

Chương 5

QUÁ TRÌNH RẮN CHẮC CỦA XI MĂNG POỐC LĂNG

5.1. CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC XÂY RA KHI XI MĂNG TÁC DỤNG VỚI NƯỚC

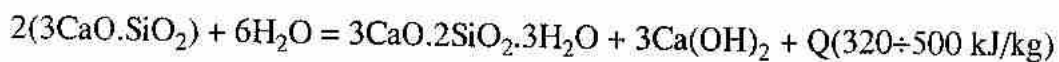
Khi xi măng nhào trộn với nước, các thành phần trong xi măng sẽ tác dụng với nước tạo thành các hợp chất hydrát tạo nên khả năng đông kết và rắn chắc của hệ. Phụ thuộc vào thành phần hoá học, thành phần khoáng của xi măng poóc lăng và các nhân tố khác mà các hợp chất tạo thành có thành phần khác nhau.

Xi măng poóc lăng gồm các khoáng tinh thể như C_3S ; C_3A ; C_2S ; C_4AF và pha thuỷ tinh... Vì vậy sự tác dụng của xi măng poóc lăng với nước là do sự tác dụng của các thành phần riêng biệt của xi măng poóc lăng với nước. Tùy thuộc vào loại khoáng, hàm lượng khoáng, hàm lượng pha thuỷ tinh mà khả năng tương tác của xi măng với nước sẽ khác nhau.

Trong xi măng, khoáng alít tồn tại ở dạng dung dịch rắn của C_3S với một lượng nhỏ các ôxít khác như MgO , Al_2O_3 .. Khi alít tác dụng với nước tạo thành các hydrôsilicat canxi thành phần khác nhau phụ thuộc vào nhiệt độ môi trường và nồng độ của $Ca(OH)_2$ trong pha lỏng.

Ở nhiệt độ thường, khi nồng độ của $Ca(OH)_2$ trong pha lỏng từ 0,05 đến 1,1 gam $CaO/lít$, C_3S tác dụng với nước tạo thành hydrôsilicat canxi có mức độ kết tinh thấp và thành phần thay đổi $(0,8 \div 1,5)CaO.SiO_2.(1 \div 1,25)H_2O$ [Bogue ký hiệu là $CSH(B)$ và Taylor ký hiệu là $CSH(I)$]. Khi nồng độ $Ca(OH)_2$ càng nhỏ, các hydrôsilicat canxi tạo thành có độ bazơ càng thấp.

Trong pha lỏng bão hoà $Ca(OH)_2$, nếu nhiệt độ môi trường thấp thì C_3S tác dụng với nước tạo thành hydrôsilicat canxi có thành phần ổn định là $(1,5 \div 2)CaO.SiO_2.nH_2O$ được Bogue kí hiệu là C_2SH_2 và Taylor ký hiệu là $C_2SH(II)$. Khi nhiệt độ môi trường tăng lên đến $30 \div 50^\circ C$, C_3S tác dụng với nước tạo thành chủ yếu là $C_3S_2H_3$ thuộc nhóm $CSH(B)$ theo phản ứng:



Khi nhiệt độ môi trường tăng lên đến $50 \div 100^\circ C$ dẫn đến tạo thành $CSH(B)$ và một phần C_2SH_2 . Nếu nhiệt độ môi trường tăng lên đến $120 \div 175^\circ C$, C_3S tác dụng với nước

tạo thành $C_2SH(A)$ và $Ca(OH)_2$, ở $175\div 200^\circ C$ là C_2SH_2 , $C_2SH(A)$ và $C_2SH(C)$, $Ca(OH)_2$. Khi nhiệt độ môi trường lớn hơn $200^\circ C$, C_3S tác dụng với nước tạo thành C_3SH_2 .

Khi gia công nhiệt ẩm hỗn hợp xi măng, vôi và cát nghiền ở $174,5\div 200^\circ C$ và áp suất $9\div 16$ at, C_3S sẽ tác dụng với các cấu tử vôi và cát nghiền tạo thành C_2SH_2 , $C_2SH(A)$ - $(1,8\div 2,4)CaO.SiO_2(1\div 1,25)H_2O$; $C_3SH_{1,5}$ và $Ca(OH)_2$ mà sản phẩm chính phụ thuộc vào nhiệt độ và độ dài gia công nhiệt ẩm và các nhân tố khác.

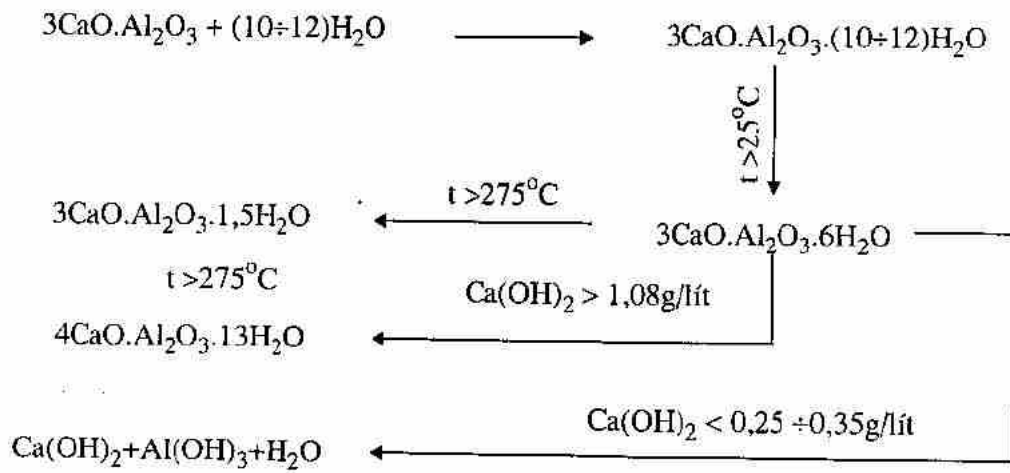
Khoáng belit trong xi măng poóc lăng nằm ở dạng dung dịch rắn của βC_2S với một lượng nhỏ MgO , TiO_2 , Cr_2O_3 ... Khi tác dụng với nước, βC_2S bị hydrat hoá tạo thành các hydrôsilicat canxi có thành phần khác nhau và $Ca(OH)_2$ kèm theo toả nhiệt từ $250\div 290$ kJ/kg. Ở điều kiện nhiệt độ từ $50\div 100^\circ C$ và trong pha lỏng có nồng độ $Ca(OH)_2$ tương ứng, C_2S sẽ tác dụng với nước tạo thành $CSH(B)$; C_2SH_2 và $Ca(OH)_2$. Nếu nhiệt độ pha lỏng từ $120\div 180^\circ C$ thì C_2SH_2 được tạo thành sẽ chuyển thành $C_2SH(A)$, khi lưu thời gian lâu và tăng nhiệt độ pha lỏng thì sẽ chuyển thành $C_2SH(C)$ có công thức $(1,5\div 2,25)CaO.SiO_2.(0,3\div 0,4)H_2O$.

Khi gia công nhiệt ẩm hỗn hợp C_3S , C_2S và cát thạch anh nghiền mịn ở $174,5\div 200^\circ C$ trong $8\div 10$ giờ sẽ tạo thành $CSH(B)$ khi đủ cát, nếu ít cát sẽ tạo thành $C_2SH(A)$. Các hydrôsilicat canxi nhóm $CSH(B)$ có cấu trúc tinh thể dạng lớp chứa số phân tử nước thay đổi là 0,5; 1; 2,5. Chính lượng nước này được phân bố giữa các lớp của mạng lưới tinh thể nên nó có thể bay hơi hay hấp thụ kéo theo sự co ngót hay dãn nở thể tích. Hydrôsilicat canxi nhóm $CSH(B)$ có 2,5 phân tử nước bền ở nhiệt độ thấp hơn $100^\circ C$, tại $100^\circ C$ chúng sẽ bị mất một phân tử nước, ở $250^\circ C$ thì mạng lưới tinh thể chỉ còn 0,5 phân tử nước và mất nước hoàn toàn ở $450\div 550^\circ C$, nhưng cấu trúc mạng tinh thể chưa bị thay đổi. Ở $700\div 800^\circ C$, $CSH(B)$ đã mất nước chuyển thành β .Vôlastônhit, cấu trúc mạng lưới tinh thể bị biến đổi và co ngót đáng kể.

Các hydrôsilicat canxi $CSH(B)$ và C_2SH_2 kết tinh yếu được gọi là pha gel. Chúng tạo thành ở dạng bản mỏng có chiều dày $20\div 30A^\circ$ (hai hay ba lớp phân tử), rộng $400\div 550A^\circ$ và chiều dài trung bình là $1\mu m$. Bề mặt riêng của pha tạo thành 2 lớp đạt 376 m^2/gam , còn khi chiều dày của lớp tạo thành là 3 lớp thì đạt 252 m^2/gam . Ở nhiệt độ cao ($150\div 200^\circ C$), nhóm $CSH(B)$ ở dạng tấm dày từ $10\div 20$ phân tử làm giảm đáng kể bề mặt riêng của chất mới tạo thành so với bề mặt riêng của nó dày 2-3 phân tử ở nhiệt độ thường. Nhiệt độ càng cao, mức độ kết tinh của chất mới tạo thành càng tăng và kích thước của $CSH(B)$ càng lớn.

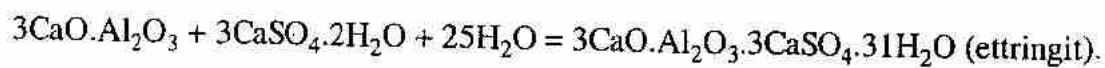
Khoáng aluminat canxi trong xi măng poóc lăng ở dạng C_3A , khi hydrat hoá thường tạo thành các sản phẩm khác nhau phụ thuộc vào điều kiện môi trường như nhiệt độ, loại

muối, nồng độ của muối hoà tan trong nước... Hiện nay có nhiều quan niệm về sản phẩm hydrát tạo thành đầu tiên khi hydrát hoá C_3A . Các sản phẩm hydrát hoá cuối cùng của C_3A có thể là C_3AH_6 , C_4AH_{13} hay C_4AH_{19} phụ thuộc vào điều kiện môi trường. Khi hydrát hoá C_3A trong điều kiện thường thì tạo thành C_3AH_{10-12} , nếu nhiệt độ môi trường lớn hơn $25^{\circ}C$ thì từ C_3AH_{10-12} sẽ chuyển thành C_3AH_6 bền vững, khi nhiệt độ môi trường $\geq 275^{\circ}C$ thì chúng sẽ bị mất nước tạo thành $C_3AH_{1,5}$. Nếu nồng độ $Ca(OH)_2$ trong pha lỏng lớn hơn $1,08 \text{ g/lít}$ thì C_3AH_6 chuyển thành C_4AH_{13} , nhưng khi nồng độ $Ca(OH)_2$ trong pha lỏng $< 0,25 \div 0,35 \text{ g/lít}$ thì ở nhiệt độ gần $20^{\circ}C$ chúng bị phân huỷ thành $Ca(OH)_2$ và $Al(OH)_3$. Sơ đồ phản ứng của C_3A trong nước có thể biểu diễn khái quát như sau:



Khi gia công nhiệt ẩm C_3A trong thiết bị chung hấp - abtoklab thì tạo thành C_3AH_6 bền vững đến $215^{\circ}C$. Gia công trong abtoklab C_3A với cát nghiền mịn ở $174,5 \div 200^{\circ}C$ và $P = 9 \div 16 \text{ at.}$ (với tỷ lệ 1:1 về trọng lượng) thì tạo thành hỗn hợp tôbermôrit và hydrôgranát có công thức: $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot (6-2x)H_2O$ (với $x = 0,3 \div 0,5$). Nếu gia công nhiệt C_3A tinh khiết, sản phẩm tạo thành có cường độ rất thấp (gần bằng không), nhưng trong hỗn hợp với ôxít silíc thì có cường độ tương đối cao.

Trong môi trường nước có chứa muối sunphát canxi, ở nhiệt độ thường C_3A bị hydrát hoá và tạo thành hợp chất phức gọi là hydrôsunphôaluminát canxi. Trong dung dịch bão hoà $Ca(OH)_2$ và sunphát canxi thì sẽ tạo thành với C_3A hợp chất ettringit theo phản ứng:



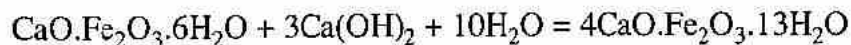
Khi nồng độ $Ca(OH)_2$ và sunphát canxi trong dung dịch nhỏ thì tạo thành dạng $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$. Dạng hydrô sunphôaluminát canxi này thường tạo thành

trong dung dịch rắn với C_3AH_{13} . Trong dung dịch có nồng độ $Ca(OH)_2 \leq 0,027$ g/lít, ở nhiệt độ $70 \div 100^\circ C$, ettringit bị mất dần nước đến khi còn 8÷10 phân tử, sau đó phân huỷ thành dạng thấp sunphát và thạch cao. Gia công thủy nhiệt ở $174,5 \div 200^\circ C$ cả hai dạng hydrôsunphôaluminat canxi đều bị phân huỷ thành C_3AH_6 , $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ và $CaSO_4$. Dạng ettringit bị phân huỷ bởi dung dịch sunphát magiê và cacbonat kiềm, nhưng nó bền với tác dụng của các dung dịch $NaCl$ và $CaCl_2$ ở $25^\circ C$, mật độ của ettringit = $1,73$ g/cm³ còn của dạng đơn sunphát là $1,95$ g/cm³ (ở $20^\circ C$). Sự tạo thành các hydrôsunphôaluminat canxi cao sunphát trong vữa hay bê tông đã đóng rắn kèm theo ứng lực và biến dạng lớn, dẫn đến làm giảm cường độ hay phá hoại sản phẩm vì khi đó thể tích pha rắn tăng hơn 7,5 lần so với thể tích C_3A ban đầu. Khi C_3A tiếp xúc lâu với nước có chứa silicat canxi, H_2CO_3 , SiO_2 hoạt tính sẽ tạo thành các hợp chất phức tương tự như với sunphát canxi.

Pha alumôferít canxi trong xi măng poóc lăng ở dạng C_4AF khi tác dụng với nước xảy ra theo phản ứng:



Khi trong nước có hàm lượng $Ca(OH)_2$ cao sẽ xảy ra phản ứng:



Các hydrôaluminat ba hay bốn canxi có thể tạo thành dung dịch rắn với công thức chung: $3CaO(Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3) \cdot 6H_2O$ và $4CaO(Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3) \cdot 13H_2O$.

Trong xi măng xêlít hay xi măng ferít có khoáng $2CaO \cdot Fe_2O_3$ thì khi tác dụng với nước tạo thành $2CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, nếu trong dung dịch nước có $Ca(OH)_2$ thì chúng sẽ chuyển thành $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$ hay $4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 13H_2O$

Các hợp chất hydrôferít canxi cũng tạo thành các hợp chất phức với $CaCl_2$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$... tương tự như hydrôaluminat canxi. Khi gia công nhiệt ẩm C_4AF với cát thạch anh nghiền mịn ở $174,5 \div 200^\circ C$ trong 8÷10 giờ thì tạo thành $CSH(B)$, $3CaO(Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3) \cdot xSiO_2(6 \div 2x) \cdot H_2O$.

Sự tác dụng của pha thủy tinh với nước thường tạo thành dung dịch rắn C_3AH_6 và C_3FH_6 , hydrôgranát đặc biệt là khi gia công ẩm nhiệt.

Ôxít canxi tự do thường có mặt trong xi măng với hàm lượng từ 0,5÷1% (đối với lò đứng có thể từ 3÷5%), ở nhiệt độ thường bị hydrat hoá tương đối chậm. Vì vậy đối với xi măng có hàm lượng vôi tự do >1%, sự tác dụng của chúng với nước xảy ra cả khi hỗn hợp đã rắn chắc, gây nên sự thay đổi thể tích không đồng thời kèm theo kẽ nứt và khuyết tật, giảm cường độ sản phẩm.

Ôxít magiê trong xi măng với hàm lượng nhỏ thì tham gia vào thành phần của alít và pha thuỷ tinh, phần còn lại ở dạng periclaz, hydrát hoá rất chậm với nước tạo thành $Mg(OH)_2$, tạo nên ứng lực và tăng thể tích pha rắn, làm giảm cường độ sản phẩm. Các hợp chất kiềm K_2O và Na_2O chủ yếu nằm trong aluminát, alumôferít canxi và pha thuỷ tinh, khi tác dụng với nước tạo thành KOH và $NaOH$. Khi có mặt $CaSO_4$, chúng tác dụng với KOH và $NaOH$ tạo thành Na_2SO_4 (hay K_2SO_4) và $Ca(OH)_2$ làm ảnh hưởng đến thành phần của các hydrôsilicát canxi và giảm cường độ vữa và bê tông.

5.2. TỐC ĐỘ HYDRÁT HOÁ CỦA XI MĂNG POỐC LĂNG

Xi măng poóc lăng gồm có 4 khoáng chính, vì vậy tốc độ hydrát hoá của xi măng được quyết định bởi tốc độ hydrát hoá các khoáng. Ngoài ra tốc độ hydrát hoá của xi măng poóc lăng còn phụ thuộc vào điều kiện môi trường rắn chắc, độ nghiền mịn của xi măng.

Khi tác dụng với nước ở điều kiện nhiệt độ thường, các khoáng của xi măng có tốc độ hydrát hoá theo thứ tự: $C_3A > C_4AF > C_3S > C_2S$. Mức độ hydrát hoá của C_3S ở $25^\circ C$ sau 1 ngày đạt $25\div 35\%$, sau 10 ngày đạt $55\div 65\%$, sau 28 ngày đạt $78\div 80\%$. Khoáng C_2S hydrát hoá chậm nhất, sau 1 ngày chỉ đạt $5\div 10\%$, 10 ngày đạt $10\div 20\%$, 28 ngày đạt $30\div 50\%$ và 5÷6 năm mới hydrát hoá hoàn toàn. C_3A có tốc độ hydrát hoá rất nhanh, sau 1 ngày mức độ hydrát hoá đạt $70\div 80\%$, còn C_4AF sau 3 ngày cũng có mức độ hydrát hoá đạt $50\div 70\%$. Vì vậy trong giai đoạn đầu, tốc độ rắn chắc của xi măng poóc lăng được quyết định bởi tốc độ hydrát hóa các khoáng theo thứ tự: $C_3A > C_4AF > C_3S > C_2S$. Nếu xi măng có pha thạch cao thì mức độ hydrát hoá của các khoáng theo thứ tự $C_3S > C_3A > C_4AF > C_2S$ vì thạch cao sẽ làm chậm sự hydrát hoá của C_3A . Vì vậy thông thường trong giai đoạn sau của quá trình rắn chắc thường có sự tác động lẫn nhau phức tạp của các khoáng trong xi măng. Do đó tùy thuộc vào hàm lượng các khoáng trong xi măng, hàm lượng sunphát canxi mà tốc độ hydrát hoá của xi măng sẽ khác nhau.

Tốc độ hydrát hoá của xi măng còn phụ thuộc vào độ mịn xi măng. Khi độ mịn của xi măng càng lớn thì tốc độ hydrát hoá của các khoáng càng nhanh, do đó xi măng hydrát hoá càng nhanh.

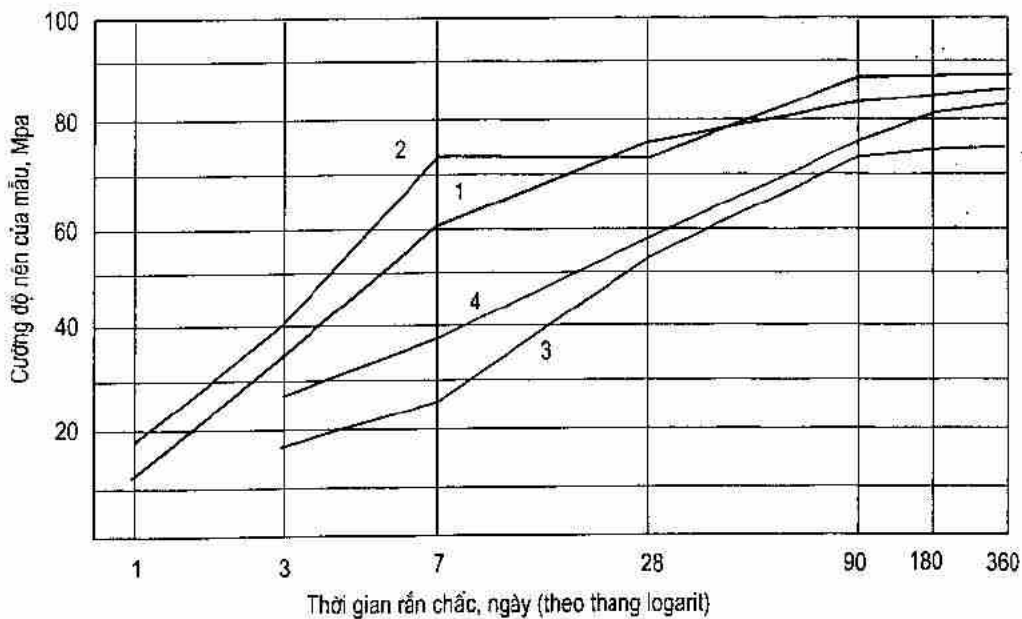
Trong điều kiện môi trường khác nhau, xi măng poóc lăng cũng có tốc độ hydrát hoá khác nhau. Trong môi trường có độ ẩm càng lớn, nhiệt độ càng cao thì tốc độ hydrát hoá của xi măng càng nhanh. Khi tăng lượng nước nhào trộn, tốc độ hydrát hoá của xi măng giảm đi, do đó tốc độ đông kết và rắn chắc giảm đi.

Bảng 5.1 dẫn ra các đặc trưng của xi măng alít khi rắn chắc ở nhiệt độ thường có cường độ xác định bởi mẫu $3,16 \times 3,16 \times 3,16$ cm được chuẩn bị từ hồ có tỉ lệ nước/xi măng = 0,25.

Khi mức độ hydrat hoá của xi măng tăng lên, mức độ lấp đầy thể tích tự do của xi măng đã rắn chắc bằng chất mới tạo thành cũng tăng lên. Ảnh hưởng của độ mịn xi măng đến tốc độ hydrat hoá và cường độ xi măng rất rõ rệt. Khi độ mịn càng lớn, cường độ chịu nén của xi măng càng phát triển nhanh. Khi tỷ lệ nước/xi măng càng cao, cường độ chịu nén của xi măng càng giảm. Theo thời gian rắn chắc, xi măng có lượng nước nhào trộn càng cao thì cường độ phát triển càng nhanh do sự hydrat hoá của xi măng tăng lên. Khi pha vào xi măng các loại phụ gia khác nhau, sự hydrat hoá của xi măng cũng khác nhau. Sự thay đổi cường độ theo thời gian rắn chắc của xi măng phụ thuộc vào độ mịn và tỷ lệ N/X đưa ra ở hình 5.1.

Bảng 5.1. Các đặc trưng của xi măng alít khi rắn chắc ở nhiệt độ thường với N/X=0,25

Chỉ tiêu	Thời kì xác định (ngày)					
	1	3	7	28	90	180
- Mức độ hydrat, %	20	31	35	43	51	60
- Cường độ khi nén kG/cm ²	172	284	457	702	867	924
- Bề mặt riêng của xi măng đã rắn chắc, g/cm ²	80	97	111	130	-	152
- Bề mặt riêng của chất mới tạo thành, m ² /g	318	275	257	248	-	235
- Nồng độ thể tích, cm ³ /cm ³	0,33	0,44	0,5	0,58	0,64	0,7



Hình 5.1. Sự thay đổi cường độ của mẫu đá xi măng rắn chắc trong nước ở 20⁰C

- 1- Độ mịn 3000 cm²/g- N/X= 0,25; 2- Độ mịn 5000 cm²/g- N/X= 0,25;
 3- Độ mịn 3000 cm²/g- N/X= 0,35; 4- Độ mịn 5000 cm²/g- N/X= 0,35

5.3. LÝ THUYẾT RẮN CHẮC CỦA XI MĂNG POỐC LĂNG KHI TÁC DỤNG VỚI NƯỚC

Khi nhào trộn xi măng với nước xảy ra các quá trình hoá lý phức tạp và chuyển hỗn hợp dẻo thành dạng đá có cường độ cao. Quá trình đó gọi là quá trình rắn chắc của xi măng poốc lăng khi tác dụng với nước. Hiện nay có ba quan điểm chính về sự rắn chắc của xi măng hay gọi là lý thuyết rắn chắc của xi măng poốc lăng và các chất kết dính.

5.3.1. Thuyết A. Le Chatelbe (1887)

Đây là thuyết xét quá trình rắn chắc của xi măng theo quan điểm kết tinh. Cơ sở của thuyết này là khi tác dụng với nước, đầu tiên xảy ra quá trình hoà tan các khoáng của xi măng tạo thành dung dịch bão hoà và sự hydrat hoá các khoáng tạo thành các sản phẩm mới có độ hoà tan nhỏ. Vì vậy dung dịch bão hoà của các khoáng trở nên quá bão hoà các sản phẩm thuỷ hoá và do đó kết tinh chúng. Quá trình kết tinh này được gọi là sự kết tinh cưỡng bức hay kết tinh dị thể. Các tinh thể này lớn dần và liên kết với nhau tạo nên sự đông kết và rắn chắc của hệ, tạo nên sự phát triển cường độ của hệ.

5.3.2. Thuyết B. Mucaluca (1893)

Đây là thuyết hoá keo đóng rắn xi măng poốc lăng. Theo thuyết này, khi nhào trộn xi măng với nước đầu tiên xảy ra quá trình hoà tan các chất ban đầu và tạo thành dung dịch quá bão hoà $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và hydrôaluminát canxi sau đó tách ra các sản phẩm thuỷ hoá này ở dạng tinh thể nhỏ. Ông cho rằng các tinh thể này không tham gia vào quá trình rắn chắc của hệ mà các hydrô silicat canxi dạng gel tạo thành khi hydrat hoá các khoáng do sự kết hợp trực tiếp với nước, khi tách nước hệ được làm chặt và đảm bảo sự rắn chắc của hệ.

5.3.3. Thuyết A.A Байкоба (1923)

Đây là thuyết dựa trên cơ sở thuyết tinh thể và thuyết hoá keo. Theo A.A Байкоба, quá trình rắn chắc của xi măng được chia làm 3 giai đoạn:

Giai đoạn thứ nhất hay gọi là giai đoạn hoà tan. Khi nhào trộn xi măng với nước, đầu tiên các thành phần của xi măng hoà tan trong nước tạo thành dung dịch bão hoà, đồng thời các khoáng của xi măng cũng bị thuỷ hoá, trước tiên là C_3A , C_3S có độ hoà tan tương ứng là 5,3 mmol/lít và 1,6 mmol/lít, sau đó đến C_2S có độ hoà tan nhỏ hơn 1,1 mmol/lít. Các sản phẩm thuỷ hoá có độ hoà tan nhỏ hơn các thành phần khoáng ban đầu trong xi măng, do đó dung dịch trở nên bão hoà đối với sản phẩm thuỷ hoá và giai đoạn hoà tan kết thúc.

Giai đoạn thứ hai hay gọi là giai đoạn hoá keo. Giai đoạn hoá keo tương đối dài và phát triển mạnh ở nhiệt độ cao. Trong giai đoạn này, các hợp chất được tạo thành do sự kết hợp trực tiếp của nước với pha rắn của chất kết dính có độ phân tán mịn và gắn với thể keo, đồng thời quá trình đông kết của hệ xảy ra. Khuynh hướng hoá keo được giải thích theo các cách khác nhau.

Theo C.Д. Okopokoba, sự keo hoá của các hạt xi măng gần giống như cơ chế biến đổi thù hình làm tăng thể tích pha rắn và độ phân tán của chúng, kèm theo sự thay đổi cấu trúc mạng lưới. Tuy nhiên sự tác dụng của các hạt clanhke với nước chỉ xảy ra ở chỗ tiếp xúc giữa pha rắn và pha lỏng, mà không phải là trong toàn bộ thể tích của hạt. Các hydrát được tạo thành trong môi trường nước, một phần trên bề mặt các hạt xi măng ban đầu, trong vùng chuyển tiếp có kích thước từ 1÷3 μm giữa giới hạn các hạt vật liệu ban đầu và màng gel được tạo thành bao bọc các hạt. Vùng này chứa đầy bằng dung dịch nước bão hoà hydrôxít canxi, hydrôxít nhôm, hydrôxít silic và các chất khác. Sau đó các chất này (đặc biệt là $\text{Ca}(\text{OH})_2$) chui qua màng gel, quá trình hoà tan các khoáng clanhke lại xảy ra. Quá trình hydrát hoá lại tiếp tục đi sâu vào trong hạt xi măng.

T. Playэpcy cho rằng gel gồm các chất mới hình thành có kích thước $5\div 20 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$ và các lỗ rỗng gel có kích thước $1,5\div 2 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$. Khi xi măng thuỷ hoá hoàn toàn, thể tích pha rắn cùng với lỗ rỗng gel tăng 2÷2,2 lần so với thể tích pha rắn ban đầu. Do sự chiếm nước của gel mà quá trình thuỷ hoá sau này bị chậm lại. Thể tích lỗ rỗng của gel trong các phần đặc chắc nhất cũng không nhỏ hơn 28% thể tích của gel.

Theo quan điểm hiện nay, gel của thể keo là tổ hợp chủ yếu của các hydrô silicat canxi nhóm CSH(B) và một lượng aluminat canxi có độ phân tán cao với tỉ diện tích đạt $200\div 400 \text{ m}^2/\text{gam}$. Các tinh thể gel có cấu trúc dạng lớp, có khả năng cho và nhận nước gây nên sự trương nở hay co ngót thể tích. Hydrô silicat canxi có dạng hình kim hay hình sợi... phụ thuộc vào thành phần của chất mới tạo thành và điều kiện xuất hiện của chúng. Khi phản ứng giữa xi măng và nước xảy ra trong nước thì các hydrôsilicat canxi có dạng tấm mỏng, nhưng nếu phản ứng xảy ra trong pha rắn (nước kết hợp trực tiếp với các khoáng của clanhke) thì các hydrô silicat canxi có dạng hình kim.

Cơ chế tạo thành hợp chất xi măng hoá phụ thuộc vào tính chất của chất kết dính và điều kiện phản ứng. Phản ứng của xi măng với nước càng lớn khi các khoáng xi măng có khả năng phản ứng càng lớn, bề mặt bên trong và bên ngoài của các hạt càng lớn, lượng nước trong hỗn hợp càng nhỏ và nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng càng cao. Cơ cấu hình thành các hợp chất có ảnh hưởng rất lớn đến tính chất của hệ. Khi sự tương tác xảy ra trực tiếp giữa nước và xi măng (pha rắn), độ phân tán của chất mới hình thành cao, do đó gây nên nhiều khuyết tật trong cấu trúc sản phẩm. Nếu các sản phẩm hydrát được tạo thành trong môi trường nước thì độ phân tán kém, cấu trúc trật tự hơn.

Giai đoạn thứ ba là giai đoạn rắn chắc của hệ xảy ra do sự kết tinh các chất mới tạo thành. Các phân tử chất mới hình thành có kích thước keo và lớn hơn chuyển dần dần thành dạng gel và tách nước, tạo mầm tinh thể làm cho hệ rắn chắc và phát triển cường độ.

Thời kỳ rắn chắc của hệ xảy ra tương đối dài. Sự phát triển cường độ cơ học của hệ là do sự lèn chặt cấu trúc và sự kết tinh phát triển, kết quả là làm thay đổi trạng thái tiếp

xúc từ tiếp xúc màng nước chuyển thành tiếp xúc tinh thể. Khi đó kết cấu keo tụ chuyển thành kết cấu tinh thể. Khả năng liên kết của chất kết dính càng cao khi bề mặt riêng của chất mới tạo thành càng lớn và nồng độ thể tích càng lớn. Tăng thời gian đóng rắn, các mối liên kết trật tự hoá học giữa các hạt mới tạo thành của đá xi măng tăng lên sẽ tham gia vào việc tạo cường độ. Các lực này đảm bảo liên kết các hạt nhỏ riêng biệt thành các tập hợp lớn cũng như tạo ra các hạt hợp chất hydrát lớn hơn.

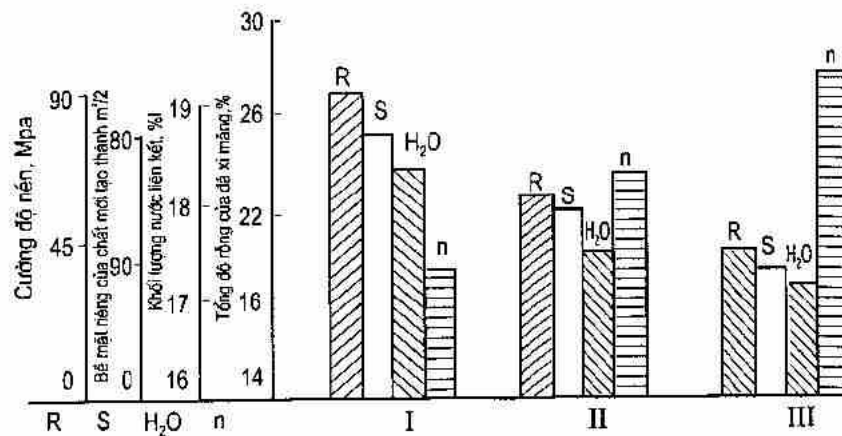
Sự phân tán cao của các sản phẩm mới tạo thành là nguyên nhân khả năng liên kết cao chúng nhưng gây nên ảnh hưởng âm do sự hấp thụ một lượng nước đáng kể của các sản phẩm tạo thành. Màng nước xuất hiện trên bề mặt các sản phẩm nhờ lực liên kết lý học làm giảm liên kết giữa chúng là nguyên nhân làm giảm cường độ của chất kết dính đã rắn chắc. Màng nước còn làm giảm nồng độ của pha rắn và tăng tính từ biến của đá xi măng. Các sản phẩm mới tạo thành có kích thước lớn, độ phân tán nhỏ, có bề mặt riêng nhỏ và khả năng liên kết thấp.

Vì vậy trong quá trình tác dụng của chất kết dính với nước và sự rắn chắc của hệ sẽ xuất hiện hai khuynh hướng đối lập nhau. Trong thời kỳ đầu rắn chắc tạo thành nhiều các chất có độ phân tán cao thì cường độ của hệ được xác định chủ yếu bởi số lượng các chất mới tạo thành. Khi đó trong hệ cũng đồng thời xảy ra sự tăng kích thước các tinh thể của chất mới tạo thành làm giảm tính chất kết dính và giảm bề mặt riêng của chúng. Do trong giai đoạn này số lượng các chất mới tạo thành tăng nhanh nên đúng về toàn hệ thì cường độ tăng lên. Ở cuối thời kỳ rắn chắc của hệ, sự tương tác của các khoáng với nước giảm đi, đến một lúc nào đó thì diện tích bề mặt của các chất mới tạo thành đạt cực đại, nhưng khi đó quá trình tăng kích thước tinh thể xảy ra mạnh vì vậy cường độ của hệ bắt đầu giảm đi. Đặc biệt khi gia công nhiệt ẩm sản phẩm ở nhiệt độ và áp suất cao sẽ rút ngắn được quá trình rắn chắc nhưng ảnh hưởng xấu đến thành phần và cấu trúc của chất mới tạo thành, do đó làm giảm cường độ so với mẫu dưỡng hộ tự nhiên.

