

大會參考資料

摻加混合材料水泥的介紹

推廣多品種多標號水泥大會籌備處編印

一九五三年十一月

摻加混合材料水泥的介紹

一、序言：

幾十年來（包括全國解放初期1949~1951年），我國水泥工業因受資本主義國家技術思想的支配，只生產一種標號較高的矽酸鹽水泥，這樣就造成兩個主要缺點：

一、是由於工程種類極多，有用在水中的，有用在地下的，有需要高強度的，有需要抵抗化學浸蝕的，根據工程性質不同，對水泥要求亦異，因此一種水泥就不能適應任何工程上的需要。

二、是把這種水泥，用於一般建築物之膠砂和不重要結構之低強度混凝土上，即是浪費。

為了克服這些缺點，我們就必須學習蘇聯經驗製造多品種多標號的水泥，首先是各種摻加混合材料的水泥。

摻加混合材料水泥的製造和使用，是在1952年首先在東北地區被大量的推廣起來，同時華北部份工廠也開始生產，1953年已經推廣到全國各地區，1951年東北地區在蘇聯水泥專家的具體幫助下進行了準備工作，同年8月原東北計劃委員會，討論了1952年生產摻加混合材料水泥的計劃。

接着原東北建工局製定了摻加混合材料水泥研究計劃，成立「混合水泥調查研究委員會」負責在東北地區調查各種水硬性而非水硬性混合材料，確定各廠應摻加的混合材料，以及有重點的進行摻加混合材料水泥的特殊性能的研究工作，在生產方面經過試製，對於生產摻加混合材料水泥必需增添部份設備（乾燥及下料轉盤）作出了決定，製定了1952年生產計劃。為了有效地推廣這一工作，原東北工業部在1951年底發佈了「關於生產與使用混合水泥的決定」製定了「多標號水泥暫行標準

草案」並編譯了蘇聯資料「建築物結構設計暫行標準」及「水泥膠泥混凝土」等，俾使用部門在設計施工方面有所遵循。又曾幾次組織生產、設計及施工部門技術人員學習討論，請有閩蘇聯專家作報告，使大家在認識上行動上取得了一致。在分配方面，中央財經委員會及原東北計劃委員會也按着建築工程的性質，來進行不同品種水泥的分配。在黨和政府大力領導下，通過生產、研究和使用的努力，這一具有重大意義的蘇聯先進經驗，終於在我國推行了起來。

1952年一年中，東北地區由於摻加了混合材料增加了水泥產量約2-5%，找到了可用的混合材料22種，其中水硬性混合材料如高爐礦渣，頁岩灰，煤渣等，非水硬性混合材料如石灰石，砂岩等，已投入了水泥的正式生產中。

1952年底，中央重工業部和中央建工局為了在全國地區內有計劃的推廣摻加混合材料的水泥，召開了全國性的水泥專會議。會議上由蘇聯專家報告了蘇聯水泥工業發展的途徑，指出蘇聯水泥工業是由品種與標號很少的基礎上，向多品種多標號的階段發展。在帝俄時代只有三種水泥即波特蘭水泥（現稱矽酸鹽水泥）羅馬水泥和石灰黏土水泥。質量均是相當於現在的中級標號（即250號～300號）。迨至蘇維埃政權建立以後，經過較短的期間（約三十年）水泥工業得到極大的發展。水泥由3種擴大到52種，質量則提高了一倍。為了適應大規模國民經濟建設，又開展了低標號水泥的生產。這一系列的歷史過程，使我們擴大了眼界，大家深深的感到蘇聯水泥工業發展的途徑是我們極好的榜樣。東北區代表介紹了在東北區水泥工業中水硬性混合材料之推廣，介紹中着重說明了摻加混合材料水泥的性能及其製造上應注意的技術問題，這樣使大家得到了交流經驗的機會，大會上更重要的收穫是在專家的幫助下共參

加會議人員的努力，擬定了中華人民共和國矽酸鹽水泥，火山灰質矽酸鹽水泥，礦渣矽酸鹽水泥和混合矽酸鹽水泥等四種水泥暫行標準規格草案。這種規格的擬定，清算了百年來資本主義國家水泥技術對我國水泥工業的影響，樹立了標準法規，使全國範圍內製造摻加混合材料的水泥有所遵循。

1953年全國絕大部份水泥工廠（指公營和公私合營）都找到了適用的混合材料，並投入生產中。由於摻加了混合材料使水泥產量全年計劃增加22.49%，相當於增設三個新廠。關於目前我國各地區，生產摻加混合材料水泥情況舉其中較為重要的幾個問題，介紹如後：

