

ẢNH HƯỞNG CỦA THÀNH PHẦN HOẠT HÓA ĐẾN CƯỜNG ĐỘ CHỊU UỐN VÀ KÉO GIÁN TIẾP CỦA BÊ TÔNG GEOPOLYMER

TS. PHAN ĐỨC HÙNG

Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TP. Hồ Chí Minh

TS. LÊ ANH TUẤN

Trường Đại học Bách khoa TP. Hồ Chí Minh

Tóm tắt: Nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần dung dịch hoạt hóa đến bê tông geopolimer bằng cách thay đổi tỷ lệ sodium silicate – sodium hydroxide. Tỷ lệ dung dịch hoạt hóa – tro bay được sử dụng là 0.4, 0.5 và 0.6 theo khối lượng. Trong dung dịch hoạt hóa, tỷ lệ sodium silicate – sodium hydroxide là 1, 2 và 2.5. Mẫu được dưỡng hộ ở 60°C trong thời gian 4, 6, 8 và 10 giờ. Kết quả nghiên cứu cho thấy tỷ lệ dung dịch hoạt hóa – tro bay và tỷ lệ sodium silicate – sodium hydroxide càng lớn thì cường độ chịu uốn và chịu kéo gián tiếp của bê tông geopolimer càng tăng. Khi thời gian dưỡng hộ tăng lên cũng làm tăng cường độ uốn và kéo do quá trình hoạt hóa diễn ra triệt để.

Từ khóa: Sodium silicate, sodium hydroxide, cường độ chịu uốn, cường độ chịu kéo gián tiếp, bê tông geopolimer.

1. Đặt vấn đề

Vật liệu geopolimer được hình thành do quá trình hoạt hóa giữa vật liệu alumino – silicate trong môi trường dung dịch chứa kiềm. Trong đó vật liệu alumino – silicate chứa các thành phần hoạt tính silicon và aluminum có trong tro bay, meta cao lanh, xỉ lò cao, tro trấu. Quá trình phản ứng trong môi trường hoạt hóa sẽ tạo các chuỗi Si-O-Si làm cho vật liệu có cường độ và bền vững theo thời gian [1-3].

Geopolymer được coi là một phần trong lĩnh vực vật liệu, có các tính chất như vật liệu polymer. Nhiều

nghiên cứu trước đây đã xây dựng quá trình hoạt hóa của chuỗi polymer được tổng hợp các silicon hoạt tính từ vật liệu vô cơ tự nhiên. Nghiên cứu của Joshi và Kadu [4] đã đưa ra vai trò của dung dịch hoạt hóa đến cường độ chịu nén của vật liệu geopolimer. Đồng thời, các nghiên cứu cũng đánh giá vai trò của SiO₂ và Al₂O₃ đến tính chất cường độ chịu nén của vữa và bê tông geopolimer [5-6]. Bên cạnh đó, sự thay đổi trong thành phần sodium silicate và sodium hydroxide trong dung dịch hoạt hóa cũng ảnh hưởng đến tính chất cường độ chịu nén của geopolimer. Đồng thời, ảnh hưởng của thành phần hoạt hóa đến các tính chất khác của vật liệu polymer cũng cần được xem xét.

Bài báo nghiên cứu xác định ảnh hưởng của các yếu tố dung dịch hoạt hóa, thành phần tro bay, điều kiện dưỡng hộ đến tính chất đặc tính chịu uốn và kéo gián tiếp của bê tông geopolimer. Trên cơ sở đó, xác định ảnh hưởng của quá trình geopolimer hóa đến khả năng chịu kéo, uốn của bê tông.

2. Nguyên vật liệu và phương pháp thí nghiệm

2.1 Nguyên vật liệu

a. Tro bay

Tro bay sử dụng loại F theo tiêu chuẩn ASTM C618, khối lượng riêng 2500 kg/m³, độ mịn 94% lượng lọt qua sàng 0.08 mm. Thành phần hóa học được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa học của tro bay

Thành phần hoá học	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O + Na ₂ O	MgO	SO ₃	MKN(*)
% khối lượng	51,7	31,9	3,48	1,21	1,02	0,81	0,25	9,63

(*) MKN : mất khi nung

b. Dung dịch hoạt hóa

Dung dịch hoạt hóa là sự kết hợp giữa sodium hydroxide và sodium silicate. Dung dịch sodium hydroxide được pha chế từ tinh thể rắn độ tinh khiết trên 90%, khối lượng riêng 2130 kg/m³ và có nồng độ

là 18mol/l. Dung dịch sodium silicate sử dụng với hàm lượng Na₂O và SiO₂ dao động từ 36% đến 38%, tỷ trọng 1.42 ± 0.01 g/ml.

c. Cốt liệu

Cát dùng được sử dụng là cát sông, modun độ lớn 2.16, cỡ hạt trung bình. Cát được làm sạch và sấy khô trước khi đưa vào nhào trộn.

Đá dăm có Dmax là 20 mm, khối lượng riêng 2730 kg/m³, khối lượng thể tích 1450 kg/m³.

2.2 Cấp phối

Cấp phối bê tông Geopolymer sử dụng có sử dụng tro bay 420 kg, tỷ lệ dung dịch hoạt hóa - tro bay (DD/TB) là 0.4, 0.5 và 0.6; tỷ lệ giữa sodium silicate - sodium hydroxide (SS/SH) thay đổi. Thành phần cấp phối trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Cấp phối bê tông geopolymer (kg/m³)

Ký hiệu	Đá (kg)	Cát (kg)	Tro bay (kg)	DD/TB	SS/SH
A1	1080	710	420	0.6	2.5
A2	1080	735	420	0.5	2.5
A3	1080	760	420	0.4	2.5
A1B1	1080	710	420	0.6	2
A1B2	1080	710	420	0.6	1

2.3 Phương pháp thí nghiệm

a. Nhào trộn và đúc mẫu

Nhào trộn khô các thành phần nguyên liệu sau khi định lượng như đá, cát, tro bay trong vòng 2 phút bằng máy trộn. Hỗn hợp dung dịch hoạt hóa bao gồm sodium silicate và sodium hydroxide đã chuẩn bị trước được đổ vào hỗn hợp đã trộn khô. Quá trình nhào trộn ướt trong khoảng 3 phút bằng máy, sau đó hỗn hợp bê tông geopolymer được tạo mẫu và dưỡng hộ nhiệt ở 60°C.

b. Dưỡng hộ mẫu

Sau khi tạo hình, các mẫu được dưỡng hộ tĩnh định trong 24 giờ và tiến hành dưỡng hộ nhiệt ở 60°C trong 4, 6, 8 và 10 giờ. Các thí nghiệm xác định cường độ được xác định ở 7 ngày tuổi.

