Lớp phủ bảo vệ công trình xây dựng bằng đá vôi

Những công trình lịch sử được xây dựng từ đá vôi thường xuyên phải chịu những ảnh hưởng tàn phá của thời tiết và những điều kiện môi trường khác nhau. Tuy nhiên, bất chấp những nỗ lực duy trì và bảo dưỡng, bề mặt đá vôi của những công trình này vẫn ngày càng xuống cấp. Vì vậy một lớp phủ bảo vệ bề mặt đá vôi dựa trên các lớp acid hữu cơ kỵ nước và các lớp fluor hóa vừa được nhóm nghiên cứu thuộc Đại học Cardiff (Anh) phát triển, được hy vọng sẽ đem đến những giải pháp tích cực cho vấn đề trên.

Những quá trình ăn mòn đá vôi

Đi cùng với chiều dài lịch sử nhân loại, những công trình được xây dựng bằng đá vôi nổi tiếng như Thánh đường York Minister, công trình với kiến trúc Gothic lớn nhất Bắc Âu được xây dựng từ năm 600 sau Công Nguyên (hình 1), hay tòa Hoàng thành đời Hồ Quý Ly được xây dựng từ thế kỷ XV ở Việt Nam, không chỉ là những di tích thu hút khách du lịch mà còn mang nhiều ý nghĩa lịch sử quan trọng. Chính vì vậy, bảo dưỡng duy tu chúng là một trong những nhiệm vụ hàng đầu của các nhà khảo cổ và xây dựng đô thị. Đá vôi ($CaCO_3$) hay đá vôi magne ($CaMg(CO_3)_2$) vốn là thành phần chính của vật liệu xây dựng nên những công trình này. Tuy nhiên, bất chấp những nỗ lực duy trì, cải tạo, theo thời gian, những công trình bằng đá vôi ngày càng phải chịu những ảnh hưởng khắc nghiệt của thời tiết, bị hư hỏng bởi các chất ô nhiễm trong không khí hay do tác động tiêu cực từ những vật liệu sửa chữa có chứa những thành phần không thích hợp.

Hình 1: Thánh đường York Minister, công trình kiến trúc Gothic bằng đá vôi

Nhiều nghiên cứu cho thấy, có hai nguyên nhân chính gây nên quá trình ăn mòn đá vôi, bao gồm khí SO_2 tồn tại trong không khí và các anion sulfate đến từ mưa acid. Với sự hiện diện của những thành phần này, đá vôi có thể sẽ bị ăn mòn theo một trong hai con đường, kết tủa khô và kết tủa ướt [1]. Cụ thể, khi tiếp xúc với SO_2 hoặc anion SO_4^{2-}, ion Ca^{2+} trong đá vôi sẽ bị tan ra một phần, hình thành nên hemi-hydrate ($CaSO_4.0,5\ H_2O$) hay gypsum ($CaSO_4.5\ H_2O$), tùy thuộc vào độ ẩm của môi trường [2]. Quá trình kết tủa khô diễn ra khi phản ứng sulfate hóa được tiến hành trong những khu vực khô ráo, được che chắn khỏi nước mưa, dẫn đến sự tinh thể hóa muối sulfate, hình thành nên những lớp vỏ gypsum xốp dễ dàng bị đứt gãy [3]. Ngược lại, quá trình kết tủa ướt diễn ra trên những bề mặt thoáng, sản phẩm muối của phản ứng sulfate hóa sẽ bị hòa tan theo nước mưa, gây nên sự ăn mòn bề mặt các công trình [4].

