

長城牌 加氣劑與加氣水泥



中央重工業部基本建設局籌備組研究所

(前華北窯業公司研究所)

技術報道之十

一九五一年十月

基本建設局籌備組研究所技術報道編目

- | | | | |
|----|--------------------------|-------------------------|------|
| 一. | 冷天如何做混凝土 | 1949年9月初版
1949年11月再版 | 1000 |
| 二. | 加氣水泥說明書 | 1950年3月出版 | 1000 |
| 三. | 加氣水泥資料選譯 | 1950年4月印
1951年1月再版 | 2500 |
| 四. | 氯化鈣快硬防凍劑 | 1950年6月出版 | 1000 |
| 五. | 水泥防潮須知 | 1950年8月出版 | 1000 |
| | (附長城牌水泥物理性，化學分析及混凝土試驗記錄) | | |
| 六. | 混凝土的滲透問題 | 1950年9月出版 | 1500 |
| 七. | 怎樣做好混凝土工程 | 1950年10月出版 | 1000 |

塘沽新港做混凝土的經驗

(附長城牌水泥物理性，化學分析及混凝土試驗記錄)

- | | | | |
|----|-------------|------------|------|
| 八. | 介紹軟練法試驗水泥強度 | 1950年11月出版 | 1000 |
| 九. | 礦渣與混合水泥 | 1951年4月出版 | 1500 |
| 十. | 長城牌加氣劑與加氣水泥 | 1951年10月出版 | 2000 |

封面說明：北京人民游泳場的一角，混凝土拌製時使用長

城牌加氣劑，在蓄水上了良好效果。

目 錄

- (一) 加氣劑是什麼？
- (二) 加氣劑的作用
- (三) 長城牌加氣劑的研究過程
- (四) 長城牌加氣劑的性能
- (五) 長城牌加氣水泥的製造
- (六) 加氣水泥的特性和用途
- (七) 加氣混凝土的拌製
- (八) 結論

附錄一 含氣量測定儀構造簡圖
含氣量測定試驗

(一) 加氣劑是什麼？

加氣劑是一種化學製劑 大多採用煉油工業，油脂工業的副產品加工製成，也有用油脂、樹脂一類原料，經過化學作用的處理而製成的。例如美國文沙加氣劑 (Vinsol resin) 就是提煉松脂時的副產品，與美國大列加氣劑 (Darex) 是洗煉輕油時的副產品，都是經過化學上適當的處理而製成的。

加氣劑是水泥的一種外加物 水泥仍按照一般的製法，用粘土質及石灰質的原料，經過適當的配合，均勻地研磨後，燒成熟料。但在加石膏磨製水泥時，將極微量的加氣劑同時攪入，製成加氣水泥。所以加氣劑是一種外加物。

加氣劑是混凝土的一種原料 製造混凝土的原料，我們所週知的共有四種：1. 水泥、2. 水、3. 砂、4. 石子。但是現在由於各國加氣劑用得那麼普遍，所以加氣劑也成了一种主要原料，甚至有謂加氣劑是混凝土的第五種原料的。

所以加氣劑是加氣水泥或混凝土的主要原料，加在水泥中做成加氣水泥，加在混凝土中做成加氣混凝土。

加氣劑的種類，可由它在混凝土中的作用上，或所用原料上來區分：

1. 由混凝土的作用上分，有下列三種：

- (1) 泡沫劑——它是一種表面活性物質，例如潤濕劑和肥皂一類東西，用作減低水的表面張力和發生泡沫。
- (2) 擴散劑——它也是一種表面活性物質，被吸附在水泥粒子上，使帶有同樣的靜電荷，相互排斥而擴散。這類物質並沒有減低水的表面張力和發生潤滑的作用，

但能增加水泥和粒子的有效面積。

- (3) 生氣劑——由於化學作用產生多量的氣泡，例如鋁粉及過氧化氫在混凝土中產生氫與氧氣。

2. 由所用原材料上來分，主要有下列三種：

- (1) 天然松脂與松脂製劑。
- (2) 動植物油脂，脂酸與肥皂。
- (3) 磷酸及硫酸的有機鹼性鹽類。

單用油脂，如牛油、魚油、以及松香或肥皂等均可以直接用作加氣劑。但是這樣做出來的加氣水泥，可影響混凝土性能，或使施工上發生許多困難，所以這些單純物質不能作為加氣劑。現在美國公認的和最常用的加氣劑，並且符合美國材料試驗會的規格的，就是文沙劑與大列劑。文沙劑與大列劑從作用上說是屬於第一類的泡沫劑；從所用原材料上說，文沙劑屬於第一類；大列劑屬於第三類。

