

水泥 - 水玻璃固化软土的微观机理研究

简文彬^{1, 2}, 张 登^{1, 2}, 黄春香^{1, 2}

(1. 福州大学岩土工程与工程地质研究所, 福建 福州 350108; 2. 福州大学资源与城乡建设系, 福建 福州 350108)

摘 要: 采用扫描电镜技术对不同龄期水泥 - 水玻璃加固软土的微观结构特征进行观察和研究。借助 GIS 技术实现了扫描电镜图像的三维可视化, 并计算了加固前后土的孔隙率。研究结果表明: 水泥 - 水玻璃的水化产物前期以三硫型水化硫铝酸钙为主, 后期以水化硅酸钙为主。水化物形态多为纤维状和棱柱状, 通过相互搭接形成网络并包裹土颗粒形成较大颗粒起到加固作用。从化学和物理两个方面分析了水泥 - 水玻璃固化软土的微观机理。水泥 - 水玻璃加固软土的微观机理从化学角度主要表现为: 水泥的水化水解反应、水玻璃的速凝和增强作用、黏土颗粒与水泥水化物的作用; 从物理角度则主要表现为: 水化物的充填作用、胶结作用、加筋作用和骨架作用。研究成果对软土地区地基处理和施工有重要意义。

关键词: 水泥 - 水玻璃; SEM; 微观机理; GIS

中图分类号: TU447 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 4548(2013)S2 - 0632 - 06

作者简介: 简文彬(1963 -), 博士, 教授, 主要从事岩土工程的教学与科研工作。E-mail: jwb@fzu.edu.cn。

Micromechanism of cement-sodium silicate-stabilized soft soils

JIAN Wen-bin^{1, 2}, ZHANG Deng^{1, 2}, HUANG Chun-xiang^{1, 2}

(1. Institute of Geotechnical and Geological Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 2. Department of Resources and Urban-Rural Development, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The SEM technique is used to observe and study the microstructure of cement-sodium silicate-stabilized soft soils with different curing time. The GIS technique is employed to realize 3D visualization of the image of SEM and to calculate the porosity of the soils before and after stabilization. The results show that the principal components of cement-sodium silicate hydration products are respectively ettringite in early days and hydrated calcium silicate in later days. The shapes of the hydrated products are mainly fibrous and prismatical. They play a role of reinforcement by attaching each other to form network and enwrapping the soil particles to form greater particles. The micromechanism of cement-sodium silicate-stabilized soft soils is analyzed from both chemical and physical points of view. From the chemical point of view it mainly includes hydrolysis and hydration reaction of cement, rapid hardening and reinforcement of sodium silicate and the effect between clay particles and cement, while from the physical point of view, it includes filling effect, cementation effect, reinforcement effect and skeleton effect. It is of important significance for the design and construction of foundation treatment in soft soil areas.

Key words: cement-sodium silicate; SEM; micromechanism; GIS

0 引 言

软土地区常以水泥作为固化剂来提高地基土的抗压、防水和抗裂性能。由于软土中的黏粒具有比表面积大并含有一定活性物质的特点, 水泥的水化和水解反应处于黏粒的包围之下, 其固化机理不仅与水泥自身的水解水化反应及碳化作用有关, 还受到黏土颗粒与水泥水化物之间相互作用的影响^[1]。此外, 黏土中有机质含量也对固化过程起制约作用^[2]。由于上述原因, 水泥土硬化过程通常比较缓慢, 固化作用难以深入发展^[3]。众多学者试图通过在水泥中加入石灰、粉煤灰、矿渣、超微粒子、氢氧化钠、烧结污泥等外

加剂以改善水泥的固化性能, 并通过扫描电镜图像 (SEM 图像) 研究了加固土的微观结构, 取得了许多成果^[4-6]。而通过在水泥中加入化学浆液 (如水玻璃) 来改善水泥的加固性能的研究还比较少见, 其加固过程的微观结构特征也还没有得到充分的研究。

