

NGHIÊN CỨU ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG SỬ DỤNG PHỤ GIA KHOÁNG CHO SẢN XUẤT XI MĂNG POỐC LĂNG HỖN HỢP

Th.S Nguyễn Văn Đoàn
Th.S Nguyễn Mạnh Tường

1. Mở đầu

Xi măng poóc lăng hỗn hợp là sản phẩm nhận được khi nghiền mịn hỗn hợp gồm clanhke, thạch cao và phụ gia khoáng hoặc trộn chung xi măng poóc lăng với phụ gia khoáng đã nghiền mịn. Xi măng poóc lăng hỗn hợp luôn được các nhà sản xuất, sử dụng quan tâm vì những lý do:

- Tiết kiệm được chi phí sản xuất do có thể giảm lượng clanhke trên một tấn xi măng, do đó giảm chi phí nhiệt sản xuất clanhke,
- Tận dụng được các nguồn phụ gia khoáng tự nhiên hoặc phế thải công nghiệp,
- Tính linh động của vữa tốt hơn, mức độ hoàn thiện cấu trúc của bê tông sử dụng xi măng có phụ gia khoáng cao hơn do có mặt thành phần vi cấu trúc, giảm nhiệt hydrat hoá xi măng

Do các đặc điểm trên mà xi măng poóc lăng hỗn hợp là chủng loại xi măng được sản xuất và sử dụng phổ biến nhất trên thị trường hiện nay.

Trong thành phần của xi măng poóc lăng hỗn hợp, phụ gia khoáng có thể chiếm đến 40% (thông thường 10 đến 20%). Phụ gia khoáng đa dạng về chủng loại, chúng khác nhau về bản chất, do đó ảnh hưởng khác nhau đến tính chất sử dụng của xi măng sau này.

2. Cơ sở khoa học việc sử dụng phụ gia khoáng

2.1. Một số loại phụ gia khoáng:

Phụ gia khoáng là các vật liệu vô cơ, có nguồn gốc nhân tạo, phế thải công nghiệp hoặc tự nhiên. Trong tiêu chuẩn Việt Nam, phụ gia khoáng được chia làm hai loại phụ gia đầy và phụ gia khoáng hoạt tính.

Phụ gia đầy đóng vai trò như chất độn trong xi măng, không tham gia vào các phản ứng hydrat của xi măng nhưng lại có tác dụng cải thiện thành phần hạt xi măng, là các vi cốt liệu, các mầm kết tinh và điền đầy các lỗ xốp cấu trúc.

Phụ gia khoáng hoạt tính khi nghiền mịn có khả năng phản ứng với các thành phần của xi măng (như vôi tự do) hoặc sản phẩm hydrat hoá của các khoáng xi măng tạo nên hợp chất có tính chất kết dính.

THÔNG TIN KHOA HỌC CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU XÂY DỰNG

Các loại phụ gia khoáng bao gồm:

* *Phụ gia có hoạt tính pozolan (hoạt tính thủy lực) tự nhiên:*

Loại phụ gia này khi nghiền mịn có khả năng phản ứng với Ca(OH)_2 để tạo ra các hợp chất đóng rắn trong nước. Trong xi măng poóc lăng, phụ gia thủy sẽ phản ứng với vôi tự do hoặc Ca(OH)_2 thoát ra từ các phản ứng của khoáng canxi silicat. Bản chất của phụ gia thủy là trong thành phần có chứa một lượng các ôxít SiO_2 hoặc Al_2O_3 hoạt tính. Trong tự nhiên chúng ta gặp:

- *Phụ gia khoáng loại phún xuất* : có nguồn gốc từ nham thạch phún xuất, có chứa nhiều ôxít silic và nhôm hoạt tính, ngoài ra còn có một lượng nước hoá học. Quá trình hình thành được làm lạnh nhanh, chứa một lượng lớn pha thủy tinh do đó có năng lượng dự trữ lớn. Hoạt tính của phụ gia này ngoài việc phụ thuộc vào quá trình hình thành và thành phần hoá thì còn phụ thuộc vào lượng nước liên kết hoá học. Mức độ hoạt tính tỷ lệ với lượng nước hoá học.

- *Phụ gia khoáng loại trầm tích* : như điatômít, trêpen.... Chủ yếu có chứa silic tự do ở dạng vô định hình, là loại khoáng nhẹ, xốp, dễ nghiền.

Mức độ hoạt tính của phụ gia có thể được đánh giá thông qua độ hút vôi của phụ gia (mg CaO/1 gam phụ gia) và được chia thành nhiều mức độ khác nhau.

Bảng 1. Phân loại phụ gia hoạt tính theo độ hút vôi

Loại phụ gia	Độ hoạt tính [mgCaO/1 gam phụ gia]
Loại rất mạnh	trên 150
Loại mạnh	100 - 150
Loại trung bình mạnh	70 - 100
Loại trung bình	50 - 70
Loại yếu	30 - 50

* *Phụ gia xỉ lò cao hạt hoá:*

Bản chất của xỉ lò cao chính là các canxi silicat và canxi aluminat nóng chảy được làm lạnh nhanh thành những hạt nhỏ. Có thể coi xỉ lò cao hạt hoá là một loại clanhke xi măng có hàm lượng vôi (CaO) thấp.

* *Phụ gia đất sét nung:*

Đất sét có hàm lượng khoáng caolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) lớn khi được nung ở 600 đến 800°C sẽ tạo ra dạng metacaolinit và các ôxít riêng biệt (SiO_2 , Al_2O_3) có mức độ hoạt tính cao. Các ôxít này dễ dàng phản ứng với Ca(OH)_2 và có thể dùng làm phụ gia hoạt tính.

THÔNG TIN KHOA HỌC CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU XÂY DỰNG

* Silic phế phẩm :

Đây là phế phẩm của các ngành công nghiệp, thành phần chính là SiO_2 hoạt tính thường được thu hồi ở dạng bụi hoặc huyền phù.

* Tro bay:

Tro bay là sản phẩm cháy của than nghiền và các nhiên liệu rắn khác ở các nhà máy nhiệt điện được thải ra khỏi buồng đốt cùng với khói. Tùy thuộc thiết bị có thể thu gom bột tro bay có độ mịn khác nhau, tro bay thu gom bằng xyclon thô hơn so với tro thu gom bằng thiết bị lọc điện. Tùy theo khả năng cháy của than mà trong thành phần của tro bay có thể lẫn một lượng than chưa cháy hết. Theo thành phần hoá và các chỉ tiêu kỹ thuật, tro bay có thể được chia thành nhiều loại khác nhau.

