

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG PHỤ GIA ĐIỀU CHỈNH THỜI GIAN ĐÔNG KẾT VÀ ẢNH HƯỞNG CỦA PHỤ GIA ĐIỀU CHỈNH ĐẾN MỘT SỐ TÍNH CHẤT CƠ BẢN CỦA XI MĂNG ALUMIN AC50

KS. Trịnh Thị Châm - Trung tâm Xi măng và Bê tông, Viện VLXD
TS. Tạ Ngọc Dũng - Bộ môn CNVL Silicat, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội
TS. Lưu Thị Hồng - Viện VLXD

Nhận bài ngày 16/5/2014, chấp nhận đăng ngày 10/7/2014

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày tóm tắt về quá trình thủy hóa xi măng alumin, từ đó nghiên cứu phụ gia nhằm điều chỉnh thời gian đông kết của xi măng alumin. Phụ gia sử dụng trong nghiên cứu nhằm điều chỉnh thời gian đông kết của xi măng alumin AC50 là axit citric, axit boric và thạch cao. Nghiên cứu chỉ ra rằng axit citric, axit boric có khả năng điều chỉnh thời gian đông kết của xi măng alumin, đồng thời làm tăng cường độ nén của đá xi măng.

Từ khóa: xi măng alumin, thời gian đông kết, axit citric, axit boric, thạch cao.

ABSTRACT

This paper summarizes the hydration of calcium aluminat cement, from that to research retarding admixtures of calcium aluminat cement setting time. Citric acid, boric acid and gypsum are used to retard the setting time of calcium aluminat cement AC50. The result shows that citric acid, boric acid can retard the setting of calcium aluminat cement and increase compressive strength.

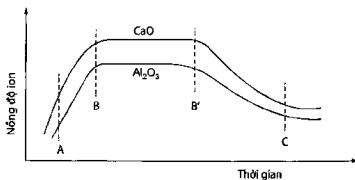
Keywords: calcium aluminat cement, setting time, citric acid, boric acid, gypsum.

1. Mở đầu

Vào năm 1908, Bied của công ty Pavin Lafarge de tại Pháp đã được cấp bằng sáng chế loại xi măng được chế tạo bằng cách nung chảy hỗn hợp của đá vôi và bauxite. Loại xi măng này được gọi là xi măng Fondu, có khả năng bền hóa học, bền sun phat [1,3].

Xi măng alumin được sử dụng chủ yếu cho bê tông chịu lửa và một số loại vữa, bê tông đặc chủng trong xây dựng. Thành phần chủ yếu của xi măng alumin là các khoáng aluminat canxi có cường độ cao, tốc độ phát triển cường độ nhanh. Tùy theo nguồn nguyên liệu mà xi măng alumin được sản xuất bằng cách nung kết luyện (với nguyên liệu gồm đá vôi và hydroxit nhôm hoặc nguyên liệu có chứa hàm lượng oxit nhôm cao) hoặc nung nóng chảy hỗn hợp nguyên liệu (với nguyên liệu là đá vôi và bôxít). Sản phẩm xi măng alumin được ứng dụng trong nhiều ngành công nghiệp như: Chế tạo bê tông bền xâm thực sunphat, bê tông đóng rắn nhanh, bê tông dự ứng lực, bê tông chịu lửa...

Quá trình thủy hóa của xi măng alumin phụ thuộc vào sự có mặt của các thành phần khoáng và nhiệt độ trong quá trình thủy hóa. Ở nhiệt độ phòng, quá trình thủy hóa của xi măng alumin được đánh giá thông qua nồng độ CaO và Al_2O_3 , được mô tả trên hình 1.[1]



Hình 1. Sự phát triển nồng độ canxi oxit và nhôm oxit trong dung dịch thủy hóa CA

A → B: giai đoạn hòa tan, B → B': giai đoạn tạo mầm
B' → C: giai đoạn kết tủa số lượng lớn
C →: giai đoạn kết tủa/hòa tan đồng thời.