Lớp phủ bảo vệ bề mặt đá vôi

Những nguyên nhân trên khiến cho nhu cầu về một lớp phủ nhằm bảo vệ đá vôi khỏi các tác động hóa học của môi trường bên ngoài trở nên cần thiết hơn bao giờ hết

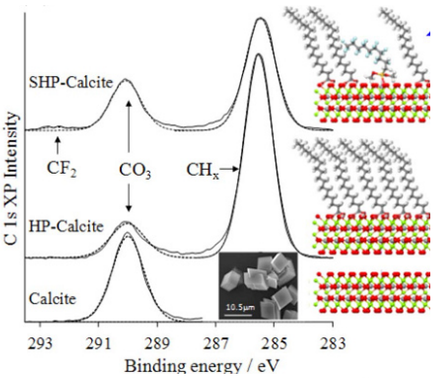
[5]. Trong cả hai phương thức ăn mòn, đặc biệt đối với quá trình kết tủa ướt, nước được xem là một yếu tố quyết định, thúc đẩy tốc độ ăn mòn và hủy hoại đá vôi. Chính vì vậy, nhiều vật liệu kỵ nước như polymer acrylic, phosphoric, acid polymaleic [6], fluoroalkylsiloxane, polydimethyl siloxanes [7] và methyl triethoxy silanes [8] đã lần lượt được nghiên cứu nhằm tìm ra một lớp phủ thích hợp nhất. Tuy nhiên, một lớp phủ thích hợp không chỉ phải kỵ nước mà còn phải thỏa mãn yêu cầu không che bít các lỗ xốp vi cấu trúc của đá vôi, cho phép đá vôi có thể "thở" (hiện tượng hơi nước tích tụ bên trong các lỗ xốp của lớp đá có thể di chuyển ra bề mặt bên ngoài, bay hơi đi) và nhờ đó giảm thiểu hiện tượng nở hoa trên bề mặt lớp đá (nước tích tụ bên trong đá có đủ thời gian để hòa tan một số muối trong lòng pha rắn rồi sau đó kết tinh từ từ trên một số khu vực bề mặt) [9]. Đáng tiếc, các vật liệu polymer thường không thỏa mãn yêu cầu này. Những lớp phủ polymer tốt nhất như siloxane thậm chí còn gây ăn mòn mạnh đá vôi thông qua hiện tượng nở hoa [10].

Thực tế, dầu hạt lanh (linseed) đã được sử dụng trong một thời gian dài để làm lớp phủ bảo vệ cho bề mặt tường Thánh đường York Minister, nhưng sau đó người ta phát hiện, loại lớp phủ này khiến cho các lớp đá vôi bị đen đi, giảm khả năng thấm muối và khiến cho chúng bị hủy hoại dần dần. Một điều lưu ý khác, bên cạnh chức năng bảo vệ công trình, vật liệu phủ cũng không được làm thay đổi hình dáng bên ngoài của những công trình đó. Để khắc phục tất cả vấn đề trên, nhóm nghiên cứu của giáo sư J. Woodford đến từ Viện Xúc tác, Đại học Cardiff (Anh) hợp tác với Đại học Iowa (Mỹ) đã phát triển một vật liệu bảo vệ mới, dựa trên sự kết hợp acid béo và những lớp hỗn hợp fluor hóa, có khả năng bảo vệ đá vôi khỏi các tác động của SO_2 (và sulfate) trong cả hai điều kiện khô và ướt [11].

Vật liệu bảo vệ siêu kỵ nước

Vật liệu lớp phủ này được gọi là đá vôi siêu kỵ nước (SHP-calcite), được tổng hợp thông qua các bước sau. Đầu tiên, 20 g $CaCO_3$ được tẩm với 0,442 g acid oleic và được khuấy từ trong 30 phút. Dung dịch huyền phù này sẽ được làm khô ở 80^{0}C trong tủ sấy trong 18 giờ (được ký hiệu là HP-calcite). Song song với quá trình trên, một dung dịch chứa 200 mL ethanol sẽ được khuấy trộn với 1 g 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl-trimethoxysilane (FAS) trong 1 giờ, sau đó được bổ sung thêm 2 g HP-calcite và khuấy trong 1 giờ tiếp theo. Cuối cùng, sản phẩm SHP-calcite được lọc và làm khô ở 80^{0}C trong 18 giờ.