(二) 加氣劑的作用

加氣劑的作用是在混凝土中產生大量空氣泡。這些空氣泡的體積都是極小的，每個氣泡的直徑平均在 0.005 公分以下。每立方公尺混凝土約含 400—600 億個氣泡。這些氣泡並且是分佈均勻的，不相連接的，所以加氣劑在混凝土中產生的氣泡與普通混凝土（即不加加氣劑的）存留的空氣泡完全不同。普通混凝土中也常含有 1% 左右的空氣，有時可以高至 2.7%。這些氣泡體積是較大的，不用顯微鏡就能看到。當多餘水分因析水作用不斷上升，大部氣泡就聚積在石子和水平鋼筋的下面，或附着在粗砂及石子的表面；而這些大氣泡間，又因水分上升，形成細管相連，所

以成爲滲水的通道或毛細管的引徑。這種氣泡是有害混凝土的強度和耐久性的。但加氣劑在混凝土中所產生的氣泡，因產生下面三種作用，可以補救普通混凝土的缺點，同時發揮了加氣混凝土的特性：

(一) 緩衝作用：這些數量極多，分佈均勻的微小氣泡，可以吸收和消納各種損壞混凝土的外來力量，尤其是體積變化，如水凍融解，濕脹乾縮，熱脹冷縮，鹽類結晶等所引起的破壞力。

(二) 減少滲透作用 無數微小氣泡，使混凝土中多餘的水分組成了氣泡的膜壁，因此減少了留下大空隙的可能性；同時也大大減低了析水率，消除氣泡間連通的徑路。並且由於無數氣泡的存在，破壞了可能還存在着的毛細管引徑。由於減低了滲透作用，有害液體(包括水分)就不易滲入混凝土，因此也減小了混凝土內部發生的破壞力量。

(三) 潤滑作用：這些分佈均勻的氣泡，在混凝土內部起了像機器裡的球軸承一樣的潤滑作用和像做麵包的發酵一樣的疏鬆作用，所以和易性大大增進。

(三) 長城牌加氣劑的研究過程

中央重工業部基本建設局籌備組的前身華北水泥公司，鑒於加氣劑的功效極大，尤其適用於我國華北、東北、西北寒冷地區，很早就致力於加氣劑的介紹，除向國外訂購文沙加氣劑，倡導製造加氣水泥外，並進一步準備自己來研究和試製加氣劑。1948年秋間開始搜集資料，經過整理，曾發表了一部份，很引起國內工程界的注意。但是這些資料都局限於加氣水泥或加氣混凝土的性能和效果，並沒有關於加氣劑製造方面的資料。由於通用的加

氣劑是在國外因資本家的專利而秘密着，所以我們祇能根據加氣劑的性能，選定了依照試製泡沫劑的方向來進行自製加氣劑的研究。我們採取了文沙加氣劑作為基礎，並按照美國材料試驗會(A. S.T.M.)所頒佈的加氣劑規格來做實際的比較試驗。所以在研究過程中，用試製配合着試驗，理論結合着實際的科學方法，在既有設備和人力條件下，開展我們試製加氣劑的工作。每做出一種新劑，緊接着就做一套混凝土試驗，逐步地進展，終於在一年之中，經過多少次的改進，才選定了一種性能最好的加氣劑，名之謂長城牌加氣劑。

文沙加氣劑是一種類似肥皂的物質，它的原料是由松香提煉過程中，所產生的一種不溶於石油烴類的材料，經過適當的化學處理所成的製劑。它的化學組成，至今尚未公佈出來。由於這一些線索和以下所得的對泡沫理論上的認識，我們就選定了松香作為試製加氣劑的主要原料。一般地說，泡沫是一種以氣體為分散質的分散系，長鍵的膠體電解質或其他活性物質都很能起泡，同時又有安定泡沫的能力。凡是易於起泡的物質的表面張力，一般是很低的；並且表面張力愈低，泡沫的穩定性也相應增強。所以能起泡的物質必須具備下列諸條件：

