

DOI: 10.11779/CJGE202102007

考虑板状颗粒间相互作用的黏土强度时效性的微观解释

陈宝^{1,2}, 束庆霏¹, 邓荣升¹

(1. 同济大学土木工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学岩土及地下工程教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 为了探寻黏土强度时效性的微观机理, 将时效强度与板状黏土颗粒搭接方式和相互作用势能联系起来, 颗粒间的相互作用力使颗粒朝着势能较低的位置搭接, 当颗粒间相互作用势能最低时, 时效强度达到稳定值。提出了可考虑两板状颗粒间夹角 θ 和距离 d 影响的颗粒相互作用总势能公式, 可用 Zeta 电位代替表面电位来计算势能, 计算结果与实际情况相吻合。通过计算可知: ①黏土时效强度与电解质浓度有很大关系, 电解质浓度较低时 ($\leq 10^{-3}$ mol/L), 两颗粒相互垂直时的总势能最低; 电解质浓度较高时 ($\geq 10^{-1}$ mol/L), 两颗粒相互平行时的总势能最低, 时效强度几乎不变, 甚至会减小; 中间电解质浓度是过渡状态; ②两黏土颗粒的稳定搭接方式主要是垂直和平行, 两颗粒之间总会趋于向稳定搭接方式转化, 这也是时效强度经历一定时间而达到稳定值的过程; ③解释了黏土触变强度恢复的原因, 即颗粒会一直趋于搭接强度最高的垂直稳定搭接。

关键词: 黏土; 板状颗粒; 颗粒间相互作用势能; 时效强度; 微观机理

中图分类号: TU43 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2021)02-0271-10

作者简介: 陈宝(1973—), 男, 博士, 副教授, 博士生导师, 主要从事地下工程及岩土力学的研究与教学工作。E-mail: chenbao@tongji.edu.cn.

Microscopic interpretation of time-dependent strength of clay considering plate-like particle interactions

CHEN Bao^{1,2}, SHU Qing-fei¹, DENG Rong-sheng¹

(1. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Key Laboratory of Geotechnical and Underground Engineering of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In order to explore its micro-mechanism, the time-dependent strength of clay is related to the overlapping mode and interaction potential of plate-like clay particles. The interaction force between the particles causes the particles to overlap toward a position with a lower potential energy. When the potential energy between the particles is the lowest, the time-dependent strength reaches a stable value. A total potential energy formula is proposed to consider the interaction between two adjacent plate-like particles with certain angle θ and distance d , where the Zeta potential can be used instead of surface potential to calculate the potential energy. The calculated results of the total potential energy are consistent with the actual situations. It is shown: (1) The time-dependent strength of clay has a close relationship with the electrolyte content. When the electrolyte concentration is low ($\leq 10^{-3}$ mol/L), the total potential energy is the lowest while the two adjacent particles are perpendicular. When the electrolyte concentration is high ($\geq 10^{-1}$ mol/L), the total potential energy is the lowest while the two adjacent particles are parallel, and the time-dependent strength is almost unchanged, or even reduced. (2) The stable overlap of clay particles is mainly vertical and parallel. The two adjacent particles will always tend to be overlapped each other in one of these two ways, and so it takes some time for clay to reach a stable value of the time-dependent strength. (3) The reason for the restoration of thixotropic strength of general clay may be explained as that particles will always tend to overlap vertically, and this overlap way leads to the highest strength of clay.

Key words: clay; plate-like particle; inter-particle interaction potential; time-dependent strength; microscopic mechanism

0 引言

黏土的时效强度是指黏土强度会随着时间增长或者下降。黏土的触变演变^[1-3]与之类似, 当触变性黏土受到扰动时, 强度会大幅度下降, 此后强度会缓慢增加。研究黏土时效强度可为黏土的触变强度恢复和泥

浆的静置硬化提供机理解释。

前人对于含水率较高的可塑态黏土的时效强度或触变强度做了较多研究。Ogden 等^[4-5]将干燥的膨润土

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41372270)

收稿日期: 2020-07-02

样品与水混合并使其凝固一定时间,结果表明,由粒状膨润土制成的环形密封件的剪切强度,在凝固约120 h后达到极限强度,但并未对其微观机理做出解释。张先伟等^[1-2]对湛江黏土的触变恢复情况进行了长达500 d的观测,将黏土触变过程中的强度恢复原因解释为颗粒间引力与斥力相互作用的力场变化使结构由分散趋向絮凝发展。霍海峰等^[3]针对湛江黏土进行了原位十字板剪切试验,研究了静电力、胶结物质、颗粒咬合以及排水条件等四方面对黏土强度变化的影响,并对静电力讨论了分子间距与最小势能的关系,当引力和斥力的合力为0时,势能最低。