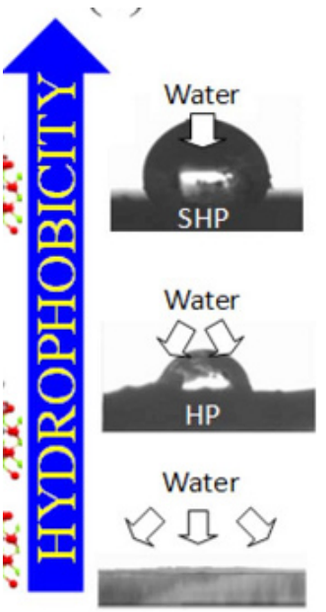
Sau khi tổng hợp, lớp phủ có chứa đá vôi này sẽ lần lượt được khảo sát cấu trúc tinh thể, hình thái, cấu trúc bề mặt và khả năng tương tác với nước. Nghiên cứu nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử quét cho thấy, sau khi được phủ bởi các tác chất hữu cơ và fluor hóa, pha tinh thể đá vôi và hình thái bề mặt không bị thay đổi một cách đáng kể. Như vậy, khi áp dụng thực tế, lớp phủ mới sẽ không làm thay đổi hình dáng bên ngoài của các công trình. Cấu trúc bề mặt của lớp phủ sau đó được khảo sát với kỹ thuật phổ XPS (kỹ thuật phân tích hiện đại cho phép cung cấp thông tin về thành phần nguyên tố bề mặt và môi trường hóa học của các nguyên tố trên bề mặt vật liệu). Hình 2 thể hiện phổ XPS trong vùng C 1s lần lượt của các mẫu đá vôi, HP-calcite và SHP-calcite. Có thể nhận thấy,



Hình 2: phổ XPS C 1s của các mẫu đá vôi không xử lý (calcite), HP-calcite và SHP-calcite

sau khi được ngâm trong acid oleic rồi sau đó trong FAS, hàm lượng carbon trên bề mặt đá vôi đã lần lượt tăng hơn 80% và sau đó là 24%, tương ứng với gốc alkyl (peak C 1s 285 eV) và nhóm chức CF_2 (peak 292 và 684.9 eV).

Sự thay đổi thành phần bề mặt này đã dẫn đến sự thay đổi về tính chất ái nước và kỵ nước của bề mặt đá vôi. Đá vôi chưa xử lý có tính ái nước cao và vì vậy không thể giữ



Hình 3: hình chụp sự tiếp xúc giữa giọt nước và bề mặt của các mẫu đá vôi không xử lý, HP-calcite và SHP-calcite

được giọt nước trên bề mặt do quá trình thấm ướt nhanh (hình 3). Tuy nhiên, HP-calcite và SHP-calcite lại có góc tiếp xúc nước lần lượt là 91,3^0 (kỵ nước) và 164,1^0 (siêu kỵ nước). Như vậy, bước đầu nghiên cứu đã cho thấy, các mẫu vật liệu lớp phủ SHP-calcite rất có khả năng sẽ bảo vệ tốt lớp đá vôi bên trong.

Khả năng bảo vệ trước tác động của SO_2

Để kiểm định chắc chắn hơn khả năng bảo vệ của lớp phủ mới này trước các tác động của môi trường khí ăn mòn SO_2, nhóm nghiên cứu đã thực hiện một khảo sát kết hợp giữa tiến hành phản ứng SO_2 hoặc SO_2/H_2O với đá vôi (có hoặc không có xử lý) và phổ XPS. Kết quả phổ XPS S 2p (đặc trưng cho nguyên tố lưu huỳnh) và C 1s (đặc trưng cho nguyên tố carbon) được thể hiện lần lượt trong hình 4a và 4b. Trong hình 4a, các peak S $2p_{3/2}$ định vị ở 167,2 và 168,9 eV tương ứng với sự hình thành $CaSO_3$.0,5 H_2O và $CaSO_4$.0,5 H_2O [12] còn trong hình 4b, peak ở 289,5 và 290 eV lần lượt thuộc về các thành phần CO_3^{2-} và HCO_3^- trên bề mặt mẫu.

