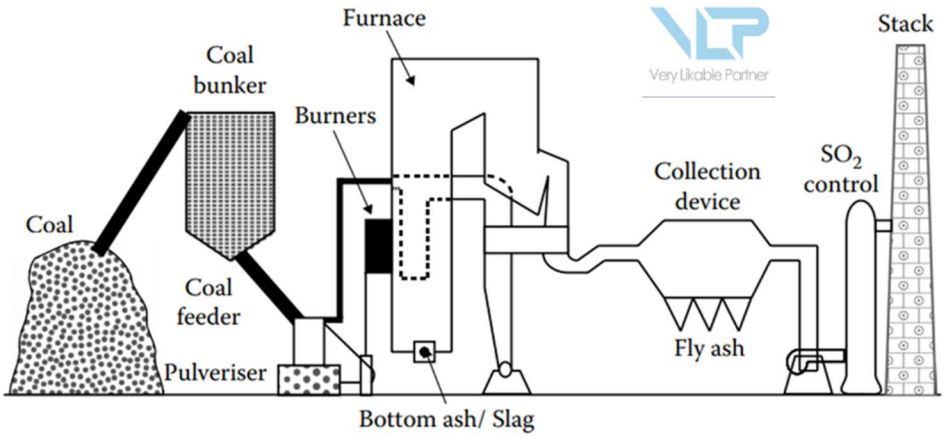
CÁC PHỤ GIA KHOÁNG TRONG BÊ TÔNG VÀ XI MĂNG

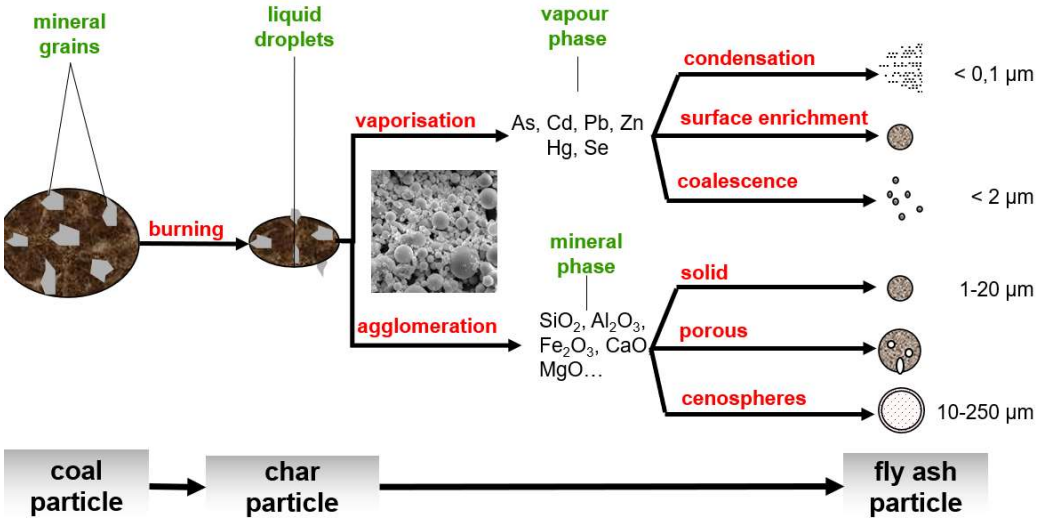
1. Tro bay

1.1 Quá trình sản xuất tro bay.

Bên dưới là quá trình sản xuất tro bay trong nhà máy nhiệt điện, tro bay được thu gom trong thiết bị thu gom.



Kích cỡ các hạt tro bay tùy thuộc quá trình mà kích cỡ khác nhau.



1.2 Tiêu chuẩn của tro bay

No	Particulars	ASTM C618 Type F	BS 3892 Part 1	IS 3812	TCVN 10302 type F	TCVN 10302 type C
1	Particle density (kg/m3, min)	Not specified	2000	Not specified		
2	Blaine fineness (m2/kg)	Not specified	Not specified	320		
3	R45 µm sieve (%, max)	34	12	34	25	25
4	Loss on ignition (%, max)	6	7	5	12	5
5	Water requirement (% of PC, max)	105	95	Not specified	105	105
6	Moisture content (%, max)	3	0.5	2	3	3
7	Soundness (autoclave, max)	0.80%	10 mm	0.80%		
8	Strength activity index (%)	75	80	80	75	75
9	SiO2 + Al2O3 + Fe2O3 (%, min)	70	Not specified	70	70	45
10	SiO2 (%, min)	Not specified	Not specified	35		
11	Reactive silica (%, min)	Not specified	Not specified	20		
12	CaO (%, max)	Not specified	10	Not specified	10	>10
13	MgO (%, max)	Not specified	Not specified	5		
14	SO3 (%, max)	5	2	3	3	5
15	Alkalis as Na2O (%, max)	1.5	Not specified	1.5	1.5	1.5
16	Total chlorides (%, max)	Not specified	0.1	0.05	0.1	0.1

- Tro bay (FA) thường có 2 loại C và F, phân biệt qua hàm lượng CaO trên hoặc dưới 10%
- FA loại F có hoạt tính pozzolanic, trong khi loại C vừa có hoạt tính pozzolanic vừa có hoạt tính hydraulic (thủy hoạt tính, giống slag và cement).

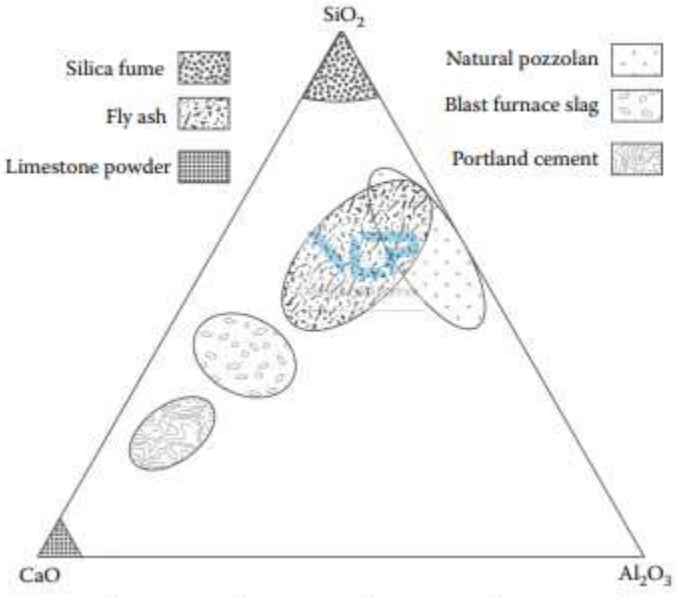
- Mật độ tương đối trung bình của FA nằm trong khoảng từ 1.900 đến 2.400 kg / m3 Các phạm vi kích thước hạt khác nhau có thể có mật độ khác nhau từ 500 đến 2.600 kg /m3.
- Mật độ cao hơn được tìm thấy có tương quan với lượng oxit sắt ngày càng tăng trong FA.
- Khối lượng đơn vị rời của FA khô nằm trong khoảng từ 500 đến 900 kg /m