当黏土含水率高于液限时,颗粒间距离变大,黏土成流动状态,颗粒间的相互作用力会使颗粒很容易地搭接起来。Osipov等^[6]研究发现,土壤微观结构不会因振动而破裂,反而会在整个体积内变得更均匀。一些结构键在破坏后会快速恢复——整体结构保持完整,在振动停止后,微观结构迅速恢复到其初始状态。因为黏土在流动状态下,颗粒更容易定向移动,触变强度恢复较快。前苏联科学家Derjaguin等^[7]和荷兰科学家Verwey等^[8]基于黏土悬浮液提出了胶体颗粒与界面化学的经典理论——DLVO理论。该理论认为胶体颗粒间存在两种作用力:范德华引力和静电斥力,这两种力的作用力程可达10 nm量级,当胶体颗粒足够靠近时各种短程力(力程约为0.1 nm量级)才起开始起作用。一般可用DLVO理论来研究黏土悬浮液的稳定性,颗粒间距离 d 大于10~20 nm时,主要是静电斥力的作用范围; d 小于10 nm时,范德华力起主要作用,使颗粒絮凝成球状。

关于黏土强度的微观机理,其他学者进一步做了相关研究,但未将黏土颗粒的微观作用与时效强度相联系。Peter等^[9]发现黏土悬浮液的剪切应力与Zeta电位的关系和均匀带电的球形胶体相反,这归因于黏土颗粒的面-边搭接方式,由此他们将静电斥力变成静电引力,从而更符合剪切应力与 ζ^2 (Zeta电位的平方)同步增长的关系。Sakairi等^[10]研究了处于静电分散状态下的Na-蒙脱石悬浮液的屈服应力,假设黏土片层为平行排列,其屈服强度等于达到屈服应力时的静电排斥强度,试验结果与理论预测较符合。此外,溶液pH值和电解质种类对黏土颗粒间的相互作用和强度也有很大的影响^[11-14]。DLVO理论不能很好地预测Na-蒙脱石胶体的稳定性,尤其无法解释因边缘位置的小电荷引起的稳定性对pH值存在依赖性的行为^[11]。苗司哈等^[12]研究了黏土里水迁移的离子特异性效应,结果表明 K^+ 比 Na^+ 更容易降低蒙脱石颗粒的表面电位,降低其排斥势,使颗粒更容易絮凝。陈宝等研究发现随着NaCl浓度的增加,膨润土悬浮液屈服应力先减

小后增大,而随着 $CaCl_2$ 浓度的增加,膨润土悬浮液屈服应力则不断减小^[13-14]。

前人在解释黏土时效强度的微观机理时,只能基于颗粒移动到势能较低位置,将时效强度定性解释为颗粒发生絮凝,间距变小,孔隙均匀化等,而未对颗粒相互作用势能较低时的颗粒搭接方式进行具体分析。DLVO理论将颗粒简单地视作球形,且忽略了范德华引力和静电斥力之外的其他作用力,所以该理论在解释黏土时效强度的微观机理方面仍有很大局限性。考虑到黏土颗粒是板状,边缘正电和表面负电导致颗粒间形成边-面搭接, Peter等^[9]将静电斥力变成静电引力,此处理更符合实际情况,但仍将颗粒当作球形,无法考虑片状颗粒搭接角度的影响。此外,在研究黏土颗粒相互作用时,前人的研究对象主要是黏土悬浮液,而对于非流动状态的可塑态黏土,颗粒只能在很小的范围内移动,但静置后的时效强度也会发生很大变化,针对其颗粒间相互作用的研究则较少。

Tanaka等^[15]发现黏土的触变性在液限附近较为显著,而在含水率较低和较高的范围内则不太明显。因此,本文选取的研究对象为含水率在液限附近的黏土,将黏土强度、颗粒搭接方式和颗粒间相互作用势能相联系,考虑板状颗粒的夹角 θ 和距离 d 对颗粒间相互作用势能的影响,提出了两板状颗粒间的范德华势能和静电势能的修正公式来计算总势能,通过黏土的势能变化来反映颗粒搭接方式的变化,进而反映黏土的时效强度。最后以蒙脱石为例,分别采用Zeta电位和表面电位计算总势能,分析用Zeta电位代替表面电位的合理性。

1 黏土强度与颗粒搭接方式的关系

黏土矿物是由四面体层和八面体层相互叠接而成,所以黏土颗粒成板状。板状黏土颗粒有3种搭接方式:面-面(F-F),面-边(F-E),边-边(E-E),如图1所示。由于黏土颗粒表面呈负电性,边缘呈正电性,因此以面-边搭接居多。