Ví dụ, theo ASTM C618 phân loại tro bay được dựa vào thành phần hóa học. Theo tiêu chuẩn này tro bay được chia làm ba loại như ghi trong bảng sau:

Bảng 2. Phân loại tro bay theo ASTM C618.

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Theo ASTM 618:00		
			Loại N	Loại F	Loại C
1	Tổng hàm lượng các Ôxit SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3	%	Min 70	Min 70	Min 50
2	Hàm lượng SO_3	%	Max 4	Max 5	Max 5
3	Độ ẩm	%	Max 3	Max 3	Max 3
4	Hàm lượng MKN	%	Max 10	Max 6	Max 6
5	Độ mịn trên sàng $45\mu\text{m}$	%	Max 34	Max 34	Max 34
6	Chỉ số hoạt tính cường độ - Ở tuổi 7 ngày - Ở tuổi 28 ngày	%	Min 75	Min 75	Min 75
			Min 75	Min 75	Min 75
7	Lượng nước yêu cầu	%	Max 115	Max 105	Max 105
8	Độ nở Autoclave	%	Max 0,8	Max 0,8	Max 0,8

* Một số phụ gia khoáng khác:

Ngoài ra, hiện nay chúng ta còn sử dụng một số loại phụ gia khác như: đá vôi, đá silic, đá đen, đá bazan Đây đều là các phụ gia có nguồn gốc tự nhiên, thường có hoạt tính không mạnh.

2.2. Quá trình hydrat hoá xi măng khi có mặt phụ gia khoáng

Sự có mặt phụ gia khoáng tác động đến đồng thời cả quá trình vật lý và hoá học khi hydrat hoá xi măng.

Đối với tác động vật lý: nhìn chung, có ba tác động của phụ gia khoáng đến sự hydrat hoá xi măng và cấu trúc đá xi măng, đó là: hiệu ứng “pha loãng” ; hiệu ứng thay đổi phân bố cỡ hạt; đây là hai ảnh hưởng trực tiếp của việc thay thế xi măng bằng bột phụ gia. Ảnh hưởng thứ ba là tạo mầm kết tinh, đây là hiệu ứng quan trọng của phụ gia khoáng siêu mịn.

- Hiệu ứng “pha loãng” tương đương với việc tăng tỷ lệ nước – xi măng, được thể hiện bằng tỷ lệ thay thế P, tăng P đồng nghĩa với giảm lượng xi măng. Trong thực tế, giảm lượng xi măng nghĩa là giảm lượng xi măng hydrat.

- Hiệu ứng phân bố cỡ hạt, phụ thuộc vào độ mịn và hàm lượng phụ gia khoáng, có ảnh hưởng tới sự thay đổi các lỗ xốp bên trong của đá xi măng. Trong đó:

+ Ảnh hưởng tạo mầm kết tinh dị thể là một quá trình vật lý, theo hướng ảnh hưởng đến các quá trình hoá học của sự hydrat hoá xi măng. Nó quan hệ tới sự tạo mầm của hợp chất hydrat trên các hạt phụ gia khoáng, ở đây vấn đề được đề cập đến là sự giảm năng lượng mạng. Phụ gia khoáng sử dụng không nhất thiết phải hoạt tính vì tác dụng chủ yếu là cung cấp các mầm kết tinh cho các chất hydrat. Tổng quát, hiệu ứng này phụ thuộc:

+ Độ mịn của hạt phụ gia khoáng, giảm kích thước hạt thì tốt cho quá trình tạo mầm.

+ Lượng phụ gia sử dụng, khi quá trình kết tinh bắt đầu xảy ra, xung quanh các hạt xi măng gia tăng sự có mặt của các hạt phụ gia.

+ Ái lực của bột phụ gia với xi măng hydrat, có liên quan với bản chất của phụ gia.

Đối với tác động hoá học: các hạt phụ gia khoáng ở độ mịn hợp lý có khả năng phản ứng với các thành phần của xi măng hoặc các sản phẩm của quá trình hydrat hoá tạo nên các hợp chất có tính chất kết dính. Ví dụ: phản ứng của Al_2O_3 hoạt tính và SiO_2 hoạt tính trong phụ gia khoáng phản ứng với $Ca(OH)_2$ tạo ra các dạng CSH(B) hoặc C_3AH_6 ; phản ứng của các hạt đá vôi siêu mịn với C_3A và H_2O tạo ra các dạng $C_3A.CaCO_3.12H_2O$ hoặc $C_3A.3CaCO_3.31H_2O$...

Trong trường hợp sử dụng phụ gia khoáng hoạt tính, quá trình hydrat hoá có sự thay đổi so với xi măng gốc, sự thay đổi này phụ thuộc vào loại và lượng phụ gia. Ví dụ : đối với xỉ hạt lò cao có tính chất thuỷ lực tiềm tàng, do đó được xem là một chất hoạt động. Tro bay loại F có hàm lượng sắt cao có đặc tính

poozolan, nhưng tro bay loại C có hàm lượng canxi cao. Đối với silicafum, tro trấu hay silic vô định hình (một sản phẩm dạng gel, là các ôxít SiO_2 tinh khiết) lại có tính chất puzzolan.

2.3. Bê tông và vữa sử dụng xi măng có phụ gia khoáng

Phụ gia khoáng có mặt trong bê tông có thể theo hai con đường: có sẵn trong xi măng hỗn hợp, hoặc dùng thêm ở dạng bột mịn khi chế tạo bê tông và vữa với các mục đích khác nhau như: cải thiện tính chống thấm, giảm nhiệt thủy hóa của bê tông, tăng độ bền lâu.... .Phụ gia khoáng trong vữa và bê tông có 2 tác dụng chính sau:

** Tác dụng lấp đầy lỗ rỗng.*

Các loại phụ gia khoáng đều có tác dụng tích cực ở tính lấp đầy lỗ rỗng, cải thiện các tính chất của bê tông và vữa xây dựng. Nhìn chung, đây là hiệu quả thuần túy về mặt cơ học và vi cấu trúc. Do vậy chủ yếu phụ thuộc vào cỡ hạt mịn của phụ gia khoáng, ít phụ thuộc vào bản chất khoáng hóa của nó.