1. **1.3 Thành phần của tro bay**

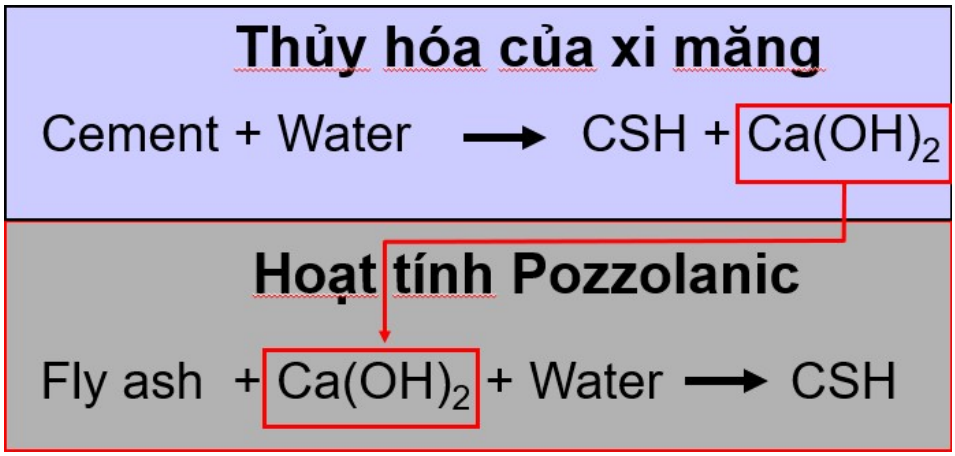
Chemical Analysis of Typical Fly Ash, Slag, Silica Fume, Calcined Clay, Calcined Shale, and Metakaolin							
	Artificial Pozzolans				Natural Pozzolans		
	Class F fly ash	Class C fly ash	Groundslag	Silica fume	Calcined clay	Calcined shale	Meta-kaolin
SiO_2, %	52	35	35	90	58	50	53
Al_2O_3, %	23	18	12	0.4	29	20	43
Fe_2O_3, %	11	6	1	0.4	4	8	0.5
CaO, %	5	21	40	1.6	1	8	0.1
SO_3, %	0.8	4.1	9	0.4	0.5	0.4	0.1
Na_2O, %	1.0	5.8	0.3	0.5	0.2	—	0.05
K_2O, %	2.0	0.7	0.4	2.2	2	—	0.4
Total Na eq. alk, %	2.2	6.3	0.6	1.9	1.5	—	0.3

- FA có chứa sulfates dạng hòa tan, có thể phản ứng với cement tương tự như phản ứng của thạch cao
- Nếu hàm lượng SO3 cao có thể gây ra sự mất ổn định thể tích trong bê tông, ảnh hưởng đến độ bền. FA có SO3 <5% có thể sử dụng torng bê tông

1.4 Tính chất, hoạt tính, cơ chế và tác động



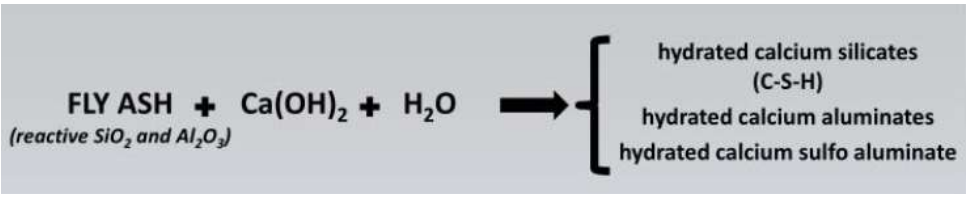
- Các phụ gia hoạt tính pozzolana được dùng như SCMs (Supplementary cementitious materials) tiêu thụ Ca(OH)2 tức CH thông qua phản ứng pozzolanic
    - Cải thiện cường độ
    - Tăng tỷ trọng của vữa, hồ (độ sít đặc)
    - Giảm hàm lượng kiềm (giảm phản ứng ASR)
    - Giảm nhiệt phản ứng
    - Làm chậm phát triển cường độ sớm
- **Phản ứng Pozzolanic :**



-
    - Cement (phụ gia thủy hoạt tính) + Water à C-S-H + CH
    - Pozzolan + CH + Water -à C-S-H
- Tro bay nhóm C là trung gian giữa tro bay nhóm F và slag

1.4.1 Hoạt tính của tro bay

Hoạt tính puzzolanic của tro bay.



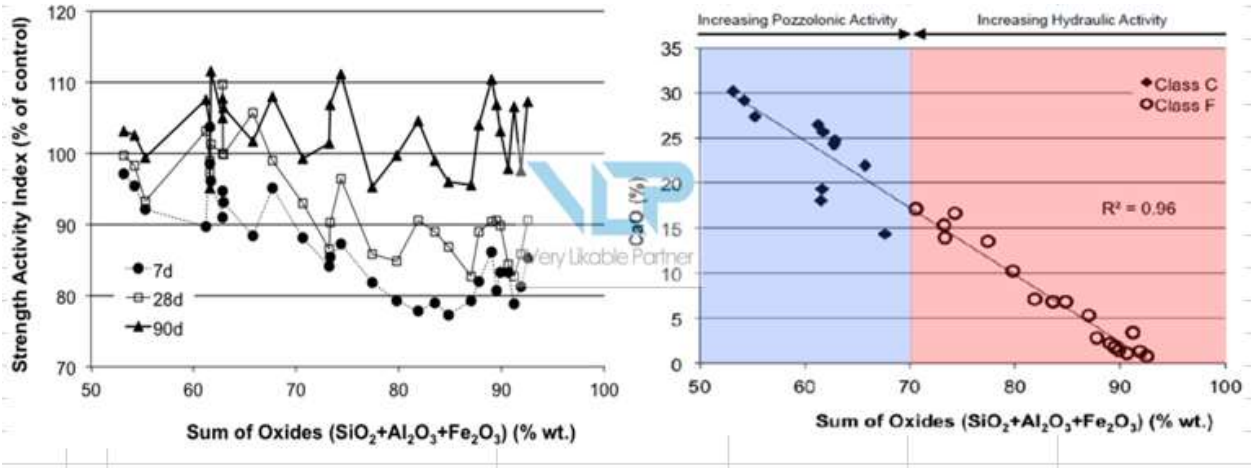
Hoạt tính puzzolanic phụ thuộc vào các yếu tố:

- Thành phần khoáng và hóa của tro bay.
- Nhiệt độ và thời gian phản ứng
- Lượng nước (W/C)