Theo [6], ở nhiệt độ thấp (dưới 5°C) thì sản phẩm thủy hóa là CAH_{10} có thể quan sát thấy trên bề mặt mẫu (hình 2). CAH_{10} có dạng lăng trụ dài sáu cạnh.

Ở khoảng nhiệt độ 15-27°C, tồn tại đồng thời CAH_{10} , C_2AH_6 và AH_3 . C_2AH_6 có dạng tấm xen kẽ, CAH_{10} dạng lăng trụ lục giác.

Khi nhiệt độ tăng lên trên 27°C thì sản phẩm thủy hóa chính là C_2AH_6 và AH_3 , nhưng nếu đạt ngưỡng là 40°C thì AH_3 và C_3AH_6 là sản phẩm chủ yếu.



Hình 2. Vi cấu trúc của mẫu đá xi măng alumin sau 3 ngày thủy hóa ở 5°C (a), 20°C (b), 40°C (c)

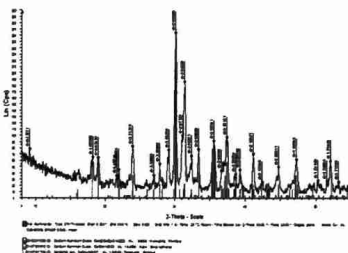
Bảng 1. Thành phần hóa của xi măng AC50 và thạch cao Lào

Mẫu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MKN
Thạch cao	5,25	0,94	0,29	30,66	0,4	40,0	0,08	0,23	0,24	20,88
AC50	6,13	51,65	0,99	38,45	1,22	0,36	0,05	0,06	0,31	0,05

Trên thế giới, xi măng alumin đã được nghiên cứu sản xuất từ lâu. Sản phẩm xi măng alumin đa dạng, tuy nhiên tài liệu viết về công nghệ sản xuất cũng như phụ gia nhằm điều chỉnh thời gian đông kết xi măng alumin không nhiều. Ở Việt Nam, các đề tài nghiên cứu và sách viết về xi măng alumin còn rất ít. Tài liệu công nghệ sản xuất xi măng alumin không có. Tuy nhiên Việt Nam có nhu cầu xi măng alumin rất lớn. Vì vậy, cần có thêm các nghiên cứu về quá trình thủy hóa, đông rắn cũng như phụ gia điều chỉnh thời gian đông kết của xi măng alumin để chủ động trong việc sản xuất xi măng alumin trong nước.

Trong xi măng alumin AC50, monocanxi aluminat (CA) là thành phần chính, ngoài ra còn có decacanxi heptaaluminate (C₁₂A₇), tricanxi aluminat (C₃A), dicanxi silicat (C₂S) và các pha gehlenit. Trong đó, C₂S phản ứng chậm, CA phản ứng nhanh với nước, tuy nhiên cũng mất tới 18h để phản ứng hết. Xi măng alumin AC50 đông kết nhanh là do ảnh hưởng của một lượng nhỏ pha giàu với C₃A và đặc biệt là C₁₂A₇, sự thay đổi dù chỉ một lượng nhỏ của nó cũng làm thời gian đông kết thay đổi rất nhiều thậm chí bị đông kết tức thì (flash set) [13]. Do vậy, cần sử dụng phụ gia để điều chỉnh thời gian đông kết cho AC50, đảm bảo thời gian thi công cũng như đặc tính kỹ thuật của loại xi măng này.

Rất nhiều hợp chất hữu cơ và vô cơ thường được sử dụng làm chất làm chậm thời gian đông kết của xi măng alumin. Các hợp chất hữu cơ thường chứa các muối của lignosulfonic, các axit hydroxycarboxylic (các muối của adipic, gluconic, citric và axit heptonic) và cacbohydrates. Các hợp chất vô cơ thường được sử dụng để làm chậm thời gian đông kết của xi măng như oxit Pb, Zn, photphat, muối Mg, axit boric... [2]. Trong nghiên cứu này sử dụng axit citric, axit boric và thạch cao làm phụ gia điều chỉnh thời gian đông kết của AC50