Như vậy trong quá trình rắn chắc của hệ, sau một khoảng thời gian nào đó kể từ khi chất kết dính bắt đầu tác dụng với nước thì hệ đạt được bề mặt riêng và cường độ cực đại, sau đó bắt đầu có sự giảm cường độ của hệ. Quá trình giảm này phụ thuộc vào nhiều nguyên nhân mà chủ yếu là tính chất của chất kết dính, độ phân tán của chúng, mức độ hòa tan của chất mới tạo thành trong pha lỏng, nhiệt độ của hệ đóng rắn...

Mức độ hydrát hóa của chất kết dính, nồng độ các chất mới tạo thành là những nhân tố chính xác định tính chất của hệ. Bề mặt riêng của chất mới tạo thành gây nên sự thay đổi đáng kể cường độ và khả năng liên kết của chúng. Trong quá trình rắn chắc, bề mặt riêng của chất mới tạo thành của hệ càng giảm thì sự "hóa già" của pha dạng gel càng lớn và càng ảnh hưởng xấu đến cường độ và mật độ của đá xi măng. Đặc biệt khi gia công nhiệt ẩm ở nhiệt độ cao không những làm tăng nhanh kích thước của các chất mới tạo thành mà còn làm thay đổi thành phần hóa học và cấu trúc của nó. Ví dụ: các hydrôsilicat canxi xuất hiện ở nhiệt độ thường có 2,5÷4 phân tử nước, khi gia công nhiệt

ẩm ở nhiệt độ cao thì chuyển thành hợp chất có 1÷0,5 phân tử nước, còn các hydrôaluminát canxi chứa 19 và 20 phân tử nước sẽ chuyển thành hợp chất có 6 phân tử nước. Khi nhiệt độ gia công nhiệt ẩm càng cao, thời gian gia công càng lâu thì kích thước tinh thể của chất mới tạo thành càng lớn, sự thay đổi cấu trúc mạng lưới càng nhiều do đó cường độ của đá xi măng càng giảm và độ rỗng xốp càng tăng. Ảnh hưởng của điều kiện rắn chắc đến một số tính chất của đá xi măng được đưa ra ở hình 5.2.



Hình 5.2. Ảnh hưởng của điều kiện đóng rắn đến một số tính chất đá xi măng.

I- Rắn chắc trong nước ở 20°C, 28 ngày, mức độ hydrát 0,66; II- Rắn chắc trong nước ở 20°C, 28 ngày, sau đó trong nước ở 90°C trong 8 giờ, mức độ hydrát 0,7; III- Rắn chắc trong nước ở 20°C, 28 ngày, sau đó trong nước ở 174,5°C trong 8 giờ, mức độ hydrát 0,75.

Như vậy cường độ, độ rỗng và nhiều tính chất khác của đá xi măng được xác định không chỉ bởi mức độ hydrát hóa (có nghĩa là số lượng chất mới tạo thành) mà còn được xác định bởi mức độ phân tán của các hợp chất hydrát. Điều đó nói lên ảnh hưởng của dạng chất kết dính, điều kiện và thời gian rắn chắc của chất kết dính đến tính chất lý học, cường độ, độ biến dạng và các tính chất khác của đá xi măng đã rắn chắc.

Chương 6

CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT CỦA HỒ VÀ ĐÁ XI MĂNG

Khi nhào trộn xi măng với nước, hồ xi măng tạo thành có lượng nước chiếm từ 25÷40%. Khi tăng khối lượng nước trong hồ xi măng thì tính linh động của hồ tăng lên. Tùy theo trạng thái của hệ mà được đặc trưng bởi các tính chất khác nhau.

6.1. ĐỘ NHỚT CẤU TRÚC VÀ ĐỘ DẸO CỦA HỒ XI MĂNG

Hồ xi măng được xác định bởi hai đại lượng là độ nhớt tiêu chuẩn (độ nhớt Niu ton) và độ nhớt cấu trúc của hệ biểu diễn theo công thức:

$$\eta = \eta_n + \eta_c$$

Trong đó: η_n - độ nhớt Niuton;

η_c - độ nhớt cấu trúc của hệ.

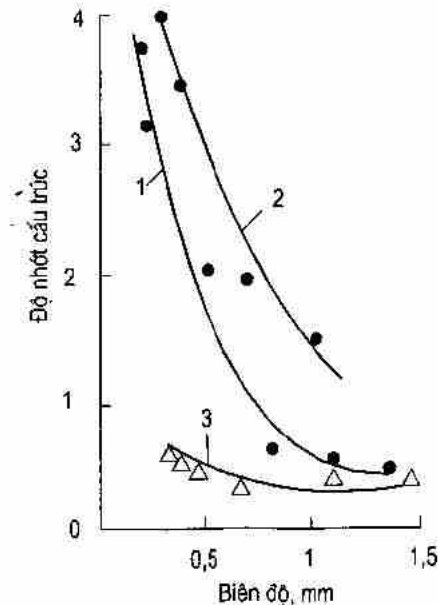
Hệ như vậy gọi là hệ nhớt dẻo.

Độ nhớt của hệ là do lực Vandécvan liên kết các phần tử phân tán mịn trong huyền phù. Khi giảm áp suất, độ nhớt tiêu chuẩn giảm đi nhưng đối với độ nhớt cấu trúc thì phải tác động một lực (trộn, chấn động...) tương ứng với ứng suất trượt tới hạn gây nên sự chuyển hệ từ trạng thái đàn hồi dẻo sang trạng thái chảy cục bộ. Khi đó cấu trúc của hệ bị phá hủy, độ nhớt cấu trúc giảm, hệ huyền phù có tính chảy. Khi ngừng tác động cơ học thì môi liên kết cấu trúc trong hệ lại được khôi phục, độ nhớt của hệ tăng lên, trạng thái chảy biến mất. Hệ như vậy được gọi là hệ sol-gel thuận nghịch.

Độ nhớt cấu trúc của hồ xi măng phụ thuộc vào tính chất của xi măng, nồng độ huyền phù, nhiệt độ và thời gian tồn tại huyền phù, lượng và loại phụ gia trong huyền phù. Khi đưa vào hồ xi măng phụ gia tăng dẻo gốc xà phòng với hàm lượng 0,05÷0,1% trọng lượng xi măng thì có khả năng làm giảm đáng kể độ nhớt của hệ, tính công tác của hồ tăng lên. Các phụ gia như diatômít, trêpen... đưa vào xi măng làm tăng độ nhớt cấu trúc của hệ. Khi đưa vào xi măng 30% trêpen và nhào trộn xi măng với nước theo tỷ lệ $\frac{N}{X} = 0,5$ thì độ nhớt cấu trúc tăng lên 10 lần. Trong hỗn hợp xi măng nhào trộn với nước xảy ra các quá trình phức tạp và đa dạng, chuyển dần hỗn hợp dẻo thành hỗn hợp cứng. Khi đó độ nhớt cấu trúc của hệ tăng lên rất nhanh, vữa xi măng có cường độ, đồng thời quá trình đông kết của hệ bắt đầu xảy ra. Đặc trưng của hệ bắt đầu đông kết có cường độ

1,5 kG/cm², kết thúc đông kết đạt cường độ 5 kG/cm² và được gọi chung là cường độ dẻo của hồ và vữa xi măng.

Để xác định độ nhớt cấu trúc của hồ và vữa xi măng người ta sử dụng nhớt kế rung. Độ nhớt của hồ được xác định bởi tốc độ nổi của bi có đường kính 20,1 mm và trọng lượng 2,82 gam trong ống rung với tần số và biên độ đã cho. Kết quả xác định độ nhớt cấu trúc của hồ xi măng thường và hồ xi măng có pha phụ gia tăng dẻo đưa ra ở hình 6.1.



Hình 6.1: Độ nhớt cấu trúc của hồ xi măng.

- 1- Xi măng poóc lăng với 0,05% bã nhựa đường; 2- Xi măng poóc lăng; 3- Xi măng poóc lăng với 0,1% bã nhựa đường.

6.2. HIỆN TƯỢNG TRẦM LẮNG TRONG HỒ XI MĂNG

Hệ hồ và vữa xi măng linh động dễ bị phân tầng dưới tác dụng của lực trọng trường. Các hạt lớn và nặng từ lớp trên chuyển xuống phía dưới và bên dưới trở nên đặc chắc hơn. Hiện tượng đó gọi là sự trầm lắng của hệ.

Khi hệ bị trầm lắng, độ đặc chắc của hệ không đều, cấu trúc phía trên của hệ toi xốp, phía dưới đặc chắc và có cường độ cao, vì vậy ảnh hưởng xấu đến cường độ của hệ. Hiện tượng trầm lắng còn gây ảnh hưởng xấu đến các tính chất khác của hồ xi măng. Khi hệ bị trầm lắng dẫn đến tách nước, tạo nên sự không đồng nhất của sản phẩm đặc biệt là khi đổ khuôn thành nhiều lớp. Do tách nước nên phía dưới các hạt cốt liệu lớn và các thanh cốt thép có thể tạo thành màng nước làm giảm sự liên kết giữa xi măng và cốt thép, xi măng và cốt liệu, làm giảm cường độ và khả năng chịu lực của sản phẩm, tăng tính thấm nước... Vì vậy cần cứ vào điều kiện sử dụng hỗn hợp vữa và bê tông mà cần phải điều chỉnh khả năng giữ nước của hỗn hợp. Khi độ linh động của hỗn hợp càng nhỏ, độ nhớt và khả năng giữ nước càng lớn thì tính trầm lắng và sự tách nước càng nhỏ. Đưa vào hỗn hợp vữa và bê tông một lượng phụ gia như vữa vôi, đất sét, chất phụ gia hoạt tính bề mặt... có khả năng làm tăng tính giữ nước. Tuy nhiên, khi đưa vào hỗn hợp vữa hay bê tông các chất điện giải như CaCl₂, NaCl, Na₂SO₄... cần phải xác định nồng độ và hàm lượng của chúng bằng thực nghiệm vì chúng có tác dụng lựa chọn đến tính giữ nước.

6.3. SỰ TOẢ NHIỆT

Khi nhào trộn xi măng với nước, trong hỗn hợp xảy ra các phản ứng thủy hoá các khoáng của xi măng là các phản ứng toả nhiệt, vì vậy nhiệt độ hỗn hợp tăng lên. Sự toả nhiệt của xi măng poóc lăng phụ thuộc vào thành phần khoáng và độ mịn của xi măng. Trong xi măng có các khoáng chính là C_3S , C_3A , C_2S , C_4AF , khi tác dụng với nước chúng sẽ toả nhiệt khác nhau, đồng thời tốc độ toả nhiệt cũng khác nhau (bảng 6.1).

Bảng 6.1. Nhiệt thủy hoá của các khoáng trong clanhke xi măng (Calo/gam)

Khoáng	Thời kỳ đóng rắn (ngày)					Hydrát hoá hoàn toàn	
	3	7	28	60	180	OKôrokov	Bogue
C_3S	97	110	116	124	135	160	120
C_2S	15	25	40	47	55	85	62
C_3A	141	158	209	222	245	254	207
C_4AF	42	60	90	99	-	136	100

Hàm lượng C_3A , C_3S và pha thủy tinh trong xi măng càng lớn, nhiệt thủy hoá toả ra ở thời kì đầu sau khi nhào trộn xi măng với nước càng lớn. Xi măng có C_2S và C_4AF nhiều, lượng nhiệt toả ra khi thủy hoá càng ít. Ảnh hưởng của hàm lượng C_3S và C_3A đến nhiệt hydrát hoá của xi măng poóc lăng đưa ra ở hình 6.2 và 6.3. Theo thực nghiệm, nhiệt hydrát hoá của xi măng có thể tính toán theo công thức:

$$Q_h = a(C_3S) + b(C_2S) + c(C_3A) + d(C_4AF)$$

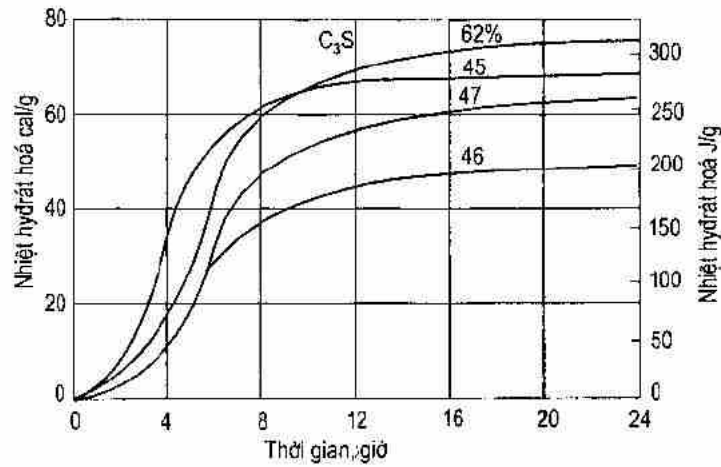
Trong đó: a, b, c, d - nhiệt hydrát hoá của các khoáng riêng biệt tương ứng;

(C_3S), (C_2S), (C_3A), (C_4AF) - hàm lượng khoáng trong xi măng.

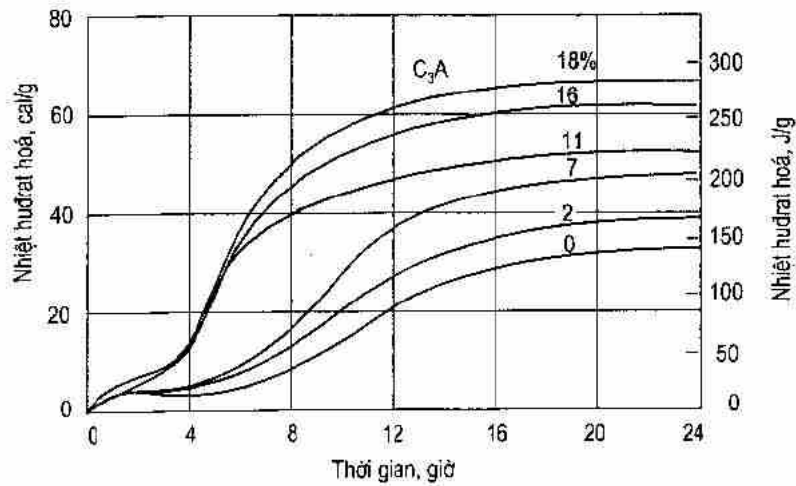
Độ mịn của xi măng càng lớn, khả năng phản ứng của các khoáng với nước xảy ra càng mạnh, do đó lượng nhiệt toả ra càng lớn ở thời kì đầu. Để giảm lượng nhiệt toả ra khi xi măng thủy hoá có thể đưa vào xi măng phụ gia làm chậm tốc độ đông kết hoặc giảm hàm lượng các khoáng toả nhiệt mạnh trong xi măng. Trong xi măng tồn tại các khoáng với hàm lượng khác nhau, vì vậy lượng nhiệt toả ra dao động như trong bảng 6.2.

Bảng 6.2. Lượng nhiệt toả ra của xi măng theo thời gian thủy hoá

Thời gian đóng rắn (ngày)	Lượng nhiệt toả ra (calo/gam)
3	27÷90
7	31÷114
28	42÷132
90	46÷136



Hình 6.2. Ảnh hưởng của hàm lượng C_3S đến nhiệt hydrat hóa của xi măng póc lăng.



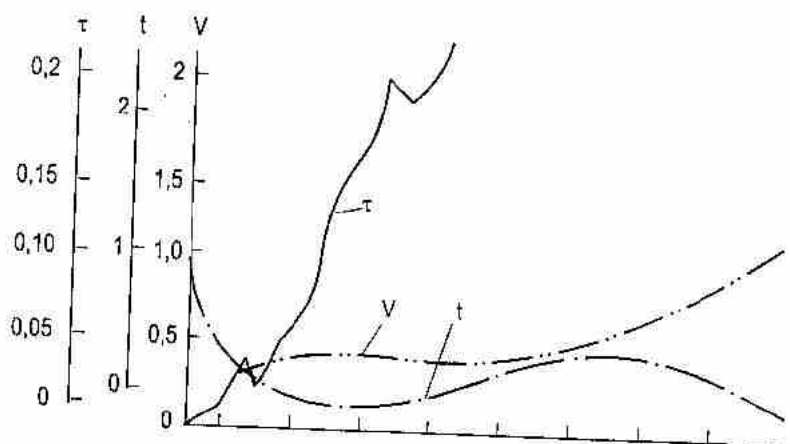
Hình 6.3. Ảnh hưởng của hàm lượng C_3A đến nhiệt hydrat hóa của xi măng póc lăng.

Sự tỏa nhiệt khi xi măng rắn chắc có ý nghĩa thực tế rất lớn. Khi thi công các cấu kiện nhỏ và trong điều kiện nhiệt độ thấp thì sự tỏa nhiệt có lợi, nhưng khi thi công các cấu kiện lớn và nhiệt độ cao thì lại có hại vì chúng gây nên ứng suất nhiệt. Do đó xi măng dùng cho công trình khối lớn yêu cầu lượng nhiệt tỏa ra sau 3 ngày 40÷45 calo/gam; sau 7 ngày là 50÷55 calo/gam xi măng. Quá trình tỏa nhiệt ở giai đoạn đầu đông rắn của xi măng được chia làm 4 giai đoạn (hình 6.4):

Giai đoạn 1: sau 30 đến 40 phút kể từ khi nhào trộn xi măng với nước, lượng nhiệt tỏa ra nhanh, đặc biệt là từ 5 đến 8 phút đầu tiên.

Giai đoạn 2: tỏa nhiệt ít và được gọi là giai đoạn cảm ứng, thường xảy ra sau 2 đến 4 giờ kể từ khi nhào trộn xi măng với nước và phụ thuộc tính chất của xi măng, hàm lượng thạch cao. Nguyên nhân của giai đoạn cảm ứng là do hình thành màng gel của các

hợp chất hydrát trên bề mặt các hạt clanhke, do đó làm giảm sự xâm nhập của nước vào bên trong các hạt, làm giảm sự tương tác của các hạt với nước nên làm giảm lượng nhiệt tỏa ra. Do sự khuếch tán của các hợp chất trong màng gel dẫn đến làm tăng áp suất thẩm thấu đến một giá trị nhất định làm phá vỡ màng gel, do đó quá trình phản ứng của các khoáng với nước lại xảy ra. Đó là thời điểm cuối cùng của thời kỳ cảm ứng và bắt đầu thời kỳ tỏa nhiệt.



Hình 6.4. Quá trình tỏa nhiệt của xi măng poóc lăng khi tác dụng với nước.

V: Nồng độ cm^3/gam ; t: Nhiệt tỏa, độ C; τ : Lực trượt tới hạn, MPa.

Giai đoạn 3: sau 3 đến 5 giờ kể từ khi nhào trộn xi măng với nước, được đặc trưng bởi sự tăng dần lượng nhiệt tỏa ra (hỗn hợp bắt đầu đông kết) và đạt cực đại sau 6 đến 10 giờ (hỗn hợp kết thúc đông kết).

Giai đoạn 4: sau khi lượng nhiệt đạt cực đại thì nhiệt tỏa ra bắt đầu giảm dần. Trong giai đoạn này tốc độ phát triển cường độ của hệ phát triển mạnh, lượng nhiệt tỏa ra giảm dần và sau 1 ngày đạt 20÷30% tổng lượng nhiệt tỏa ra.

Sự tỏa nhiệt của xi măng có ảnh hưởng lớn đến tính chất của sản phẩm đã rắn chắc. Khi xi măng tỏa nhiệt lớn, nhiệt độ của hỗn hợp sẽ cao, do đó quá trình hydrát hoá của các khoáng xi măng xảy ra càng nhanh hơn, vì vậy quá trình ninh kết và rắn chắc của hệ tăng lên nhanh. Tuy nhiên khi nhiệt tỏa càng lớn, ứng suất nhiệt của hệ càng lớn, điều này có thể ảnh hưởng xấu đến cấu trúc của hệ. Vì vậy khi sử dụng xi măng cần chú ý đến khả năng hydrát hoá hay khả năng tỏa nhiệt để sử dụng được hợp lý trong các công trình xây dựng.

6.4. SỰ TRƯỞNG NỞ CỦA HỖ XI MĂNG

Trong thời gian rắn chắc, thể tích của hồ xi măng bị thay đổi. Khi nhào trộn xi măng với nước, trong những giờ rắn chắc đầu tiên thể tích của hồ xi măng bị giảm là do sự bay hơi nước và hiện tượng trầm lắng của hồ. Cuối thời kỳ cảm ứng, thể tích của hồ bắt đầu

tăng lên, sau 1 ngày đạt 0,1÷1% thể tích ban đầu. Sự trương nở này của hệ được giải thích một phần là do sự giãn nở nhiệt, một phần là do sự dịch chuyển của các hạt xi măng dưới ảnh hưởng của áp suất tăng trong các lỗ gel. Khi hồ còn linh động, sự trương nở thể tích của hồ ảnh hưởng không đáng kể đến cường độ dẻo, nhưng khi hệ đã có cường độ nhất định, đặc biệt khi hệ kết thúc đông kết thì sự trương nở của hệ sẽ gây nứt làm giảm cường độ và độ bền của sản phẩm. Vì vậy đối với các hỗn hợp sử dụng xi măng cần có chế độ rắn chắc thích hợp.

6.5. SỰ THAY ĐỔI HÀM LƯỢNG PHA RẮN CỦA HỒ VÀ ĐÁ XI MĂNG KHI RẮN CHẮC

Trong quá trình rắn chắc của hỗn hợp xi măng nước, lượng nước trong hệ liên tục bị giảm đi và hàm lượng pha rắn tạo thành ngày càng tăng lên. Khi đó pha rắn tạo thành là các hydrôsilicat canxi, hydrôaluminat canxi, hydrôferit canxi và các chất khác chủ yếu ở dạng gel. Sự thay đổi hàm lượng pha rắn khi các khoáng xi măng tác dụng với nước đưa ra ở bảng 6.3.

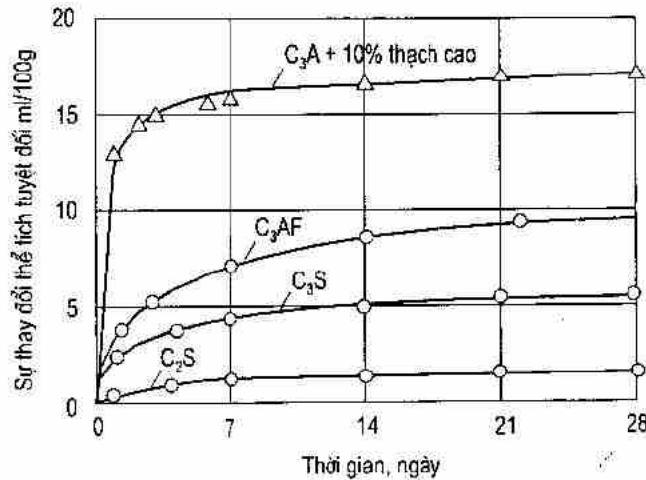
Như vậy trong hồ xi măng, thể tích của hệ sau phản ứng bao giờ cũng nhỏ hơn thể tích của hệ trước khi phản ứng, nhưng thể tích pha rắn sau khi phản ứng bao giờ cũng lớn hơn thể tích pha rắn trước khi phản ứng.

Trong quá trình rắn chắc của xi măng, các sản phẩm hydrát được tạo thành khi hydrát hóa các khoáng clanhke có sự co ngót thể tích theo thời gian rắn chắc do sự chuyển hóa của các hydrôsilicat canxi và hydrôaluminat canxi có hàm lượng nước lớn thành các sản phẩm có hàm lượng nước nhỏ. Các khoáng aluminat canxi và alumôferit canxi có thể tích tuyệt đối lớn hơn các khoáng silicat canxi. Vì vậy xi măng poóc lăng có hàm lượng các khoáng khác nhau thì có sự co ngót khác nhau (hình 6.5).

Khi xi măng nghiền càng mịn thì sự co ngót thể tích càng lớn. Đối với xi măng poóc lăng thường, giá trị co ngót đạt tới 5÷8 cm³/100 gam, trung bình là 6- 7 cm³/100 gam xi măng. Xi măng có hàm lượng khoáng aluminat canxi và alumôferit canxi càng lớn thì sự co ngót của hệ khi tác dụng với nước càng lớn. Tăng tỷ lệ nước/xi măng, sự co ngót thể tích của cũng tăng lên. Thực tế khi xi măng rắn chắc, mặc dù có sự co ngót thể tích của các thành phần hydrát hóa nhưng sự co ngót này xảy ra khi hệ đã rắn chắc nên thể tích của hệ không bị giảm đi mà chỉ làm tăng độ rỗng của đá xi măng. Vì vậy sau 28 ngày rắn chắc, độ rỗng của đá xi măng có thể đạt 4÷7% thể tích của nó. Độ rỗng của đá xi măng phụ thuộc vào tính chất của xi măng cũng như tỷ lệ nước nhào trộn. Khi tăng lượng nước nhào trộn, độ rỗng của đá xi măng tăng lên. Do sự tạo thành lỗ rỗng co ngót trong hệ làm xuất hiện chân không, vì vậy phụ thuộc vào điều kiện rắn chắc mà các lỗ rỗng đó có thể được chứa đầy nước hay khí. Sự co ngót thể tích của sản phẩm đã rắn chắc có thể gây nên ứng suất và biến dạng sản phẩm. Vì vậy khi sử dụng xi măng làm các sản phẩm phải có chế độ gia công thích hợp để hạn chế ảnh hưởng của sự co ngót.

Bảng 6.3. Phản ứng của các khoáng với nước và thay đổi thể tích của hệ

Phản ứng	Khối lượng phân tử	Khối lượng riêng $\gamma_a, g/cm^3$	Thể tích tuyệt đối (cm^3) của các chất ban đầu	Thể tích tuyệt đối (cm^3) của các chất tạo thành	Co ngót thể tích tuyệt đối (%)	Khối lượng nước so với khối lượng chất rắn ban đầu (%)	Tỷ lệ thể tích của chất rắn tạo thành so với thể tích rắn ban đầu	Nồng độ của chất rắn ban đầu g/cm^3
$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$	56,08 18,016 74,096	3,35 1 2,24	16,74 <u>18,016</u> 34,756	33,08	-4,83	32,13	1,98	56,08:34,756 = 1,61
$2.C_2S + 6H = C_3S_2H_3$	2×228,33 6×18,016 342,47 3×74,096	3,15 1 2,63 2,24	145 <u>108,096</u> 253,1	130,2 <u>99,24</u> 229,44	-9,14	23,67	1,58	2×228,33:253,1 = 1,79
$C_2A + H_{12} = C_3AH_{12}$	270,2 12×18,016 486,39	3,04 1 2,04	88,88 <u>216,19</u> 305,7	238,4	-21,85	80	2,68	270,2:305,07 = 0,89
$C_3A + H_6 = C_3AH_6$	270,2 6×18,016 378,28	3,04 1 2,52	88,88 <u>108,09</u> 196,97	150,11	23,79	40	1,69	270,2:196,97 = 1,37
$3CaOAl_2O_3 + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 25H_2O = 3CaO \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$	270,2 3×172,17 25×18,016 1237,00	3,04 2,32 1 1,73	88,88 222,63 <u>450,4</u> 761,91	715,1	-6,14	57,2	2,3	(270,2+516,5): 761,91 = 1,03



Hình 6.5. Sự giảm thể tích tuyệt đối của các khoáng clanhke khi tác dụng với nước sau 28 ngày

6.6. CẤU TRÚC CỦA HỒ VÀ ĐÁ XI MĂNG

Khi nhào trộn xi măng với nước, hồ xi măng được tạo thành là hỗn hợp dẻo của các hạt clanhke xi măng, nước và một lượng khí lẫn vào khi nhào trộn. Trong quá trình rắn chắc, hồ xi măng chuyển dần thành đá xi măng bền vững là hệ gồm ba pha rắn, lỏng và khí có cấu trúc rỗng phức tạp.

Xi măng poóc lăng khi hydrat hóa hoàn toàn ở nhiệt độ thường liên kết hóa học với khoảng 25÷27% nước theo khối lượng. Thông thường khi đóng rắn lâu hàng chục năm, mức độ hydrat của xi măng thường không vượt quá 80÷90%. Vì thế lượng nước đưa vào hồ xi măng từ 30÷50% chỉ có một phần tác dụng hóa học với xi măng và tham gia vào thành phần pha rắn. Khối lượng nước liên kết không tách ra khi sấy ở 105⁰C sau một tháng rắn chắc của xi măng ở điều kiện 15÷20⁰C đạt 10÷18% khối lượng xi măng. Vì vậy tỷ lệ N/X càng lớn, độ mịn của xi măng càng cao thì lượng nước liên kết càng lớn. Độ co ngót của đá xi măng phụ thuộc tỷ lệ thuận với lượng nước liên kết không bay hơi khi sấy ở 105⁰C. Độ rỗng của các loại đá xi măng poóc lăng khác nhau dao động trong giới hạn 0,2÷0,3cm³/gam nước liên kết, đối với đá xi măng poóc lăng xỉ độ rỗng co ngót đạt đến 0,4÷0,5 cm³/gam.

Khối lượng chủ yếu của các chất mới tạo thành khi xi măng tác dụng với nước là các hydrôsilicat canxi ở dạng gel. Ngoài ra trong hỗn hợp cũng còn các hạt chưa phản ứng, các tinh thể lớn của Ca(OH)₂ và các chất khác. Khi hydrat hóa hoàn toàn C₃S, sản phẩm tạo thành 60% hydrôsilicat canxi dạng CSH(B) và 40% Ca(OH)₂, nhưng khi hydrat hóa hoàn toàn C₂S thì tạo thành 82% CSH(B) và 18% Ca(OH)₂.

Về mặt cấu trúc, đá xi măng bao gồm các hạt clanhke chưa phản ứng, thành phần dạng gel, các tinh thể, lỗ rỗng mao quản và lỗ rỗng lớn. Các hạt chưa phản ứng giảm dần theo thời gian phụ thuộc vào loại clanhke xi măng, độ nghiêng mịn và thời gian rắn chắc. Các gel gồm các chất mới tạo thành có kích thước $50\div 200\text{Å}^0$ và lỗ rỗng gel đường kính từ $10\div 1000\text{Å}^0$. Ngoài ra trong đá xi măng còn có các chất mới tạo thành có kích thước lớn và không có tính chất keo. Hàm lượng của thành phần dạng gel và tinh thể phụ thuộc vào loại clanhke xi măng, điều kiện rắn chắc. Lỗ rỗng mao quản trong đá xi măng có kích thước từ $0,1\div 10\mu\text{m}$, còn các lỗ rỗng chứa khí có kích thước từ $50\mu\text{m}$ đến 2 mm . Lỗ rỗng chứa khí thường chiếm từ $2\div 5\%$ thể tích đá xi măng.

Khi nhào trộn xi măng với nước để chế tạo sản phẩm vữa hoặc bê tông, lượng nước nhào trộn thường lớn hơn nhiều so với lượng nước cần thiết để hydrat hóa hoàn toàn các khoáng xi măng, do đó trong đá xi măng còn một lượng nước dư được phân bố trong lỗ rỗng gel hay nằm giữa các hạt chưa phản ứng tạo thành lỗ rỗng mao quản. Khi tăng thời gian rắn chắc sản phẩm, độ rỗng mao quản giảm đi do chúng được lấp đầy bởi các sản phẩm hydrat. Tùy thuộc vào lượng nước nhào trộn mà độ rỗng mao quản có thể thay đổi trong khoảng rộng và có thể đạt tới 40% . Khi giảm lượng nước nhào trộn, độ rỗng của sản phẩm giảm, tính chống thấm tăng lên. Thực tế cho thấy khi tỷ lệ N/X là $0,4\div 0,45$ thì tính chống thấm của đá xi măng tương đương với đá tự nhiên có độ rỗng $2\div 3\%$, nhưng nếu tỷ lệ $N/X = 0,6$ thì tính chống thấm giảm mạnh. Khi đưa vào hỗn hợp xi măng nước các chất phụ gia như CaCl_2 , NaCl , FeCl_3 với hàm lượng từ $2\div 5\%$ sẽ làm giảm đáng kể thể tích và kích thước lỗ rỗng. Trong hỗn hợp xi măng nhào trộn với nước còn tạo thành các lỗ rỗng hình cầu hay lỗ rỗng thông nhau chứa khí, chúng có ảnh hưởng lớn đến cấu trúc và tính chất của đá xi măng.

6.7. CÁC DẠNG LIÊN KẾT NƯỚC TRONG HỒ VÀ ĐÁ XI MĂNG

Trong hỗn hợp xi măng nước xảy ra các quá trình phản ứng phức tạp làm thay đổi hàm lượng các pha trong hệ dẫn đến sự phân bố và xuất hiện các liên kết phức tạp của nước trong hệ. Trong đá xi măng, nước có thể tồn tại ở dạng liên kết hóa học, liên kết hấp phụ, liên kết bằng lực mao dẫn và nằm ở trạng thái tự do.

Nước liên kết hóa học là nước tham gia vào cấu trúc mạng lưới tinh thể của các chất tạo thành bởi liên kết hóa trị và chỉ bị tách ra ở nhiệt độ cao. Trong đá xi măng, nước liên kết hóa học tham gia vào thành phần các sản phẩm tạo thành khi hydrat hóa các khoáng xi măng. Ví dụ: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ có nước liên kết bằng lực ion và chỉ bị tách ra ở $300\div 500^\circ\text{C}$, riêng nước trong $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mặc dù ở trạng thái liên kết hóa học nhưng lại bị tách ra ở 100°C .

Nước hấp phụ là nước được giữ lại và phân bố trên bề mặt các hạt pha rắn bằng lực Vandécvan của nguyên tử hay ion không bão hòa. Nước liên kết hấp phụ kém bền hơn

liên kết hóa học và thường bị tách ra khi sấy ở $105\div 110^{\circ}\text{C}$. Tính chất của lớp nước hấp phụ trên bề mặt các hạt pha rắn ít bị thay đổi, nhưng khi chúng tạo thành lớp mỏng từ 2÷3 phân tử thì có tính chất “giả rắn”.