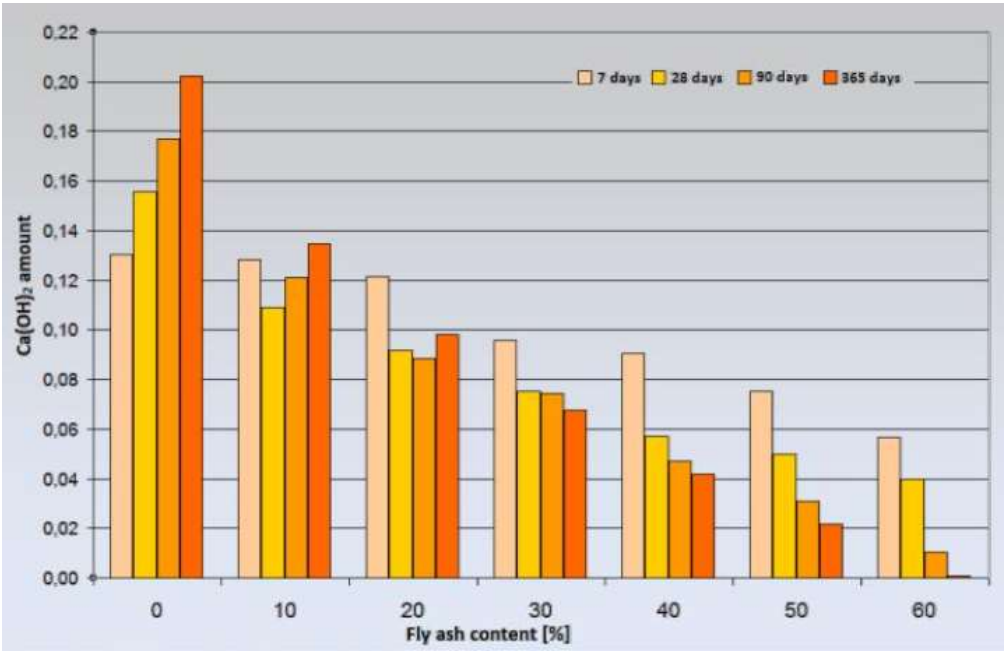
- Tỷ lệ FA/Ca(OH)2
- Diện tích bề mặt của tro bay
- Phụ gia hóa học trong cấp phối.

Chỉ số hoạt tính của tro bay có liên hệ tương quan với tỷ lệ SiO2,Al2O3,Fe2O3.

Tương ứng với đó là hàm lượng CaO với tổng hàm lượng SiO2,Al2O3,Fe2O3.



Hàm lượng Ca(OH)2 khi đóng rắn giảm nhiều khi tăng hàm lượng FA.



- Tổng hàm lượng các oxides của Si, Al, Fe được gọi gần đúng là pha thủy tinh, tỷ lệ nghịch với hàm lượng CaO
- Hàm lượng CaO càng cao thì cường độ sớm càng cao, do phản ứng thủy hóa xảy ra sớm, tuy nhiên cường độ sau 90 ngày ít nhiều tương đương nhau.

1. **1.4.2 Ảnh hưởng của tro bay đến cường độ**

Cường độ bị tác động của 3 yếu tố kết hợp: Dilution (pha loãng) + Physical (vật lý) +Chemical (hóa học)

- Vật lý: do hiệu ứng làm đầy
- Hóa học: do phản ứng pozzolanic
- Pha loãng: giảm hàm lượng xi măng trong bê tông, đồng thời FA cũng cải thiện khả năng tiếp xúc bề mặt của các hạt xi măng (ITZ)

Tro bay nhóm C có cường độ sớm cao hơn nhóm F, vài tro bay nhóm C có thể có cường độ 28 ngày tương đương với cement

Cả 2 nhóm C và F đều có thể dùng cho bê tông cường độ cao, tuy nhiên ACI khuyến nghị, nhóm F co thể thay thế 15-25% xi măng và nhóm C là 20-35% cement.

Compressive strength (CS) được ước lượng theo phương trình:

$$CS = c_1((K/A)*10)^{c_2} + c_3(CaO)^{c_4} + c_5(LOI)^{c_6} + c_7\left(\frac{Fineness}{1000}\right)^{c_8} \quad (1)$$

where CS is the compressive strength and c_1–c_8 are the coefficients determined by least squares technique.

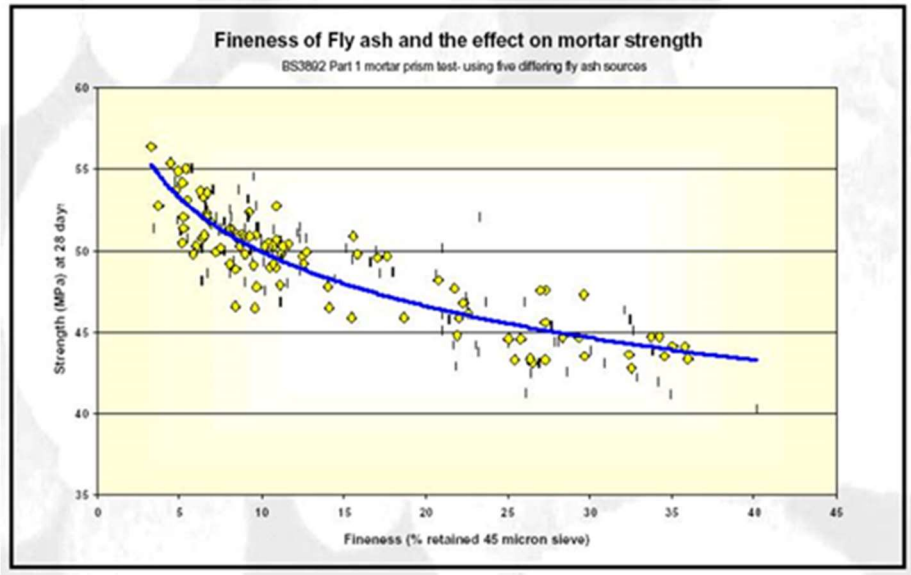
- K/A: là tỷ lệ K2O/Al2O3
- Fineness: độ mịn Blaine của tro bay

Các hệ số c1 đến c8 được hồi quy từ thực nghiệm theo bảng sau

Table 3
Regression coefficients and correlation coefficient (R^2) for different percent of fly ash replacements and testing periods

Coefficients	10% replacement			20% replacement			35% replacement			50% replacement		
	28 days	91 days	365 days	28 days	91 days	365 days	28 days	91 days	365 days	28 days	91 days	365 days
c_1	4.40	2.67	0.19	1.04	0.13	0.20	1.60	1.60	1.68	0.64	0.38	0.66
c_2	0.00	0.00	6.50	1.30	6.95	7.05	1.89	2.18	3.32	3.28	4.66	4.97
c_3	4.42	1.87	8.13	4.01	5.69	5.85	0.00	11.72	12.33	9.23	2.64	2.00
c_4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
c_5	−7.10	−3.96	−4.13	−5.84	−4.41	−5.54	−1.87	−3.34	−2.18	−7.96	−9.75	−2.36
c_6	0.21	0.32	0.37	0.34	0.47	0.47	0.69	0.65	0.85	0.35	0.42	0.89
c_7	27.39	33.45	36.67	24.35	30.00	36.78	16.62	16.39	20.35	10.41	25.99	23.63
c_8	0.14	0.19	0.15	0.22	0.23	0.24	0.31	0.44	0.44	0.45	0.37	0.45
Correlation coefficient (R^2)	0.714	0.641	0.693	0.885	0.882	0.877	0.861	0.894	0.876	0.919	0.932	0.900

- Hệ số hồi quy của 20-50% tương đối tin cậy (>0.8)
- Hàm lượng LOI có ảnh hưởng tiêu cực đến cường độ (c5<0)
- Hệ số c4=0 là do các mẫu tro bay được khảo sát có hàm lượng CaO không chênh lệch nhiều (tất cả ,11%) (A simplified model for prediction of pozzolanic characteristics of fly ash)



1.