土的微观结构特征是其宏观力学性能的最终决定性因素。研究固化软土的微观结构特征是了解其宏观力学性能的重要途径。王兵等^[7]基于 SEM 图像研究了

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41072232)

收稿日期: 2013 - 07 - 17

击实水泥土强度随养护龄期增长的微观机理。李俊才等^[8]采用类似方法着重研究了水泥水化物和黏土颗粒的相互作用, 指出黏土颗粒通过吸附钙离子来阻碍水化硅酸钙的生成, 进而影响加固效果。樊恒辉等^[3]则对水泥基固化剂的水化产物的形态特征及各产物的加固作用进行了重点研究。但上述研究主要停留在定性描述上, 尚缺乏定量的研究。李振等^[9], 王清等^[10]根据 SEM 图像对结构单元体和孔隙的大小、形态及定向性等要素进行了定量描述, 并探讨了水泥加固软土的机理。Mokhlesur 等^[11]对水泥土的微观结构和化学特征进行了定量研究, 指出水泥加固机理以黏土颗粒的絮凝作用、火山灰反应、水泥水解水化反应和对既有水分的捕获四方面构成。Suksun 等^[12]则结合了 SEM、MIP 和 TG 技术对粉煤灰外加剂在水泥土中的作用做了定量研究。但这些研究中的 SEM 图像多为二维图像, 对加固土表面的三维结构特征还缺乏足够的认识。同时, 由于二维方法本身的局限性, 其在度量孔隙过程中存在较多人为因素而造成结果有一定误差。而三维方法则在一定程度上解决了这一问题。张先伟等^[13]和王宝军等^[14]学者分别采用 Matlab 和 GIS 技术对软土孔隙的微观特征进行了定量研究, 取了良好效果。但这些方法在水泥土中的应用还比较少见。

本文基于水泥 - 水玻璃加固软土的 SEM 图像, 对不同龄期的水泥 - 水玻璃加固软土的微观结构特征进行了观察和分析。采用 GIS 技术对水泥 - 水玻璃加固软土的微观孔隙特征进行定量研究。最后, 分别从化学和物理角度对其加固机理进行了分析。研究成果对软土地区地基处理设计和施工有重要意义。

1 试样制备及测试

1.1 试验土样

对编号为 JF 和 CLD 的两个试样的原状土样及相应土样制成的水泥 - 水玻璃加固土样分别进行扫描电镜试验研究。实验所使用的水泥为 425[#]及 525[#]炼石牌普通硅酸盐水泥, 水玻璃的模数为 2.4~3.4, 浓度为 37° Be'。为避免水玻璃的速凝, 制样时添加了 3% 的磷酸氢二钠作为缓凝剂。试验中, 水泥掺入比为 15%, 水泥与水玻璃的体积比为 1:0.5。原状土电镜扫描样本是直接原状土样切成四方体 (大小约为 3 cm×3 cm×3 cm), 并让其自然风干, 在实验之前, 再将该样本切成 5 mm×5 mm×5 mm 的小样本。而水泥 - 水玻璃加固土的电镜扫描样本是将制好的水泥 - 水玻璃加固土试样养护到一定的时间后, 再取出切成细小的试块后用风吹低温吹干, 最后进行电镜扫描分析。

1.2 测试仪器

实验所用的仪器为荷兰 Philips 公司生产的 XL30ESEM—TMP 型环境扫描电镜仪, 其性能为: 30 KV 高压下分辨率为 3.5 nm、1 KV 电压下分辨率为 25 nm, 环境扫描条件下分辨率为 3.5 nm。

2 测试结果及分析

2.1 加固土微观结构的定性描述

对编号为 JF 的土样进行了原状土和 3 d, 15 d 龄期水泥 - 水玻璃加固土的扫描电镜测试, 结果如图 1 所示。对编号为 CLD 的土样进行了原状土和 10, 20, 30 d 龄期水泥 - 水玻璃加固土的扫描电镜测试, 结果如图 2 所示。

