

## HỆ SỐ KHUẾCH TÁN $\text{Cl}^-$ VÀ CÁC DẠNG NỒNG ĐỘ CỦA $\text{Cl}^-$ TRONG BÊ TÔNG

Đến Tòa soạn 9-6-2003

PHAN VĂN TƯỜNG, TRẦN DƯƠNG

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

### ABSTRACT

*Chloride diffusivity is an important factor affecting the durability of a reinforced concrete structure in the marine environment. Chloride ions in beton exist mainly in the physically absorbed form in pore water. Using the mathematical model suggested by Tang Luping and Lars Olof Nilsson, we can rapidly determine chloride diffusivity of concrete specimen. From chloride diffusivity  $D$  obtained, we can predict the service life of concrete structures in the marine environment.*

### I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Các công trình bê tông cốt thép ở vùng biển thường nhanh chóng bị hư hỏng, có tuổi thọ thấp. Nguyên nhân chính là do sự phá hỏng cốt thép bởi ion  $\text{Cl}^-$  tự do nằm trong dung dịch nước lỗ hổng. Mô hình toán học do Tang Luping và Olof Nilsson đưa ra bằng cách áp dụng điện trường cho phép xác định nhanh hệ số khuếch tán của ion  $\text{Cl}^-$  trong bê tông, tuy nhiên nồng độ của ion clo sử dụng trong mô hình này là nồng độ tổng (% khối lượng trên mẫu), hơn nữa trong các tiêu chuẩn đánh giá ngưỡng ăn mòn thép gây ra bởi ion clo cũng biểu diễn dưới dạng tổng số (% khối lượng mẫu). Trong bài báo này chúng tôi xem xét việc sử dụng hệ số khuếch tán ion clo và vấn đề sử dụng nồng độ ion clo tổng số có ảnh hưởng đến việc đánh giá sự ăn mòn cốt thép và dự đoán tuổi thọ của công trình hay không.

### II - TƯƠNG TÁC CỦA ION $\text{Cl}^-$ TRONG BÊ TÔNG

Clo thâm nhập vào trong bê tông theo hai con đường hoặc là từ những thành phần cơ sở

trong quá trình hình thành bê tông, hoặc là từ môi trường nơi đặt công trình ở đó có bụi nước biển hoặc có muối tan. Clo tồn tại trong bê tông dưới hai dạng là clo liên kết và clo tự do nằm trong nước lỗ trống.

Clo liên kết trong bê tông tồn tại dưới hai dạng chính: được hấp phụ vật lý trên thành rắn của những lỗ trống trong bê tông hoặc cố định hóa học bởi phản ứng với một vài thành phần của xi măng. Các hợp chất được tạo thành thường là monocloroaluminat hydrat hoặc là muối Friedel ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) và muối tricloaluminat ( $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ). Trong điều kiện thường, với nồng độ ion clo trong bê tông, người ta chỉ tìm thấy muối Friedel.

Ion clo tự do nằm trong nước lỗ trống hoặc hấp phụ vật lý trên bề mặt có thể di chuyển trong bê tông bởi các mao quản. Ion clo tự do cũng có thể đạt tới ngưỡng để làm mất tính thụ động của thép [1]. Trong bê tông ẩm  $\text{pH} > 13$  lớp màng thụ động dạng  $\text{FeO-OH}$  được tạo trên bề mặt cốt thép nên thép được bảo vệ [4]. Nguy cơ ăn mòn cốt thép tăng dần với sự tăng  $\text{Cl}^-$  tự do trong nước lỗ trống,  $\text{Cl}^-$  không trực tiếp làm giảm pH quanh cốt thép nhưng nó là chất xúc tác cho quá

trình ăn mòn, nó phá hủy lớp màng bảo vệ trên bề mặt cốt thép và gây ăn mòn cốt thép tiếp.