Hình 3. Biểu đồ phân tích XRD của mẫu xi măng alumin AC50

2. Vật liệu sử dụng

Nguyên liệu sử dụng cho cho nghiên cứu: xi măng alumin AC50 do Viện Vật liệu nghiên cứu chế tạo, axit citric (hàm lượng C₆H₈O₇ ≥ 98%) và axit boric (hàm lượng H₃BO₃ ≥ 98%) (loại dùng trong hóa phân tích), thạch cao Lào. Thành phần hóa của AC50 được thể hiện trong bảng 1, giản đồ phân tích Ronghen được trình bày trong hình 3.

Theo kết quả phân tích XRD, xi măng AC50 có chứa các khoáng: CA (chủ yếu), C₁₂A₇, gehlenit (C₂AS) và pha vô định hình.

Cianhke xi măng alumin AC50 được nghiền tới độ mịn 5,6% sót sàng 0,08mm; bề mặt riêng (theo phương pháp Blaine) = 3540 cm²/g và thạch cao được nghiền tới độ mịn 6% sót sàng 0,08mm. Axit citric và axit boric được mua trên thị trường, loại dùng trong hóa phân tích. Tỷ lệ phối trộn và ký hiệu mẫu nghiên cứu được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2. Tỷ lệ cấp phối và kí hiệu mẫu

Tên mẫu Vật liệu	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11
CLKAC50	100	99,8	99,6	99,5	99,4	99,3	99,9	99,8	99,7	99,5	99	98
Axit citric		0,2	0,4	0,5	0,6	0,7						
Axit boric							0,1	0,2	0,3			
Thạch cao										0,5	1	2

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận:

3.1 Nghiên cứu ảnh hưởng của các phụ gia tới độ dẻo tiêu chuẩn và thời gian đông kết của AC50.

Các thử nghiệm xác định độ dẻo tiêu chuẩn và thời gian đông kết của các mẫu nghiên cứu được thực hiện theo TCVN 6017:1995. Kết quả nghiên cứu được trình bày trong bảng 3

Nhận xét 1: Khi không sử dụng phụ gia, thời gian bắt đầu đông kết của mẫu xi măng không xác định được, bắt đầu đông kết (BĐK) ngay sau quá trình trộn mẫu.

Nhận xét 2: Mẫu M0 và M1 không xác định được lượng nước tiêu chuẩn và thời gian bắt đầu đông kết vì mẫu mất tính dẻo ngay trong quá trình trộn. Với hàm lượng axit citric từ 0,4 - 0,7% nước tiêu chuẩn không thay đổi, thời gian đông kết kéo dài. Khi dùng axit boric từ 0,1 - 0,3%, thời gian đông kết tăng lên. Khi sử dụng thạch cao từ 0,5 - 2% thì nước tiêu chuẩn không thay đổi, thời gian đông kết thay đổi theo tỷ lệ sử dụng.

- Khi sử dụng axit citric với hàm lượng là 0,2% so với xi măng thì vẫn chưa điều chỉnh được thời gian BĐK, khi sử dụng từ 0,4 - 0,6% thì thời gian đông kết có sự thay đổi. Với lượng 0,6% thời gian bắt đầu đông kết của mẫu xi măng là 35 phút (so với yêu cầu kỹ thuật trong TCVN 7569:2007 - xi măng alumin là ≥ 30 phút) thỏa mãn với yêu cầu kỹ thuật đối với xi măng alumin. Điều này có thể giải thích như sau:

Axit citric là axit hữu cơ, có tác dụng ức chế sự tạo mầm kết tinh đồng thời các gốc tự do citrate được hấp phụ trực tiếp lên bề mặt xi măng để làm cản trở quá trình thủy hóa của xi măng alumin.

• Khi dùng với lượng ít (0,4%), lượng citrate bị hấp phụ lên bề mặt hạt xi măng không đủ, mà chỉ tạo ra phức hợp hòa tan cả canxi và aluminat trong dung dịch trung tính và kiềm [10]. Do đó, tác dụng điều chỉnh thời gian đông kết và đông rắn xi măng CAC không đáng kể.

