NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA ÔXYT SẮT Fe₂O₃ ĐẾN SỰ HÌNH THÀNH KHOÁNG TRONG ĐÁ XI MĂNG TRẮNG CÓ METAKAOLIN

ThS. **NGUYÊN GIA NGỌC** Trường Cao đẳng xây dựng số 1 TS. **TRẦN BÁ VIỆT** Viện KHCN Xây dựng

Tóm tắt: Trong bài báo tác giả đã chỉ ra khi có mặt ôxyt Fe₂O₃ trong hồ xi măng trắng có metakaolin (MK) phát hiện thấy sự thay thế Fe³⁺ bằng Al³⁺ trong các khoáng hydro aluminat canxi. Điều này được thể hiện qua việc nghiên cứu cấu trúc bằng các phương pháp phân tích hóa lý như: Xray (XRD), SEM/EDX, phổ hồng ngoại IR và phổ Raman.

Từ khóa: Metakaolin, Fe_2O_3 , XRD, SEM/EDX, IR, Raman

1. Đặt vấn đề

Pha thủy tinh trong clinker xi măng có phản ứng thủy hóa rất mạnh. Do có hoạt tính cao, pha thủy tinh dễ hòa tan, sau đó kết tinh. Sản phẩm hydrat hóa chính của pha này là các sản phẩm của các hydro alumo ferit canxi 3CaO. Al₂O₃. Fe₂O₃.6H₂O (C-A -F-H) và hydro granat 3CaO.(Al Fe)₂O₃.xSiO₂.(2-6)H₂O (C-A-F-Si-H) [1],[5]. Đây là các sản phẩm làm cho đá xi măng có cường độ cao.

Đã có rất nhiều công trình khoa học nghiên cứu đến vấn đề sử dụng phụ gia khoáng hoạt tính để cải thiện cường độ của đá xi măng. Tuy nhiên, hiện nay ở Việt Nam vẫn chưa có một nghiên cứu nào sử dụng kết hợp thêm với bột màu vô cơ. Do đó, đề tài nghiên cứu ở đây đã sử dụng ôxyt Fe_2O_3 thêm vào trong hỗn hợp hồ xi măng trắng có MK. Kết quả cho thấy cho Fe_2O_3 vào thì cường độ của đá xi măng tăng lên do hình thành thêm khoáng hydro dạng dung dịch rắn có chứa sắt ở khoảng nhiệt độ thường. Trong đó các ion Fe^{3+} thay thế bằng ion Al ³⁺ trong cấu trúc và các tinh thể này có dạng tấm lớp.

2. Vật liệu nghiên cứu

2.1. Xi măng trắng

Xi măng được dùng trong nghiên cứu là xi măng trắng Thái Bình PC_w40 đáp ứng yêu cầu của TCVN 5691: 2000 (xem các bảng 1, 2 và 3).

Thành phần hóa,%							Thà	ınh phần	khoáng	tính toán	
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	AI_2O_3	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MKN	C₃S	C_2S	C ₃ A	C ₄ AF
20,7	1,04	6,42	64,14	1,31	2,5	1,76	1,26	55	25	12	1

Bảng 1. Thành phần khoáng, hóa của xi măng trắng Thái Bình

2.2. Phụ gia khoáng hoạt tính là MK Lâm Đồng có I >1

Bảng 2. Thành phần hóa của MK Lâm Đồng (%)

			-	-			-		
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	AI_2O_3	CaO	MgO	SO₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MKN
55,10	1,09	40,46	0,53	0,56	0,00	0,54	0,10	0,13	0,82

2.3. Bột màu đỏ sắt

Bảng 3. Thành phần hóa của đỏ sắt (%)

				•		,	,		
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	AI_2O_3	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MKN
0,1	99,81	0,16	0	0	0	0	0	0	2,44

3. Phương pháp nghiên cứu

 Phương pháp xác định cường độ nén của hồ vữa theo TCVN 6016:1995;

- Phân tích nhiễu xạ tia X;

 Phân tích cấu trúc bằng kính hiển vi điện tử quét SEM/EDX;

4. Kết quả nghiên cứu

Trước hết, nghiên cứu ảnh hưởng của ôxyt Fe_2O_3 đến cường độ nén của đá xi măng trắng có MK. Kết quả cho trên hình 1.

- Phân tích phổ hồng ngoại IR và phố Raman.

4.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của ôxyt Fe₂O₃ đến cường độ nén của đá xi măng trắng có MK



Hình 1. Ảnh hưởng của ôxyt Fe_2O_3 đến cường độ của đá xi măng trắng có MK



Hình 2. Biểu đồ chụp Xray của mẫu có chứa 15%MK + 5% Fe₂O₃

Nhận xét:

 Với hàm lượng 0%,1%, 5%, 10% Fe₂O₃ trong hồ xi măng có 15%MK, cường độ nén tuân theo quy luật logarit thập phân (hình 1).