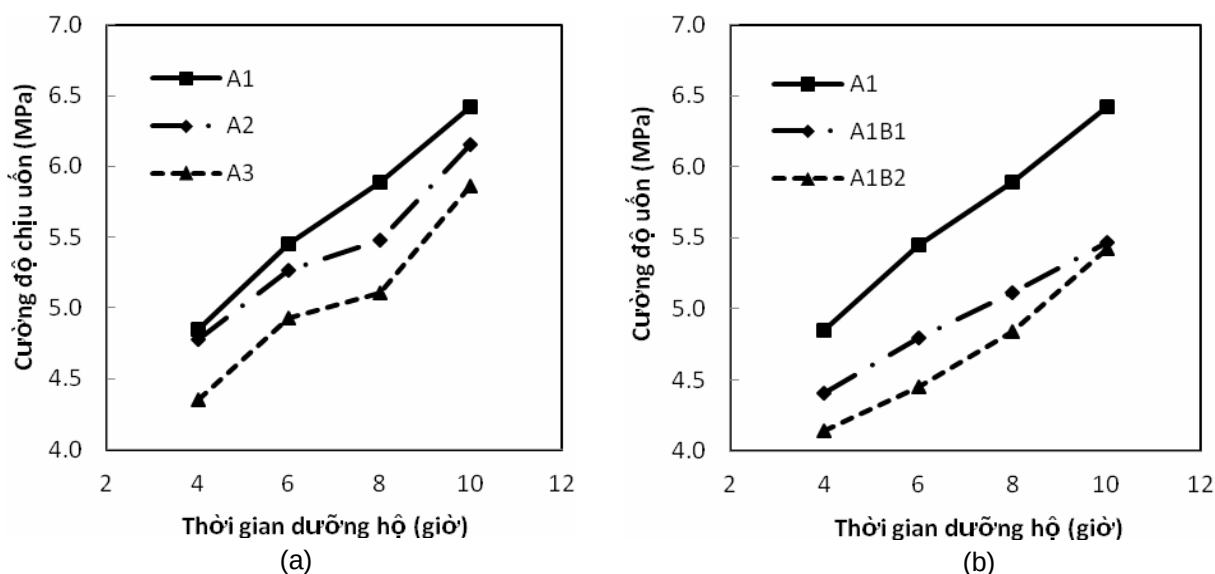
3. Kết quả thí nghiệm

Kết quả xác định cường độ chịu uốn theo tiêu chuẩn ASTM C78 và cường độ kéo gián tiếp theo tiêu chuẩn ASTM C496-90 của bê tông geopolymer trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Kết quả thí nghiệm bê tông geopolymer

Ký hiệu	Cường độ chịu uốn, MPa				Cường độ chịu kéo gián tiếp, MPa			
	4 giờ	6 giờ	8 giờ	10 giờ	4 giờ	6 giờ	8 giờ	10 giờ
A1	4.85	5.45	5.89	6.42	3.37	3.45	3.78	4.17
A2	4.78	5.27	5.48	6.15	3.27	3.40	3.64	3.94
A3	4.35	4.93	5.11	5.86	3.06	3.15	3.47	3.85
A1B1	4.41	4.80	5.11	5.47	3.06	3.13	3.25	3.45
A1B2	4.14	4.45	4.84	5.42	2.89	2.94	3.15	3.42

3.1 Ảnh hưởng của hàm lượng hoạt hóa đến cường độ uốn



Hình 1. Ảnh hưởng tỷ lệ dung dịch alkaline - tro bay (a) và tỷ lệ sodium silicate - sodium hydroxide (b) đến cường độ chịu uốn của bê tông geopolymer

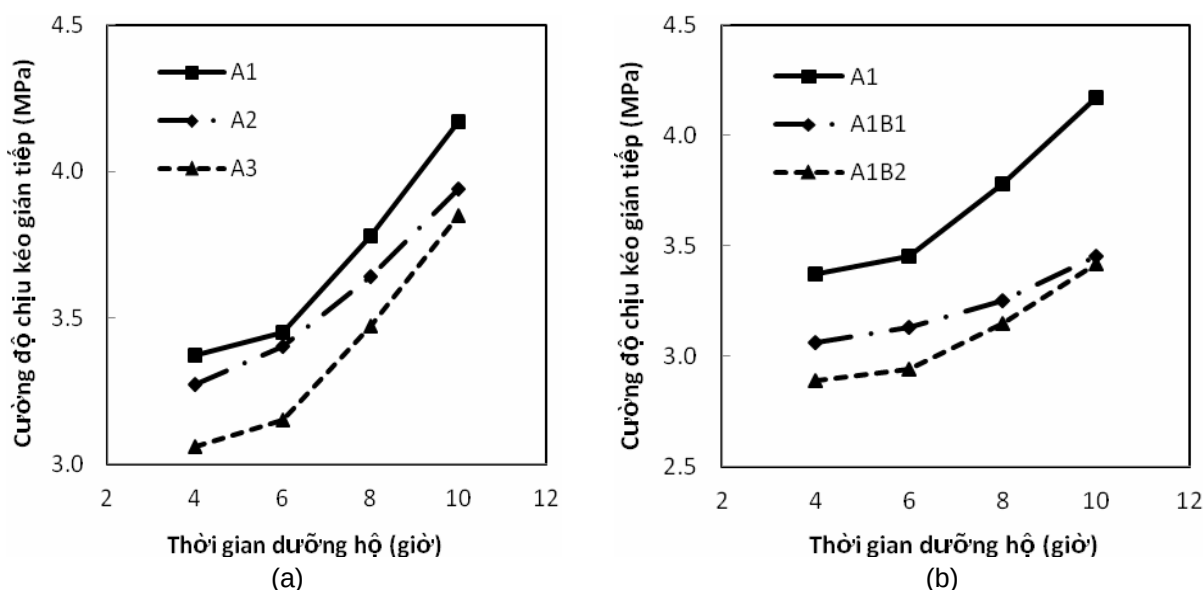
Kết quả thí nghiệm cho thấy, cường độ chịu uốn của bê tông geopolimer thay đổi theo sự thay đổi hàm lượng dung dịch hoạt hóa thông qua sự thay đổi tỷ lệ dung dịch hoạt - tro bay (hình 1a). Khi dưỡng hộ trong 4 giờ, giá trị cường độ chịu uốn đạt được là 4.35, 4.78 và 4.85MPa tương ứng với tỷ lệ dung dịch hoạt - tro bay sử dụng là 0.4, 0.5 và 0.6. Ngoài ra, thời gian dưỡng hộ giúp quá trình geopolimer hóa diễn ra triệt để hơn giúp làm tăng cường độ chịu uốn của bê tông geopolimer, tăng khoảng 30% khi được dưỡng hộ trong 10 giờ so với chỉ được dưỡng hộ trong 4 giờ ở cùng mức nhiệt. Thời gian dưỡng hộ càng dài thì quá trình geopolimer hóa diễn ra mạnh mẽ giúp tổng hợp các chuỗi monomer hoàn thiện hơn dẫn đến cường độ chịu uốn của bê tông geopolimer tăng.

Hình 1b trình bày kết quả thí nghiệm khi giữ nguyên tỷ lệ dung dịch hoạt - tro bay là 0.6 và thay đổi tỷ lệ sodium silicate - sodium hydroxide. Kết quả thí nghiệm cho thấy, khi dưỡng hộ trong 4 giờ, giá trị cường độ chịu uốn đạt được là 4.14, 4.41 và 4.85MPa tương ứng với tỷ lệ sodium silicate - sodium hydroxide sử dụng là 1, 2 và 2.5. So với tỷ lệ sodium

silicate - sodium hydroxide sử dụng là 1 thì cường độ tăng 6.5 và 17.1% khi sử dụng tỷ lệ sodium silicate - sodium hydroxide sử dụng là 2 và 2.5. Tuy nhiên, ngoài yếu tố giúp làm tăng cường độ chịu uốn của bê tông geopolimer, khi tăng thời gian dưỡng hộ thì sự phát triển cường độ chịu uốn có khuynh hướng tăng nhanh khi sử dụng tỷ lệ sodium silicate - sodium hydroxide là 2.5 so với hai tỷ lệ còn lại.

