

DOI: 10.11779/CJGE201909012

# 脂肪族离子固化剂改性水泥土的机理研究

徐 菲<sup>1, 2</sup>, 蔡跃波<sup>1</sup>, 钱文勋<sup>\*1</sup>, 韦 华<sup>1</sup>, 庄华夏<sup>1</sup>

(1. 南京水利科学研究院, 江苏 南京 210029; 2. 河海大学水利水电学院, 江苏 南京 210024)

**摘要:** 水泥基材料加固土(水泥土)存在早期强度低、易开裂变形等性能缺陷。为对其改性, 在水泥土中掺入含水率体积 1/300~1/50 不等的新型土壤固化材料, 离子固化剂 (ISS)。通过无侧限抗压强度试验、体积化学减缩试验, 探究了 ISS 改性水泥土的可行性, 并通过对表面吸附特性、物相构成演变、微结构特性的表征及分析, 对 ISS 改性水泥土的机理进行了系统的研究。结果表明: ISS 分子对于水泥土各组分具有显著的选择吸附性; ISS 掺入水泥土后, 能够提升体系内各组分的分散性并降低黏土矿物结合水的能力, 进而加速土体内水化反应产物的生成, 优化土体孔隙结构, 提升土体强度并增大体积化学减缩; 最优 ISS 掺量为 1/150, 过量的掺入会减弱 ISS 的改性效果, 但可降低水泥土体积的化学减缩。相关成果可为离子固化剂应用于水泥土的改性提供一定的参照。

**关键词:** 水泥土; 离子固化剂; 吸附特性; 微观特性; 水化产物

中图分类号: TU411 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2019)09-1679-09

作者简介: 徐 菲(1989—), 男, 博士研究生, 主要从事水泥基材料改性的相关研究。E-mail: babyshaq@126.com。

## Mechanism of cemented soil modified by aliphatic ionic soil stabilizer

XU Fei<sup>1, 2</sup>, CAI Yue-bo<sup>1</sup>, QIAN Wen-xun<sup>1</sup>, WEI Hua<sup>1</sup>, ZHUANG Hua-xia<sup>1</sup>

(1. Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China; 2. College of Water Conservancy and Hydropower, Hohai University, Nanjing 210024, China)

**Abstract:** The relatively low early strength and significant cracks are the common issues for the cementitious materials-stabilized soil (cemented soil). To remedy its defects, novel ionic soil stabilizers (ISS) with dosages from 1/300 to 1/50 of water content volume of the cemented soil are applied. Through the tests on unconfined compressive strength and volume chemical shrinkage, the modification feasibility of ISS application is verified. Through the characterization and analyses of the surface adsorption behaviors, phase evolution and micro-structure, the modification mechanisms of ISS on cemented soil are systematically studied. The results indicate that the ISS molecules adsorb on the compositions of cemented soil selectively. After the ISS addition, the system dispersion is enhanced, the water combination capacity of soil minerals is reduced, thus accelerating the formation of hydration products, benefiting the pore distribution and increasing the volume chemical shrinkage. The optimum dosage of this study is 1/150, and the excessive addition will retard the modification effects but reduce the chemical shrinkage. The results can be used as a reference for the modification of cemented soil with ISS.

**Key words:** cemented soil; ionic soil stabilizer; adsorption characteristic; micro-characteristic; hydration product

## 0 引言

采用水泥基材料加固软弱土壤是目前国内外常用的土壤化学加固手段。由于水泥基材料加固土具有原材料来源广泛、工程周期短、便于机械施工等诸多优势, 该项技术被广泛应用于水利工程、岩土工程等多个领域。然而, 随着该项技术在工程实践中的广泛应用, 诸如某些土体水泥需求量大、早期强度低、服役过程中变形开裂明显等一些缺陷也被暴露出来<sup>[1-2]</sup>。虽然一些研究中已在无水泥基材料加固土方面取得一定成果, 但是考虑到经济成本及材料来源的稳定, 水泥基材料目前难以取代。因此, 众多学者开始关注通过

添加不同无机与有机的功能材料, 以改善水泥固化土的性能缺陷。

常见无机功能材料主要有粉煤灰、矿渣、钢渣、电石粉等多种工业生产的废弃物。众多学者的研究结果表明<sup>[3-4]</sup>, 由于该类功能材料的细度高, 其作用机理主要在于通过自身的填充作用达到密实土体的微结构的目的。此外, 部分研究指出<sup>[5-6]</sup>, 这类无机功能材料

基金项目: 国家重点研发计划重点专项项目(2016YFC0401610); 中央级公益性科研院所业务费专项项目(Y417015)

收稿日期: 2018-10-24

\*通讯作者 (E-mail: wxqian@nhri.cn)

也具有一定的化学反应活性, 能够在一定条件下参与到水泥的化学反应进程之中, 改良水泥土的性能, 但是由于该类材料的化学惰性, 其掺入会使得水泥土的早期硬化过程减缓。

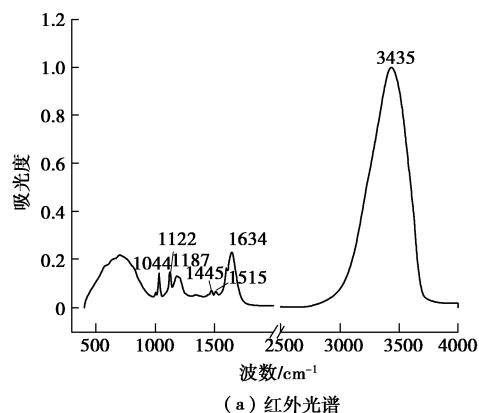
有机功能材料主要包括高分子乳液类、离子类、催化酶类等, 但是大多数有机材料存在适用范围较窄、反应过程不易控制、具有一定毒性、不易储存、耐久性及与基底材料相容性不理想等缺陷<sup>[7]</sup>。有机功能材料中, 离子固化剂 (ISS) 具有适用范围较为广泛、极易溶于水、与水泥基材料之间存在良好的相容性等特点。相关研究表明<sup>[8-10]</sup>, ISS 对天然土体的作用机理主要在于: ①固化剂中的磺酸基能够通过降低土体液相表面张力加速土颗粒团聚及表面离子交换反应, 促进固化剂中高价阳离子与土颗粒表面阳离子的交换反应, 减薄颗粒表面双电层, 增强颗粒之间引力; ②磺酸基通过与土颗粒表面阳离子结合, 使得疏水基朝向颗粒间隙水, 降低土颗粒结合水的能力, 增强土体水稳定性。

