

ẢNH HƯỞNG CỦA PHỤ GIA TỔ HỢP ĐẾN TÍNH NĂNG CƠ LÝ CỦA BÊ TÔNG VÀ TÁC DỤNG BẢO VỆ CỐT THÉP KHỎI ẪN MÒN CỦA CHÚNG TRONG MÔI TRƯỜNG BIỂN

Effect of Combined Admixture on the Mechanical Properties of Concrete and their Corrosion Protection Ability for Concrete Rebar in Marine Environment

TS. Nguyễn Thị Bích Thủy

KS. Nguyễn Thị Ngọc Yến

KS. Đặng Thị Thanh Quỳnh

PGS.TS. Nguyễn Việt Huệ

Viện Khoa học Vật liệu Và Tập thể TT KHCN Bảo vệ CT và PT GTVT

Tóm tắt: Việc sử dụng bê tông có sử dụng polyme vừa có tính cơ lý tốt vừa có tác dụng bảo vệ cốt thép khỏi bị ăn mòn trong môi trường biển trong thời gian gần đây được sử dụng nhiều, đặc biệt trong sửa chữa công trình, vì đặc tính bê tông được nâng rất cao, kéo dài tuổi thọ của công trình. Trung tâm KHCN Bảo vệ CT và PT GTVT đã nghiên cứu, khảo sát, chế tạo một số phụ gia đáp ứng được yêu cầu trên.

Abstract: Nowadays, the use of concretes that possess both good mechanical properties of concrete and corrosion protection ability for rebar in concrete in marine environment has been increasing rapidly. It's the main reason that their technological properties and durability have been enhanced. The Science and Technology Centre for Protection of Transportation Constructions and Means has been studying, investigating, producing some admixtures to satisfy the above mentioned requirement.

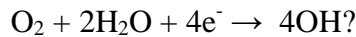
1. GIỚI THIỆU CHUNG

Việc tạo ra các loại bê tông vừa có tính cơ lý tốt vừa có khả năng chống và bảo vệ ăn mòn cốt thép, làm tăng tuổi thọ của công trình là điều rất cần thiết trong xây dựng, các công trình giao thông vận tải nhất là các công trình vùng ven biển ở Việt Nam. Muốn vậy cần phải phải xác định được các yếu tố gây ra sự suy giảm của bê tông. Có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến tính cơ lý của bê tông như: tỷ lệ và chất lượng của cát, đá, xi măng, nước, phụ gia... Sự hư hỏng bê tông chủ yếu là do tác động của các chất xâm thực từ môi trường bên ngoài vào bê tông, hoặc bởi chính các chất có sẵn trong bê tông. Các phản ứng hoá học xảy ra khi có hơi ẩm hoặc là nước. Bản thân nước không làm hư hại bê tông nhưng tạo ra môi trường điện ly để cho các phản ứng điện hoá xảy ra. Suy giảm bê tông phổ biến nhất là việc xuất hiện các vết nứt do các phản ứng hoá học, gây ra sự trương nở bê tông, dẫn đến gỉ cốt thép. Các phản ứng hoá học ở đây thường là phản ứng của khí cacbonic với xi măng Portland, tạo ra cacbonat canxi và cacbonat natri. Quá trình cacbonat làm giảm độ pH của bê tông thường xuống 8,5-9, khi đó màng thụ động của thép ở pH<10 bị phá huỷ gây ra ăn mòn cốt thép. Trong môi trường khí hậu biển, bê tông có độ ẩm cao, tác nhân gây ra ăn mòn nguy hiểm nhất là ion clorua. Ăn mòn cốt thép được coi là nguyên nhân đầu tiên và chủ yếu làm hư hỏng các công trình xây dựng. Yếu tố của môi trường phá hoại sự thụ động của thép, như đã nói ở trên là sự cacbonat hóa và ion Cl⁻. Ngoài ra cũng còn nhiều yếu tố có thể khơi mào hoặc làm tăng tốc sự ăn mòn lõi thép như các vết nứt trong bê tông, nhiệt độ, độ ẩm, oxy, hoặc do chất lượng bê tông kém, hoặc do lớp vỏ không đủ dày. Sự thụ động của thép trong bê tông giảm khi có tác nhân xâm thực ăn mòn hoặc pH giảm.

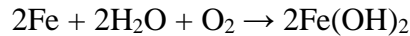
Các phản ứng ăn mòn được chia ra là phản ứng anot và phản ứng catot. Ở anot, sắt bị hoà tan, tạo thành các cation trong dung dịch theo phản ứng:



Ở catot các điện tử được giải phóng ra trong phản ứng anot sẽ kết hợp với nước và oxy tạo thành ion hydroxyl theo phản ứng:

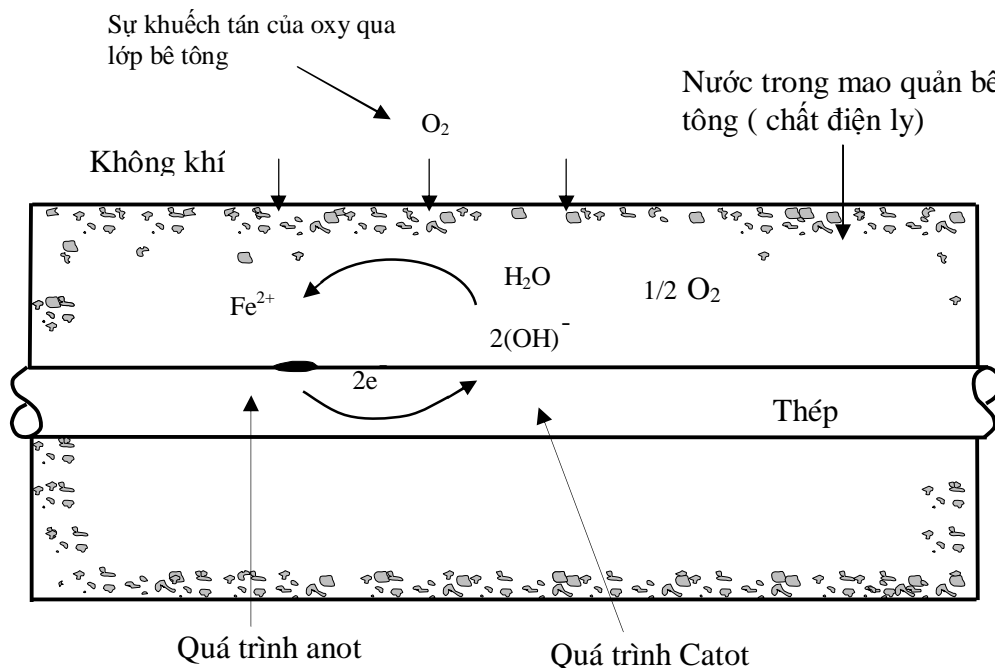


Các sản phẩm của hai phản ứng này kết hợp lại với nhau tạo thành gỉ, theo phản ứng tổng quát:



Oxit sắt chuyển hoá từ hydroxyt sắt thường rất xốp. Do đó oxy sau khi khuếch tán qua lớp bê tông cũng dễ dàng xuyên qua lớp gỉ để gây ăn mòn tiếp tục. Nước thấm vào bê tông cũng theo quá trình khuếch tán tương tự.

Sơ đồ biểu diễn quá trình ăn mòn này được biểu thị trên hình 1.



Hình 1: Sơ đồ ăn mòn cốt thép trong bê tông

Ăn mòn cốt thép được coi là không đáng kể đối với bê tông khô hoặc là quá ướt (bão hoà hơi nước), vì khi đó trong bê tông hàm lượng oxy thấp. Ngược lại tốc độ ăn mòn cốt thép sẽ rất cao khi bê tông bị khô và ướt chu kì, ví dụ phần bê tông nằm ở vùng thủy triều lên xuống. Đặc biệt phần bê tông nằm dưới đường mớm nước của công trình biển bị ăn mòn mãnh liệt mặc dù nó luôn luôn bị ẩm ướt.

Bê tông bị hư hỏng khi cốt thép bị ăn mòn vì rằng sản phẩm ăn mòn, tức là gỉ có thể tích lớn hơn thép nhiều lần. Khi sản phẩm ăn mòn hình thành, nó gây ra ứng suất nội rất lớn làm nứt hoặc làm bong lớp bê tông. Biểu hiện nhìn thấy được do ăn mòn cốt thép là các vết nứt trên bề mặt bê tông hoặc các điểm rỉ màu vàng. Ngoài ra ăn mòn làm giảm tiết diện của lõi thép do vậy sẽ làm giảm khả năng chịu tải của công trình.

Thời gian từ khi xuất hiện vết nứt đầu tiên cho đến khi xuất hiện nhiều vết nứt dọc theo cốt thép và kết quả là làm hư hỏng công trình là tương đối ngắn. Từ sự cần thiết đó, chúng tôi đã nghiên cứu, khảo sát và đưa ra một tổ hợp phụ gia vừa đảm bảo tính cơ lý, vừa làm giảm độ thấm nước từ môi trường bên ngoài vừa có khả năng bảo vệ sự ăn mòn cốt thép trong bê tông, nhằm tạo ra hỗn hợp vữa bê tông thích hợp cho việc sửa chữa, phục hồi các công trình trong ngành Giao thông vận tải đã xuống cấp hoặc bị hư hỏng.

2. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

- + Phương pháp xác định độ chảy.
- + Phương pháp thử độ sụt (TCVN 3106 - 93).
- + Phương pháp xác định cường độ nén (TCVN 3118 – 93).
- + Phương pháp xác định cường độ kéo khi uốn (TCVN 3119 – 93).
- + Phương pháp xác định độ bám dính của bê tông với thép.
- + Phương pháp đánh giá mức độ ăn mòn cốt thép trong bê tông (ASTM G59).

3. CÁC KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

3.1. Các yếu tố ảnh hưởng của phụ gia đến tính chất cơ lý của bê tông

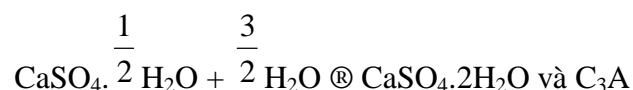
* *Cơ chế tương tác của phụ gia siêu dẻo*: Tác dụng dẻo hoá ximăng của phụ gia siêu dẻo (PG1) do chúng hấp phụ lên bề mặt ximăng và các sản phẩm hydrat đầu tiên của các thành phần khoáng ximăng, làm cho chúng tích điện âm, kết quả là các hạt ximăng bị phân tán do lực đẩy tĩnh điện. Thuyết DLVO giải thích hiện tượng này như sau: khi thế h(zeta) của các hạt ximăng đạt xấp xỉ khoảng -20mV thì sẽ xuất hiện một hàng rào năng lượng ngăn cản các hạt ximăng xích lại gần nhau. Thực tế đo được thế h của các hạt ximăng đạt xấp xỉ -28 mV [1]. Thêm vào nữa, sự có mặt của các phụ gia siêu dẻo còn làm biến đổi sức căng bề mặt của nước, tạo hiệu ứng “bôi trơn”, góp phần làm tăng độ chảy của vữa bê tông [2]. Đồng thời phụ gia siêu dẻo còn làm chậm phản ứng hydrat hoá ximăng do một số hiệu ứng sau [2,3]:

+ Phân tử phụ gia siêu dẻo hấp thụ trên bề mặt ximăng làm chậm sự khuếch tán các phân tử nước và ion Ca^{2+} ở ranh giới pha ximăng – dung dịch nước.

+ Tác dụng của phức Ca^{2+} và nhóm SO_3^{2-} của phân tử siêu dẻo làm ức chế quá trình hydrat hoá trong hạt ximăng.

Mặt khác, tác dụng phân tán mạnh của phụ gia siêu dẻo làm phát triển động học và cấu trúc của sản phẩm hydrat hoá.