根据已有研究^[1, 3, 7], 水泥 - 水玻璃固化剂的主要水化产物及其形态特征如表 1 所示。对照不同水化物的形态特征对图 1, 图 2 所示的 SEM 图像进行研究。可以看出:

(1) 原状土主要由黏土矿物呈薄片状杂乱堆积而成。

(2) 养护 3 d 时, 少量水化物呈芽状粘着在黏土颗粒表面, 晶体的生长不完全, 黏土颗粒的表面仍清晰可见。颗粒间的孔隙开始被晶体所填充。根据晶体的形态判断, 这一阶段晶体以 AFt 为主。

(3) 养护 10 d 时, 晶体进一步生长, 开始有絮状水化物生成, 颗粒形态逐渐模糊, 粒间孔隙被进一步填充。晶体中开始出现纤维状的 C-S-H。

(4) 养护 15 d 时, 黏土颗粒间孔隙被大量纤维状水化物填充, 水化物之间相互搭接、黏结, 形成网络; 颗粒被水化物网络牢牢包裹, 难以辨认。晶体以 C-S-H 为主。土中形成“加筋”结构, 抗压、抗渗性能都得到改善。

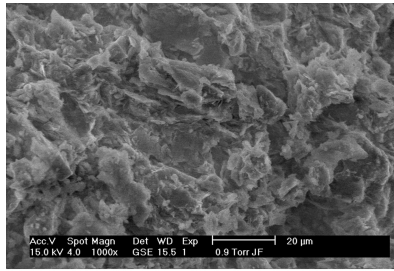
(5) 养护 20 d 时, 纤维状的 C-S-H 强烈发育, 大幅度占据粒间孔隙, 颗粒逐步团粒化并被 C-S-H 包裹胶结, 形成较大的颗粒。

(6) 养护 30 d 时, 黏土颗粒完全被 C-S-H 胶体所包裹, 形成较大颗粒。土的形态特征由原始薄片状堆积完全变为颗粒状胶结。抗压、抗渗性能大幅改善。

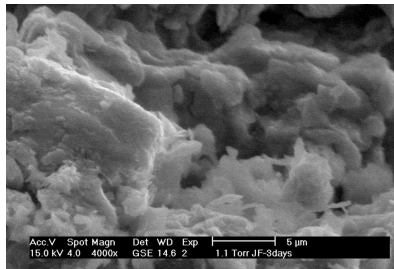
不难看出, 加固土中很难观察到 Ca(OH)₂。这是由于有水玻璃的存在, Ca(OH)₂ 很快转化为了强度更大的水化硅酸钙。这使得加固效果进一步提升。

表 1 主要水化物形态特征

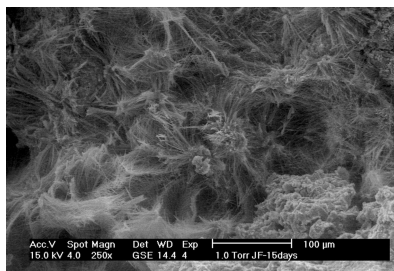
| 名称 | 化学式或简写 | 形态特征 |
|-----------|---------------------|---------|
| 水化硅酸钙 | C-S-H | 纤维状或网络状 |
| 三硫型水化硫铝酸钙 | AFt | 六方棱柱状 |
| 氢氧化钙 | Ca(OH) ₂ | 片状或叠片状 |