Tuy nhiên trong các nghiên cứu để đánh giá ngưỡng ăn mòn gây ra bởi ion clo người ta thường biểu diễn dưới dạng clo tổng số [2, 8, 9, 10]. Tiêu chuẩn Anh qui định giới hạn nồng độ  $Cl^-$  đối với xi măng xi măng Portland bình thường là 0,4%. Cơ quan nghiên cứu về nhà ở của Mỹ đã phân loại ảnh hưởng nồng độ  $Cl^-$  đối với sự ăn mòn cốt thép như sau: ăn mòn thấp: 0 - 0,4% (so với xi măng); trung bình: 0,4-1% và cao: trên 1%. Cơ quan quản lý đường Liên bang Mỹ đã đưa ra giới hạn nồng độ  $Cl^-$  là 1,2 kg/m<sup>3</sup> bê tông hoặc 0,2% khối lượng đối với xi măng [5].

### III - THỰC NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN

Tang Luping và Olof Nilsson đưa ra mô hình toán học cho sự khuếch tán  $Cl^-$  trong bê tông có áp dụng điện trường như sau [3]:

$$\frac{dC}{dt} = D \left( \frac{d^2C}{dx^2} - \frac{zFE}{RT} \frac{dC}{dx} \right) \quad (1)$$

(0 < x < +∞, t > 0)

với điều kiện:  $C(0,t) = C_0$  và  $C(x,0) = 0$ .

Ở đây,  $E$ : cường độ điện trường,  $R$ : hằng số khí,  $T$ : nhiệt độ Kelvin,  $C_0$ : nồng độ ion tại bề mặt,

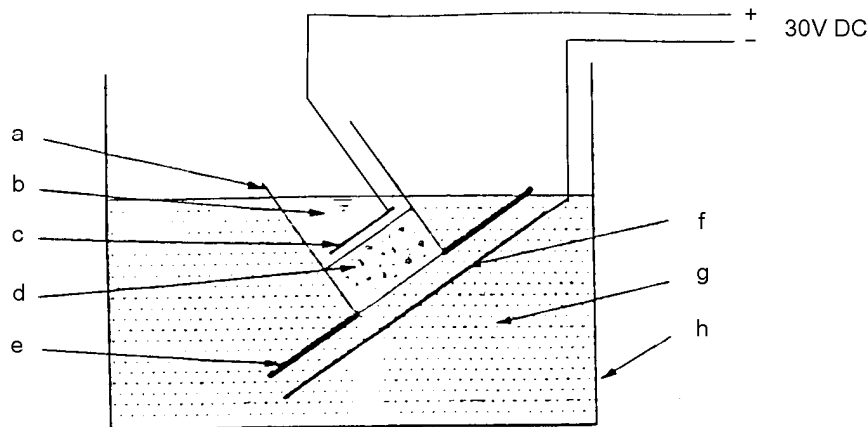
$C = C(x,t)$ : nồng độ của ion tại vị trí  $x$ ,  $z$ : hóa trị của ion,  $F$ : hằng số Faraday.

Từ việc giải bài toán trên chúng tôi thu được nghiệm [6]:

$$C(x,t) = C_0 \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{x - aDt}{2\sqrt{Dt}} \right) - e^{ax} \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{x + aDt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \right\} \quad (2)$$

$\operatorname{erf}$ : hàm sai số;  $\operatorname{erfc}$ : hàm bù sai số.

Sử dụng bộ thí nghiệm và chuẩn bị mẫu như ở hình 1. Mẫu được chuẩn bị như sau: Sử dụng xi măng PC40 của nhà máy xi măng Luksvaxi ở tỉnh Thừa Thiên - Huế, cát đã rửa sạch bằng nước cất nhằm loại hết ion clo. Các mẫu được đúc trong khuôn hình trụ có đường kính 70 mm, cao 50 mm và đặt trên bàn rung trong khoảng 10 phút, gạt bằng. Sau 24 giờ, mẫu được bảo dưỡng trong nước vôi bão hòa trong vòng 3 tháng. Để tiến hành thực nghiệm đo sự khuếch tán ion  $Cl^-$  chúng tôi bọc mẫu thử trong các khuôn nhựa cao khoảng 150 mm có trát keo để có thể chứa được 100 ml dung dịch NaCl 3% trong  $Ca(OH)_2$  bão hòa ở phía trên. Dụng cụ được lắp đặt như hình 1. Điện áp được thiết lập là 30 V (DC) [3], tiến hành áp dụng điện trường trong thời gian 8 giờ. Sử dụng phần mềm tính toán dựa trên phương trình (2), chúng tôi thu được kết quả trình bày dưới đây.