Nước mao quản là nước được giữ lại trong các mao quản của đá xi măng có kích thước $d = 20\div 40\mu\text{m}$ bằng lực mao quản. Đường kính mao quản càng nhỏ thì lực mao quản càng lớn. Khả năng giữ nước của mao quản phụ thuộc vào đường kính của nó. Các mao quản thông nhau có đường kính $0,2\ \mu\text{m}$ có thể chứa đầy nước do hút và ngưng tụ hơi nước với chiều dày màng nước trong mao quản $0,1\ \mu\text{m}$. Nước mao quản của đá xi măng bị tách ra khi sấy ở $100\div 105^{\circ}\text{C}$. Khả năng tách nước của mao quản không những phụ thuộc vào nhiệt độ mà còn phụ thuộc vào đường kính mao quản và độ ẩm môi trường. Các mao quản có $d = 100\mu\text{m}$ bốc hơi nước khi độ ẩm tương đối của môi trường là $\varphi \leq 99\%$, còn các mao quản có $d = 10\mu\text{m}$ bốc hơi khi độ ẩm tương đối $\varphi \leq 89,9\%$ nhưng các mao quản có $d = 1\mu\text{m}$ chỉ bốc ẩm khi $\varphi \leq 34,8\%$. Nếu độ ẩm tương đối của môi trường lớn hơn độ ẩm tới hạn trên thì xảy ra trường hợp ngược lại là ngưng tụ hơi nước trong mao quản. Vì thế đá xi măng và bê tông có độ ẩm thay đổi là do sự thay đổi độ ẩm tương đối và nhiệt độ môi trường.

Nước tự do chứa đầy trong các lỗ rỗng lớn của đá xi măng, chúng được giữ lại bởi một vài lớp phân tử phân bố trên bề mặt pha rắn và liên kết hấp phụ. Nước tự do được tách ra bằng cách sấy và li tâm. Khi thay đổi nhiệt độ, nước chứa trong các lỗ rỗng lớn khác nhau có sự thay đổi trạng thái khác nhau. Khi làm lạnh sản phẩm đến nhiệt độ $t \leq 0^{\circ}\text{C}$ thì nước trong các lỗ rỗng và mao quản lớn bị đông lại, nhưng ở các mao quản nhỏ thì nước bị đông đặc ở nhiệt độ thấp hơn. Đường kính mao quản càng nhỏ thì nhiệt độ đông đặc của nước càng thấp, có khi tới $- 25^{\circ}\text{C}$.

6.8. TÍNH KIỂM CỦA PHA LỎNG TRONG HỒ VÀ ĐÁ XI MĂNG

Pha lỏng của hồ và đá xi măng là nước chứa các chất hòa tan như $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , KOH ... Sự tồn tại các hợp chất hòa tan trong nước tạo nên tính kiềm cao của pha lỏng trong hồ và đá xi măng.

Tính kiềm của pha lỏng trong hồ và đá xi măng được đặc trưng bằng độ pH thông thường bằng 12÷13. Độ pH của pha lỏng có ảnh hưởng lớn đến tính ăn mòn cốt thép trong đá xi măng. Khi độ pH = 5÷10 thì cốt thép bị ăn mòn mạnh, nhưng nếu pH = 10 thì tính ăn mòn giảm đi, đặc biệt khi pH = 14 thì sự ăn mòn cốt thép ngừng lại. Nguyên nhân của hiện tượng ăn mòn cốt thép giảm khi độ pH tăng lên là do trong môi trường kiềm trên bề mặt cốt thép tạo thành màng bảo vệ bằng hợp chất khó tan $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ngăn cản sự ăn mòn tiếp theo của cốt thép. Khi độ pH càng cao thì khả năng hòa tan của

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ càng giảm do đó khả năng bảo vệ cốt thép càng cao. Giới hạn của việc bảo vệ cốt thép là độ pH trong môi trường phải lớn hơn 12. Trong thời gian bảo quản và sử dụng bê tông cốt thép, độ pH của pha lỏng bị giảm do sự cacbonát hóa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ trong đá xi măng dưới tác dụng của CO_2 trong không khí. Khi độ pH của pha lỏng bị giảm xuống ≤ 12 thì sự ăn mòn cốt thép xảy ra. Vì vậy, để bảo vệ cốt thép người ta thường tạo ra lớp bề mặt sản phẩm đặc chắc dày $1,5 \div 2$ cm ngăn cản sự xâm nhập của CO_2 từ môi trường bên ngoài vào trong sản phẩm. Khi bê tông cốt thép làm việc trong môi trường không khí có độ ẩm tương đối nhỏ hơn 60% thì sự ăn mòn cốt thép không xảy ra. Tốc độ ăn mòn cốt thép không những phụ thuộc vào độ pH của môi trường mà còn phụ thuộc vào sự có mặt của các chất trong đá xi măng. Khi trong đá xi măng có ion SO_4^{2-} , Cl^- ... thì sự ăn mòn cốt thép tăng lên, nhưng khi có các chất nitrat, crômát natri... thì tốc độ ăn mòn giảm đi. Bê tông cốt thép sử dụng các loại xi măng khác nhau gây nên sự ăn mòn cốt thép trong đá xi măng khác nhau. Ví dụ: pha lỏng của đá xi măng poóc lăng xỉ và xi măng poóc lăng Puzolan có tính kiềm nhỏ hơn xi măng poóc lăng thường nên tính ăn mòn cốt thép lớn hơn. Khi muốn bảo vệ cốt thép khỏi bị ăn mòn người ta phải dùng các biện pháp khác như dùng sơn phủ cốt thép, tăng độ đặc chắc của bê tông...

Chương 7

TÍNH CHẤT CƠ LÝ CỦA XI MĂNG

Xi măng poóc lăng là chất kết dính được sử dụng rộng rãi trong thực tế xây dựng. Trong quá trình sử dụng, người ta không chỉ quan tâm đến các tính chất lý học và cơ học của xi măng mà còn chú ý đến các tính chất của xi măng sau khi đã rắn chắc. Một số tính chất lý học và cơ học chủ yếu của xi măng poóc lăng được đưa ra dưới đây.

7.1. KHỐI LƯỢNG RIÊNG VÀ KHỐI LƯỢNG THỂ TÍCH.

Khối lượng riêng γ_a của xi măng phụ thuộc vào thành phần khoáng clanhke xi măng poóc lăng và dạng phụ gia pha vào. Trong clanhke xi măng poóc lăng, hàm lượng khoáng C_3A và C_4AF có khối lượng riêng lớn, do đó khi hàm lượng của chúng càng lớn thì γ_a của xi măng càng cao. Khi pha vào xi măng các loại phụ gia khác nhau và hàm lượng khác nhau, khối lượng riêng γ_a của xi măng cũng khác nhau. Xi măng poóc lăng thông thường có khối lượng riêng $\gamma_a = 3,0 \div 3,2 \text{ g/cm}^3$, xi măng poóc lăng xỉ và xi măng poóc lăng puzolan thường có $\gamma_a = 2,7 \div 2,9 \text{ g/cm}^3$.

Khối lượng thể tích đồ đồng γ_o của xi măng phụ thuộc vào loại xi măng, độ nghiêng mịn và độ lèn chặt của xi măng. Xi măng có hàm lượng các khoáng C_3A , C_4AF càng lớn, γ_a càng lớn, đồng thời độ lèn chặt của xi măng càng lớn thì γ_o càng cao. Khi độ mịn càng cao, khối lượng thể tích của xi măng càng nhỏ. Để đặc trưng cho khối lượng thể tích của xi măng poóc lăng thường sử dụng hai dạng:

Khối lượng thể tích ở dạng tươi: $\gamma_o = 900 \div 1100 \text{ kg/m}^3$.

Khối lượng thể tích ở dạng chặt: $\gamma_o = 1400 \div 1700 \text{ kg/m}^3$.

Khối lượng thể tích dạng đồ đồng của xi măng thường dùng để tính toán xylô, bunke chứa và bảo quản xi măng. Thông thường trong tính toán, khối lượng thể tích đồ đồng γ_o lấy trung bình bằng 1200 kg/m^3 .

7.2. LƯỢNG NƯỚC YÊU CẦU VÀ ĐỘ DẸO TIÊU CHUẨN.

Lượng nước yêu cầu của xi măng hay lượng nước tiêu chuẩn là lượng nước cần thiết để hydrat hoá các khoáng của clanhke xi măng và đảm bảo độ linh động cần thiết của hỗn hợp khi thi công. Lượng nước yêu cầu cũng là lượng nước cần thiết để điều chế hồ có độ dẻo tiêu chuẩn.

Xi măng poóc lăng là chất kết dính có lượng nước tiêu chuẩn thấp và phụ thuộc vào thành phần của clanhke xi măng, độ mịn xi măng, lượng và loại phụ gia pha vào. Khi xi măng có hàm lượng các khoáng C_3A , C_3S càng lớn, lượng nước yêu cầu càng lớn. Độ mịn của xi măng càng cao, lượng nước yêu cầu càng cao. Pha vào xi măng các loại phụ gia khác nhau dẫn đến lượng nước yêu cầu cũng khác nhau. Xi măng pha phụ gia khoáng hoạt tính nguồn gốc kết tủa như diatômít, trêpen có lượng nước yêu cầu lớn hơn xi măng pha xỉ lò cao hoặc phụ gia nguồn gốc núi lửa như tốp, đá bọt... Thông thường lượng nước yêu cầu của xi măng poóc lăng từ 24÷28% và xi măng poóc lăng puzolan thì từ 35÷40% khối lượng xi măng. Khi nhào trộn hỗn hợp bê tông với lượng nước lớn sẽ làm tăng độ rỗng của sản phẩm, làm giảm tính chống thấm, tính chịu lạnh và cường độ bê tông.

Để giảm lượng nước yêu cầu của xi măng, khi nhào trộn có thể đưa vào các loại phụ gia hoạt tính bề mặt với hàm lượng từ 0,1÷0,3% khối lượng xi măng sẽ làm tăng được cường độ và tính chống thấm của bê tông.

7.3. SỰ ĐÔNG KẾT CỦA XI MĂNG POỐC LĂNG

Quá trình một hỗn hợp xi măng nước tương đối linh động dần dần đặc lại và có cường độ ban đầu nào đó thì gọi là quá trình đông kết. Khi đó sự tác động cơ học lại hỗn hợp này gặp khó khăn và không thể được vì nó có ảnh hưởng đến sự hình thành cấu trúc và cường độ sản phẩm sau này. Vì vậy các chất kết dính cần phải có thời kỳ đông kết hợp lý, cho phép chuẩn bị các hỗn hợp bê tông và sử dụng chúng trong thời gian thi công.

Khi nhào trộn xi măng với nước, đầu tiên xảy ra quá trình đông kết hỗn hợp, sau đó là quá trình rắn chắc và phát triển cường độ. Tốc độ đông kết của xi măng phụ thuộc vào thành phần khoáng của clanhke xi măng, độ nghiền mịn, loại phụ gia và lượng phụ gia đưa vào, điều kiện môi trường, lượng nước nhào trộn. Khi clanhke xi măng poóc lăng có hàm lượng các khoáng C_3A và C_3S càng lớn thì sự đông kết xảy ra càng nhanh. Tăng độ nghiền mịn của xi măng, giảm lượng nước nhào trộn cũng làm tăng sự đông kết của hỗn hợp xi măng. Pha vào xi măng các loại phụ gia khác nhau, tốc độ đông kết của xi măng cũng khác nhau. Xi măng không pha phụ gia thạch cao có tốc độ đông kết nhanh và tạo ra sản phẩm có cường độ rất thấp. Thạch cao pha vào khi nghiền mịn xi măng nhằm điều chỉnh tốc độ đông kết của xi măng. Hàm lượng thạch cao pha vào chủ yếu phụ thuộc vào hàm lượng C_3A trong clanhke xi măng. Với xi măng poóc lăng, hàm lượng thạch cao thường dao động từ 3÷6%, ngoài giới hạn đó đều có tác dụng xấu cho quá trình đông kết. Loại thạch cao pha vào cũng có ảnh hưởng đến tốc độ đông kết của xi măng. Nếu sử dụng thạch cao dạng $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ pha vào xi măng, khi thừa ít thạch cao cũng làm tăng nhanh quá trình đông kết của xi măng. Vì vậy hàm lượng thạch cao pha vào xi măng phụ thuộc không chỉ vào sự đông kết mà còn phụ thuộc vào các tính chất khác như cường độ, tốc độ đóng rắn, biến dạng co ngót, tính chịu lạnh... Ảnh hưởng của thạch cao

đến tốc độ đông kết của xi măng poóc lăng được giải thích bởi sự tác dụng của nó với C_3A để tạo thành dạng ettringit $3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.31H_2O$ bao bọc xung quanh các khoáng aluminat, ngăn cản sự xâm nhập của nước tới các khoáng này và làm chậm tốc độ phản ứng thủy hoá. Để điều chỉnh sự đông kết của xi măng, ngoài thạch cao còn sử dụng các phụ gia khác. Sự có mặt của thủy tinh lỏng, xôđa, $CaCl_2$, nitrát... trong xi măng làm tăng sự đông kết, nhưng các chất đường, borat lại làm giảm sự đông kết. Có một số chất phụ gia, ví dụ như $FeCl_3$, tùy thuộc vào hàm lượng pha vào mà có khả năng làm tăng hay giảm sự đông kết. Với 2% $FeCl_3$ pha trộn vào xi măng làm chậm sự đông kết, nhưng > 2% thì lại làm tăng nhanh sự đông kết. Tốc độ đông kết của xi măng cũng bị ảnh hưởng nhiều bởi tỷ lệ N/X và nhiệt độ môi trường. Khi tăng tỷ lệ N/X, giảm nhiệt độ môi trường đóng rắn, sự đông kết của xi măng bị giảm đi và ngược lại. Trong môi trường không khí khô, CO_2 không ảnh hưởng đến tốc độ đông kết, nhưng trong môi trường không khí ẩm thì sự có mặt khí CO_2 làm tăng sự đông kết của xi măng. Theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 2682-1999 yêu cầu về thời gian đông kết của xi măng poóc lăng như sau:

- Thời gian bắt đầu đông kết không sớm hơn 45 phút;
- Thời gian kết thúc đông kết không chậm hơn 375 phút.

7.4. TÍNH ỔN ĐỊNH THỂ TÍCH.

Các chất kết dính nói chung và xi măng nói riêng cần phải ổn định thể tích trong quá trình rắn chắc. Xi măng thay đổi thể tích trong quá trình rắn chắc sẽ dẫn đến làm suy giảm cường độ, có khi dẫn tới phá hủy sản phẩm. Sự thay đổi thể tích trong quá trình rắn chắc hay tính không ổn định thể tích của các loại xi măng có thể xảy ra khi trong xi măng có chứa hàm lượng CaO tự do và MgO tự do lớn. Do CaO tự do và MgO tự do bị hydrát hóa chậm khi tác dụng với nước kèm theo sự thay đổi thể tích trong sản phẩm có xi măng đã rắn chắc, vì vậy làm xuất hiện ứng suất và có thể phá hoại sản phẩm. Đối với xi măng, yêu cầu hàm lượng CaO tự do phụ thuộc vào công nghệ sản xuất, nhưng hàm lượng MgO trong xi măng không lớn hơn 5%.

Sự thay đổi thể tích của đá xi măng còn xảy ra khi sử dụng các sản phẩm vữa hay bê tông trong môi trường có các hợp chất sunphat. Khi đó sẽ xảy ra phản ứng giữa khoáng hydrô aluminat canxi trong đá xi măng và hợp chất sunphat trong môi trường tạo thành ettringite làm thay đổi thể tích sản phẩm, xuất hiện ứng suất và giảm cường độ sản phẩm. Theo tiêu chuẩn Việt Nam 2682: 1999, độ ổn định thể tích của xi măng được xác định theo phương pháp Lơ Chatelier không lớn hơn 10 mm.

7.5. CƯỜNG ĐỘ CỦA XI MĂNG

Một tính chất quan trọng của xi măng là khả năng rắn chắc khi tác dụng với nước và chuyển hỗn hợp dẻo thành trạng thái dạng đá, tạo cho sản phẩm có cường độ. Cường độ

cơ học của đá xi măng càng cao, tốc độ phát triển cường độ càng lớn thì chất lượng của xi măng hay chất kết dính càng cao. Để đánh giá xi măng có thể căn cứ vào cường độ cuối cùng đạt được khi rắn chắc và tốc độ rắn chắc- được đặc trưng bởi tốc độ phát triển cường độ xi măng rắn chắc theo thời gian. Cường độ cơ học của xi măng có thể đánh giá bằng các phương pháp khác nhau như theo cường độ chịu nén, cường độ chịu uốn... Cường độ của xi măng được xác định theo TCVN 6016: 1995.

Mức xi măng đặc trưng cho khả năng chịu nén của mẫu xi măng được chế tạo và xác định theo tiêu chuẩn. Theo TCVN 2682:1992, xi măng poóc lăng có thể có các mức PC30, PC40, PC50 là giới hạn bền nén sau 28 ngày tính bằng N/mm^2 đưa ra trong bảng 7.1.

Xi măng poóc lăng là chất kết dính có cường độ cao trước hết phụ thuộc vào thành phần khoáng và cấu trúc của clanhke xi măng, tỉ lệ nước nhào trộn, phụ gia pha vào xi măng và điều kiện rắn chắc. Chỉ tiêu cường độ của các xi măng khác nhau (theo tiêu chuẩn Liên xô cũ) được đưa ra ở bảng 7.2.

Bảng 7.1. Chỉ tiêu cường độ của xi măng poóc lăng theo TCVN 2682:1992

Chỉ tiêu của xi măng	Mức xi măng		
	PC30	PC40	PC50
Giới hạn bền nén N/mm^2			
- Sau 3 ngày	16	21	31
- Sau 28 ngày	30	40	50

Bảng 7.2. Chỉ tiêu cường độ của các loại xi măng khác nhau

Xi măng	Cường độ sau 28 ngày (kg/cm^2) không nhỏ hơn							
	Khi uốn với mác				Khi nén với mác			
	300	400	500	600	300	400	500	600
Poóc lăng	45	55	60	65	300	400	500	600
Poóc lăng dẻo	45	55	60	-	300	400	500	600
Poóc lăng kỵ nước	45	55	-	-	300	400	-	-
Poóc lăng bền sunphát	-	55	-	-		400	-	-

Cường độ của xi măng phụ thuộc vào thành phần khoáng, chủ yếu là các khoáng C_3S , C_2S , C_3A và C_4AF . Trong các khoáng của clanhke xi măng poóc lăng, C_3S là khoáng có hàm lượng lớn nhất và có cường độ cao nhất, tốc độ phát triển cường độ nhanh, còn C_2S là khoáng có tốc độ phát triển cường độ tương đối chậm ở thời kì đầu, sau đó tốc độ phát triển cường độ tăng dần. Các khoáng nóng chảy C_3A hydrát hóa

nhánh nhưng cường độ phát triển thấp, còn C_4AF có cường độ tương đối cao nhưng vẫn thấp hơn so với C_2S . Vì vậy khi xi măng có hàm lượng C_3S , C_2S nhiều thì cường độ cuối cùng của sản phẩm cao và xi măng có C_3A nhiều thì cường độ thấp. Trong clanhke xi măng, các khoáng có hàm lượng khác nhau nhưng hàm lượng chủ yếu là C_3S , vì vậy nó là khoáng ảnh hưởng quyết định tới cường độ và tốc độ rắn chắc của xi măng. Sau 7 ngày rắn chắc C_3S có thể đạt gần 70% cường độ cuối cùng, còn C_2S rắn chắc chậm hơn, sau 12 tháng mới đạt cường độ đủ cao. Khi C_3A rắn chắc ở trạng thái đơn khoáng thì cường độ rất thấp, nhưng trong clanhke cùng với các khoáng khác thì vai trò của C_3A tăng lên đáng kể. Khi hàm lượng khoáng C_3A trong xi măng không lớn (5- 12%), khoáng này có khả năng làm tăng tốc độ phát triển cường độ của chất kết dính vào thời kỳ đầu rắn chắc. Ảnh hưởng của hàm lượng các khoáng khác nhau đến cường độ của xi măng poóc lăng được thể hiện qua bảng 7.3.

Bảng 7.3. Sự phụ thuộc của cường độ và tốc độ phát triển vào hàm lượng các khoáng xi măng poóc lăng (Theo C.Đ. Ôkôrôkóp)

Thành phần khoáng (%)				Cường độ nén(kG/cm ²) Sau (ngày)				Tốc độ phát triển cường độ % (so với 28 ngày)			
C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	3	7	28	180	3	7	28	180
70	5	12,5	12,5	138	238	346	398	40	69	100	115
55	20	12,5	12,5	126	197	369	375	38	60	100	102
40	35	12,5	12,5	63	116	264	293	31	57	100	113
25	50	12,5	12,5	33	88	203	269	16	43	100	133

Cường độ của xi măng còn phụ thuộc vào cấu trúc của clanhke xi măng poóc lăng. Nếu các clanhke có cùng thành phần hóa học thì loại clanhke nào có hàm lượng pha thủy tinh lớn, kích thước các tinh thể C_3S , C_2S nhỏ thì cường độ xi măng cao. Độ mịn của xi măng và thành phần hạt của nó cũng ảnh hưởng đến cường độ và các tính chất khác của xi măng. Khi độ mịn càng cao, thành phần hạt của xi măng càng hợp lý thì cường độ của xi măng càng cao và phát triển nhanh trong giai đoạn đầu rắn chắc. Trong quá trình bảo quản xi măng, thời gian bảo quản có ảnh hưởng lớn đến cường độ. Khi xi măng bảo quản càng lâu, môi trường có độ ẩm càng lớn thì sự giảm cường độ xi măng càng lớn. Xi măng có độ mịn càng lớn, thời gian bảo quản càng dài thì sự giảm cường độ càng nhanh. Sau 3 tháng bảo quản, cường độ xi măng có thể giảm từ 15÷20%, sau 6 tháng cường độ giảm 20÷30% so với xi măng mới nghiền. Xi măng có pha các loại phụ gia khoáng hoạt tính như trepen, điatômít... gây nên sự giảm cường độ nhanh hơn trong thời gian bảo quản.

Các cấu kiện bê tông và bê tông cốt thép khi sử dụng sẽ chịu tác động của các lực khác nhau và gây nên lực kéo uốn. Cường độ chịu nén của xi măng càng cao, cường độ chịu uốn của xi măng càng cao. Ví dụ xi măng Liên xô mác 300 có chỉ số chịu uốn là khoảng $300/50 = 6$, nhưng khi mác 500 thì tỉ số này sẽ là $500/70 = 7,1$.

Lượng nước nhào trộn có ảnh hưởng lớn đến cường độ xi măng. Khi hàm lượng nước nhào trộn càng lớn, độ đặc chắc của sản phẩm càng giảm do đó cường độ càng giảm. Sự phụ thuộc của cường độ đá xi măng vào lượng nước nhào trộn biểu diễn theo phương trình:

$$\Pi = K \left(\frac{C}{C+a+e} \right)^2$$

Trong đó:

K - hằng số;

C, a, e - thể tích tuyệt đối của xi măng, không khí và nước trong hỗn hợp.

Theo phương trình này, cường độ của xi măng tỷ lệ với bình phương nồng độ xi măng trong một đơn vị thể tích. Khi tỷ lệ nước đối với xi măng là từ 0,4÷0,8, cường độ của bê tông biểu diễn theo phương trình:

$$R_b = AR_x (X/N - B);$$

Trong đó : A, B là hằng số.

Vì vậy khi lượng nước nhào trộn càng nhỏ, cường độ của bê tông càng cao. Cường độ của xi măng và bê tông còn phụ thuộc vào sự có mặt của các phụ gia pha vào hỗn hợp khi nhào trộn. Việc đưa vào hỗn hợp các phụ gia rắn nhanh như $CaCl_2$, Na_2CO_3 , NH_4OH ... làm tăng sự rắn chắc, vì vậy cường độ sau 3 ngày lớn gấp 1,5÷2 lần hỗn hợp không có phụ gia. Hàm lượng phụ gia pha vào thường $\leq 1,5\%$.

Điều kiện môi trường rắn chắc có ảnh hưởng lớn đến cường độ xi măng. Khi xi măng rắn chắc trong môi trường có độ ẩm cao, trong môi trường nước hay môi trường hơi nước thì cường độ phát triển nhanh. Trong môi trường không khí có độ ẩm tương đối $\varphi = 60\div 80\%$, sự phát triển cường độ chậm lại và khi độ ẩm tương đối nhỏ ($40\div 50\%$) thì sự đóng rắn bị ngừng lại. Gia công nhiệt ẩm làm tăng nhanh quá trình rắn chắc của xi măng. Sau 8÷10 giờ gia công nhiệt ẩm ở $70\div 80^\circ C$, cường độ của mẫu có thể đạt 60÷70% cường độ mẫu sau 28 ngày rắn chắc trong điều kiện thường. Khi nhiệt độ gia công nhiệt ẩm càng cao, sự phát triển cường độ càng nhanh. Tuy nhiên gia công nhiệt ẩm ở nhiệt độ và áp suất cao, thời gian lâu sẽ làm giảm cường độ cuối cùng của sản phẩm so với dưỡng hộ tự nhiên, làm giảm tính chống thấm của sản phẩm.

Nhiệt độ môi trường rắn chắc có ảnh hưởng đến sự phát triển cường độ của xi măng. Ở nhiệt độ từ $0\div 8^\circ C$, xi măng rắn chắc chậm hơn 2÷3 lần khi rắn chắc ở nhiệt độ từ

18÷20⁰C. Khi nhiệt độ < 0⁰C, sự rắn chắc bị ngừng lại. Nhiệt độ càng thấp, độ hoạt tính của xi măng càng nhỏ, tỉ lệ nước nhào trộn càng lớn thì cường độ của xi măng tăng càng chậm. Do đó bê tông hay xi măng rắn chắc ở nhiệt độ -10⁰C thường phải sử dụng hỗn hợp phụ gia CaCl₂, NaCl với tỉ lệ 3/7, nếu nhiệt độ thấp hơn nữa (từ -15⁰C đến -25⁰C) cần sử dụng hỗn hợp phụ gia NaNO₂ và K₂CO₃.

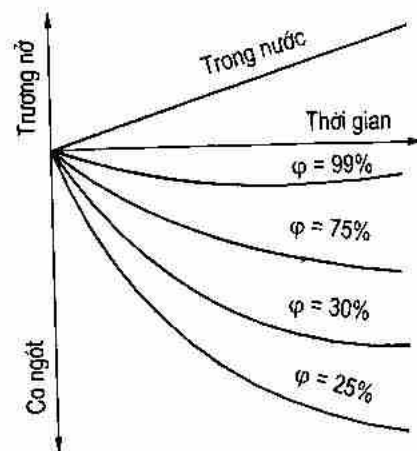
7.6. SỰ CO NGÓT VÀ TRƯƠNG NỠ CỦA ĐÁ XI MĂNG KHI THAY ĐỔI ĐỘ ẨM

Các sản phẩm được sản xuất từ hồ, vữa và bê tông xi măng có sự co ngót hay trương nở thể tích khác nhau phụ thuộc vào điều kiện môi trường sử dụng. Khi sử dụng trong môi trường không khí có độ ẩm tương đối thấp hơn độ ẩm của sản phẩm, nước sẽ bị bốc hơi và sản phẩm bắt đầu bị sấy khô. Đầu tiên nước tự do trong các lỗ rỗng lớn và trên bề mặt bị bay hơi, sau đó đến nước trong các mao quản có kích thước nhỏ bị bay hơi. Sự bay hơi nước của sản phẩm xảy ra cho đến khi đạt được sự cân bằng giữa hàm lượng ẩm trong môi trường không khí và trong mẫu.

Khi sấy sản phẩm ở nhiệt độ cao, nước trong sản phẩm bị bốc hơi. Nhiệt độ sấy sản phẩm càng cao, sự bốc hơi nước xảy ra càng mạnh, không những nước trong mao quản bị bay hơi mà cả nước liên kết hoá học cũng bị bay hơi. Quá trình mất nước và làm khô sản phẩm làm xuất hiện áp lực lớn dẫn đến co ngót thể tích sản phẩm, gây nên vết nứt lớn hoặc nứt tế vi làm giảm cường độ. Khi lượng nước bị bốc hơi từ sản phẩm càng lớn, áp lực tạo nên trong mẫu càng lớn, vì vậy biến dạng co ngót càng lớn. Độ ẩm tương đối của môi trường càng nhỏ, sự co ngót sản phẩm càng lớn.

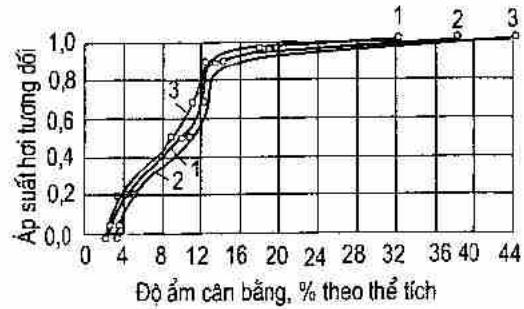
Các sản phẩm của xi măng có độ ẩm nhỏ sử dụng trong môi trường nước hay môi trường không khí có độ ẩm tương đối cao sẽ bị trương nở và kèm theo sự xuất hiện ứng suất nhỏ. Khảo sát biến dạng của sản phẩm trong khoảng nhiệt độ từ 0⁰C đến 60⁰C có ý nghĩa thực tế rất quan trọng vì đây là biến dạng lý học. Sự co ngót và trương nở của đá xi măng khi làm khô hay làm ẩm được biểu diễn ở hình 7.1.

Sự trương nở và co ngót của sản phẩm phụ thuộc không những vào điều kiện độ ẩm của môi trường mà còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác. Khi cấu trúc sản phẩm đá xi măng càng đặc chắc thì sự thay đổi thể tích càng nhỏ. Sử dụng xi măng có độ mịn cao làm tăng sự co ngót ở giai đoạn đầu đông rắn. Hàm lượng nước nhào trộn xi măng có ảnh hưởng lớn đến



Hình 7.1. Sự trương nở và co ngót của đá xi măng

co ngót của sản phẩm. Khi lượng nước nhào trộn càng lớn thì lượng nước dư càng nhiều, lỗ rỗng trong sản phẩm càng lớn, do đó sự co ngót của sản phẩm càng lớn. Mặt khác lượng nước nhào trộn lớn làm tăng độ ẩm cân bằng của sản phẩm, do đó khả năng bốc ẩm trong môi trường càng lớn. Đường cong bốc hơi của đá xi măng chế tạo từ hỗn hợp có tỉ lệ nước khác nhau có thể biểu diễn ở hình 7.2.



Hình 7.2. Đường cong bốc hơi của đá xi măng với tỷ lệ N/X: 1: 0,3; 2: 0,4; 3: 0,5.

Áp suất của môi trường xung quanh giảm làm bốc hơi nước từ các mao quản nhỏ của đá xi măng, do đó sản phẩm bị co ngót. Nước trong các lỗ rỗng lớn của đá xi măng bị bốc hơi khi áp suất tương đối của hơi nước trong môi trường gần bằng áp suất hơi bão hoà vốn có, nhưng sự co ngót này không đáng kể. Nước trong các mao quản nhỏ (có đường kính nhỏ hơn $0,2\mu\text{m}$) bắt đầu bị bốc hơi khi áp suất hơi tương đối nhỏ hơn áp suất hơi bão hoà. Khi độ ẩm tương đối trong môi trường thấp, sự co ngót còn xảy ra do sự mất nước hoá học của các sản phẩm hydrô silicat canxi thủy hóa trong đá xi măng. Các hydrô silicat canxi có tỷ lệ C/S = $0,8 \div 1$ chứa từ $2,5 \div 2,8$ phần tử nước trong môi trường có độ ẩm tương đối $\leq 35\%$ sẽ bị mất nước dần. Sự bay hơi nước của các tinh thể tobermôrit và các pha khác như CSH(B) kèm theo sự co ngót lớn khi độ ẩm của môi trường thấp.

Độ co ngót của đá xi măng hay bê tông phụ thuộc nhiều vào điều kiện rắn chắc. Khi gia công nhiệt ẩm sản phẩm đá xi măng hay bê tông bằng hơi nước với áp suất từ $8 \div 15 \text{at}$, sự co ngót của sản phẩm giảm đi khoảng 2 lần. Nếu đưa vào đá xi măng hay bê tông khi rắn chắc phụ gia rắn nhanh như CaCl_2 với hàm lượng đến 1,5% trọng lượng xi măng thì sự co ngót và trương nở tăng lên đáng kể. Đưa vào xi măng các chất dạng bột làm giảm sự co ngót. Tăng thời gian rắn chắc, sự co ngót của sản phẩm tăng lên (hình 7.3).

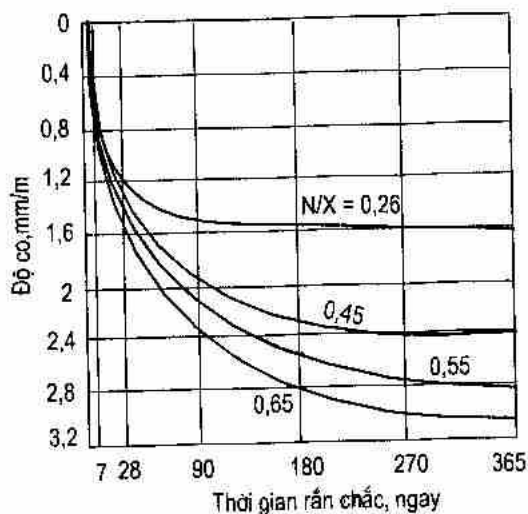
Khi sử dụng sản phẩm đá xi măng hay bê tông trong môi trường không khí, do CO_2 nên xảy ra hiện tượng cacbonát hóa bề mặt sản phẩm. Khả năng cacbonát hóa Ca(OH)_2 trong sản phẩm phụ thuộc vào nồng độ CO_2 trong không khí, độ ẩm tương đối của môi trường. Khi nồng độ CO_2 càng lớn, độ ẩm môi trường càng cao thì sự co ngót của sản phẩm giảm đi do quá trình cacbonát hóa tăng lên. Vì thế tùy thuộc vào loại xi măng, thành phần và điều kiện rắn chắc mà đá xi măng và bê tông có sự co ngót thể tích khác nhau. Đường biểu diễn sự co ngót của đá xi măng hay bê tông được chia làm 3 thời kì:

- Thời kì I: Sự co ngót rất nhỏ khi lượng mất ẩm lớn. Lượng mất ẩm là do nước thoát ra từ các lỗ rỗng lớn của đá xi măng.

- Thời kỳ II: Sự co ngót tăng lên khi độ mất ẩm tăng lên. Sự giảm khối lượng của sản phẩm là do mất nước từ các lỗ mao quản.

- Thời kỳ III: Sự co ngót thể tích lớn khi lượng mất ẩm nhỏ là do sự mất nước hóa học của các sản phẩm hydrat làm thay đổi cấu trúc mạng lưới tinh thể và các thành phần dạng gel.

Nếu mẫu đã sấy khô sau đó đặt vào môi trường nước thì không thể khôi phục được kích thước ban đầu của nó. Sự biến dạng co ngót của đá xi măng hay bê tông chủ yếu xảy ra trong 3 đến 4 tháng đầu tiên khi rắn chắc và chỉ ổn định sau 1÷2 năm.



Hình 7.3. Sự co ngót của đá xi măng phụ thuộc vào tỷ lệ N/X và thời gian đóng rắn.