3.2 Ảnh hưởng của hàm lượng hoạt hóa đến cường độ kéo gián tiếp

Kết quả thí nghiệm tương tự như đối với cường độ chịu uốn của bê tông geopolimer khi thay đổi tỷ lệ dung dịch hoạt hóa - tro bay ứng với tỷ lệ sodium silicate - sodium hydroxide là 2.5 (hình 2a) hoặc thay đổi tỷ lệ sodium silicate - sodium hydroxide ứng với tỷ lệ dung dịch alkaline-tro bay là 0.6 (hình 2b). Tuy nhiên mức độ chênh lệch về cường độ chịu kéo gián tiếp của bê tông geopolimer khi được dưỡng hộ trong 4 giờ và 10 giờ có xu hướng thấp hơn. Do đó, vai trò của quá trình geopolimer hóa có khả năng tạo cho bê tông có khả năng phát triển khả năng chịu uốn, đồng thời tính chất chịu kéo cũng được gia cường.



Hình 2. Ảnh hưởng tỷ lệ dung dịch hoạt hóa-tro bay (a) và tỷ lệ sodium silicate-sodium hydroxide (b) đến cường độ chịu kéo gián tiếp của bê tông geopolimer

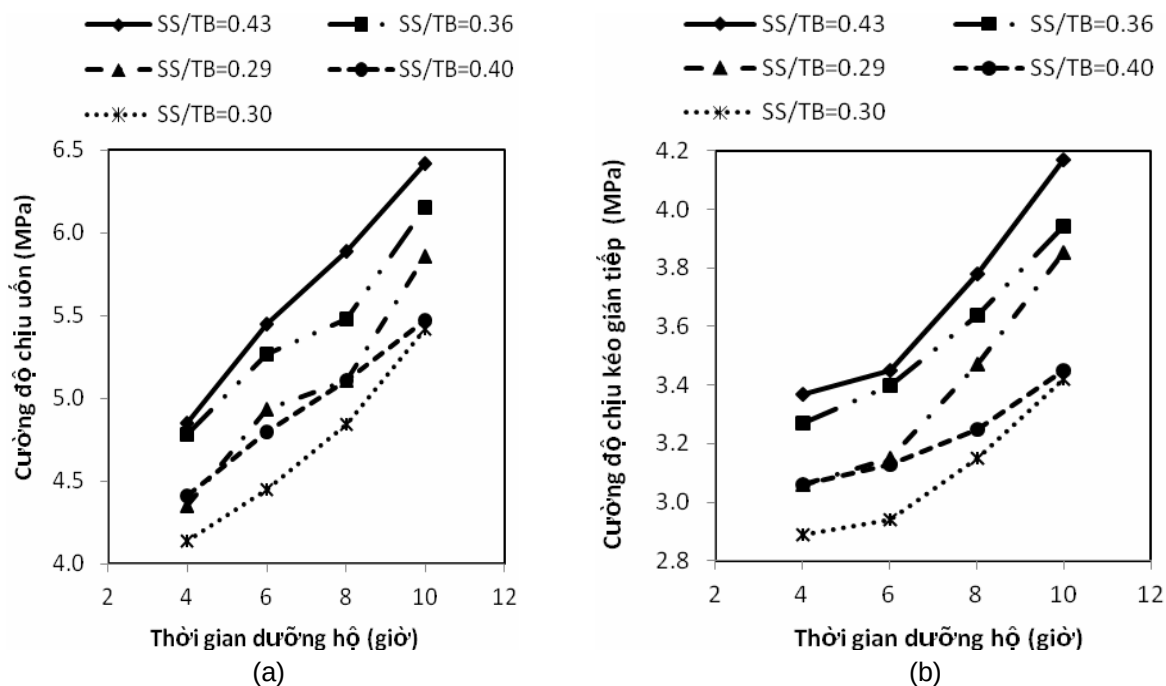
3.3 Ảnh hưởng của thành phần dung dịch hoạt hóa

Kết quả thí nghiệm thể hiện trên hình 3a và 3b cho thấy cấp phối A1 sử dụng tỷ lệ dung dịch alkaline - tro bay là 0.6 trong đó tỷ lệ sodium silicate - sodium hydroxide trong dung dịch hoạt hóa là 2.5 cho kết quả tốt nhất đối với cả cường độ chịu uốn và chịu kéo gián tiếp của bê tông geopolimer. Sự chênh lệch về

cường độ của cấp phối này so với các cấp phối khác có chiều hướng gia tăng khi bê tông geopolimer được dưỡng hộ trong thời gian dài. Bên cạnh đó, ta nhận thấy khi tỷ lệ sodium silicate – tro bay càng tăng từ 0.29 đến 0.43 trong cấp phối A1, A2 và A3 thì giá trị uốn và kéo gián tiếp cũng tăng theo. Kết quả này chứng tỏ hàm lượng của sodium silicate so với hàm

lượng ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) có trong tro bay càng tăng thì làm cho liên kết của Si-O-Si càng bền hơn, làm tăng cường độ chịu uốn. Điều này có nhận xét tương tự như các nghiên cứu trước đây khi xác định vai trò của sodium silicate làm tăng độ đặc chắc của cấu trúc geopolymer, làm tăng cường độ chịu nén [5-7]. Tuy nhiên khi tỷ lệ sodium silicate – tro bay là 0.3 và 0.4

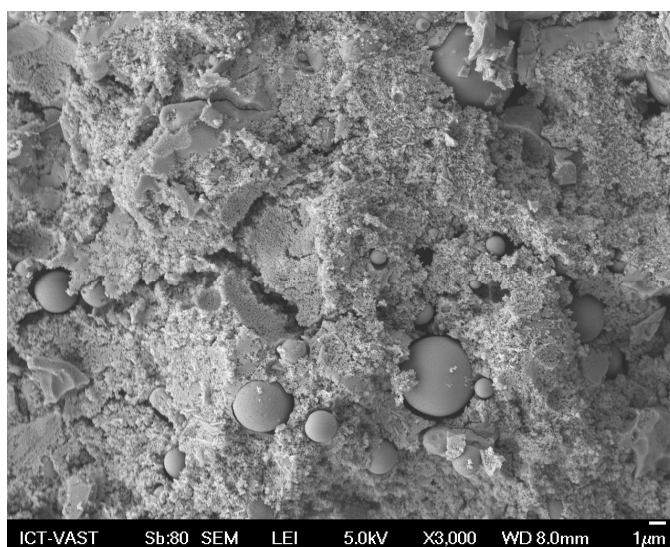
của cấp phối A1B1 và A1B2 cao hơn tỷ lệ 0.29 và 0.36 của cấp phối A2 và A3 cho giá trị cường độ thấp hơn. Điều này cho thấy không chỉ vai trò của sodium silicate làm tăng khả năng liên kết trong chuỗi geopolymer mà cần sự hỗ trợ của thành phần sodium hydroxide phù hợp.



Hình 3. Ảnh hưởng của thành phần hoạt hóa đến cường độ chịu uốn (a) và chịu kéo gián tiếp (b) của bê tông geopolymer

Bề mặt của bê tông được phân tích bằng phương pháp SEM trên hình 4 cho thấy quá trình hoạt hóa tạo thành cấu trúc vô định hình. Quá trình tạo liên kết Si-O-Si xảy ra phụ thuộc rất nhiều yếu tố làm cho các

hạt hình cầu tro bay còn tồn tại trên bề mặt chưa được hoạt hóa. Do đó, thành phần của dung dịch hoạt hóa sẽ ảnh hưởng lớn đến quá trình phản ứng với vật liệu alumino - silicate.



Hình 4. SEM của bề mặt mẫu sau khi hoạt hóa, độ phóng đại 3000 lần

4. Kết luận

Bài báo nghiên cứu quá trình phản ứng của tro bay với thành phần sodium silicate, sodium hydroxide đến cường độ chịu uốn và chịu kéo gián tiếp của bê tông geopolymere.