Ngoài vai trò là chất kết dính, các hạt phụ gia khoáng và hồ xi măng còn có tác dụng lấp đầy các khoảng rỗng của các hạt cốt liệu nhỏ (cát) và làm chất bôi trơn cho sự dịch chuyển các hạt cốt liệu, tạo điều kiện thuận lợi cho việc thi công. Vì vậy hồ xi măng phải đủ để lấp đầy các khoảng hở và phải dư thừa một lượng nhất định làm vai trò như một chất bôi trơn. Theo tính toán, trong cát có khoảng 36- 42% thể tích lỗ rỗng. Vì vậy trong 1m^3 vữa (khi sử dụng cát vàng) cần tới 360 - 420 lít hồ xi măng để lấp đầy các lỗ rỗng đó và dư ra một lượng khoảng 5-15% làm vai trò chất bôi trơn, tạo dẻo. Do vậy để có 1m^3 vữa dẻo cần khoảng 450 lít hồ xi măng. Hồ xi măng gồm nước và hạt mịn có kích thước như xi măng. Để có đủ lượng hồ xi măng lấp đầy lỗ rỗng và bôi trơn thường phải tiêu tốn một lượng nước lớn, dẫn đến ảnh hưởng xấu đến chất lượng sản phẩm. Do đó việc sử dụng xi măng poóc lăng hỗn hợp hoặc pha thêm phụ gia khoáng vào vữa hoặc bê tông sẽ đem lại hiệu quả kinh tế kỹ thuật cao.

Tahir và Khaled Marar đã đưa thêm phụ gia đây vào bê tông thường với hàm lượng từ 0-30% và có một số nhận xét kết luận sau:

- Độ linh động của hỗn hợp bê tông có xu hướng giảm dần chút ít khi tăng hàm lượng phụ gia đây. Giảm từ 9cm (mẫu không phụ gia) đến 6cm (mẫu có 30% phụ gia). Hiện tượng này do bề mặt riêng của tổng hạt rắn tăng, vì vậy cần thêm một lượng nước để thấm ướt bề mặt.

- Độ hút nước của bê tông giảm khi phụ gia đây được đưa vào từ 0-15% nhưng độ hút nước lại tăng ở các tỷ lệ lớn hơn 20%.

- Tính thấm nước được đặc trưng bằng hệ số thấm K. Hệ số thấm K giảm khi hàm lượng phụ gia đầy tăng do phụ gia đầy làm tắc nghẽn các lỗ rỗng mao quản nối liền nhau. Mặt khác phụ gia đầy còn có tác dụng làm phân tán các lỗ rỗng lớn thành các lỗ rỗng nhỏ, hạn chế khả năng thấm nước cho vật liệu.

Các loại phụ gia khoáng đều có vai trò và hiệu quả này. Tuy nhiên mức độ còn phụ thuộc vào thành phần cốt hạt của nó.

Bê tông đầm lăn là loại bê tông được đầm bằng máy lu rung, sử dụng chủ yếu để xây dựng đập chắn nước cho các công trình thủy lợi, thủy điện và đường giao thông. Kết cấu bê tông đầm lăn được thi công bằng hỗn hợp bê tông không có độ linh động, được rải phẳng thành từng lớp mỏng và đầm chặt bằng các thiết bị lu rung như khi thi công đường giao thông. Trên thế giới, bê tông đầm lăn đã được sử dụng rộng rãi từ những năm 70 thế kỷ 20, là một trong những sự phát triển quan trọng nhất trong công nghệ xây dựng đập nhờ hiệu quả kinh tế cao và thời gian thi công nhanh hơn so với bê tông thông thường. Ở nước ta, bê tông đầm lăn vẫn còn tương đối mới mẻ, việc nghiên cứu và sử dụng loại bê tông này chưa được quan tâm ở mức độ cần thiết. Hiện nay, một số công trình thủy điện ở nước ta bắt đầu sử dụng bê tông đầm lăn để xây dựng các đập trọng lực nhưng loại chất độn mịn chưa được nghiên cứu kỹ với từng trường hợp cụ thể.

Thường bê tông đầm lăn ở các đập nước của công trình thủy điện có cường độ 15-20MPa tuổi 90-360 ngày, mặt khác lại cần khống chế nhiệt độ bê tông đóng rắn. Chính vì vậy lượng dùng xi măng thường chỉ 90-120kg/m³, lượng nước chỉ từ 100-130 lít/m³. Như vậy thể tích hồ mới là 125-160 lít/m³. Trong khi đó loại bê tông này cần 480-520 lít vữa cho 1m³ bê tông, tức cần 200-220 lít hồ. Để đủ thể tích hồ cần thiết này, thường phải sử dụng thêm phụ gia khoáng. Theo 207.5R thì nếu giảm được 1% độ rỗng cốt liệu mịn thì có thể giảm 3% hạt mịn xi măng. ACI SP171-2 rất quan tâm đến thể tích hồ (V_h) bê tông, gồm thể tích: nước, xi măng, phụ gia khoáng hoạt tính và chất độn mịn (bột đá). Báo cáo đưa ra tỉ lệ thể tích hồ xi măng (V_h) trên thể tích rỗng của cốt liệu ở trạng thái đầm chặt. Tỉ lệ này cần từ 0,95-1,05 là tối ưu và sẽ cho độ cứng bê tông từ 10-25 giây (phổ biến cho bê tông đầm lăn các đập nước). Nếu tỉ lệ này lớn quá ($> 1,1$) sẽ không kinh tế và nhỏ quá ($< 0,9$) thì cường độ sẽ bị giảm rất lớn. Qua một số thực nghiệm thì với thành phần hạt lí tưởng, hình dáng hạt đẹp, 1m³ bê tông sẽ cần ít nhất là 175 lít hồ. Bê tông đầm lăn cần tỉ lệ thể tích hồ trên thể tích vữa khoảng 0,42, tương đương với 205-220 lít hồ. Do ít xi măng và nước vì vậy để đạt được thể tích hồ này cần phải dùng một lượng đáng kể phụ gia khoáng.