7.7. TÍNH TỪ BIẾN CỦA ĐÁ XI MĂNG

Tính từ biến của đá xi măng hay bê tông là tính chất bị biến dạng không thuận nghịch dưới ảnh hưởng của lực tác dụng lên chúng do tải trọng bên ngoài, do nhiệt độ, độ co ngót và các nhân tố khác. Tính từ biến được xác định là hiệu giữa độ biến dạng toàn phần ϵ_n và tổng độ biến dạng ban đầu tức thời tại thời điểm đặt lực ϵ_0 và co ngót ϵ_Y được xác định trên mẫu không tải tại thời điểm t:

$$\epsilon_{tb} = \epsilon_n - (\epsilon_0 + \epsilon_Y)$$

Người ta xác định đặc trưng của từ biến theo công thức: $\varphi_{(t)} = \frac{\epsilon_{tb(t)}}{\epsilon_0}$

Mức độ từ biến sẽ là: $C_{(t)} = \frac{\varphi_{tb(t)}}{E_0} = \frac{\epsilon_{tb(t)}}{\sigma_0}$

Trong đó: σ_0 là đại lượng ứng lực trong bê tông vào thời điểm chất tải.

Biến dạng từ biến của đá xi măng hay bê tông có thể ổn định hay tăng liên tục đến khi phá hoại mẫu phụ thuộc vào tải trọng đặt vào mẫu. Khi tải trọng đặt vào mẫu đạt 50÷60% giới hạn bền nén thì tính từ biến có đặc tính tuyến tính. Nếu lực đặt vào mẫu lớn hơn 60% giới hạn bền nén thì tính từ biến không còn tuyến tính nữa và trong mẫu xuất hiện vết nứt tế vi. Tiếp tục tăng tải trọng đến 80÷90% giới hạn bền nén dẫn đến phá hủy sản phẩm.

Tính từ biến của đá xi măng hay bê tông phụ thuộc vào nhiều yếu tố. Trước hết tính từ biến phụ thuộc vào tải trọng đặt lên sản phẩm. Tải trọng tác dụng lên sản phẩm càng lớn, tính từ biến của nó càng cao. Nếu tải trọng tác dụng lên sản phẩm bằng 50% giới hạn bền nén thì tính từ biến của sản phẩm lớn gấp 2 lần khi tải trọng bằng 25% giới hạn bền nén của mẫu. Tỷ lệ nước/xi măng có ảnh hưởng lớn đến biến dạng từ biến của đá xi măng hay bê tông. Tỷ lệ N/X càng nhỏ thì tính từ biến của đá xi măng hay bê tông càng thấp. Sử dụng xi măng đóng rắn nhanh và cường độ cao để chế tạo sản phẩm làm giảm tính từ biến. Tính từ biến của đá xi măng hay bê tông còn phụ thuộc vào môi trường rắn chắc. Khi gia công nhiệt ẩm các sản phẩm ở điều kiện nhiệt độ hơi nước và áp suất cao cũng như các mẫu đã sấy khô thì tính từ biến giảm đi. Độ ẩm của mẫu càng lớn, độ ẩm môi trường càng cao thì tính từ biến càng cao. Cường độ của đá bê tông và xi măng càng lớn, tính từ biến của nó càng nhỏ.

Nguyên nhân của tính từ biến trong đá xi măng và bê tông là do tính lưu biến của các thành phần dạng gel và hiện tượng mao dẫn trong đá. Gel bao gồm các hạt phân tán cao cấu trúc tinh thể có kích thước 5 đến $100 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$ và không phụ thuộc vào dạng tinh thể hay vô định hình. Kích thước của các hạt càng nhỏ thì bề mặt riêng của chất mới tạo thành càng lớn, do đó tính từ biến càng cao và ngược lại. Vì vậy khi kích thước các hạt của chất mới tạo thành từ $5 \div 20 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$ thì có thể làm tăng tính từ biến, nhưng các hạt có kích thước từ $50 \div 200 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$ thì tính từ biến thấp hơn. Khi độ phân tán của các chất dạng gel giảm có khả năng làm giảm biến dạng từ biến, điều này không chỉ do sự tăng tính đặc của hệ mà còn làm giảm hàm lượng nước hấp thụ và nước mao quản trong chúng. Vì vậy tính từ biến xảy ra rõ nhất là sau 3÷4 tháng và giảm dần sau 1÷2 năm sử dụng sản phẩm.

Tính từ biến có ảnh hưởng tốt khi các sản phẩm có kích thước lớn vì nó làm giảm lực căng trong bê tông nhưng chúng làm giảm ứng lực ban đầu và tăng độ rỗng của sản phẩm đối với bê tông dự ứng lực.

7.8. TÍNH CHỊU LẠNH

Đá xi măng và bê tông trong xây dựng dân dụng, thủy lợi, giao thông... chịu tác động của sự thay đổi nhiệt độ môi trường. Khi bị lạnh, đầu tiên nước trong các lỗ rỗng lớn bị đông đặc thành nước đá ở 0°C , sau đó đến nước trong các lỗ mao quản và cuối cùng là ở các lỗ rỗng gel ở -78°C . Do sự đóng băng của nước trong bê tông hay đá xi măng làm xuất hiện áp lực lên thành lỗ rỗng và mao quản, làm xuất hiện ứng lực phá hoại cấu trúc đá xi măng và bê tông, làm giảm cường độ sản phẩm.

Tính chịu lạnh của đá xi măng và bê tông phụ thuộc vào độ rỗng, đặc tính của lỗ rỗng trong đá xi măng và bê tông. Khi độ đặc chắc của sản phẩm càng lớn, kích thước lỗ rỗng càng nhỏ thì tính chịu lạnh của nó càng cao. Hình dạng lỗ rỗng mao quản và lỗ

rõng lớn khác nhau gây nên tính chịu lạnh khác nhau của bê tông. Thành phần khoáng của xi măng có ảnh hưởng quan trọng đến tính chịu lạnh. Khi hàm lượng C_3A trong xi măng càng nhỏ, độ bền sunphát của xi măng càng lớn thì tính chịu lạnh của đá xi măng và bê tông càng cao. Do đó xi măng poóc lăng bền sunphát có tính chịu lạnh cao hơn xi măng poóc lăng thường. Tăng độ mịn của xi măng làm giảm tính chịu lạnh. Trong môi trường sử dụng có chứa các muối hòa tan và trong nước biển thì tính chịu lạnh bị giảm đi. Khi pha phụ gia hoạt tính vào xi măng thì tính chịu lạnh của bê tông bị giảm đi. Tính chịu lạnh của bê tông còn phụ thuộc vào điều kiện rắn chắc sản phẩm, tốc độ và độ dài đông lạnh. Để tăng tính chịu lạnh của bê tông và đá xi măng phải giảm lượng nước nhào trộn để tăng độ đặc của sản phẩm, sử dụng phụ gia tăng dẻo, gia công sản phẩm trong điều kiện nhiệt ẩm, sử dụng phụ gia kỵ nước... Mặt khác để tăng tính chịu lạnh cần phải lựa chọn loại xi măng có thành phần khoáng hợp lý, độ mịn vừa phải (độ mịn đạt $3000 \div 4000 \text{cm}^2/\text{g}$), có chế độ rắn chắc ban đầu hợp lý, hàm lượng phụ gia hoạt tính và phụ gia trợ pha vào xi măng khoảng $8 \div 10\%$.

7.9. TÍNH BỀN NÚT

Sự tạo thành vết nứt trong cấu trúc bê tông làm giảm khả năng chịu lực và ảnh hưởng có hại đến tuổi thọ công trình. Các vết nứt xuất hiện là do ứng lực hay biến dạng xuất hiện khi sản phẩm chịu tác động của tải trọng ban đầu, do sự thay đổi độ ẩm hay nhiệt độ cao.

Khả năng tạo thành vết nứt trong bê tông phụ thuộc vào giá trị chênh lệch của nhiệt độ và độ ẩm, vào tính chất của bê tông, cường độ sản phẩm. Ngoài ra tính bền nứt còn phụ thuộc vào khả năng chịu kéo tới hạn, kích thước và hình dạng sản phẩm, loại xi măng sử dụng... Khi sử dụng xi măng rắn chắc nhanh, tính bền nứt của bê tông tăng lên. Đưa vào hỗn hợp bê tông các loại phụ gia, đặc biệt là phụ gia hoạt tính bề mặt có ảnh hưởng lớn đến khả năng chịu kéo do đó làm tăng tính bền nứt. Khi đưa vào xi măng hay hỗn hợp bê tông các phụ gia hoạt tính bề mặt với hàm lượng $0,1 \div 2\%$ trọng lượng xi măng có thể tăng tính bền nứt của sản phẩm lên $1,3 \div 1,7$ lần. Kích thước sản phẩm càng lớn, cường độ sản phẩm càng nhỏ, lượng nước nhào trộn hỗn hợp chế tạo sản phẩm càng lớn thì tính bền nứt càng giảm.

Chương 8

ĐỘ BỀN CỦA ĐÁ XI MĂNG VÀ BÊ TÔNG CHỐNG LẠI TÁC ĐỘNG CỦA CÁC NHÂN TỐ XÂM THỰC

Các sản phẩm đá xi măng và bê tông sử dụng trong thực tế có thể bị tác động bởi nhiều yếu tố xâm thực khác nhau và gây nên sự ăn mòn đá xi măng và bê tông. Quá trình ăn mòn đá xi măng và bê tông bao gồm một số dạng ăn mòn chủ yếu được đưa ra dưới đây:

8.1. ĂN MÒN HÓA HỌC

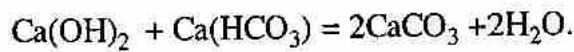
Trong thực tế sử dụng, đá xi măng và bê tông có thể bị tác động của môi trường chứa các muối hoà tan như nước biển, nước khoáng, nước ngầm, nước thải của các xí nghiệp công nghiệp và hóa chất... Phụ thuộc vào các chất chứa trong nước mà đá xi măng và bê tông bị ăn mòn khác nhau, do đó làm ảnh hưởng khác nhau đến tuổi thọ công trình. Quá trình ăn mòn hóa học của đá xi măng và bê tông trong môi trường có thể là do sự hòa tan các thành phần của đá xi măng, do nước có độ cứng nhỏ, do tác động của các chất chứa trong nước tham gia tác dụng với các thành phần của đá xi măng tạo thành các sản phẩm có thể tích lớn hay các khối vô định hình dễ hòa tan bằng nước, do phản ứng trao đổi của các chất trong nước và đá xi măng. Dựa trên cơ chế gây ăn mòn đá xi măng và bê tông có thể chia ra một số dạng ăn mòn hóa học sau đây.

8.1.1. Ăn mòn khử kiềm

Ăn mòn khử kiềm xảy ra do tác dụng của nước mềm. Trong đá xi măng có chứa các chất kiềm, trong đó chủ yếu là Ca(OH)_2 có độ hòa tan là 1,3 g/lít ở nhiệt độ thường. Trong nước mềm, Ca(OH)_2 sẽ hòa tan vào nước gây nên sự giảm nồng độ Ca(OH)_2 trong đá xi măng và bê tông, do đó gây nên sự khử kiềm. Khi nồng độ Ca(OH)_2 giảm đi đến một mức độ nhất định thì bắt đầu xảy ra sự phân hủy các hợp chất khác trong đá xi măng. Khi nồng độ CaO trong đá xi măng $\leq 1,1$ g/lít thì hydrôsilicat canxi cao bazơ như $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bị phân hủy tạo ra Ca(OH)_2 . Nếu nồng độ CaO trong đá xi măng tiếp tục giảm đến $< 1,08$ g/lít thì $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ bị phân hủy. Khi nồng độ CaO $< 0,56$ g/lít thì $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bị phân hủy và chuyển thành $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Khi nồng độ CaO trong dung dịch tiếp tục giảm xuống $< 0,36$ g/lít thì $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bị phân hủy. Khoáng hydrô silicat canxi có độ bazơ thấp tương đối bền vững, ví dụ CSH(B) chỉ

bị phân hủy khi nồng độ CaO trong đá xi măng $< 0,06 \div 0,08 \text{g/lít}$. Do sự phân hủy các hợp chất khi xảy ra sự khử kiềm của đá xi măng làm xuất hiện các kẽ nứt, lỗ rỗng trong đá và giảm cường độ sản phẩm. Nếu nồng độ Ca(OH)_2 trong đá xi măng (tính theo CaO) giảm đi 30÷40% thì cường độ của đá xi măng giảm đi 40 ÷50%.

Ăn mòn khử kiềm đá xi măng phụ thuộc vào nhiều yếu tố. Trước hết sự ăn mòn khử kiềm phụ thuộc vào loại nước sử dụng. Trong môi trường nước lọc có áp suất thì sự ăn mòn khử kiềm xảy ra mạnh, nước càng sạch thì sự ăn mòn xảy ra càng mạnh. Trong nước chứa các hợp chất như bicacbonát canxi và magiê, sự hòa tan của Ca(OH)_2 bị giảm đi, do đó sự ăn mòn khử kiềm giảm đi vì khi đó xảy ra phản ứng:



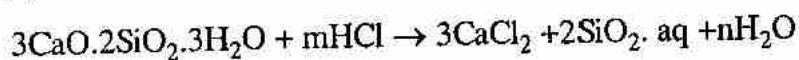
Sự tạo thành CaCO_3 trong đá xi măng làm tăng mật độ sản phẩm do CaCO_3 lấp đầy các lỗ rỗng, do đó làm giảm sự khử kiềm. Vì vậy khi hàm lượng muối bicarbonic trong nước $\leq 1,5 \div 22 \text{ mg/lít}$ thì nước mới gây nên ăn mòn khử kiềm đá xi măng và bê tông. Các hợp chất khác như NaCl , Na_2SO_4 có trong nước làm tăng tính hoà tan của Ca(OH)_2 , do đó làm tăng quá trình ăn mòn khử kiềm. Khi bề mặt sản phẩm bị cacbonát hoá do sự tồn tại của CO_2 trong không khí hay đưa vào xi măng các loại phụ gia hoạt tính thì sự ăn mòn khử kiềm đá của xi măng giảm đi.

8.1.2. Ăn mòn axit

Quá trình ăn mòn axit đá xi măng hay bê tông xuất hiện do các axit vô cơ và hữu cơ tác dụng với hydroxit canxi và các hợp chất khác trong đá xi măng. Phụ thuộc vào nồng độ của axit, loại axit (hay độ pH của môi trường) mà quá trình ăn mòn này xảy ra với mức độ khác nhau. Xi măng có độ bazơ cao không chỉ tác dụng với axit mà còn với cả các muối $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 ... của axit mạnh. Độ pH của dung dịch nước chứa các chất khác nhau như sau:

Nước vôi bão hoà ở 25°C:	pH = 12,4
Dung dịch bão hoà Mg(OH)_2 ở 25°C:	pH = 10,5
Dung dịch trung tính:	pH = 7
Nước bão hoà CO_2 ở 25°C:	pH = 5,72
Dung dịch chứa axit axêtic 1%:	pH = 3,5
Dung dịch chứa axit sunphuaric 0,1N:	pH = 1

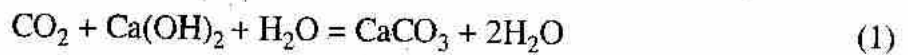
Do tác dụng của các axit trong dung dịch với các thành phần trong đá xi măng hay bê tông tạo thành các muối canxi và các khối vô định hình như $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$, Al(OH)_3 , Fe(OH)_3 . Ví dụ phản ứng:



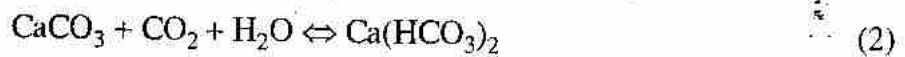
Các sản phẩm tạo thành hoà tan trong nước làm giảm cường độ của đá xi măng và bê tông, sau đó dẫn đến phá hoại sản phẩm. Độ pH của môi trường nước càng nhỏ, khả năng ăn mòn axit càng mạnh. Đối với các công trình sử dụng bê tông thường, tác dụng ăn mòn của nước axit đối với bê tông xảy ra khi $\text{pH} \leq 6,5$, còn đối với các bê tông đặc chắc khi $\text{pH} \leq 5,4$. Việc bảo vệ bê tông khỏi tác dụng của axit mạnh rất khó, vì vậy nếu sử dụng trong môi trường có các axit mạnh phải sử dụng xi măng bền axit.

8.1.3. Ăn mòn cacbonic

Trong nước nếu có CO_2 thì có thể xảy ra ăn mòn cacbonic do tác dụng của CO_2 với Ca(OH)_2 . Đầu tiên Ca(OH)_2 trong đá xi măng tác dụng với CO_2 theo phản ứng:



Sau đó CaCO_3 tiếp tục tác dụng với CO_2 trong nước theo phản ứng:



Nếu sự tác dụng của CO_2 trong dung dịch nước với Ca(OH)_2 chỉ xảy ra theo phương trình (1) thì CaCO_3 tạo thành sẽ lấp đầy lỗ rỗng làm tăng độ đặc của sản phẩm. Khi CO_2 tiếp tục tác dụng với CaCO_3 theo phương trình (2) thì $\text{Ca(HCO}_3)_2$ tạo thành bị hòa tan mạnh vào nước gây nên sự ăn mòn đá xi măng và bê tông làm giảm cường độ sản phẩm. Vì vậy trong môi trường nước có CO_2 thì bê tông bị phá hoại dần từ ngoài vào trong.

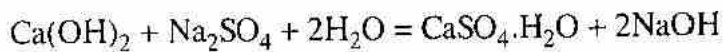
Thực tế trong nước luôn có một lượng nào đó các muối bicacbonat canxi và magiê nên để ngăn ngừa sự chuyển hoá $\text{Ca(HCO}_3)_2$ và $\text{Mg(HCO}_3)_2$ thành CaCO_3 và MgCO_3 cần phải có một lượng CO_2 nhất định trong nước. Lượng H_2CO_3 đó gọi là lượng axit (hay CO_2) ổn định và không gây nên sự ăn mòn. Khi hàm lượng $\text{Ca(HCO}_3)_2$ và $\text{Mg(HCO}_3)_2$ càng lớn thì lượng CO_2 ổn định càng lớn. Khi hàm lượng H_2CO_3 trong nước lớn hơn hàm lượng H_2CO_3 ổn định thì sự ăn mòn cacbonic bắt đầu xảy ra. Vì vậy, hàm lượng các muối $\text{Ca(HCO}_3)_2$ và $\text{Mg(HCO}_3)_2$ trong dung dịch càng nhỏ thì khả năng ăn mòn cacbonic càng lớn.

Khi trong nước có chứa các muối canxi thì lượng H_2CO_3 ổn định tăng lên, khả năng ăn mòn cacbonic càng giảm. Nếu hàm lượng các muối natri trong nước càng lớn thì lượng H_2CO_3 ổn định càng ít, khả năng ăn mòn cacbonic càng tăng. Để ngăn ngừa hiện tượng ăn mòn cacbonic ở các công trình ngập nước, người ta thường xếp đá vôi xung quanh các công trình.

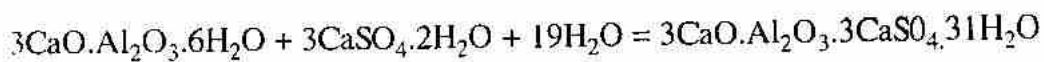
8.1.4. Ăn mòn sunphát

Trong môi trường nước có chứa ion SO_4^{2-} , khi tiếp xúc với đá xi măng và bê tông sẽ xảy ra sự ăn mòn sunphát. Quá trình ăn mòn sunphát đá xi măng và bê tông gồm có hai dạng là ăn mòn sunphoaluminat canxi và ăn mòn thạch cao.

Ăn mòn sunphoaluminát canxi xảy ra trong đá xi măng khi nồng độ ion SO_4^{2-} trong nước > 250 mg/lít. Khi đó $\text{Ca}(\text{OH})_2$ trong đá xi măng sẽ tác dụng với SO_4^{2-} theo phản ứng:



Thạch cao tạo thành sẽ tác dụng với hydrô aluminát canxi theo phản ứng:



Hợp chất tạo thành là hydrô sunphoaluminát canxi (hay gọi là ettringite) có độ hoà tan nhỏ, tăng thể tích lớn (gấp 4,6 lần so với C_3AH_6), do đó gây nên ứng suất làm phá hoại sản phẩm. Ăn mòn sunphoaluminát canxi xảy ra phụ thuộc vào nồng độ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ trong đá xi măng. Khi nồng độ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ càng thấp, sự ăn mòn càng nhỏ. Hiện tượng ăn mòn sunphát bắt đầu xảy ra trong đá xi măng tiếp xúc với môi trường nước có ion SO_4^{2-} khi nồng độ $\text{CaO} > 0,46$ g/lít.

Nếu trong nước tự nhiên, nước thải công nghiệp, nước biển có chứa CaSO_4 thì có sự kết hợp của CaSO_4 với hydrôaluminát canxi để tạo thành ettringite. Khi trong nước có nồng độ SO_4^{2-} (của các muối hoà tan như Na_2SO_4 , K_2SO_4 ...) lớn hơn 1000 mg/lít thì bắt đầu xảy ra sự ăn mòn thạch cao do sự lắng đọng của thạch cao tạo thành trong lỗ rỗng của đá xi măng làm thay đổi cấu trúc của đá xi măng, phá hoại sản phẩm.

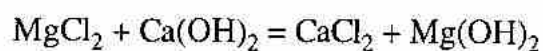
Để ngăn ngừa sự ăn mòn sunphát cần phải sử dụng xi măng có khoáng C_3A và C_3S thấp, sử dụng các phụ gia khoáng hoạt tính như trêpen, puzolan... Do tác dụng của SiO_2 hoạt tính và các thành phần khác của phụ gia với $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tạo thành $\text{CSH}(\text{B})$, vì vậy nồng độ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ trong đá xi măng giảm đi. Khi trong dung dịch có các muối NaCl , CaCl_2 .. thì khả năng tạo thành ettringit giảm đi, do đó sự ăn mòn sunphát giảm. Nếu nồng độ Cl^- trong nước > 1000 mg/lít thì nồng độ SO_4^{2-} cho phép là $(100 - 0,15\text{Cl}^-)$.

8.1.5. Ăn mòn sunphát magiênhì và magiênhì sunphát.

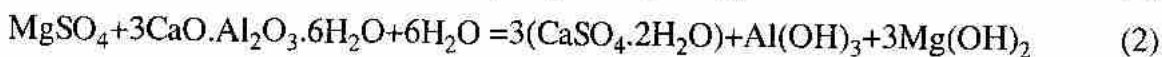
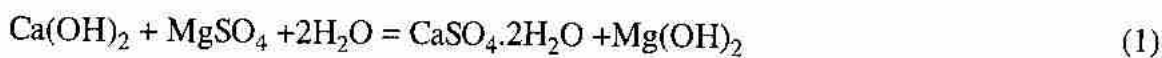
Trong môi trường nước tự nhiên và công nghiệp, ngoài các muối sunphát canxi, muối CaCl_2 còn có các muối của magiê như MgSO_4 , MgCl_2 ... Vì vậy khi sử dụng đá xi măng hay bê tông trong môi trường nước có chứa các muối magiê và magiê sunphát thì xảy ra hiện tượng ăn mòn làm giảm cường độ sản phẩm.

Sự tác dụng của các muối magiênhì với đá xi măng hay bê tông phụ thuộc vào các cation và anion trong môi trường nước. Các muối magiênhì hoà tan trong nước sẽ tác dụng với hydrôxít canxi tạo thành các sản phẩm là hydrôxít magiê $\text{Mg}(\text{OH})_2$ không hoà tan và không có tính kết dính dẫn đến sự ăn mòn bê tông và đá xi măng gọi là sự ăn mòn magiênhì.

Trong nước thường gặp muối $MgCl_2$, khi nồng độ Mg^{2+} trong nước lớn hơn 500 mg/lít thì gây nên ăn mòn đá xi măng theo phản ứng:



Các muối magiêhi có thể phân huỷ hydrôsilicat và hydrôaluminat canxi kèm theo sự phá hoại bê tông. Trong nước có tồn tại $MgSO_4$ thì xảy ra sự ăn mòn lớn nhất gọi là sự ăn mòn magiêhi sunphát. Khi đó $MgSO_4$ trong nước sẽ tác dụng với $Ca(OH)_2$ và các sản phẩm hydrát của đá xi măng theo phản ứng:



Do xảy ra các phản ứng trên nên cấu trúc của đá xi măng và bê tông bị thay đổi, gây nên ứng lực làm suy giảm cường độ và phá hoại sản phẩm. Mặt khác $Mg(OH)_2$ tạo thành có độ hoà tan nhỏ làm giảm độ pH của đá xi măng, vì vậy các hydrôaluminat canxi và hydrôsilicat canxi sẽ bị phân huỷ tạo ra $Ca(OH)_2$, phản ứng (1) lại tiếp tục xảy ra làm cho đá xi măng bị ăn mòn nhanh. Sự ăn mòn đá xi măng xảy ra mạnh khi nồng độ $MgSO_4$ trong nước lớn hơn 0,5÷0,75%.

Khi trong nước tồn tại đồng thời cả hai dạng muối magiêhi và magiê sunphát, có nghĩa là có cả Mg^{2+} và SO_4^{2-} thì sự ăn mòn đá xi măng càng mạnh. Nếu trong nước có các muối sunphát nhôm và kẽm, muối của amôniac thì cũng xảy ra sự ăn mòn đá xi măng và bê tông tương tự như muối $MgSO_4$ nhưng $(NH_4)_2SO_4$ gây nên sự ăn mòn nhanh hơn vì nó tạo ra NH_4OH hoà tan nhanh trong nước làm giảm độ pH của đá xi măng và bê tông. Do đó xi măng poóc lăng xỉ bền với môi trường có 2% $MgSO_4$ nhưng lại bị phá huỷ với 0,5% $(NH_4)_2OH$.

8.2. Ăn mòn hữu cơ

Các chất mỡ, chất béo, dấm cùng hàng loạt các chất khác trong thực phẩm và thải phẩm khi sản xuất chúng có tác dụng xâm thực đối với đá xi măng và bê tông. Trong mỡ và chất béo có chứa các axit cao phân tử bão hoà hay không bão hoà (ví dụ olêvin...) ở dạng este phức tạp và thường ở dạng tự do. Khi các chất béo và mỡ tiếp xúc với đá xi măng hay bê tông chúng sẽ tác dụng với $Ca(OH)_2$ tạo thành axit béo và rượu đa phân tử dễ bị rửa trôi, do đó gây nên sự ăn mòn bê tông. Các chất tác dụng với $Ca(OH)_2$ tạo thành các muối cũng có tác dụng gây ăn mòn đối với bê tông. Dầu hoá, các mỡ khoáng và các sản phẩm chưng cất dầu mỏ cũng gây nên ăn mòn nhưng mức độ khác nhau. Các sản phẩm chưng cất của nhựa than đá chứa phenol cũng có ảnh hưởng ăn mòn bê tông. Vì vậy để đảm bảo độ bền vững của bê tông trong môi trường xâm thực cần phải sử dụng bê tông có mật độ cao hay sử dụng các dạng xi măng đặc biệt.

8.3. ĂN MÒN LÝ HỌC

Sự thay đổi của độ ẩm kéo theo biến dạng co ngót và trương nở của vật liệu, sự lắng đọng của các muối hoà tan trong lỗ rỗng đá xi măng, sự đông lạnh và tan băng là các nhân tố gây nên sự ăn mòn lý học trong đá xi măng và bê tông.

Quá trình ăn mòn lý học xuất hiện khi các muối của môi trường xâm nhập vào lỗ rỗng đá xi măng. Khi nước trong các lỗ rỗng đá xi măng bốc hơi, nồng độ các muối tăng dần lên đến trạng thái bão hoà, sau đó các tinh thể của muối đó có thể tạo thành trong lỗ rỗng của đá xi măng hay bê tông, trong điều kiện thuận lợi có thể chứa đầy lỗ rỗng. Quá trình này kèm theo áp lực mạnh của các tinh thể lên thành lỗ rỗng làm xuất hiện ứng lực gây biến dạng trong đá xi măng và bê tông. Trong điều kiện nhiệt độ và độ ẩm nhất định, các muối như Na_2SO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ít nước hay không nước trong lỗ rỗng của đá xi măng có thể chuyển thành dạng có số lượng phân tử nước lớn như $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kèm theo sự tăng thể tích pha rắn từ 1,5 đến 3 lần làm xuất hiện ứng lực trong bê tông gây biến dạng lớn. Khi cường độ của đá xi măng càng lớn, độ rỗng của đá càng nhỏ thì tính bền trong điều kiện ăn mòn muối càng cao. Để giảm ảnh hưởng ăn mòn lý học dạng muối, có thể đưa vào bê tông các chất kỵ nước như etinsilicon natri với hàm lượng xấp xỉ 0,1%.

Thực tế các cấu kiện bê tông và bê tông cốt thép có thể chịu tác dụng của nóng lạnh thay đổi kế tiếp nhau trong trạng thái bão hoà nước. Khi nước chuyển thành băng, thể tích của chúng tăng lên gần 10%, do đó nước trong các lỗ rỗng và mao quản gây áp lực lớn lên thành lỗ rỗng, làm xuất hiện lực căng gây dẫn nở thể tích và kẽ nứt, làm giảm cường độ đá xi măng và bê tông và có thể gây nên sự ăn mòn.

8.4. TÍNH CHỊU NHIỆT VÀ TÍNH CHỊU LỬA CỦA ĐÁ XI MĂNG VÀ BÊ TÔNG

Trong thực tế sử dụng, các cấu kiện và công trình bê tông có thể chịu tác động của nhiệt độ cao. Sự tác động của nhiệt độ đến đá xi măng và bê tông đã đóng rắn bắt đầu xuất hiện ở $150 \div 200^\circ\text{C}$, nhưng tăng đáng kể ở nhiệt độ $\geq 500 \div 700^\circ\text{C}$. Điều này gây nên sự phân huỷ các hợp chất hydrát, hydrôsunphoaluminát canxi, hydrôsilicat canxi, làm thay đổi cường độ, gây biến dạng co ngót đá xi măng và bê tông.

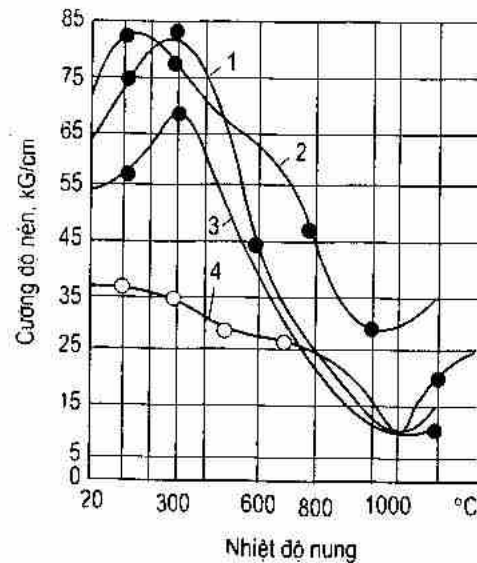
Các khoáng trong xi măng có khả năng chịu tác động khác nhau của nhiệt độ. Khi hydrát hoá khoáng alít, nếu nung nóng đến nhiệt độ $\leq 200^\circ\text{C}$ làm tăng độ bền của sản phẩm do sự hydrát tăng. Nếu nung nóng đến 500°C thì các hạt chưa hydrát hoá bị dẫn nở, các gel xi măng bị co lại làm xuất hiện ứng lực bên trong, làm giảm cường độ mẫu từ 20 đến 50%. Tăng nhiệt độ đốt nóng lớn hơn $500 \div 600^\circ\text{C}$, cường độ mẫu tiếp tục giảm nhanh do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bị phân huỷ. Nếu bảo quản mẫu trong nước hay môi trường ẩm, mẫu sẽ bị phá huỷ do sự hydrát lần thứ hai của CaO .

Khoáng bêlít- $\beta\text{C}_2\text{S}$ có tính chịu nhiệt lớn hơn alít. Khi đốt nóng đến nhiệt độ $200\div 400^\circ\text{C}$ thì cường độ của mẫu chứa $\beta\text{C}_2\text{S}$ tăng lên do sự hydrat hoá tăng, làm chặt các gel và các tinh thể. Tiếp tục tăng nhiệt độ đến $400\div 600^\circ\text{C}$, cường độ mẫu hầu như không thay đổi. Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ, cường độ của mẫu sẽ giảm đi nhưng vẫn lớn hơn mẫu khi chưa nung nóng.

Aluminát canxi có tính chịu nhiệt kém hơn alumôferít canxi. Khi đốt nóng mẫu sản phẩm C_3A đã rắn chắc lên đến 200°C thì cường độ mẫu tăng, nhưng khi nhiệt độ $> 200^\circ\text{C}$ thì cường độ mẫu giảm đi do có sự thay đổi cấu trúc mạng lưới của sản phẩm hydrat C_3AH_6 . Tăng nhiệt độ $> 275^\circ\text{C}$, C_3AH_6 sẽ bị mất nước và chuyển thành $\text{C}_3\text{AH}_{1,5}$, nếu nhiệt độ $> 600^\circ\text{C}$ thì tạo thành C_{12}A_7 , tại nhiệt độ $> 1000^\circ\text{C}$ thì tạo ra C_3A và làm tăng cường độ sản phẩm.

Các loại xi măng poóc lăng có thành phần khoáng khác nhau có tính chất chịu nhiệt và chịu lửa khác nhau không nhiều. Khi nhiệt độ đốt nóng đạt $100\div 150^\circ\text{C}$, cường độ đá xi măng tăng nhanh do sự hydrat hoá các khoáng tăng. Nhưng tăng nhiệt độ đến $155\div 400^\circ\text{C}$, cường độ của đá xi măng giảm dần do sự de hydrat hoá các sản phẩm hydrôaluminát canxi, đặc biệt là $400\div 600^\circ\text{C}$ thì cường độ mẫu giảm mạnh do sự phân huỷ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và thay đổi cấu trúc của C_3AH_6 . Khi nung nóng sản phẩm đá xi măng ở nhiệt độ từ $600\div 800^\circ\text{C}$ và bảo quản trong nước hay môi trường ẩm thì mẫu có thể bị phá huỷ.

Để tăng tính chịu nhiệt và chịu lửa của xi măng người ta đưa vào các loại phụ gia nghiền mịn như samốt, túp, trêpen, cát thạch anh ... với khối lượng từ 0,5 đến 1 phần trọng lượng của xi măng. Khi nung ở nhiệt độ cao $600\div 1200^\circ\text{C}$, các thành phần hoạt tính của phụ gia sẽ liên kết với CaO tạo ra khoáng mới làm tăng tính chịu nhiệt của đá xi măng. Sự thay đổi cường độ của một số loại đá xi măng khi nung nóng ở nhiệt độ cao đưa ra trong hình 8.1



Hình 8.1. Sự thay đổi cường độ của đá xi măng khi nung ở nhiệt độ cao.

1. Xi măng Poóc lăng (không có phụ gia);
2. Xi măng Poóc lăng 40% + samốt 60%;
3. Xi măng Poóc lăng 36% + crômanhêgi 53% + samốt 11%;
4. Xi măng Poóc lăng 36% + manhêgi 53% + samốt 11%.