- Khi sử dụng tỷ lệ sodium silicate – sodium hydroxide là 2.5 thì cường độ uốn, kéo gián tiếp của bê tông đạt 4.85 và 3.37 MPa với tỷ lệ (sodium silicate + sodium hydroxide) – tro bay là 0.6 sau 4 giờ dưỡng hộ. Tăng thời gian dưỡng hộ lên 10 giờ thì liên kết Si-O-Si càng tốt hơn làm tăng giá trị chịu uốn và kéo gián tiếp lên khoảng 20-40%;

- Khi giảm tỷ lệ (sodium silicate + sodium hydroxide) – tro bay hoặc giảm tỷ lệ sodium silicate trong thành phần dung dịch hoạt hóa thì cường độ chịu uốn và kéo gián tiếp của bê tông geopolymere cũng giảm theo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. DAVIDOVITS. (2011), Geopolymer Chemistry and Application, 3rd edition, Geopolymer Institute.
2. J. DAVIDOVITS. (2012), "Global warming impact on the cement and aggregates industries", World resource review vol. 6, No. 2, pp.263 - 278.
3. D. HARDJITO and B.V. RANGAN. (2005), "Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete", Research Report GC1 Faculty of Engineering Curtin University of Technology Perth, Australia.
4. S.V. JOSHI and M.S. KADU. (2012), "Role of alkaline activator in development of Eco-friendly fly ash based Geopolymer Concrete", International Journal of Environmental Science and Development, vol.3 (5), pp.417-421.
5. H. XU, J.S.J. VAN DEVENTER. (2000), The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, International Journal of Mineral Processing, vol.59, pp. 247-266.
6. S. SONGPIRIYAKIJ, T. KUBPRASIT, C. JATURAPITAKKUL and P. CHINDAPRASIRT. (2010), "Compressive strength and degree of reaction of biomass- and fly ash-based geopolymer". Construction and Building Materials, vol. 24, pp 236-240.
7. P. DE SILVA and K. SAGOE-CRENSTIL, (2008), "Medium-term phase stability of Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O geopolymer systems". Cement and Concrete Research, vol. 38, pp 870-876.

Ngày nhận bài: 15/7/2015.

Ngày nhận bài sửa lần cuối: 25/8/2015.

NGHIÊN CỨU HIỆN TƯỢNG ĂN MÒN GẠCH TRONG KIẾN TRÚC CỔ

TS. TRẦN MINH ĐỨC

Viện KHCN Xây dựng

Tóm tắt: Những công trình xây gạch cổ đang bị ăn mòn làm cho mủn gạch. Nhiều yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ quá trình ăn mòn làm phức tạp khi đánh giá khả năng phá hoại vật liệu gạch. Từ những kết quả khảo sát trên các công trình di tích, trong bài này đã đề xuất giới hạn hàm lượng nguy hiểm trong gạch của các tác nhân Sunphat và Clo.

Di tích kiến trúc gạch chiếm một phần đáng kể trong di sản dân tộc. Nhiều hư hỏng di tích gạch đã được phát hiện, thống kê, phân tích tìm nguyên nhân và cách khắc phục. Trong đó khó nhất là vấn đề gạch mủn. Đương nhiên kiến trúc cổ có gạch mủn không phải vì nó “cổ”. Rất nhiều trường hợp gạch ngày nay cũng nhanh chóng bị mủn chỉ sau vài tháng sử dụng. Gần đây có ít nghiên cứu về hiện tượng này [1,2,8] nghiên cứu hiện tượng này, số giải pháp khắc phục lại càng ít hơn. Vậy đâu là nguyên nhân, đâu là giải pháp cho những công trình cổ trong các dự án trùng tu di tích? Vấn đề cần được tổng kết để chỉ ra cái nhìn đúng đắn cho các nhà tham gia vào việc bảo tồn di sản và cả xây cất công trình mới.

1. Nguyên nhân và vai trò các độc tố làm mủn gạch

Cho đến nay nguyên nhân mủn gạch hầu như đã sáng tỏ:

A. Do môi trường ăn mòn hóa học, như có tính **axit**, cụ thể là sự có mặt của các ion Cl^- , NO_3^- ... là những yếu tố có phản ứng hóa học với các khoáng chất của gạch và tạo ra sản phẩm kém bền so với các chất ban đầu. Chất ăn mòn khi ở dạng rắn thì tốc độ phản ứng không cao, song khi có nước trở thành dung dịch thì sức phá hoại tăng nhanh lên nhiều lần.

B. Do sự tái kết tinh các **muối tan** có trong gạch, nhưng điển hình nhất là CaSO_4 (thạch cao) hay Na_2SO_4 (dehydrat sodium sunphat). Các muối này khi gặp nước tạo thành tinh thể ngậm nước và tăng thể tích lên từ vài lần (sunphat canxi) hay vài chục lần (sunphat nat'ri). Tinh thể muối lấp đầy các lỗ rỗng, khi tăng quá mức sẽ phá vỡ thành lỗ rỗng và làm gạch bị mủn (hóa bụi).

Có thể nhận thấy ngay tại đây vai trò của nước trong gạch:

- Nước làm **tăng tốc độ** phản ứng trong nhóm nguyên nhân A và là **nguyên liệu** cho muối kết tinh trong nhóm nguyên nhân B;

- Nước còn là tác nhân làm **lây lan hư hỏng** từ nơi này đến nơi kia trong khối xây gạch (hòa tan muối và dịch chuyển trong khối xây; đặc biệt là trường hợp **ăn mòn mao dẫn**).

Ngoài các ion âm và nước, đương nhiên các ion dương như K^+ , Na^+ ... cũng có vai trò nhất định, ít nhất là hình thành các muối tan. Ngoài ra, còn có cả tác dụng của chất thải của vi sinh vật như vi nấm, vi khuẩn,... với cơ chế hóa học. Và đương nhiên, sự kết hợp tất cả các tác nhân cũng là nguyên nhân. Khảo sát hiện tượng ăn mòn khối xây gạch/đá có mục đích chính là phát hiện nguồn độc tố cũng như các điều kiện ăn mòn. Trong đó hàm lượng ion SO_4^{2-} và Cl^- đáng được quan tâm nhất do sự phá hoại gạch phổ biến do chúng gây ra.

2. Nguồn độc tố và các con đường xâm nhập khối xây

Các độc tố nhóm A thường phát sinh từ:

- Các nhà máy hóa chất, nếu các hóa chất lỏng, khí rò rỉ làm môi trường ô nhiễm (thường cụ thể nhất là mưa axit). Thường thì độc tố gần nguồn có nồng độ khá cao, đủ để hủy hoại gạch/đá với tốc độ lớn. Một trường hợp là tháp Khương Mỹ (Quảng Nam): lò sấy thịt bò khô sát bên sinh ra một số khí như CO , Cl_2 , NH_3 ... có thể là tác nhân làm gạch mủn [2];

- Không khí biển: nồng độ độc tố không cao, song trong một thời gian dài sẽ có tích tụ thành lượng lớn. Trong trường hợp tháp Po Nagar (Khánh Hòa) số liệu đo được lượng muối sa lắng (qua lượng Cl^-) là $50,46 \text{ mg/m}^2$ [4]. Các muối tích tụ đến lúc nào đó đủ hình thành nồng độ nguy hiểm cho gạch, làm gạch bị mủn. Ngoài ra, NaCl còn làm cho gạch bị ẩm mạnh, hóa mềm và giảm cường độ (thí nghiệm trong dung dịch muối ăn 5% cho thấy mức giảm cường độ có thể đạt tới 30% [2]). Nhiều đền tháp Champa bằng gạch nằm

gần biển, chịu tác động của môi trường không khí biển; một số số liệu đo không khí được nêu trong bảng 1.