**Tác dụng tạo khoáng có cường độ.*

Tác dụng tạo khoáng có cường độ trong bê tông và vữa thực chất là các phản ứng hoá học giữa phụ gia khoáng và xi măng. Hoạt tính của phụ gia chính là khả năng tương tác hóa học của nó trong hỗn hợp xi măng poóclăng khi thủy hóa. Tương tác hóa học này được hiểu là sự kết hợp của các thành phần phụ gia với Ca(OH)_2 sinh ra trong quá trình hydrat hóa xi măng. Sản phẩm quá trình tương tác là các pha tinh thể hoặc gel có tính chất kết dính, làm tăng thành phần pha rắn trong đá xi măng giảm thể tích rỗng trong đá xi măng. SiO_2 hoạt tính ở dạng vô định hình hoặc pha ẩn tinh trong phụ gia kết hợp với Ca(OH)_2 tạo thành hydro silicat canxi C-S-H có tỷ lệ CaO/SiO_2 thấp (từ 0,8- 0,9). Al_2O_3 hoạt tính cũng phản ứng với Ca(OH)_2 tạo thành pha Hexagonal C_4AH_{13} . Thạch cao trong xi măng còn tác dụng với khoáng C_3A tạo khoáng ettringite $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, pha monosunphat $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ và granat. Tác dụng của phụ gia khoáng vừa tạo khoáng có cường độ vừa làm giảm đáng kể lượng Ca(OH)_2 tự do trong sản phẩm xi măng. Do vậy tính chống xâm thực của sản phẩm xi măng được cải thiện đáng kể.

Các nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm trên đây cho thấy, việc sử dụng phụ gia khoáng cho sản xuất xi măng là vấn đề cần được quan tâm và nghiên cứu kỹ. Đặc biệt với mỏ phụ gia khoáng lần đầu tiên đưa vào sử dụng cần phải được đánh giá chi tiết, từ bản chất, trữ lượng, ảnh hưởng của hàm lượng đến tính chất của xi măng và đặc biệt ảnh hưởng đến tính chất bê tông khi sử dụng xi măng có pha phụ gia đó.

Trong những năm qua, Viện Vật liệu xây dựng đã thực hiện nhiều đề tài nghiên cứu phụ gia khoáng phục vụ cho sản xuất xi măng và ngành xây dựng. Một số công trình nghiên cứu tiêu biểu như: nghiên cứu sử dụng puzolan Quảng Ngãi; đá bazan Tà Hố – Sơn La; puzolan Vũng Tàu; xỉ hạt hoá lò cao Nhật Bản; tro bay Indonexia, Thái Lan, Australia, ... ; bazan Nghĩa Đàn - Nghệ An ... làm phụ gia khoáng cho sản xuất xi măng, bê tông và bê tông đầm lăn.

Bài viết này, chúng tôi xin đề cập đến các nội dung nghiên cứu cần thiết khi đánh giá phụ gia khoáng sử dụng cho sản xuất xi măng là các loại puzolan, đá bazan tại Việt Nam. Hai loại phụ gia này đang được rất nhiều các nhà máy, trạm nghiền sử dụng, đặc biệt được dùng nhiều trong công nghệ bê tông đầm lăn xây dựng các đập thủy điện.

3. Các nội dung đã triển khai

3.1. Nghiên cứu tính chất và bản chất của phụ gia

Phụ gia khoáng được đánh giá tổng thể về tính chất cơ, lý, phân tích thành phần hoá, phân tích định tính và bán định lượng các khoáng vật có trong phụ gia.

Một kết quả đánh giá tính chất cơ, lý của đá bazan Quảng Ngãi được chỉ ra trong bảng 3.

Kết quả phân tích cho biết mức độ xít chặt của của phụ gia, độ cứng (ảnh hưởng đến khả năng nghiền, đập), và quan hệ mức độ hút nước với độ xốp của mẫu phụ gia.

Để có cơ sở khẳng định loại đá cũng như xác định các thành phần có hại, có lợi đến xi măng, các phân tích được tiến hành là:

- Phân tích thành phần hoá học,
- Phân tích hàm lượng các ôxit hoạt tính (là $\text{SiO}_{2\text{ht}}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{ht}}$) trong phụ gia,
- Độ thải kiềm: Kiềm hoạt tính sẽ phản ứng với ôxit silic dạng vô định hình ở các khoáng vật như: opax, canxedoan, tridimit, cristabalit,... tạo gel silicat- kiềm. Các nhà khoa học gọi phản ứng này là phản ứng kiềm- silic (ASR). Các gel trên gặp nước sẽ nở thể tích. Nếu sự nở quá giới hạn cho phép sẽ phá hoại cấu trúc bê tông và vữa.

Nhìn chung trong các loại phụ gia khoáng, đặc biệt là phụ gia khoáng hoạt tính đều chứa một lượng ôxit kiềm tổng tương đối cao, có khi tới 6%, nhưng ôxit kiềm hòa tan chỉ chiếm một lượng rất nhỏ. Và sự hòa tan của nó vào hệ xi măng để gây phản ứng còn phụ thuộc vào: độ mịn của chất chứa kiềm, thời gian, nhiệt độ, môi trường (chủ yếu là độ pH),... Để đánh giá khả năng này, người ta dùng phép thử theo ASTM C311-90. Nguyên tắc của phương pháp là xác định hàm lượng kiềm sinh ra sau 28 ngày trong môi trường $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Nhìn chung cách xác định này có logic khoa học, đánh giá thực chất khả năng có thể sinh ra ôxit kiềm gây phản ứng. Các ôxit kiềm ở dạng khoáng ổn định, như trong đá Bazan, trường thạch... ít có khả năng gây phản ứng mặc dù nó có hàm lượng cao.

THÔNG TIN KHOA HỌC CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU XÂY DỰNG

Bảng 3. Các chỉ tiêu cơ lý của mẫu đá Bazan Quảng Ngãi

TT	Các chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả		
			Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3
1	Khối lượng riêng	g/cm ³	2,80	2,86	2,82
2	Khối lượng thể tích	g/cm ³	2,48	2,74	2,63
3	Độ rỗng	%	11,43	4,20	6,73
4	Độ hút nước	%	8,52	2,59	4,37
5	Cường độ nén	daN/cm ²	bở, khó gia công	1267	564

Một số kết quả phân tích thành phần hoá của phụ gia khoáng hoạt được trình bày trong bảng 4.