1. 分子的構造：

物質的分子構造與起泡的關係，是一個首要問題。如有機物質，分子比較龐大，它的起泡性也比較高。它的分子構造大多數含有下列元素構成的原子團。

- (1) 醇類或苯酚類 ($-OH$)
- (2) 酮類或醛類 ($>C=O$)

- (3) 酯類及其金屬鹽 $\left(-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OR \end{array} \right)$
- (4) 醯胺類 $\left(-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow NH_2 \end{array} \right)$
- (5) 氨基 $(-NH_2)$
- (6) 硫酸酯鹽類 $\left(-S \begin{array}{l} \nearrow O \\ =O \\ \searrow O-me \end{array} \right)$

以上的原子團可稱之謂活性原子團，這種活性原子團與水的親和力強，所以也可稱謂親水原子團。另外有一種疏水原子團，與水的親和力很弱，這類原子團大多數僅含碳原子與氫原子，例如

- (1) 苯基 (C_6H_5-)
- (2) 烷基 $(C_nH_{2n+1}-)$

今如將親水原子團與疏水原子團作適量的配合，能製成一種最容易起泡的物質，也就是最適宜的加氣劑。

2. 表面張力

起泡性與表面張力有密切關係，一般說來，表面張力愈小，起泡性也愈大。事實證明，許多有機物質的水溶液，它的表面張力都顯著地低的，例如肥皂等溶液都很容易起泡，表面張力也低。

表面張力能通過吉勃氏的“吸着理論”來說明與泡沫的關係；凡溶液的表面與其內部發生濃度差別的時候，就有吸着層的存在，設或自外面加入一個力量能使這個濃度差減小或消滅，則泡膜就會變成薄膜以至破裂；反之，如能保持濃度差的存在和維持，可決定和增進泡沫的安定。

3. 濃度與溫度：

一般地說室溫上下的溫度變化，對於泡沫的影響很小，但是溫度的變化如太大，也能引起泡沫狀態的變化。所以在溫度升降到能影響泡沫的時候，雖溫度略有升降也能影響泡沫的生成。濃度與起泡性也有一定的關係，普通無機物質的水溶液的濃度與泡沫是成正比的，並且有一定的最高值或飽和值。凡超過了最高值時，濃度與泡沫便不成正比的關係。有機物質溶液的濃度與泡沫不成正比，而是有選擇性的。它的最高值在適宜的濃度下始能達到，普通是在較稀薄的水溶液時候。但是也有濃度與泡沫是成不規則關係的。

以上所述，是我們研究和試驗自製加氣劑的理論根據。我們在試製與試驗聯繫，理論與實際結合中，每出一種新的製劑，必經過膠砂強度與混凝土和易性，強度等的試驗，並且與文沙加氣劑做平行試驗。從這些實踐結果中，加強了我們自製加氣劑的信心，並獲得了製造加氣劑的方向。當時我們定出了四種原則，作為選擇新劑的標準：

1. 混凝土強度減低得最少。
2. 和易性（包括沉落度，流率，重塑數，棍度，離析，抹面，外觀等）最好。
3. 需水量（製造混凝土的用水量）最少。
4. 成本最低。

試製中先後製出12類21種新劑，經過選擇和淘汰，留下四種，以 P.R.N.，H.R.，H.R.S. 及 N.R.G. 為名來區別各種不同的加氣劑。這四種不同加氣劑，在混凝土中的性能經與文沙加氣劑及普通水泥（未加加氣劑的）作平行試驗的結果如下表：

混凝土配合	加氣劑	空氣量 %	和易性	沉落度 (吋)	流動率 %	重塑數 (跳數)	28天抗壓強度 公斤 / 平方公分	150次凍融循環後失重率 %
普通長城水泥，北京西郊河砂，卵石配合比 1:2.3:3.7 水灰比 0.5	無	1.38	上	1 ³ / ₄	157	42	194	
	文沙劑	3.78	"	2 ¹ / ₂	165	32	173	4.0
	P.R.N.	3.48	"	"	168	28	190	3.4
	H.R.S.	3.43	"	2 ³ / ₄	161	34	165	7.9
	N.R.G.	3.93	"	3	165	28	143	5.9
	H.R.	3.48	"	3	165	28	152	4.1