- Nước (nước giếng, nước nền): thường bị nhiễm độc do nước thải hoặc mưa có hóa chất. Trường hợp điển hình có thể là di tích Mộ cụ thạch Hàng Gòn, tại đây phân tích môi trường cho thấy cả

đất, nước mưa, nước giếng đều có tính axit, cụ thể: chỉ số pH của nước giếng là 5,8 (hàm lượng Cl^- là 35,5 mg/l; lượng muối hòa tan MHT là 50,6mg/l; lượng SO_4^{2-} là 6,5mg/l), của nước mưa là 4,6 (Cl^- = 42,6 mg/l; MHT = 62,0mg/l; SO_4^{2-} < 5,0mg/l), của nước chiết từ đất là 5,3 [5].

Bảng 1. Nồng độ một số tác nhân ăn mòn trong không khí

Di tích	Nồng độ các chất khí, ppm						
	SO_2	NO_2	CO	Cl_2	H_2S	HCl	NO
Chiến Đền	0,1	-	10,0	-	-	-	-
Khương Mỹ	0,2	0,1	9,0	-	-	4,0	5,0
Pô Nagar	0,1	-	9,0	-	-	9,6	-
Hòa Lai	0,1	-	4,0	-	-	9,0	1,0
Pô Rômê	-	-	-	-	-	5,2	-
Pô Đam	0,1	-	1,0	-	-	5,9	2,0
Pô Sah Inư	0,1	-	5,0	-	-	0,4	-
Hàng Gòn	-	-	3,0	-	-	0,2	0,1
Gò Tháp	0,2	-	1,0	-	-	5,0	2,0

Ghi chú: Thí nghiệm do LAS – XD 578 Phân Viện KHCNXD Miền Trung thực hiện trên máy đo khí đa chỉ tiêu mác MX21-Olman/IS của Pháp.

- Đất: đất có độc tố nhóm A làm mủn gạch có ở vùng nhiễm mặn và chất thải công nghiệp rò rỉ, tháp Mỹ Khánh là ví dụ. Tháp bị vùi dưới lớp cát biển 7 – 8 m và kết quả phân tích cho thấy gạch bị ngấm muối tan và Cl^- [2]. Khi khai lộ gạch bị mủn nhanh chóng (do mất cân bằng trao đổi chất). Còn có rất nhiều đền tháp gạch đang bị vùi trong đất ở Mỹ Sơn, Cát Tiên... Như vậy tồn tại nguy cơ hủy hoại gạch những công trình còn chưa được phát lộ. Nguy nhất là vùng đất nhiễm mặn, nhiễm phèn ven biển.

- Vi sinh vật: vi khuẩn, thực vật bậc thấp (vi nấm, rêu, mốc...) sinh trưởng trên gạch, lấy “thức ăn” từ gạch (nhất là gạch nung non). Trong quá trình sinh trưởng chúng thải ra một số axit hữu cơ và vô cơ có hại, kể cả axit sunphuric hay axit nitric... Các axit này đều làm mủn gạch.

Các độc tố nhóm B thường phát sinh từ:

- Vùng có không khí chứa hơi muối: trường hợp này cũng tương tự như nguyên nhân thuộc nhóm A, tuy nhiên tốc độ ăn mòn không lớn (nhất là trong môi trường khô). Tháp Po Nagar có thể thuộc dạng này.

- Vùng đất, nước nhiễm phèn và muối: thông thường sự ăn mòn làm mủn gạch thường xảy ra theo cơ chế mao dẫn. Vùng Đồng Tháp Mười nói riêng và Tây Nam Bộ nói chung có nhiều nền gạch cổ thuộc văn hóa Oc Eo – Phù Nam. Hàng năm có mùa nước nổi nên gạch bị ngấm độc tố, chỉ cần gặp điều kiện thuận lợi (gặp nước, mặt thoáng khí...) là xảy ra quá

trình ăn mòn. Số liệu khảo sát nhà cổ Thanh Phú Long (Long An) cho thấy trong tất cả các loại vữa (xây, tô trau, trát) đều bị nhiễm SO_3 với hàm lượng khác nhau tùy theo lượng cát dùng trong vữa [6]. Trong trường hợp mao dẫn cần để ý đến nguy cơ vì môi trường không đạt ngưỡng nguy hiểm. Có thể giải thích điều này qua hình 1. Hóa chất bắt đầu gây hại khi nồng độ vượt quá ngưỡng cho phép [K]; trong khi đó trong đất, trong nước các chất gây hại đều ở dưới ngưỡng này: $K1 < [K]$, $K2 < [K]$. Tình trạng tường như vô hại, song trên thực tế nhiều công trình đã bị ăn mòn, chỗ bị hủy hoại nghiêm trọng là vùng giáp ranh giữa khối xây và nước/đất. Cơ chế ăn mòn như sau: Khối xây có một phần nằm ngập trong đất/nước – thường là phần móng. Bản thân gạch là vật liệu có độ rỗng kích thước nhỏ, liên thông, hình thành một hệ thống “ống dẫn vi mô”. Trong các ống này hình thành áp suất âm, kéo nước dâng lên bên trong. Nước trong nền cùng với các muối bị hòa tan trong nó được đưa lên cao hơn mặt đất/nước (mặt 5 trong hình vẽ). Tại đó có mặt thoáng (gạch gặp không khí), nước có điều kiện bay hơi, muối ở lại, làm tăng nồng độ hóa chất trong lỗ rỗng của gạch. Cứ như thế hóa chất (muối) tích tụ trong lỗ rỗng. Sau một thời gian nồng độ muối sẽ vượt ngưỡng an toàn. Trường hợp tương tự là khuếch tán độc tố do chênh lệch nồng độ.

- Vùng có mỏ sét nhiễm phèn và nhiễm muối: tại những vùng này (thường là ven biển); gạch làm từ sét này (hoặc trộn nhào sét bằng nước nhiễm phèn, nhiễm

mặn) chứa độc tố. Các chất gây ăn mòn không dễ bay hơi trong quá trình nung gạch và trong khối xây chúng bắt đầu quá trình phá hủy gạch khi gặp nước.

- Trong khi thi công: công nghệ kỹ thuật xây công trình di tích có nhiều đặc điểm khác với cách xây hiện đại. Đền tháp Chămpa được xây theo lối mài chập – mài gạch với nước; trong khi đó công trình của người Việt sử dụng vữa vôi, trong đó nhiều nơi vôi có nguồn gốc biển: vôi hào, vôi san hô... Nếu nước mài gạch có muối hay là nước phèn thì sẽ là nguy cơ cho gạch. Vôi có nguồn gốc biển thường chứa Cl^- , SO_4^{2-} cũng là nguồn gây mủn gạch.

Như vậy, sự có mặt của các độc tố, của nước và khả năng xâm nhập vào khối xây là những điều kiện tiên quyết để quá trình ăn mòn khởi phát và tăng tốc. Nhưng cần tích tụ bao nhiêu thì các tác nhân ăn mòn mới gây hại (muối khoáng tan lúc nào cũng có trong đất sét).