Qua phân tích thành phần hoá, ôxit hoạt tính, độ thải kiềm rút ra:

- Tổng hàm lượng các ôxit chính SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ tương đối lớn.
- Tổng hàm lượng ôxit hoạt tính khá cao (SiO₂ + Al₂O₃), trung bình từ 8-9%, đây là một tác nhân tạo hoạt tính Puzolanic của phụ gia.
- Độ hút vôi của phụ gia cho biết phụ gia thuộc loại có hoạt tính cao hay trung bình theo TCVN 3735-82 "Phụ gia hoạt tính Puzolan".
- Hàm lượng ôxit kiềm hòa tan chiếm hàm lượng rất bé. Điều này không gây tác hại cho công trình ngay cả khi cốt liệu chứa các ôxit silic dạng vô định hình.
- Trong phụ gia không có các nguyên tố có hại đến sức khỏe con người và môi trường như: Ac, Pb, Hg... . Trong phụ gia khoáng chỉ chiếm một hàm lượng rất nhỏ SO₃, và hầu như không chứa ion Cl⁻ là tác nhân gây ảnh hưởng xấu tới chất lượng bê tông và bê tông cốt thép.

Sử dụng phương pháp phân tích thạch học để phân tích định tính và phân nào định lượng các khoáng vật trong phụ gia, nguồn gốc tạo thành, cũng như kiến trúc cấu tạo, từ đó tập hợp các tính chất đặc trưng để gọi tên. Các đánh giá được thực hiện trên mẫu lát mỏng 20-30µm bằng kính hiển vi phân cực. Ví dụ về ảnh chụp của một mẫu đá bazan được chỉ ra trong hình 1.



Hình 1: Hình ảnh đá bazan phong hoá ở độ phóng đại 40 lần

Hình ảnh chụp cho thấy đá Bazan aphyr phong hóa mạnh. Các tàn dư vi tinh của plagioclaz bị xoxuarit hóa (Chỉ còn ít tinh thể hình que, màu sáng), và thủy tinh bazơ bị biến đổi. Có nhiều lỗ rỗng. Khoáng vật màu có số lượng ít và đã bị clorit hóa hoàn toàn chủ yếu từ olivine (màu vàng). Pha thủy tinh chiếm tỷ lệ khá lớn, nhưng đã bị clo rithóa (màu vàng tối).

Cùng với phân tích hoá, phân tích thạch học thì phương pháp phân tích rơn ghen và nhiệt vi sai cũng được đồng thời áp dụng để nghiên cứu bản chất của phụ gia. Ví dụ, khi sử dụng hai phương pháp này phân tích đá bazan Núi Voi - Quảng Ngãi, người ta phát hiện ra rằng: *Các mẫu bị phong hóa nhiều như có khoáng Saponite bị phong hóa từ olivin và pyroxen. Đây là khoáng thứ sinh thuộc nhóm montmorilonit. Nhóm này có đặc tính là khoảng cách OH⁻ trong mạng thay đổi theo nhiệt độ và rất dễ bị tách ra theo nhiệt độ. Khi tiếp xúc với nước khoảng cách d tăng và hút nhiều nước hơn. Vì vậy khi tăng lượng cân nước của phụ gia sẽ tăng nhiều và dễ có hiện tượng tăng thể tích. Ngoài ra lượng nước này rất dễ thoát ra ở nhiệt độ khoảng 100⁰C trong máy nghiền và làm bết vật liệu gây ảnh hưởng tới năng suất máy nghiền. Trong mẫu có một lượng khoáng opal, canxedoan có tính Puzolanic khi tiếp xúc với Ca(OH).*

3.2. Đánh giá khả năng nghiền của phụ gia

Hình thức sản xuất xi măng poóc lăng hỗn hợp hiện nay vẫn là nghiền chung hỗn hợp gồm calnhke, thạch cao và phụ gia khoáng. Như chúng ta đã biết, tác dụng của phụ gia phát huy mạnh khi được nghiền đến độ mịn tối ưu. Bởi lẽ khi hạt phụ gia càng mịn khả năng điền đầy cấu trúc càng tốt, khả năng phản

THÔNG TIN KHOA HỌC CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU XÂY DỰNG

Bảng 4. Thành phần hóa học của một số mẫu đá Bazan

Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả và ký hiệu mẫu										
		Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Mẫu 4	Mẫu 5	Mẫu 6	Mẫu 7	Mẫu 8	Mẫu 9	Mẫu 10	Mẫu 11
MKN (LOI)	%	7,72	7,01	6,95	3,12	6,33	7,14	2,57	4,67	9,56	8,31	4,21
SiO ₂	%	46,50	48,12	46,78	52,40	48,32	48,65	49,50	48,00	47,93	47,64	47,60
Fe ₂ O ₃	%	12,30	12,12	11,18	9,58	11,48	11,64	11,18	11,66	10,86	10,54	10,70
Al ₂ O ₃	%	14,64	16,85	16,07	15,13	16,53	17,49	15,13	16,25	17,44	16,49	16,73
CaO	%	5,67	5,46	6,09	8,82	7,14	5,25	8,75	7,35	5,32	6,44	7,42
MgO	%	5,85	5,80	5,75	5,69	5,80	4,75	5,74	5,69	5,44	6,05	6,65
SO ₃	%	0,10	0,11	0,12	0,12	0,10	0,12	0,09	0,11	0,11	0,12	0,12
K ₂ O	%	0,03	0,19	0,17	0,41	0,13	0,22	0,35	0,07	0,07	0,07	0,11
Na ₂ O	%	1,74	2,78	2,21	2,80	2,68	3,00	2,90	2,36	2,04	2,22	2,35
Al ₂ O ₃ hoạt tính	%	5,58	6,72	5,72	5,11	6,12	6,61	4,89	6,92	7,26	7,16	5,14
SiO ₂ hoạt tính	%	1,58	2,38	1,62	2,87	2,12	2,28	2,92	2,74	2,52	2,92	2,86
K ₂ O hoà tan	%	0,12	0,07	0,18	0,03	0,09	0,12	0,04	0,10	0,08	0,18	0,05
Na ₂ O hoà tan	%	0,21	0,18	0,24	0,27	0,28	0,21	0,30	0,31	0,35	0,32	0,30
TiO ₂	%	1,52	1,55	1,53	1,60	1,71	1,68	1,62	1,55	1,77	1,63	1,57
P ₂ O ₅	%	0,11	0,10	0,14	0,17	0,14	0,18	0,19	0,10	0,16	0,13	0,12
CuO	%	-	-	-	0,10	-	-	0,12	-	-	-	-
MnO	%	0,12	0,11	0,15	0,13	0,12	0,14	0,11	0,11	0,13	0,14	0,13
Độ hút vôi	mg CaO/ 1g PGK	130,62	101,50	75,24	104,23	94,76	-	-	-	-	-	-

THÔNG TIN KHOA HỌC CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU XÂY DỰNG

ứng của phụ gia – xi măng cao; tính dễ nghiền của phụ gia còn ảnh hưởng đến tiêu hao năng lượng nghiền.