根據上表，可得各種加氣劑的和易性，耐久性及強度的優越次序，如下表：

次 序 加氣劑 \ 性能	和 易 性	耐 久 性	強 度
P. R. N.	1	1	1
文 沙 劑	4	2	2
H. R. S.	5	5	3
N. R. G.	2	4	5
H. R.	3	3	4

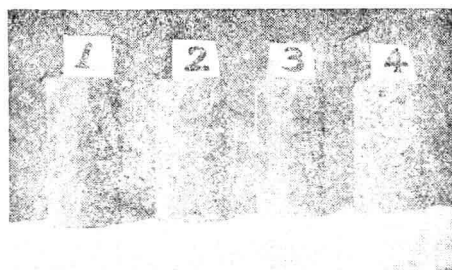
從上表可知 P.R.N. 在各方面都佔第一位，比文沙加氣劑還好。尤其是 P.R.N. 抗凍性的特別優越更值得注意，因為抗凍性是耐久性的具體表現，也是加氣劑最重要的性能。在 P.R.N. 實驗試製成功後，我們又進一步開始小型工業製造，經過實驗室一系列的試驗，和琉璃河水泥廠採用製造加氣水泥的成功，我們對 P.R.N. 的性能更有把握，於是才定名為長城牌加氣劑。

(四) 長城牌加氣劑的性能

1. 根據美國材料試驗會所訂的加氣劑規格，我們把長城牌加氣劑與美國文沙加氣劑作性能的比較，結果如表：

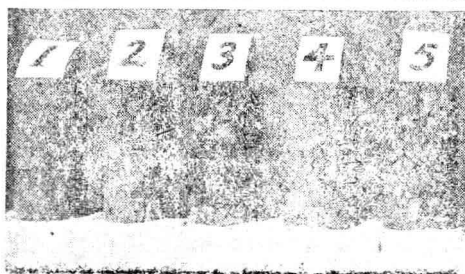
長城牌加氣劑與美國文沙劑根據美國 A.S.T.M. 規格的比較

性 能	規 格	長城牌 加氣劑 混凝土	文沙加 氣劑混 凝土	普通 混凝土
抗凍性 (200次 循環的失重%)	經過 200 次冰凍融解循環的 失重率不大於通用加氣劑 (指文沙加氣劑或大列加氣 劑) 混凝土失重率的 125%	0.04	0.85	13.18
強度(28天抗壓) 公斤/平方公分	不低於同配合比的普通混凝 土強度的90%	190	173	194
析 水 率 %	不大於同配合比的普通混凝 土析水率的65%	2.28	2.55	3.95



160次凍融循環後的混凝土

1. 長城牌加氣劑混凝土
2. 文沙加氣劑混凝土
3. 普通混凝土(養護加長)
4. 普通混凝土



200次凍融循環後的混凝土

1. 及 4 長城牌加氣劑混凝土
2. 文沙加氣劑混凝土
3. 及 5. 普通混凝土

由上表比較的結果，證實了長城牌加氣劑非但已經通過了美國的規格，而且勝過了文沙加氣劑。

2. 長城牌加氣劑的化學性能

- (1) 長城牌加氣劑為弱酸反應
- (2) 游離酸 2.14%
- (3) 總的不皂化物 64%
- (4) 酒精溶解物 6.92%

3. 長城牌加氣劑的物理性能

- (1) 比重： 1.090
- (2) 融點： 85°C
- (3) 溶解度： 水——不溶；鹼——溶，膠體；
酒精——溶，澄清；汽油——溶，稍混濁
- (4) 泡沫試驗：

泡沫測定記錄

濃度 %	泡 數	泡 容	比 容	係 數
0.4	7.5	218.5	29.13	1638.75
0.2	6.2	133	21.45	824.60
0.1	6.1	108	17.7	658.80
0.04	5.8	100	17.24	580.00
0.02	3.5	28	8	98.
0.01	1.0	8	8	8
0.005	1.0	5	5	5