二、生產摻加混合材料水泥的意義及混合材料的選擇。

(1) 生產摻加混合材料水泥的意義具體的說有下列三點：

A、大大的提高了水泥產量降低了水泥成本——已如序言中指出，

B、在使用方面減少了水泥的浪費，降低了工程成本。

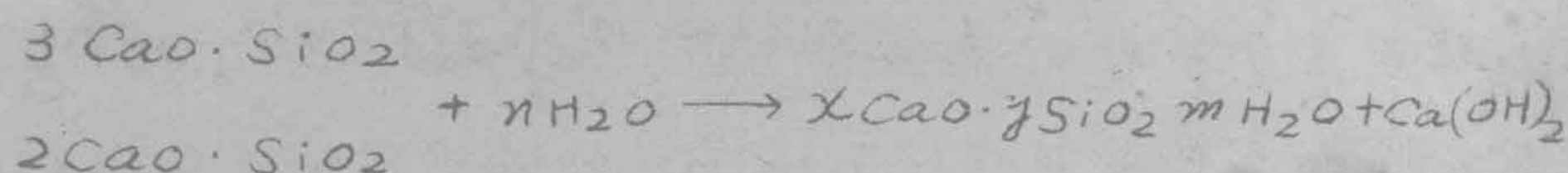
C、在目前情況下適應了水利工程的要求並改進了某些工程質量。

這裡對於A、B兩項不加更多的解釋，僅對C項闡述如下：製造一種矽酸鹽水泥（曾稱波特蘭水泥，又簡稱普通水泥）用於水中工程時，由於這種水泥的抗水和耐蝕性弱，將造成混凝土在水的壓力下或浸蝕下形成崩潰。崩潰的基本原因是基於矽酸鹽水泥本身的性質而產生的。為了說明這個問題，應先談談矽酸鹽水泥熟料的礦物組成和水化作用。蘇聯規定矽酸鹽水泥熟料的標準礦物組成如下。

矽酸三鈣	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	51 ± 4
矽酸二鈣	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	24 ± 7
鋁酸三鈣	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	8 ± 2

鋁亞鐵酸四鈣	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	14 ± 4
氧化鎂及其他	$\text{MgO} \cdot \text{CaSO}_4$ 其他	3 ± 1.5

這些主要礦物在水的作用下開始水化，化學上謂之水泥的水化作用，這種作用由於構成水泥的化合物和其他條件之不同也有快慢，全部完全水化需要較長的時間，水化時其中矽酸鈣在生成矽酸鈣水化物同時離析大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，其反應式大體如下：

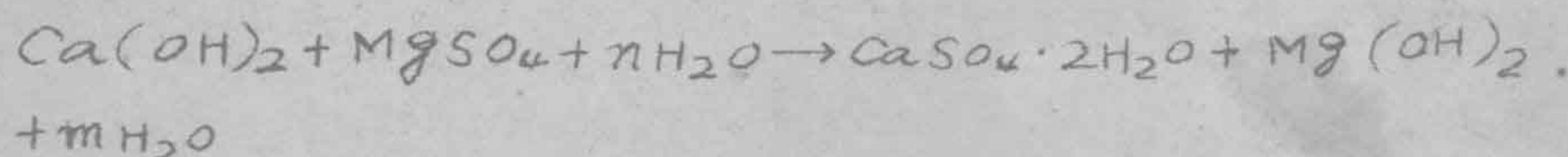


這種大量的游離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不但易與其它化合物進行反應而且在水中的溶解度也很高（1.7克/立升），因此造成混凝土崩潰的原因有兩個：

(甲) 當混凝土的一側受到水的壓力作用時，則發生水的滲透壓過現象，即混凝土中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解與滲出。

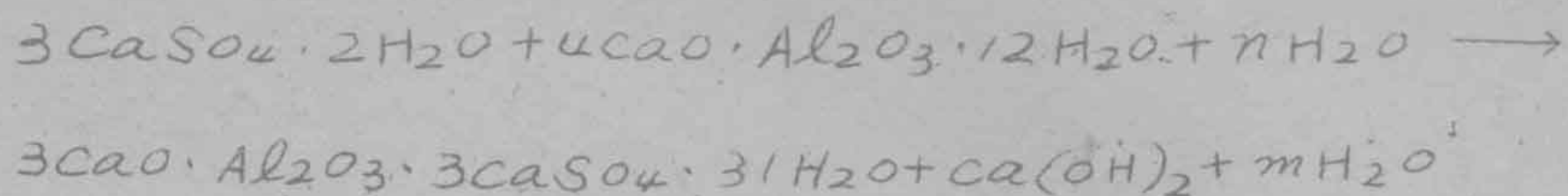
(1) 當水中溶解有鹽類時，隨着溶解作用的是礦物鹽與 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中間的化學作用，這種化學反應的結果有時在水中要形成新的容易溶解的物質，有時在混凝土的空隙間形成結晶体，這些結晶体在混凝土內部產生較大的脹力而造成崩潰。

例如： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 與硫酸鹽反應的結果，生成石膏，而這些石膏在混凝土之孔隙中結晶：



在另一方面 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，在一定的物理和化學條件下就要同混凝土中的鋁酸四鈣水化物（ $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）起化學反應生成硫鋁酸鈣水化物（這種化合物是針狀結晶，對混凝土起破壞作用，這種結晶是德國學者密契阿里斯氏所發現，故

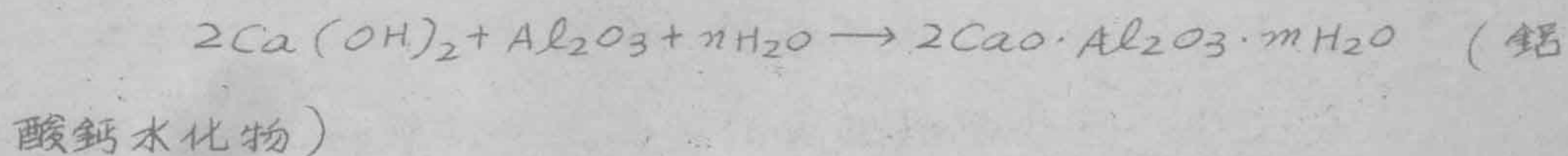
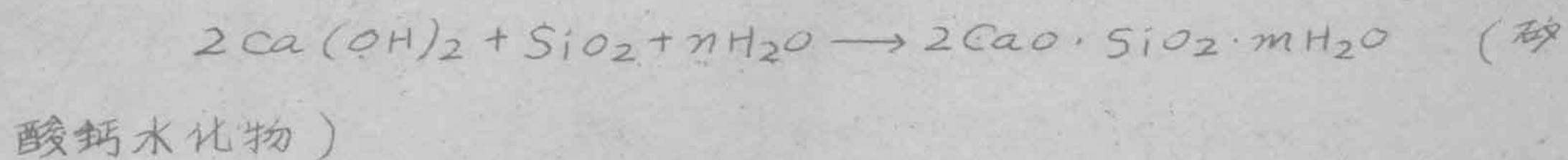
称密契阿里斯桿状细菌) 其反應式:



硫鋁酸鈣水化物 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$) 呈菱形針狀結晶，並且結晶時要增加體積。在已凝固的混凝土中，當結晶體體積增加時要引起足以破壞混凝土的內部應力。應當指出硫鋁酸鈣水化物要比石膏結晶體危險得多，因為它比石膏結晶體體積要增加2.6倍。

只有在石膏與鋁酸四鈣相化合而生成硫鋁酸鈣的地方，對混凝土是有浸蝕破壞作用的，而鋁酸四鈣生成之主要條件，又是矽酸鹽水泥水化作用後生成大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解於水中之量大於1.7克/立升) 的條件下形成的。

因此游離氫氧化鈣的存在，是造成混凝土崩潰的兩個原因中的主要因素。而氫氧化鈣的形成，為水泥礦物在水化作用中不可避免的，是不是可以把氫氧化鈣不溶解於水中而其體積是不可變的化合物呢？是可以的，只要在有水存在時將氫氧化鈣的分子和活性的 SiO_2 或 Al_2O_3 的分子相遇，氫氧化鈣與活性二氧化矽或氧化鋁相遇起化學反應生成矽酸鈣或鋁酸鈣的水化物：



矽酸鈣或鋁酸鈣水化物都是不溶解於水的礦物，其體積也不變化而且可以保證混凝土強度的正常增長。我們現在生產摻加水硬性混合材料水泥的主要找獲，在於他適應了水利工程的要求並能抵抗清水、海水、硫酸鹽溶液的浸蝕，（當然摻加水

硬性混合材料水泥的優越性不只如此)

至於生產摻加非水硬性混合材料水泥，幾乎不起前者的化學作用，只供調整標號，部份非水硬性混合材料可以增加混凝土的粘性與和易性。

由於生產摻加水硬性與非水硬性混合材料，表現在經濟價值上是給國家增產了，並節省了大批水泥，降低了水泥成本和工程成本。

(2) 混合材料的選擇。

首先介紹一下什麼是混合材料，混合材料可分為水硬性與非水硬性兩種，水硬性混合材料大部份為酸性水硬性混合材料，(火山灰質物質)至於我們常用的高爐礦渣是低鹼性的，(其中由化學成份之不同還有酸性的)。蘇聯標準 6162 號給酸性水硬性混合材料下個定義說：「凡自然或人造原料，在其成份中，含有酸性氧化物 (SiO_2 及 Al_2O_3) 者，稱為酸性水硬性混合材料 (火山灰物質)。這種酸性水硬性混合材料，磨成細粉注水後，其本身並不硬化，但和氣硬性石灰混合成膠泥狀態後能於水中硬化」，此外又類舉酸性水硬性混合材料如下：

- 一、火山灰——火山灰，火山噴出渣等，
- 二、火山岩——火山石岩灰，火山凝灰岩等，
- 三、矽酸質沉澱礦層——軟質矽藻土 (*Трепел*)，硬質矽藻土 (*Диатомит*) 等。
- 四、黏土質原料——煅燒粘土，碎磚等。
- 五、礬土渣——含矽酸很高的副產品，是煉鋁的副產品。
- 六、各種燃料的灰渣——如部份煤渣，及煅燒過的頁岩等。

根據上述的定義和分類，告訴我們，這種混合材料本身是含有可溶性的酸性氧化物，在常溫時它能和氫氧化鈣進行化學反應。因此混合材料質量的優劣在於：他和氫氧化鈣進行反應

量的多少，和此反應過程的速度。至於高爐爐渣，就其化學性能而言，由於鹼性物（含 CaO 30~50%）含量較高，我們稱他是鹼性水硬性混合材料，是煉鐵的副產品，活性很大，其本身就含有潛在的水硬性，是一種極好的水硬性混合材料。

非水硬性混合材料已如上述，和普通水泥熟料幾乎不起化學反應，主要用於調整標號他沒有如水硬性混合材料那些優越性，只要求它不破壞水泥的一般物理性能，（指凝結硬化和安定性等而言）即可。非混合材料到處皆有，如石灰石，砂岩，河沙，花崗石，長石，石英粉等。其中如石灰石、水泥岩等摻入適當量（10%左右）可增加水泥的早期強度，並增加膠砂和混凝土的黏性與和易性。

其次我們談談各種混合材料的來源及其質量的檢查，根據二年來建工局所屬地質研究所，以及全國各水泥生產廠的調查，經驗證明在祖國廣大的山河裏蘊藏着大量的適用的水硬性混合材料，例如東北區哈爾濱水泥廠不但可利用本市的火力發電廠的煤渣，還發現了附近賓縣老山頭有大量的凝灰土，本溪其鞍山水泥廠因接近煉鐵廠，有大量的煉鐵副產品高爐礦渣的供應，撫順水泥廠因近隣製頁岩油廠，有大量的廢頁岩，錦西水泥廠隣縣和牡丹江廠附近也都發現了大量火山灰物質，華北區琉璃河，太原二水泥廠都靠近煉鐵廠，有礦渣的供給，中南區大冶華新水泥廠不但有高爐礦渣的供應還發現了大量的凝灰岩，西南區重慶的四川水泥廠同樣也有高爐礦渣的供應。至於非水硬性混合材料的來源，可以說有水泥廠的地方就有這種混合材料，1953年全國各水泥廠都找到了適用的混合材料，已投入生產中。茲將目前發現的混合材料的各種性能和來源表示如下：