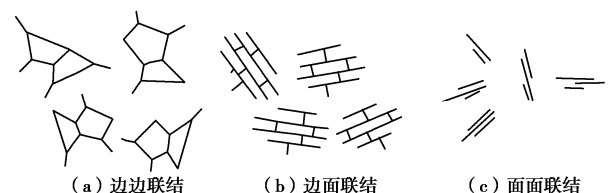


图1 黏土颗粒连接方式

Fig.1 Connection of clay particles

板状颗粒的搭接方式和强度的关系可以总结为:边-面缔合的片架结构会产生较高的抗剪强度,且远大于边-边缔合以及面-面缔合的强度。若颗粒搭接方式

趋于片架搭接且颗粒距离减小,则黏土的时效强度会明显提高^[16]。

颗粒搭接方式不同,其相互作用势能也不同。而黏土颗粒始终朝着势能较低的位置移动,因此有必要研究颗粒间的相互作用势能,以探究势能最低时的颗粒搭接方式,进而定性反映黏土的稳定时效强度。

2 黏土颗粒的势能模型

黏土的时效强度与颗粒搭接方式及其自适应调整密切相关。颗粒间的相互作用力驱使颗粒朝着势能较低的位置移动,在可塑态黏土中的颗粒比在黏土悬浮液中的颗粒更难移动,颗粒的运动方式表现为颗粒间距 d 的轻微改变和搭接角度 θ 的调整。当颗粒间的相互作用力接近 0 时,两颗粒处于势能较低的搭接状态。为简化模型,本文选择夹角为 θ , 表面间距为 d 的两板状颗粒来建立其相互作用势能公式。

2.1 颗粒间相互作用力

板状颗粒间有 4 种基本作用力:范德华力、静电力、水合斥力和 Born 斥力,而重力、摩擦力、耗散力等由于尺度效应可以忽略^[16-19]。

范德华力:原子对间的范德华引力是加和性的,所以在含有大量原子的颗粒之间的总引力,等于某一颗粒中各原子与另一颗粒中各原子之间的所有吸引力的总和,因此大分子能产生较大的范德华吸引力。

静电斥力:颗粒表面存在双电层,由于静电作用而产生斥力,但板状颗粒的面-边搭接由于电性不同而表现为吸引力。静电斥力的作用范围会随电解质浓度的变化而变化。

水合斥力:晶体表面和液相介质间的专性吸附力所致,即带电胶体颗粒表面对水分子的亲和力大于对胶体颗粒的吸引力而产生的力。水合斥力主要存在于距胶体颗粒表面 1.5~2 nm 处,受电解质影响较小。

Born 斥力:当晶格上的突出点或部位互相接触时就会发生。本质是原子上的电子云发生重叠,根据泡利不相容原理,原子轨道上容纳的电子数量有限,所以电子云重叠时会产生巨大的排斥力。颗粒间距大约在 1 nm 或更小时会变得非常显著。

2.2 颗粒间相互作用势能

对于范德华势能和静电势能,前人已经总结出了板-板相互作用的势能^[16-20],可推广为夹角 θ 的两平板间的范德华势能和静电势能;关于 Born 斥力势能,前人已推得球-板间的势能,并给出了大概的碰撞距离^[23]。本文中势能的计算均采用国际单位制,并以无穷远处作为零势能位置。

(1) 范德华势能

一点与一个相距 d , 厚度为 c , 相同材料的无限平面相互作用的范德华势能 V_{A0} 为

$$V_{A0} = -\frac{A}{6\pi} \left(\frac{1}{d^3} - \frac{1}{(d+c)^3} \right) \quad (1)$$

式中, A 为与材料性质有关的 Hamaker 常数^[21], 对于黏土-水-黏土,可取为 6.5×10^{-20} J。经计算,当点在平面上的影响半径超过 $2(d+c)$ 时,势能之和只占总势能的 4%,黏土单元作为板状颗粒, $(d+c)$ 最多几十纳米,而与之吸引的平面长宽都可以达到微米级。因此,计算点-板的范德华势能时,不必考虑板的形状,当作无限平面的误差不大。将式(1)关于 d 积分,得到单位面积,厚度为 c 的两平行板间的范德华势能 V_A :

$$V_A = -\frac{A}{12\pi} \left(\frac{1}{d^2} + \frac{1}{(d+2c)^2} - \frac{2}{(d+c)^2} \right) \quad (2)$$

考虑到黏土颗粒是片架搭接,平行的黏土颗粒很少,所以利用式(1)重新对 d 积分,设两板状颗粒夹角为 θ ,板宽为 b ,将颗粒简化为平行四边形计算,如图 2(a)所示,则单位长度两平板间的范德华势能为

$$V_A(d, \theta) = -\frac{Ac}{12\pi \sin\theta} \left(\frac{1}{d^2} - \frac{1}{(d+c)^2} - \frac{1}{(d+b\sin\theta)^2} + \frac{1}{(d+b\sin\theta+c)^2} \right) \quad (3)$$