Hai thành phần khoáng hydrat hoá nhanh là:



C_4AF phản ứng với thạch cao mới hydrat cùng 26 phân tử nước để hình thành ettringit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Vì vậy để tránh tiêu tốn lượng nước ngay từ đầu, thì ximăng sử dụng chế tạo bê tông chất lượng cao phải có hàm lượng C_3A vừa phải, đó là các loại ximăng Nghi Sơn PC40, Hoàng Thạch PC40...

· Qua bảng 1, ta thấy tác dụng hoá dẻo của phụ gia siêu dẻo (PG_1) trên cơ sở polime cacboxylat có tác dụng làm giảm lượng nước so với mẫu đối chứng là khoảng 27% và hiệu quả giảm tỷ lệ N/X mà vẫn đảm bảo khả năng thi công của bê tông có phụ gia siêu dẻo là yếu tố

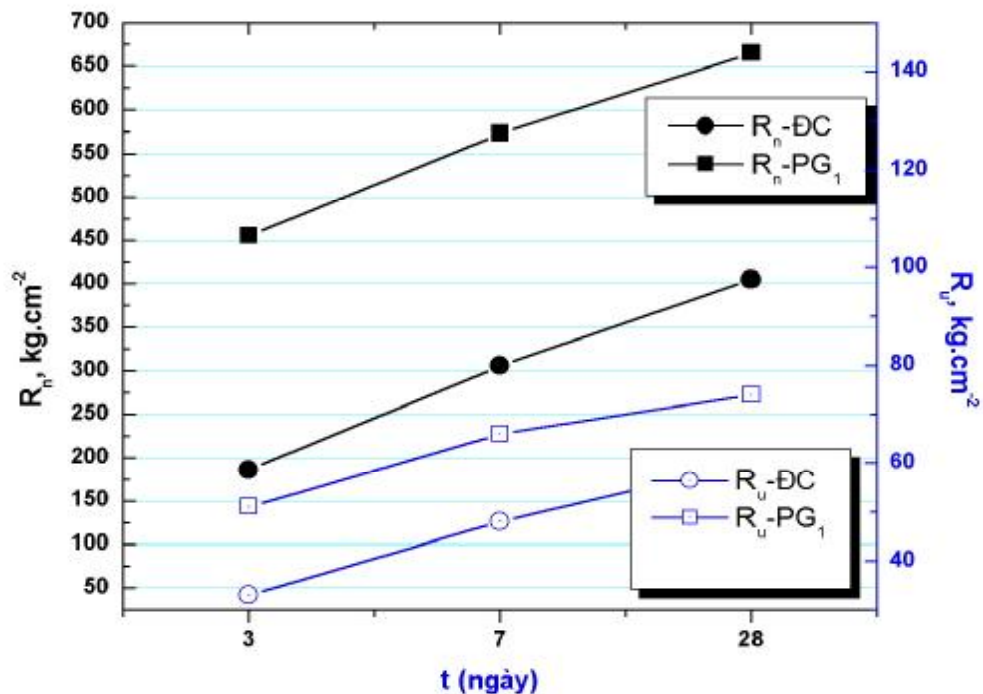
quyết định giảm sự co ngót, nâng cao độ bền cơ - lý - hoá, độ đặc chắc (bền thấm), tăng độ lâu bền và khả năng bảo vệ cốt thép.

Bảng 1. Thành phần phối liệu của mẫu bê tông có và không có phụ gia (PG₁)

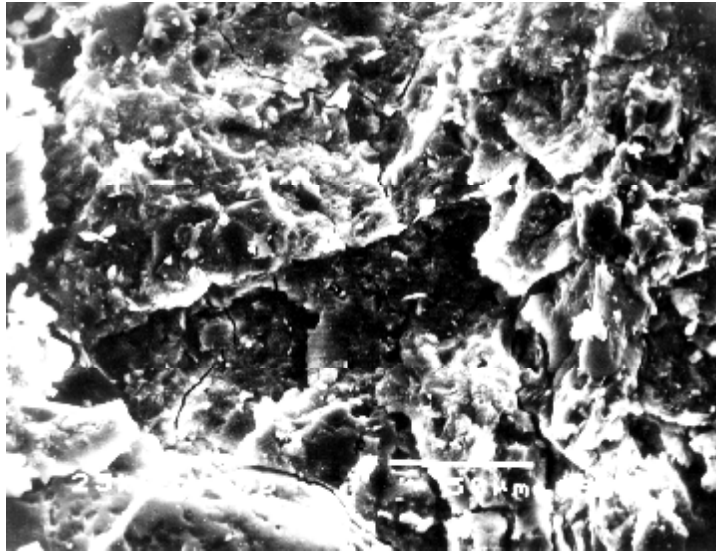
TT	Ximăng (kg)	Cát (kg)	Đá (kg)	Nớc (lít)	PG1 (lít)	N/X	Độ sụt (cm)	Ghi chú
1	450	635	1080	205	-	0,45	6	Mẫu đối chứng
2	450	750	1080	150	4,5	0,32	11	Mẫu PG1

Khi cho phụ gia siêu dẻo vào hỗn hợp bê tông cát mịn thì tính công tác của hỗn hợp cải thiện rõ rệt. Điều này được phản ánh qua độ sụt của hỗn hợp. Sự phối hợp giữa phụ gia siêu dẻo và phụ gia siêu khoáng mịn làm cho bê tông tăng tính dẻo, liên kết nội bộ tốt và hoàn toàn không bị tách nước. Qua hình 2 & 3, ta thấy cường độ kháng nén và kháng uốn tăng lên rất nhiều so với mẫu đối chứng và độ đặc chắc của bê tông- polyme rất cao so với mẫu đối chứng.