全國各地區混合材料一覽表

類別	混合材料性能	混合材料名稱	來源
水硬性	(1) 具有輕微的可以独立表現膠凝性能	(1) 高炉礦渣	鍊鉄工叶廢品
	(2) 增加水泥的抗水性其耐蝕性，	頁岩	天然原料
		赤頁岩	製油廠廢品
		廢頁岩	天然原料
		灰	燒綠色頁岩
		(3) 煤渣	工叶廢品
		(4) 凝灰岩	天然原料
		(5) 砂藻土	〃
		(6) 浮石	〃
		(7) 火山灰	〃
		(8) 燒粘土 (磚瓦、陶土之碎屑)	窯叶廢品
		(9) 泥灰土	天然原料
		(10) 集塊岩	〃
		(11) 膨潤土	〃
		(12) 白土	〃
		(13) 壇母	〃

非水硬性	(1) 可增加粘性其和易性 (2) 節省高級水泥的材料	(14) 石灰石 (15) 水泥岩 (16) 白雲石 (17) 砂岩 (18) 河砂 (19) 砂石 (20) 長石 (21) 花崗岩 (22) 石英砂	天然原料 “ “ “ “ “ “ “ “
------	--------------------------------	--	--

檢定水硬性混合材料質量，是保證製造摻加混合材料水泥質量的關鍵。一般是用化學試驗，和物理性質檢定的並行辦法進行質量檢定（在檢定時首先應檢查混合材料內是否有對水泥質量有害的腐蝕質）化學試驗主要測定水硬性混合材料對石灰的吸收量和吸收速度及可溶矽酸含量，物理試驗在於觀察水硬性混合材料對純水泥強度的影響及各種特殊性能，這些混合材料以石灰吸收法（30日15次滴定累積值）試驗，則吸收石灰量約為40~221毫克/克，以5% Na_2CO_3 溶液5次浸出法則可溶矽酸在1.44~31.68之間。

經物理試驗，對短期強度上的影響不大。我們曾將上述大部份水硬性混合材料以重量比15%摻加到矽酸鹽水泥熟料中，以1:2軟練膠砂試驗法檢定其強度，則3天和7天強度約為純水泥強度的70~80%，28天強度約為純水泥強度的82~96%，但三個月強度大部份為102~115%（其中有一極少部份沒有超過；普通水泥熟料強度為400號）。

因此我們認為在現有的條件下，這些水硬性混合材料，還有使用的價值。

三、掺加混合材料水泥的性能简要说明

關於製造掺加混合材料水泥的道理已如前項詳細闡述。至於基於這個理論，具體的表現在這些水泥的一般性能和特殊性能如何，經過我們的試驗或者諸蘇聯書籍所載的試驗分述如下：

甲、一般性能——是指細度、凝結時間、安定性和28天以內的強度而言，其中：

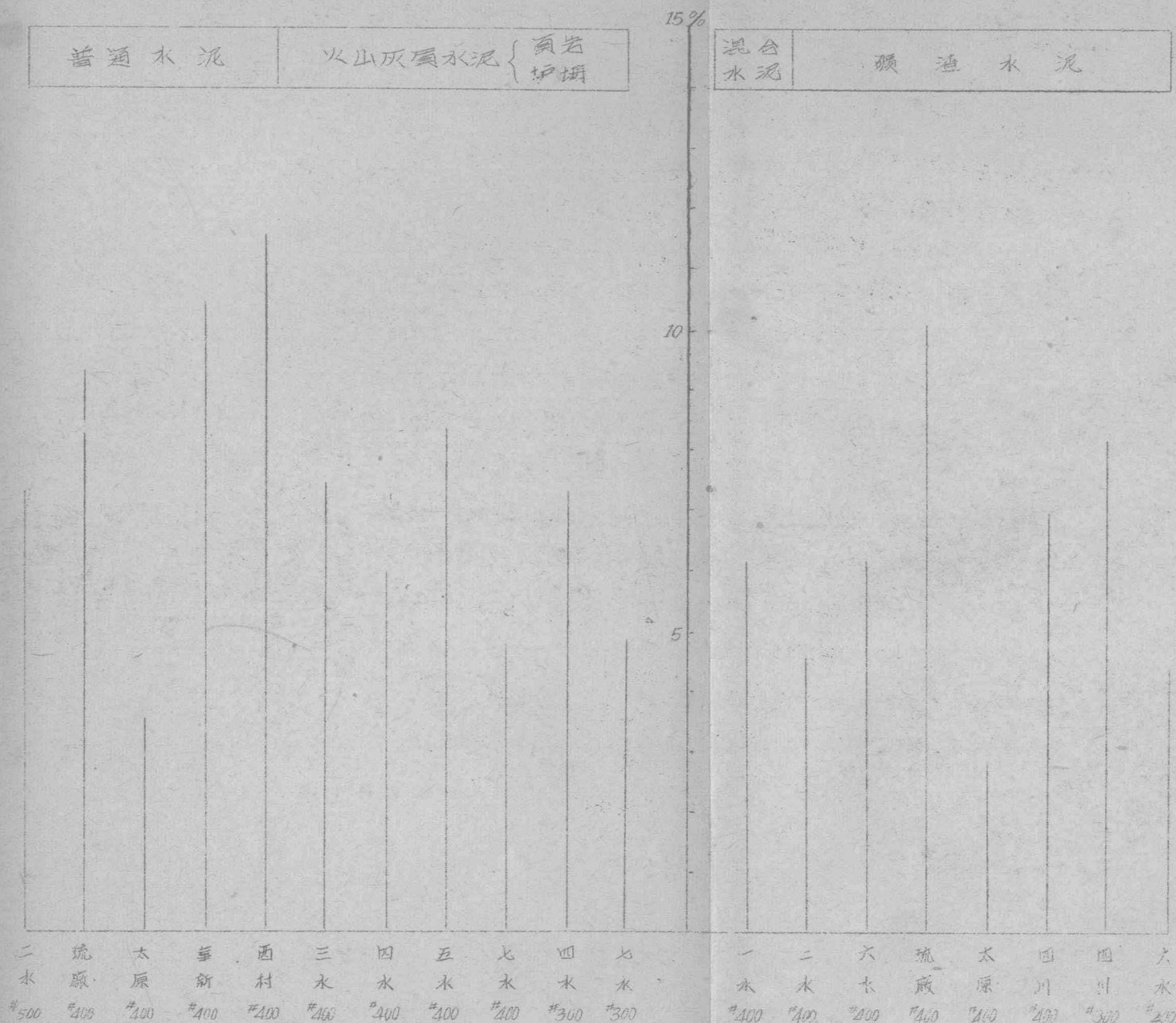
A. 細度——水泥必須達到合理的細度，務求在一定重量得到較大的表面積，以促進水泥的水化和硬化，迅速發揮早期強度。