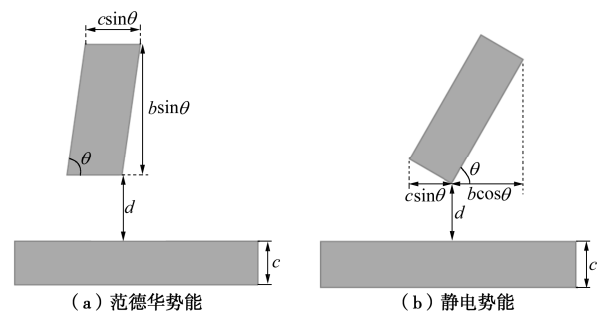


图 2 计算板状颗粒相互作用势能示意图

Fig. 2 Schematic diagram of calculating potential energy between plate-like particles

(2) 静电势能

黏土的电荷取决于晶格内部的同晶置换,这种电荷不受 pH 值、电解质、平板间距等外界因素的影响,其数量只取决于同晶替代的多少,因此称为恒电荷黏土矿物^[16],计算静电势能时应考虑恒电荷表面的情况,而非恒电势表面的情况。假设黏土颗粒的表面电荷均匀分布,则单位长度,宽度为 b 的两平行板状恒电荷颗粒间的静电势能 V_{R0} 如下:

$$V_{R0} = \frac{64nkTb}{\kappa} \gamma_1 \gamma_2 e^{-\kappa d} \quad (4)$$

$$\gamma_i = \tanh\left(\frac{ze\varphi}{4kT}\right), \quad (5)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2z^2 ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_1 kT}}. \quad (6)$$

式中 n 为离子体数密度; k 为 Boltzmann 常数; T 为绝对温度, 室温下 $kT=0.4 \times 10^{-20}$ J; κ 为 Debye-Huckel 参数, 其倒数常表示双电层厚度; d 为两平板之间的距离; γ_i 为降低的表面电势; z 为离子价位, 取 -1; e 为电子电荷, 大小为 1.602×10^{-19} 库仑; φ 为表面电位, 可用 Zeta 电位代替; ε_0 为真空中的介电常数, 其值为 8.8542×10^{-12} F/m; ε_1 为介质 (水) 的介电常数, $\varepsilon_1=80\varepsilon_0$ 。这个关系式通常对 $\kappa d > 1$ 的情况是个很好的近似式。

由于单位面积的两平行板的静电势能已知, 对于夹角为 θ , 厚度为 c , 宽度为 b 的单位长度板状颗粒间的静电势能 (图 2 (b)), 可利用式 (4) 关于 d 积分得到

$$V_R(d, \theta) = -\frac{64nkTb}{\kappa^2} \gamma_1 \gamma_2 e^{-\kappa d} \cdot \left[(\tan \theta (1 - e^{-\kappa c \cos \theta}) - \frac{1}{\tan \theta} (1 - e^{-\kappa b \sin \theta})) \right]. \quad (7)$$

式中, κ 与电解质浓度和阳离子价位有很大关系, 以 NaCl 为例, 浓度与 κ 的关系如表 1 所示。

表 1 一价阳离子浓度与 κ 的关系

Table 1 Relationship between monovalent cation concentration and κ

浓度 (mol·L ⁻¹)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
κ (m ⁻¹)	10 ⁷	3.3×10 ⁷	10 ⁸	3.3×10 ⁸	10 ⁹

式 (4) 是将两个相距较远的平行板的静电势能直接相加, 所以双电层厚度 ($1/\kappa$) 越小, 两板距离 d 越大, 式 (4) 越适用。在电解质浓度较低的情况下, $\kappa d < 1$, 式 (4) 可能不再适用, 此时双电层厚度很大, 理论上可能会达到 100 nm, 主要适用于可流动的悬浮液。由于本文探讨的黏土是不可流动状态, 土颗粒、阳离子和水分子等难以以布朗运动形式扩散, 被吸附到黏土颗粒表面或者与蒙脱石晶格发生同晶置换的阳离子很少, 且难以扩散出去, 同时水分子流动性也较差, 所以由阳离子浓度差引起的反离子层也不会那么明显。综上, 对于不可流动的可塑态黏土而言, 双电层厚度可能没有理论计算的那么大, 甚至会很小, 两颗粒间的作用可视作弱相互作用, 所以把两板状颗粒的电势相加即可得到两个颗粒相互作用的静电势能, 可用上述公式直接计算。