• Khi dùng với lượng nhiều hơn (0,5%, 0,6%, 0,7%), thì xảy ra cả hai quá trình: vừa tạo sản phẩm phức hợp vừa hấp phụ các gốc tự do citrate trực tiếp lên bề mặt xi măng, làm cản trở quá trình thủy hóa [2,10]. Khi đó, quá trình nào chiếm ưu thế sẽ có ảnh hưởng quyết định tới quá trình thủy hóa xi măng. Ta thấy, với lượng axit citric nhiều hơn, thời gian đông kết của mẫu AC50 tăng lên, do đó quá trình hấp phụ gốc tự do citrate lên bề mặt hạt xi măng là chính, làm thời gian đông kết của mẫu tăng lên. Khi dùng tới 0,7% axit citric thì thời gian đông kết rất dài, thời gian kết thúc đông kết gần như là vô định.

- **Khi sử dụng axit boric** với hàm lượng 0,1% thì thời gian BĐK chỉ đạt là 15 phút, tuy nhiên khi sử dụng 0,2% thời gian BĐK thay đổi rất nhiều (là 52 phút), thỏa mãn yêu cầu kỹ thuật. Nếu tiếp tục tăng hàm lượng axit boric là 0,3% thì lại kéo dài thời gian BĐK lên là 240 phút. Điều này có thể giải thích như sau:

Bảng 3. Ảnh hưởng của các phụ gia tới độ dẻo tiêu chuẩn và thời gian đông kết của AC50

Tên mẫu	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11
NTC, %			25,0	25,0	25,0	25,0	27,0	25,0	25,0	29,0	29,0	29,0
BĐ, ph			25	29	35	245	15	52	240	4	15	5
KT, ph	4	4	45	44	65	Rất dài	25	67	Rất dài	27	30	10

Khi dùng axit boric thì axit boric phản ứng với các sản phẩm thủy hóa của clanhke hình thành nên lớp phủ bảo vệ dạng keo hydroxit lên bề mặt hạt xi măng. Tuy nhiên sự thủy hóa không bị ngăn chặn hoàn toàn do sự khuếch tán của nước có thể xảy ra mặc dù tốc độ thủy hóa giảm.

- Ban đầu, khi dùng 0,1% axit boric, keo hydroxit hình thành bao bọc hạt xi măng làm cho nước khó tiếp xúc với hạt xi măng, cản trở sự thủy hóa. Tuy nhiên, lượng keo lại không đủ nhiều nên chỉ bao bọc được một phần hạt xi măng, nước vẫn phản ứng với các hạt còn lại nên thời gian đông kết có tăng lên là 15 phút (so với mẫu ban đầu là gần như đông kết tức thì) nhưng không nhiều.

- Tiếp tục tăng hàm lượng phụ gia axit boric lên 0,2% thì lúc này, lượng keo hydrat khá nhiều, vừa bao bọc hạt xi măng đồng nước vẫn có thể khuếch tán tiếp, thời gian đông kết kéo dài hơn (là 52 phút).

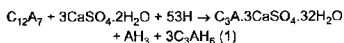
- Khi tăng lượng axit boric lên 0,3% (theo khối lượng xi măng) thì lúc này, keo hình thành ở ạt, bao bọc hầu như gần hết hạt xi măng, ngăn chặn nước tiếp xúc với các hạt xi măng, đình chỉ thủy hóa. Thời gian bắt đầu đông kết kéo dài tới 4h và thời gian kết thúc đông kết gần như vô định.

Do đó, lượng axit boric hợp lý sử dụng để điều chỉnh thời gian đông kết của AC50 là 0,2%.

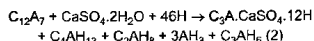
- **Khi sử dụng thạch cao** thời gian bắt đầu đông kết có cải thiện hơn so với mẫu ban đầu, tuy nhiên thời gian đông kết vẫn không được điều chỉnh để thỏa mãn theo TCVN 7569:2007.