如果細度過細，在空氣中的風化較快。貯藏過久，則降低強度較劇。使用時增加用水量，因此增加乾縮率，減低混凝土耐久性。在水泥生產上增加大量的成本。

各國水泥規格對水泥細度，都有規定，我國水泥暫行標準規格中規定水泥細度不得大於15%

茲將1953年（1/10月截止）各水泥廠水泥細度統計如下表：

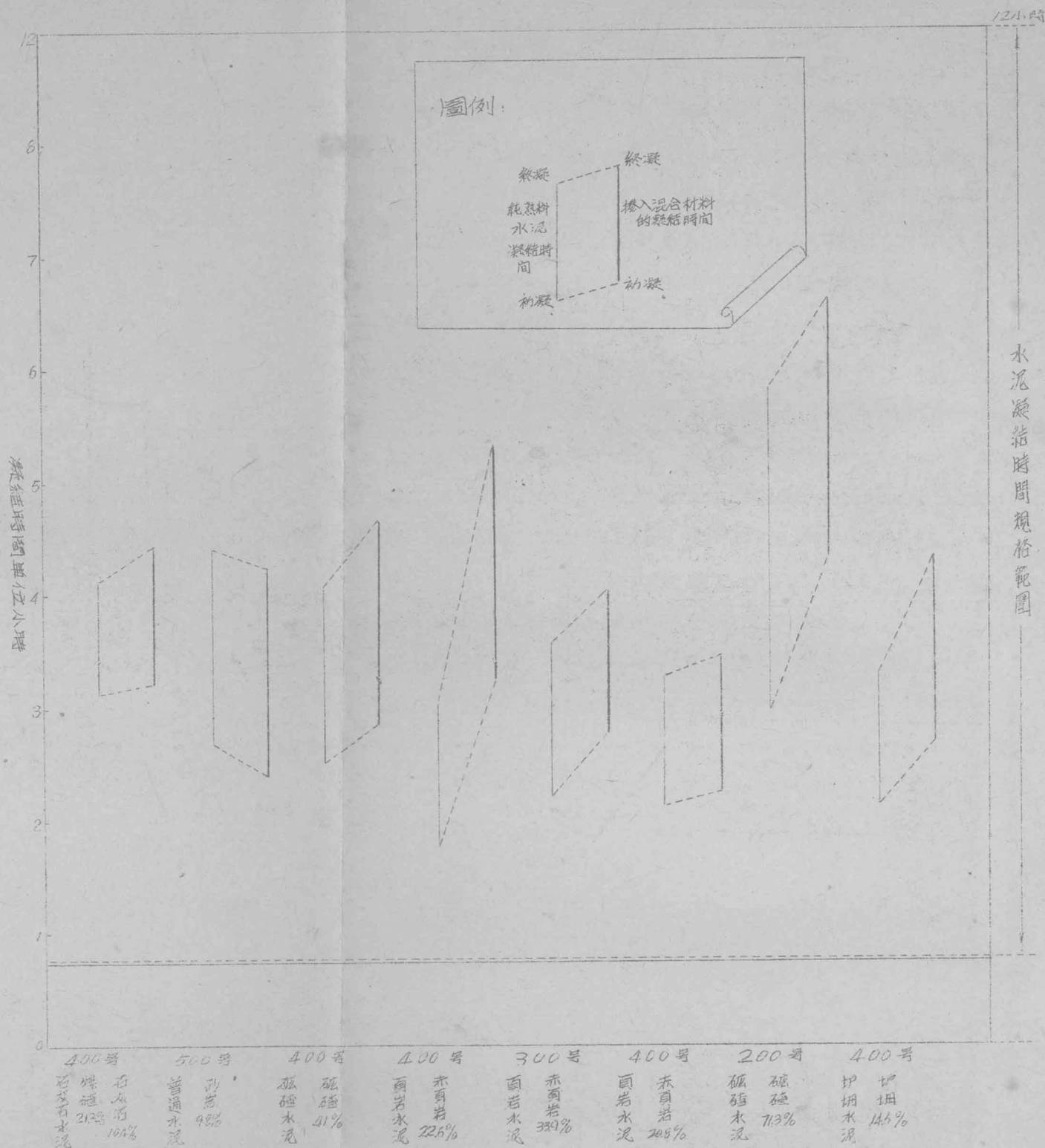
各水泥廠水泥細度表



B. 凝結時間：水泥注水拌合後，由於水泥的水化作用，生成鋁酸鈣水化物，矽酸鈣水化物和氫氧化鈣等化合物，其中水化物皆呈膠體狀物質的，這些物質最初呈流動狀態，漸次增加粘性或塑性，直至能保持其形狀為止時，在這個時間沒有強度，我們只須名叫凝結時間，其後這些膠體狀物質經過微結晶，再逐漸為規律結晶，這時開始硬化，產生強度。

