻo cao và bền vững va đập lập thành một nhóm đặc biệt. Loại lớp phủ mặt nêu trên đồng thời lại bền vững trước tác động hóa học và có khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho các kết cấu bê tông cốt thép.

Rõ ràng là công nghệ nano đã thay đổi và sẽ tiếp tục làm thay đổi quan điểm của chúng ta, sự mong đợi và khả năng kiểm soát thế giới vật chất. Những thay đổi tương tự đang tác động nhất định đến ngành Xây dựng và công nghiệp VLXD. Xi măng poocăng là một trong những loại vật liệu có nhu cầu lớn nhất, có tiềm năng lớn, nhưng đồng thời lại là loại vật liệu chưa được nghiên cứu đầy đủ. Sự hiểu biết sâu sắc hơn các tính chất về cấu trúc của vật liệu có chứa xi măng trên cấp nano rõ ràng sẽ giúp tạo ra được một thế hệ bê tông mới, có cường độ cao hơn, bền lâu hơn, có các đặc tính đã được xác định trước, bền vững trước tải trọng và có một loạt các đặc tính mới như dẫn điện, có khả năng phản ứng trước sự thay đổi của nhiệt độ, độ ẩm và sức căng. Trong tương lai gần sẽ xuất hiện loại vật liệu có các đặc tính được kiểm soát, có khả năng biến dạng, độ dẫn nhiệt thấp, loại vật liệu “thông minh”, ví dụ có thể sử dụng như các cảm biến phục vụ việc giám sát sức căng, “vật liệu phòng sinh học” có các đặc tính rất độc đáo. Các loại bê tông mới đó sẽ vừa sạch sinh thái lại “thân thiện” với môi trường, giá thành thấp và tiết kiệm năng lượng... Những vật liệu đó có các đặc tính đáp ứng được nhu cầu của xã hội hiện đại. Chất kết dính nano hoặc vật liệu nano cải tiến được sản xuất trên cơ sở xi măng sẽ là bước ngoặt tiếp theo trên hướng nghiên cứu nêu trên.

Những tiến bộ mới trong lĩnh vực công nghệ nano cho phép hy vọng rằng ngay vào thập niên tới đây nhiều vấn đề mà ngày hôm nay còn được xem là viễn tưởng, sẽ được giải quyết thành công.

**V. R. Falikman**

*Nguồn: Tạp chí Xây dựng công nghiệp và dân dụng Nga, số 1/2013*

**ND: Huỳnh Phước**