Hình 2. Cường độ kháng nén, kháng uốn của mẫu phụ gia siêu dẻo (PG₁) so với mẫu đối chứng



Hình 3: Hình ảnh của mẫu bê tông có phụ gia siêu dẻo (PG1) ở độ phóng đại 500 lần



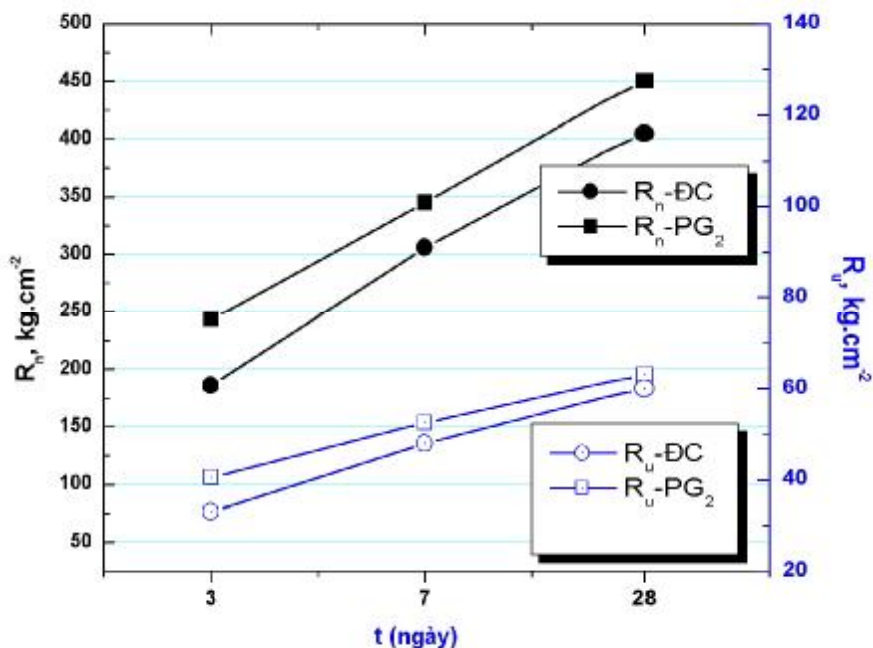
Tác dụng của phụ gia siêu mịn (PG₂) chủ yếu được nghiên cứu trên phụ gia silic siêu mịn. Phụ gia silic hoạt tính siêu mịn có 2 chức năng: chức năng vật lý là làm bịt kín các lỗ mao quản, làm gián đoạn các lỗ đá trong bê tông và chức năng hoá học là thực hiện phản ứng puzolanic để giảm Ca(OH)₂ là pha chủ yếu gây ra 3 kiểu ăn mòn bê tông, mặt khác tăng lượng pha CSH, tăng cường độ bê tông. Do có độ mịn cực cao, nó lấp đầy lỗ rỗng mao quản giữa các hạt xi măng thủy hoá, làm giảm độ rỗng mao quản, tăng tiết diện thực tế của đá xi măng làm tăng cường độ đá xi măng. Phản ứng được thể hiện như sau:

Hạt xi măng (C₃S C₂S) + Nước (H₂O) ® Đá xi măng (C-S-H-gel) + vôi (Ca(OH)₂)

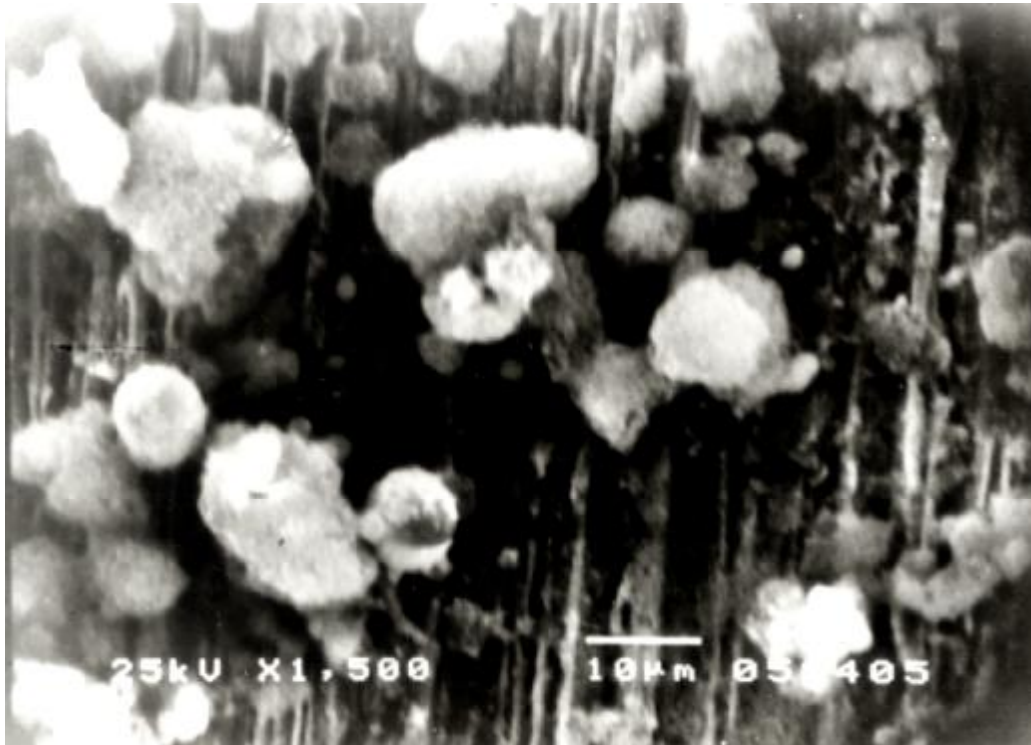
Vôi (Ca(OH)₂) + Siêu khoáng mịn (SiO₂) ® Đá xi măng (C-S-H-gel)

Hơn nữa nó còn có khả năng hấp thụ, giữ lại nước dư, đảm bảo không tách nước trong bê tông, tăng liên kết hồ xi măng với cốt liệu, đặc biệt là với cốt liệu lớn. Phụ gia siêu khoáng mịn này góp phần làm tăng độ đặc chắc của bê tông chống sự xâm thực của các tác nhân môi trường bên ngoài, bảo vệ thép khỏi bị ăn mòn.