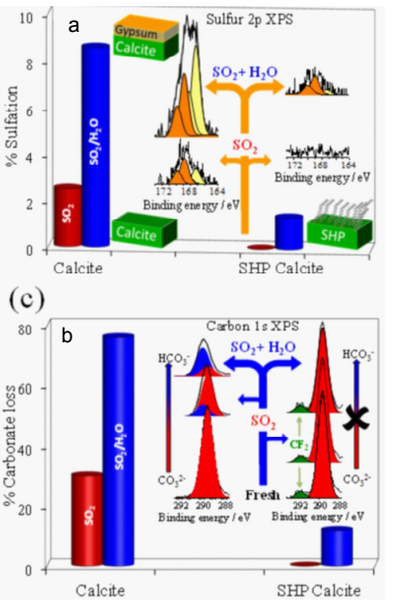
Khi có sự xuất hiện của H_2O, kết quả khảo sát định lượng cho thấy quá trình sulfate hóa tăng khoảng 3 lần so với trường hợp chỉ sử dụng SO_2. Với mẫu đá vôi không xử lý (calcite), hàm lượng CO_3^{2-} bị sụt giảm rất mạnh trong khi HCO_3^- lại tăng đáng kể. Những quan sát này phù hợp với những phản ứng hóa học giữa đá vôi, SO_2 và H_2O:

$$CaCO_3 + SO_2 = CaSO_3 + CO_2 \quad (1)$$

$$CaCO_3 + H_2O = Ca(OH)HCO_3 \quad (2)$$

$$Ca(OH)HCO_3 + SO_2 = CaSO_3 + H_2CO_3 \quad (3)$$

Như vậy, H_2O rõ ràng có vai trò thúc đẩy phản ứng từ $CaCO_3$ sang



Hình 4: (a) Phổ XPS S 2p của mẫu đá vôi không xử lý (calcite) và mẫu SHP-calcite và hàm lượng sulfate hình thành trên bề mặt của từng mẫu, (b) Phổ XPS C 1s của đá vôi không xử lý (calcite) và mẫu SHP-calcite và hàm lượng suy giảm carbonate trên bề mặt từng mẫu

$CaSO_3$ thông qua sản phẩm trung gian $Ca(OH)HCO_3$ (2). Khi đá vôi bị ăn mòn bởi SO_2/H_2O, hàm lượng ion CO_3^{2-} sẽ giảm đi (1), còn HCO_3^- lại tăng (3). Tuy nhiên, đối với mẫu SHP-calcite, hàm lượng $CaSO_3$.0,5 H_2O và $CaSO_4$.0,5 H_2O trên bề mặt rất thấp, hàm lượng CO_3^{2-} gần như không bị suy giảm sau khi tiếp xúc với SO_2/H_2O. Điều này khẳng định khả năng bảo vệ của vật liệu phủ mới trước các tác nhân ăn mòn SO_2 và SO_2/H_2O. Khả năng này có thể đến từ việc các lớp acid oleic/FAS siêu kỵ nước đã ngăn cản hiệu quả quá trình hấp phụ H_2O, từ đó ngăn cản quá trình hình thành HCO_3^- và cuối cùng là phản ứng với SO_2.

Mặc dù còn cần nhiều thử nghiệm thực tế, lớp phủ kết hợp đá vôi với acid oleic và FAS tỏ ra rất triển vọng trong việc chống lại các tác động từ H_2O và khí SO_2 trong tự nhiên. Những kết quả nghiên cứu của nhóm vì vậy đã đem đến rất nhiều hy vọng cho các nhà khoa học, đặc biệt là các nhà khảo cổ trong việc bảo vệ và giữ gìn các công trình lịch sử được xây dựng với thành phần chính là đá vôi ■

LTK (tổng hợp)

Tài liệu tham khảo

[1] Lipfert F.W. Atmospheric Damage to Calcareous Stones: Comparison and Reconciliation of Recent Experimental Findings. Atmospheric Environment 23, 415-429 (1989).