Chương 9

CÁC DẠNG XI MĂNG POỐC LĂNG HỖN HỢP

9.1. XI MĂNG POỐC LĂNG HỖN HỢP

Xi măng poóc lăng hỗn hợp (PCB) được tạo thành do nghiền lẫn lẫn các xi măng poóc lăng, thạch cao và phụ gia khoáng. Theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6260:1997, hàm lượng phụ gia khoáng pha vào xi măng có thể đến 40% theo trọng lượng, trong đó hàm lượng phụ gia khoáng trơ không lớn hơn 20%. Xi măng poóc lăng hỗn hợp có hai mức là PCB 30 và PCB 40. Phụ gia khoáng pha vào xi măng gồm có phụ gia khoáng trơ và phụ gia khoáng hoạt tính, trong đó phụ gia khoáng hoạt tính là phụ gia chủ yếu sử dụng để pha trộn vào xi măng poóc lăng. Các phụ gia khoáng hoạt tính có ảnh hưởng thuận lợi đến xi măng poóc lăng do nó có thể cải thiện cấu trúc đá xi măng và bê tông, tăng độ bền đối với tấn công của sunphát, tăng tính chống thấm, giảm nhiệt hydrat và sự giãn nở nhiệt, tăng tính công tác và làm giảm giá thành sản phẩm. Ở nước ta hiện có hai dạng xi măng hỗn hợp chủ yếu là xi măng poóc lăng puzolan và xi măng poóc lăng xi.

9.1.1. Phụ gia khoáng hoạt tính

Phụ gia khoáng hoạt tính là các phụ gia nguồn gốc thiên nhiên hay nhân tạo, ở dạng nghiền mịn khi khuấy trộn với nước tự nó không đông rắn, nhưng có khả năng kết hợp với vôi ở nhiệt độ thường tạo thành các sản phẩm có tính chất kết dính. Khả năng liên kết với vôi của phụ gia ở nhiệt độ thường khi có mặt nước được gọi là hoạt tính puzolaníc. Độ hoạt tính của phụ gia phụ thuộc vào thành phần hoá và thành phần khoáng, tỷ lệ pha tinh thể và pha thuỷ tinh, độ nghiền mịn của phụ gia. Số lượng và bản chất của vôi thêm vào có ảnh hưởng đến nhiệt động học ninh kết và rắn chắc của hệ cũng như hàm lượng nước tham gia hình thành pha hydrat. Hiện nay độ hoạt tính của phụ gia khoáng được đánh giá thông qua chỉ số hoạt tính (với xi măng poóc lăng và với vôi) và độ hút vôi, trong đó chỉ số hoạt tính với xi măng poóc lăng là quan trọng nhất.

Căn cứ vào nguồn gốc tạo thành, phụ gia khoáng hoạt tính được chia thành hai loại là phụ gia nguồn gốc thiên nhiên và phụ gia nguồn gốc nhân tạo. Yêu cầu kỹ thuật của phụ gia khoáng sử dụng cho xi măng đưa ra theo TCVN 6882: 2001. Chỉ tiêu chất lượng của phụ gia khoáng quy định theo bảng 9.1.

Bảng 9.1: Chỉ tiêu chất lượng của phụ gia khoáng

Tên chỉ tiêu	Mức	
	Phụ gia hoạt tính	Phụ gia đầy
1. Chỉ số hoạt tính cường độ với xi măng poóc lăng sau 28 ngày so với mẫu đối chứng, %, không nhỏ hơn	75	
2. Thời gian kết thúc đông kết của vữa vôi - phụ gia, giờ, không muộn hơn	96	
3. Độ bền nước của vữa vôi - phụ gia	Đạt yêu cầu	
4. Hàm lượng tạp chất bụi và sét, %, không nhỏ hơn		3,0
5. Hàm lượng SO ₃ , %, không lớn hơn		4,0
6. Hàm lượng kiềm có hại của phụ gia sau 28 ngày, %, không lớn hơn		1,5

9.1.1.1. Phụ gia khoáng hoạt tính nguồn gốc thiên nhiên:

Phụ gia khoáng hoạt tính nguồn gốc thiên nhiên bao gồm phụ gia nguồn gốc núi lửa và phụ gia nguồn gốc kết tủa.

Phụ gia nguồn gốc núi lửa bao gồm tro núi lửa, túp, trass, đá bazan và đá bọt được tạo thành do hoạt động của núi lửa. Tùy thuộc vào điều kiện tạo thành mà các loại phụ gia này có đặc tính khác nhau. Tro núi lửa là loại đá xốp, chứa >60% các hạt dạng bụi, cát và đá dăm. Khi tro núi lửa bị lèn chặt tạo thành dạng đá xốp thì gọi là túp núi lửa. Khi túp núi lửa bị lèn chặt và biến chất thì tạo thành trass. Khối lượng thể tích túp và trass tương ứng là 1200÷1500 kg/m³ và 1800÷2000 kg/m³. Trong các loại phụ gia nguồn gốc núi lửa, đá bọt là loại phụ gia nhẹ nhất với khối lượng thể tích khoảng 500 kg/m³. Thành phần khoáng chủ yếu của các phụ gia nguồn gốc núi lửa là aluminosilicat, trong đó hàm lượng SiO₂ = 45÷70%; Al₂O₃ = 10-20%; ôxít kiềm thổ từ 2÷6%; ôxít kiềm 3÷8%. Yêu cầu kỹ thuật của đá bazan ở Việt nam sử dụng làm phụ gia cho xi măng đưa ra theo TCXD 208: 1998.

Phụ gia nguồn gốc kết tủa cũng có nhiều loại. Diatômít là đá kém bền, nhẹ, màu vàng hay vàng sáng, chứa chủ yếu là SiO₂ đến 94% và một số hợp chất khác như cacbonát, ôxít nhôm... Khi diatômít bị biến chất thì tạo thành dạng trêpen. Loại phụ gia có dạng đá bền nặng hơn trêpen, có thành phần gần với trêpen được gọi là gezơ. Khối lượng thể tích của các đá nguồn gốc kết tủa phụ thuộc vào mức độ lèn chặt, hàm lượng các tạp chất có lẫn mà dao động từ 400÷1600 kg/m³, trong đó diatômít có khối lượng thể tích nhỏ nhất và gezơ có khối lượng thể tích lớn nhất. Độ ẩm tự nhiên của diatômít và trêpen có thể dao động từ 15÷50%.

Hiện nay một số dạng phụ gia khoáng khác có thể được sử dụng làm phụ gia trợ hay phụ gia hoạt tính như đá silic, đá vôi. Việc lựa chọn loại phụ gia khoáng thiên nhiên pha

vào xi măng không chỉ phụ thuộc vào độ hoạt tính mà còn phụ thuộc màu sắc, khối lượng thể tích của chúng.

9.1.1.2. Phụ gia khoáng nhân tạo

Phụ gia khoáng nhân tạo là các sản phẩm tạo thành do nung luyện các vật liệu khoáng trong tự nhiên hay các phế thải công nghiệp. Glinhít là phụ gia nhận được khi nung đất sét ở nhiệt độ $600\div 800^{\circ}\text{C}$. Khi nung caolinhít ở nhiệt độ $750\div 850^{\circ}\text{C}$ có thể chế tạo được métacaolan có độ hoạt tính cao. Một loại phụ gia nhân tạo khác là thải phẩm của ngành công nghiệp được sử dụng rộng rãi làm phụ gia pha vào xi măng là tro xỉ. Xỉ được tạo thành ở nhiệt độ cao do tác dụng hoá lý của các cấu tử nguyên liệu ban đầu (như nhiên liệu, chất cháy, quặng sắt..) với môi trường khí. Căn cứ vào nguồn gốc tạo thành mà xỉ được chia làm 2 nhóm là xỉ luyện kim và tro xỉ nhiên liệu. Phụ thuộc vào nhiệt độ, thành phần của nguyên liệu mà có thể có các quá trình tạo xỉ không nóng chảy, có nóng chảy và nóng chảy hoàn toàn. Do có sự khác nhau về thành phần nguyên liệu ban đầu, điều kiện tạo thành mà độ hoạt tính của xỉ sẽ khác nhau.

Tro và xỉ của các nhà máy nhiệt điện có thể sử dụng làm phụ gia khoáng trong công nghiệp xi măng. Tro có kích thước hạt nhỏ hơn $0,3\text{mm}$ và phân tán xốp. Xỉ có kích thước lớn hơn $0,3\div 0,5\text{mm}$. Thành phần hoá học và thành phần pha của tro và xỉ phụ thuộc vào dạng than, khả năng thải xỉ và dạng lò đốt. Với cùng một nhà máy thải ra, xỉ thường có độ hoạt tính lớn hơn so với tro. Khối lượng riêng của xỉ và tro nhiên liệu từ $2,2\div 2,8\text{ g/cm}^3$. Khối lượng thể tích đổ đống của xỉ là $700\div 1000$ và của tro là $500\div 1000\text{ kg/m}^3$.

Trong các loại xỉ, xỉ lò cao của quá trình luyện gang có khối lượng lớn nhất và được sử dụng rộng rãi nhất. Phụ thuộc vào thành phần nguyên liệu sử dụng, phương pháp thải xỉ mà thành phần của xỉ lò cao dao động rất lớn. Đối với xỉ lò cao, thành phần tốt nhất khi chứa hàm lượng các ôxít bazơ $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO} = 42\div 52\%$ và ôxít axit $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 46\div 55\%$. Theo TCVN 4315: 1986, yêu cầu kỹ thuật của xỉ lò cao dùng để sản xuất xi măng đưa ra trong bảng 9.2.

Để phân loại xỉ người ta sử dụng mô đun bazơ M như sau:

$$M = (\text{CaO} + \text{MgO}) : (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$$

Căn cứ vào giá trị của M mà phân loại xỉ: xỉ có giá trị $M > 1$ thì gọi là xỉ bazơ, khi $M < 1$ thì gọi là xỉ axit. Căn cứ vào tỷ lệ giữa hàm lượng ôxít nhôm và ôxít silíc (tính theo %) có thể đánh giá độ hoạt tính của xỉ. Vì vậy $M_a = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ được gọi là mô đun hoạt tính của xỉ. Khi M_a càng lớn, độ hoạt tính của xỉ càng cao.

Bảng 9.2: Yêu cầu kỹ thuật của xi lò cao

Tên chỉ tiêu	Hạng	
	1	2
1. Hệ số chất lượng không nhỏ hơn	1,7	1,4
2. Hàm lượng nhôm ôxít (Al_2O_3), tính bằng %, không nhỏ hơn	9,0	7,0
3. Hàm lượng magiê ôxít (MgO), tính bằng %, không lớn hơn	10,0	12,0
4. Hàm lượng titan điôxít (TiO_2), tính bằng %, không lớn hơn	3,0	3,0
5. Hàm lượng mangan điôxít (MnO), tính bằng %, không lớn hơn	2,0	4,0

Xi gồm có các thành phần khoáng silicat, alumôsilicat và alumôferit canxi. Đa số các xi nghiền mịn khuấy trộn với nước xảy ra quá trình hydrát hoá rất chậm hay không xảy ra ở nhiệt thường, tuy nhiên khi gia công nhiệt quá trình này xảy ra mạnh. Độ hoạt tính của xi phụ thuộc vào thành phần pha thuỷ tinh và pha tinh thể. Khi hàm lượng pha thuỷ tinh càng lớn, độ hoạt tính của xi càng tăng. Thành phần pha tinh thể của xi bao gồm các khoáng như C_2S , Rankinit- C_3S_2 , ghelenhít- C_2AS , Ôkermanít- C_2MS , CS và anôritít- CAS_2 . Thực tế chỉ có dạng βC_2S là có hoạt tính, còn tất cả các khoáng khác là trơ ở điều kiện thường. Khi nghiền mịn, gia công nhiệt và có cả $Ca(OH)_2$ thì các thành phần khoáng này mới thể hiện độ hoạt tính. Vì vậy để tăng độ hoạt tính hydrát ở nhiệt độ thường của xi, người ta thường sử dụng các chất hoạt tính kiềm, chất hoạt tính sunphát hoặc sử dụng hỗn hợp cả hai loại đó.

Do đặc điểm của công nghệ sản xuất và thải xi, hiện nay người ta có thể sử dụng các biện pháp để hạn chế sự tạo thành các hợp chất trơ, cố định trạng thái hoạt tính của các khoáng trong xi. Đối với xi lò cao, để nâng cao độ hoạt tính người ta sử dụng phương pháp tạo hạt. Độ hoạt tính của xi phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ của chất nóng chảy ở thời kỳ tạo hạt. Đối với mỗi loại xi, phụ thuộc vào thành phần hoá học, phương pháp tạo hạt mà có nhiệt độ nóng chảy hợp lý. Thông thường nhiệt độ của chất nóng chảy từ $1420\div 1460^{\circ}C$ thì xi có độ hoạt tính cao. Để tạo hạt xi lò cao có thể sử dụng phương pháp tạo hạt bán khô, phương pháp tạo hạt ẩm hoặc phương pháp rãnh thuỷ lực tạo hạt. Với phương pháp ẩm tạo hạt, xi được làm lạnh nhanh bằng nước, vì vậy xi tạo thành dạng hạt nhỏ, tuy nhiên xi có độ ẩm lớn hơn 20% và tiêu tốn nước để làm lạnh từ $2\div 2.5 m^3$ cho 1 tấn xi. Khi sử dụng phương pháp bán khô, xi được làm lạnh bằng nước từ vòi phun có áp lực đến 6atm sau đó được đưa tới thùng quay tạo hạt. Với phương pháp này độ ẩm của xi thường từ 5÷15%. Với phương pháp rãnh thuỷ lực tạo hạt có thể thu được

xỉ có kích thước hạt nhỏ hơn và độ ẩm từ 4÷12% bằng cách sử dụng nước có áp lực từ 8 đến 10atm. Trong ba phương pháp tạo hạt, phương pháp ẩm tạo được xỉ có độ nhỏ lớn hơn, khối lượng thể tích nhỏ hơn và khả năng hoạt tính lớn hơn. Điều này cho thấy xỉ được làm lạnh càng nhanh thì độ hoạt tính càng cao do tạo thành pha thủy tinh lớn, pha tinh thể nhỏ.

Đối với các loại phụ gia khoáng hoạt tính, sự có mặt của than chưa cháy hoặc là hàm lượng SO_3 làm giảm chất lượng của phụ gia. Vì vậy theo tiêu chuẩn Liên xô, hàm lượng than chưa cháy trong tro hay xỉ không vượt quá 5%, hàm lượng SO_3 không vượt quá 3%, hàm lượng SiO_2 không nhỏ hơn 40%, kiềm (R_2O) không lớn hơn 3% theo khối lượng.

9.1.1.3. Bản chất hoạt tính của phụ gia khoáng

Ảnh hưởng của các phụ gia khoáng đến các đặc tính của xi măng phụ thuộc vào khả năng hoạt tính của phụ gia. Bản chất và nguyên nhân hoạt tính của phụ gia phụ thuộc vào thành phần pha của chúng, vì vậy nó phụ thuộc vào nguồn gốc và điều kiện tạo thành.

Các phụ gia khoáng hiện nay có thể phân làm hai dạng là phụ gia puzolan và phụ gia xỉ. Phụ gia puzolan bao gồm các các loại phụ gia khoáng nguồn gốc thiên nhiên hay nhân tạo, theo cơ chế liên kết CaO có thể chia các phụ gia này thành 3 nhóm:

Nhóm 1: bao gồm các phụ gia mà độ hoạt tính được xác định bởi sự tồn tại của SiO_2 vô định hình. Các phụ gia khoáng thuộc nhóm này bao gồm diatômít, trêpen, gezơ, tro trấu... Do phản ứng hoá học của $Ca(OH)_2$ với SiO_2 tạo thành các hydrôsilicat thuộc nhóm CSH(B) có kích thước nhỏ dạng gel.

Nhóm 2: bao gồm các phụ gia mà độ hoạt tính được xác định bởi sự có mặt của cả SiO_2 , Al_2O_3 và métacaolinhít $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$. Các thành phần hoạt tính của phụ gia khoáng tham gia phản ứng với $Ca(OH)_2$ tạo thành các dạng hydrôsilicat canxi và hydrôghelenhít- C_2ASH_8 . Nhóm này bao gồm các phụ gia khoáng như đất sét nung, gliezơ, métacaolanh...

Nhóm 3: bao gồm các phụ gia núi lửa như túp, trass, đá bọt... mà bản chất hoạt tính của nó phụ thuộc vào dạng thủy tinh hydrát và thủy tinh không hydrát trong phụ gia. Các nghiên cứu chỉ ra rằng độ hoạt tính của phụ gia liên quan với lượng nước liên kết của pha thủy tinh ở dạng nhóm OH^- . Phụ thuộc vào nồng độ vôi có trong hỗn hợp với phụ gia mà sản phẩm tạo thành có thể là C_4AH_x , C_2ASH_8 hay $C_3AS_xH_{6-2x}$.

Với phụ gia xỉ, phụ thuộc vào thành phần pha thủy tinh và pha tinh thể, điều kiện tạo thành mà chúng có độ hoạt tính khác nhau. Tro xỉ nhiên liệu của các nhà máy nhiệt điện nói chung có độ hoạt tính nhỏ, xỉ lò cao tạo hạt có độ hoạt tính cao. Khi nghiền mịn và

nhào trộn với nước, hầu hết các thành phần của xỉ nghiền mịn không bị hydrát hoá, tuy nhiên khi có mặt Ca(OH)_2 thì hầu hết các thành phần khoáng của xỉ có khả năng hydrát hoá. Vì vậy có thể coi Ca(OH)_2 là chất hoạt hoá kiềm của xỉ. Tro là thành phần có độ hoạt tính thấp hơn xỉ. Các thành phần của tro nói chung trở ở nhiệt độ thường, chỉ trong điều kiện gia công thủy nhiệt, bằng hơi nước ở nhiệt độ $120+200^\circ\text{C}$ thì các thành phần của tro mới phản ứng với vôi tạo thành hydrôgranát- $\text{C}_3\text{A}.(0,5-0,7)\text{S}.(4,6-5)\text{H}$ và hydrôsilicat tạo nên sự rắn chắc của hệ.

Thành phần hoá học và độ hoạt tính của một số loại phụ gia khoáng ở Liên xô đưa ra trong bảng 9.3.

Bảng 9.3: Một số loại phụ gia khoáng hoạt tính

Phụ gia	Hàm lượng %							Độ hoạt tính (mg CaO)
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	$\text{CaO}+$ MgO	Kiểm	MKN	SO_3	
- Trass (Crum).	71,4	11,1	1,1	2,8	3,9	11,8	-	120
- Đá bột (Acménia)	66,5	15	2,7	2,3	8,3	2,8	-	53
- Diatômít Uran	83,1	8,2	2,7	2,5	-	2,2	-	371
- Trêpen	69,4	14,4	7,9	4,5	1,3	2,3	2	75
- Glinhít	79,0	3,7	-	-	-	13,7	-	380
- Tro	35-55	20-45	2-20	3-8	-	2-5	1-3	50-100

9.1.2. Xi măng poóc lăng hỗn hợp

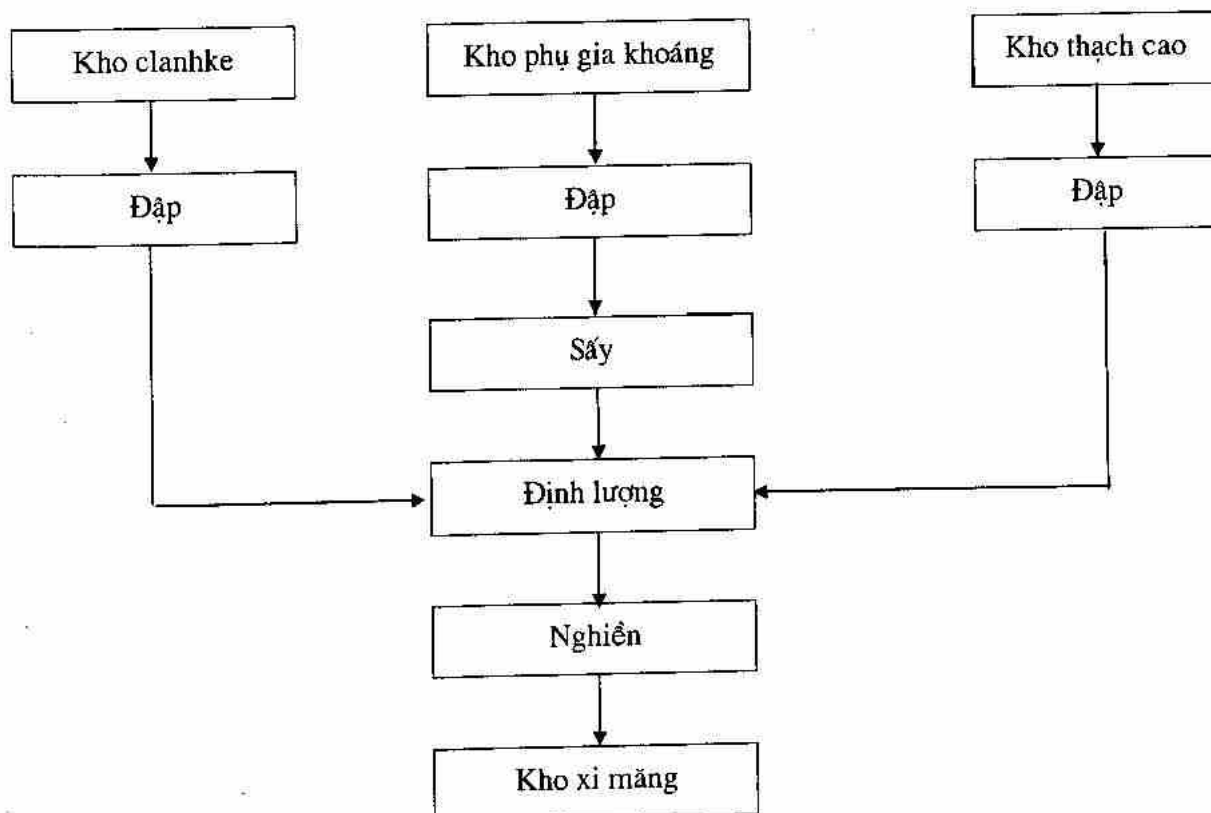
Xi măng poóc lăng hỗn hợp được điều chế bằng cách nghiền chung (hay nghiền riêng sau đó trộn lẫn) clanhke xi măng poóc lăng, thạch cao và phụ gia khoáng.

Phụ thuộc vào dạng phụ gia, mục đích sử dụng mà hàm lượng phụ gia pha vào xi măng sẽ khác nhau. Với mục đích kỹ thuật, hợp lí nhất là sử dụng phụ gia khoáng có hoạt tính lớn vì khi đó xi măng hỗn hợp sẽ không bị giảm cường độ và cải thiện được các tính chất của xi măng poóc lăng. Hiện nay ở nước ta tồn tại hai dạng xi măng hỗn hợp chính là xi măng poóc lăng puzolan và xi măng poóc lăng xỉ. Xi măng poóc lăng hỗn hợp được sử dụng kí hiệu là PCB30, PCB40.

9.1.2.1. Xi măng poóc lăng puzolan

Xi măng poóc lăng puzolan là chất kết dính hydrát nhận được bằng cách nghiền clanhke xi măng poóc lăng, thạch cao và phụ gia khoáng. Phụ gia khoáng sử dụng trong xi măng poóc lăng puzolan là các phụ gia thiên nhiên nguồn gốc núi lửa hay kết tủa, phụ gia nhân tạo là các loại đất sét và puzolan nung.

Để sản xuất xi măng poóc lăng puzolan cần phải có clanhke xi măng poóc lăng, phụ gia khoáng puzolan. Khi phụ gia khoáng có độ ẩm lớn cần phải sấy trong các thiết bị sấy, thông dụng nhất là sấy thùng quay. Đối các phụ gia có hàm lượng khoáng caolin hít lớn thì tốt nhất là nung ở nhiệt độ $600\div 800^{\circ}\text{C}$. Để nghiền xi măng poóc lăng puzolan, người ta thường sử dụng chu trình nghiền kín hay hở. Do vật liệu nghiền gồm clanhke xi măng poóc lăng, thạch cao và phụ gia khoáng có độ cứng khác nhau, vì vậy có thể nghiền riêng sau đó trộn lẫn hay sử dụng chu trình nghiền hai bậc. Sơ đồ công nghệ sản xuất xi măng poóc lăng puzolan thường theo sơ đồ sau:



Khi nhào trộn xi măng poóc lăng puzolan với nước, quá trình rắn chắc xảy ra do quá trình hydrát của các khoáng clanhke xi măng poóc lăng và sự tác dụng của các thành phần hoạt tính trong phụ gia với sản phẩm thủy hoá của xi măng là $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tạo thành các chất có khả năng tăng cường độ. Các sản phẩm tạo thành có thể là dạng $\text{CSH}(\text{B})$, C_2ASH_8 hay $\text{C}_3\text{AS}_x\text{H}_{6-2x}$, phụ thuộc vào đặc tính của phụ gia và điều kiện gia công. Các sản phẩm tạo thành ở dạng tinh thể nhỏ có ảnh hưởng đến cấu trúc của đá xi măng.

Trong giai đoạn đầu rắn chắc của xi măng puzolan, quá trình hydrát hoá của các khoáng clanhke xi măng poóc lăng xảy ra nhanh hơn do sự có mặt của phụ gia làm giảm hàm lượng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ trong pha lỏng của hệ. Cũng do sự giảm nồng độ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, các khoáng hydrôsilicat và hydrôaluminat canxi cao bazơ sẽ chuyển thành các sản phẩm có độ bazơ thấp hơn.

Thực tế sự có mặt của phụ gia khoáng hoạt tính cũng không liên kết hoàn toàn Ca(OH)_2 trong đá xi măng, tuy nhiên mức độ giảm nồng độ của Ca(OH)_2 trong đá xi măng phụ thuộc vào độ hoạt tính của phụ gia và hàm lượng phụ gia pha vào. Để làm tăng quá trình phản ứng puzolan hoá của xi măng poóc lăng trộn lẫn cần giữ môi trường đủ ẩm và nhiệt độ cao.

Xi măng poóc lăng puzolan thường có khối lượng riêng và khối lượng thể tích nhỏ hơn xi măng poóc lăng và phụ thuộc vào loại và hàm lượng phụ gia pha vào. Thông thường khối lượng riêng của xi măng poóc lăng puzolan từ $2,7\div 2,9 \text{ g/cm}^3$; khối lượng thể tích dạng toì $800\div 1100 \text{ kg/m}^3$ và ở dạng chặt từ $1200\div 1500 \text{ kg/m}^3$. So với xi măng poóc lăng, xi măng poóc lăng puzolan sử dụng các phụ gia nguồn gốc kết tủa có lượng nước tiêu chuẩn lớn hơn, nhưng khi sử dụng phụ gia nguồn gốc núi lửa thì có lượng nước tiêu chuẩn thấp hơn. Các loại xi măng poóc lăng puzolan toả nhiệt nhỏ hơn, sự tách nước nhỏ hơn xi măng poóc lăng.

Xi măng poóc lăng puzolan phát triển cường độ chậm hơn xi măng poóc lăng trong giai đoạn đầu, nhưng tiếp tục quá trình rắn chắc cường độ của xi măng poóc lăng puzolan tăng lên và thường vượt cường độ của xi măng poóc lăng cùng mác. Quá trình rắn chắc của xi măng poóc lăng puzolan tăng lên khi gia công nhiệt ẩm và giảm đi trong môi trường khô hay nhiệt độ thấp. Xi măng này có độ bền xâm thực lớn so với xi măng poóc lăng, tuy nhiên tính chịu lạnh và độ bền trong môi trường khô ẩm thay đổi lại kém hơn.

9.1.2.2. Xi măng poóc lăng xỉ

Xi măng poóc lăng xỉ là chất kết dính hydrat điều chế bằng cách nghiền chung (hay nghiền riêng sau đó trộn lẫn) clanhke xi măng poóc lăng, thạch cao và xỉ. Xỉ sử dụng phổ biến làm phụ gia trong xi măng là xỉ lò cao tạo hạt. Theo TCVN 4316: 1986, hàm lượng xỉ pha vào xi măng từ $20 \div 60\%$ đối với xỉ loại 1 và $20 \div 50\%$ đối với xỉ loại 2. Ở nước ta hiện nay, việc sử dụng xỉ làm phụ gia cho xi măng còn hạn chế do ngành công nghiệp luyện kim chưa phát triển, còn xỉ nhiên liệu thì ít và chất lượng thấp. Yêu cầu kỹ thuật của xi măng poóc lăng xỉ hạt lò cao đưa ra theo TCVN 4316:1986.

Xỉ sử dụng pha vào xi măng có thể là xỉ axit hay xỉ ba zơ. Yêu cầu đối với xỉ sử dụng làm phụ gia khoáng pha vào xi măng ở Liên xô đảm bảo các yêu cầu trong bảng 9.4.

Thực tế cho thấy, chất lượng xỉ còn phụ thuộc vào hàm lượng MgO có lẫn. Vì vậy để đánh giá chất lượng của xỉ, theo tiêu chuẩn Liên Xô 3476- 74, người ta căn cứ vào hệ số chất lượng sau:

Khi $\text{MgO} \leq 10\%$: $K = \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$.

Khi $\text{MgO} > 10\%$: $K = \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 10 / \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + (\text{MgO} - 10)$.

Bảng 9.4. Một số chỉ tiêu của xỉ

Các chỉ số	Xỉ bazơ			Xỉ axit		
	Loại 1	Loại 2	Loại 3	Loại 1	Loại 2	
					Nhóm 1	Nhóm 2
Môđun bazơ \geq	1,0	1,0	1,0	0,9	0,7	0,6
Môđun hoạt tính \geq	0,25	0,2	0,12	0,4	0,3	0,5
Hàm lượng MnO \leq	2,0	4,0	3,0	2,0	4,0	2,0

Phụ thuộc vào hệ số chất lượng và thành phần hoá học, xỉ được chia thành 3 loại như bảng 9.5:

Bảng 9.5: Phân loại xỉ

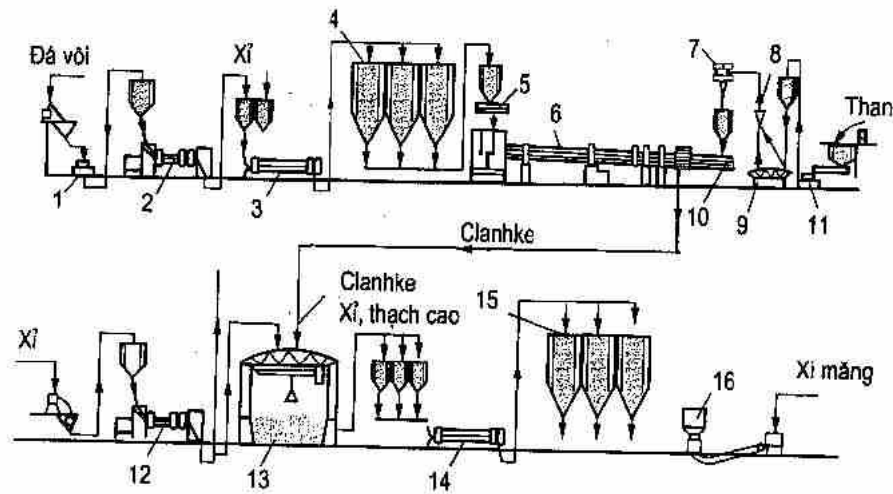
Chỉ số	Loại xỉ		
	Loại 1	Loại 2	Loại 3
Hệ số chất lượng không nhỏ hơn:	1,65	1,45	1,2
Hàm lượng%:			
- Al ₂ O ₃ không nhỏ hơn:	8	7,5	-
- MgO không lớn hơn:	15	15	15
- TiO ₂ không lớn hơn:	4	4	4
- MnO không lớn hơn:	2	3	4

Quá trình sản xuất xỉ măng poóc lăng xỉ nói chung giống với xỉ măng puzolan, chỉ khác phụ gia khoáng ở đây là xỉ. Thông thường xỉ cần phải sấy đến độ ẩm $\leq 1-2\%$ trong thiết bị sấy thùng quay với nhiệt độ tác nhân sấy $\leq 700^{\circ}\text{C}$. Trong quá trình nghiền xỉ măng, chu trình nghiền phụ thuộc vào loại xỉ sử dụng. Khi sử dụng xỉ bazơ thì có thể nghiền chung clanhke xỉ măng poóc lăng với xỉ, nhưng khi sử dụng xỉ axit nên sử dụng chu trình nghiền hai giai đoạn vì xỉ có khả năng nghiền kém hơn so với clanhke. Sơ đồ sản xuất xỉ măng poóc lăng xỉ đưa ra trong hình 9.1.

Khi nhào trộn xỉ măng poóc lăng xỉ với nước, đầu tiên các khoáng của clanhke xỉ măng poóc lăng bị hydrat hoá tạo thành các sản phẩm hydrat và Ca(OH)₂. Ca(OH)₂ và thạch cao có trong xỉ măng đóng vai trò chất kích thích kiềm làm tăng quá trình hydrat hoá các khoáng của xỉ. Do tác dụng này, các khoáng của xỉ bị hydrat hoá tạo thành hydrôsilicat và hydrôghelenhít... làm tăng quá trình đóng rắn của hệ. Tuy nhiên xỉ măng poóc lăng xỉ đóng rắn chậm, đặc biệt ở nhiệt độ thấp. Tăng nhiệt độ trong điều kiện đủ ẩm, tăng độ nghiền mịn của xỉ măng thì quá trình rắn chắc và cường độ của xỉ măng poóc lăng xỉ tăng lên.

Xỉ măng poóc lăng xỉ thường có lượng nước tiêu chuẩn thấp hơn so với xỉ măng poóc lăng, nhưng sự tách nước xảy ra mạnh hơn. Khi tăng độ nghiền mịn của xỉ, sự tách

nước giảm đi. Khi xi măng poóc lăng xi rắn chắc, lượng nhiệt toả ra thấp, vì vậy nó thường được sử dụng trong xây dựng các công trình khối lớn. Mặt khác xi măng poóc lăng xi bền trong môi trường xâm thực, nước sun phat và nước mềm, vì vậy nó được sử dụng để xây dựng các công trình ở vùng biển hay ven biển, các công trình thuỷ lợi.



Hình 9.1. Sơ đồ sản xuất xi măng poóc lăng xi.

1. Đập; 2. Sấy thùng quay; 3. Máy nghiền; 4. Xylô; 5. Tiếp liệu; 6. Lò quay; 7. Xyclon;
8. Phân loại; 9. Máy nghiền than; 10. Quạt. 11. Máy đập. 12. Sấy thùng quay;
13. Kho clanhke; 14. Nghiền xi măng; 15. Xylô xi măng; 16. Máy đóng bao.

9.2. CÁC DẠNG XI MĂNG POỐC LĂNG KHÁC

Xi măng poóc lăng được sử dụng rộng rãi trong xây dựng, tuy nhiên với một số lĩnh vực xây dựng, xi măng poóc lăng không đáp ứng được các yêu cầu đặt ra. Vì vậy nhiều dạng xi măng poóc lăng khác đã được chế tạo như xi măng poóc lăng dẻo, xi măng poóc kị nước, xi măng poóc lăng rắn chắc nhanh, xi măng poóc lăng bền sunphat ...