(a) 原状土的结构图

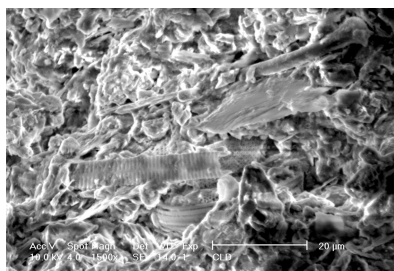


(b) 3 d龄期的加固土的结构图

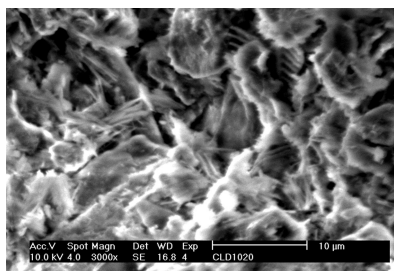


(c) 15 d龄期的加固土的结构图

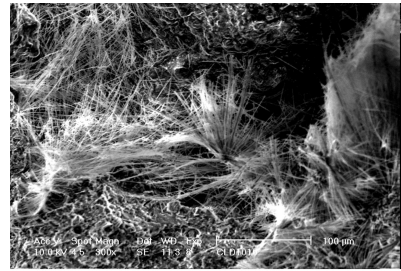
图1 编号为JF的土样测试结果
Fig. 1 Test results of soil sample signed JF



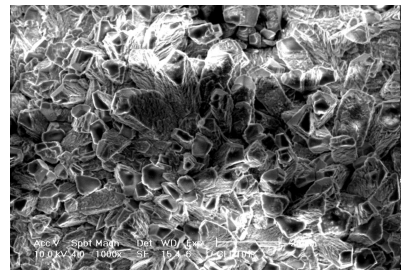
(a) 原状土的结构图



(b) 10 d龄期的加固土的结构图



(c) 20 d龄期的加固土的结构图



(d) 30 d龄期的加固土的结构图

图2 编号为CLD的土样测试结果

Fig. 2 Test results of soil sample signed CLD

2.2 加固土微观结构的定量分析

土的孔隙特征是决定其力学性质的主要因素。因此，本文以孔隙变化为着眼点，基于 SEM 图像进行孔隙变化的定量分析。

(1) 分析方法的选取

利用 SEM 图像进行孔隙度计算主要有二维和三维两种方法。其共同点都是都以 SEM 图像的灰度值(其值在 0~255 之间)作为提取孔隙信息的对象。不同之处在于二维方法通过取定一个阈值,将图像二值化,即将大于阈值的灰度值取为 1,小于阈值取为 0。计算像素为 1 的图像面积即为颗粒体积,像素值为零的图像面积即为孔隙体积。这一方法主要问题在于阈值选取具有不确定性^[13-14],导致结果有一定误差。而三维方法则将灰度图像想象成一个以二维图像为底,以最大灰度值为高的长方体。而每个像素则以各自面积为底,以灰度值为高形成一个柱体,所有柱体体积即为颗粒体积,长方体中的剩余体积即为孔隙体积^[14]。这一方法提取了灰度图像中的三维信息,并且避免了选取阈值的不便,较二维方法有了较大进步。因此,本文采用基于 GIS 的三维计算方法。

(2) 孔隙度计算结果及分析

为消除孔隙度计算过程中尺寸效应的影响,所选用的 SEM 图像应采用相同的放大倍数。另取 20 d 龄期的编号为 JF 的加固土样,并以与编号为 JF 的原状土相同的放大倍数获取 SEM 图像。基于 GIS 技术,分别对原状土和加固土进行三维可视化,如图 3 所示。

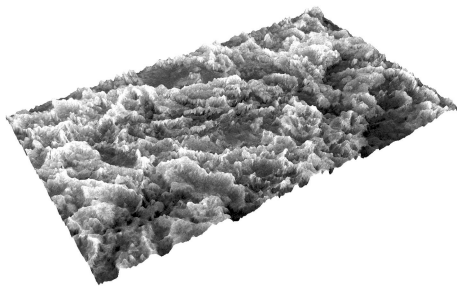
三维可视化较好地再现了土体颗粒的表面形态。但由于灰度与高程之间的关系并不确定, 图中所示的表面起伏并不与实际的起伏完全一致, 但就总体趋势而言是一致的。三维图像较二维图像更加真实地反应了加固土的微观结构特征。可以看出, 加固过程产生的水化物大都沿着黏土颗粒表面生长, 并对其形成包裹。土样加固结果使得颗粒表面覆盖上一层纤维状晶体, 这些晶体占据原有孔隙的空间, 使得孔隙的体积减小。