ISS 作为离子型功能材料, 对其研究主要在于对天然土体的改良, 而对于水泥土主要性能的影响、用量确定的准则及作用机理尚待深入研究。因此, 本文对不同 ISS 添加量下水泥土强度及早期体积化学减缩特性进行测试, 通过吸附特性测试、X 射线衍射 (XRD)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、热重 (TG/ DTG)、压汞 (MIP) 对添加 ISS 的水泥土微观特性进行表征, 进一步分析不同掺量下 ISS 对水泥土的改性机理。

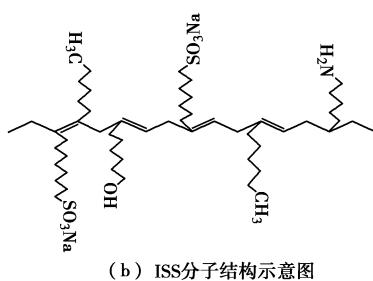
## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料

本次试验选用普通硅酸盐水泥 PO 42.5。试验用水为去离子水。所用离子固化剂 (ISS) 购于某建筑材料公司, 常温下为液态, 棕褐色, 密度 1.12 g/cm<sup>3</sup>。ISS 红外光谱如图 1 (a) 所示, 测试结果显示 ISS 大分子主链为脂肪族烯烃, 主要官能团为亲水性基团磺酸基、氨基、羧基、羟基, 及疏水性基团烯烃、甲基、亚甲基, ISS 功能分子为脂肪族缩聚型大分子, 具有梳型分子结构, 其可能的分子结构如图 1 (b) 所示。



(a) 红外光谱



(b) ISS 分子结构示意图

图 1 ISS 分子结构表征

Fig. 1 Characterization of ISS molecules

本文所用黏性土取自南京江宁某工地, 经烘干、粉碎过 2 mm 筛后, 参照《土工试验方法标准》(GB/T 50123—1999) 测定其基本性质, 列于表 1, 其中击实试验所用击实功为 2698 kJ/m<sup>3</sup>。表 1 结果表明, 试验用土为高塑性黏土。进一步对此黏性土进行 XRD 分析 (测试结果见图 7, US1d), 测得主要土壤矿物为石英、蒙脱石及长石。

表 1 黏性土基本性质

Table 1 Basic properties of soil

基本性质	测试结果
液限/%	60.6
塑限/%	38.7
最优含水率/%	34.8
最大干密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.65
	<5 μm 32.2
粒径分布/%	5~75 μm 48.9
	75~2000 μm 18.9

### 1.2 试验设计及试样制备

本次试验所采用黏性土与水泥的质量比为 9:1, 设置素土及纯水泥土为空白样, 分别记为 US 及 CS。依据《公路工程无机结合料稳定材料试验规程》(JTGE51—2009) 测得纯水泥土最优含水率为 35.2%, 最大干密度为 1.58 g/cm<sup>3</sup>。进而, 本次试验制样时将所有试样的含水率控制为 35%, 干密度控制为 1.53 g/cm<sup>3</sup>。ISS 依照试样含水率体积的 1/50, 1/100, 1/150, 1/200, 1/300 预先稀释于水中, 并以相应 ISS 掺量作为编号。本次试验制备水泥土采用水泥胶砂搅拌机进行拌和, 搅拌时间为 10 min, 养护条件为 20 °C, RH ≥ 95%。

### 1.3 宏观特性测试

#### (1) 无侧限抗压强度

本文通过无侧限抗压强度 (UCS) 对试样的强度特性进行测试, 具体步骤参照规范 GB/T 50123—1999, 测试龄期为 1, 3, 7 和 14 d, 强度值取 3 个平行样的均值。为减少水化产物高温下的受热分解, 本次试验采用溶剂交换法进行干燥, 具体步骤为: 将经 UCS 测试后的试样碎片于无水乙醇中浸泡 48 h, 以终止其中的化学反应, 此后在 40 °C 的干燥箱中烘干 24 h<sup>[11]</sup>。选取试件芯部尺寸不超过 1 cm<sup>3</sup> 的颗粒留待 MIP

测试, 对其余碎块进行研磨, 过 200 目筛后进行 XRD、FT-IR、TG/DTG 测试。

### (2) 早期化学减缩测试

与常见压实土一致, 水泥土在应用中因自由水逸出而产生干燥收缩, 进而在土体表面产生裂缝。然而水泥土中由水泥水化及其他相关物理化学反应而产生的体积收缩(以下简称化学减缩)则鲜有涉及。

因此, 为测试 ISS 改性水泥土前后试样的体积化学减缩, 本文在规范 JTG E51—2009 中的水泥土干缩特性的试验方法上进行改进, 采用笔者所在课题研发的高精度非接触式早期变形测试仪对试样体积变形进行实时量测。

测试采用 50 mm×50 mm 的圆柱形试模, 具体制样及测试方法为: 在试模中预先包覆一层高分子材料以减少轴向变形约束; 分 5 层将制备好的水泥土压入的试模中, 充分击打以排出空气, 并称取此时湿重; 试样刮平后在其表面贴一层轻质金属胶带以进一步减少自由水逸出, 同时为传感器提供信号反射; 制样完成后连同试模一起置于试验台进行变形测试; 到达预设龄期后, 称取试样湿重, 并在烘干后称取干重, 依此计算失水率。测试温湿度为 20℃, RH≥80%, 测试龄期为 7 d, 变形测试示意图如图 2 所示。