Khi có mặt thạch cao, quá trình thủy hóa trong xi măng alumin còn có thêm phản ứng:

Nếu dư thừa thạch cao:



Nếu thạch cao bị thiếu thì:



Trong hệ $C_{12}A_7$ và $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ với nước xảy ra quá trình hóa tan. Khi đó:

- Xung quanh $C_{12}A_7$ xuất hiện nhiều ion Al^{3+} .
- Xung quanh thạch cao xuất hiện nhiều ion SO_4^{2-} .

Đó là điều kiện phản ứng tạo thành khoáng $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ là các tinh thể dạng tấm, nằm xung quanh và kết tinh ngay trên bề mặt $C_{12}A_7$, tạo nên màng siết đặc ngăn cản không cho ion Al^{3+} thoát ra khỏi môi trường làm giảm nồng độ ion SO_4^{2-} ở xung quanh. Còn nằm xung quanh hạt thạch cao tạo nên màng xốp do các tinh thể $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ (AFt) dạng lăng trụ kết tinh ngay trên bề mặt, vẫn đảm bảo ion SO_4^{2-} thoát ra khỏi

màng xốp tạo cho dung dịch ở vị trí xung quanh hạt thạch cao luôn luôn bão hòa ion SO_4^{2-} . Đó chính là điều kiện cơ bản làm cho màng siết chặt của $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ (AFm) bao xung quanh hạt $C_{12}A_7$ nhanh chóng bão hòa sun phat để biến từ trạng thái già bên AFm thành trạng thái bên AFt cấu trúc xốp bao lấy $C_{12}A_7$ và lúc này tạo điều kiện cho ion Al^{3+} đi qua màng xốp ra môi trường xung quanh gặp ion SO_4^{2-} lại tạo nên màng siết chặt AFm bên ngoài. Đó gọi là "chu kỳ cảm ứng" làm giảm tốc độ ninh kết khi đông rắn xi măng. Nếu nhiều thạch cao, quá trình tạo hydrosufo aluminat canxi nhanh, làm cho xung quanh hạt $C_{12}A_7$ đồng thời có cả AFm và AFt. Khi đó, tác dụng ngăn cản sự di chuyển ion Al^{3+} đi vào môi trường kém, quá trình hóa ta và thủy hóa diễn ra nhanh, thời gian đông kết ngắn.

Theo [1] ion Al^{3+} có đặc tính keo tụ mạnh nên dễ ngăn cản, làm giảm tốc độ ion Al^{3+} thoát ra môi trường bằng cách tổng hợp hydrosufo aluminat canxi thu hút ion Al^{3+} làm cho ion đó không kịp keo tụ và không kịp tác động kích thích các pha phân tán keo của hydro silicat canxi keo tụ, làm kéo dài thời gian ninh kết. [14]

Đối với các mẫu M9 + M11, mẫu M10 với 1% thạch cao có tác dụng duy trì "chu kỳ cảm ứng" và điều chỉnh thời gian đông kết tốt nhất. Tuy nhiên, cơ chế kéo dài thời gian đông kết bằng "chu kỳ cảm ứng" chưa đủ để đảm bảo thời gian thi công cũng như yêu cầu kỹ thuật khi sử dụng. Do vậy, có thể thấy rằng, không thể sử dụng thạch cao làm phụ gia để điều chỉnh thời gian đông kết của AC50.

3.2 Ảnh hưởng của axit citric, axit boric và thạch cao tới cường độ xi măng AC50

Cường độ nén của các mẫu xi măng được đánh giá ở các tuổi 6 giờ, 1 ngày và 3 ngày theo TCVN 7569:2007. Các mẫu sau khi tháo khuôn được bảo dưỡng ẩm ở độ ẩm $\geq 95\%$ và nhiệt độ $27 \pm 1^\circ C$. Ảnh hưởng của axit citric, axit boric và thạch cao đến một số tính chất của vữa xi măng được trình bày trong bảng 4 và hình 4,5,6.