所以凝結和硬化在水泥化學上來說解釋是不同的，一般人往往把凝結和硬化混為一談，統稱為凝固，是不符合水泥性能的。

現場施工要求水泥要有適當的凝結時間，如果凝結時間過快，現場就不能使用。如果在普通水泥熟料中摻加較多量的混合材料，或遭遇風化的水泥其凝結時間往往過慢，硬化也慢並影響早期強度發揮，當然也增加了養護時間。因此各國水泥規格中都嚴格的規定了凝結時間，我國水泥規格暫行草案規定凝結時間初凝不得早於45分鐘，終凝不得遲於12小時。在這個範圍內，都能適合施工方面的要求，茲將現已生產的各種水泥凝結時間表示如下：



由上表可見，現有水泥的凝結時間甚至200號硫磺水泥亦合乎標準規格的規定。

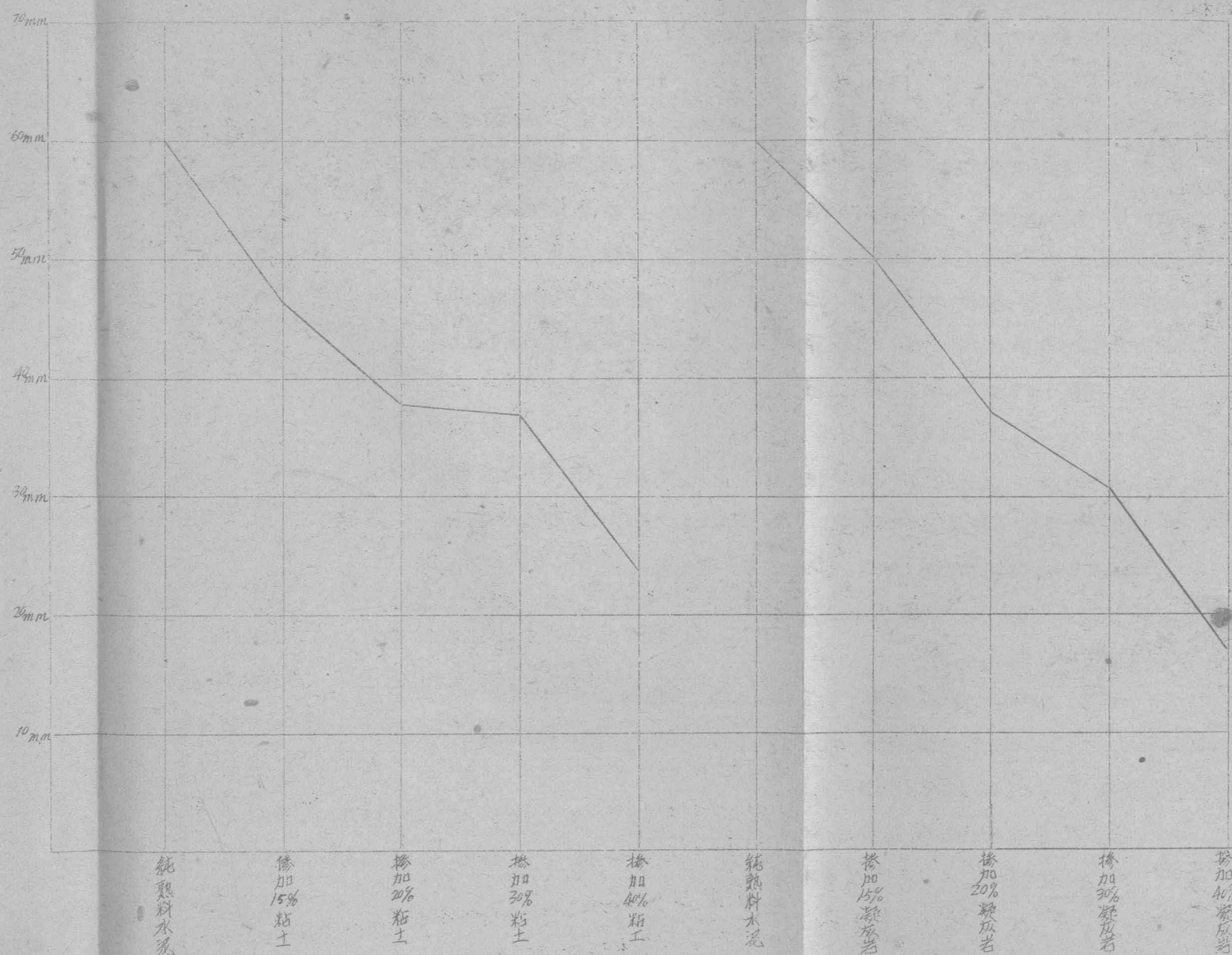
如甲工程需用特別凝結快或慢的水泥，經過生產和使用雙方協議後可適當調節凝結時間。

C. 安定性——如果熟料中含有較多量游離石灰或含有超過45%氧化鎂時，水泥水化後，游離石灰吸水為 Ca(OH)_2 ，氧化鎂吸水為 Mg(OH)_2 。由於二者吸水後體積膨脹，而破壞混凝土。前者於水化後極短的時間內即能表現出來。後者水化極慢，往往延續數年之久。因而在已經固化的混凝土中，由於 MgO 的膨脹，造成了混凝土的開裂。我國的水泥的暫行規格中對於熟料的氧化鎂含量規定不得超過45%，同時為着防止水泥不安定，在規格中規定：「用蒸氣及煮沸法試驗，試體體積必須安定」幾年來我國生產的各種水泥，都嚴格遵守了這個規定。