與文沙加氣劑的不同濃度和泡容的關係

濃 度 %	泡 容 C.C	
	長城牌加氣劑	文 沙 劑
5	21	14
1	25	16
0.5	15	12
0.1	12	11
0.05	9	7
0.01	6	5

- 註：1. 泡容就是溶液經過一定短時間的振盪後，所生成的泡沫體積。
2. 泡數就是溶液經過一定短時間的振盪後，變成泡沫的所減少的溶液數量。
3. 泡沫比容 = 泡容/泡數。
4. 泡沫係數 = 泡容×泡數。

與文沙加氣劑的不同濃度和表面張力的關係

濃 度 %	表面張力 達因/公分	
	長城牌加氣劑	文 沙 劑
5	42.5	45
1	43.0	48
0.5	45.0	51
0.1	47.0	52
0.05	47.8	54
0.01	53.5	55

(五) 長城牌加氣水泥的製造

1. 加氣劑溶液的配製方法：根據我們試驗的結果，加氣劑加量以佔水泥重量的 $\frac{1}{10000} \sim \frac{1.25}{10000}$ 較為適宜*。設欲製造 100 噸加氣水泥，如按照 $\frac{1}{10000}$ 的加量，僅需加氣劑 10 公斤。加入方法已在上面說過。加氣劑溶液的配製方法如下：

先配製 20% 的氫氧化鈉（普通棒狀氫氧化鈉）溶液，再將加氣劑加熱融解後，加在 20% 氫氧化鈉溶液中，用棒攪勻成漿狀，再加熱水拌和即可。所有加氣劑，20% 氫氧化鈉及熱水的用量，請參照下頁附表，並可按照表中數量結合實際需要比例配製。

2. 加氣劑溶液加入水泥的方法：在水泥製造程序已到熟料加石膏磨製的最後過程時，即可將配製好的加氣劑溶液均勻地和入。最簡便的和入方法，可以在水泥球磨機上，裝置一個容加氣劑溶液的器具（53 加侖的汽油桶亦可使用），此容器的底部接出一個出液管通至球磨機進料盤上，此出液管可用鐵管或玻璃管，必須分別，裝有活瓣或夾子，以便控制加氣劑加入的量。然後按球磨機產水泥量多少，計算每小時和每分鐘應由容器流入多少加氣劑溶液，並且利用出液管上的活瓣或夾子來調節。所磨出的加氣水泥可定時取樣，作空氣量的測定試驗及強度，凝結時間，安定性等試驗。舉一個例來說明：

某水泥廠之球磨機每小時能磨出水泥 10 噸，如按加氣劑用量 $\frac{1}{10000}$ 計算，每小時同時須加入加氣劑溶液 25.73 公斤（見附圖）則

每分鐘加氣劑溶液的流入量應為 $\frac{25.73}{60} = 0.429$ 公斤（或 472 c.c.）

或每 10 秒鐘加氣劑溶液的流入量應為 $\frac{0.429}{6} = 0.0715$ 公斤（或 79 c.c.）

*但須按照實際情況，即製成的加氣水泥，做空氣量測定後，視其空氣量的多寡，增減加氣劑的用量。理想的含氣量：水泥膠砂 18%（上下可相差 3%），混凝土 2.5 ~ 5.5%。

配製加氣劑溶液參照表

A. 加氣劑 $1^{1/10000}$ 加量

製造加氣水泥(噸)	加氣劑用量(公斤)	20% NaOH 用量(公斤)	熱水用量(公斤)★
10	1	0.73	24
20	2	1.46	48
30	3	2.19	72
40	4	2.92	96
50	5	3.65	120
100	10	7.30	240
150	15	10.95	360
200	20	14.60	480
250	25	18.25	600
500	50	36.50	1200
1000	100	73.00	2400

B. 加氣劑 $1.25^{1/10000}$ 加量

製造加氣水泥(噸)	加氣劑用量(公斤)	20% NaOH 用量(公斤)	熱水用量(公斤)
10	1.25	0.91	30
20	2.50	1.82	60
30	3.75	2.73	90
40	5.00	3.64	120
50	6.25	4.55	150
100	12.50	9.10	300
150	18.75	13.65	450
200	25.00	18.20	600
250	31.25	22.75	750
500	62.50	45.50	1500
1000	125.00	91.00	3000