按上节所述的三维方法计算原状土和加固土的孔隙度得到如表 2 所示的结果。可以看出, 加固后土样的孔隙率大幅减小。这表明固化剂的水化物在加固土中起到了良好的充填作用。

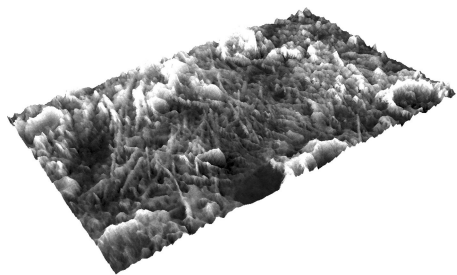
表 2 加固前后孔隙率对比

Table 2 Comparison of porosities before and after stabilization

| 土样名称 | 孔隙率/% |
|------------|-------|
| 原状土 | 57.8 |
| 20 d 龄期加固土 | 48.5 |



(a) 原状土三维可视化结果



(b) 加固土三维可视化结果

图 3 SEM 图像三维可视化结果

Fig. 3 3D visualization of SEM image

3 水泥-水玻璃加固软土的微观机理分析

3.1 化学机理

(1) 水泥自身的水化水解反应

普通硅酸盐水泥主要由硅酸三钙、硅酸二钙、铝酸三钙、铁铝酸四钙和硫酸钙组成。其各自发生的反应在文献[1]中已有详细阐述, 这里不再赘述。反应产

物以水化硅酸钙、水化铝酸钙、氢氧化钙、三硫型水化硫铝酸钙为主。其化学机理与扫描电镜分析结果是一致的。生成 AFt (三硫型水化硫铝酸钙) 的反应非常迅速, 导致 3~10 d 内 SEM 图像中出现大量的棱柱状晶体。它是加固土早期强度增强的主要原因。而大部分水化反应都有纤维状的水化硅酸钙生成, 这导致 15 d 以后加固土中累积了大量的纤维状晶体, 并逐步搭接、胶结、形成网路。30 d 时颗粒被水化硅酸钙完全包裹, 形成较大的颗粒, 胶结紧密, 强度大幅增强。

(2) 水玻璃的作用

一般认为, 在水泥中加入水玻璃主要有两方面的作用^[1]: 一是作为速凝剂, 促进浆液凝结; 二是作为浆液成分, 参与反应。将本文研究所得具有显著水化物特征的龄期节点与樊恒辉等^[3]的研究成果进行比较, 如表 3 所示。可以看出, 加入一定量水玻璃后固化剂的固化速率大约提高了一倍。这表明在对工期要求较高的工程中, 水泥 - 水玻璃具有良好的应用前景。

表 3 不同龄期水化物特征比较

Table 3 Comparison of hydrated products with different curing time

| 水化物特征 | 龄期/d | |
|---------------------|------|---------|
| | 本文成果 | 樊恒辉等的成果 |
| 颗粒被纤维状水化物包裹, 颗粒难以辨认 | 15 | 28 |
| 水化物将土颗粒粘结起来, 形成较大颗粒 | 30 | 60 |

此外, 加入的水玻璃还将主要与水泥水化产物中的氢氧化钙起作用, 生成水化硅酸钙凝胶。氢氧化钙强度较低, 在加固土中主要起到充填作用, 即便是后期碳酸化作用后生成碳酸钙强度也远低于水化硅酸钙。前已述及, 由于加入了水玻璃, 很难观察到片状或叠片状的氢氧化钙。这说明, 水玻璃很好地促进了氢氧化钙向强度更高的水化硅酸钙的转化, 有助于加固土强度的进一步提升。