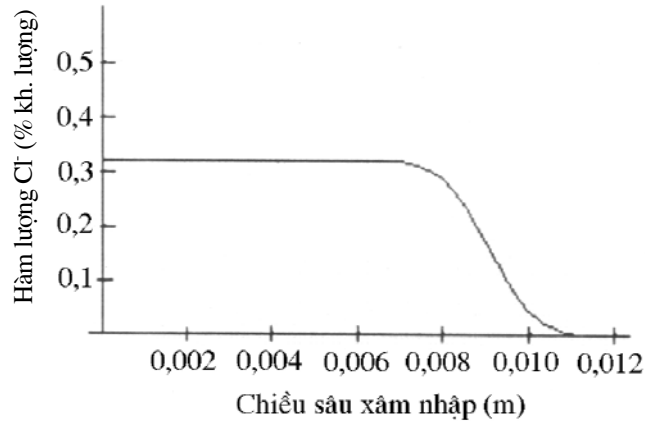


- |                            |  |
|----------------------------|--|
| a. Giải ngăn cách          | e. Lớp nhựa                                  |
| b. Nước vôi trong bão hòa  | f. Catốt bằng thép không rỉ                  |
| c. Anốt bằng thép không rỉ | g. Nước muối 3% trong nước vôi trong bão hòa |
| d. Mẫu                     | h. Chậu thủy tinh                            |

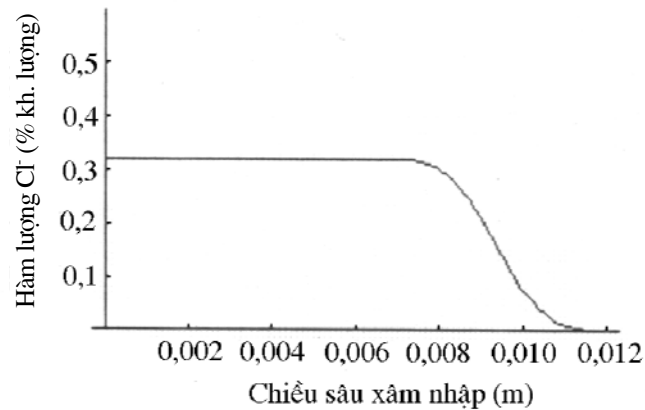
Hình 1: Thiết bị xác định nhanh  $Cl^-$  bằng phương pháp sử dụng điện trường

Bảng 1: Hệ số khuếch tán của mẫu theo thời gian áp điện trường

	$C_0$ (% khối lượng mẫu)	Chiều sâu xâm nhập (m)	$D$ ( $m^2/s$ )
Mẫu A: xi măng : cát : nước = 1 : 2 : 0,5	0,318	0,01	$13,4 \times 10^{-12}$
Mẫu B: xi măng : cát : nước = 1 : 3 : 0,5	0,378	0,01	$13,6 \times 10^{-12}$