9.2.1. Xi măng poóc lăng kị nước

Xi măng poóc lăng kị nước là chất kết dính hydrat nhận được bằng cách nghiền mịn clanhke xi măng poóc lăng, thạch cao và phụ gia kị nước. Thông thường hàm lượng thạch cao pha vào tính theo hàm lượng $SO_3 \leq 3\%$. Phụ gia kị nước thường dùng là các hợp chất của naphtalen, axit ôlêic với hàm lượng pha vào xi măng poóc lăng $\leq 0,25\%$. Tùy thuộc vào loại phụ gia kị nước mà hàm lượng của chúng khác nhau. Khi sử dụng các dạng phụ gia kị nước khác như muối của axit béo, paraphin thì chất lượng xi măng có thể bị giảm đi.

Xi măng poóc lăng kị nước có lượng nước yêu cầu thấp, tính dẻo của hỗn hợp cao do đó tính công tác của các hỗn hợp xây dựng lớn, tính chống thấm, tính chịu lạnh lớn và cường độ cao. Do tính kị nước, tính hút ẩm của xi măng trong môi trường kém, vì vậy

tăng được thời gian bảo quản và vận chuyển trong đường ống ít bị đóng tảng. Khi có mặt phụ gia kị nước, khả năng nghiền của xi măng tăng lên 10÷15%. Tuy nhiên phụ gia kị nước có thể làm chậm sự hydrát hoá của xi măng và làm chậm tốc độ phát triển cường độ trong thời kì đầu rắn chắc.

9.2.2. Xi măng poóc lăng bền sunphát

Xi măng poóc lăng bền sunphát là xi măng poóc lăng thường nhưng phải đảm bảo thành phần khoáng nhất định và bền trong môi trường sunphát. Hàm lượng khoáng C_3A trong xi măng phải $\leq 5\%$ và hàm lượng thạch cao pha vào (tính theo hàm lượng SO_3) phải $\leq 3\%$. Để tăng tính bền nước của xi măng có thể đưa thêm vào phụ gia khoáng hoạt tính. Thành phần khoáng của clanhke xi măng poóc lăng bền sunphát đưa ra trong bảng 9.5.

Bảng 9.5: Thành phần khoáng của các loại xi măng poóc lăng bền sunphát

Chỉ tiêu	Clanhke để sản xuất xi măng			
	Bền sunphát	Bền sunphát có phụ gia khoáng	Xi măng poóc lăng xi bền sunphát	Xi măng poóc lăng puzolan bền sunphát
Hàm lượng % không lớn hơn:		Không quy định		
- C_3S	50			
- C_3A	5	5	8	8
- MgO	5	5	5	5
Tổng C_3A và C_4AF , % không lớn hơn	22	22	Không quy định	

Trong xi măng poóc lăng bền sunphát, yêu cầu hàm lượng khoáng C_3S thấp, vì vậy môđun bazơ và hệ số bão hoà thấp, thông thường $KH \leq 0,85$. Trong xi măng poóc lăng cho phép đưa vào các phụ gia khoáng hoạt tính nhân tạo như xỉ lò cao và xỉ nhiệt điện (hàm lượng ôxít nhôm không lớn hơn 8%) với hàm lượng 10÷20%, phụ gia khoáng nguồn gốc kết tủa với hàm lượng 5÷10%. Xi măng poóc lăng bền sunphát có tính chịu lạnh cao, chịu được sự thay đổi độ ẩm của môi trường, bền trong môi trường nước mềm và nước sunphát.

Yêu cầu kỹ thuật của măng poóc lăng bền sunphát đưa ra theo TCVN 6067:1995. Theo tiêu chuẩn này, xi măng poóc lăng bền sunphát gồm 2 nhóm, 2 mức là bền sunphát thường (PC_{S30} , PC_{S40}) và bền sunphát cao (PC_{HS30} và PC_{HS40}).

9.2.3. Xi măng poóc lăng đóng rắn nhanh

Xi măng poóc lăng đóng rắn nhanh được điều chế bằng cách nghiền đồng thời clanhke xi măng poóc lăng và thạch cao. Khi nghiền xi măng cho phép đưa vào $\leq 10\%$ phụ gia khoáng hoạt tính nguồn gốc kết tủa và $\leq 15\%$ phụ gia xỉ tạo hạt.

Đối với clanhke xi măng poóc lăng đóng rắn nhanh, yêu cầu hàm lượng $C_3S + C_3A > 60\%$ và hàm lượng CaO tự do $\leq 0,5\%$. Thông thường hàm lượng $C_3S = 50 \div 55\%$ và $C_3A = 8 \div 10\%$. Độ mịn của xi măng poóc lăng đóng rắn nhanh yêu cầu từ $3100 \div 4990 \text{ cm}^2/\text{gam}$. Trong xi măng poóc lăng đóng rắn nhanh, hàm lượng thạch cao pha vào cũng phụ thuộc vào hàm lượng khoáng C_3A . Khi hàm lượng $C_3A < 5\%$, hàm lượng thạch cao pha vào $\leq 2\%$, nếu hàm lượng $C_3A = 5 \div 9\%$ là $2 \div 3 \%$ và khi hàm lượng $C_3A > 9\%$ thì hàm lượng thạch cao pha vào là $3 \div 5\%$. Khi sử dụng thạch cao pha vào ở dạng $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ thì hiệu quả đóng rắn nhanh tăng lên.

Xi măng poóc lăng đóng rắn nhanh có nhược điểm là toả nhiệt lớn, cường độ bị giảm nhanh theo thời gian bảo quản. Vì thế cần bảo quản xi măng ở nơi khô ráo, nên sử dụng ngay sau khi nghiền và không để lâu. Do toả nhiệt lớn trong quá trình rắn chắc và hàm lượng C_3S cao, vì vậy không nên sử dụng xi măng poóc lăng rắn chắc nhanh trong bê tông khối lớn và trong môi trường xâm thực.

B. XI MĂNG ĐẶC BIỆT

Chương 10

MỘT SỐ DẠNG XI MĂNG ĐẶC BIỆT

10.1. XI MĂNG POỐC LĂNG TRẮNG

Để trang trí hoàn thiện màu sắc công trình, loại bỏ màu xám của bê tông xi măng poóc lăng thường, người ta sử dụng các ôxít tạo màu từ Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 với xi măng trắng làm nền.

Xi măng poóc lăng trắng là chất kết dính thủy, nhưng trong thành phần hoá học hàm lượng Fe_2O_3 được giới hạn $\leq 0,5\%$. Xi măng poóc lăng trắng là sản phẩm nghiền từ clanhke xi măng poóc lăng trắng, thạch cao và phụ gia. Clanhke xi măng poóc lăng trắng được sản xuất từ các nguồn nguyên liệu có các ôxít tạo màu không được vượt quá giới hạn cho phép sau:

$$\begin{array}{ll} \text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,4\% \text{ (ngoại lệ tới } 0,5\%) & \text{Cr}_2\text{O}_3 < 0,01\% \\ \text{Mn}_2\text{O}_3 < 0,02\% \text{ (ngoại lệ tới } 0,04\%) & \text{MgO} < 3,0\% \end{array}$$

Các hệ số của clanhke xi măng trắng giới hạn như sau:

$$\begin{array}{l} \text{KH} = 0,9 \div 0,95 \\ \text{Môđun silicát } n = 3,5 \div 5 \\ \text{Môđun alumin } p = 8 \div 9 \end{array}$$

Do môđun silicát lớn cho nên nhiệt độ thiêu kết cao, người ta thường sử dụng các phụ gia khoáng hoá như CaF_2 , Na_3AlF_6 , CaCl_2 , KCl để giảm nhiệt độ nung. Thành phần khoáng của xi măng trắng dao động như sau:

$$\begin{array}{l} \text{C}_3\text{S: từ } 35 \text{ đến } 50\%. \text{ C}_2\text{S: từ } 35 \text{ đến } 45\%. \\ \text{C}_3\text{A: } 14 \text{ đến } 17\%. \text{ C}_4\text{AF: từ } 0,9 \text{ đến } 1,4\%. \\ \text{Hàm lượng MgO không lớn hơn } 4,5\%. \end{array}$$

Độ trắng của xi măng phụ thuộc vào thành phần nguyên liệu và thành phần khoáng của clanhke, nhiên liệu sử dụng, quá trình nghiền và quá trình nung của clanhke. Yêu cầu nguyên liệu để sản xuất xi măng trắng là các loại đá cacbonát sạch và đất sét trắng. Trong đá vôi và đá phấn, hàm lượng Fe_2O_3 không lớn hơn $0,15\%$ và hàm lượng MnO không lớn hơn $0,015\%$. Khi sử dụng cao lanh hay các phế thải, hàm lượng Fe_2O_3 và TiO_2 tương ứng không lớn hơn 1 và $0,8\%$.

Thành phần khoáng của xi măng poóc lăng trắng gồm C_3S , C_2S , C_3A không có C_2A và C_2F . Các khoáng silicat có độ trắng lớn, trong đó C_3S có độ trắng lớn hơn C_2S và C_4AF có độ trắng kém nhất. Do trong hỗn hợp nguyên liệu sản xuất xi măng trắng có hàm lượng Fe_2O_3 nhỏ, vì vậy pha lỏng khi nung chủ yếu từ C_3A tạo thành ở nhiệt độ 1425- 1450⁰C. Mặt khác do hỗn hợp nóng chảy của phối liệu có độ nhớt lớn, khoảng nhiệt độ giữa nóng chảy và đông đặc nhỏ, vì vậy với clanhke có hàm lượng sắt nhỏ cần nung ở nhiệt độ 1600- 1650⁰C. Điều này dẫn đến làm giảm năng suất lò, tăng tiêu tốn nhiên liệu và giảm tuổi thọ của tấm lót lò. Vì vậy, khi nung clanhke xi măng trắng cần sử dụng phụ gia khoáng hoá, ví dụ Na_2SiF_6 với hàm lượng đến 1% khối lượng hỗn hợp phối liệu.

Trong quá trình nung cần xử lí để hạn chế việc chuyển ôxít sắt hai (FeO) sang ôxít sắt ba (Fe_2O_3), điều này cũng không phải dễ dàng trong các lò quay. Trong quá trình nung cần tạo ra môi trường khử để Fe_2O_3 chuyển thành Fe_3O_4 làm tăng độ trắng của xi măng. Thường người ta làm nguội nhanh clanhke bằng cách nhấn chìm clanhke vào nước. Quá trình làm nguội clanhke xi măng trắng phải xảy ra nhanh để giữ được sự tồn tại của FeO. Mặt khác công đoạn nghiền phối liệu cũng như nghiền clanhke cần sử dụng vật nghiền (bi, đạn, tấm lót máy) bằng gốm sứ để tránh làm nhuộm màu xi măng. Độ trắng còn phụ thuộc vào tỷ diện tích của xi măng, cũng như hàm lượng TiO_2 thêm vào khi nghiền xi măng. Tuy TiO_2 làm tăng độ trắng (hình 10.1), song tính chất cơ lý lại giảm. Theo TCVN 5691: 1992, xi măng poóc lăng trắng thường có 3 mức là PCW30, PCW35 và PCW40 và chia thành 3 loại trên bảng 10.1.

Bảng 10.1. Phân loại xi măng trắng theo độ trắng

Loại	Độ trắng, % so với $BaSO_4$ không nhỏ hơn
Đặc biệt	80
I	75
II	68

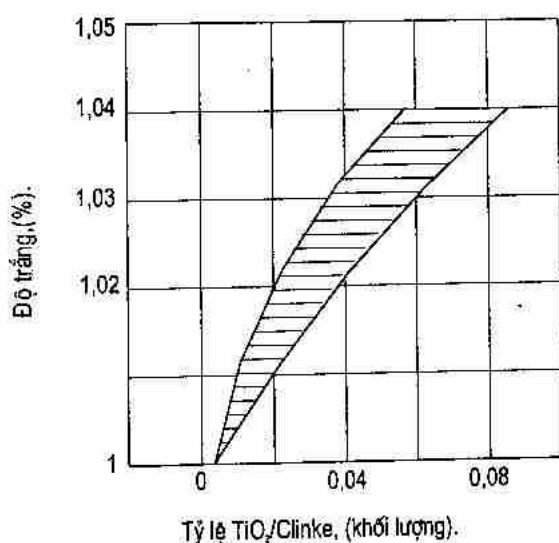
Xi măng poóc lăng trắng có thể được pha thêm phụ gia khoáng với hàm lượng đến 20% theo khối lượng, trong đó phụ gia trơ không lớn hơn 10%. Các phụ gia đặc biệt cho phép đưa vào xi măng trắng với hàm lượng không lớn hơn 2%. Yêu cầu phụ gia pha vào xi măng trắng phải đảm bảo độ trắng như sau:

- Phụ gia trơ: độ trắng không thấp hơn 80;
- Phụ gia hoạt tính: độ trắng không thấp hơn 75;
- Thạch cao: độ trắng không thấp hơn 68.

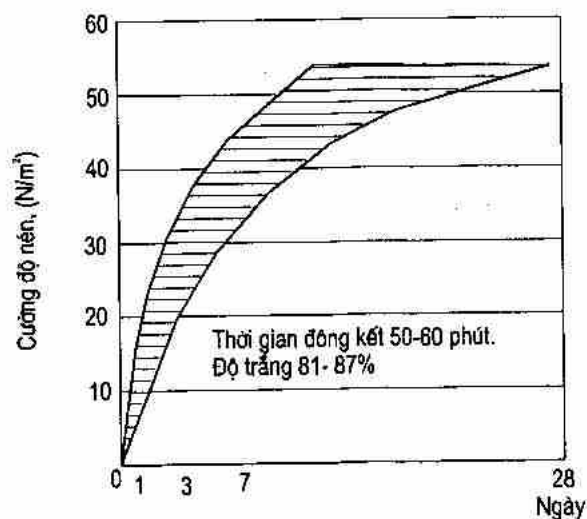
Quá trình thuỷ hoá của xi măng poóc lăng trắng xảy ra cũng giống như xi măng poóc lăng thường, tuy nhiên hàm lượng mônôsunphát và ettringit nhiều hơn, quá trình

đóng rắn nhanh hơn và phát triển cường độ cao hơn do môđun silicát lớn (hình 10.2). Do xi măng trắng có nhiều C_3S nên có hiện tượng nhuộm màu và biến màu trên bề mặt sản phẩm. Vì thế khi đưa vào xi măng trắng từ 5-10% chất phụ gia khoáng hoạt tính cao làm tăng khả năng giữ độ bền màu.

Do việc sản xuất xi măng trắng tiêu tốn nhiều năng lượng, nguyên liệu đắt tiền cũng như các thiết bị sản xuất yêu cầu kỹ thuật cao hơn cho nên xi măng trắng đắt hơn xi măng poóc lăng thường. Từ gốc xi măng trắng có thể chế tạo được xi măng màu bằng cách trộn thêm các ôxít tạo màu. Các ôxít sắt tạo màu vàng, da cam, nâu, đen; ôxít crôm tạo màu xanh; ôxít mangan tạo màu xanh da trời...



Hình 10.1. Ảnh hưởng của hàm lượng TiO_2 đến độ trắng của xi măng



Hình 10.2. Sự phát triển cường độ của xi măng trắng

Xi măng poóc lăng màu gồm có:

Clanhke xi măng trắng không nhỏ hơn 80%;

Phụ gia khoáng: không lớn hơn 6%,

Chất màu vô cơ tự nhiên hay nhân tạo: không lớn hơn 15%, chất màu hữu cơ không lớn hơn 0,5%.

Hàm lượng thạch cao (tính theo SO_3) không lớn hơn 3,5%.

Yêu cầu chất màu phải có khả năng nhuộm màu lớn, độ bền màu cao đối với kiềm, bền với ánh sáng mặt trời và tác dụng của môi trường.

Xi măng trắng và xi măng màu có độ co ngót lớn khi đóng rắn, độ bền đối với ăn mòn và độ bền lạnh kém. Độ co ngót của xi măng poóc lăng trắng và xi măng poóc lăng màu phụ thuộc vào hàm lượng khoáng C_2S , C_3A , phụ gia khoáng và chất màu.

10.2. XI MĂNG ALUMIN

Xi măng alumin là chất kết dính hydrat rắn chắc nhanh được điều chế bằng cách nghiền mịn sản phẩm thiêu kết hay nấu chảy của hỗn hợp nguyên liệu đá vôi và quặng bôxít phân tán mịn.

Công nghiệp sản xuất xi măng alumin đầu tiên được ra đời tại Pháp vào năm 1912. Đến nay ngành công nghiệp này đã được phát triển ở nhiều nước như Anh, Italia, Bungari, Liên xô... Do nguyên liệu quý hiếm và giá thành cao nên nó không được sử dụng rộng rãi.

10.2.1. Thành phần hóa và thành phần khoáng của xi măng alumin

Thành phần hoá học cơ bản của xi măng alumin bao gồm các ôxít như CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂. Các thành phần khác có mặt trong xi măng alumin không lớn, tuy nhiên nó có ảnh hưởng thực tế đến sự đóng rắn của xi măng, vì thế hàm lượng của nó trong xi măng cần được quan tâm. Thành phần hoá học của xi măng alumin khác nhau dao động trong khoảng rộng và nằm trong giới hạn sau:

SiO ₂ : 5÷15%	Al ₂ O ₃ : 30÷50%	Fe ₂ O ₃ : 5÷15%
TiO ₂ : 1,5÷2,5%	CaO: 35÷45%	MgO: 0,5÷1,5%
SO ₃ : 0÷1,2%	K ₂ O: 0÷0,4%	Na ₂ O: 0÷0,6%

Thành phần hoá học của xi măng alumin phụ thuộc vào chất lượng nguyên liệu sử dụng và phương pháp sản xuất lựa chọn. Khi sản xuất xi măng alumin bằng phương pháp nấu chảy, sắt chứa trong xi măng với hàm lượng rất nhỏ và chủ yếu ở dạng FeO, Fe₃O₄ hay sắt kim loại, nhưng trong xi măng điều chế bằng phương pháp thiêu kết ở môi trường ôxy hoá, hàm lượng ôxít sắt chủ yếu ở dạng Fe₂O₃.

Ôxít silíc có mặt trong phối liệu có khả năng phản ứng tạo thành các khoáng silicat khi nung luyện. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng việc tăng hàm lượng ôxít silíc kéo theo việc tăng hàm lượng ôxít canxi. Vì vậy xi măng alumin mác 500 có thể điều chế ngay cả khi hàm lượng SiO₂ trong xi măng đến 12÷13%, nhưng hàm lượng CaO phải đạt đến 45%. Khi hàm lượng SiO₂ là 12%, nếu hàm lượng CaO từ 37÷41% thì chỉ có thể đạt được mác tối đa 300. Vì thế người ta đưa ra hàm lượng CaO và SiO₂ giới hạn để chế tạo xi măng alumin như sau:

Đối với mác 500: SiO ₂ đến 10,5%;	CaO từ 37,5 đến 42%
Đối với mác 400: SiO ₂ đến 12%;	CaO từ 40 đến 44%
Đối với mác 300: SiO ₂ đến 13,5%;	CaO từ 42 đến 45%.

Các ôxít khác có mặt trong xi măng với hàm lượng nhỏ có ảnh hưởng tốt tới tính chất của xi măng alumin, nhưng hàm lượng lớn thì gây ảnh hưởng xấu đến xi măng alumin. Thành phần hoá học của một số loại xi măng alumin được đưa ra ở bảng 10.2.

Thành phần khoáng của xi măng alumin phụ thuộc vào thành phần hoá học của nguyên liệu và phương pháp sản xuất. Dựa trên biểu đồ 3 cấu tử $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, vùng của xi măng alumin phân bố là vùng tạo khoáng $\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$ và vùng kết tinh ghelenhít. Phụ thuộc vào thành phần chất nấu chảy của xi măng alumin, khi kết tinh có thể tạo thành các khoáng sau:

- $\text{CaO.Al}_2\text{O}_3\text{-}12\text{CaO.}7\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{CaO. SiO}_2$ ($\text{CA-C}_{12}\text{A}_7\text{-C}_2\text{S}$): loại 1
- $\text{CaO.Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{CaO.SiO}_2\text{-}2\text{CaO.Al}_2\text{O}_3. \text{SiO}_2$ ($\text{CA-CA}_2\text{-C}_2\text{AS}$): loại 2
- $\text{CaO.Al}_2\text{O}_3\text{-CaO.}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{CaO.Al}_2\text{O}_3. \text{SiO}_2$ ($\text{CA-C}_2\text{S-C}_2\text{AS}$): ít hoạt tính thủy.

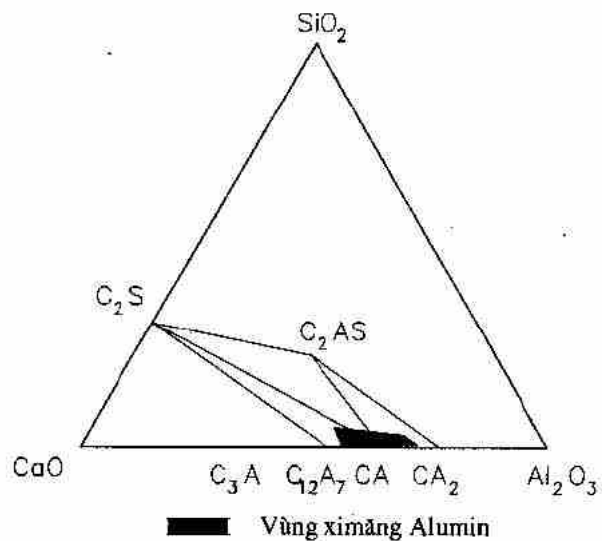
Bảng 10.2. Thành phần hoá học của một số loại xi măng alumin

Loại xi măng	Hàm lượng của các ôxít (%)							
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	MgO	SO_3
Liên xô	5,3	41,2	36,8	5,1	8,9	1,5	-	-
	5,6	50,3	31,4	9,2	-	2,0	1,07	0,62
	8,0	39,3	43,9	2,9	4,4	1,8	-	-
	10,32	48,5	38,6	-	1,17	1,0	0,44	-
	12,38	44,18	40,34	-	1,73	1,73	0,53	-
Bungari	3,68	42,05	37,21	12,97		2,1	1,28	-
	14,82	38,52	34,56	18,58		0,59	0,44	-
Balan	4,58	40,06	35,93	18,26		-	-	-
Pháp	5,19	41,64	36,73	18,06		-	0,23	-
	8,41	45,0	38,3	7,0		-	0,94	-
Anh	6,9	39,4	41,2	3,3	7,0	1,7	0,2	0,03
	5,1	38,9	36,6	11,0	5,8	1,7	0,2	0,19
Mỹ	6,2	44,2	36,9	4,6	6,0	2,2	-	-
	7,0	36,5	40,3	4,0	9,5	2,0	-	-
	4,6	35,1	41,2	11,4	3,3	2,4	1,2	0,32

Thành phần khoáng của xi măng alumin được biểu thị trên biểu đồ 3 cấu tử (hình 10.3)

Khoáng CA có thể tạo thành do phản ứng pha rắn hay kết tinh từ dung dịch nấu chảy. Phụ thuộc vào điều kiện tạo thành và thành phần chất chảy mà nó có thể có hình dạng tinh thể khác nhau như lăng trụ, nhánh cây, bộ xương. CA có thể tạo thành dung dịch rắn với ferít, crômít và các cấu tử khác trong môi trường ôxy hoá. Thành phần hoá

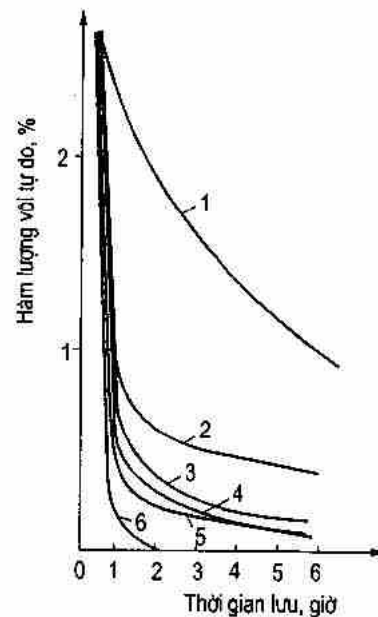
học của CA là: CaO= 35,5%; Al₂O₃= 64,5%. CA thường tồn tại ở dạng tinh thể mịn và có khả năng tạo thành song tinh có nhiệt độ nóng chảy 1600⁰C, khối lượng riêng là 2,98, độ cứng là 6,5. Đưa vào chất nấu chảy các hợp chất Flo hay anhydric Bor làm tăng mức độ tạo thành các tinh thể CA. Khi làm lạnh nhanh chất nấu chảy, CA kết tinh ở dạng khung. Khi chế tạo clanh ke bằng phương pháp thiêu kết trong môi trường oxy hoá, CA tạo dung dịch rắn với CF (đến 15%) và oxít sắt (đến 10%). Mức độ tạo thành CA còn phụ thuộc vào sự có mặt của các oxít trong hỗn hợp nấu chảy. Ảnh hưởng của các muối đến sự liên kết CaO trong phối liệu đưa ra trong hình 10.3.



Hình 10.3. Xi măng alumin trong biểu đồ quan hệ 3 cấu tử CaO.Al₂O₃.SiO₂

Hình 10.4. Ảnh hưởng của các muối đến sự liên kết CaO

1. Không có phụ gia khoáng hóa;
2. Có 1% CaCl₂;
3. Có 1% NaCl;
4. Có 2% CaCl₂;
5. Có 2% NaCl;
6. Có 1% CaF₂.



12CaO.7Al₂O₃ (C₁₂A₇) thường gặp trong xi măng alumin ở hai dạng bền và không bền. Thành phần hoá học của nó gồm CaO= 48,53% và Al₂O₃= 51,47%. Thông thường trong xi măng alumin dạng bền vững kết tinh từ chất nấu chảy ở nhiệt độ 1455⁰C với dạng tinh thể lập phương có khối lượng riêng là 2,7 và độ cứng là 5. Khi chế tạo xi măng trong môi trường khử, α-C₁₂A₇ có màu xanh lá cây bền vững, nhưng trong môi trường oxy hoá và chứa oxít sắt thường không gặp dạng α-C₁₂A₇ mà gặp dạng α'-C₁₂A₇ không bền, kết tinh ở dạng hình kim hay hình tấm xanh nhạt tập hợp. Mật độ của α'-C₁₂A₇ lớn

lớn hơn so với α - $C_{12}A_7$. Khi nung, α' - $C_{12}A_7$ chuyển thành α - $C_{12}A_7$ bền vững. Trong khoáng α' - $C_{12}A_7$ có mặt một số các ôxít như SiO_2 , MgO , Fe_2O_3 , FeO , do đó nó nhuộm màu khoáng này và làm thay đổi các thông số cơ bản của mạng lưới tinh thể. Nói chung dạng giả bền ít gặp trong xi măng alumin thông thường, nhưng có thể gặp trong xi măng alumin giàu vôi. Xi măng có hàm lượng lớn $C_{12}A_7$ đông rắn nhanh, khó sử dụng trong thực tế.

Khoáng CA_2 gồm 21,6% C và 78,4% A bị nóng chảy phân huỷ thành A và chất chảy ở $1770^{\circ}C$. CA_2 tồn tại ở hai dạng thù hình bền và không bền. Dạng CA_2 bền vững kết tinh ở dạng đơn nghiêng, độ rắn 6,5 có khối lượng riêng là 2,9 và độ cứng bằng 6,5. Khoáng CA_2 không bền kết tinh ở dạng tinh thể phẳng lớn, độ rắn 5,5-6, khối lượng riêng là 3,05 chỉ được tạo thành khi làm lạnh rất nhanh chất nóng chảy và nó có thể hoà tan một lượng $CaO.Fe_2O_3$, do đó không gặp trong sản phẩm kỹ thuật.

Ngoài các khoáng aluminát, trong xi măng alumin còn có thể tạo thành các khoáng silicat là C_2S và Ghelenhít (C_2AS). C_2AS gồm có 40,9% C, 37,2% A và 21,9% S. Nhiệt độ nóng chảy của ghelenhít là $1590^{\circ}C$, khối lượng riêng là 3,04, độ cứng là 6. Trong xi măng alumin, ghelenhít có thể tạo thành dung dịch rắn với okermanhit, anorit, melinhít và hoà tan một số các ôxít khác của C, A, F, S, Ti... Vì thế các tính chất và chỉ số của ghelenhít bị thay đổi. Theo tính toán cứ 1% S làm tăng hàm lượng của ghelenhít gần 4,5% và liên kết với 1,68%A. Vì thế việc sử dụng nguyên liệu có hàm lượng S cao là không lợi. Việc đưa vào thành phần nguyên liệu khi sản xuất xi măng alumin đến 8% $CaSO_4$ có thể ngăn cản quá trình tạo thành ghelenhít.

Ghelenhít là khoáng có hoạt tính nhỏ. Khi hydrat hoá ghelenhít trong dung dịch bão hoà vôi hay thạch cao, hoạt tính hydrat của nó tăng lên không đáng kể. Khi tồn tại ở trạng thái thuỷ tinh hay dạng tinh thể nhỏ, độ hoạt tính hydrat của ghelenhít lớn hơn ở trạng thái tinh thể lớn.

Ngoài ghelenhít, sự có mặt của SiO_2 còn có thể tạo thành các khoáng khác khi trong phối liệu có lẫn MgO . Nếu hàm lượng MgO trong phối liệu lớn, trong xi măng alumin có mặt các khoáng periclas MgO , C_2MS (okermanhit), MS (spinen) hoặc có thể cả C_6A_4MS và $(CA)_4C_2SM$. Ở nhiệt độ $1380^{\circ}C$ khoáng này bị nóng chảy phân huỷ thành CA , MA và chất chảy. Ở nhiệt độ $1400^{\circ}C$, tất cả các hợp chất này hoàn toàn chuyển thành chất nóng chảy. Khi hàm lượng MgO trong xi măng nhỏ hơn 3%, MgO không tạo thành pha rắn riêng biệt mà thường tham gia vào các dung dịch rắn. Thành phần khoáng aluminát và alumôpherit canxi phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng CaO của xi măng alumin. Thực tế thành phần khoáng của xi măng alumin phụ thuộc không những vào thành phần hóa học của phối liệu sử dụng, mà còn phụ thuộc vào điều kiện môi trường nung (bảng 10.3).

**Bảng 10.3. Thành phần khoáng của xi măng alumin
điều chế trong điều kiện khác nhau**

Trong môi trường oxy hoá	Trong môi trường khử
CA, CA ₂ , C ₂ S, C ₂ AS, M, MA, CT	CA, CA ₂ , C ₂ S, C ₂ AS, M, MA, CT
C ₁₂ A ₇ ở dạng bền và không bền.	C ₁₂ A ₇ ở dạng bền và không bền.
Dung dịch rắn C ₆ A ₂ F-CF	C ₆ A ₄ MS, C ₆ A ₄ FS
C ₂ FS ₂ , C ₂ MS ₂	Fe ₃ O ₄ , F, CaS

Sự đông rắn hydrát của xi măng alumin chủ yếu là do các khoáng aluminat canxi. Chất lượng cao của xi măng alumin chủ yếu là do tồn tại khoáng CaO.Al₂O₃ (CA). Các xi măng giàu khoáng này được đặc trưng bởi sự phát triển cường độ cao và đông kết nhanh.

10.2.2. Nguyên liệu sản xuất xi măng alumin

Để sản xuất xi măng alumin người ta thường sử dụng hai loại nguyên liệu chính là đá vôi và quặng bôxít. Bôxít là khoáng thiên nhiên thuộc nhóm laterit. Bôxít gồm chủ yếu là các hydrát của oxít nhôm và một lượng nhỏ các hợp chất như caolinhít, thạch anh, opan, hydrôxít sắt. Nhiệt độ nóng chảy của bôxít là 1650÷1900⁰C, khối lượng riêng bằng 2,2÷2,3 g/cm³ và độ cứng bằng 2÷6. Trong tự nhiên, bôxít là đá cứng hay mềm, có màu sắc phụ thuộc vào hàm lượng của oxít sắt. Bôxít là hỗn hợp cơ học của các oxít nhôm, sắt và titan. Ôxít nhôm thường gặp trong bôxít ở dạng hợp chất như γAl₂O₃.H₂O (bemít), αAl₂O₃.H₂O (diapor), hay hydrôghinlít γAl₂O₃.3H₂O. Trong bôxít hàm lượng chủ yếu là hydrôghinlít và bemít. Đặc tính của các khoáng trong bôxít đưa ra ở bảng 10.4.

Bảng 10.4. Đặc tính của các khoáng trong quặng bôxít

Khoáng	Hệ tinh thể	Mật độ	Độ cứng	Nhiệt độ khử nước của các hydrát
Hydrôghinlít	Đơn nghiêng	2,3- 2,4	2,5- 3	330- 370
Bemít	Hình thoi	3,3- 3,5	6,5- 7	550- 580
Diapor	-	-	-	540- 590

Hàm lượng oxít nhôm trong nguyên liệu càng lớn thì chất lượng bôxít càng cao. Hàm lượng của bôxít làm nguyên liệu sản xuất xi măng alumin xác định bởi hệ số chất lượng của bôxít được đánh giá bằng mác- đó là tỷ lệ hàm lượng Al₂O₃ đối với SiO₂. Để

sản xuất xi măng alumin, bôxít có mức từ B - 2 đến B - 7 thường được sử dụng. Phụ thuộc vào thành phần hoá học, bôxít được phân ra các loại mức như đưa ra trong bảng 10.5 (theo tiêu chuẩn Liên xô 972-50).

Bảng 10.5. Phân loại bôxít theo thành phần hoá

Mức bôxít	Thành phần yêu cầu		Lĩnh vực sử dụng
	Al ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	
BC	52	12	Sản xuất sứ điện
B-0	52	10	
B-1	49	9	Sản xuất nhôm, sứ điện và xi măng alumin
B-2	46	7	Sản xuất nhôm, vật liệu chịu lửa và xi măng alumin
B-3	46	5	
B-4	42	3,5	Sản xuất xi măng alumin và vật liệu chịu lửa.
B-5	40	2,6	
B-6	37	2,1	Sản xuất vật liệu chịu lửa và mức tít
B-7	30	5,6	Sản xuất nhôm và xi măng alumin
B-8	28	4	Sản xuất nhôm

Xi nhôm cũng có thể được sử dụng để chế tạo xi măng alumin. Thành phần của xỉ này dao động trong khoảng rộng và bao gồm chủ yếu là Al₂O₃ với hàm lượng đến 75÷80%.

Nguyên liệu thứ hai để sản xuất xi măng alumin là đá vôi. Đây là loại đá thiên nhiên kết tủa gồm chủ yếu là cacbonát canxi. Các hợp chất thường gặp nhất trong đá vôi là đolômít, quắc, đất sét và ôxít sắt. Đá vôi dùng để sản xuất xi măng alumin phải thoả mãn các yêu cầu kỹ thuật là SiO₂ ≤ 1,50% ; MgO ≤ 2%.