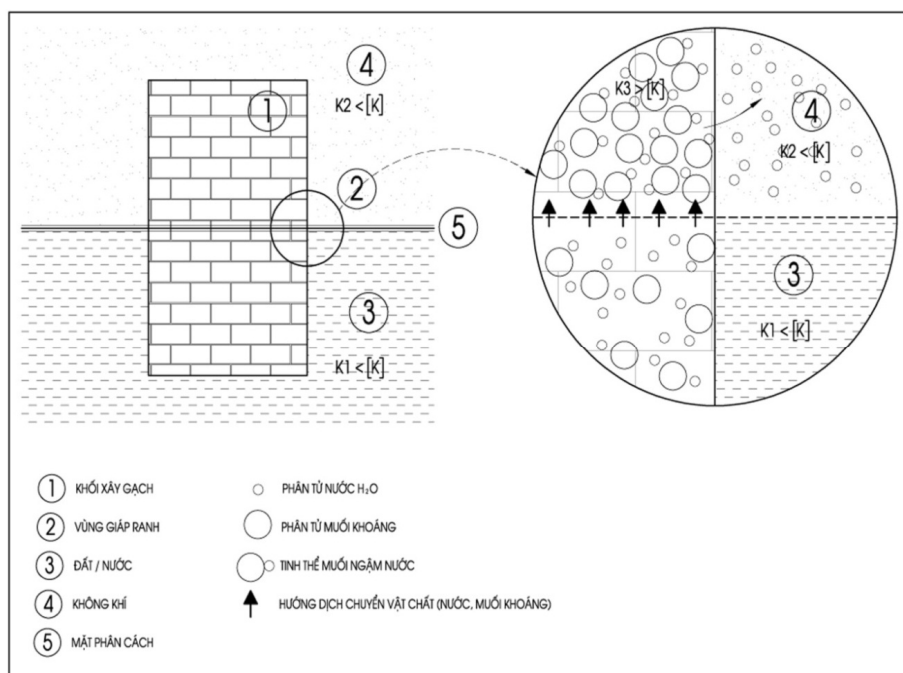
3. Nồng độ có thể gây hại của hóa chất ăn mòn

Thông thường chỉ số này được diễn tả bằng hàm lượng chất trong đất sét (nếu đánh giá qua hàm

lượng trong môi trường thì chỉ phù hợp khi chỉ số này cao tới mức gây hại trong thời gian ngắn, chưa hẳn đã chính xác). Đã có các tiêu chuẩn quy định hàm lượng các độc tố trong đất sét làm gạch và làm gốm:

- TCVN 4353:1986. *Đất sét để sản xuất gạch ngói nung – Yêu cầu kỹ thuật.*
- TCVN 6300:1997. *Nguyên liệu để sản xuất sản phẩm gốm xây dựng. Đất sét – Yêu cầu kỹ thuật.*

Tiêu chuẩn đầu quy định đất sét không được chứa muối tan, quy định thêm: nếu có muối tan thì phải xử lý bằng cách rửa. Như vậy có thể hiểu là: không được phép có muối tan trong nguyên liệu sét. Tiêu chuẩn thứ hai cũng quy định không có muối tan trong sét, và quy định thêm: hàm lượng sunphat tính theo SO_3 không được vượt quá 0,5%. Cần hiểu rõ: Khi làm đồ gốm cần có công đoạn khuấy rửa, trong khi đó hàm lượng SO_3 còn giảm xuống nữa. Tuy nhiên với gốm cấp thấp (gạch, ngói) thì không có công đoạn này. *Vậy hàm lượng phèn (qua chỉ số SO_3) cần hạ xuống mức nào?*



Hình 1. Cơ chế ăn mòn mao dẫn

Nhiều công trình gạch được khảo sát để tìm hàm lượng các độc tố chính có trong gạch mủn (bảng 2). Trong đó nêu cả số liệu của gạch chưa/không mủn để so sánh. Có vấn đề cần lưu ý: hàm lượng độc tố Cl^- , SO_3 trong đất sét nguyên liệu và trong gạch không thật đồng nhất vì có vai trò của muối tan trong việc làm mủn gạch, ở đây chưa tách rời được. Hơn nữa, cường độ gạch (quyết định đến độ vững chắc

thành lỗ rỗng vi cấu trúc) cũng đóng vai trò lớn trong sự hủy hoại bằng cơ chế chèn ép của tinh thể muối. Trường hợp nhà cổ phía tây thành Kèn (Biên Hòa, Đồng Nai): mặc dù có mặt SO_3 trong tất cả các loại vữa (xây cuốn, lát nền...) song gạch chỉ (cổ) kết khối có chất lượng tốt, nên thậm chí kể cả lượng SO_3 lên đến 0,78% trong vữa gạch vẫn không bị hủy [7]. Tuy nhiên, trong bức tranh chung tác động chính vẫn là

các yếu tố CaSO_4 , Na_2SO_4 và Cl^- . Lượng mất khi nung được xác định trong phân tích thành phần hóa học (theo TCVN 7131:2002), chưa phải là lượng mất nước tinh thể trong các muối tan (thường ở nhiệt độ < 300°C); mà có thể do mất nước cấu trúc OH^- trong bát diện $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ hoặc do cháy nốt chất hữu cơ tồn dư trong nguyên liệu gạch như vỏ trấu, tro trấu... (sẽ

cháy ở nhiệt độ 600 – 700°C). Để xác định, trong một số trường hợp có làm phân tích nhiệt vi sai DTA và nhiệt khối lượng TG, thậm chí cả chụp vi cấu trúc. Thành phần khoáng (tìm thạch cao và dehydrat nat'ri sunphat) đo bằng phương pháp nhiễu xạ Rơn ghen theo hướng dẫn của tiêu chuẩn cơ sở. Các phép đo hầu hết thực hiện tại VILAS 003.