(3) 黏土颗粒与水泥水化物的作用

土作为一个多相散系, 当它和水结合时, 表现出一般的胶体特性, 大多数的土粒在天然状态下是带负电的, 土颗粒为阳离子层所包围形成胶体微粒 (例如, 土体中含有最多的二氧化硅, 遇水后形成硅酸胶体微粒, 其表面常常带有钠离子 Na^+ 和钾离子 K^+), 它们能和水泥水化生成的氢氧化钙中的钙离子 Ca^{2+} 进行等当量吸附交换, 这种离子交换的结果, 使大量的土颗粒形成较大的土团。从 SEM 图像上看, 这一过程在后期表现地尤为明显。团粒化的结果使得土体更加密实, 颗粒连接更加紧密, 自身强度也更大。

3.2 物理机理

(1) 充填作用

前述定性和定量分析结果都表明水泥-水玻璃固化软土的直接作用是使得土体的孔隙率减小。这种减小始于水化物的“芽”状晶体附着于颗粒表面,进而围绕颗粒生长并逐步搭接成网状,最终完全包裹颗粒使颗粒变大。充填作用的结果使得土体更加密实,生成的较大颗粒自身强度也较大。

(2) 胶结作用

纤维状水化物相互搭接并胶结,形成网络状,使得土体的胶结强度有很大提高。此外,由于水玻璃具有结合力强的特点,也使得水化物与土体结合更加紧密。后期形成的较大颗粒之间也均为水化物胶体充填,极大地改善了原状土的胶结强度。

(3) 加筋作用

水泥-水玻璃固化剂的水化产物主要呈纤维状和柱状,易穿插到软土孔隙中起到“加筋作用”。其机理可能和加筋土类似,主要通过阻止破裂面贯通来提高强度。

(4) 骨架作用

加固后期,水化物形成纵横交织的网络,甚至完全包裹颗粒形成较大颗粒,起到支撑骨架的作用。由于水化物强度远大于黏土颗粒,这一过程将使加固土强度有很大提高。

4 结 论

(1) 水泥-水玻璃固化软土的主要产物前期以三硫型水化硫铝酸钙为主,后期以水化硅酸钙为主。水化物形态以纤维状和棱柱状为主,通过形成网络,进而包裹黏土颗粒形成较大颗粒起到加固作用。

(2) 基于GIS技术可对加固前后土的SEM图像进行三维可视化,并定量计算加固前后孔隙率的变化。

(3) 水泥-水玻璃加固软土的微观机理可概括为物理和化学两方面。化学方面主要包括:水泥自身的水化水解反应、水玻璃的速凝和增强作用、黏土颗粒与水泥水化物的作用。物理方面主要包括:水化物的充填作用、胶结作用、加筋作用和骨架作用。

参考文献:

[1] 徐志钧,曹名葆. 水泥土搅拌法处理地基[M]. 北京:机械工业出版社,2004. (XU Zhi-jun, CAO Ming-bao. Foundation treatment using mixed-in-place pile[M]. Beijing: China Machine Press, 2004. (in Chinese))

[2] 陈慧娥,王清. 水泥加固不同地区软土的试验研究[J]. 岩土力学,2007,28(2): 423 - 426. (CHEN Hui-e, WANG Qing.

Laboratory study on consolidation effect of different area soft soils stabilized with cement[J]. Rock and Soil Mechanics, 2007, 28(2): 423 - 426. (in Chinese))