[2] Torraca G. Lectures on Materials Science for Architectural Conservation (Getty Conservation Institute 2009), ISBN: 978-0-9827668-3-5.

[3] McGee E.S. & Mossotti V.G. Gypsum accumulation on carbonate stone. Atmospheric Environment 26B, 249-253 (1992)

[4] Webb A.H., Bawden R.J., Busby A.K. & Hopkins J.N. Studies on the effects of air pollution on limestone degradation in Great Britain. Atmospheric Environment 26B, 165-181 (1992).

[5] Striegel M.F. et al. Air pollution, coatings, and cultural resources. Prog. Org. Coat. 48, 281-288 (2003).

[6] Thompson M., Wilkins S.J., Compton R.G. & Viles H.A. Journal of Colloid and Interface Science 259, 338-345 (2003).

[7] Olaru M., Aflori M., Simionescu B., Doroftei F. & Stratulat L. Effect of SO_2 Dry Deposition on Porous Dolomitic Limestones. Materials 3, 216-231 (2010).

[8] Carmona-Quiroga P.M. et al. Protective performances of two anti-graffiti treatments towards sulfite and sulfate formation in SO2 polluted model environment. Appl. Surf. Sci 257, 852-856 (2010).

[9] Dohne E. & Price C.A. Stone Conservation an overview of current research, 2nd edition (Getty Conservation Institute 2010), ISBN 978-1-60606-046-9.

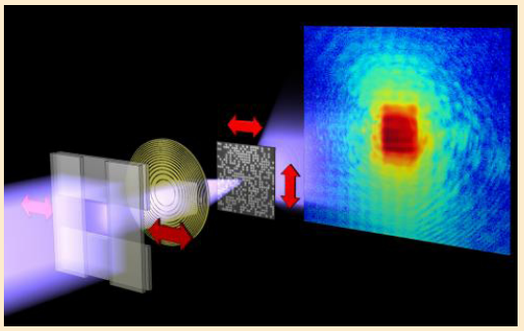
[10] Mosquera M.J., Pozo J. & Esquivia L. Stress during drying of two stone consolidants applied in monumental conservation. Journal of Sol-Gel Science & Technology 26, 1227-1231 (2003).

[11] Walker R.A., Wilson K., Lee A.F., Woodford J., Grassian V.H., Baltrusaitis J., Rubasinghege G., Cibin G. & Dent A. Preservation of York Minster historic limestone by hydrophobic surface coatings. Sci. Rep. 2, 1-5 (2012).

[12] Grassian V.H., Baltrusaitis J. & Usher C.R. Reactions of sulfur dioxide on calcium carbonate single crystal and particle surfaces at the adsorbed water carbonate interface. PCCP 9, 3011-3024 (2007).

CẢI TIẾN KÍNH HIỂN VI TIA X ĐỂ CHỤP VẬT THỂ DAO ĐỘNG

Trong lịch sử hàng trăm năm nay, chụp X quang luôn được hiểu là không di chuyển trong quá trình chụp để có thể hiển thị các hình ảnh cấu trúc vật thể. Mới đây, nhóm nghiên cứu thuộc Đại học Muenchen (Thụy Sỹ) đã nghiên



cứu phát triển phương pháp chụp tia X khi vật thể vẫn di động. Nhóm đã phân tích những tia bức xạ trong quá trình chụp X quang và nhận thấy rằng chỉ có một số ít tia bức xạ có liên quan đến việc tái tạo hình ảnh vật thể. Họ đã sử dụng bộ lọc để lọc ra những tia bức xạ này, đồng thời sử dụng kết hợp kính hiển vi điện tử để chọn lọc các tia bức xạ và tái tạo hình ảnh vật thể được rõ nét.