实际水溶液中肯定含有一定量的电解质, 以纯净水为例。根据刘成伦等^[22], 在低浓度范围内电导率与

NaCl 浓度的平方根呈线性关系:

$$\frac{K}{C} = 190.014 - 29.228\sqrt{C}. \quad (8)$$

式中 K 为电导率 (mS/m), 纯净水的 K 值为 0.1~1 mS/m; C 为 NaCl 浓度 (g/L)。通过迭代运算, 得到 $C=0.000528 \sim 0.0053$ g/L, NaCl 的分子量为 58; 纯净水的 1 价阳离子浓度大约在 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ mol/L, 不同的电解质得到的结果相近。

(3) 球-板间 Born 斥力势能

Ruckenstein 等第一次提出了 Born 势能的公式:

$$V_B(d) = \frac{A\sigma_c^6}{7560} \left(\frac{8a+d}{(2a+d)^7} + \frac{6a-d}{d^7} \right), \quad (9)$$

式中, σ_c 为相撞距离, 取 0.5 nm, a 为颗粒半径。计算发现, 无论 a 取何值, 当 $d < 0.2$ nm 时, 势能急剧上升。Elimelech 等^[23]认为颗粒在相距 0.3 nm 后将很难继续靠近。

2.3 两颗粒相互作用总势能

由于作为短程力的水合斥力和 Born 斥力的影响范围极小 (在 2 nm 范围内), 实际很难达到, 所以暂不考虑这两种短程力的势能影响。总势能 V_T 由范德华势能 V_A 和静电势能 V_R 组成:

$$V_T(d, \theta) = V_A(d, \theta) + V_R(d, \theta). \quad (10)$$

式 (10) 就是两板状颗粒相互作用的总势能模型, 可以反映由两板状颗粒搭接方式的改变引起的总势能变化, $V_T(d, \theta)$ 的最小值对应的 d 和 θ 就是时效强度达到稳定值时的颗粒搭接状态。

3 势能模型的参数选择

典型的黏土矿物主要有 3 类: 蒙脱石、高岭石和伊利石, 本文取蒙脱石 (TOT 型三层结构) 来计算两板状颗粒的相互作用总势能, 膨润土的主要成分就是蒙脱石。其计算结果也可用于一般黏土颗粒的相互作用势能分析。

3.1 板状黏土颗粒的尺寸选择

本文中考虑的两板状黏土颗粒, 其中一块不考虑其尺寸, 视作厚度为 c 的无限大平面; 另一块取单位长度, 厚度为 c , 宽度为 b 。蒙脱石颗粒一个单元层厚度为 0.96 nm, 对于不同水化程度的 Na-蒙脱石, 层间水分子层数可为 1, 2, 3 或 4 层, 对应的层间间距分别为 0.96, 1.26, 1.56 或 1.86 nm。对于含有多晶层层叠体的高压实膨润土, 水化后的层叠体晶层数量可能会从 100~350 层下降到 10 层^[24]。商翔宇等^[25]在考虑黏土特性的离散元程序开发时, 取颗粒单元厚度为 5 nm, 宽度为 47.4 nm。在分子动力学模拟中, 蒙脱石单元晶胞的尺寸为长×宽×高=0.906×0.523×0.96 nm, 一般取由 8 或 16 个单位晶胞组成超级晶格作为

基本单元^[26-27]。本文中黏土基本单元无需考虑到分子层面, 且仅考虑厚度 c 和宽度 b 。由于高含水率的膨润土中蒙脱石水化足够充分, 层叠体已经扩张为很多层数较少的薄片层叠体, 故本文假定层叠体的层数为 1~4, 由于晶层间水分子层数达到 4 时晶层会剥落形成新的黏土单元, 故层叠体的水分子层数取 2, 3, 晶层的平均距离为 1.41 nm, 所以相应的颗粒厚度 c 为 0.96, 3.33, 5.7, 8.07 nm, 宽度在几十纳米到 1 微米间变化。

3.2 颗粒间平均距离的估算

Olphen^[16]在黏土胶体化学中介绍了用平行和立方堆积假设来估算黏土薄片在悬浮体中的平均颗粒距离。在已知黏土密度的情况下, 可用此方法估算出不同层数的蒙脱石层叠体的表面平均间距 d 的大致范围。

(1) 平行堆积

以膨润土为例, 假设膨润土中的蒙脱石薄片相互平行, 蒙脱石水化较为充分, 则每个颗粒都由 n 个厚 0.96 nm, 间隔 1.41 nm 的晶层所组成, 水分子层的厚度影响不大, 所以每个颗粒厚度为 $2.37(n-1)+0.96$ nm。1 g 干膨润土大约相当于 375 m^2 的晶层表面, 设其体积为 $a^3 \text{ nm}^3$, 则有以下关系式:

$$\frac{375 \times 10^{18}}{n} = \frac{a}{2.37(n-1)+0.96+d} \times a^2, \quad (11)$$