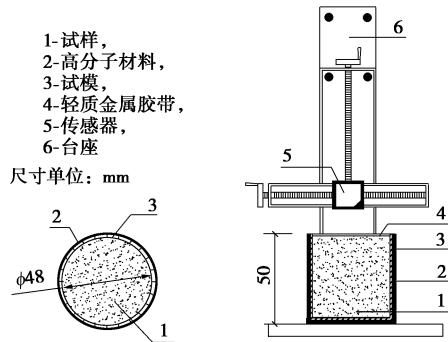


图 2 变形特性测试设备示意图

Fig. 2 Schematic diagram of test equipment for early deformation

## 1.4 微观特性测试

### (1) 吸附特性测试

崔德山等<sup>[9]</sup>的研究表明 ISS 对土体的改性主要通过其功能组分的吸附过程完成。因而为探究 ISS 对水泥土各组分的吸附特性, 本文分别称取 2.000 g 黏性土, 以及相同质量的水泥和依照 1.2 节所述质量比的混合粉末, 共计 3 种干燥试样。按液固比 20:1 加入到稀释比 1/300, 1/150, 1/50 的 ISS 溶液中。采用磁力搅拌机分别搅拌 5 min 至均匀后, 于 20℃ 室温静置 24 h 以待吸附平衡。取静置后溶液的上层清液用抽滤机过 0.45 μm 砂芯, 其后采用离心机离心滤液(3000 rpm, 4 min), 取上清液以待 TOC 测试。TOC 测试设

备为岛津 TOC-VCPN。

此后, 分别依照公式(1)及(2)计算 ISS 的吸附量( $A_m$ )及吸附率( $A_r$ )

$$A_m = \frac{(m_0 - m_1) \times V}{w_0} \quad , \quad (1)$$

$$A_r = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad , \quad (2)$$

式中,  $m_0$ 、 $m_1$  分别为一定浓度 ISS 溶液及 ISS 溶液经吸附量试验后滤液中的 TOC 含量,  $w_0$  为吸附质质量,  $V$  为溶液体积。

同时, 收集滤饼, 烘干后采用 X 射线光电子能谱(XPS)对吸附 ISS 前后水泥土表面特定元素的分布及化学态进行表征, 所用设备为 Thermo ESCALAB 250XI。依据式(3)~(5), 对吸附膜厚度进行计算<sup>[12]</sup>。

$$I(b) = I_0 \exp[-b/\lambda(E_k)] \quad , \quad (3)$$

$$\lambda(E_k) = 49E_k^{-2} + 0.11E_k^{1/2} \quad , \quad (4)$$

$$E_k = h_v - E_b \quad . \quad (5)$$

式中  $I_0$  为初始光电子强度,  $I(b)$  为经过厚度为  $b$  的吸附层后的光电子强度;  $b$  为吸附层厚度(nm);  $\lambda E(k)$  为光电子的平均逸出深度(nm),  $h_v$  为入射电子能量,  $E_b$  为光电子结合能。

### (2) 物相及化学基团测试

本文通过 XRD 对所选试样的物相构成进行定性表征, 测试设备为 Rigaku SmartLab-9kW, 扫描范围为 10°~45°, 扫描速率为 10°/min。

由于主要水化产物 CSH 为无定型凝胶, 采用 XRD 进行表征具有一定局限性。因此, 本文通过 FT-IR 对化学基团结合特性进行表征, 测试设备为 nicolet670, 测试范围为中红外波段。

### (3) TG/DTG

水泥土中各组分在一定温度的作用下发生受热分解, 并能够通过 TG/DTG 表征。因而本文通过 TG/DTG 所测得的热分解峰及相应失重, 对试验中水化产物的含量予以半定量测定, 所用设备为 Linseis STA PT-1600 型综合热分析仪, 温升范围 50℃~800℃, 升温速率 10℃/min, 主要特征产物及对应热分解区间见 2.5 节对应公式下标。

### (4) 微观孔结构测试

采用 MIP 对所选样品的微观孔结构进行分析, 试样龄期为 7 d, 测试设备为 Poremaster 60G, 可分析孔径范围: 5~340000 nm。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 无侧限抗压强度试验分析

图 3 为 UCS 测试结果。如图所示, 各龄期下, 素

土 (US) 的无侧限抗压强度远低于其余试样。相较于 US, 纯水泥土 (CS) 的抗压强度显著提升, 但早期强度增长仍相对缓慢。掺入 ISS 后, 水泥土各龄期抗压强度不同程度的提高, 并且早期强度的提升尤为显著。本文中最优 ISS 掺量为 1/150, 此试样在 1, 3, 7, 14 d 时的无侧限抗压强度分别是纯水泥土 (CS) 抗压强度的 162%, 163%, 150% 及 120%。当过量掺入后, 虽然土体抗压强度仍有所增加, 但提升效果则随 ISS 掺量的提高有所下降。由于水泥土抗压强度主要由体系内水化产物总量决定, 因而图 3 所示试验结果则可能暗示其体系内水化产物总量的增减。

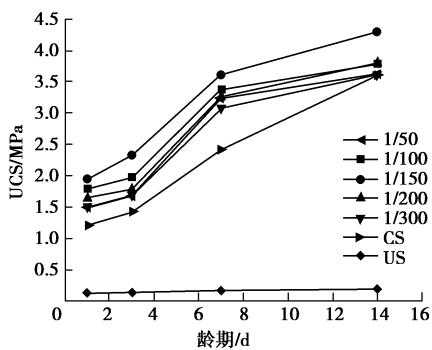


图 3 试样的 UCS 测试结果

Fig. 3 UCS results of all samples

考虑到试样的代表性, 选择 1/50, 1/150, 1/300, US、CS 为代表样, 进行后续相关分析。

## 2.2 水泥土体积早期化学减缩分析

依照本文试验方法测得的试样体积经时变形如图 4 所示, 试样 7 d 的失水率及体积减缩率汇于表 2。结果表明, 自由水逸出仍能产生一定程度的体积收缩, 掺入水泥及 ISS 后, 试样失水率及体积收缩率显著下降。另外, 表 2 结果表明, 二者间并不存在特定的相关性, 说明此实验条件下测得的水泥土试样体积变形主要产生于土体内相关物理化学反应。