Bảng 2. Hàm lượng độc tố trong gạch bị mủn ở một số di tích, %

Công trình	Tìm lượng muối tan		Cl^-	SO_3	Thạch cao khan
	MKN	Nguồn MKN			
Tháp Mỹ Khánh Mẫu VDE-MK3, V-MK1, R-MK1 MK-3, MK-4, MK-5, VG-MK3, R-MK2	KXĐ 6,40-9,97 1,08-1,59	(*) Hỗn hợp⁽¹⁾ KXĐ	0,061^(*) - 0,396 0,0 0,0	_(2) 0,00 0,00	_(3) KXĐ KXĐ
Tháp Po Rome Bột gạch mủn Vữa xây gốc Gạch gốc không mủn Gạch phục chế chưa mủn 1 Gạch phục chế chưa mủn 2 Bột gạch phục chế mủn (lớp mặt) 1 Bột gạch phục chế mủn (lớp mặt) 2 Bột gạch phục chế mủn (lớp mặt) 3	5,18 KXĐ 1,16 0,84 3,5 1,25 7,37 0,18 ⁽¹⁰⁾	KXĐ KXĐ KXĐ NLK > 50% NLK > 75% KXĐ KXĐ KXĐ	0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0	1,16 0,12 ⁽⁴⁾ 0,00 0,00 0,00 0,00 1,64 0,11	~3,0⁽⁵⁾ ~1-2 0 0 0 0 ~2⁽⁵⁾ 0
Tháp Po Nagar Chỗ bong rộp Bột gạch mủn mới Bột gạch mủn cũ Gạch gốc không mủn (2 mẫu) tháp A Gạch phục chế chưa mủn⁽⁶⁾ (3 mẫu) Gạch phục chế cũ bị mủn, tháp B	9,05 4,75 10,26 1,67-2,19 0,26-0,35 4,00	KXĐ KXĐ KXĐ KXĐ KXĐ NLK	0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0	24,33 0,15 0,24 0,00- 0,08 0,00- 0,04 0,33	Nhiều Rất ít 0 0 0 0
Tháp Khương Mỹ Gạch gốc bị mủn Gạch gốc chưa mủn	8,23-9,60 10,00	KXĐ KXĐ	1,07-1,84 0,04	0,09-0,22 0,04	0 0
Tháp Po Đam Bột gạch mủn (4 mẫu) Gạch không mủn (2 mẫu) Lỗ đen của gạch không mủn Gạch gốc mềm (màu nâu) Gạch gốc không mủn	4,49-4,99 1,92-2,47 3,69 3,33 2,73	KXĐ NLK Hỗn hợp⁽⁷⁾ KXĐ KXĐ	0,21-2,56 0,00 0,00 0,018 0,00	0,39-0,92 0,00 0,00 0,07 0,04	~1-2⁽⁵⁾ 0 0 0 0
Tháp Bình Lâm Gạch gốc chưa mủn (4 mẫu) Bột gạch mủn Vữa	1,15-2,12 10,79 4,52	KXĐ KXĐ KXĐ	0,00 0,00 0,00	0,07-0,13 1,31 0,22	0 ~2⁽⁵⁾ 0
Tháp Hòa lai Gạch p. chế 1992 bị mủn (3 mẫu) Gạch p.chế 1992 chưa mủn (2 mẫu) Gạch cổ bị mủn (4 mẫu) Bột gạch mới bị mủn (chỗ mủn)	- - - 13,17	- - - KXĐ	0,986-1,069 0,036-0,047 0,238-0,648 0,0	0,244 0,244 0,34-0,50 12,86 ⁽⁸⁾	- - - ~12-18⁽⁵⁾
Tháp Po Sahlnư Gạch mủn mặt ngoài tháp Gạch mủn mặt trong tháp Gạch mềm (cổ) Gạch cứng	6,39 6,16 4,07 0,99	NLK > 90% NLK > 90% KXĐ KXĐ	0,0 0,0 0,0 0,0	0,03 0,44 0,06 0,07	0 ~1⁽⁵⁾ 0 0
Nền gạch cổ gần Miếu bà chúa Xứ, Đồng Tháp Bột gạch mủn	11,67	KXĐ	0,0	8,29	0 ⁽⁹⁾
Gò Minh Sư Gạch già chưa mủn Gạch non chưa mủn	1,46 5,34	KXĐ KXĐ	0,0 0,0	0,03 0,68	0 0

Ghi chú: - Các số có khoảng biến động là kết quả nhiều mẫu riêng biệt (2 – 4 mẫu)

- MKN = Mật khi nung;
- KXĐ = Không xác định (không đo);
- NLK = Nước liên kết (hấp phụ, tinh thể);
- Hỗn hợp = Gồm nước liên kết + nước cấu trúc OH⁻ hay chất hữu cơ cháy = MKN.

* Số liệu nhỏ đo ở bề mặt – nơi muối đã bị nước mưa rửa trôi, tổng lượng muối đo được: **0,128** – 0,994% tùy theo vị trí lớp (lấy mẫu theo chiều sâu).

- (1) – Kết quả không đều, có vai trò như nhau trong MKN của nước liên kết và chất hữu cơ tồn dư (ảnh vi cấu trúc chỉ thấy có lượng than trong gạch); các mẫu có độ hút vôi cao hơn các mẫu khác chứng tỏ được nung non.
- (2) – Hàm lượng Sunphat nhỏ, ở dạng Magie Sunphat, ít có hại so với Canxi Sunphat.
- (3) – Rất ít, chiếm 1-2% trong tinh thể muối tiết ra khỏi gạch ở dạng CaSO₄.2H₂O.
- (4) – Vữa gồm vôi, bột gạch, dầu rái (dầu rái chiếm đến 70,0%).
- (5) – Đo trong dạng CaSO₄.2H₂O.
- (6) – Nguồn đất sét có hàm lượng SO₃ là **0,09%**.
- (7) – Hỗn hợp MKN gồm 60% là nước liên kết và 40% là nước cấu trúc hoặc chất hữu cơ chưa cháy hết.
- (8) – SO₃ tính quy từ S²⁻
- (9) – Không thấy thạch cao, nhưng có khối lượng Na₂SO₄.10H₂O cỡ 1%.
- (10) – Gạch nung già.

Nhận xét và thảo luận mục 3:

1. Do điều kiện các Dự án nên không thể làm tất cả các thí nghiệm cần thiết của mỗi mẫu gạch, những thí nghiệm OTA, SEM không phải lúc nào cũng thực hiện được; một số mẫu cũng không xác định chỉ tiêu cơ lý của mẫu gạch... Do đó chủ yếu đánh giá dựa trên số liệu thành phần khoáng vật và thành phần hóa học của gạch. Ngoài ra, có thể thấy hầu hết các mẫu gạch đều nung non (là đặc điểm của gạch cổ đền tháp Chămpa), ngoại lệ có một số mẫu phục chế của Po Nagar, Po Sah Inư (mác trên 100);

2. Nhìn tổng thể, hầu hết không gặp trường hợp của muối natri sunphat khan (chỉ có 01 mẫu ở Gò Tháp, Đồng Tháp). Trong nhiều mẫu gạch mủn có mặt CaSO₄ trong thành phần khoáng vật ở dạng CaSO₄.2H₂O với hàm lượng 1 - 2 - 3% (tương ứng với lượng SO₃ = 0,47 - 0,94 - 1,41%); ngoại lệ chỉ có mẫu của tháp Hòa Lai với lượng rất lớn (tại chỗ bong rộp). Những mẫu có hàm lượng thạch cao ngậm nước trong giới hạn trên đều bị mủn. Một số mẫu bị mủn không thấy thạch cao trong thành phần khoáng (nhưng lại có SO₃ trong thành phần hóa) có thể lý giải bằng sự cục bộ của mẫu hoặc SO₃ không nằm ở dạng thạch cao;

3. Ngưỡng nguy hiểm của lượng muối không tan: việc xác định rất phức tạp, không chỉ dựa vào hàm lượng MKN, kể cả khi biết lượng nước liên kết cũng khó xác định vì phụ thuộc rất nhiều vào dạng muối tan có trong sét. Mặt khác có nhiều loại đất sét với tính chất khác nhau. Xét những trường hợp không có, hoặc có rất yếu tác động của Cl⁻ và SO₃ thì gạch không mủn khi hàm lượng MKN có giá trị dưới 1 con

số, và thường là dưới 2,0% (còn nếu loại trừ cả nước cấu trúc và tồn dư chất hữu cơ tìm được trong phân tích nhiệt thì con số phải là dưới 1,0%). Vì vậy khi thấy lượng MKN trên 2% cần nghĩ đến sự cần thiết phân tích DTA, TG và để làm rõ vấn đề;

4. Đối với ngưỡng nguy hiểm của Cl⁻ thì qua trường hợp của tháp Mỹ Khánh, tháp Khương Mỹ và tháp Hòa Lai, giá trị 0,05% có thể coi là hàm lượng tới hạn vì các mẫu có giá trị Cl⁻ dưới giá trị này đều không mủn (bỏ qua giá trị 0,238% của tháp Hòa Lai). Còn trên giá trị này (tháp Mỹ Khánh, Khương Mỹ, Hòa Lai) gạch đều mủn. Hàm lượng **0,05%** tương ứng với hàm lượng muối ăn NaCl 0,126%;