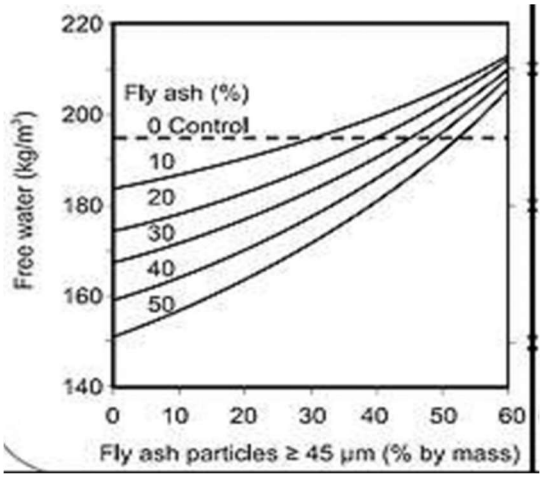
1. **1.4.3 Độ mịn của tro bay**

Shape Hình dạng hình cầu của FA có tác dụng làm giảm lượng nước yêu cầu và cải thiện tính linh động của bê tông

Ảnh hưởng của độ mịn

- Độ mịn càng cao thì hoạt tính pozzolanic càng cao.
- FA có cỡ hạt trong dải 1 – 100 micron
- Các hạt < 10 micron: đóng góp cường độ sớm (7 & 28 days)
- Các hạt 10 – 45 micron: đóng góp cường độ trễ (1 năm)
- Cỡ hạt > 45 micron: chủ yếu đóng vai trò như chất làm đầy.

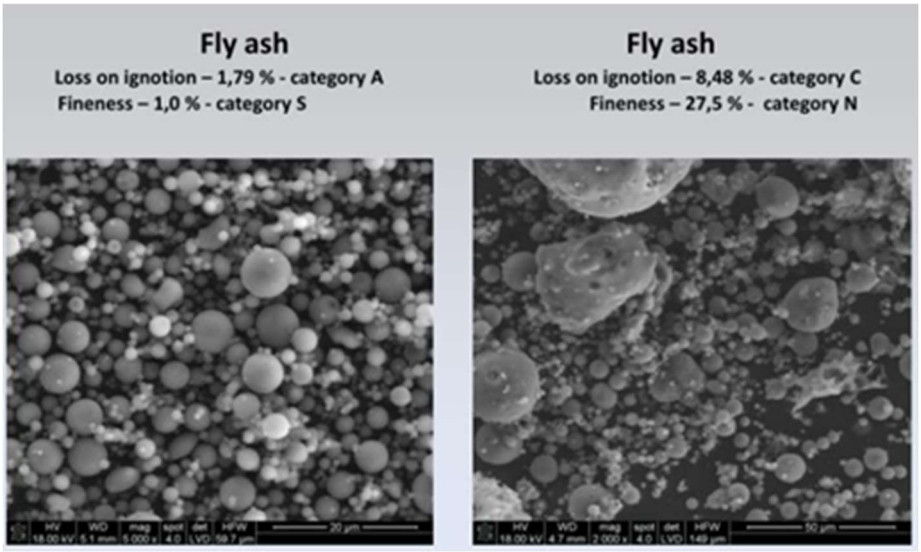
FA làm giảm lượng nước trộn, tuy nhiên khi độ mịn R45 tăng (>30%) có thể làm tăng lượng nước, điều này có thể giải thích bởi do phân bố cỡ hạt không hợp lý, tạo nhiều lỗ rỗng giữa các hạt.



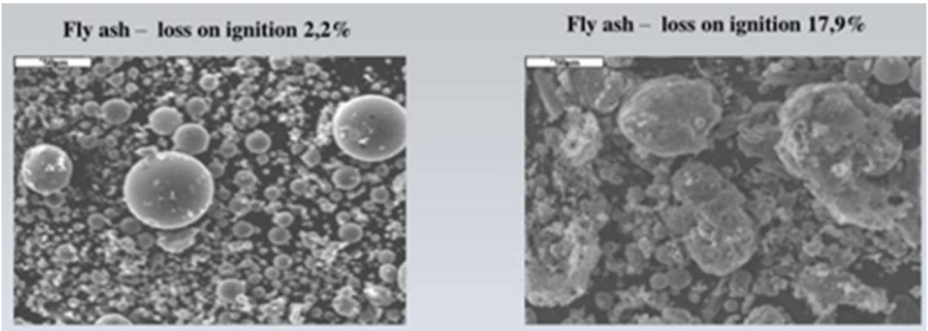
1. **1.4.4 Mất khi nung (LOI)**

- Hàm lượng Mất khi nung (LOI) thể hiện hàm lượng than dư (Unburned carbon UBC), là một đặc tính quan trọng của tro bay
- Than dư không tham gia phản ứng thủy hóa tạo cường độ, tuy nhiên than dư làm tăng lượng nước trộn do khả năng hút nước và hấp thụ phụ gia hóa học.
- Mức độ hấp thụ phụ thuộc vào độ mịn và loại than
- FA với <4% LOI thì an toàn dùng trong bê tông, ở mức này, mức độ hấp thụ phụ gia hóa học bê tông ở mức chấp nhận được.

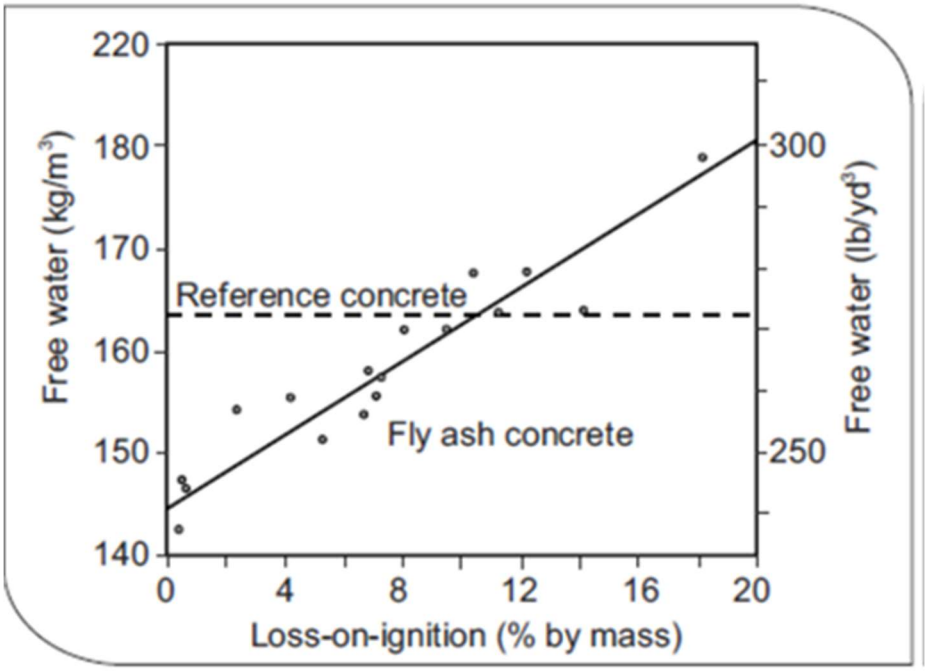
Hình bên dưới là ảnh chụp của 2 loại tro bay với LOI khác nhau (1.79% vs 8.48%)



Hàm lượng phụ gia hóa học tăng khá nhiều khi lượng LOI cao.