- [3] 樊恒辉,吴普特,高建恩. 水泥基土壤固化剂固化土的微观结构特征[J]. 建筑材料学报,2010,13(5): 669 - 674. (FAN Heng-hui, WU Pu-te, GAO Jian-en, et al. Microstructure characteristics of soil stabilized with cement-based soil stabilizer[J]. Journal of Building Materials, 2010, 13(5): 669 - 674. (in Chinese))
- [4] 赵理政,姜洪涛,唐朝生,等. 超微粒子水泥加固软土试验研究[J]. 岩土力学,2010,31(1): 118 - 122. (ZHAO Li-zheng, JIANG Hong-tao, TANG Chao-sheng, et al. Experimental research of soft soil reinforcement using ALOFIX-MC[J]. Rock and Soil Mechanics, 2010, 31(1): 118 - 122. (in Chinese))
- [5] 杨爱武,杜东菊,赵瑞斌. 水泥及其外加剂固化天津海积软土的试验研究[J]. 岩土力学,2007,28(9): 1823 - 1827. (YANG Ai-wu, DU Dong-ju, ZHAO Rui-bin. Experimental study on cement and its additional agent to cure Tianjin marine soft soil[J]. Rock and Soil Mechanics, 2007, 28(9): 1823 - 1827. (in Chinese))
- [6] CHEN Li, LIN Deng-fong. Stabilization treatment of soft subgrade soil by sewage sludge ash and cement[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162: 321 - 327.
- [7] 王兵,杨为民,李占强. 击实水泥土强度随养护龄期增长的微观机理[J]. 北京科技大学学报,2008,30(3): 233 - 238. (WANG Bing, YANG Wei-min, LI Zhan-qiang. Micromechanism of strength increase with curing time for compacted cement-soil[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 30(3): 233 - 238. (in Chinese))
- [8] 李俊才,赵泽三,高国瑞. 水泥土的微结构特征及分析[J]. 成都理工学院学报,2000,27(4): 388 - 393. (LI Jun-cai, ZHAO Ze-san, GAO Guo-rui. Analysis and microstructure characters of cement-soil[J]. Journal of Chengdu University of Technology, 2000, 27(4): 388 - 393. (in Chinese))
- [9] 李振,王清,范建华,等. 固化软土微观结构效应[J]. 吉林大学学报(地球科学版),2004,34(4): 587 - 591. (LI Zhen, WANG Qing, FAN Jian-hua, et al. Microstructure effect of consolidated soft soils[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2004, 34(4): 587 - 591. (in Chinese))
- [10] 王清,王凤艳,肖树芳. 土微观结构特征的定量研究及其在工程中的应用[J]. 成都理工学院学报,2001,28(2):

- 148 - 153. (WANG Qing, WANG Feng-yan, XIAO Shu-fang. A quantitative study of the microstructure characteristics of soil and its application to the engineering[J]. Journal of Chengdu University of Technology, 2001, **28**(2): 148 - 153. (in Chinese))
- [11] RAHMAN Md Mokhlesur, SIDDIQUE Abu, UDDIN Md Kamal. Microstructure and chemical properties of cement treated soft Bangladesh clays[J]. Soil and Foundations, 2010, **50**(1): 1 - 7.
- [12] HORPIBULSUK Suksun, RACHAN Runglawan, RAKSACHON Yuttana. Role of fly ash on strength and microstructure development in blended cement stabilized silty clay[J]. Soil and Foundations, 2009, **49**(1): 85 - 98.
- [13] 张先伟, 孔令伟, 郭爱国, 等. 基于 SEM 和 MIP 试验结构性黏土压缩过程中微观孔隙的变化规律[J]. 岩石力学与工程学报, 2012, **31**(2): 406 - 412. (ZHANG Xian-wei, KONG Ling-wei, GUO Ai-guo, et al. Evolution of microscopic pore of structured clay in compression process based on SEM and MIP test[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2012, **31**(2): 406 - 412. (in Chinese))
- [14] 王宝军, 施 斌, 蔡 奕, 等. 基于 GIS 的黏性土 SEM 图像三维可视化与孔隙度计算[J]. 岩土力学, 2008, **29**(1): 251 - 255. (WANG Bao-jun, SHI Bin, CAI Yi, et al. 3D visualization and porosity computation of clay soil SEM image by GIS[J]. Rock and Soil Mechanics, 2008, **29**(1): 251 - 255. (in Chinese))

(本文责编 黄贤沙)