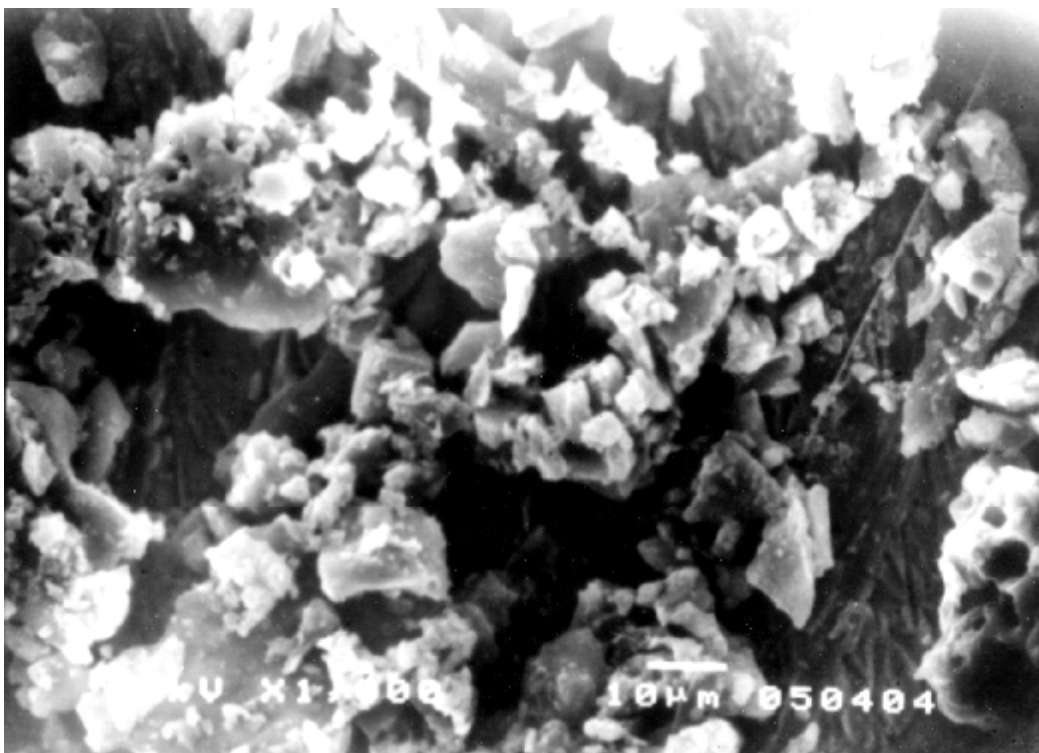
Hình4. Cường độ kháng nén, kháng uốn của mẫu phụ gia siêu mịn (PG₂) so với mẫu đối chứng



Hình 5: Hình ảnh của phụ gia siêu mịn (PG2) ở độ phóng đại 1000 lần

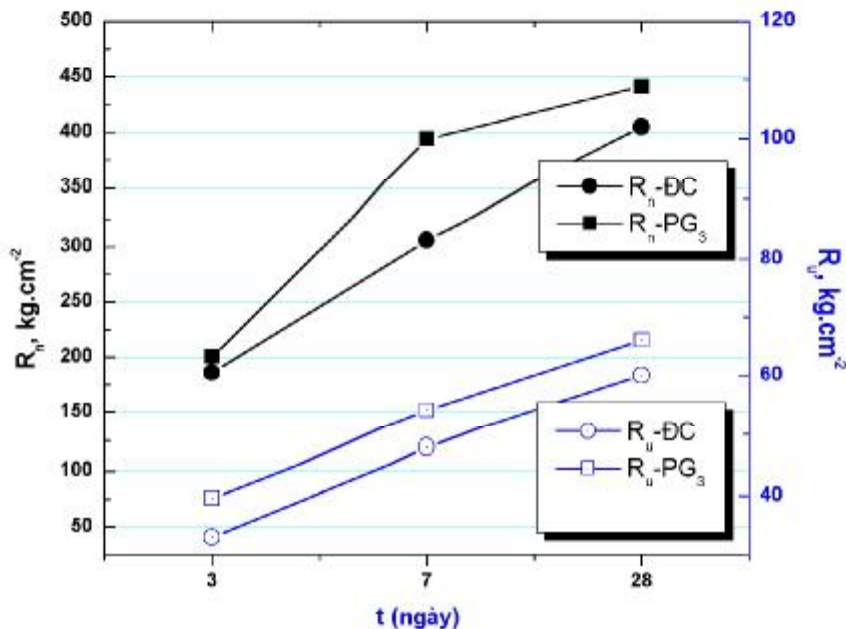


Hình 6: Hình ảnh của phụ gia tro trấu ở độ phóng đại 1000 lần



Qua hình 4,5&6, ta thấy cường độ kháng nén, uốn của phụ gia siêu khoáng mịn lớn hơn so với mẫu đối chứng. Điều này chứng tỏ phụ gia này làm tăng độ đặc chắc của bê tông, tăng lượng pha CSH tăng cường độ bê tông, nó lấp đầy lỗ mao quản giữa các hạt xi măng thủy hoá làm giảm độ rỗng mao quản, tăng tiết diện thực tế của đá xi măng làm tăng cường độ đá xi măng.