5. Đối với SO₃ thì các mẫu gạch mủn có hàm lượng SO₃ < 0,5% có giá trị SO₃ = 0,11 – 0,50%; trong đó các mẫu có ảnh hưởng thêm của Cl⁻ (Khương Mỹ, Po Đam, Hòa Lai), nếu loại bỏ các trường hợp đó đi thì khoảng giá trị sẽ là 0,11 – 0,44%. Như vậy mức 0,11% cũng vẫn có thể gây mủn. Tuy nhiên giá trị 0,11% là của lớp mặt (tháp Po Rome), được nghi vấn là do Cl⁻ trong vữa gây ra cục bộ. Bây giờ xét đến các mẫu gạch không mủn nhưng có chứa SO₃ trên 0,0%, có được SO₃ = **0,03** – 0,24% (bỏ qua 1 mẫu có giá trị 0,68% > 0,50% của Gò Minh Sư), trong đó đa phần là 0,04 – 0,07%. Những mẫu gạch có giá trị cao hơn mà chưa mủn có thể có điều kiện làm việc tốt hơn (khô, khuất trong khối xây, hoặc nung già hơn...). Như vậy có thể tạm coi giá trị SO₃ = **0,05%** là ngưỡng an toàn;

6. Bỏ qua quá trình tích lũy độc tố từ môi trường, có thể coi ngưỡng nguy hiểm của Cl⁻ = 0,05% và SO₃ = 0,05% so với khối lượng gạch. Tuy nhiên cần đánh giá ngưỡng nguy hiểm trong nguyên liệu (đất sét).

Nói thêm về giá trị 0,5% của SO_3 trong tiêu chuẩn TCVN 6300:1997 dành cho đất sét làm gốm xây dựng. Giá trị này được sử dụng trong điều kiện nguyên liệu được lọc rửa và có khi nung ở nhiệt độ cao tới 1200°C - 1500°C (trong khi gạch cổ chỉ nung từ 600°C - 800°C) để làm sản phẩm cao cấp hơn gạch (như là sứ vệ sinh, ống sành thoát nước...). Trong điều kiện như vậy giá trị SO_3 thực tế của đất sét sau khi rửa thấp hơn 0,5% nhiều và sản phẩm có cường độ vật liệu rất cao, vách lỗ rỗng trong cấu trúc rất cứng nên chịu được áp lực của tinh thể muối chèn ép;

7. Xét đến khả năng biến đổi hàm lượng độc tố trong quá trình nung gạch: các khoáng chứa SO_3 có: anhydrit CaSO_4 (thạch cao khan), ternarit Na_2SO_4 , NaCl ... Khoáng chất đầu tiên bị phân tích ở 9500°C thành CaO (khó tan) và SO_3 (bay hơi). Các chất sau cũng chỉ bị phân ở nhiệt độ cao. Với gạch nung non thì độc tố tồn tại trong gạch. Như vậy đánh giá mức nguy hiểm còn phải xét đến độ chín của gạch. Trong quá trình nung: thể tích viên gạch nhỏ đi (làm tăng khối lượng thể tích) còn một số chất bay hơi (làm giảm khối lượng thể tích). Các quá trình này bù trừ cho nhau, nhưng ở mức độ nào thì cho đến nay chưa thấy công bố kết quả nghiên cứu. Do đó cần những nghiên cứu bổ sung;

8. Quy luật có thể rõ ràng hơn nếu tìm ra: quan hệ giữa lượng độc tố trước khi nung (đất sét) với hàm lượng độc tố sau khi nung (gạch) với chế độ nung khác nhau, quan hệ giữa mác gạch Mg với hàm lượng độc tố MDT, cũng như có được các hệ số ảnh hưởng của cấu trúc, môi trường... lên độ bền chống ăn mòn của gạch. Ngoài ra, cũng cần xét đến yếu tố chủng loại nguyên liệu (sét) vì thành phần và hiệu ứng nhiệt của chúng khác nhau. Những mối quan hệ này chỉ xác định được trong những thí nghiệm nghiên cứu quy mô, dài ngày;

9. Tác động của vi sinh vật đến việc mủn gạch (ăn mòn sinh học) cũng khá phức tạp và cần có những nghiên cứu tiếp theo.

4. Kết luận

- Ăn mòn gạch là vấn đề nghiêm trọng còn chưa được nghiên cứu thấu đáo trong bảo tồn di tích kiến trúc nước ta. Hiện tượng gạch bị mủn xảy ra ở hầu hết các công trình cổ, nhất là các đền tháp Champa và di tích văn hóa Cát Tiên, Oc Eo – Phú Nam, kể cả di tích khác như công trình của người Việt và gạch trong xây dựng hiện đại;

- Nguyên nhân gây gạch mủn đã được xác định, song rất khó xác định ngưỡng nguy hiểm của các độc tố như: muối tan, phèn, ion Cl^- , chưa xác định rõ cho trường hợp gạch mới; chưa cho khả năng đánh giá tiềm năng ăn mòn gạch cổ trên công trình di tích kiến trúc;

- Mặc dù hàm lượng độc tố đơn phương chưa xác định mức nguy hiểm, song đây là yếu tố đóng vai trò quyết định nhất trong mủn gạch. Qua các kết quả khảo sát di tích kiến trúc gạch, có thể hạn chế lượng độc tố như sau (cho cả đất sét, nước là nguyên liệu làm gạch lẫn gạch trên công trình): muối tan theo chỉ tiêu $\text{MKN} < 1,5\%$, $\text{Cl}^- < 0,05\%$, $\text{SO}_3 < 0,05\%$. Nếu trong điều kiện môi trường làm việc có độc tố thì cần hạ mức trên xuống còn 0,01-0,00%, loại bỏ muối tan; đồng thời có biện pháp hạn chế độc tố và nước xâm nhập vào gạch;

- Cần thiết những nghiên cứu khoa học sâu hơn vào đánh giá độ bền của khối xây và gạch mới trong điều kiện có ăn mòn có nguồn từ bên trong và bên ngoài (kể cả ăn mòn sinh học); đồng thời đề xuất các giải pháp ngăn chặn và khắc phục hiện tượng gạch mủn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Tiến Bình. (2012), *Nghiên cứu hiện tượng gạch mủn ở tháp Champa Hòa Lai và tìm giải pháp khắc phục*, báo cáo tổng kết đề tài tổng kết công nghệ cấp Viện.
2. Trần Minh Đức. (2007), *Nghiên cứu nguyên nhân hư hỏng gạch Champa*, báo cáo tổng kết đề tài cấp Viện RDV-02/2007, Viện KHCN Xây dựng, Huế.
3. Phân Viện KHCN XD Miền Trung. (2012), *Hồ sơ khảo sát công trình tháp Khương Mỹ*, Huế.
4. Phân Viện KHCN XD Miền Trung. (2005), *Hồ sơ khảo sát công trình tháp Po Nagar*, Huế.
5. Phân Viện KHCN XD Miền Trung. (2007), *Hồ sơ khảo sát công trình mộ Cự thạch Hàng Gòn*, Huế.
6. Phân Viện KHCN XD Miền Trung. (2010), *Hồ sơ khảo sát công trình nhà cổ Thanh Phú Long*, Huế.
7. Phân Viện KHCN XD Miền Trung. (2011), *Hồ sơ khảo sát công trình thành Biên Hòa*, Huế.
8. Инчик В.В. (2001), *Опыт обследования состояния кирпичных зданий сооружений и памятников архитектуры, подвергшихсялевой коррозии* (Kinh nghiệm khảo sát hiện trạng tường nhà, công trình và di tích kiến trúc bị ăn mòn do muối), Nhà xuất bản Xây dựng, Matxcova.

Ngày nhận bài: 22/4/2015.

Ngày nhận bài sửa lần cuối: 23/9/2015.