则膨润土浓度 C ($\text{g}/100\text{cm}^3$) 与颗粒表面间距 d (nm) 的关系为

$$\frac{375 \times 10^{18}}{n} \times C = \frac{10^{21}}{2.37(n-1)+0.96+d} \times 100. \quad (12)$$

式 (12) 计算所得的 d 不一定是颗粒表面平均间距的下限, 实际间距可能会更小。在 $d < 10 \text{ nm}$ 时, 范德华力会迅速增大, 导致颗粒相互吸引, 在颗粒距离很近时又会受到巨大的短程斥力, 最终达到稳定状态。

(2) 立方堆积

在 3 个方向进行平行堆积, 并且忽略重叠的颗粒体积和面积, 计算结果略大:

$$\frac{375 \times 10^{18}}{n} \times \frac{C}{3} = \frac{10^{21}}{2.37(n-1)+0.96+d} \times 100. \quad (13)$$

由式 (13) 计算所得的 d 可作为颗粒表面平均间距的上限。因为立方堆积是占满空间很规则的均布排列, 而实际的颗粒排列杂乱无章, 颗粒表面的距离会小很多。

(3) 颗粒间平均距离

综合考虑静电势能公式的适用性和平行堆积假设得到的下限值, 颗粒间距从 10 nm 开始算, 上限是立方堆积的颗粒表面平均间距, 含水率为 300% 的钠基膨润土密度约为 $0.31 \text{ g}/\text{cm}^3$, 代入式 (13), 考虑不同层数的层叠体, 则颗粒厚度与平均间距范围关系如表 2 所示。

表 2 不同厚度 c 颗粒的表面平均间距范围

Table 2 Ranges of average surface spacing of particles with different c		(nm)			
c	0.96	3.33	5.70	8.07	
下限	7	10	10	10	
上限	25	48	72	95	

4 势能模型的计算结果分析

前文介绍了考虑颗粒间夹角 θ 和距离 d 的修正范德华势能公式, 修正静电势能公式以及总势能公式, 并确定了计算参数。代入参数, 对势能模型的计算结果进行分析, 得到势能最低值对应的颗粒搭接状态, 以解释黏土时效强度的变化。

4.1 范德华势能模型

V_A 随着 θ 和 d 的增大而急剧增大, 可采用 $-\lg V_A$ 反映 V_A 的变化, 以下按 d 分为小距离和大距离两种情形讨论。如 $b=47.4 \text{ nm}$, $c=3.33 \text{ nm}$, 当 d 属于 2~10 nm 小距离时, 势能绝对值的量级范围在 10^{-14} ~ $10^{-11} \text{ J}/\text{m}$ (图 3), θ 与 d 对势能影响都较大; d 属于 10~95 nm 大距离时, 势能绝对值的量级范围 10^{-17} ~ $10^{-13} \text{ J}/\text{m}$ (图 4), 此时势能主要受 d 控制。范德华势能能使颗粒朝着相互平行并且距离减小的趋势运动。