- Khi cho Fe₂O₃ vào trong hồ xi măng trắng – MK, cường độ đá xi măng tăng lên (hình 1). Nguyên nhân là do Fe₂O₃ có tính lưỡng tính vừa có tính kiềm, vừa có tính axít. Trong môi trường kiềm mạnh như môi trường thủy hóa xi măng (pH =12), nó sẽ phản ứng với Ca(OH)₂. Mặt khác, trong môi trường có sẵn các ion Al³⁺, Ca²⁺, Fe³⁺ và trong dung dịch nước, Fe₂O₃ sẽ phản ứng để tạo ra $3CaO.(AI,Fe)_2O_3.6H_2O$ (hydro alumo ferit canxi) ở điều kiện thường và khi kết tinh cho cường độ theo phương trình:

 $Fe_2O_3 + 3Ca(OH)_2$ bão hòa + $Al_2O_3 + 3H_2O = 3CaO.(Al,Fe)_2O_3.6H_2O$

- Qua hình 1 ta thấy với hàm lượng 5% Fe₂O₃ và 15% MK cho cường độ cao nhất. Nguyên nhân là trong mẫu nghiên cứu, ngoài tạo thành C-A -F- H còn xuất hiện các tinh thể Iron oxit Fe_{12.34}O₃₂, Calcium Aluminum Oxit Ca₃Al₂O₆, Hemantite Fe₂O₃ (hình 2). 4.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của ôxyt Fe₂O₃ đến liên kết trong cấu trúc đá xi măng trắng có MK bằng phân tích phổ hồng ngoại IR



Bảng 4. Phân tích thành phần quang phổ hồng ngoại IR ứng với các pick có bước sóng khác nhau

		Độ	Pick ứng	_		Độ	Pick ứng
ST	N 4 5	truyền	với bước	5	N 4 5	truyền	với bước
Т	Mau vật liệu	qua (T-	sóng		Mau vật liệu	qua (T-	sóng
		%)	(cm ⁻¹)			%)	(cm ⁻¹)
	PCW	56	3642,9		PCW	72	1798,6
	PCW + 5% Fe ₂ O ₃	-	-	6	PCW + 5% Fe ₂ O ₃	76	1798,1
1	PCW + 5% Fe ₂ O ₃ +15%MK	58	3619,8	0	PCW + 5% Fe ₂ O ₃ +15%MK	88	1798,4
	PCW +15%MK	47	3628,1		PCW +15%MK	75	1798,3
	MK	32,5	3621,0				
	PCW	40	3445,2		PCW	-	-
	PCW + 5% Fe ₂ O ₃	30	3431,2		PCW + 5% Fe ₂ O ₃	54	1638,5
2	PCW + 5% Fe ₂ O ₃ +15%MK	44	3445,2	-	PCW + 5% Fe ₂ O ₃ +15%MK	69	1640,1
2	PCW +15%MK	30	3447,1		PCW +15%MK	53	1638,8
	MK	41	3456,4		MK	80	1639,3
	Fe ₂ O ₃	42,5	3417,1		Fe ₂ O ₃	76	1636,3
	PCW	81	2984,0		PCW	48	970,8
2	PCW + 5% Fe ₂ O ₃	78	2984,4		PCW + 5% Fe ₂ O ₃	50	968,4
3	PCW + 5% Fe ₂ O ₃ +15%MK	82	2985,8	0	PCW + 5% Fe ₂ O ₃ +15%MK	61	969,1
	PCW +15%MK	78	2986,6		PCW +15%MK	43	968,9
	PCW	83	2874,9		PCW	40	874,4
	PCW + 5% Fe ₂ O ₃	80	2874		PCW + 5% Fe ₂ O ₃	44	874,3
4	PCW + 5% Fe ₂ O ₃ +15%MK	86	2875,1	9	PCW + 5% Fe ₂ O ₃ +15%MK	62	874,9
	PCW +15%MK	80	2872,2	1	PCW +15%MK	42	875,0
	PCW	85	2516,5		PCW	68	712,3
F	PCW + 5% Fe ₂ O ₃	86	2514,9	1	PCW + 5% Fe ₂ O ₃	70	712,4
5	PCW + 5% Fe ₂ O ₃ +15%MK	92	2514,5	0	PCW + 5% Fe ₂ O ₃ +15%MK	82	712,3
	PCW +15%MK	88	2516,8		PCW +15%MK	72	712,3