那麼摻加混合材料的水泥，是否能由於這些混合材料，而造成水泥的安定性不良呢？我們認為不論在理論上或實際試驗上都證明是不能的。因為游離石灰和水硬性材料中的活性酸性氧化物於水化同時二者進行反應生成矽酸(鋁酸)鈣水化物改進游離石灰的作用。反使水泥安定性良好，我們為了試驗混合材料對安定性的影響，曾特選安定性最差的熟料加入酸性水硬性混合材料，結果改進熟料安定如下表所示。

摻加混合材料對水泥安定性所起的作用

試樣別	純熟料水泥	摻15%粘土	摻20%粘土	摻30%粘土	摻40%粘土	純熟料水泥	摻15%凝灰岩	摻20%凝灰岩	摻30%凝灰岩	摻40%凝灰岩
雷氏mm	60	46	38	37	24	60	50	37	31	17
斷式	崩潰	龜裂	龜裂	龜裂	龜裂	崩潰	崩潰	龜裂	龜裂	脆



至於混合材料中的 MgO 一般皆呈化合物狀態存在，各水泥廠在生產前，必須將混合材料經過各種嚴格的試驗方法，確定其無害後，才開始摻加。

如果高爐磁渣 MgO 含量高達17.04%，以重量75%摻加量製造磁渣水泥（水泥中含 MgO 為4.08%）是否影響水泥的長期安定性呢？是不能的，關於這個問題我們曾做了一些研究其經過情形是這樣：

製鐵廠為着降低鍊鐵熔點，及提高脫硫效應，向高爐中摻加白雲石，因而使磁渣中氧化鎂含量由4%左右提高到17.04%，因而引起大家疑慮，用這種磁渣以75%的配合量摻加到熟料中製造200號水泥，是否影響水泥的長期安定性。為着弄清這個問題，把這種磁渣試樣和熟料送到上海重工業部綜合工業試驗所上海分所、北京清華大學、和大冶革新水泥廠進行壓蒸試驗（21氣壓下

度 度）結果其中配合比最高（75:25）水泥中含高達4.08% 水泥線膨脹不超過0.32%。由於這個試驗證明高爐磁渣氧化鎂高達17.04 也是無 的。為了進一步了解這個問題，我們曾將高鐵磁渣低鐵磁渣，一併送到長春地質調查所用偏光顯微鏡進行檢查，結果證明這些磁渣中沒有灰燐的游離氧化鎂，