Ngoài các dạng nguyên liệu chính, hiện nay một số nước đã sử dụng các sản phẩm tách ra từ alunhít, nhêphêlin, các chất nhận được trong quá trình làm giàu các khoáng chứa ít nhôm. Tuy nhiên với các loại nguyên liệu này, giá thành sản xuất xi măng alumin tăng lên.

10.2.3. Phương pháp sản xuất xi măng alumin

Xi măng alumin không chỉ khác các loại xi măng khác về tính chất mà còn ở thành phần hoá học và thành phần khoáng, nguyên vật liệu ban đầu và phương pháp sản xuất. Phương pháp sản xuất xi măng alumin rất khác nhau và có thể phân làm hai nhóm là phương pháp thiêu kết và phương pháp nấu chảy.

Phương pháp thiêu kết có thể sử dụng lò đứng, lò quay, lưới thiêu, lò tuynen. Khi đó hỗn hợp nguyên liệu gồm có bôxít và đá vôi nghiền mịn, trộn đều nung đến nhiệt

độ thiêu kết $1165\div 1250^{\circ}\text{C}$. Sản phẩm được nghiền trong máy nghiền đến độ mịn yêu cầu. Với phương pháp này có thể sản xuất theo phương pháp ướt hoặc khô. Khi nung trong lò đứng, lò tụy nén cần phải tạo viên phối liệu, nhiên liệu sử dụng phải ít tro. Với phương pháp thiêu kết, bôxít phải có $\text{SiO}_2 \leq 8\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 10\%$. Vì thế mặc dù phương pháp thiêu kết tốn ít nhiên liệu và clanh ke dễ nghiền nhưng nó ít được sử dụng trong thực tế.

Phương pháp nấu chảy là phương pháp phổ biến nhất hiện nay. Để sản xuất xi măng alumin theo phương pháp này có thể sử dụng lò đứng, lò điện, lò thổi, lò cao.

Với lò điện, nguyên liệu để sản xuất xi măng alumin ngoài bôxít và đá vôi còn đưa vào than cốc, phoi bào kim loại. Than cốc có tác dụng khử SiO_2 thành silíc, sau đó trong phối liệu nấu chảy, silíc tác dụng với phoi bào kim loại tạo thành ferôsiliíc để tách ra do khối lượng riêng ($6,5\text{g}/\text{cm}^3$) lớn hơn khối lượng riêng của xi măng alumin ($3,0\text{g}/\text{cm}^3$). Tại nhiệt độ $1550\div 1650^{\circ}\text{C}$, cả hai loại này định kỳ được tháo ra đổ vào khuôn đúc thành thổi. Lò điện có khả năng sản xuất xi măng alumin từ loại quặng bôxít chất lượng thấp. Nếu nấu chảy trong môi trường không khí khử thì không cần đưa than cốc vào phối liệu và tăng được hàm lượng SiO_2 trong bôxít. Với loại lò này tiêu tốn điện năng lớn (từ $1200\div 1400$ kWh/tấn sản phẩm).

Khi sử dụng lò cao để sản xuất xi măng alumin, phối liệu gồm quặng bôxít, đá vôi, than cốc và mảnh vụn kim loại. Sau khi nấu chảy, phần trên của lò tạo thành chất chảy của xi măng alumin có nhiệt độ từ $1600\div 1700^{\circ}\text{C}$ và phần dưới là gang có nhiệt độ từ $1450\div 1550^{\circ}\text{C}$. Khi sử dụng loại lò này, quặng bôxít không hạn chế hàm lượng Fe_2O_3 nhưng hàm lượng SiO_2 không lớn.

Trong quá trình sản xuất xi măng alumin, ở nhiệt độ 1440°C cần phải làm lạnh nhanh để ghelenhít không kịp kết tinh mà tồn tại ở trạng thái thủy tinh. Sau đó tiếp tục làm lạnh chậm tạo thành các khoáng aluminát bazơ thấp kết tinh để có độ hoạt tính cao hơn. Chỉ số tiêu tốn nhiên liệu của các dạng lò nung đưa ra trong bảng 10.6.

Xi măng alumin có thể chia thành 2 loại:

Xi măng alumin loại 1 có màu xám như xi măng poóc lăng thường nhưng chịu được nhiệt độ cao.

Xi măng alumin loại 2 có màu trắng và có tính chịu lửa.

Một số loại xi măng alumin được đưa ra trong bảng 10.7.

Bảng 10.6. Tiêu tốn nhiên liệu của các phương pháp sản xuất

Phương pháp sản xuất	Tiêu tốn nhiên liệu (kg/ kg clanhke)
- Lò điện khử	1,60
- Lò điện không có khử	0,95
- Nấu chảy trong lò cao	0,50
- Thiêu kết trong lò quay	0,21
- Thiêu kết trong lò thổi	0,17

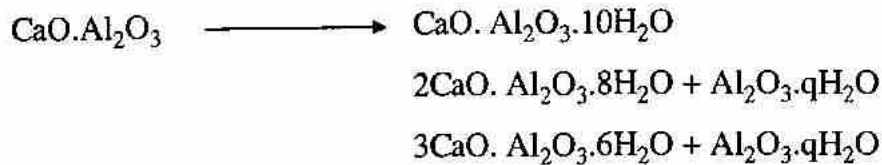
Bảng 10.7. Một số loại xi măng alumin được Taylor giới thiệu

Loại xi măng alumin	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	FeO+ Fe ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	K ₂ O Na ₂ O (%)	SO ₃ (%)
XM Fondu	38-40	37-39	15-18	3-6	3-5	2-4	<1,5	< 0,4	< 0,2
40% alumin	40-45	42-48	< 10	< 5	5-8	≈2	<1,5	< 0,4	0,2
50% alumin	49-55	34-39	< 3,5	< 1,5	4-6	≈2	≈1	< 0,4	0,3
50% alumin ít Fe	50-55	36-38	< 2,0	< 1,0	4-6	≈2	≈1	< 0,4	< 0,3
70% alumin	69-72	27-29	< 0,3	< 0,2	< 0,8	< 0,1	0,3	< 0,5	< 0,3
80% alumin	79-82	17-20	< 0,25	< 0,2	< 0,4	< 0,1	< 0,2	< 0,7	< 0,2

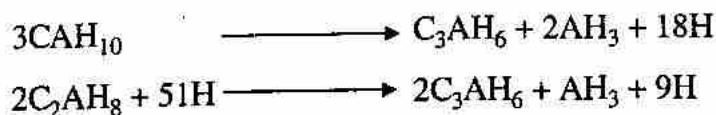
10.2.4. Quá trình rắn chắc của xi măng alumin

Khi nhào trộn với nước, các khoáng có trong thành phần của xi măng alumin hydrat hoá tạo thành sản phẩm chủ yếu là hydrat của canxi aluminat.

Khoáng CA có tốc độ hydrat hoá nhanh và toả nhiệt lớn, khi hydrat hoá tạo thành CAH₁₀ dạng tinh thể nhỏ, sau đó chuyển thành C₂AH₈ bền vững dạng tinh thể phẳng lục giác và tách ra hydroxit nhôm. Khi nhiệt độ môi trường đóng rắn từ 25÷30⁰C, sự thủy hoá của CA có thể tạo thành tinh thể C₃AH₆ dạng lập phương.

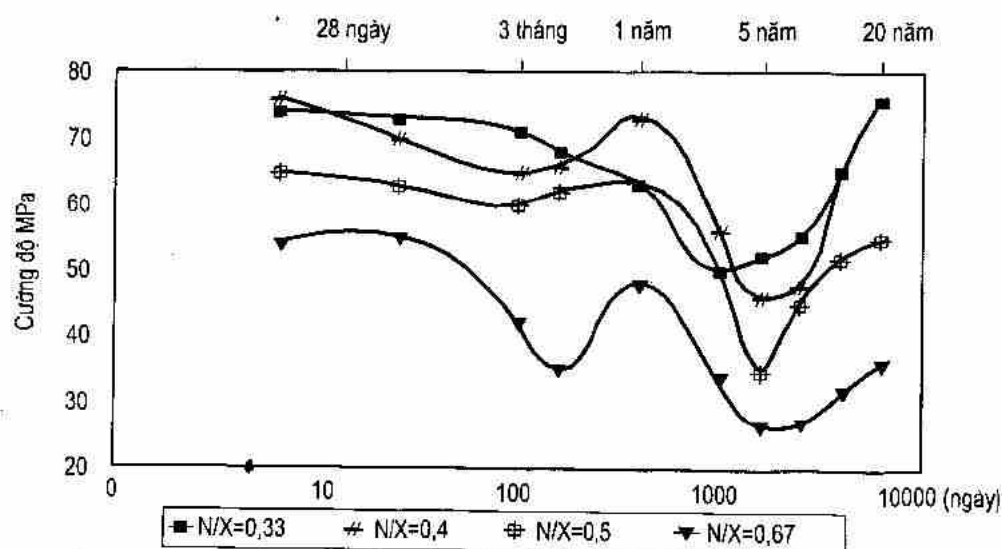


Cũng có quan điểm cho rằng, sự chuyển hoá của CAH₁₀ và C₂AH₈ thành C₃AH₆ có cấu trúc rỗng lớn, thoái hoá về cường độ xảy ra theo sơ đồ sau:



Sự chuyển hoá CAH_{10} và C_2AH_8 thành C_3AH_6 là nguyên nhân phá hoại bê tông xi măng alumin. Tuy nhiên tỷ lệ N/X , nhiệt độ, phương pháp bảo dưỡng, hợp chất kiềm, CO_2 và điều kiện môi trường xung quanh có ảnh hưởng tới quá trình này.

Khi tỷ lệ $N/X > 0,4$, sản phẩm rắn chắc của xi măng alumin có độ rỗng lớn và xảy ra sự tổn thất cường độ. Bê tông xi măng alumin chế tạo có tỷ lệ N/X thấp sẽ bền vững trong môi trường sunphát, nước biển. Trên hình 10.5 là kết quả nghiên cứu tính bền vững của bê tông xi măng alumin được chế tạo với các tỷ lệ N/X khác nhau.

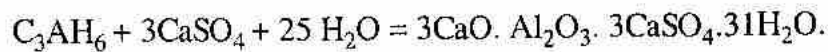


Hình 10.5. Sự phát triển cường độ của bê tông theo thời gian với tỷ lệ N/X khác nhau

Khi hydrát hoá C_5A_3 , CA_2 , ferítcanxi hay C_2S tạo thành các hydrôaluminát, hydrôferit và hydrôsilicat canxi. Các sản phẩm hydrát hoá của khoáng CA_2 tương tự như của CA , nhưng tốc độ hydrát hoá chậm hơn. Phụ thuộc vào hàm lượng các khoáng, khi nhào trộn xi măng alumin với nước tạo thành các sản phẩm khác nhau và toả nhiệt khác nhau. Quá trình hoá lý xảy ra khi đóng rắn xi măng alumin tương tự như xi măng poóc lăng, tuy nhiên xi măng alumin rắn chắc nhanh nhưng ninh kết không nhanh.

Khi hydrát hoá xi măng alumin, quá trình toả nhiệt xảy ra nhanh, sau 1 ngày có thể toả ra đến 70÷80% tổng lượng nhiệt. Lượng nhiệt tạo thành khi hydrát hoá xi măng alumin sau 3 ngày từ 550÷670 J/g, sau vài giờ đóng rắn đã đạt cường độ cao. Tuy nhiên trong quá trình rắn chắc, sự chuyển hoá của CAH_{10} thành C_3AH_6 là nguyên nhân phá hoại cấu trúc bê tông và làm giảm cường độ của sản phẩm. Mức độ của quá trình này phụ thuộc vào tỷ lệ N/X , nhiệt độ của sản phẩm, phương pháp bảo dưỡng, nồng độ CO_2 và điều kiện môi trường xung quanh (bảng 10.8). Tổn thất cường độ của mẫu xảy ra khi tỷ lệ N/X càng lớn ($N/X \geq 0,4$) và nhiệt độ rắn chắc của hỗn hợp càng cao. Để khắc phục

hiện tượng giảm cường độ có thể đưa vào xi măng alumin một lượng anhydric (25÷30%) bằng cách nung thạch cao ở nhiệt độ 600÷700°C. Khi xi măng alumin rắn chắc sẽ xảy ra phản ứng:



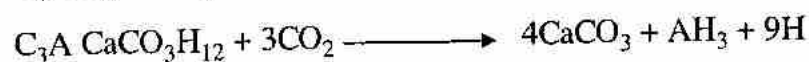
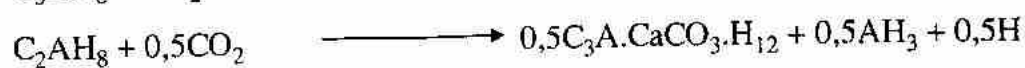
Phản ứng này xảy ra trong thời kỳ đầu rắn chắc của xi măng alumin, do đó có thể cải thiện tính chất xây dựng của xi măng alumin. Vì thế nên sử dụng các sản phẩm của xi măng alumin ở điều kiện nhiệt độ thấp. Khi hàm lượng CA càng lớn, xi măng phát triển cường độ nhanh, sau 1 ngày có thể đạt cường độ 20÷60 N/mm². Trong xi măng alumin loại 1, hàm lượng CA chiếm 60÷70%, C₁₂A₇ chiếm 2÷5% đẩy nhanh tốc độ thủy hoá. Xi măng loại 2 có hàm lượng CA chiếm <60÷70% và CA₂ phản ứng với nước ở nhiệt độ thường chậm hơn C₁₂A₇.

Bảng 10.8. Cường độ xi măng alumin phụ thuộc vào điều kiện bảo dưỡng

Thời gian đóng rắn (Ngày)	Giới hạn bền khi nén (kG/cm ²)	
	Bảo dưỡng mẫu trong nước 18 ⁰ C	Bảo dưỡng mẫu trong nước 45 ⁰ C
1	610	450
7	710	239
28	754	171

Nếu trộn xi măng alumin với xi măng poóc lăng theo tỷ lệ 1:1, hỗn hợp này sẽ rắn chắc rất nhanh và có cường độ thấp. Bê tông xi măng alumin chế tạo với tỷ lệ nước nhào trộn thấp có thể tăng độ bền vững trong môi trường sunphát và nước biển.

Khí CO₂ có thể phản ứng với hydrô aluminat canxi. Tốc độ của phản ứng tạo thành các sản phẩm phụ thuộc vào nồng độ CO₂, độ rỗng của đá xi măng và bê tông theo phản ứng sau:



Sản phẩm cuối cùng của các phản ứng này là CaCO₃ và AH₃ bền vững.

Xi măng alumin có khối lượng riêng $\gamma_a = 3\div 3,3$ g/cm³, khối lượng thể tích ở trạng thái tối từ 1000÷1300 kg/m³, trạng thái chặt từ 1600÷1800 kg/m³. Khối lượng riêng và

khối lượng thể tích của xi măng alumin phụ thuộc vào thành phần khoáng và độ nghiền mịn của xi măng. Lượng nước tiêu chuẩn của xi măng alumin tương tự như xi măng poóc lăng, từ 23÷28%. Xi măng alumin là loại chất kết dính rắn chắc nhanh, nhưng đông kết không nhanh. Theo tiêu chuẩn Liên xô:

Thời gian bắt đầu đông kết không sớm hơn 30 phút

Kết thúc đông kết không sau 12 giờ.

Để điều chỉnh thời gian ninh kết rắn chắc của xi măng alumin có thể pha vào các loại phụ gia. Loại phụ gia tăng tốc độ đông kết như NaOH, CaSO₄, Na₂SO₄, Na₂CO₃, H₂SO₄... và phụ gia làm giảm tốc độ đông kết như CaCl₂, NaCl, BaCl₂, NaNO₃, HCl... Khi rắn chắc, xi măng alumin có sự phát triển cường độ cơ học nhanh. Vì thế mác xi măng alumin xác định theo kết quả cường độ thí nghiệm của mẫu phát triển sau 3 ngày đem bảo dưỡng trong nước. Sau 15÷18 giờ, cường độ của xi măng alumin có thể đạt 50÷90% cường độ phát triển 28 ngày, do đó công trình có thể đưa vào sử dụng. Thông thường nếu lấy cường độ 3 ngày là 100% thì sau 7 ngày rắn chắc cường độ có thể đạt 120%, sau 28 ngày đạt 140% và 2 tháng đạt 160%. Tuy nhiên xi măng alumin có thể bị thay đổi độ bền theo thời gian rắn chắc phụ thuộc vào nhiệt độ và độ ẩm môi trường. Sự giảm cường độ càng lớn khi xi măng alumin rắn chắc càng nhanh và hàm lượng CaO và SiO₂ trong xi măng càng cao. Sự giảm độ bền sau 28 ngày rắn chắc chỉ cho phép nhỏ hơn 10% so với mẫu rắn chắc sau 3 ngày. Theo tiêu chuẩn Liên Xô 969-66, cường độ của xi măng alumin tương ứng với các mác đưa ra trong bảng 10.9.

Bảng 10.9. Phân loại mác xi măng alumin theo cường độ uốn, nén

Mác xi măng	Giới hạn cường độ kG/cm ² không nhỏ hơn			
	Khi uốn sau		Khi nén sau	
	24 giờ	3 ngày	24 giờ	3 ngày
400	35	55	200	400
500	40	60	275	500
600	45	65	350	600

Bê tông sử dụng xi măng alumin bền và không thấm nước lớn hơn bê tông sử dụng xi măng poóc lăng trong môi trường nước mềm, sunphát, nước biển, nước chứa CO₂ và dung dịch CaCl₂. Ngoài ra nó cũng bền hơn so với xi măng poóc lăng dưới tác dụng của một số chất hữu cơ như đường, axit béo, axit phoócmic và một số axit hữu cơ khác, nhưng kém bền hơn trong dung dịch của axit vô cơ và kiềm.

Hiện nay xi măng alumin không được sử dụng rộng rãi do giá thành cao (gấp 5÷6 lần xi măng poóc lăng) và nguyên liệu hiếm. Xi măng này thường được sử dụng để sửa chữa các đập, cầu cống, đường khi thi công nhanh nền móng và các công trình quốc phòng. Xi măng alumin còn được sử dụng cho các công trình xây dựng chịu tác động của nước khoáng, khí lưu huỳnh, trong các xí nghiệp công nghiệp thực phẩm, da, giấy và các lĩnh vực khác. Không nên sử dụng xi măng alumin đối với các công trình khối lớn hay ở nhiệt độ cao hơn 25÷30⁰C. Khi sử dụng kết hợp với anhydric, xi măng alumin có thể sử dụng ở nhiệt độ cao.

Xi măng alumin có vai trò đặc biệt quan trọng trong việc chế tạo các loại xi măng dẫn nổ, vữa và bê tông chịu nhiệt. Khi sử dụng kết hợp với cốt liệu là samôt có thể chế tạo được bê tông chịu đến nhiệt độ 1300⁰C, với cốt liệu crômít có thể chế tạo được bê tông chịu đến 1400⁰C. Hàm lượng Al₂O₃ trong xi măng alumin càng lớn, nhiệt độ chịu lửa càng cao, vì vậy khi sử dụng xi măng alumin có hàm lượng Al₂O₃ ≥72% kết hợp với cốt liệu là gạch chịu lửa cao alumin có thể sản xuất được bê tông chịu đến nhiệt độ 1700⁰C.

10.3. XI MĂNG GIẾNG KHOAN (Xi măng giếng dầu, giếng khí)

Để khoan các giếng khai thác dầu khí thiên nhiên người ta sử dụng xi măng giếng khoan (XMGK) để bơm trám giữ vững ống chống và vách ngăn cách giữa các vỉa tích tụ dầu khí với các vỉa đất đá khác tại các tầng khai thác và các nút ngăn cách trong lòng giếng khoan.

Các loại XMGK được phân loại dựa theo thành phần khoáng, cường độ, nhiệt độ sử dụng, mật độ (độ đặc) của hồ xi măng, tính chống xâm thực và tính biến dạng, đàn hồi.

Khi phân loại theo thành phần khoáng, xi măng giếng khoan gồm có xi măng poóc lăng không có phụ gia, xi măng poóc lăng có phụ gia khoáng tới 20%, xi măng poóc lăng có phụ gia khoáng từ 20÷80%, xi măng alumin nóng chảy.

Khi phân loại xi măng giếng khoan theo cường độ thì có thể theo cường độ thí nghiệm ở nhiệt độ 75⁰C và 120⁰C sau 3 và 6 tháng. Nếu phân loại theo nhiệt độ sử dụng thì có nhiệt độ thấp <15⁰C, nhiệt độ bình thường 15÷50⁰C, nhiệt độ tương đối cao 50÷100⁰C, nhiệt độ cao 100÷150⁰C, nhiệt độ rất cao 150÷250⁰C và nhiệt độ cực cao > 250⁰C.

Phân loại theo mật độ của hồ xi măng giếng khoan có loại nhẹ <1400 kg/m³, hơi nhẹ 1400÷1650 kg/m³, bình thường 1650÷1950 kg/m³, nặng 1950÷2300 kg/m³ và rất nặng > 2300 kg/m³.

Phân loại theo tính chống xâm thực có loại bền sunphát, bền axit, bền magiênihi. Khi phân loại theo tính biến dạng thì có loại xi măng giếng khoan bình thường, loại nở tới 0,1% sau 3 ngày tuổi (xi măng không co) và loại nở > 0,1% sau 3 ngày tuổi (xi măng nở).

Theo Viện dầu khí của Mỹ (API), các loại XMGK được phân chia theo bảng 10.10.

Bảng 10.10. Bảng phân loại xi măng giếng khoan

Phân loại	Thành phần XMGK	Phạm vi sử dụng
Loại A,B,C	Xi măng chứa ít C_3A , không có phụ gia kéo dài thời gian đông kết, loại C bền sunphát.	Tới độ sâu 1830m và nhiệt độ $27\div 77^{\circ}C$
Loại D,E	Xi măng chứa ít C_3A , có phụ gia kéo dài thời gian đông kết,	Tới độ sâu 1830+4260 m và nhiệt độ $77\div 143^{\circ}C$
Loại F	Xi măng chứa ít C_3A , có phụ gia kéo dài thời gian đông kết,	Tới độ sâu 3048+4877 m và nhiệt độ $110\div 160^{\circ}C$
Loại G, H	Xi măng poóc lăng nghiêng thô, không có phụ gia kéo dài thời gian đông kết (ASTM tập II và V)	Nhiệt độ $27\div 93^{\circ}C$
Loại J	Xi măng βC_2S và cát nghiền mịn	Sâu trên 6100m, nhiệt độ $>177^{\circ}C$

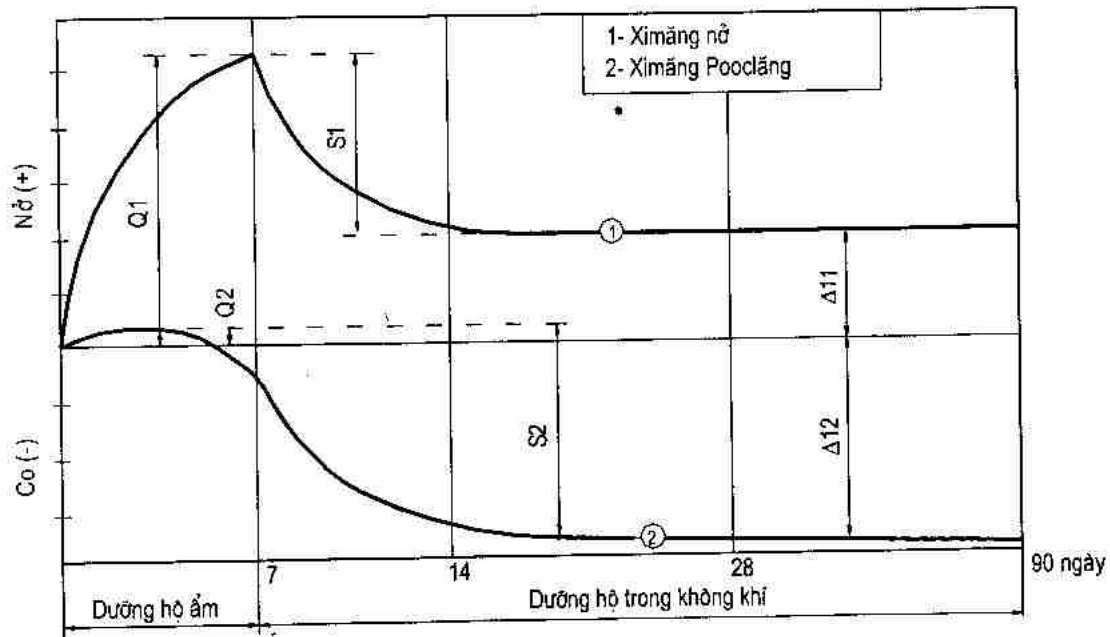
10.4. XI MĂNG DẪN NỞ

Xi măng dẫn nở cũng như bê tông chế tạo từ chúng có lịch sử phát triển gần 100 năm. Ý tưởng làm giảm độ co ngót của xi măng và bê tông bằng cách tăng hàm lượng thạch cao pha vào trong xi măng đã được Guttman công bố năm 1920. Trên thị trường thế giới hiện nay có trên 70 loại xi măng dẫn nở.

Xi măng dẫn nở là loại chất kết dính vô cơ có sự tăng thể tích theo thời gian và không gian, sau khi co ngót xảy ra sẽ tạo nên hiệu quả nở ổn định. Xi măng dẫn nở là sản phẩm thường được điều chế bằng cách trộn lẫn xi măng alumin hay xi măng poóc lăng với các phụ gia nở. Khi rắn chắc, do tác dụng của các cấu tử phụ gia nở và chất kết dính gây nên dẫn nở trong một giai đoạn nhất định, sau đó cấu trúc của sản phẩm ổn định. Về mặt lý thuyết cũng như thực tế thì thể tích của xi măng nở trong quá trình thủy hoá không phải là một hằng số. Sự biến đổi thể tích của xi măng nở và xi măng poóc lăng trong quá trình rắn chắc được mô tả trên hình 10.6.

Bởi vậy người ta phân loại xi măng dẫn nở theo 3 cách (bảng 10.11):

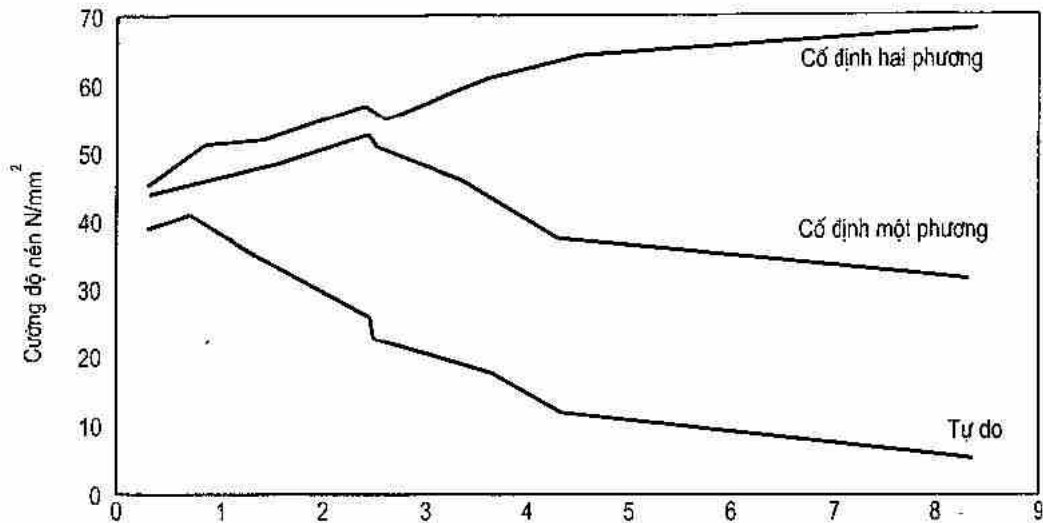
- Hậu quả tạo nên hiệu ứng nở;
- Phương pháp sản xuất;
- Điều kiện sử dụng.



Hình 10.6. Sự thay đổi thể tích xi măng poóc lăng và xi măng nở

Bảng 10.11. Phân loại xi măng dẫn nở

Phân loại theo	Nhóm	Ký hiệu
Hậu quả	- Tạo ettringite $C_3A + 3CS.H_2 + H_{26} = C_3A.3CS.H_{32}$	E
	- Tạo canxi hydroxit $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$	C
	- Tạo magiênihium hydroxit $MgO + H_2O = Mg(OH)_2$	M
	- Tạo (Ca,Mg)(OH) ₂	CM
	- Tạo ettringite và canxi hydroxit	EC
	- Tạo H ₂ $2Al + 3Ca(OH)_2 + 6H_2O = 3CaO.Al_2O_3.6H_2O + H_2$	H
	Phương pháp sản xuất	- Clanhke đặc biệt
- Sản phẩm hàng hoá		Sh
- Trong nhà máy		CP
- Tại công trường		A
Phạm vi sử dụng	- Đóng rắn tự do	F
	- Hạn chế nở	P
	- Định hướng nở	O



Hình 10.7: Cường độ chịu nén phụ thuộc vào thế năng nở

Xi măng dẫn nở dựa trên hiệu quả hình thành sản phẩm ettringite với sự tác động của các yếu tố nội và yếu tố ngoại. Các yếu tố ngoại bao gồm nhiệt độ, độ ẩm, định hướng quá trình nở. Các yếu tố nội đó là động học sự hình thành ettringite, cơ chế, lượng ettringite hình thành cũng như các dạng ettringite tồn tại. Thế năng nở của xi măng dẫn nở phụ thuộc rất nhiều vào định hướng nở khi sử dụng (hình 10.7). Hiện nay dựa trên xi măng alumin có thể chế tạo xi măng dẫn nở chống thấm, xi măng alumin thạch cao, trên cơ sở xi măng poóc lăng có xi măng poóc lăng dẫn nở và xi măng ứng lực.

Xi măng dẫn nở được sử dụng vào các mục đích như chống thấm, tăng độ bền lâu cho bê tông và bê tông cốt thép, tăng độ đặc chắc cho sản phẩm và tự ứng suất cho sản phẩm bê tông ứng suất trước. Ngoài ra xi măng dẫn nở còn được sử dụng để sửa chữa các cấu trúc bị hư hỏng, chế tạo vữa nở hay không co.

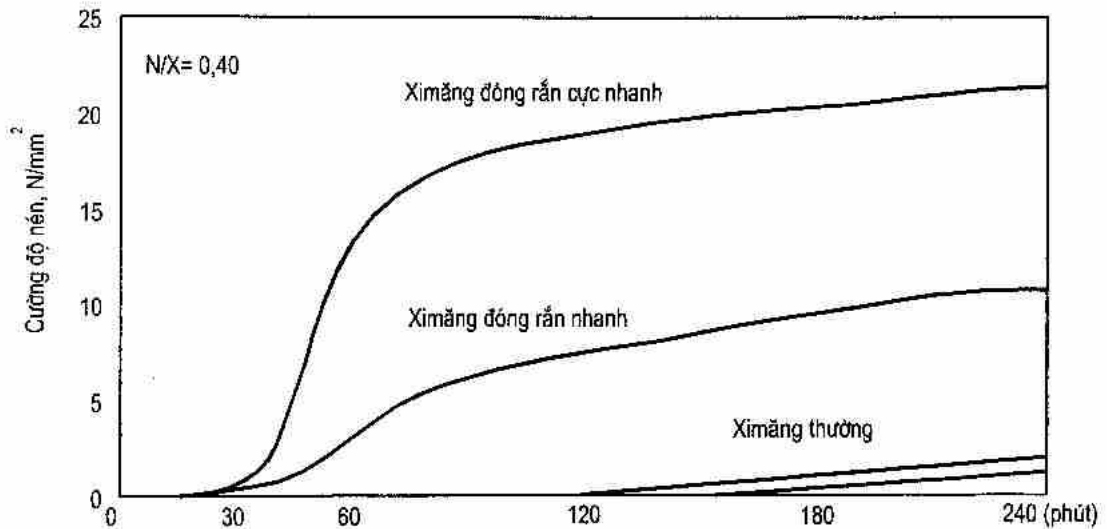
10.5. XI MĂNG RẮN CHẮC NHANH

Xi măng rắn chắc nhanh có khả năng sau 2 giờ rắn chắc đã đạt được cường độ lớn hơn 4 N/mm², tức là loại xi măng có thời gian đông kết rất nhanh để đạt cường độ cao (hình 10.8).

Sự cần thiết phát triển chủng loại xi măng rắn chắc nhanh là do nhu cầu ngày càng lớn của các lĩnh vực thi công bê tông nhanh cho các công trình sửa chữa, xây dựng cầu đường, sân bay..., sản xuất vữa và bê tông neo cho các công trình ngầm hoặc khi cần sản xuất các sản phẩm bê tông đúc sẵn, tiết kiệm thời gian, năng lượng, khuôn đúc mẫu...

Muốn đáp ứng được các lĩnh vực nêu trên người ta sản xuất loại xi măng đông rắn nhanh theo hai hướng:

- Từ một cấu tử chính (hệ một cấu tử);
- Từ nhiều cấu tử chính (hệ nhiều cấu tử).



Hình 10.8. Sự phát triển cường độ của xi măng đông rắn nhanh so với xi măng poóc lăng thường ở 4 giờ đầu.

Hệ một hay nhiều cấu tử là hệ được đặc trưng bởi hàm lượng của cấu tử chính trong xi măng rắn chắc nhanh mà nó sẽ đóng vai trò quyết định tới tính chất của xi măng. Các cấu tử chính để đẩy nhanh tốc độ thủy hoá của xi măng bao gồm: C_3S , tricanxi-aluminat- C_3A , canxi aluminat sunphát C_4A_3S trong hệ $C_2S-C_4A_3S$ và canxi aluminat florít ($C_{11}A_7F$) trong clanhke hoặc xi măng.

10.5.1. Xi măng đông rắn nhanh trên cơ sở một cấu tử chính

Thành phần chính của xi măng rắn chắc nhanh có thể dựa trên cơ sở xi măng alumin, xi măng canxi aluminat florít và xi măng canxi aluminat-sunphát. Với xi măng alumin, thành phần khoáng chính là CA, còn với xi măng canxi aluminat sunphát cấu thành từ khoáng chủ yếu là canxi aluminat-sunphát C_4AS_3 , Belit C_2S và Ferít $C_2(A,F)$. Từ khoáng C_4A_3S sẽ hình thành các loại xi măng đặc biệt có cường độ cao và tạo ứng suất nở thông qua sự hình thành Ettringite.

Cường độ của xi măng alumin sau một ngày có thể đạt tới $80N/mm^2$ là nhờ sản phẩm thủy hoá CAH_{10} từ khoáng CA ở nhiệt độ khoảng $23^{\circ}C$, ngoài ra còn có các sản phẩm thủy hoá khác như C_2ASH_8 và AH_3 . Nếu nhiệt độ trên $23^{\circ}C$ thì CAH_{10} sẽ chuyển hoá thành C_3AH_6 có cường độ thấp. Khi kết hợp C_4AS với C_2S không những tạo được cường độ xi măng cao mà còn đạt cường độ cuối cùng tốt. Các sản phẩm thủy hoá chủ yếu là Ettringite, Monosunphát, AH_3 , gel C-S-H và CH.