Nhận xét 1:

- Khi sử dụng axit citric, tỷ lệ N/X giảm so với mẫu xi măng ban đầu. Khi tăng hàm lượng phụ gia lên thì lượng nước trộn giảm dần.

- Khi sử dụng axit boric, tỷ lệ N/X cũng giảm so với mẫu xi măng alumin ban đầu, tuy nhiên không giảm nhiều hơn so với khi dùng axit citric.

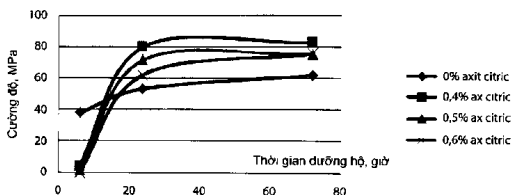
- Khi sử dụng thạch cao, tỷ lệ N/X không thay đổi nhiều so với khi không sử dụng.

Nhận xét 2:

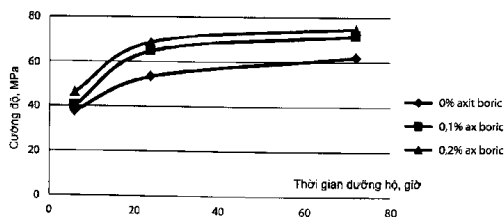
- Khi sử dụng axit citric, axit boric và thạch cao thì cường độ đá xi măng sau 3 ngày tuổi đều cao hơn so với mẫu xi măng không sử dụng phụ gia.

Bảng 4. Một số tính chất của xi măng AC50

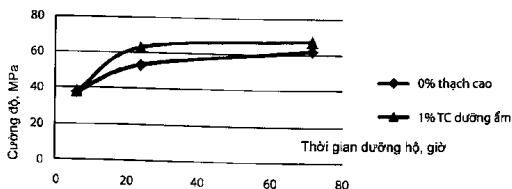
STT	Tên mẫu	Tỷ lệ N/X	Độ chảy tỏa, cm	R6h, MPa	R1, MPa	R3, MPa
1	M0	0,444	14,2	37,84	53,31	62,11
2	M2	0,416	14,3	3,90	79,80	82,65
3	M3	0,413	14,2	1,60	71,65	75,36
4	M4	0,404	14,1		62,23	75,58
5	M6	0,429	14,1	40,23	64,67	71,67
6	M7	0,422	14,2	46,33	68,77	74,91
7	M10	0,431	14,1	38,19	63,08	67,69



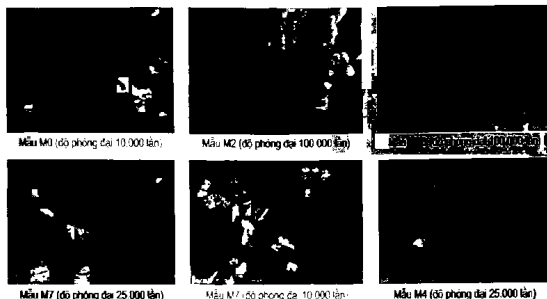
Hình 4. Ảnh hưởng của axit citric tới sự phát triển cường độ đá xi măng AC50 khi dưỡng ẩm



Hình 5. Ảnh hưởng của axit boric tới sự phát triển cường độ đá xi măng AC50 khi dưỡng ẩm



Hình 6. Ảnh hưởng của thạch cao tới sự phát triển cường độ đá xi măng AC50 khi dưỡng ẩm



Hình 7. Ảnh SEM của các mẫu đã xi măng sau 3 ngày tuổi

- Axit boric và thạch cao có tác dụng thúc đẩy cường độ tuổi sớm (6h) trong khi dùng axit citric thì cường độ sớm là rất thấp. Tuy nhiên, sau 1 ngày tuổi, tốc độ phát triển cường độ của mẫu khi dùng axit citric cao nhất, tiếp theo là axit boric và cuối cùng là thạch cao. Sau 3 ngày tuổi thứ tự vẫn như trên.