Thông thường, khả năng nghiền được so sánh với clanhke gốc (hoặc cát tiêu chuẩn), trong đó cấp phối cỡ hạt nạp vào máy, khối lượng nghiền, tốc độ vòng quay, cấp phối bi đạn, thời gian nghiền ... so với clanhke là như nhau. Khả năng nghiền được đánh giá thông qua độ mịn (thể hiện bằng phần còn lại trên sàng) hoặc phân tích thành phần hạt bằng thiết bị Laser.

Hiện nay, nhiều cơ sở cung cấp phụ gia khoáng dạng nghiền mịn phục vụ việc chế tạo bê tông đầm lăn, vữa khô trộn sẵn, xi măng xây trát Thì việc đánh giá khả năng nghiền càng trở nên quan trọng hơn. Khả năng nghiền thường phụ thuộc vào độ cứng, độ ẩm và loại khoáng trong vật liệu. Ngoài ra, trong quá trình nghiền cứu, chúng tôi phát hiện rằng, có những phụ gia độ cứng không cao, độ ẩm thấp nhưng khó nghiền. Khi sử dụng trong máy nghiền bi dễ bị dính bết (gọi hiện tượng bết nóng), điều này được dự đoán là do khả năng vật liệu có từ tính. Như vậy, đối với các cơ sở nghiền phụ gia khoáng, đánh giá khả năng nghiền còn giúp nhà sản xuất lựa chọn thiết bị nghiền phù hợp (nghiền đứng hay nghiền bi).

Ví dụ về kết quả đánh giá khả năng nghiền của puzolan Vũng Tàu được trình bày trong bảng 5. Hệ số nghiền càng gần tới 1,0 nghĩa là vật liệu càng khó nghiền.

Bảng 5. Hệ số nghiền của puzolan Núi Đất và Núi Thơm

STT	Tên mẫu	Lượng sót sàng 0,08mm, %	Thời gian nghiền, phút	Hệ số nghiền
1	Cát tiêu chuẩn	6,0	120	1,0
2	Clanhke Bút Sơn	6,0	60	2,0
3	Núi Đất	6,0	88	1,36
4	Núi Thơm	6,0	76	1,57

3.3. Đánh giá ảnh hưởng của phụ gia đến tính chất của xi măng

3.3.1. Đánh giá theo các tiêu chuẩn TCVN 6882: 2001.

Phụ gia khoáng ảnh hưởng đến sản xuất, sử dụng của xi măng, vì thế mà trong tiêu chuẩn về xi măng poóc lăng hỗn hợp TCVN 6260:1997 quy định: phụ gia khoáng trước khi đưa vào sử dụng phải được nghiền cứu bản chất, tính chất.

THÔNG TIN KHOA HỌC CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU XÂY DỰNG

Ở Việt Nam, hiện có rất nhiều tiêu chuẩn khác nhau về phụ gia, như: TCVN 3735-82 "Phụ gia hoạt tính Puzolan", TCXD 208:1998 "Đá Bazan làm phụ gia cho xi măng - Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử", TCVN 6882:2001 "Phụ gia khoáng cho xi măng", TCVN 4315:2007 "Xi hạt lò cao dùng để sản xuất xi măng", TCXDVN 395 :2007 "Phụ gia khoáng cho bê tông đầm lăn".

Trong các tiêu chuẩn trên thì TCVN 6882:2001 là đầy đủ, tổng hợp và phù hợp với việc sử dụng phụ gia khoáng ở giai đoạn hiện nay. Các mức của tiêu chuẩn này đối với PGK hoạt tính tương đối phù hợp với ASTM C618-00 (Yêu cầu kỹ thuật với tro bay, puzolan tự nhiên nung hoặc nguyên khai dùng làm phụ gia khoáng cho bê tông).

Các chỉ tiêu của TCVN 6882:2001 được quy định như trong bảng 6.

Bảng 6. Các chỉ tiêu chất lượng của phụ gia khoáng theo TCVN 6882:2001

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	TCVN 6882:2001	
			PGHT	PG đầy
1	Chỉ số hoạt tính cường độ sau 28 ngày so với mẫu đối chứng	%	Min 75	-
2	Thời gian kết thúc đông kết của vữa vôi - phụ gia	Giờ-phút	Max 96	-
3	Độ bền nước của vữa vôi - phụ gia	-	Đạt	-
4	Hàm lượng tạp chất bụi, bẩn	%	-	Max 3,0
5	Hàm lượng SO ₃	%	Max 4,0	Max 4,0
6	Hàm lượng kiềm có hại sau 28 ngày	%	Max 1,5	Max 1,5

Trong các chỉ tiêu trên:

- Chỉ số hoạt tính cường độ với xi măng poóclăng là chỉ tiêu quan trọng để đánh giá chất lượng phụ gia khoáng làm phụ gia cho xi măng. Nó đánh giá khả năng hoạt tính của phụ gia, chỉ số càng lớn thì chứng tỏ chất lượng của phụ gia càng cao.

- Thời gian kết thúc đông kết của vữa vôi – phụ gia thể hiện khả năng hút nước vào trong lòng hạt phụ gia làm hỗn hợp nhanh khô hơn, đồng thời cũng thể hiện khả năng có phản ứng puzolanic của phụ gia.

- Độ bền nước của vữa vôi – phụ gia của các mẫu phụ gia thể hiện khả năng phản ứng của phụ gia với $\text{Ca}(\text{OH})_2$ của xi măng thủy hoá.

Hai chỉ tiêu thời gian kết thúc đông kết và độ bền nước của vữa vôi – phụ gia về bản chất thể hiện mức độ hút vôi của phụ gia khoáng.

- Hàm lượng bụi sét để đánh giá tạp chất sét có lẫn trong phụ gia, nếu lượng sét nhiều sẽ hút nước và gây trương nở khi sử dụng vào bê tông.

- Hàm lượng SO_3 để giới hạn ảnh hưởng gây nở sun phát có thể sinh ra do SO_3 phản ứng với các thành phần của xi măng, đặc biệt là với các khoáng canxi aluminat.

- Hàm lượng kiềm thải để hạn chế khả năng xảy ra phản ứng kiềm – cốt liệu trong bê tông và hạn chế tạo ra các hợp chất kiềm – sun phát làm giảm chất lượng của xi măng.

Một số ví dụ về đánh giá chất lượng phụ gia khoáng theo TCVN 6882:2001 được trình bày trong bảng 7.