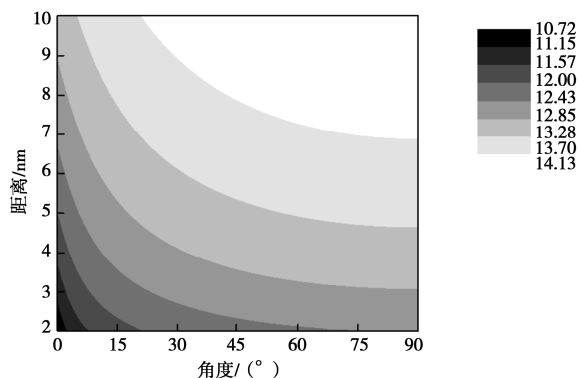


图 3 小距离情形下的 $-\lg V_A$ 分布

Fig. 3 Distribution of $-\lg V_A$ under small distance

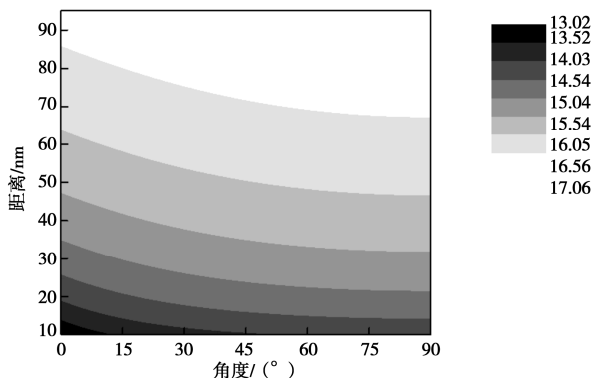


图 4 大距离情形下的 $-\lg V_A$ 分布

Fig. 4 Distribution of $-\lg V_A$ under large distance

4.2 静电势能模型

由于静电势能 V_R 的大小与电解质浓度密切相关, 以下按电解质浓度分为低浓度和高浓度两种情形讨论静电势能分布。

在低浓度的电解质溶液中 (以 NaCl 为例, 设其浓度为 10^{-5} mol/L), 如 $b=47.4$ nm, $c=3.33$ nm, 低浓度电解质条件下的静电势能分布如图 5 (小距离) 和图 6 (大距离) 所示。由图 5, 6 可见, 两板夹角 θ 对静电势能影响较大, 随 θ 和 d 的增大静电势能慢慢变小, 当两颗粒接近垂直并且距离较远时, 整体势能最低。当 d 属于 $2\sim 95$ nm 时, 势能绝对值的量级在 $10^{-13}\sim 10^{-12}$ J/m, 变化不如范德华势能显著。

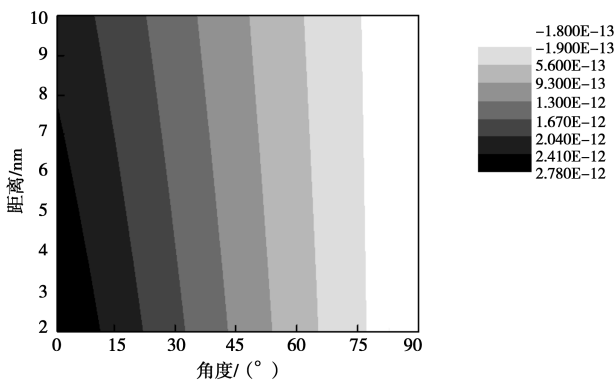


图 5 小距离低浓度电解质条件下的颗粒静电势能分布

Fig. 5 Distribution of electrostatic potential energy of particles with short distance and low concentration electrolyte

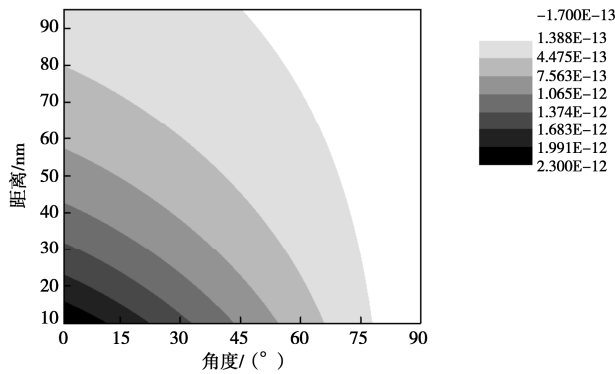


图 6 大距离低浓度电解质条件下的颗粒静电势能分布

Fig. 6 Distribution of electrostatic potential energy of particles with large distance and low concentration electrolyte

当电解质浓度较高时 (设 NaCl 浓度为 10^{-1} mol/L), 此时双电层厚度非常小, 高势能主要集中在角度 θ 为 $0^\circ\sim 20^\circ$, d 为 $2\sim 3$ nm 的区域内, 其他区域势能极低, 如图 7 所示。表明电解质能够减小颗粒间距离, 并使颗粒由片架结构趋于片堆结构。当 d 属于 $2\sim 4$ nm 时, 势能绝对值的量级在 $10^{-17}\sim 10^{-12}$ J/m。由此可知, 电解质浓度对静电势能有很大的影响。

当 θ 较小时, 静电势能使颗粒朝着相互垂直, 并

且距离增大的趋势运动, 与范德华势能完全相反。值得注意的是, 随着 θ 增大, 当静电引力势能超过静电斥力势能时, 总静电势能为负值且其绝对值随着 d 的增大而增大, 因此静电引力开始占优势, 使颗粒趋于相互靠近。这里解释一下零势能的状态, 两颗粒在零势能位置处依旧有运动趋势, 因为它们的相互作用力不为 0, 零势能的位置变化可反映引力势能和斥力势能的相对大小, 这两个势能异号。

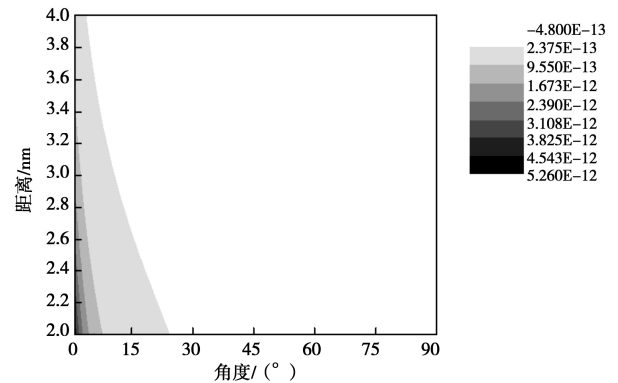


图 7 高浓度电解质条件下的颗粒静电势能

Fig. 7 Electrostatic potential energies of particles with high concentration electrolyte