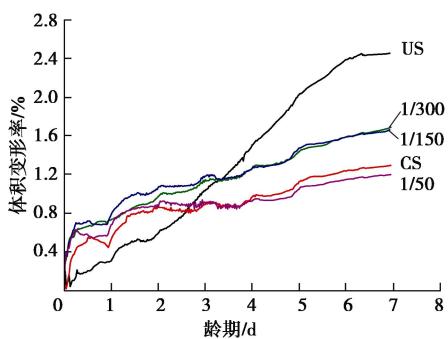


图 4 所选试样 7 d 体积变形测试结果

Fig. 4 Volume deformations of selected samples after 7 d

图 4 结果表明, 在 7 d 的养护龄期内, 各试样整体呈收缩趋势, 并且试样体积在单日内存在小幅的波

动, 这可能由昼夜湿度的变化所引起。此外, 各水泥土试样在养护至大约 10~24 h 内发生显著的体积膨胀。水泥的化学反应动力学研究表明, 该现象应主要产生于早期膨胀性水化产物钙矾石 (Aft) 的生成。值得注意的是, 掺入 ISS 后的试样相较于试样 CS, 其早期体积膨胀起始时间提前, 该现象可能源于 ISS 对土体内水化反应的促进作用。与 UCS 随 ISS 掺量的发展趋势不同, 各 ISS 试样的体积减缩率随 ISS 掺量的提升而下降, 对其机理的讨论将在第 3 节具体展开。

表 2 试样 7 d 失水率及收缩率测试结果

Table 2 Water loss and shrinkage rate of selected samples after 7 d

试样名	失水率/%	总收缩率/%
US	6.55	2.46
CS	3.06	1.30
1/300	3.21	1.70
1/150	3.30	1.67
1/50	3.14	1.20

## 2.3 吸附特性分析

图 5 为所选干燥试样在不同浓度 ISS 溶液中的等温吸附测试结果。由图可知, 各 ISS 掺量下, 3 种试样对 ISS 的吸附量为素土 (US) > 水泥土 (CS) > 水泥 (cement), 且 US 对 ISS 的吸附量是水泥的 10 倍左右, 说明土壤矿物对 ISS 具有更强的吸附能力。同时, 3 种试样对 ISS 的吸附率随其掺量的提高呈不同程度的下降, 该现象则归因于试样表面有限的吸附位点。

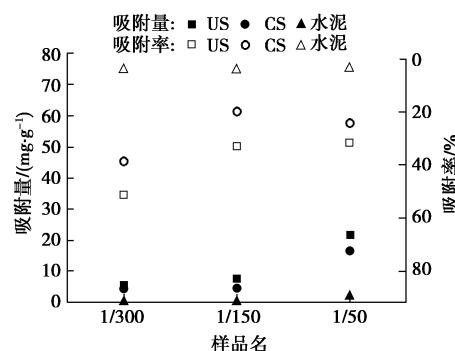


图 5 ISS 等温吸附测试结果

Fig. 5 Results of ISS adsorption isotherms

所选滤饼的 XPS 测试结果汇于表 3。结果表明, Ca 2p、O 1s 与 S 1s 的结合能随 ISS 掺量的提升不同程度的增加, 说明 ISS 吸附于土颗粒表面后, 羟基 (-OH) 与磺酸基 (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 与黏土矿物表面 Ca<sup>2+</sup>发生络合反应, 产生化学吸附, 与刘清秉等<sup>[8, 10]</sup>学者提出的改性机理一致。根据 Gouy-Chapman 双电层理论, 该反应将压缩黏土矿物表面双电层, 进而减薄表面结合水膜厚度。

表3 所选试样代表性元素的结合能及质量分数

Table 3 Binding energy and molar fraction of representative elements of selected samples

试样	类别	Ca 2p	O 1s	S 1s	Si 2p	C 1s
US		347.38	531.97	—	102.7	284.84
CS	结合	347.27	531.93	—	102.62	284.77
1/300	能	347.52	531.98	154.48	102.68	284.77
1/150	$E_B/\text{eV}$	347.76	532.08	168.39	102.83	284.76
1/50		347.95	532.07	168.62	102.82	284.8
US		5.76	54.84	—	29.39	10.01
CS	质量	5.92	54.69	—	30.87	8.53
1/300	分数	4.45	55.39	1.35	31.41	7.39
1/150	/%	4.93	53.27	1.87	29.69	10.23
1/50		6.94	51.19	2.72	26.87	12.27

吸附 ISS 前后的水泥土试样中, 元素 Si 2p 的 XPS 图谱如图 6 所示。由于 ISS 中不含 Si 元素, 因而图 6 所示, 掺 ISS 的试样中 Si 2p 的谱峰衰减应源于光电子逸出过程中吸附膜对其的阻碍。

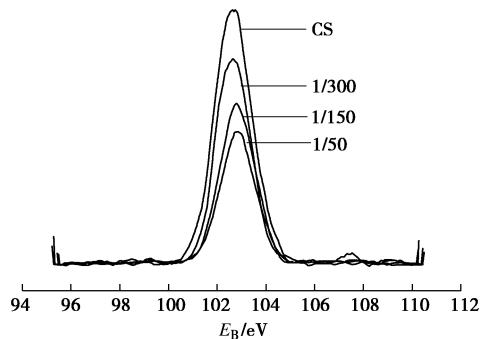


图 6 ISS 吸附前后水泥土表面 Si 2p 的 XPS 图谱

Fig. 6 Si 2p XPS spectra of cemented soil with/without ISS

依据公式 (3) ~ (5) 计算得试样 1/300, 1/150, 1/50 的表面吸附膜厚度分别为 1.18, 2.19 和 2.83 nm。由于各试样是在干燥条件下进行测试, 计算结果可能整体偏小。但其结果也表明, 水泥土表面的 ISS 吸附膜厚度随其掺量的提升而增加, 说明各组分间的空间斥力也随之增强, 进一步解释了图 4 中水泥土体积化学减缩随 ISS 掺量的提升而降低的原因。

#### 2.4 XRD 及 FT-IR 分析

图 7 为所选试样的 XRD 测试结果, 其中 Cement 为本文所用水泥的 XRD 图谱。

XRD 测试结果表明, 对于各水泥土试样, 掺入 ISS 不改变土体内的化学反应类型。但是, 由水化产物所产生的位于 30° 附近的“馒头峰”随 ISS 的掺入及养护龄期的增长而宽化, 说明 ISS 的掺入对水泥土内的水化反应产生了促进作用。同时, 各水泥土试样中, 未水化的硅酸二钙 (C<sub>2</sub>S) 产生位于 29.3° 的衍