Xi măng canxi aluminat florít rắn chắc nhanh được sản xuất nhờ đã thêm CaF_2 vào phối liệu để tạo thành $C_{11}A_7CaF_2$. Loại xi măng này bao gồm 50÷70% alit, 20% florua

aluminát, 10÷15% thạch cao. Sự đông kết và rắn chắc ở những giờ đầu là do sự hình thành ettringite. Sau đó là alít chuyển hoá thành tobermorít, tốc độ thủy hoá của alít gấp hai lần so với ở xi măng poóc lăng thường. Sau khoảng 2 giờ rắn chắc, cường độ chịu nén của xi măng này đã đạt khoảng 45 N/mm².

10.5.2. Xi măng đóng rắn nhanh trên cơ sở nhiều cấu tử chính

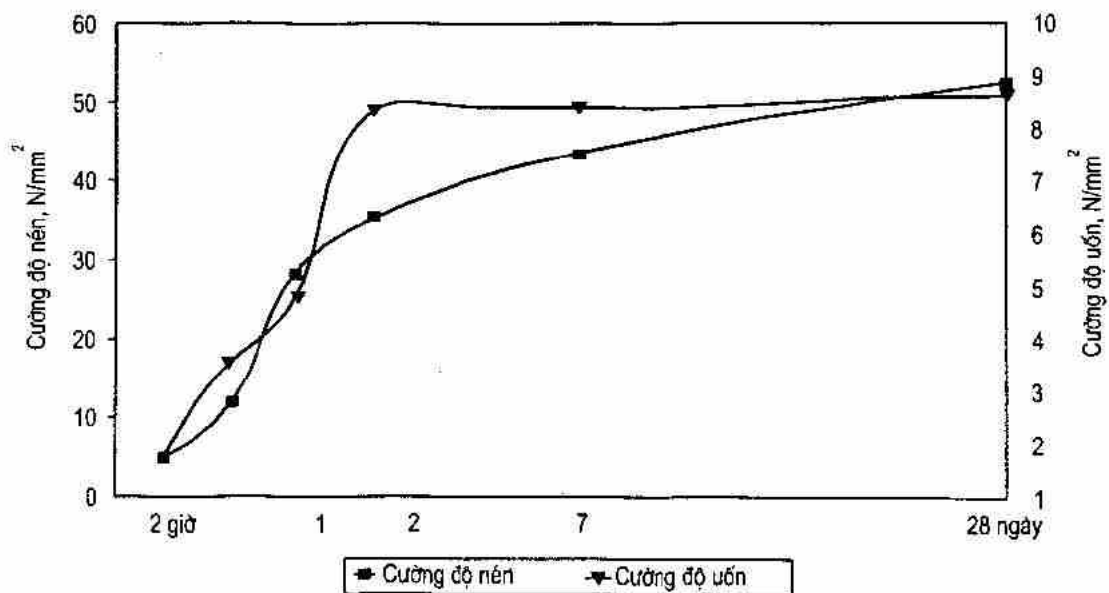
Xi măng rắn chắc nhanh nhiều cấu tử được chế tạo bằng cách trộn lẫn các chất kết dính và các cấu tử khác.

Khi trộn xi măng alumin với xi măng poóc lăng sẽ tạo được một chất kết dính rắn chắc nhanh. Tỷ lệ của xi măng alumin ít nhất là 20%. Để có thể tạo được cường độ sớm và cao cần phải thêm các phụ gia sunphát, canxi cacbonát... và khi đó mới gọi là chất kết dính rắn chắc nhanh.

Basevic đưa ra một số tỷ lệ pha trộn để chế tạo xi măng rắn chắc nhanh như sau:

- Clanhke xi măng poóc lăng 76%
- Xi măng alumin 14%
- CaSO₄ 6%
- CaCO₃ 3%
- Na₂SO₄ 1%

Với tỷ lệ pha trộn này sẽ tạo được một chất kết dính có sự phát triển cường độ được biểu diễn trên hình 10.9.



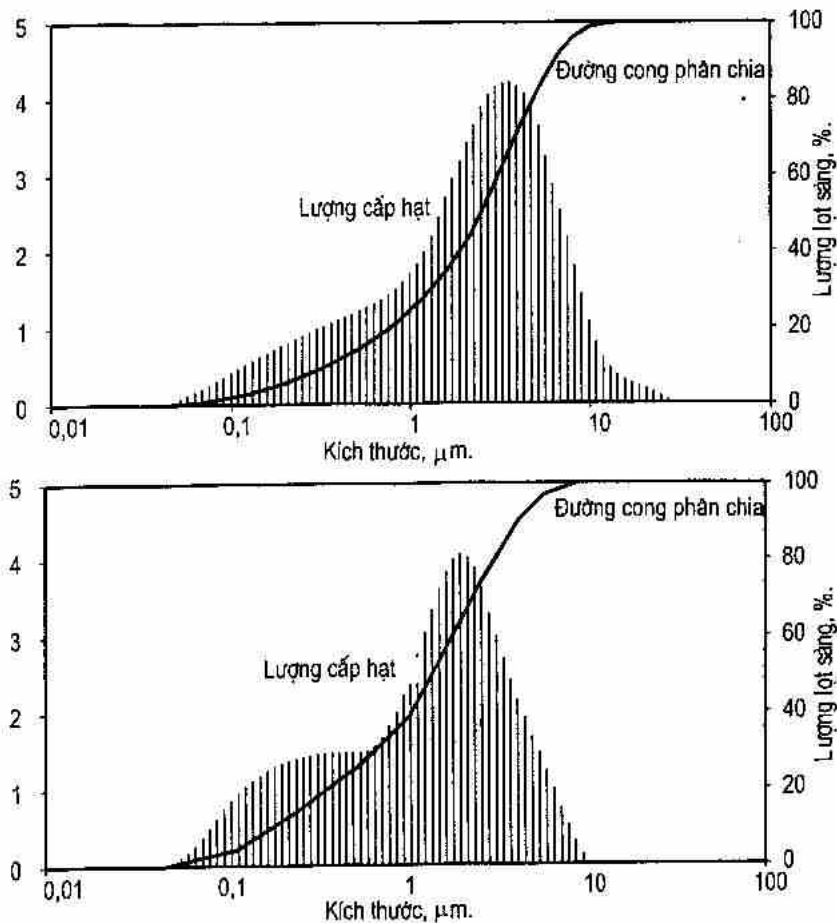
Hình 10.9. Cường độ uốn và cường độ nén của một loại xi măng rắn nhanh từ xi măng poóc lăng và xi măng alumin

10.6. XI MĂNG SIÊU MỊN

Xi măng siêu mịn (micro xi măng) là chất kết dính thuỷ đặc trưng bởi thành phần khoáng sản xuất từ clanhke xi măng poóc lăng hoặc xi măng xỉ lò cao được nghiền đến độ mịn rất cao (siêu mịn) có thành phần hạt liên tục (hình 10.10). Sự khác nhau cơ bản giữa xi măng siêu mịn và xi măng poóc lăng thường được giới thiệu trong bảng 10.12.

Bảng 10.12. Đặc trưng cơ bản của xi măng siêu mịn và xi măng poóc lăng

Đại lượng		Xi măng poóc lăng		Xi măng siêu mịn	
		PC40	PC50	Loại A	Loại B
- Tỷ diện tích	cm ² /g	2700÷3300	5400÷5700	11000÷12000	15000÷16000
- Khối lượng riêng	g/cm ³	3,1÷3,2	3,1÷3,2	≈3,0	≈ 3,16
- Khối lượng toi xốp	kg/dm ³	0,9÷1,2	0,9÷1,2	≈ 0,7	≈ 0,7
- Thành phần hạt:					
< 2µm	%	10÷12	17÷22	30÷35	45÷50
< 16µm	%	41÷50	75÷85	95÷98	100
< 32µm	%	62÷75	96÷99	100	100



Hình 10.10. Đường cấp phối hạt của xi măng siêu mịn.

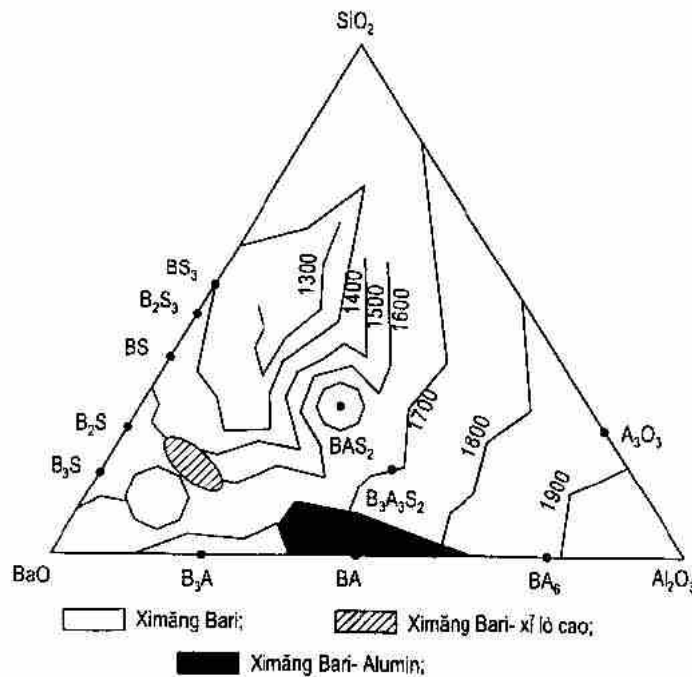
Tỷ diện tích của xi măng siêu mịn lớn hơn rất nhiều so với xi măng poóc lăng kéo theo là thành phần hạt cũng rất khác nhau. Cỡ hạt chủ yếu của xi măng siêu mịn là $<10\mu\text{m}$ ($0,010\text{ mm}$) sẽ làm thay đổi đáng kể tính chất của vữa và bê tông xi măng.

Xi măng siêu mịn được sử dụng ở dạng vữa bơm để xử lý gia cố địa chất, nền đất... phụ thuộc vào cấu trúc địa hình của nền đất. Loại vữa này tràn đầy vào các khe, lỗ rỗng của địa chất công trình, tăng độ đặc chắc, sức chịu tải trọng, tính chống thấm... Việc sửa chữa các vết nứt công trình trước kia được thực hiện bằng cách sử dụng các chất hoá học để bơm, trám. Ngày nay người ta còn sử dụng vữa xi măng siêu mịn cho nhiều dạng công trình khác nhau và có những tính chất nổi trội đó là phương pháp kỹ thuật đơn giản, giá cả hợp lý và bảo vệ môi trường.

10.7. XI MĂNG BARI

Xi măng bari là một loại xi măng đặc biệt, trong đó đá vôi là nguyên liệu ban đầu được thay thế một phần hay toàn bộ bằng cấu tử chứa bari. Do những tính chất đặc biệt cũng như lĩnh vực sử dụng chuyên sâu, nên loại xi măng này còn gọi là "xi măng quý hiếm".

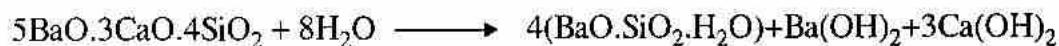
Năm 1909 phát minh được công bố, trong đó nguyên liệu sản xuất xi măng bari gồm có cacbonát bari (viherít BaCO_3) hoặc sunphát bari (barít BaSO_4), đất sét, đá phấn, quặng sắt, bôxít... Trên hình 10.11 biểu diễn biểu đồ trạng thái 3 cấu tử của các loại xi măng bari.



Hình 10.11. Biểu đồ ba cấu tử của xi măng bari

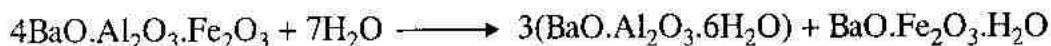
Trong quá trình nung, phản ứng giữa cacbonát bari và SiO_2 ở nhiệt độ khoảng 775°C sẽ hình thành đibari silicát ($2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$). Phụ thuộc vào hàm lượng phụ gia nóng chảy (Fe_2O_3 , MgO) mà ở nhiệt độ 1050°C tribari silicát ($3\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$) đã hình thành, hàm lượng khoáng này sẽ nhiều lên khi phân giải hoàn toàn BaCO_3 ở nhiệt độ 1250°C . Ở nhiệt độ 1450°C phản ứng xảy ra hoàn toàn. Các silicát bari hình thành ở nhiệt độ thấp hơn so với các silicát canxi tương ứng. Các phản ứng giữa SiO_2 và bari sunphát xảy ra ở nhiệt độ cao hơn so với bari cacbonát.

BaO được thay thế cho CaO không những trong các thành phần khoáng silicát mà còn trong cả các khoáng aluminát và ferít nữa. Các tính chất thuỷ chỉ có ở hai khoáng silicát barít là đibarít silicát ($2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$) và tribarít silicát ($3\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$). Ngoài ra trong hệ $\text{CaO}\text{-BaO}\text{-SiO}_2$ còn tồn tại một vài silicát-canxi-barít cũng có tính chất thuỷ ở nhiệt độ thường, như khoáng othosilicát ($5\text{BaO}\cdot 3\text{CaO}\cdot 4\text{SiO}_2$) và các khoáng bari aluminát $3\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ và $\text{BaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Quá trình tương tác của $5\text{BaO}\cdot 3\text{CaO}\cdot 4\text{SiO}_2$ với nước xảy ra theo phản ứng:



Tribari aluminát và mônôbari aluminát rất dễ hoà tan trong nước do đó các xi măng bari alumin không phải là chất kết dính thuỷ và chỉ rắn chắc trong không khí mà thôi.

Trong các hợp chất bari ferít là $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ và $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ chỉ có $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ có tính chất thuỷ, nó đông kết rắn chắc chậm (sau 12 giờ) và cường độ 28 ngày đạt khoảng 35 N/mm^2 . Khoáng tetrabari aluminát ferít $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ có tính chất thuỷ rất tốt theo phản ứng:



Để điều chỉnh thời gian đông kết người ta cho thêm khoảng 5% thạch cao khi nghiền xi măng bari. Bê tông và vữa chế tạo từ xi măng bari dùng để chống tia phóng xạ, ngoài ra chúng còn chịu được xâm thực của nước biển, nước thải chứa ion sunphát, sau hàng chục năm cường độ chịu nén của bê tông vẫn còn phát triển. Xi măng bari cũng được sử dụng để chế tạo bê tông và vữa chịu lửa.

10.8. XI MĂNG BỀN AXÍT

Để xây dựng các công trình đặc biệt trong công nghệ hoá học không thể sử dụng các dạng chất kết dính thông thường do chúng không bền axit, vì thế cần phải sử dụng các loại xi măng bền axit.

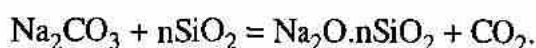
Xi măng bền axit gồm hỗn hợp của dung dịch thuỷ tinh silicát, chất đậy bền axit và chất phụ gia tăng tốc độ đóng rắn.

Thuỷ tinh hoà tan hay thuỷ tinh silicát là hợp chất silicát kiềm có thành phần hoá học thay đổi được biểu diễn bằng công thức chung $\text{R}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$ trong đó R_2O : biểu diễn

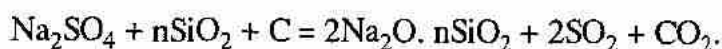
Na_2O hay K_2O ; n: đặc trưng cho tỉ lệ số phân tử SiO_2 đối với số phân tử kiềm được gọi là môđun của thủy tinh hoà tan.

Để sản xuất thủy tinh hoà tan có thể sử dụng phương pháp ướt hay phương pháp khô. Phương pháp khô dựa trên việc nấu chảy hỗn hợp nguyên liệu ở nhiệt độ cao, sau đó làm lạnh và hoà tan. Sau khi làm lạnh chất nóng chảy kiềm trong không khí tạo thành đá mônôlít rắn (đá silicát), còn trong nước thì tạo thành các dạng sản phẩm hạt nhỏ. Các sản phẩm này có khả năng bị hoà tan tạo thành dung dịch silicát kiềm có nồng độ khác nhau.

Trong phương pháp khô sản xuất thủy tinh lỏng, hiện nay phổ biến nhất là phương pháp cacbonát và phương pháp sunphát. Phương pháp cacbonát dựa trên sự tác dụng của cacbonát natri hay kali với SiO_2 ở nhiệt độ cao.



Phương pháp sunphát có thể biểu diễn bằng phương trình sau:



Đưa than vào phối liệu có tác dụng khử sunphát natri thành sunphit để phản ứng với SiO_2 xảy ra hoàn toàn hơn. Tuy nhiên sản xuất thủy tinh lỏng theo phương pháp sunphát phức tạp hơn phương pháp cacbonát.

Phụ thuộc vào thành phần phối liệu, nhiệt độ nấu chảy của thủy tinh silicát thường từ $1100 \div 1400^\circ\text{C}$. Việc nấu chảy phối liệu được thực hiện trong lò nấu thủy tinh. Đá silicát có màu sắc khác nhau phụ thuộc vào số lượng các ôxít sắt hai và sắt 3, hợp chất lưu huỳnh. Khi hàm lượng tạp chất trong đá xi măng lớn hơn 2% thì độ hoà tan của thủy tinh bị giảm đi. Đá silicát tạo ra được hoà tan với nước để tạo thành thủy tinh lỏng. Có nhiều phương pháp hoà tan đá thủy tinh, nhưng phương pháp phổ biến nhất là phương pháp thủy nhiệt. Theo phương pháp này sự hoà tan xảy ra trong thiết bị kín cố định hay quay ở áp suất $4 \div 8$ atm. Khi hoà tan silicát kiềm ở nhiệt độ thường thì phải nghiền mịn và thực hiện ở nhiệt độ $90 \div 100^\circ\text{C}$.

Các chỉ số hoá lí của thủy tinh silicát natri theo tiêu chuẩn Liên xô đưa ra trong bảng 10.13.

Trong các phương pháp ướt sản xuất thủy tinh hoà tan, phương pháp kiềm thường được sử dụng. Phương pháp này dựa trên sự hoà tan các dạng SiO_2 khác nhau trong dung dịch NaOH dưới áp suất trong các thiết bị phản ứng cố định hay chuyển động. Quá trình phản ứng xảy ra như sau:



Để tăng quá trình phản ứng, tốt nhất là sử dụng SiO_2 ở dạng vô định hình như diatômít, trêpen...

Bảng 10.13. Các chỉ số hoá lí của thủy tinh silicát natri

Các chỉ tiêu	Các chỉ số đối với silicát natri hoà tan	
	Xô đa	Sunphát
Hình dạng bề ngoài	Các mảnh vô định hình trong suốt đồng nhất (không có các tạp chất cơ học có thể nhìn thấy bằng mắt thường) có màu xanh lam, xanh nhạt hay vàng.	
Hàm lượng:		
- SiO ₂ %	71,5÷76,5	71,5÷73,5
- Fe ₂ O ₃ và Al ₂ O ₃ ≤	0,60	1,0
- CaO ≤	0,40	0,5
- SO ₃ ≤	-	-
- S ≤	0,12	0,5
- Na ₂ O%	22,5÷27,5	25,3÷27,3
- Môđun	2,7÷3,5	2,7÷3

Khả năng hoà tan của thủy tinh phụ thuộc vào môđun của thủy tinh. Khi thủy tinh có môđun càng lớn, khả năng hoà tan càng giảm. Dung dịch silicát kiềm tạo thành do sự hoà tan của thủy tinh với nước có nồng độ khác nhau gọi là thủy tinh lỏng. Các chỉ số của thủy tinh lỏng theo tiêu chuẩn Liên xô đưa ra trong bảng 10.14.

Bảng 10.14. Các chỉ số của thủy tinh lỏng

Các chỉ tiêu	Các chỉ số đối với thủy tinh lỏng	
	Xô đa	Sunphát
Hình dạng bề ngoài	Chất lỏng đặc màu vàng hay màu lưu huỳnh không có lẫn các hợp chất cơ học có thể nhìn thấy bằng mắt thường.	Chất lỏng đặc từ màu vàng đến màu nâu không có lẫn các hợp chất cơ học có thể nhìn thấy bằng mắt thường.
Hàm lượng:		
SiO ₂ %	31÷33	28,5÷29,5
Fe ₂ O ₃ và Al ₂ O ₃ ≤	0,25	0,40
CaO ≤	0,20	0,25
SO ₃ (tính theo S) ≤	0,06	0,40
Na ₂ O%	10÷12	10÷11
Môđun	2,65÷3,4	2,65÷3,0
Mật độ g/cm ³	1,36÷1,5	1,43÷1,5

Thủy tinh lỏng là hợp chất phức tạp của các silicát natri có mức độ pôlime hoá khác nhau phụ thuộc vào môđun của thủy tinh. Các silicát natri kỹ thuật thường gặp là oóc-tô silicát (2Na₂O.SiO₂), métasilicát (Na₂O.SiO₂) và đisilicát (Na₂O.2SiO₂).

Xi măng bên axit là vật liệu dạng bột điều chế bằng cách nghiền chung hay nghiền riêng sau đó trộn lẫn chất đầy nghiền mịn, natriflosilic và nhào trộn bằng dung dịch thủy

ting lỏng. Sau khi nhào trộn, hỗn hợp trong môi trường không khí có thể chuyển hoá thành vật dạng đá bền vững có khả năng chống lại tác dụng của nhiều axit vô cơ và hữu cơ.

Chất độn sử dụng trong xi măng bền axit có thể là cát thạch anh, bazan, andezít. Kích thước các hạt chất độn thường không lớn hơn 0,15 mm, trong trường hợp đặc biệt có thể tới 0,5÷0,75 mm. Phụ thuộc vào công dụng, người ta sản xuất hai loại xi măng bền axit:

- Loại 1: xi măng xây trát bền axit.
- Loại 2: xi măng chế tạo vữa và bê tông bền axit rắn chắc bằng thuỷ tinh lỏng natri.

Hàm lượng của Na_2SiF_6 (theo khối lượng%) như sau:

- Trong xi măng loại 1: $4\pm 0,5\%$.
- Trong xi măng loại 2: $8\pm 0,5\%$.

Thuỷ tinh lỏng kali: $14\pm 0,5\%$.

Cát thạch anh phải có hàm lượng $\text{SiO}_2 \geq 95\%$.

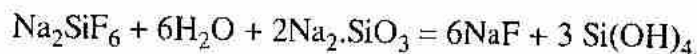
Thời gian bắt đầu đông kết của các loại xi măng bền axit như sau:

Xi măng loại 1: Không sớm hơn 40 phút.

Xi măng loại 2: Không sớm hơn 20 phút.

Thời gian kết thúc đông kết của hai loại xi măng này là không chậm sau 8 giờ.

Sự đông rắn của xi măng bền axit xảy ra do các quá trình hoá lí phức tạp, tách ra các gel của axit oóctôsilicat liên kết các hạt chất độn. Quá trình rắn chắc chủ yếu trong xi măng bền axit là do tác dụng của thuỷ tinh lỏng với Na_2SiF_6 tách ra $\text{Si}(\text{OH})_4$ dạng gel lắng trên bề mặt của các hạt chất độn, đồng thời do sự tách ẩm làm chặt cấu trúc, sau đó xi măng hoá các hạt chất độn làm tăng mật độ của vật liệu.



Quá trình rắn chắc của xi măng này còn do tác dụng của silicat natri với CO_2 của không khí. Sự rắn chắc của các khối silicat kiềm xảy ra do sự tạo thành các pôlisilicat sau đó tạo thành màng liên kết các hạt chất độn. Trong quá trình rắn chắc của xi măng bền axit còn xảy ra do sự thuỷ phân silicat kiềm, các gel bị tách ra liên kết các hạt chất độn tạo thành khối rắn chắc. Khi xi măng sử dụng thuỷ tinh lỏng có có môđun từ 2,8÷3,1 thì xi măng bền axit có cường độ cao và bền hoá học.

Xi măng bền axit thường được sử dụng để xây dựng các tháp, các bình chứa, các bể rửa axit và các thiết bị hoá học khác. Xi măng này cũng được sử dụng để hàn trát các thiết bị hoá học chống tác dụng của các axit vô cơ và hữu cơ, chế tạo các dung dịch và bê tông chịu tác động của axit. Không nên sử dụng xi măng bền axit ở nơi nhiệt độ thấp dưới -20°C , trong môi trường kiềm, axit photphoric, axit HF, axit H_2SiF_6 , trong môi trường hơi nước hay nước sôi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bùi Văn Chén. *Công nghệ chất kết dính*. Tập bài giảng.
2. Nguyễn Đăng Hùng. *Lò silicat*. Trường Đại học Bách Khoa. Hà Nội, 1981.
3. Vũ Minh Đức. *Công nghệ gốm xây dựng*. Nhà xuất bản Xây dựng. Hà Nội, 1991.
4. Phùng Văn Lự. *Vật liệu xây dựng*. Nhà xuất bản Giáo dục. Hà Nội, 1994.
5. *Tuyển tập tiêu chuẩn xây dựng Việt Nam. Tập III "Vật liệu xây dựng và sản phẩm cơ khí xây dựng"*. Hà Nội, 2003.
6. TCVN. *Các tiêu chuẩn về vật liệu xây dựng*. Nhà Xuất bản Xây dựng. Hà Nội, 2003.
7. Nguyễn Kim Huân, Bạch Đình Thiên. *Thiết bị nhiệt trong sản xuất vật liệu xây dựng*. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật. Hà Nội, 1996.
8. TCXDVN. *Tiêu chuẩn vật liệu xây dựng*. Nhà Xuất bản Xây dựng. Hà Nội, 2004
9. Bogue, R.H. *The Chemistry of Portland Cement*. New York Reinhold Publishing Corporation 1947.
10. Lehmann, H; Dutz, H. *Issledovanie gidratacii klinkernykh mineralov i cementov pri pomosci infrakrasnoj spektroskopii*. Moskva Strojizdat 1964.
11. Roibson, T.D. *High- alumin cements and concretes*. First published in 1962.
12. Vonzenskii, A.B. *Mineralnye Vezusie Vesectva*. Moskva Strojizdat 1986.
13. Stark, J; Wicht, B. *Anorganische Bindemittel*. Weimar FIB 1998.
14. Duda, W.H. *Cement- Data- Book. Band 1 Internationale Verfahrenstechniken der Zementindustrie*. Wresbaden, Berlin Bauverlag 1985.
15. Stark, J; Huckauf; Seidel, G. *Bindebaujtoff- Taschenbuch. Band 3- Brennprozess und Brenanlagen*. Berlin Verlag fur Bauwesen 1985.
16. Talaber, I. *Glinozemistye Cementu. Mezhdunarodnyj kongress po khimii cementa*. Moskva 1974.
17. Mehta, P.K; Montekio, P.J.M. *Concrete- Microstructure, Properties and Materials*. New York u.a. The McGrow- Hill Companies. inc. 1993.
18. Chartschenko, I. *Theoretische Grundlagen zur Anwendung von Quellzementen in der Baupraxis*. Weimar, Halilitation Bauhaus- Universitüt 1995.
19. VDZ. *Zement- Taschen buch 2000* Dusseldorf Verlag Bau + Technik GmbH 2000

20. T. P. Robson. *High-alumina cements and concretes*. Contractors record limited. Lennox house - Nor polk street - London first published in 1962.
21. G. C. Bye. *Portland cement*. Composition; production and properties. Thomas telford edition 1999.
22. *Cement and cmerete science và technology*. Volume 1, part II Editor: Dr. S.N. Ghosh. First edition 1992.
23. R. H. Bogue. *The chemistry of cement*. Reinhold publishing corp., New york 1970.
24. F. M. Lea. *The chemistry of cement & concrete*. 3rd edition, chemical publistring company, New York, 1971.
25. H. N. Banenjee. *Technology of portland cement and blended cements*. 1980.
26. E. Peraylk and J.J. Waddel. *The rotary cement kiln*. Y. Y. Chemical publishing Co. 1972.
27. S. N. Ghosh. *Advances in Cement technology*. Copyright 1983 pergamon press Ltd.
28. А. В. Волженский. *Минеральные вяжущие вещества*. Москва стройиздат 1986.
29. Х.Ф.У. Тейлора. *Химия цементов*. Издательство Литературы по строительству Москва 1969.
30. В. И. Бабушкин; Г. М. Матвеев; О.П. Мчедюв-Петросян. *Термодинамика силикатов*. Москва Стройиздат 1986.
31. Бутт. Ю. М. И. ДР. *Технология вяжущих веществ*. Москва "Высшая школа" 1965.
32. И. В. Кравченко. *Глиноземистый цемент*. Москва 1961.
33. Бутт. Ю. М., Сычев М. М., Тимашев В. В. *Химическая технология вяжущих материалов*. Москва "Высшая школа" 1980.
34. Т. В. Кузнецова, М. М. Сычев. *Специальные цементы*. Санкт-петербурт, Стройиздат спо 1997.
35. А. И. Боганов. *Вращающиеся печи цемент ркомышленности*. Издательство "Машиностроение" 1965.
36. С. Т. Силенок; Ю. С. Гризак; В. Д. Лысенко; Д. Е. Нефедов. *Механические обрудование для производства вяжущих строительных материалов*. Издательство "Машиностроение" Москва 1969.
37. А. В. Монастырев. *Производство извести*. Москва Высшая школа 1971.
38. А. В. Воекенский; А. В. Ферронская. *Гипровые вяжущие и изделия*. Москва стройиздат, 1974.
39. Ю. С. Лурье. *Портланацемент*. Ленинград. Москва 1963.
40. М. Н. Крашенинников, и др... *Ргоектирование цементных и асебестоцеменных заводов*. Изадательство литературы по строительству, Ленинград Москва 1966.

MỤC LỤC

Lời nói đầu	Trang 3
-------------	------------

PHẦN MỞ ĐẦU

1. Khái niệm chung về chất kết dính vô cơ	7
2. Phân loại chất kết dính vô cơ	7
3. Các chất phụ gia	8

Phần I

CÁC CHẤT KẾT DÍNH BỀN TRONG KHÔNG KHÍ

Chương 1. Chất kết dính thạch cao

1.1. Nguyên liệu sản xuất chất kết dính thạch cao	10
1.2. Sự biến đổi của nguyên liệu thạch cao dưới tác dụng của nhiệt độ	12
1.3. Thạch cao xây dựng	14
1.4. Thạch cao kỹ thuật	26
1.5. Chất kết dính anhydric	27
1.6. Quá trình đông kết và rắn chắc của chất kết dính thạch cao	28
1.7. Tính chất và phạm vi sử dụng	29

Chương 2. Chất kết dính vôi

2.1. Phân loại vôi	37
2.2. Nguyên liệu sản xuất vôi	38
2.3. Vôi chưa tôi (vôi cục)	39
2.4. Vôi hydrat: bột vôi chín và vữa vôi	51
2.5. Vôi bột chưa tôi và vôi cacbonát	57
2.6. Quá trình đông kết rắn chắc của vôi	59
2.7. Tính chất và phạm vi sử dụng của vôi rắn trong không khí	62

Phần II

CHẤT KẾT DÍNH RẮN CHẮC TRONG NƯỚC

A. XI MĂNG POỐC LĂNG

Chương 3. Khái niệm chung về Xi măng Poóc lăng

3.1. Thành phần khoáng của clanhke xi măng poóc lăng.	67
3.2. Thành phần hoá của clanhke xi măng poóc lăng.	70

3.3. Đặc trưng của clanhke xi măng poóc lăng	72
3.4. Phân loại xi măng	77
3.5. Tính toán phối liệu sản xuất xi măng poóc lăng.	78
Chương 4. Công nghệ sản xuất xi măng Poóc lăng	
4.1. Nguyên liệu và nhiên liệu sản xuất xi măng poóc lăng	94
4.2. Sản xuất xi măng poóc lăng	100
Chương 5. Quá trình rắn chắc của xi măng Poóc lăng	
5.1. Các quá trình hoá học xảy ra khi xi măng tác dụng với nước	194
5.2. Tốc độ hydrát hoá của xi măng poóc lăng	198
5.3. Lý thuyết rắn chắc của xi măng poóc lăng khi tác dụng với nước	200
Chương 6. Cấu trúc, tính chất của hồ và đá xi măng	
6.1. Độ nhớt cấu trúc và độ dẻo của hồ xi măng	204
6.2. Hiện tượng trầm lắng trong hồ xi măng	205
6.3. Sự toả nhiệt	206
6.4. Sự trương nở của hồ xi măng	208
6.5. Sự thay đổi hàm lượng pha rắn của hồ và đá xi măng khi rắn chắc	209
6.6. Cấu trúc của hồ và đá xi măng	211
6.7. Các dạng liên kết nước trong hồ và đá xi măng	212
6.8. Tính kiềm của pha lỏng trong hồ và đá xi măng	213
Chương 7. Tính chất cơ lý của xi măng	
7.1. Khối lượng riêng và khối lượng thể tích	215
7.2. Lượng nước yêu cầu và độ dẻo tiêu chuẩn.	215
7.3. Sự đông kết của xi măng poóc lăng	216
7.4. Tính ổn định thể tích.	217
7.5. Cường độ của xi măng	217
7.6. Sự co ngót và trương nở của đá xi măng khi thay đổi độ ẩm	221
7.7. Tính từ biến của đá xi măng	223
7.8. Tính chịu lạnh	224
7.9. Tính bền nứt	225
Chương 8. Độ bền của đá xi măng và bê tông chống lại tác động của các nhân tố xâm thực	
8.1. Ăn mòn hóa học	226
8.3. Ăn mòn lý học	231
8.4. Tính chịu nhiệt và tính chịu lửa của đá xi măng và bê tông	231

Chương 9. Các dạng xi măng poóc lăng hỗn hợp	
9.1. Xi măng poóc lăng hỗn hợp	233
9.2. Các dạng xi măng poóc lăng khác	242
B- XI MĂNG ĐẶC BIỆT	
Chương 10. Một số dạng xi măng đặc biệt	
10.1. Xi măng poóc lăng trắng	245
10.2. Xi măng nhôm	248
10.3. Xi măng giếng khoan (Xi măng giếng dầu, giếng khí)	259
10.4. Xi măng dẫn nở	260
10.5. Xi măng rắn chắc nhanh	262
10.6. Xi măng siêu mịn	265
10.7. Xi măng bari	266
10.8. Xi măng bền axit	267
Tài liệu tham khảo	271

CHẤT KẾT DÍNH VÔ CƠ

(Tái bản)

Chịu trách nhiệm xuất bản :

TRINH XUÂN SƠN

Biên tập : TRẦN CƯỜNG

Chế bản : LÊ THỊ HƯƠNG

Sửa bản in : MINH TUẤN

Trình bày bìa : VŨ BÌNH MINH

In 200 cuốn khổ 19 x 27cm tại Xưởng in Nhà xuất bản Xây dựng. Giấy chấp nhận đăng ký kế hoạch xuất bản số 18-2012/CXB/145-160/XD ngày 29-12-2011. Quyết định xuất bản số 125/QĐ-XBXD ngày 23-5-2012. In xong nộp lưu chiểu tháng 7-2012.