★此處所列熱水用量，爲了防止溶液成膠狀，所以數量較大，如操作不變時，可以比例減少用量，如1公斤加氣劑少用5~10公斤水，2公斤加氣劑，則可少用10~20公斤水。但須注意，在配製好以後必須立即應用，免成膠狀。

(六) 加氣水泥的特性和用途

水泥中加入了微量加氣劑所做成的加氣水泥，它的具體的特性表現在做成含有適量空氣的加氣混凝土的特性上。這些特性主要的有下列四點：

1. 增加耐久性：耐久性就是混凝土抵抗各種損壞力量的能力。在寒冷地區，水凍和融解的循環作用，是損壞混凝土的主要力量。一般地區的熱脹冷縮和濕脹乾縮的作用，有些地區的化學劑如鹼類等的侵蝕作用，都足以引起混凝土的嚴重損壞。實地施工與研究試驗結果，都證明加氣水泥所做成的混凝土可以：

- (1) 增加對於熱冷乾濕等風化作用的抵抗力。
- (2) 增加對於水凍熱融循環作用的抵抗力。
- (3) 增加對於硫酸鹽類侵蝕作用的抵抗力。
- (4) 減輕公路路面因解凍灑用氯化鈣所產生的脫皮剝落現象。

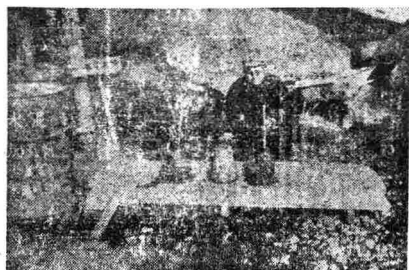
爲了證明加氣水泥增加混凝土耐久性的特點，本研究所曾將長城牌加氣劑做成水泥膠砂及加氣混凝土，以之與長城牌普通水泥膠砂及混凝土作水凍融解循環試驗，並且用海水與淡水分別比較，結果證明，不論在海水中或淡水中，加氣的較不加氣的都要大爲優越，試驗結果如表。

1:2.75 水泥膠砂水凍融解試驗記錄

	凍融 次數	試模原 重	最後重 量	水別	失重%	備 註
長 城 普 通 水 泥	100	414.1	280.4	海	32.33	
長城普通水泥 + 長城牌加氣劑	100	416.3	401.0	海	3.67	經150次凍融失重量僅4.99%
長 城 普 通 水 泥	100	419.2	284.2	淡	32.20	
長城普通水泥 + 長城牌加氣劑	100	402.3	398.4	淡	0.97	經150次凍融失重量1.20%

1 : 2.3 : 3.7 混凝土凍融試驗記錄

類 別	凍融次數	試模重量	最後重量	水 別	失重 %
長 城 普 通 水 泥	200	13.15	12.69	淡	3.50
長城普通水泥 + 長城牌加氣劑	200	12.80	12.79	淡	0.08



長城牌加氣混凝土和易性特佳
左：長城牌加氣劑混凝土沉落
 $4\frac{1}{2}''$ ，外觀特佳。

右 同配合的普通混凝土沉落
度 $2\frac{1}{2}''$ ，外觀較次。

2. 改善和易性：和易性就是混凝土施工難易的程度。適當數量的加氣劑製成的適當空氣量的加氣水泥，可以大大改善和易性，便利了混凝土的拌和、運輸、澆置、搗實、抹面等工作，使許多困難的工程能够省力省時的圓滿完成。（見附圖）用了加氣水泥並且可以採用表面較粗級配較差的粗粒料，因此材料問題也容易獲得解決。和易性改善後析水現象亦可大為減少。

3. 節省工料：加氣混凝土中空氣泡代替了同體積的材料，這是節省材料最顯著的說明；換句話說，每單位體積混凝土所需的水泥、砂和石子都可減少。此外由於和易性的改善，節省了澆置、搗實、抹面等的施工時間，這些收益，超過因使用加氣劑而增加的費用不下數十倍。

4. 補償減低強度的損失：從現象上來說，加氣水泥的唯一缺點是混凝土的強度略為減低。空氣量每增加 1% 抗壓強度平均約