Type of fly ash	Slump test [cm]	Amount of superplasticizer [% mass of cement]	Air content [%]
Fly ash I (2,2% loss on ignition)	18 cm	0,87	1,7
Fly ash II (17,9% loss on ignition)	18 cm	2,1	1,7



1.

1. **1.4.5 Lượng nước yêu cầu**

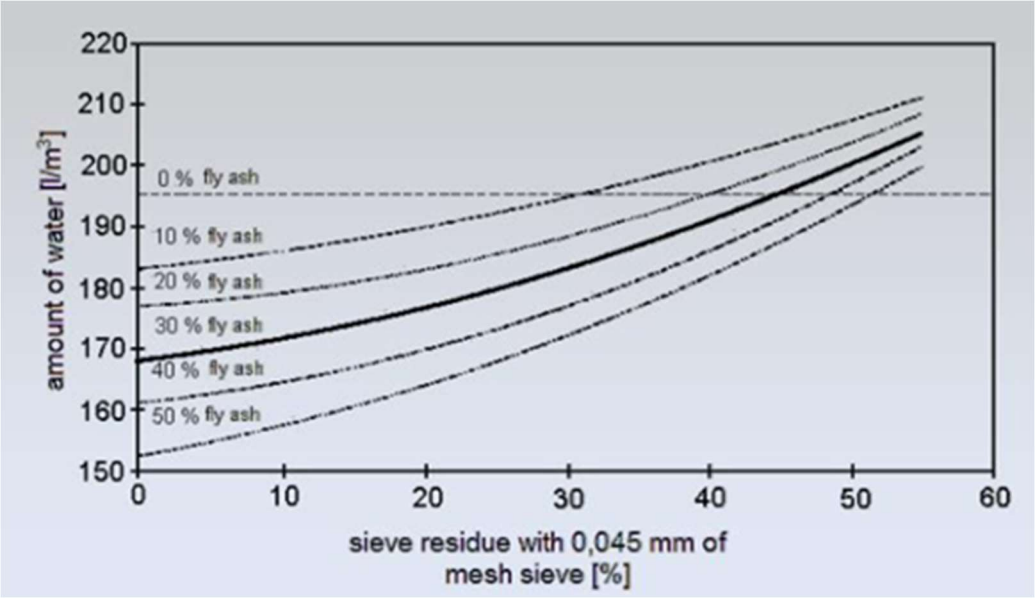
FA giảm lượng nước trộn chủ yếu do 3 cơ chế:

- FA hấp phụ lên bề mặt các hạt cement tích điện, ngăn cement kết tụ với nhau, giải phóng nước giữa các hạt cement, làm giảm lượng nước yêu cầu ứng với cùng độ sụt.
- Hình dạng cầu với bề mặt trơn của FA làm giảm ma sát trong hỗn hợp bê tông, tăng tính linh động
- FA có tỷ trọng thấp hơn cement, có tính linh động cao hơn trong hiệu ứng filler so với xi măng.

Bê tông dùng FA có tỷ trọng thấp hơn nên dễ bơm, cải thiện bề mặt bê tông, giảm tách nước và phân tầng

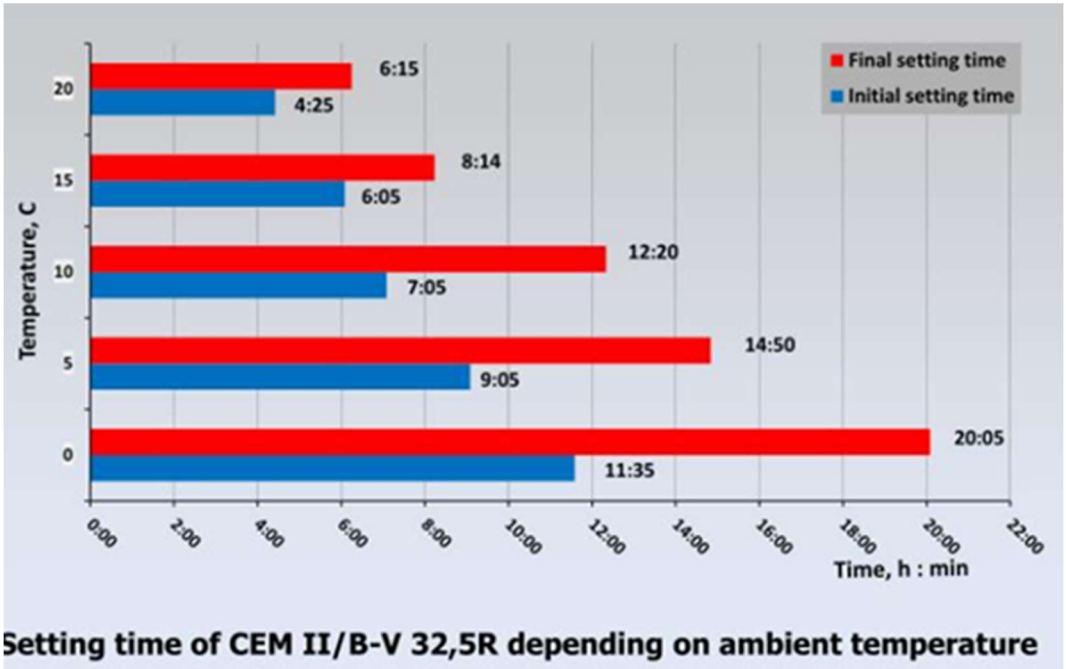
Cấp phối dùng FA có ít cát hơn, do FA đóng vai trò cốt liệu mịn

Hình bên dưới là khảo sát lượng nước với R45 của FA.



- **1.4.6 Thời gian đông kết**
- FA làm tăng thời gian đông kết của bê tông, đó là kết quả của tốc độ phản ứng pozzolanic chậm của FA
- Tro bay nhóm C ít kéo dài thời gian đông kết hơn nhóm F, do hiệu quả của thủy hoạt tính của nhóm C, trong một số trường hợp FA nhóm C làm giảm đông kết (do ảnh hưởng phụ của hàm lượng alkalies)
- So sánh thời gian kết thúc đông kết trung bình của nhóm F và C, tương ứng là 4:50 và 6:15 hr

THời gian đông kết phụ thuộc vào nhiệt độ môi trường và nhiệt độ bảo dưỡng.