Hình 2: Đồ thị sự khuếch tán  $Cl^-$  đối với mẫu A

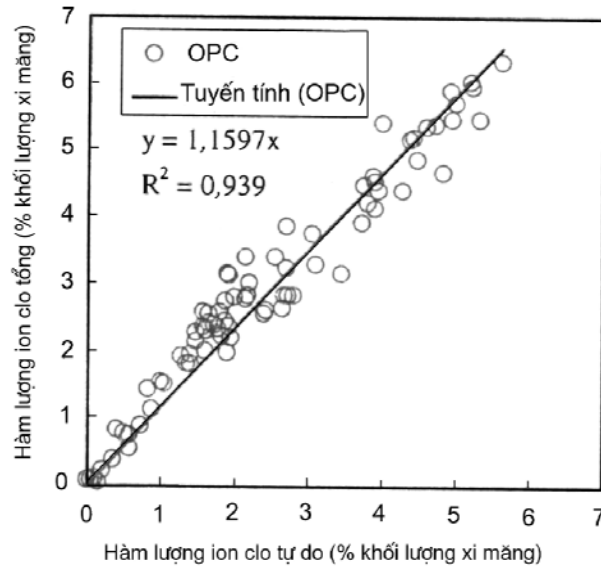


Hình 3: Đồ thị sự khuếch tán  $Cl^-$  đối với mẫu B

Trong phương trình (2)  $C(x,t)$  và  $C_0$  là nồng độ ion clo tổng số (% khối lượng mẫu). Tuy nhiên như trên ta đã đề cập chỉ có nồng độ ion clo tự do mới đóng góp vào sự ăn mòn cốt thép. Sau đây ta xem xét mối quan hệ giữa nồng độ ion clo tự do và ion clo tổng số.

Nhiều công trình nghiên cứu đã cho thấy rằng mối quan hệ giữa nồng độ của ion clo tự do và ion clo tổng số có mối quan hệ tuyến tính [8, 9, 10]. Như vậy nếu trong phương trình (2) ta thay nồng độ ion clo tổng bằng nồng độ ion

clo tự do, hệ số  $D$  thu được cũng không bị ảnh hưởng. Hơn nữa, để xác định mối tương quan trên chúng tôi đã tiến hành thí nghiệm như sau: Cũng tiến hành cho thấm clo bằng dụng cụ ở hình 1 như trên nhưng thời gian áp điện trường 4 giờ. Sau đó chúng tôi đã tiến hành phân tích hàm lượng ion clo tổng số (phương pháp ASTM C1152-90) và hàm lượng ion clo của nước chiết (ion clo tự do trong lỗ trống và ion clo hấp thụ vật lý) (phương pháp ASTM C1218-92). Kết quả trình bày trong bảng 2.



Hình 4: Mối quan hệ giữa nồng độ ion clo tổng và ion clo tự do [9].

Bảng 2: Hàm lượng clo (% khối lượng mẫu)  
(tỷ lệ nước : xi măng : cát = 1 : 2,8 : 0,5)

	Độ sâu (cm)				
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Hàm lượng Cl <sup>-</sup> tổng số	0,086	0,076	0,041	0,035	0,033
Hàm lượng Cl <sup>-</sup> nước chiết	0,086	0,074	0,037	0,012	0,012

Bảng 3: Hàm lượng Cl<sup>-</sup> trong nước ép  
(tỷ lệ nước : xi măng = 0,60; 1% Cl<sup>-</sup> (NaCl); tuổi của mẫu ~ 3 tháng)

STT	Thông tin về mẫu	Hàm lượng Cl <sup>-</sup>	
		Giá trị đo (ppm)	Độ lệch chuẩn và hệ số biến thiên
1	Các mẫu 1 – 5 chuẩn bị từ vữa cùng trộn	9850	Độ lệch chuẩn 269 ppm Hệ số biến thiên 2,9%
2		9400	
3		9000	
4		9600	
5		9100	
6	Các mẫu 6 – 11 trộn riêng	9600	
7		9300	
8		9600	
9		9150	
10		9600	
11		9200	

Kết quả cho thấy rằng lượng ion clo tham gia liên kết hóa học trong bê tông là không đáng kể, mà chủ yếu tồn tại dưới dạng ion clo tự do trong nước lỗ trống và dạng hấp phụ vật lý. Nó cũng phù hợp với các số liệu về hàm lượng ion clo trong nước lỗ trống thu được bởi J. Tritthart bằng phương pháp ép [2] đối với mẫu tỷ lệ nước : xi măng = 0,60 và hàm lượng clo 1% khối lượng mẫu (dưới dạng NaCl) như ở bảng 3.