射峰。掺入 ISS 后, 该衍射峰 1 d 的峰强相较于纯水泥土 (CS) 中的显著提升。同时, 试样 1/150 中该峰的强度随龄期的增长逐渐减弱。由于 C<sub>2</sub>S 的水化主要开始于 48 h 之后<sup>[13]</sup>, 因而, 该衍射峰 1d 强度的增长说明, ISS 的掺入减弱了因土壤颗粒遇水团聚对水泥的包裹作用。

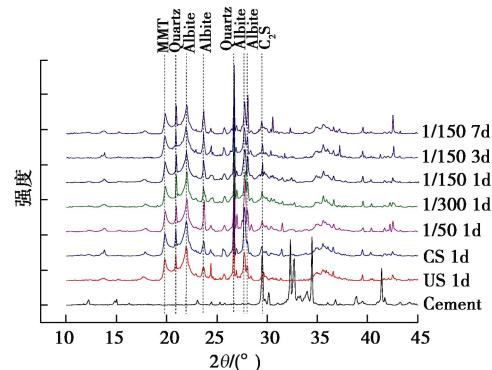


图 7 所选试样 XRD 测试结果

Fig. 7 XRD patterns of selected samples

图 8 所示为 7 d 时所选试样中化学基团的结合特性。试样中主要化学基团所对应的特征波数及相应物质总结于表 4。对于特定化学基团, 当其聚合度增加时, 其化学键所产生的特征谱带向高波数区移动; 同时, 基团数量越多, 对应谱带越加弥散<sup>[15]</sup>。

表 4 主要化学基团及对应组分

Table 4 Interpretation of chemical bonds

化学基团	振动频率/cm <sup>-1</sup>	对应组分	参考文献
Al-O	520~524	AlO <sub>6</sub> <sup>9-</sup> , 蒙脱石	[14]
	912~916	AlO <sub>4</sub> <sup>5-</sup> , 蒙脱石、长石	
Si-O	470, 690, 790,	石英与 CSH 凝胶中的	[15,
	1034	Si-O 键	
H-OH	1640~1650	层状铝硅酸盐层间结合水, 尤指 AFt	[17]
	2800~3600	弱结合水	
	3623	氢氧化钙及 ISS 中的羟基(-OH)	[15, 16]

图 8 的结果显示, 八面体 Al-O 键 (AlO<sub>6</sub><sup>9-</sup>) 的特征谱带在试样 US 及 CS 中位于 524 cm<sup>-1</sup>, 掺入 ISS 后移至 518 cm<sup>-1</sup>。对于四面体 Al-O 键 (AlO<sub>4</sub><sup>5-</sup>), 当 ISS 掺量由 1/300 提升至 1/50 时, 其特征谱带由 916 cm<sup>-1</sup> 移至 912 cm<sup>-1</sup>。此现象表明, 掺入 ISS 可降低土体中铝酸盐土壤矿物的聚合度, 提升彼此间分散性, 解释了 XRD 中 C<sub>2</sub>S 衍射峰强度的增加。并且 AlO<sub>6</sub><sup>9-</sup> 的偏移相较于 AlO<sub>4</sub><sup>5-</sup> 更易受 ISS 掺入的影响, 该现象暗示了蒙脱石相较于长石对 ISS 具有更强的吸附能力。

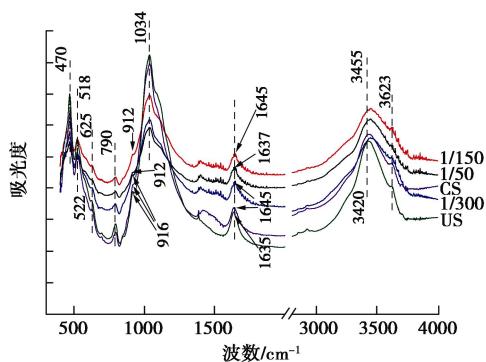


图 8 所选试样 7 d 龄期 FT-IR 测试结果

Fig. 8 FT-IR results of selected samples after 7 d

相比而言, Si-O 键的特征谱带未发生位移, 说明 ISS 对水泥土中石英及 CSH 凝胶等组分的吸附十分有限。但各水泥土试样中 Si-O 键的主峰 ( $1034\text{ cm}^{-1}$ ) 相较于 US 更加弥散, 归因于土体中大量生成的 CSH 凝胶。

对于 H-OH 键, 3 种特征谱带的位移及弥散程度显示出, 相比于纯水泥土, 掺入 ISS 显著的促进了的水泥土中 CSH、AFt 及氢氧化钙(CH)的生成。但当 ISS 掺量从 1/150 提高至 1/50 时, AFt 的特征谱带由  $1645\text{ cm}^{-1}$  移至  $1637\text{ cm}^{-1}$ , 而 CSH 及 CH 的结合水特征谱带未见显著偏移, 说明铝相水化产物的生成受 ISS 吸附的阻碍更为显著。由于 AFt 由水泥中铝酸三钙( $\text{C}_3\text{A}$ )水化生成,  $\text{C}_3\text{A}$  晶体基本结构为  $\text{AlO}_4^{5-}$ , 因而该现象可归因于 ISS 吸附于  $\text{C}_3\text{A}$  表面后, 对其水化的阻碍, 与阴离子型高分子改性水泥矿物的研究成果一致<sup>[18]</sup>。

## 2.5 水化产物半定量分析

为进一步明确 ISS 掺量对体系中各类水化产物的具体影响, 本文选取各龄期的 CS, 1/300, 1/150 及 1/50 试样进行差热测试, 并对结果进行一次微分, 得到微商热重 (DTG) 曲线, 以便选择合适的热分解区间。

以龄期为 7 d 的试样 1/150 为例, 其 TG/DTG 测试结果如图 9 所示。相关文献[19, 20]的研究结果显示, 图中所示 100°C 附近的吸热峰主要由 AFt 分子 ( $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{6+}[\text{SO}_4^{2-}\cdot 26\text{H}_2\text{O}]^6$ ) 中 26 个结晶水的失去所产生, 并主要分解于 160°C 之前; 此外, 图中 140°C 附近的吸热峰则主要由 CSH 凝胶中结晶水的分解所引起; 而 460°C 附近微弱的吸热峰则主要由 CH 的分解所致, 温度分解区间为 400°C~500°C。

由于高于 500°C 的吸热峰主要产生于水泥土中黏土矿物的脱羟基作用及碳酸盐的受热分解, 二者吸热分解峰重叠部分较多, 且碳酸盐来源难以界定, 因而在本文中不作特定研究。