Kết quả thí nghiệm cho thấy: các loại phụ gia này đều thuộc loại phụ gia khoáng hoạt tính. So sánh đá bazan Tà Hốc với puzolan Vũng Tàu nhận thấy mặc dù chỉ số hoạt tính cường độ của đá bazan Ta Hốc thấp hơn puzolan Vũng Tàu, nhưng thời gian kết thúc đông kết của vữa vôi – phụ gia lại ngắn hơn. Điều này được lý giải bởi đá bazan Tà Hốc có khả năng hút nước mạnh, làm hỗn hợp vữa vôi – phụ gia nhanh khô.

Kết quả này được có thể được kiểm chứng qua việc thử nghiệm độ hút nước của phụ gia và lượng nước dùng khi thử vào bê tông.

Qua những luận điểm trên, chúng tôi nhận thấy rằng TCVN 6882:2001 phần nào chưa phản ánh hết tính chất của phụ gia, đặc biệt ảnh hưởng của nó tính chất sử dụng của xi măng.

Để khắc phục điều này, các nghiên cứu phụ gia mà Viện Vật liệu xây dựng thực hiện thường kết hợp với đánh giá theo tiêu chuẩn ASTM C618: Phụ gia khoáng tro bay, puzolan tự nhiên và nhân tạo sử dụng cho bê tông.

THÔNG TIN KHOA HỌC CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU XÂY DỰNG

Bảng 7. Các chỉ tiêu chất lượng của một số phụ gia khoáng theo TCVN 6882:2001

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Đá bazan Tà Hốc Sơn La	Đá bazan Quảng Ngãi	Puzolan Vũng Tàu	TCVN 6882:2001	
						Phụ gia hoạt tính	Phụ gia đầy
1	Chỉ số hoạt tính cường độ sau 28	%	80,6	89,7	86,84	Min 75	-
2	Thời gian kết thúc đồng kết của vữa vôi - phụ gia	Giờ- phút	7-40	8-50	12-25	Max 96	-
3	Độ bền nước của vữa vôi - phụ gia	-	Đạt	Đạt	Đạt	Đạt	-
4	Hàm lượng tạp chất bụi, bẩn	%	1,18	-	-	-	Max 3,0
5	Hàm lượng SO ₃	%	0,12	0,1	0,075	Max 4,0	Max 4,0
6	Hàm lượng kiềm có hại sau 28 ngày	%	0,016	0,33	0,745	Max 1,5	Max 1,5

3.3.2. Đánh giá theo các tiêu chuẩn ASTM C618.

Các nội dung đánh giá theo tiêu chuẩn ASTM C618 như trong bảng 2, áp dụng cho phụ gia khoáng loại N.

Một số kết quả đánh giá theo ASTM C618 được trình bày trong bảng 8.

Bảng 8. Các chỉ tiêu chất lượng của một số phụ gia khoáng theo ASTM C618:03

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Đá bazan Tà Hốc Sơn La	Đá bazan Quảng Ngãi	Puzolan Vũng Tàu	ASTM C618
1	Tổng hàm lượng các ôxít SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	%	86,25	73,44	70,4	Min 70
2	Hàm lượng SO ₃	%	0,15	0,1	0,075	Max 4
3	Độ ẩm	%	0,76	2,2	0,3	Max 3
4	Hàm lượng MKN	%	4,77	7,72	2,10	Max 10

THÔNG TIN KHOA HỌC CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU XÂY DỰNG

5	Độ mịn trên sàng 45 μ m	%	19,7	22,3	20,5	Max 34
6	Chỉ số hoạt tính cường độ	%	-	81,7	84,8	Min 75
	- Tuổi 7 ngày					
7	Lượng nước yêu cầu	%	98,4	111	105	Max 115
8	Độ nở Autoclave	%	0,019	0,03	0,025	Max 0,8

3.3.3. Ảnh hưởng của phụ gia khoáng đến các tính chất của xi măng poóc lăng hỗn hợp.

Sau khi phụ gia khoáng được đánh giá theo TCVN 6882:2001 và ASTM C618, phụ gia được phối trộn với xi măng poóc lăng để tạo ra xi măng poóc lăng hỗn hợp. Tỷ lệ phụ gia được phối trộn thường trong giới hạn từ 10% đến 40%. Trong đó 10% là tyr thông dụng để sản xuất xi măng PCB40 còn tỷ lệ 40% là giới hạn về hàm lượng phụ gia trong xi măng poóc lăng hỗn hợp.

Các mẫu xi măng poóc lăng hỗn hợp được kiểm tra tính chất kỹ thuật và đối chiếu với quy định của TCVN 6260:1997.

Một số kết quả nghiên cứu được trình bày trong bảng 9.

Kết quả nghiên cứu, đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia đến tính chất của xi măng còn giúp nhà sản xuất lựa chọn tỷ lệ sử dụng phụ gia một cách hợp lý, đạt hiệu quả kinh tế nhưng vẫn đảm bảo chất lượng của xi măng.

3.4. Đánh giá ảnh hưởng của phụ gia khoáng đến một số tính chất đặc biệt của xi măng

Ngoài việc sử dụng phụ gia để sản xuất xi măng poóc lăng hỗn hợp thông dụng, có thể sử dụng phụ gia khoáng hoạt tính để sản xuất xi măng có tính chất đặc biệt như: xi măng poóc lăng hỗn hợp ít tỏa nhiệt; xi măng poóc lăng hỗn hợp bền sun phát.

Thông thường, để chế tạo loại xi măng này thì hàm lượng của phụ gia có thể phải sử dụng với hàm lượng lớn (thậm chí vượt quá quy định về lượng phụ gia tối đa cho phép trong xi măng PCB).