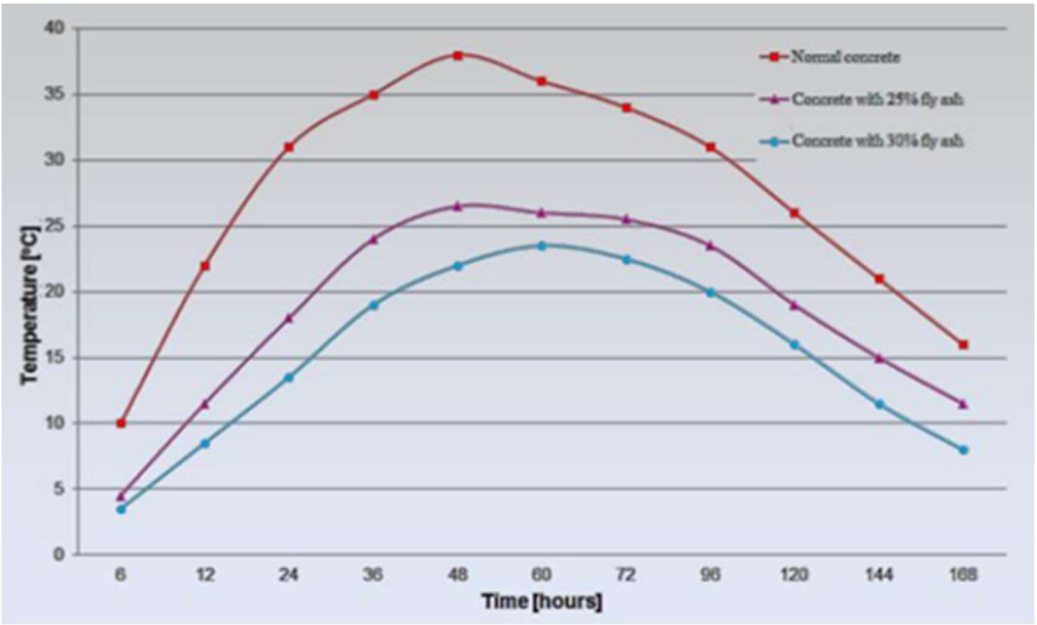


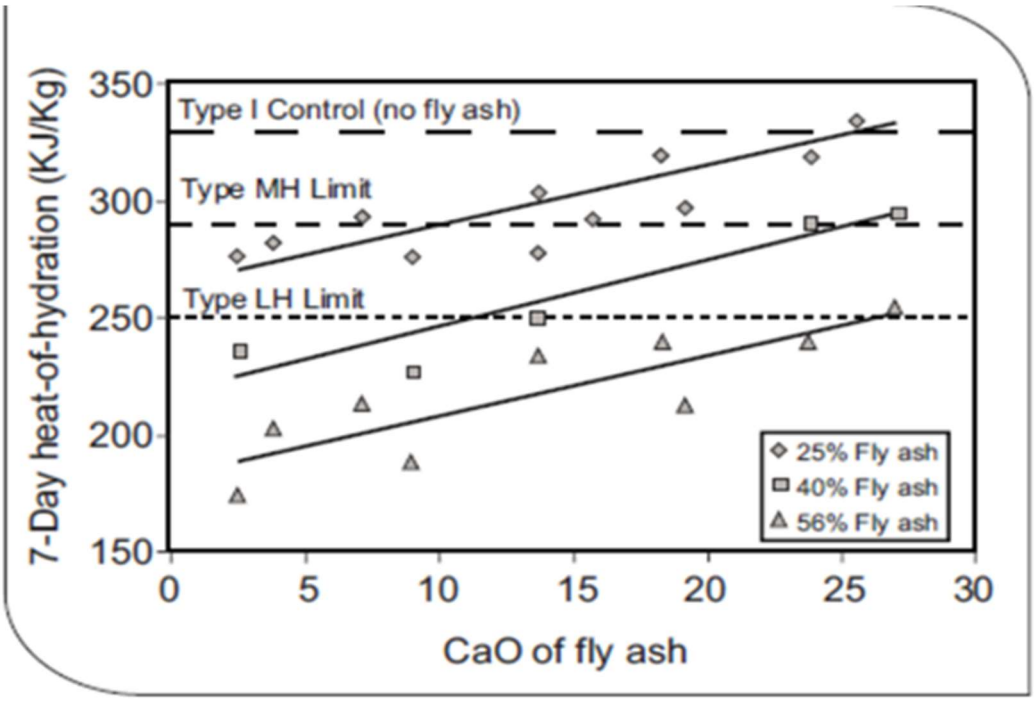
Setting time of CEM II/B-V 32,5R depending on ambient temperature

1.

    1. **1.4.7 Nhiệt thủy hóa**

Nhiệt độ tỏa ra của bê tông khi thay thế tro bay giảm khi hàm lượng tro bay tăng lên.

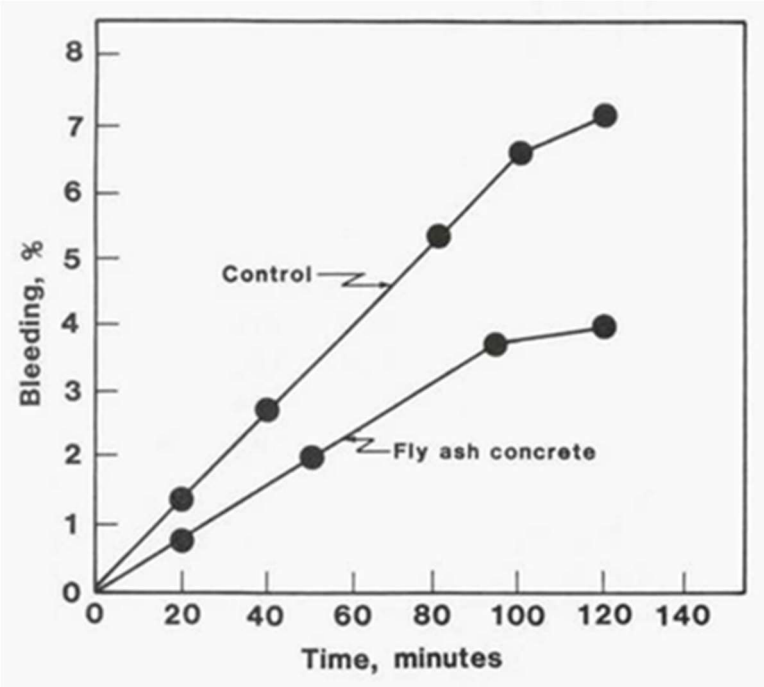




- Đỉnh nhiệt và nhiệt thủy hóa của bê tông giảm, thời gian để đạt đỉnh nhiệt (Tmax) được kéo dài
- Với bê tông dùng 45% FA, nhiệt thủy hóa có thể giảm 36%.
- *Heat of Hydration*: Nhiệt thủy hóa của FA thấp là do FA phản ứng pozzolanic chậm hơn và tạo ra lượng nhiệt thấp hơn cement
- FA nhóm F có nhiệt thấp hơn nhóm C.
- Hàm lượng CaO càng thấp thì nhiệt thủy hóa càng thấp

1.4.8 Ảnh hưởng đến tách nước

Tro bay làm giảm hàm lượng tách nước trong bê tông.