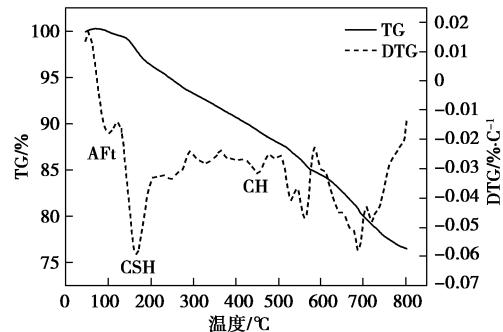


图 9 7 d 时试样 1/150 的 TG/DTG 曲线

Fig. 9 TG/DTG curves of sample 1/150 after 7 d

在此温度划分的基础上, 依据文献[16, 21], 在不考虑火山灰反应对各类水化产物的贡献的前提下, 通过化学计量学的方法对 AFt、CSH 及 CH 进行半定量计算, 计算公式如下:

$$W_{\text{AFt}} = L_{80^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}} \frac{M_{\text{AFt}}}{26M_{\text{H}_2\text{O}}} , \quad (6)$$

$$W_{\text{CH}} = L_{400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}} \frac{M_{\text{CH}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} , \quad (7)$$

$$W_{\text{CSH}} = \frac{W_{\text{CH}} - W_{\text{CH(A)}}}{M_{\text{CH}} \times n} \times M_{\text{CSH}} , \quad (8)$$

式中,  $W$  为对应物质质量分数,  $W_{\text{CH(A)}}$  为与 AFt 一同生成的 CH 的质量分数,  $L$  为相应温度区间的质量损失,  $M$  为对应物质的摩尔质量,  $n$  为水化产物中 CH 与 CSH 的摩尔比, 由于 CSH 主要来源于水泥颗粒中  $\text{C}_3\text{S}$  的水化, 因而本文近似取  $n=2$ 。

本节所选试样各龄期水化产物半定量的计算结果如图 10 所示。结果表明, 掺入 ISS 的水泥土试样中, 3 种水化产物的质量分数在各龄期均高于纯水泥土 (CS)。其中掺量 1/150 中, 各产物总量最高, 在龄期 1, 3, 7, 14 d 时, AFt 含量分别为试样 CS 中的 209%, 298%, 154%, 185%, CSH 含量分别为 CS 中的 186%, 215%, 185%, 150%, CH 含量分别为 CS 中的 187%, 217%, 185%, 144%。当 ISS 掺量为 1/50 时, 不但各龄期的 AFt 含量降至 CS 的 172%, 240%, 124%, 155%, 与 FT-IR (图 8) 的定性表征结果一致, 而且 CSH 凝胶也降至 168%, 150%, 147%, 137%, 说明过量掺入的 ISS 一定程度的影响 CSH 的生成。

值得注意的是, 由于 1/50 中水化产物的总量仍显著高于 CS, 因而不能认为高掺量下 ISS 对体系内水化反应的迟缓作用是降低水泥土体积化学减缩的原因。

## 2.6 微观孔结构分析

所选试样 7 d 时的 MIP 测试结果如图 11 所示。其中, 图 11 (a) 为试样的孔径分布曲线, 其结果表明: 试样 US 的孔隙分布整体上呈“三峰”形态, 其中第一个缓和的峰产生于孔径尺寸大于 10000 nm 的宏观

孔; 第二个峰产生于 641.1 nm, 该尺寸为 US 的最可几孔径, 具有此孔径的孔隙于 US 中出现概率最高, 并可归因于土颗粒板块的间隙; 第三个峰位产生于 6 nm 附近, 可归因于土壤中凝胶体的边缘孔<sup>[22]</sup>。掺入水泥及 ISS 后, 试样孔分布整体表现为“双峰”形态, 并呈现出显著的细化趋势。其中, CS 的最可几孔径为 77.7 nm, 1/300, 1/150, 1/50 的最可几孔径分别为 62.4, 40.3, 62.1 nm。该趋势表明, ISS 的掺入进一步细化了水泥土的孔结构, 且在最优掺量时, 孔分布最为细密, ISS 的过量或掺量不足都会使得水泥土中粗孔的含量增加。

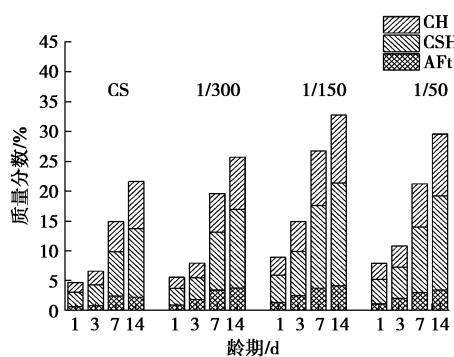
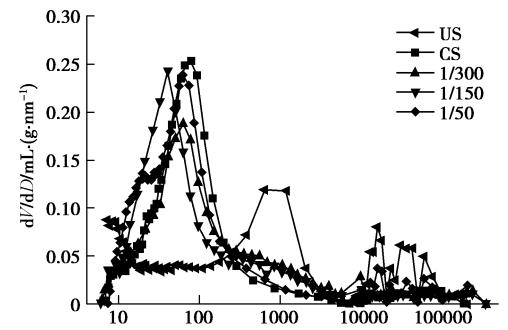


图 10 试样中水化产物各龄期半定量计算结果

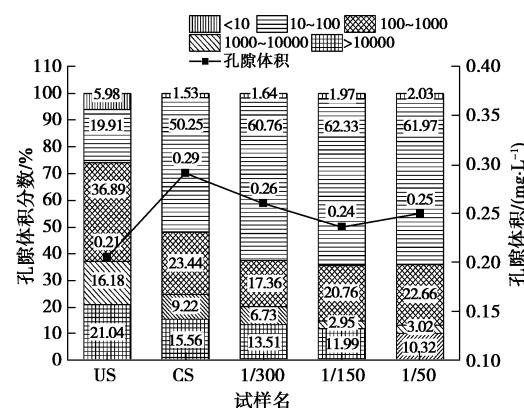
Fig. 10 Calculated semi-quantitative results of hydration products in all periods