- Lượng phụ gia tối ưu: đối với axit citric là 0,4%, đối với axit boric là 0,2% còn đối với thạch cao là 1%.

Ảnh chụp SEM của các mẫu đã xi măng sau 3 ngày thủy hóa được bảo dưỡng ở $27 \pm 1^\circ\text{C}$ được thể hiện trong hình 7.

4. Kết luận

Qua các kết quả nghiên cứu ở trên có thể rút ra các kết luận sau:

- Có thể dùng axit citric và axit boric làm phụ gia điều chỉnh thời gian đông kết của xi măng alumin AC50. Thạch cao không thể điều chỉnh được thời gian đông kết của AC50 theo yêu cầu của TCVN 7569:2007.

- Lượng axit citric tối ưu sử dụng là 0,6% còn axit boric là 0,2%. Hai loại axit này có tác dụng làm chậm thời gian đông kết của xi măng alumin, đồng thời thúc đẩy cường độ nén của xi măng ở tuổi 1 ngày và 3 ngày.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. F.M.Lee (1971). *The chemistry of cement and concrete*. Chemical publishing company, INC.
- [2]. V.S.Ramachandran, *Concrete admixtures handbook*, Noyes publications, 1984.
- [3]. H.F.W.Taylor (1990), *Cement chemistry*, Demic press limited.
- [4]. C.Brisi, M.Lucco Borlera, L.Montanaro and A.Negro (1986), "Hydration of $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ", *Cement and Concrete Research*. Vol.16, pp.156-160
- [5]. S.R.Klaus, J.Neubauer, F.Goetz-Neunhoeffer (2013), "Hydration kinetics of CA2 and CA-Investigations performed on a

synthetic calcium aluminate cement", *Cement and Concrete Research* 43, pp.62-69.

[6]. Valentin Antonovič, Jadvyga Kerienė, Renata Boris, Marius Aleknevicius (2013), "The Effect of Temperature on the Formation of the Hydrated Calcium Aluminate Cement Structure", *Procedia Engineering* 57, pp.99-106.

[7]. Christophe Gosselin, Emmanuel Gallucci, Karen Scrivener (2010), "Influence of self heating and Li_2SO_4 addition on the microstructural development of calcium aluminate cement", *Cement and Concrete Research* 40, pp.1555-1570.

[8]. B.R.Currell, R.Grzeskowiak, H.G.Midgley and J.R.Parsonage (1987), "The Acceleration and Retardation of set high Alumina cement by Addition", *Cement and Concrete Research*, Vol.7, pp.420-432.

[9]. S.A.Rodger and D.D.Double (1984), "The Chemistry of hydration of high Alumina cement in the Presence of Accelerating and Retarding admixtures", *Cement and Concrete Research* Vol.14, pp.73-82.

[10]. Gönl Möschner, Barbara Lothenbach, Renato Figli, Ruben Kretzschmar (2009), "Influence of citric acid on the hydration of Portland cement", *Cement and Concrete Research* 39, pp.275-282.

[11]. Y. El Hafiane, A. Smith, Y. Aboulitiam, T.Chartier, L.Nibou, J.-P.Bonnet (2014), "Calcium aluminate cement tapes-Part I: Structural and microstructural", *Journal of the European Ceramic Society* 34, pp.1017-1023.

[12]. Guangyin Zhen, Xueqin Lu, Xiaobo Cheng, Hua Chen, Xiaofei Yan, Youcai Zhao (2012), "Hydration process of the aluminate $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ -assisted Portland cement-based solidification/stabilization of sewage sludge", *Construction and Building Materials* 30, pp.675-681.

[13]. John Newman, Ban Seng Choo (2003), *Advanced concrete technology*, Constituent Matenai.

[14]. Bùi Văn Chén (1984), Kỹ thuật sản xuất xi măng và các chất kết dính, Trường ĐHBK Hà Nội.

[15]. TCVN 7569:2007 Xi măng Alumin.