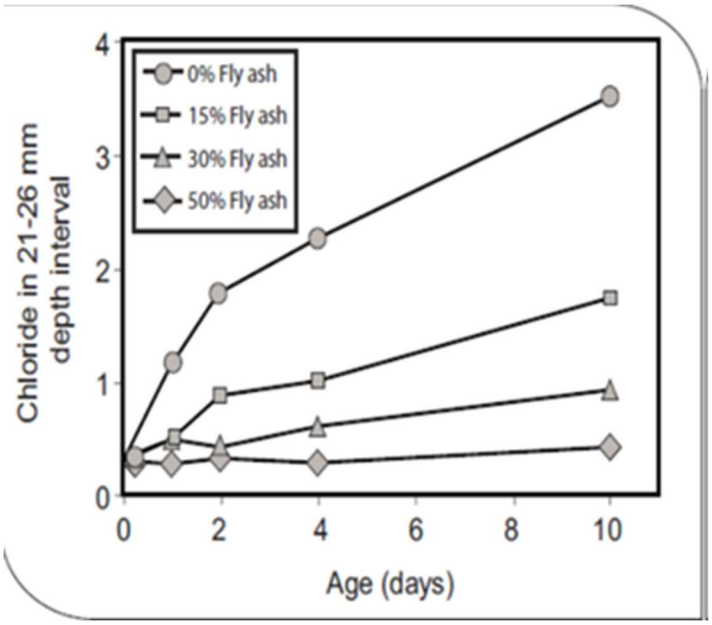
1.

1. **1.4.9 Độ bền Chloride**

Bê tông dùng FA có độ thấm chloride giảm, thời gian càng dài thì hiệu quả chống thấm chloride càng cao.

Độ thấm chloride giảm với sự tăng trong hàm lượng FA

Ở cùng hàm lượng FA, nhóm F cho độ thấm thấp hơn so với nhóm C



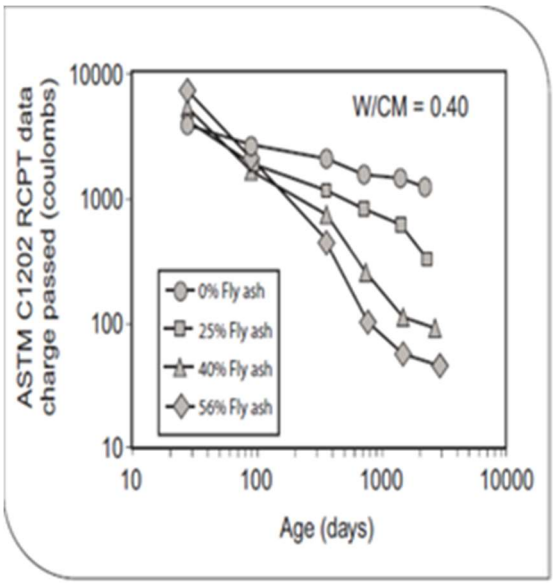


Table 7, RCPT Data for Cores Taken from Concrete Pavements

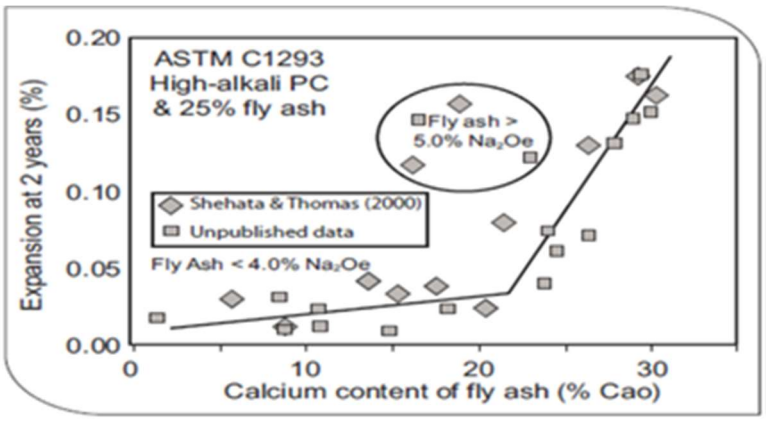
Mix	Mix	Cementitious content kg/m³ (lb/yd³)	w/cm	Age (years)	RCPT (coulombs)
A-1	70% Class C	335 (565)	N/A	14	113
B-5	50% Class C	350 (590)	0.26	8	217
C-4	19% Class C	350 (590)	0.29	8	566
D-2	67% Class F	400 (674)	0.31	7	65
E-3	53% Class F	389 (656)	0.31	7	77
F-6	35% Class F	416 (701)	0.31	8	155

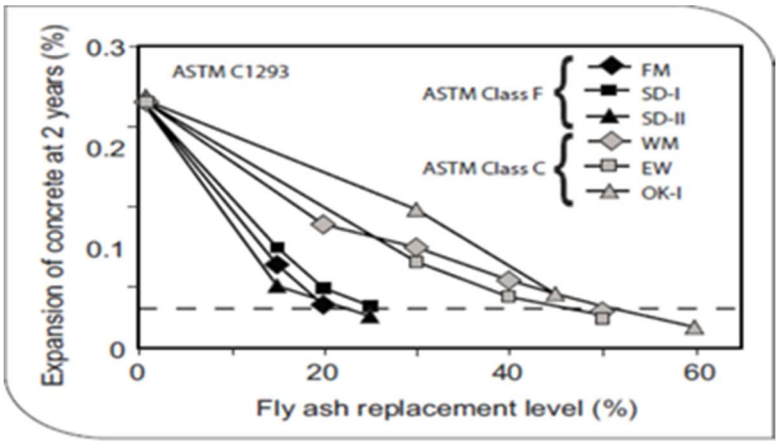
(Naik 2003)

-

1. **1.4.10 Ảnh hưởng ASR-Alkali- Silica Reaction**

- Sự khác biệt lớn giữa FA nhóm C và nhóm F là khả năng giảm nguy cơ phản ứng kiềm-silic và ăn mòn sulfate, trong đó FA nhóm F hiệu quả rõ rệt hơn so với nhóm C
- Tro bay nhóm F làm giảm nguy cơ giãn nở do phản ứng kiềm-silic do 3 cơ chế:
    - Tạo cấu trúc đặc chắc hơn
    4. Giảm hàm lượng alkali trong hỗn hợp bê tông do sử dụng ít cement hơn
    4. Alkalies phản ứng với silic của FA thay vì với silic của cốt liệu
- FA nhóm C ít hiệu quả hơn vì hàm lượng Silic thấp, ngoài ra nhóm C có thể có alkali cao, do đó cần đánh giá cẩn thận trước khi sử dụng