Qua trên ta thấy chủ yếu  $Cl^-$  nằm trong nước lỗ trống và hấp phụ vật lý. Vì vậy việc sử dụng nồng độ ion clo tổng số không ảnh hưởng đến việc đánh giá sự ăn mòn cốt thép. Phương pháp xác định hàm lượng của riêng ion clo tự do trong nước lỗ trống là một vấn đề rất khó khăn, hiện nay người ta thường sử dụng phương pháp ép [2], bởi vì nếu dùng phương pháp chiết thì ion clo hấp phụ vật lý sẽ đi vào dung dịch sẽ gây nên sai lệch, từ đó chưa có ý kiến nào về hàm lượng ion clo liên kết hóa học là không đáng kể so với lượng ion clo có thể gây nên sự ăn mòn thép. Qua trình bày ở trên ta thấy clo tồn tại trong bê tông chủ yếu dưới dạng không liên kết hóa học, vì vậy việc xác định hàm lượng clo tổng số hay clo trong nước chiết không cho sự sai khác mấy.

#### IV - KẾT LUẬN

Việc sử dụng mô hình toán học có sử dụng điện trường để xác định nhanh hệ số khuếch tán ion clo trong bê tông là một vấn đề hoàn toàn mới mẻ, từ mô hình toán học được đưa ra bởi Tang Luping và Olof Nilsson chúng tôi xác định được hệ số khuếch tán của ion clo trong bê tông [6].

Chúng tôi thấy rằng để đánh giá ion clo phá hủy cốt thép chỉ cần xác định tổng số ion clo, việc này thực hiện dễ hơn nhiều so với phương pháp dùng nước chiết.

Việc áp dụng điện trường cho phép xác định nhanh hệ số khuếch tán của clo trong bê tông, và từ hệ số khuếch tán ta có thể tiên đoán thời gian nồng độ ion clo đạt tới ngưỡng ăn

mòn ở tại một khoảng cách  $x$  (khoảng cách từ bề mặt bê tông đến cốt thép) đã biết.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. P. Baron, J. P. Oliver. La durabilité des bétons. Press de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris (1992).
2. J. Tritthart. Cement and Concrete Research, Vol. 19, P. 586 - 594 (1989).
3. Tang Luping and Lars Olof Nilsson. ACI Materials Journal, January-February, (1992).
4. P. Kumar Mehta. Concrete in the marine environment. Elsevier Applied Science, London and New York (1991).
5. Phan Lương Cẩm, Nguyễn Ngọc Phong. Ăn mòn và bảo vệ cốt thép trong bê tông. Hội thảo về Công nghệ xi măng và bê tông, Hà Nội (1996).
6. P. V. Tuong, T. Duong, and D. U. Van. Comments on the mathematical model of Tang Luping and Lars Olof Nilsson for rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field. International Conference On Concrete In Marine Environments, Hanoi (2002).
7. Trần Dương, Phan Văn Tường, Trần Thúy Nga. Tạp chí Hóa học, Tập 41, số 3 (2003).
8. B. Martin-Pérez, H. Zibara, R. D. Hooton, M. D. A. Thomas. Cement and Concrete Research, Vol. 30, P. 1215 - 1223 (2000).
9. Xinying Lu, Cuiling Li, Haixia Zhang. Cement and Concrete Research, Vol. 32, P. 323 - 326 (2002).
10. David Trejo. Evaluation of the critical chloride threshold and corrosion rate for different steel reinforcement types. Downloaded from "<http://www.mmfsteel.com/PDF/val%20of%20the%20Critical%20Chloride%20Threshold%2007-24-02.pdf>".