(Phys.org, 6.2.2013)

CHẾ TẠO TAI GIẢ BẰNG MÁY IN 3 CHIỀU

Hàng năm, cứ 10.000 trẻ em chào đời thì có khoảng 1 đến 4 trẻ em có tai ngoài phát triển không bình thường. Điều này ảnh hưởng nghiêm trọng đến khả năng thính giác và sự phát triển tâm lý ở trẻ. Nhóm nghiên cứu gồm các kỹ sư sinh học thuộc Đại học Cornell (Mỹ) đã nghiên cứu, chế tạo thành công loại tai giả có hình dáng và hoạt động giống như tai thật nhờ công nghệ ba chiều. Nhóm đã sử dụng máy quay phim kỹ thuật số 3 chiều để ghi lại hình ảnh khuôn mặt và tai của bệnh nhân để ra được mẫu tai, sau đó chuyển đến máy in 3 chiều để chế tạo tai cho bệnh nhân.

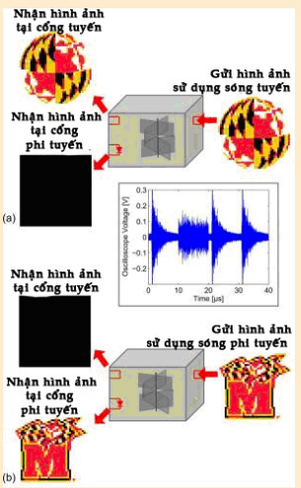
Vật liệu chế tạo tai giả là hợp chất sụn được chế tạo từ sụn bò và đuôi chuột. Tai giả có vai trò như giàn khung giúp cho sụn tai của người bệnh phát triển. Thành công này đem lại hy vọng cho hàng ngàn người bị dị tật tai trên thế giới.

(Scitechdaily.com, 21.2.2013)

NGHIÊN CỨU KỸ THUẬT ĐẢO NGƯỢC THỜI GIAN

Hãy tưởng tượng, điện thoại của bạn được sạc điện từ xa, các khối u trong cơ thể của bạn bị phá hủy nhưng bạn không biết và không xác định được "ai" đã làm điều này. Điều đó dường như chỉ có trong phim khoa học viễn tưởng. Nhưng trên thực tế, những ứng dụng này đang được các nhà nghiên cứu thuộc Đại học Maryland (Mỹ) tiến hành nghiên cứu, thử nghiệm.

Họ gọi đó là công nghệ đảo ngược thời gian. Nhóm nghiên

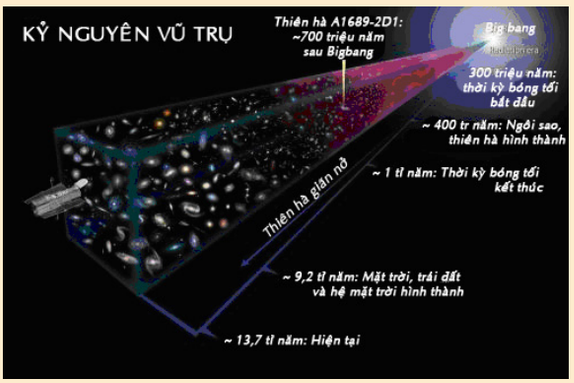


cứu đã khám phá ra cách để truyền năng lượng, âm thanh, hình ảnh đến một đối tượng phi tuyến trong khi vẫn không biết chính xác vị trí của đối tượng ấy và không tác động đến những đối tượng khác xung quanh. Đây cũng là nội dung của bài viết có tựa đề *Đảo ngược thời gian phi tuyến trong hệ thống sóng hỗn độn* (Nonlinear time reversal in a wave chaotic system) trên tờ Physical Review Letters, số 7 tháng 1.2013.

(Phys.org, 21.2.2013)

PHÁT HIỆN NGÔI SAO GẦN VỤ NỔ BIG BANG

Một ngôi sao nghèo kim loại có vị trí cách mặt trời khoảng 190 năm ánh sáng vừa được các nhà nghiên cứu thiên văn học phát hiện nhờ kính thiên văn vũ trụ