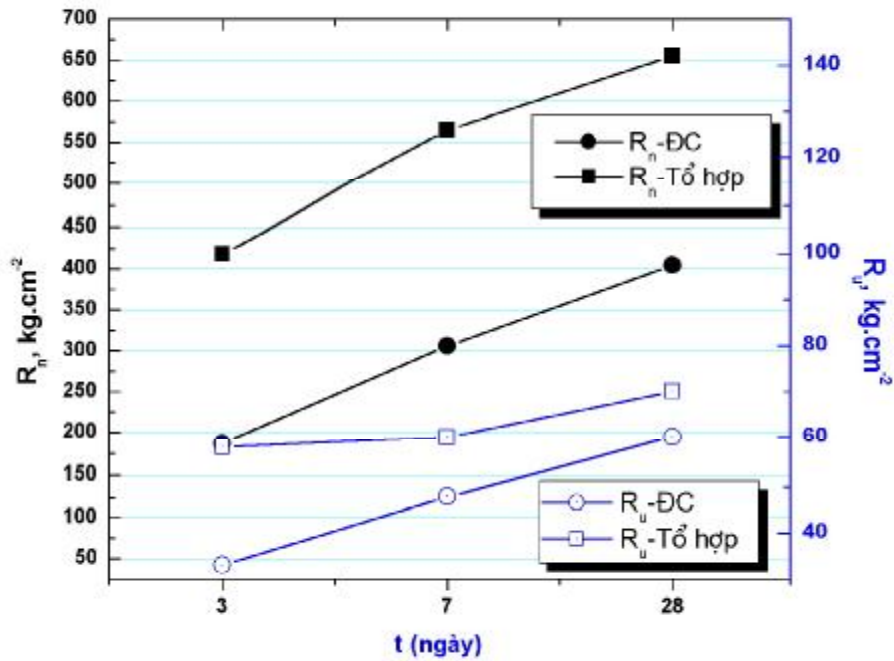
Hình 7. Cường độ kháng nén, kháng uốn của mẫu phụ gia ức chế ăn mòn cốt thép (PG₃) so với mẫu đối chứng



Trong tổ hợp này, chúng tôi đã khảo sát chế tạo phụ gia chống ăn mòn (PG₃) không những bảo vệ cốt thép khỏi bị ăn mòn mà còn làm tăng cường độ nén, uốn của bê tông so với mẫu đối chứng (Hình 7). Điều này được giải thích như sau: trong phụ gia này, chúng tôi có dùng thành phần gốc canxi, là thành phần góp phần làm tăng tốc độ đóng rắn bê tông. Những nghiên cứu của Berke cho thấy phụ gia này tương hợp với silicafume và đạt mọi yêu cầu của ASTM C494 như là chất làm tăng tốc độ đóng rắn của bê tông [9,10].

Sự kết hợp giữa xi măng – phụ gia siêu dẻo – phụ gia siêu khoáng mịn tạo cho cấu trúc mạng kết dính đặc chắc và độ bền cao được giải thích do sự đóng góp của phụ gia siêu khoáng mịn và giảm tỷ lệ N/X. Đồng thời, theo [7] độ bền của vùng chuyển ranh giới bề mặt chất độn và mạng xi măng đã đóng rắn là rất quan trọng. Vùng này có bề dày cỡ 10 đến 50 mm và là vùng yếu nhất của bê tông đã đóng rắn. Việc nâng cao chất lượng của vùng này là yếu tố quyết định để sản xuất bê tông bền cao, mà hiệu quả giảm N/X mình nó chưa đủ. Việc sử dụng phụ gia siêu khoáng mịn là có lợi cho việc hoàn thiện tương tác bám dính ở vùng này. Nói một cách khác, bê tông có phụ gia siêu dẻo và phụ gia siêu khoáng mịn đạt độ bền nén từ 105MPa có cấu trúc mạng đồng thể. Chất lượng của phụ gia siêu dẻo này phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố, trước hết đơn giản là hàm lượng khô. Song kinh nghiệm thấy rằng hoạt tính của phụ gia siêu dẻo phụ thuộc vào chất lượng của chất khô: độ dài mạch phân tử, các tạp chất hàm lượng ion sunfat (luôn luôn có mặt trong phụ gia do quá trình tổng hợp có sử dụng axit sunfuaric).

Hình 8. Cường độ kháng nén, kháng uốn của mẫu tổ hợp 3 phụ gia so với mẫu đối chứng