THÔNG TIN KHOA HỌC CÔNG NGHỆ VẬT LIỆU XÂY DỰNG

Bảng 9. Ảnh hưởng tỷ lệ pha phụ gia khoáng đến tính chất cơ lý của xi măng

TT	Ký hiệu		Tỷ lệ phụ gia, %	Thời gian đông kết		Độ dẻo tiêu chuẩn, %	Độ ổn định thể tích	Cường độ nén, N/mm ²	
				Bắt đầu, phút	Kết thúc, Giờ-phút			3 ngày	28 ngày
1	Đá bazan Quảng Ngãi		0	162	3-48	28	Đạt	23,4	48,6
2			10	132	2-59	29,5	Đạt	20,7	46,1
3			20	96	2-18	31,2	Đạt	19,2	45,2
4			30	82	2-02	31,5	Đạt	16,1	35,1
5			40	68	1-45	31,8	Đạt	14,6	32,4
6	Puzolan Vũng Tàu		10	130	3-10	28,0	Đạt	29,7	49,0
7			20	145	3-30	28,6	Đạt	27,0	46,2
8			30	165	3-50	29,0	Đạt	20,8	41,0
9			40	180	4-10	30,5	Đạt	18,1	38,2
10	Đá bazan Tà Hốc – Sơn La		10	122	3-55	29,6	Đạt	22,6	40,7
11			20	130	4-10	29,8	Đạt	21,6	35,6
12			30	138	4-25	30,5	Đạt	19,8	31,5
13			40	145	4-45	31,9	Đạt	15,3	25,7

Đối với phụ gia khoáng nói chung, khi hàm lượng sử dụng trong xi măng lớn thì độ bền nén của xi măng giảm khi tăng hàm lượng phụ gia.

Do vậy, với hàm lượng và loại phụ gia khoáng nào để đảm bảo tính bền sun phát hoặc giảm mức độ toả nhiệt nhưng vẫn đảm bảo cường độ và các tính chất kỹ thuật là vấn đề cần nghiên cứu kỹ.

3.5. Đánh giá ảnh hưởng của phụ gia khoáng đến tính chất của bê tông

Như chúng ta biết, sản phẩm cuối cùng của xi măng là bê tông và vữa, do đó mà ảnh hưởng của phụ gia khoáng đến tính chất hỗn hợp bê tông bê tông là hết sức quan trọng. Trong những năm gần đây, việc sử dụng phụ gia khoáng nghiền mịn sử dụng trong bê tông để thi công các đập thủy điện thì việc nghiên cứu này càng quan trọng và có ý nghĩa thực tế lớn.

Đối với việc nghiên cứu phụ gia khoáng, song song với việc nghiên cứu ảnh hưởng đến tính chất của xi măng, chúng tôi còn tiến hành đánh giá ảnh hưởng đến tính chất của bê tông.

Các nghiên cứu đánh giá cụ thể thường gồm:

- Ảnh hưởng của phụ gia khoáng đến phản ứng kiềm cốt liệu;
- Ảnh hưởng đến lượng nước dùng;
- Ảnh hưởng đến tổn thất độ sụt;
- Ảnh hưởng đến thời gian đông kết;
- Ảnh hưởng đến khả năng chống thấm và hệ số thấm clo;
- Ảnh hưởng đến cường độ nén;
- Ảnh hưởng đến các tính chất của bê tông đầm lăn.

Thông thường, ảnh hưởng của phụ gia khoáng đến tính chất của bê tông được nghiên cứu, đánh giá so sánh với phụ gia khoáng là tro bay Phả Lại làm mẫu đối chứng. Đây là loại phụ gia đã được nghiên cứu và sử dụng từ lâu, tuy nhiên sản lượng ít và khó khăn khi vận chuyển xa.

4. Kết luận

- Phụ gia khoáng là thành phần quan trọng trong sản xuất xi măng, nó làm tăng hiệu quả kinh tế đồng thời cải thiện một số tính chất cho xi măng, vữa và bê tông.

- Phụ gia khoáng ảnh hưởng nhiều đến tính chất sử dụng của xi măng, đặc biệt ảnh hưởng đến tính chất của bê tông khi sử dụng loại xi măng này.

- Đối với một nguồn phụ gia khoáng, việc nghiên cứu địa chất, tính chất, bản chất và đặc biệt là ảnh hưởng của phụ gia khoáng đến xi măng, bê tông là hết sức cần thiết. Các kết quả nghiên cứu cần phải được hội đồng khoa học chuyên ngành, có thẩm quyền thông qua.

- Kết quả nghiên cứu, đánh giá phụ gia khoáng dùng trong sản xuất xi măng giúp cho nhà sản xuất, nhà sử dụng và nhà quản lý có cơ sở khoa học để sử dụng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. TCVN 6882:2001 “Phụ gia khoáng cho sản xuất xi măng”.
2. TCVN 3735-82 "Phụ gia hoạt tính Puzolan".
3. TCXD 208:1998 "Đá Bazan làm phụ gia cho xi măng - Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử".
4. TCVN 4315:2007 “Xi hạt lò cao dùng để sản xuất xi măng”.
5. “TCXDVN 395 :2007 ‘Phụ gia khoáng cho bê tông đầm lăn’”.
6. TCVN 6260 :1997 “Xi măng poóc lăng hỗn hợp – Yêu cầu kỹ thuật”.
7. Nguyễn Đình Lợi - Báo cáo kết quả sử dụng đá đen Minh Đức, Lại xuân, Hà tu, Mạo Khê làm phụ gia cho xi măng Chinfon - 2001.
9. Vũ Hồng Phong - Báo cáo kết quả sử dụng đá bazan Núi Voi – Quảng Ngãi làm phụ gia cho xi măng, bê tông và bê tông đầm lăn.
10. Nguyễn Văn Đoàn - Báo cáo kết quả sử dụng đá bazan Tà Hốc – Sơn La làm phụ gia cho xi măng, bê tông và bê tông đầm lăn.
11. Vũ Hải Nam - Báo cáo kết quả sử dụng đá bazan Núi Thơm, Núi Đất – Vũng Tàu làm phụ gia cho xi măng, bê tông và bê tông đầm lăn.
12. Vũ Hải Nam - Báo cáo kết quả sử dụng đá bazan Phủ Quý – Nghệ An làm phụ gia cho xi măng, bê tông và bê tông đầm lăn.
13. Đỗ Đức Oanh – Thuyết minh xây dựng tiêu chuẩn Xi măng poóc lăng hỗn hợp – Yêu cầu kỹ thuật.
14. Elsevier applied science London and Newyork - Blended cement in construction . 1993.
15. Effect of crushed stone dust on some properties of concrete- Cement and concrete research, vol 26, No7. 1996.
16. ACI 207.5R-99 Roller - Compacted Mass Concrete. Part 1
17. ACI SP 171-22 Mixture Proportioning of Roller Compacted Concrete –A Review
18. US Army Corps of Engineers - Roller-Compacted Concrete. 2000
19. Bertrand and Poitevin - Limestone filler for concrete- French research and practice.
20. ACI 207.1R-96 Mass Concrete. Part
21. ASTM C618 Standart Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Minaral Admixture in Concrete.