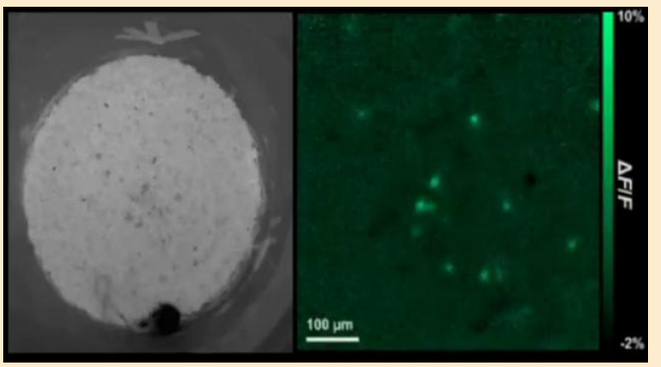


Hubble. Điều đặc biệt là ngôi sao này có tuổi thọ khoảng 14,4 tỷ năm, tương đương tuổi thọ của vũ trụ. Phát hiện này là một dấu mốc quan trọng của ngành thiên văn học trong việc nghiên cứu về lịch sử, tuổi và giới hạn tuổi của vũ trụ.

(Phys.org, 25.2.2013)

ĐỌC SUY NGHĨ CỦA CHUỘT THEO THỜI GIAN THỰC

Các nhà nghiên cứu thuộc Đại học Stanford (Mỹ) đã phát triển thành công kỹ thuật quan sát hoạt động của các tế bào thần kinh trong não chuột theo thời gian thực. Nhóm sử dụng kỹ thuật nhuộm tế bào để đánh dấu cũng như theo dõi hoạt động của các tế bào thần kinh; dùng kính hiển vi siêu nhỏ cấy ngay phía trên vùng não của chuột để ghi lại những hoạt động của tế bào. Những thông tin từ kính hiển vi được kết nối với máy tính đã giúp nhóm nghiên cứu xác định được chức năng của

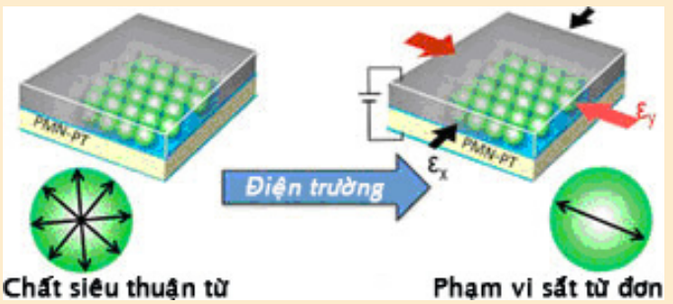


các vùng não, cơ chế hoạt động của các tế bào thần kinh khi chuột vận động và vẽ ra bản đồ hoạt động của não. Mặc dù phương pháp này vẫn chưa được ứng dụng trên người nhưng đây là một hướng nghiên cứu mới cho việc tìm hiểu về sự thoái hoá thần kinh và căn bệnh Alzheimer ở người.

(Scitechdaily.com, 25.2.2013)

ĐIỀU KHIỂN TỪ TRƯỜNG Ở CẤP ĐỘ NANO

Các nhà nghiên cứu thuộc Đại học California (Mỹ) đã nghiên cứu phát triển một hợp chất có thể kiểm soát hoạt động điện từ ở mức độ 10 nanomet, nhỏ hơn khoảng 1.000 lần so với tế bào hồng cầu. Nhóm nghiên cứu đã sử dụng một hỗn hợp của các tinh thể nano niken bắt cặp cùng với một tinh thể vật liệu áp điện. Hỗn hợp này có thể tạo ra năng lượng và có thể áp dụng để kiểm soát định hướng bắc/nam của các hạt cũng như xu hướng xoay xung quanh. Đây là một khía cạnh thiết yếu của việc bật hoặc tắt một từ trường. Những phát hiện này mang đến khả năng thay đổi cách thức thiết kế các thiết bị điện trong tương lai. Trong các nghiên cứu sâu hơn, phát hiện này còn giúp thu nhỏ



đáng kể các thiết bị bộ nhớ, ăng ten hay công cụ được sử dụng để phân tích máu.

(www.rdmag.com, 25.2.2013)