根据 Horpibulsuk 等<sup>[1]</sup>的研究结果, 将试样中孔隙按照孔径尺寸划分为<10 nm, 10~100 nm, 100~1000 nm, 1000~10000 nm 和>10000 nm 5 组, 试样的总孔隙率及各组孔隙体积分数如图 11 (b) 所示。

图 11 (b) 表明, US 内的孔主要由土颗粒的间隙所产生 (100~1000 nm), 而各水泥土试样内的孔隙主要由水化产物的间隙孔 (10~100 nm) 所产生, 并且水化产物间隙孔的体积分数与其对应的最可几孔径具有较好的相关性。同时, 尽管 US 的总孔隙率最低, 但由于其内孔隙主要为>100 nm 的粗孔, 微观结构松散, 因而力学性能最差。值得注意的是, 随 ISS 掺量的提升, 水泥土样品中孔径<10 nm 的凝胶孔含量增加, 同时孔径>10000 nm 的宏观孔含量逐渐降低。由 XPS 的表征结果可知, 该现象应归因于高 ISS 掺量下, ISS 分子与溶出的  $\text{Ca}^{2+}$  之间的络合反应进一步增强, 生成的凝胶态产物总量增多, 对土体起到一定程度的胶结作用。此外, 水化产物间隙孔的总量与 2.1 节中对应试样的 UCS 及 2.5 节中水化产物的半定量计算结果具有良好的正相关性, 进一步验证了计算结果的可靠性, 并说明水化产物的总量是决定水泥土强度的关键因素。



(a) 孔径分布曲线



(b) 孔隙率及各尺寸孔隙体积分数

Fig. 11 MIP results of selected samples after 7 d

### 3 机理讨论

本文对 ISS 在土壤矿物及水泥矿物表面的吸附特性以及 ISS 改性水泥土前后试样物相微观特性的研究表明: ISS 对黏土矿物中的铝硅酸盐具有优先吸附的特性, 通过在其表面形成的吸附膜而阻碍铝硅酸盐类矿物遇水团聚的行为。同时, Tan 等的研究表明<sup>[23]</sup>, 黏土矿物的层状铝硅酸盐结构是其相较于水泥颗粒对离子型高分子具有更强的吸附能力的主要原因; 此外, 携带高价阳离子的黏土矿物 (如蒙脱石、高岭石) 在中性水溶液中的 Zeta 电位为正值<sup>[24]</sup>, 可进一步促进阴离子型高分子的吸附。进而, 在前人研究及本文分析结果的基础上, 进一步给出理想状态下 ISS 改性水泥土的机理模型, 如图 12 所示。

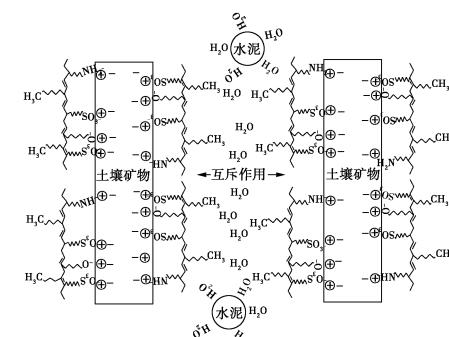


图 12 ISS 改性水泥土的理想机理模型

Fig. 12 Ideal mechanism model for cemented soil modified by ISS

由图 12 所示, 理想条件下, 吸附的 ISS 分子只附着于土壤矿物表面。通过土壤矿物表面阳离子的静电吸引, ISS 分子的极性支链朝向土壤矿物, 在土壤矿物表面形成吸附层, 并且部分 ISS 分子与表面阳离子发生络合反应, 产生化学吸附。该过程中和了土壤矿物表面阳离子的正电性, 减弱土壤矿物对水分子的吸引, 进而减薄结合水膜。同时, ISS 分子的非极性支链伸向体系内的液相环境, 能够进一步阻碍土壤矿物的团聚及其与水的结合。在上述一系列物理化学过程的综合作用下, 土壤矿物的结合水能力减弱, 土壤矿物遇水团聚行为受限, 使得更多的水分能够参与到水泥的水化反应。因此, 在不改变主要化学反应类型的前提下, ISS 的掺入显著提升了水泥土内水化产物的生成, 优化了土体的孔结构, 进而提升了土体强度, 增加土体体积的化学减缩。

当 ISS 过量掺入时, 微观测试的相关结果表明, 富余的 ISS 分子对水泥颗粒产生了吸附, 降低了水化产物的总量, 并使得试样中的产物间隙孔含量降低。尽管 XPS 与 MIP 的测试结果表明 ISS 分子与  $\text{Ca}^{2+}$  的络合作用生成的凝胶状产物也具有一定的胶结能力, 但此时水泥土 UCS 的降低表明, 本文中水泥水化产物的总量是水泥土宏观强度的决定因素。值得注意的是, 试样 1/50 中, 过量的 ISS 使得膨胀性水化产物 Aft 的生成受阻最为显著。相关研究表明<sup>[18]</sup>, 该现象是因为表面带正电的  $\text{C}_3\text{A}$  相对于带负电的  $\text{C}_3\text{S}$  及  $\text{C}_2\text{S}$  对于阴离子型高分子具有更强的吸附能力。由于试样 1/50 中, 水化产物的总量仍高于纯水泥土试样 (CS), 因而高 ISS 掺量对土体体积化学减缩的减小理论上应源于体系内进一步增强的空间斥力。

## 4 结 论

通过多种宏观及微观的测试方法, 系统地研究了不同 ISS 掺量下水泥土的无侧限抗压强度特性、体积化学减缩特性、表面吸附特性、物相构成及微结构特性, 验证了掺入适量 ISS 改性水泥土的可行性, 得到以下主要结论:

(1) 掺入适量 ISS 可显著提升水泥土早期强度并增加其体积的化学减缩, 而过量掺入 ISS 则减弱了对土体强度的提升作用, 但是能够降低水泥土体积的化学减缩。

(2) ISS 掺入水泥土后可显著阻碍土颗粒遇水团聚, 并减弱土壤矿物结合水能力, 进而保证水泥土内水泥的充分水化。

(3) ISS 对水泥土各组分显著的选择吸附性是其改性作用的根本原因, 具体表现为铝硅酸盐土壤矿物

(蒙脱石、长石)  $>\text{C}_3\text{A}$ 、 $\text{Aft} > \text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 。