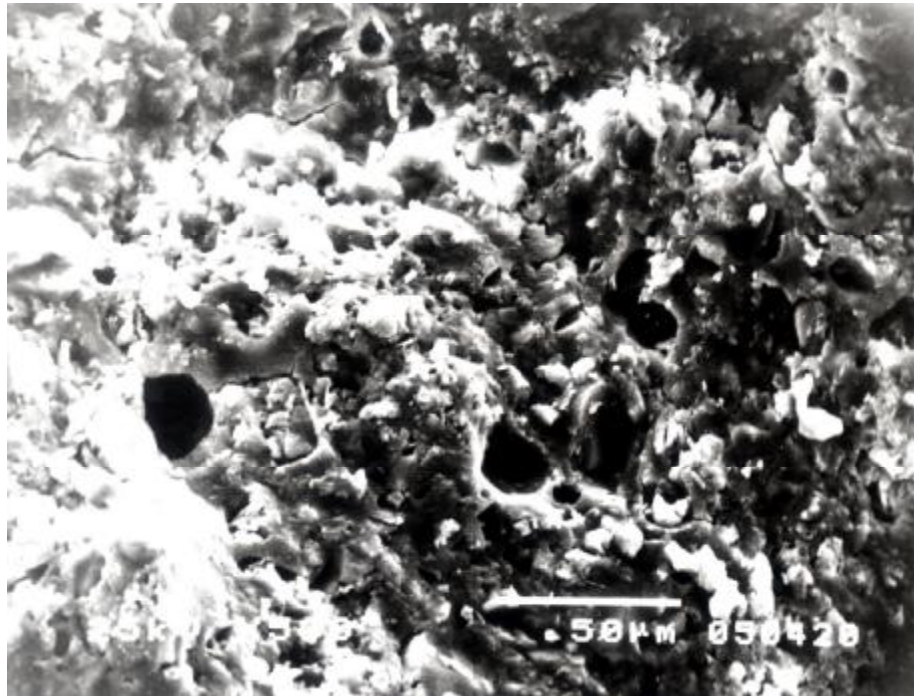


Bảng 2: ảnh hưởng của tổ hợp phụ gia tới tính cơ lý của bê tông

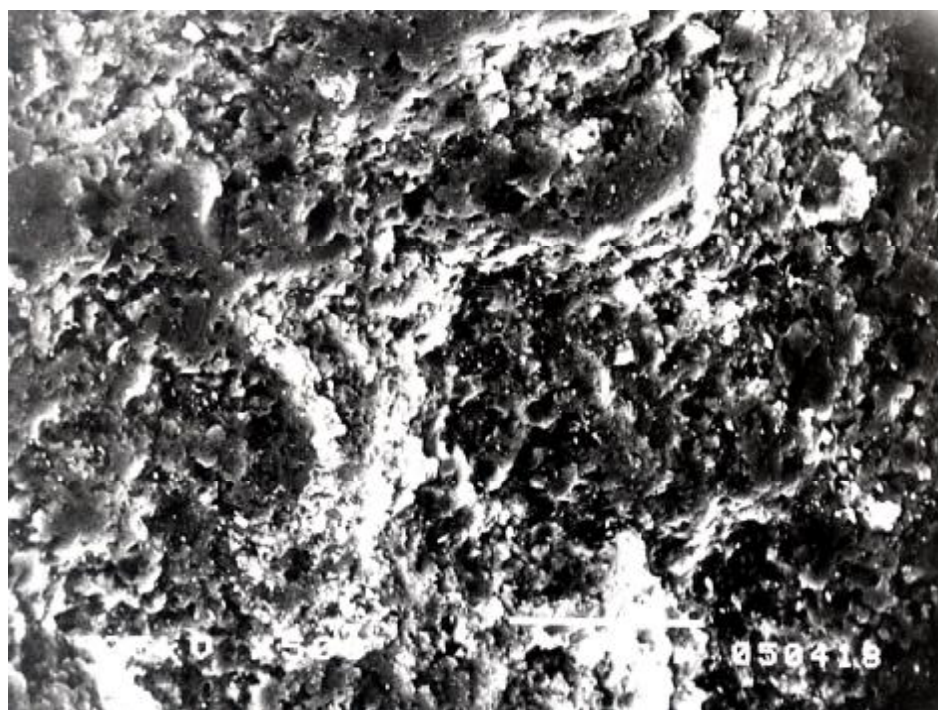
STT	PG ₁ (lít)	PG ₂ (kg)	PG ₃ (lít)	Độ sụt (cm)	R _n , kg/cm ²			R _u , kg/cm ²			Độ bám dính (kg/cm ²)
					3 ngày	7 ngày	28 ngày	3 ngày	7 ngày	28 ngày	
1	-	-	-	6	186	306	405	33	48	60	4237
2	4,5	-	-	11	455	573	665	51	66	74	4165
3	-	22,5	-	9	243	345	450	40,5	52,5	63	3615
4	-	-	13,5	8	200	394	441	39,6	54	66	3622.5
5	4,5	22,5	13,5	8	418	565	655	58	60	70	4100

Kết quả khảo sát cho thấy rằng tổ hợp 5 là tổ hợp của ba loại phụ gia có tính chất cơ lý tốt. Bê tông có sử dụng phụ gia siêu dẻo và phụ gia siêu khoáng mịn là sự kết hợp độ đặc chắc và độ lâu bền trong môi trường xâm thực cao cho bê tông có phụ gia siêu dẻo, đặc biệt là sự kết hợp phụ gia siêu dẻo với chất ức chế ăn mòn kim loại có tính bảo vệ thép cao trong môi trường nước biển. Điều này được thể hiện rất rõ qua hình 8,9 &10.

Hình 9: Hình ảnh của mẫu bê tông đối chứng ở độ phóng đại 500 lần



Hình 10: Hình ảnh mẫu bê tông của tổ hợp 3 phụ gia ở độ phóng đại 500 lần



3.2. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của các loại phụ gia này tới cốt thép trong bê tông

Việc đo đường cong phân cực được tiến hành trên máy đo Potentionstat có kèm theo máy vi tính để xử lý số liệu. Bình đo điện hoá gồm ba điện cực: Điện cực so sánh là điện cực calomen với dung dịch KCl bão hoà (SCE), điện cực phụ trợ là platin và điện cực làm việc là thép CT3 có diện tích bề mặt là 1 cm^2 .

Trước phép đo, điện cực làm việc được làm sạch cơ học cho đến bóng nhẵn, sau đó rửa sạch bằng nước cất cho đến khi thấm nước hoàn toàn. Các hoá chất sử dụng là hoá chất tinh khiết.

* ảnh hưởng của nồng độ NaCl 3.5% đến phân cực thép CT₃ trong môi trường nước chiết ximăng

Trong môi trường kiềm của nước chiết ximăng với pH >13 thép CT₃ cũng bị thụ động trong khoảng thế $-1,05 \text{ V}$ đến $0,6 \text{ V}$ (SCE) và với mật độ dòng $i_p = 4.10^{-4} \text{ A/cm}^2$. Trong dung dịch nước chiết ximăng khi có mặt ion clo, trạng thái thụ động của thép CT₃ bị phá vỡ. Khi nồng độ ion clo tăng, dòng ăn mòn giới hạn của miền hoạt động tăng nhanh, thế phân huỷ màng thụ động càng dịch về phía âm. Điều này được thể hiện rõ trên các số liệu của bảng 3.