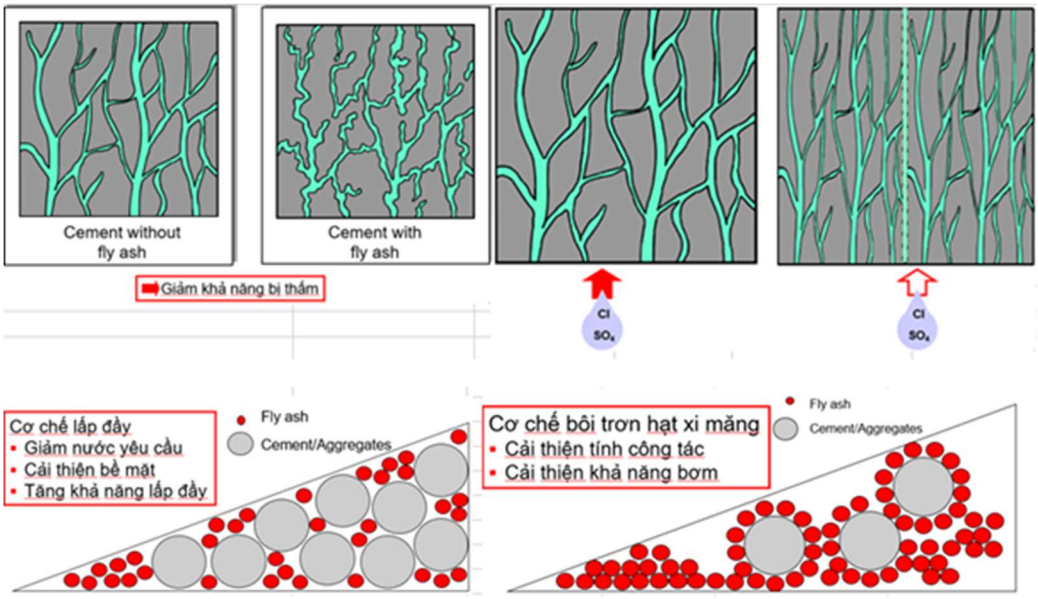


-

1. **1.4.10 Sulfate resistance**
2. FA concrete cho thấy khả năng bền trong môi trường sulfate khá tốt, và cũng thể hiện tốt trong môi trường acid lactic/acetic
3. FA có 3 cơ chế để cải thiện độ bền sulfate:
    - Tiêu thụ Ca(OH)2 để hạn chế phản ứng của Ca(OH)2 với sulfate
    - Giảm độ thấm nên ngăn chặn sự thấm của sulfate từ bên ngoài
    - Giảm C3A trong bê tông thông qua việc giảm hàm lượng xi măng

- *FA nhóm F tỏ ra hữu hiệu trong việc bền sulfate, nhưng nhóm C hiệu quả kém hơn, trong một số trường hợp. FA nhóm C làm tăng tính ăn mòn sulfateSulfate*
- *Khả năng bền sulfate của FA tỷ lệ nghịch với tỷ lệ Cao/Fe2O3*

1. **1.4.11 Khả năng giảm lỗ trống trong bê tông**



- **1.5 Tổng kết**

Các thông số chất lượng chính

- Độ mịn(Fineness); Xót sàng – không đánh giá dựa trên Blaine (Filler effect)
- LOI (colour, AEA/freeze thaw, Ảnh hưởng đến lượng nước tiêu thụ)
- SiO2 hoạt tính (đánh giá khả năng phản ứng, được kích hoạt bằng quá trình nghiền)
- Free CaO/MgO (Ảnh hưởng đến độ mịn)
- Alkalies (Hoạt tính cao nhưng nhạy ASR)
- Khối lượng thể tích (Sử lý, liều lượng, khả năng vận truyển)

1. **Xi măng với Tro bay loại F**

- Nước yêu cầu (%) = (1.0) x LOI + 23.7
- Độ chảy (mm) = 259 – 3.9 LOI
- Thời gian ning kết (min) = 186.1 + 34.0 P_2O_5 + 8.3 CaO
- Chỉ số keil 2 days (%) = 60.7 – 0.82 R10μm - 2.6 CaO
- Chỉ số keil 28 days (%) = 113.7 + 0.15 Reactive silica – 1.42 R10μm

1. **Tro bay loại C**

Nước yêu cầu (%) = 17.9 + 0.02 R10μm + 5.94 n – 0.359 SO_3

Thời gian ninh kết (min) = 277.0 – 155.0 K_2O + 2.58 CaO + 40.55 P_2O_5

Chỉ số keil 2 days (%) = 106.9 + 3.32 Na_{eq} – 28.9 P_2O_5 – 2.61 Reactive CaO

Chỉ số keil 28 days (%) = 39.5 + 1.85 Reactive CaO + 13.7 SO_3

- **1.6 số yêu cầu với tro bay như sau:**
- Hàm lượng pha thủy tinh cao (> 80 %)
- Spherical particles (> 50 %)
- Hàm lượng tổng CaO (> 20%)
- Hàm lượng Low CaO(free) (< 1 % or highly reactive)
- Low LOI (Europe: < 5%, US: < 2%)
- High fineness (>3000cm2/g Blaine/ residue on 45Micro < 10 %)

1. **1.7 Ảnh hưởng đến các tính chất (Tổng hợp)**

	Fly ash				Natural pozzolans		
	Class F	Class C	GGBF slag	Silica fume	Calcined shale	Calcined clay	Metakaolin
Water requirements	↓↓	↓↓	↓	↑↑	↔	↔	↑
Workability	↑	↑	↑	↓↓	↑	↑	↓
Bleeding and segregation	↓	↓	↕	↓↓	↔	↔	↓
Air content	↓↓*	↓*	↓	↓↓	↔	↔	↓
Heat of hydration	↓	↕	↓	↔	↓	↓	↓
Setting time	↑	↕	↑	↔	↑	↑	↔
Finishability	↑	↑	↑	↕	↑	↑	↑
Pumpability	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Plastic shrinkage cracking	↔	↔	↔	↑	↔	↔	↔

Sources: Thomas and Wilson (2002b); Kosmatka, Kerkhoff, and Panarese (2003)
* Effect depends on properties of fly ash, including carbon content, alkali content, fineness, and other chemical properties.
Key: ↓ reduced
↓↓ significantly reduced
↑ increased
↑↑ significantly increased
↔ no significant change
↕ effect varies

Source: Taylor et al, 2006

Table 5E-1.03: Effects of SCMs on Hardened Concrete Properties

	Fly ash				Natural pozzolans		
	Class F	Class C	GGBF slag	Silica fume	Calcined shale	Calcined clay	Metakaolin
Early strength	↓	↔	↓	↑↑	↓	↓	↑↑
Long-term strength	↑	↑	↑	↑↑	↑	↑	↑↑
Permeability	↓	↓	↓	↓↓	↓	↓	↓↓
Chloride ingress	↓	↓	↓	↓↓	↓	↓	↓↓
ASR	↓↓	↕	↓↓	↓	↓	↓	↓
Sulfate resistance	↑↑	↕	↑↑	↑	↑	↑	↑
Freezing and thawing	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
Abrasion resistance	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔
Drying shrinkage	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔

Sources: Thomas and Wilson (2002b); Kosmatka, Kerkoff, and Panarese (2003)
Key: ↓ reduced
↓↓ significantly reduced
↑ increased
↑↑ significantly increased
↔ no significant change
↕ effect varies

Source: Taylor et al, 2006