(4) 高 ISS 掺量减弱改性效果的机理在于, 随 ISS 掺量的提升, 吸附于水泥颗粒表面的 ISS 分子总量增多, 从而阻碍水泥颗粒的正常水化。

## 参 考 文 献:

- [1] HORPIBULSUK S, RACHAN R, CHINKULKIJNIWAT A, et al. Analysis of strength development in cement-stabilized silty clay from microstructural considerations[J]. Construction & Building Materials, 2010, 24(10): 2011 – 2021.
- [2] SONG D, CHEN B. Extended energy accounting for energy consumption and co2 emissions of cement industry—a basic framework[J]. Energy Procedia, 2016, 88: 305 – 308.
- [3] 易耀林, 李晨, 孙川, 等. 碱激发矿粉固化连云港软土试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2013, 32(9): 1820 – 1826. (YI Yao-lin, LI Chen, SUN Chuan, et al. Test on alkali-activated ground granulated blast-furnace slag (GGBS) for Lianyungang soft soil stabilization[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics & Engineering, 2013, 32(9): 1820 – 1826. (in Chinese))
- [4] JAFER H, ATHERTON W, SADIQUE M, et al. Stabilisation of soft soil using binary blending of high calcium fly ash and palm oil fuel ash[J]. Applied Clay Science, 2017, 152: 323 – 332.
- [5] GÖKTEPE A B, SEZER A, SEZER G İ, et al. Classification of time-dependent unconfined strength of fly ash treated clay[J]. Construction & Building Materials, 2008, 22(4): 675 – 683.
- [6] PHETCHUAY C, HORPIBULSUK S, SUKSIRIPATTANAPONG C, et al. Calcium carbide residue: alkaline activator for clay–fly ash geopolymers[J]. Construction & Building Materials, 2014(69): 285 – 294.
- [7] 任蔚蔚. 高分子材料改性淤泥质土及其机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015. (REN Wei-wei. Study on modification and mechanism of silt solidified by polymer material[D]. Chongqing: Chongqing University, 2015. (in Chinese))
- [8] 刘清秉, 项伟, 崔德山. 离子土固化剂对膨胀土结合水影响机制研究[J]. 岩土工程学报, 2012, 34(10): 1887 – 1895. (LIU Qing-bing, XIANG Wei, CUI De-shan. Effect of ionic soil stabilizer on bound water of expansive soils[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2012, 34(10): 1887 – 1895. (in Chinese))
- [9] 崔德山, 项伟, 曹李靖, 等. ISS 减小红色黏土结合水膜的试验研究[J]. 岩土工程学报, 2010, 32(6): 944 – 949. (CUI De-shan, XIANG Wei, CAO Li-jing, et al. Experimental study on reducing thickness of adsorbed water

- layer for red clay particles treated by ionic soil stabilizer[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2010, **32**(6): 944 - 949. (in Chinese)
- [10] 刘清秉, 项伟, 张伟峰, 等. 离子土壤固化剂改性膨胀土的试验研究[J]. 岩土力学, 2009, **30**(8): 2286 - 2290. (LIU Qing-bing, XIANG Wei, ZHANG Wei-feng, et al. Experimental study of ionic soil stabilizer-improved expansive soil[J]. Rock & Soil Mechanics, 2009, **30**(8): 2286 - 2290. (in Chinese))
- [11] SUN J, SHI H, QIAN B, et al. Effects of synthetic C-S-H/PCE nanocomposites on early cement hydration[J]. Construction and Building Materials, 2017, **140**: 282 - 292.
- [12] 唐胜程, 王伟山, 景希玮, 等. PCE 结构对硅酸三钙结构和形貌的影响[J]. 建筑材料学报, 2016, **19**(6): 1073 - 1076. (TANG Sheng-cheng, WANG Wei-shan, JING Xi-wei, et al. Effect of PCE structure on the structure and morphology of tricalcium silicate[J]. Journal of Building Materials, 2016, **19**(6): 1073 - 1076. (in Chinese))
- [13] THOMAS J J, GHAZIZADEH S, MASOERO E. Kinetic mechanisms and activation energies for hydration of standard and highly reactive forms of  $\beta$ -dicalcium silicate (C2S)[J]. Cement & Concrete Research, 2017, **100**: 322 - 328.
- [14] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PALOMO A. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2005, **86**(1): 207 - 214.
- [15] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010. (WENG Shi-fu. Analysis of fourier transform infrared spectroscopy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010. (in Chinese))
- [16] XU F, WEI H, QIAN W, et al. Composite alkaline activator on cemented soil: multiple tests and mechanism analyses[J]. Construction and Building Materials, 2018, **188**: 433 - 443.
- [17] JIANG Y, ZHANG S, LIU X. Early calcium monocalcium hydrate formation in cement paste: effect of polycarboxylate type admixture[J]. Journal of Southeast University (English Edition), 2010, **26**: 574 - 577.
- [18] PRINCE W, EDWARDS M. Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste[J]. Cement & Concrete Research, 2002, **32**(1): 79 - 85.
- [19] RAMACHANDRAN V S, PAROLI R, BEAUDOIN J, et al. Handbook of thermal analysis of construction materials[M]. New York: William Andrew Publishing, 2002.
- [20] VITALE E, DENEEL D, PARIS M, et al. Multi-scale analysis and time evolution of pozzolanic activity of lime treated clays[J]. Applied Clay Science, 2017, **141**: 36 - 45.
- [21] ZENG Q, LI K, et al. Determination of cement hydration and pozzolanic reaction extents for fly-ash cement pastes[J]. Construction & Building Materials, 2012, **27**(1): 560 - 569.
- [22] METHA P K, MONTERO P J. Concrete: microstructure, properties and materials[M]. London: McGraw-Hill, 2006.
- [23] TAN H, GU B, MA B, et al. Mechanism of intercalation of polycarboxylate superplasticizer into montmorillonite[J]. Applied Clay Science, 2016, **129**: 40 - 46.
- [24] AITAKBOUR R, BOUSTINGORRY P, LEROUX F, et al. Adsorption of poly carboxylate poly (ethylene glycol) (PCP) esters on montmorillonite (Mmt): effect of exchangeable cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ ) and PCP molecular structure[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2015, **437**: 227 - 234.