VẬT LIỆU XÂY DỰNG - MÔI TRƯỜNG

STT	Mẫu vật liệu	Độ truyền qua (T-%)	Các pick ứng với bước sóng (cm ¹)
1	PCW	92; 94; 56	2360,4 ; 2341,2 ; 454,7
2	PCW + 5% Fe ₂ O ₃	88; 76; 61; 68	2925,7; 1114,7; 541,1; 420,0
3	PCW + 5% Fe ₂ O ₃ +15%MK	66; 68; 72; 75	1031,2; 539,9; 470,7; 425,0
4	PCW +15%MK	62; 68	538,2; 425,1
5	МК	46; 43; 93; 3; 28; 52; 53; 15; 11; 28	3697,5; 3654,3; 2362,6; 1034,6; 912,5; 796,2; 694,1; 358,7; 469,4; 431,1
6	Fe ₂ O ₃	97; 97; 90; 78; 70; 2; 3	2363,4; 2075,3; 1384,1; 1117,0; 895,9; 550,5; 475,8

Bảng 5. Phân tích thành phần quang phổ hồng ngoại IR ứng với các pick có bước sóng gần nhau







Hình 6. IR của đá PCW + 15% MK



Hình 8. Phổ IR của sắt



Hình 5. Phổ IR của đá PCW + 5% sắt



Hình 7. Phổ IR của PCW + 5% sắt + 15% MK



Hình 9. Phổ IR của MK

Nhận xét:

 Trong thành phần quang phổ hồng ngoại IR ứng với các pick có bước sóng khác nhau (bảng 4) ta thấy tồn tại các liên kết là Si-O, Si-O-Al, Fe-O, trong đó ion Fe được thay thế bằng ion Al [4];

- Trong cùng dải sóng, mẫu đá xi măng trắng có 5%Fe₂O₃ với 15%MK cho cường độ (độ truyền qua – T (%)) cao nhất như 58, 44, 82, 86, 92, 88, 69, 61, 62 và 82 tương ứng với các pick có đỉnh sóng 3619,8; 3445,2; 2985,8; 2875,1; 2514,5; 1798,4; 1640,1; 969,1; 874,9 và 712,3 cm⁻¹. Điều này chứng tỏ trong môi trường kiềm của xi măng thì oxyt Fe₂O₃ và MK có phản ứng tạo ra các liên kết khá bền vững (bảng 5 và hình 3);

- Tương ứng với các pcik có đỉnh sóng 3619,8; 3445,2; 2985,8; 2875,1; 2514,5; 1798,4; 1640,1; 969,1; 874,9 và 712,3 cm⁻¹ thì các liên kết tạo ra H – O – H, Si –O – Si, Al – O – Al, Al – O – Fe, Fe – O – Fe, Si – O – Al, Si – O – Fe, Si – O, Al – O và Ca – O. Trong đó các ion Fe³⁺ được thay thế bằng Al³⁺ (bảng 5) [4];

- Các mẫu có số đỉnh sóng ít là mẫu sắt – 9 đỉnh (hình 8) và mẫu MK – 13 đỉnh (hình 9). Đây là các mẫu không có nước. Khi các mẫu đã trộn thêm nước thì số đỉnh sóng được thể hiện rõ nét hơn như mẫu PCW – 13 đỉnh (hình 4), mẫu PCW + 5% Fe₂O₃ – 14 đỉnh (hình 5), mẫu PCW + 15%MK – 15 đỉnh (hình 6) và mẫu PCW + 15%MK + 5% Fe₂O₃ – 15 đỉnh (hình 7).





ŀ	Raman	- S	hift (cm	

HINN	I U. Ph	o cnong	g Raman	cua	cac mau	
Bảng 6.	Phân	tích thà	nh phần	phổ	Raman	

S T T	Mẫu vật liệu	Số hạt	Pick ứng với bước sóng (cm ⁻¹)	S T T	Mẫu vật liệu	Số hạt	Pick ứng với bước sóng (cm ⁻¹)
	PCW	2900	226,00		PCW	2400	413,03
	PCW + 5% Fe ₂ O ₃	5200	225,84		PCW + 5% Fe ₂ O ₃	4600	413,93
1	PCW + 5% Fe ₂ O ₃ +15%MK	8000	226,07	3	PCW + 5% Fe ₂ O ₃ +15%MK	5000	411,86
	PCW +15%MK	4000	225,74		PCW +15%MK	3800	412,69
	Fe ₂ O ₃	7000	224,50		Fe ₂ O ₃	3800	409,54
	PCW	4200	293,20		PCW	3800	613,17
	PCW + 5% Fe ₂ O ₃	7800	293,31		PCW + 5% Fe ₂ O ₃	3800	611,89
2	PCW + 5% Fe ₂ O ₃ +15%MK	9800	293,03	4	PCW + 5% Fe ₂ O ₃ +15%MK	4000	612,26
	PCW +15%MK	5900	293,27		PCW +15%MK	3200	612,21
	Fe ₂ O ₃	7200	292,49		Fe ₂ O ₃	3000	610,58





Nhận xét:

- Trong cùng dải sóng, mẫu đá xi măng trắng có 5%Fe₂O₃ cho cường độ (số hạt) cao nhất như 8000, 9800, 5000, 4000 tương ứng với các pick có bước sóng 226,07; 293,03; 411,86; 612,26 cm⁻¹. Điều này

chứng tỏ, trong môi trường kiềm ôxyt Fe_2O_3 và MK có phản ứng tạo ra các liên kết khá bền vững (bảng 6, hình 10);

Tương ứng với các pick có bước sóng 226,07;
293,03; 411,86; 612,26 cm⁻¹, các khoáng cơ bản tạo

ra tương ứng là β -C₂S với liên kết u[H₂O], β -C₂S, CaSO₄.2 H₂O liên kết u[SO₄]²⁻ và gehlenite Ca₂Al₂ SiO₇ liên kết u[SiO₄, AlO₄⁵⁻] [2],[3];

- Mẫu PCW + 5% Fe_2O_3 với 15% MK (hình 14) có số đỉnh sóng thể hiện nhiều (9 đỉnh) và rõ nét, sau đó đến mẫu PCW (hình 11) và mẫu Fe_2O_3 (hình 15) đều có 6 đỉnh sóng rõ nét;

 Phổ Raman của MK (hình 16) bị nhiễu không thể đo được, điều này thể hiện rất đúng kết quả phân tích hóa là MK được nung đã mất hết H₂O liên kết;

- Ngoài các đỉnh sóng chung cùng với mẫu PCW (hình 11), PCW + 5% Fe₂O₃ (hình 12), PCW + 15%MK (hình 14), Fe₂O₃ (hình 15) thì mẫu PCW + 5% Fe₂O₃+15%MK (hình 14) có thêm các đỉnh sóng riêng thể hiện các khoáng khác như 501,558; 657,225; 1270,78; 1314,7 cm⁻¹ ứng với các khoáng C₃A, C-S-H, Etringite Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂.26H₂O và hematite Fe₂O₃ [2],[3].

4.4. Nghiên cứu ảnh hưởng ôxyt Fe₂O₃ đến thành phần và cấu trúc đá xi măng trắng có MK





Nhận xét:

- Trong các điểm tụ tiêu hình 17 thì ngoài các nguyên tố chính là O, Ca, Si, Al, Fe còn có các nguyên tố khác C, S, Mg, K và hàm lượng tùy thuộc vào từng điểm tụ tiêu. Đây là sự khác biệt so với mẫu có thêm 5% Fe_2O_3 ;

Trong các điểm tụ tiêu hình 18 đều thấy có các nguyên tố chính là O, Ca, Si, Al, Fe; trong đó hàm lượng O chiếm từ 30 đến 52 %, Ca chiếm từ 15 đến 51 %. Điều này chứng tỏ khoáng tồn tại khoáng C-A-F-H và C-A-F-Si -H trong các mẫu có bột ôxyt sắt;

 Trong hình 18 có điểm tụ tiêu 7 không có mặt Fe trong thành phần có thể là do quá trình trộn sắt không đều.

5. Kết luận

- Bằng sự kết hợp các phương pháp phân tích hóa lí như XRD, phổ hồng ngoại IR, phổ Raman và SEM/EDX đã khẳng định oxyt sắt khi cho vào trong xi măng trắng có MK tạo ra khoáng kết tinh hydro alumo ferit canxi 3CaO. Al₂O₃. Fe₂O₃.6H₂O (C-A -F- H) và hydro granat 3CaO.(Al Fe) ₂O₃.xSiO₂.(2-6)H₂O (C-A-F-Si-H) làm tăng cường độ của đá xi măng trắng; - Với tỉ lệ mol $AI_2O_3/Fe_2O_3 = 2,7$ tương ứng với 5 % Fe_2O_3 trong thành phần, việc thành tạo khoáng hydro alumo ferit canxi và khoáng hydro granat sẽ có hàm lượng lớn nhất và do đó làm tăng cường độ của đá xi măng cao nhất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1 ĐÕ QUANG MINH, TRẦN BÁ VIỆT. Công nghệ sản xuất xi măng pooc lăng và các chất kết dính vô cơ, Đại Học Bách khoa Tp. Hồ Chí Minh, trang 238 và 242. NXB. Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh, 2009.
- 2 Raman spectroscopy structural study of fired concrete, šárka pešková, vladimír machovič, petr procházka, Czech Technical University in Prague, Faculty of Civil Engineering, Thákurova 7, 166 29 Prague, Czech Republic
- 3 Raman spectroscopy application to cementitious systems, Sagrario Martinez, Ramirez and Lucia Fernandez – Carrasco.
- 4 Handbookof analytical techniques in concrete science and technology, V.S Ramandran and Janes J.Beaudoin.
- 5 Меtoдbi физико-хмического аhализа bяжущих βеществ, 166.

Ngày nhận bài:21/4/2014.