是矽灰石（*Wollastonite*）及假矽灰石（*Pseudowollastonite*）等化合物狀態存在。

因此蘇聯國家標準中對各種水泥只限制熟料中氧化鎂含量不大於4.5%，而對於各種水泥不做規定是完全有根據的。我國暫行規格草案中也是這樣規定的。

但是氧化鎂含量過多對於水泥強度是有影響的，例如高鐵水泥氧化鎂含量在4.08% 時水泥強度減低了10%左右

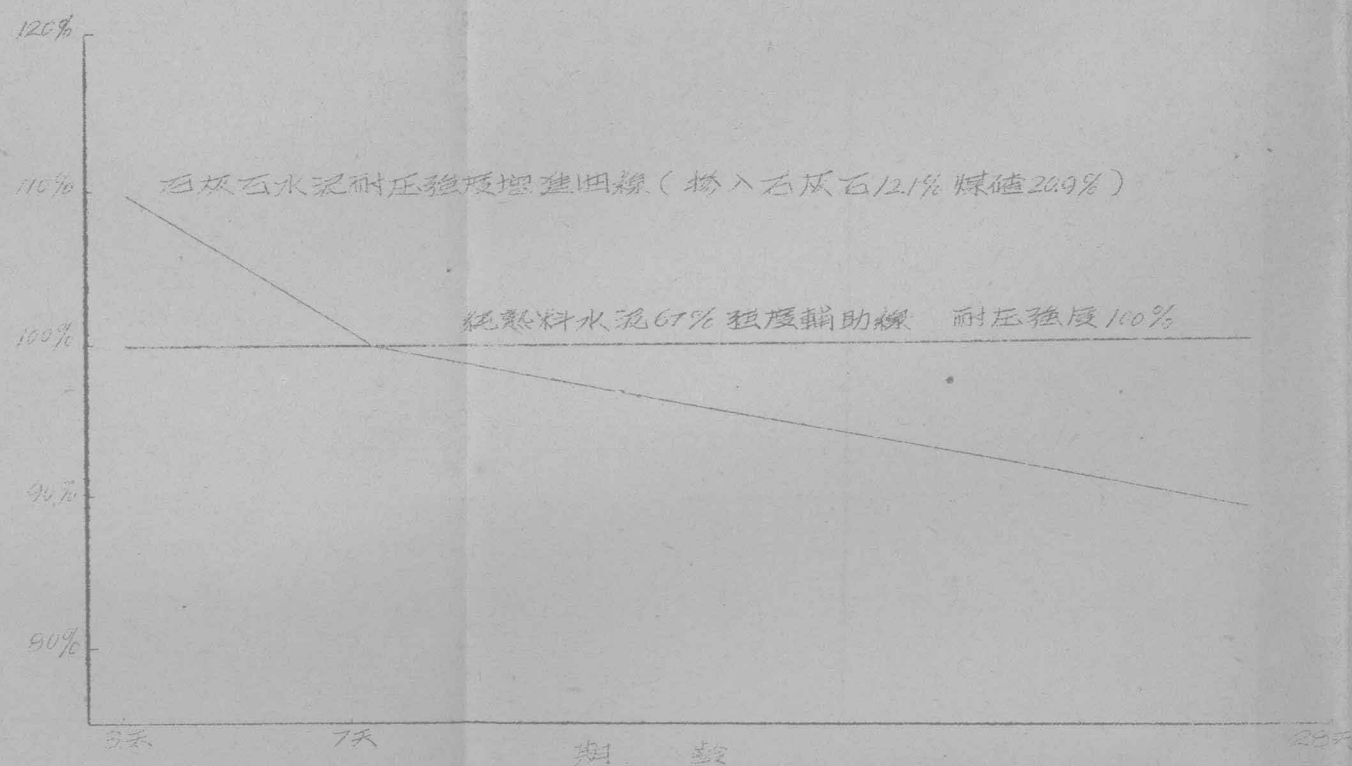
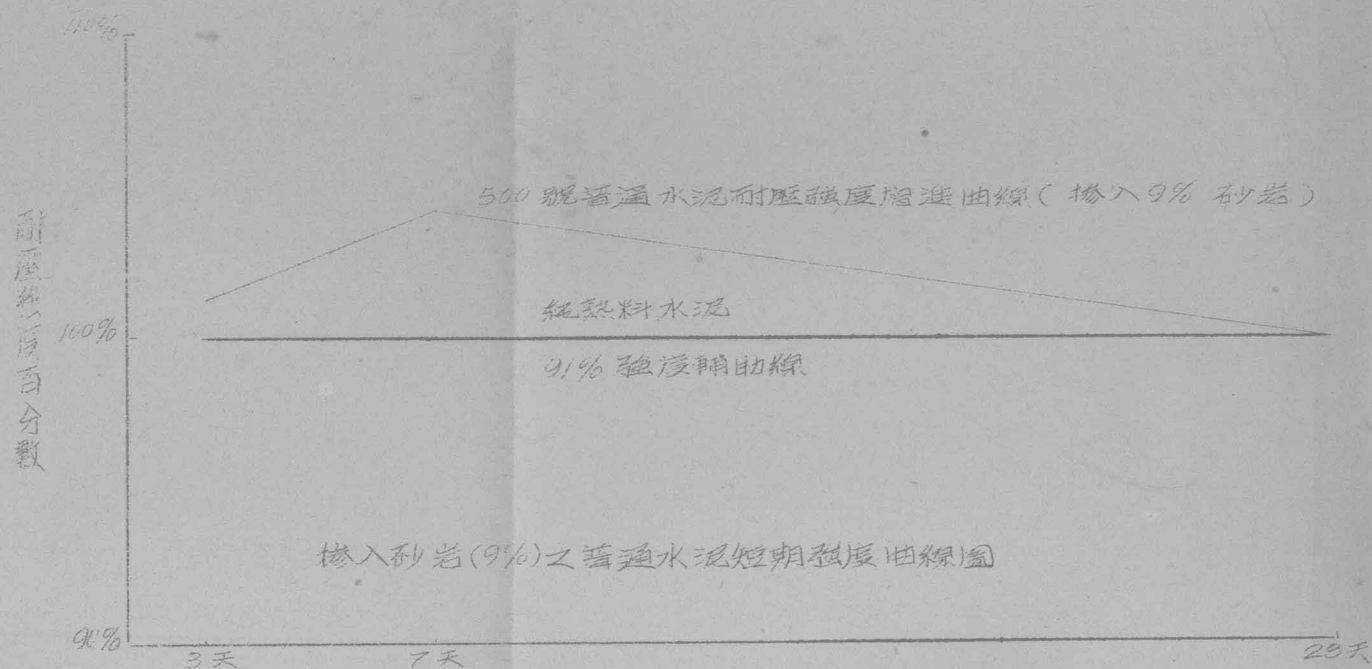
D. 28 天以內強度的影響問題——由於向普通水泥熟料中摻加

15% 以下的水硬性混合材料或10%以下的非水硬性混合材料對於28 天以內強度的影響是否很大呢？經過我們試驗影響是有的但並不大。用400 號普通水泥熟料，雖然摻加15% 的水硬性混合材料仍然保持了原來的水泥強度規格（其中三天和七天強度約為普通水泥的熟料強度的70~80%，二十八天約為82~96%，但三個月大部份超過）如下表所示：

添加各種水硬性混合材料 15%

而壓強變曲線表

掺加 10% 以下的非水硬性混合材料影响也很小如下表所示:



由上表試驗可知，國家規格草案中規定，同普通水泥熟料中掺加 15% 以下水硬性混合材料，或 10% 以下非水硬性混合材料水泥名稱不變，仍稱矽酸鹽水泥（普通水泥）是完全合理的。

乙、特殊性能——是指水泥的長期強度增進率，耐蝕性、水化熱、抗水性，握裹強度，耐磨耗性，耐熱性、抗凍性，收縮性等而言。

(A) 長期強度增進率——同普通水泥熟料中，掺加多量的水硬性混合材料，(20~75%) 所製造的水泥，由三個月以後的長期強度增進率皆比普通水泥為大，其道理是因將水泥水化後生成的游離氫氧化鈣和混合材料中的活性酸性氧化物相化合生成矽酸鈣和鋁酸鈣水化物，因而繼續增長強度，我們曾將現已製造的頁岩水泥和硫磺水泥分別試驗如下兩表所示：

239