Bảng 3. ảnh hưởng của nồng độ ion Cl đến khả năng hoà tan anot thép CT₃ trong môi trường nước chiết ximăng

% Nồng độ ion Cl	0	0,25	0,50	1,00	2,00
Thế phá huỷ màng thụ động E_{nh} (v) (SCE)	+0,65	+0,65	+0,50	-0,25	-0,90
Mật độ dòng giới hạn miền hoạt động i $\text{A/cm}^2 \cdot 10^{-3}$	0,60	0,80	1,00	1,00	1,45

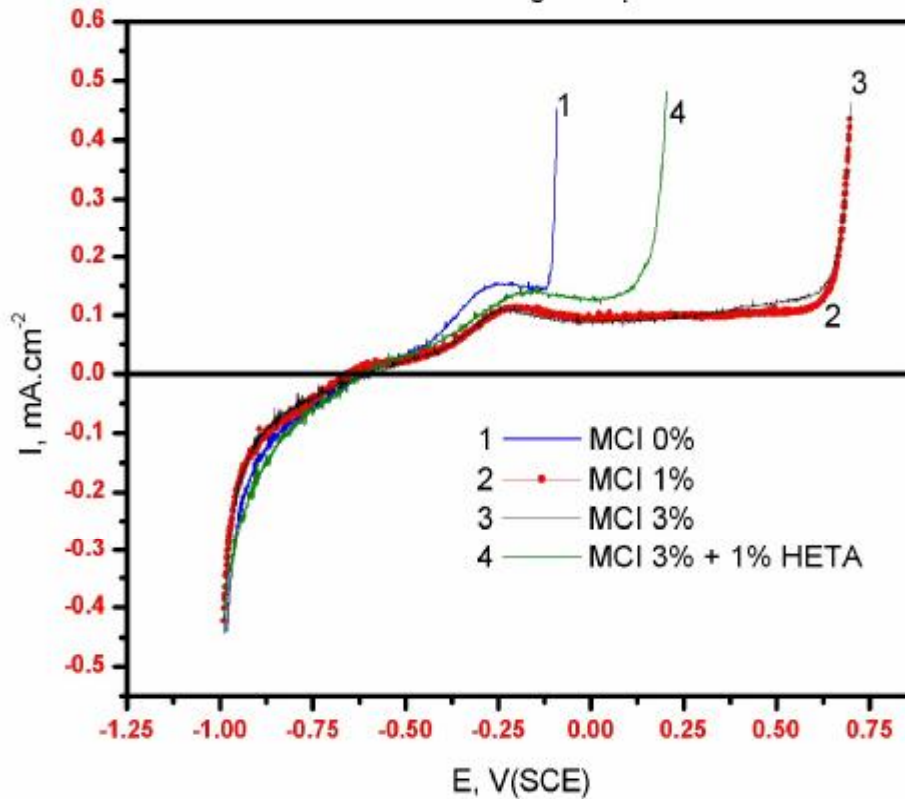
* ảnh hưởng của phụ gia ức chế chống ăn mòn thép CT₃ trong môi trường kiềm có chứa ion Cl

Có rất nhiều loại chất ức chế có khả năng chống ăn mòn cốt thép trong bê tông bởi môi trường nước biển. Trong phần này, chúng tôi chỉ đưa ra một chất ức chế có khả năng chống ăn mòn tốt nhất, nó được tổ hợp từ hợp chất hữu cơ có số các bon lớn hơn 5 và dung dịch muối vô cơ có các ion NO_2^- . Việc đánh giá chất ức chế này (MCI) được dựa trên cơ sở đo đường cong phân cực (xem hình 6,7).

So sánh các đường cong thực nghiệm trên hình 6,7 cho phép ta nhận thấy rằng: Trong dung dịch nước chiết ximăng có khoảng 3.5% ion Cl, lớp thụ động trên thép CT₃ trong dung dịch nước chiết ximăng bị phá vỡ nhưng khi thêm từ từ hỗn hợp MCI 0-3% thì tốc độ ăn mòn thép CT₃ được giảm đi rõ rệt, miền thụ động kéo dài ra (hình 6,7).

Hình 6,7: Đường cong phân cực của thép CT₃ trong môi trường nước chiết ximăng khi có mặt chất ức chế MCI.

Đường cong phân cực anot của thép trong môi trường nước chiết ximăng có mặt MCI



4. KẾT LUẬN

- Đã nghiên cứu tìm ra loại vữa ximăng-polyme, cấp phối, thành phần và các chỉ tiêu kỹ thuật: Nghiên cứu, lựa chọn polyme thích hợp cho việc chế tạo vữa ximăng – polyme đảm bảo tính lưu biến, độ dẻo để đảm bảo thi công bằng phương pháp phun, có độ bám dính tốt với nền thép và đã đánh giá được tính năng cơ lý của vữa ximăng-polyme
- Đã nghiên cứu, khảo sát, chế tạo hỗn hợp phụ gia ức chế chống ăn mòn thích hợp trong điều kiện môi trường biển Việt Nam.
- Đã đưa ra một tổ hợp mẫu bê tông là sự kết hợp của ba loại phụ gia có độ đặc chắc cao, đảm bảo tính cơ lý tốt, có khả năng bảo vệ chống ăn mòn tốt trong môi trường biển.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. E. Sakai and M. Daimon, "Present state of chemical admixture in Japan the action mechanism of AE high range water reducing agent" Workshop on cement and concrete technology, Hanoi 20-21/12/1996, p.76-78.
2. Pinggu et al, *Cem.concr.res.*, V24 (3), pp. 433-442. (1994).
3. S. Chandra and P. Flodin, *Cem. concr.res.*, V17, pp. 875- 890.
4. David W.S.Ho Frank Collins, "Rehabilitation of Concrete Structures" Melbourne, 31/8-2/12/1992.
5. Neal S. Berke, Edward escalante, Charlé K. Nmai, and David Whiting, Editor , " Techniques to assess the Corrosion Activity of Steel reinforced concrete structures", PA 19428-2959 Printed in the U.S.A.
6. *Chemical Admixtures for concrete, reported by ACI Commitee 212.* Edwin.A. Decker.
7. P. Domanl and Soutsos, *Concr. Inter.*, V16 (10), pp. 26-31, (1994).
8. P. Kumar Mehta. *Concrete in the marine environment.* Elsevier applied Science London and NewYork 1991 p.77.
9. NS. Berke and MC.Hicks, *Predicting chloride profibsin concrete, Corrosion March, 1994, 234-236.*
10. NS. Berke and M.P.Dalleine, *Corrosion of steel in cracked concrete, Corrosion, November, 1993, 934-942.*