不同电解质浓度的静电零势能位置如图 8 所示, 提高电解质浓度会极大地降低颗粒间的排斥势能, 使得颗粒需在倾斜一定角度时斥力势能才能与引力势能相近。电解质浓度较低时, θ 的临界值是 85° ; 电解质浓度很高时, θ 的临界值是 46° 。此外, 无论 d 的大小, 总静电势能都随着 θ 的增大而减小。

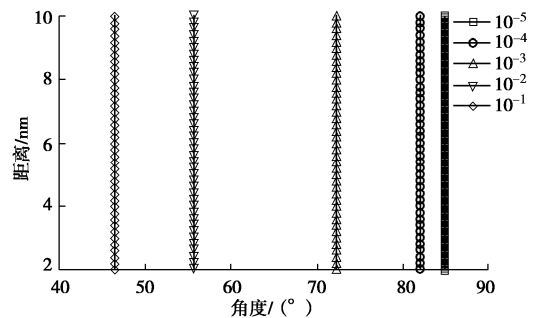


图 8 不同电解质浓度条件下的颗粒静电零势能位置

Fig. 8 Positions of zero potential energy of static electricity with different electrolyte contents

4.3 两板状颗粒相互作用的总势能模型

总势能 $V_T(d, \theta)$ 模型可以在考虑 d 和 θ 的同时, 分析颗粒尺寸以及电解质浓度对最低势能的影响。

(1) 颗粒尺寸对黏土时效强度的影响

由于选取的研究对象为半无限空间平面, 主要考虑颗粒尺寸厚度 c 和宽度 b 对时效强度的影响。

电解质浓度极低时, 厚度 c 的变化对势能大小几

乎没有影响, 无论 c 如何变化, 两颗粒接近垂直时总势能最低。但对零势能的位置稍有影响, 因为引力势能和斥力势能的绝对值会有变化。如图 9 所示, $c=0.96$ nm 时, θ 约为 88° ; $c=8.07$ nm 时, θ 约为 78° 。因为厚度 c 越大, 静电吸引势能和范德华势能就越大, 此时颗粒需倾斜一定角度其静电斥能才足够与吸引势能相近。

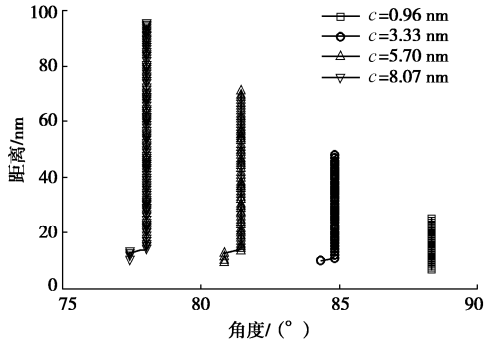


图 9 不同 c 条件下的颗粒零势能分布

Fig. 9 Distribution of zero potential energy for different c

如 $c=3.33$ nm, 同样, 宽度 b 的变化对势能大小几乎没有影响, 无论 b 如何变化, 电解质浓度极低时两颗粒接近垂直时总势能最低。由图 10 可知, b 较小时, 颗粒倾斜一定角度时其斥力势能才能和吸引势能相近; 当 b 增大时, 范德华势能和静电斥能同时增大, 但是静电斥能增大的幅度远大于范德华势能, 导致颗粒接近垂直时达到零势能位置。并且, b 增大一定程度后, 由于 $b\sin\theta$ 较大, 静电势能和范德华势能都变得很小, b 的增加对总势能影响变小。当 $b>47.4$ nm 时, b 的增加带来的影响可以忽略, 所以本文将 b 取为 47.4 nm 是合理的。

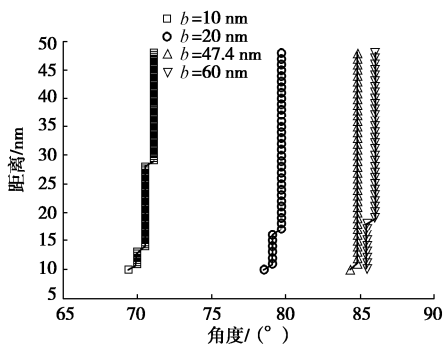


图 10 不同 b 条件下的颗粒零势能分布

Fig. 10 Distribution of zero potential energy for different b

同样, 电解质浓度较高时, c 和 b 对总势能大小几乎没有影响, 只会改变引力势能和斥力势能的相对大小。所以颗粒尺寸对黏土的时效强度影响较小, 黏土颗粒最终都会趋于强度最高的垂直搭接, 尺寸较大的黏土片可能会消耗更多的时间才能达到稳定状态。

(2) 电解质浓度对黏土时效强度的影响

Olphen^[16]在黏土胶体化学中介绍了电解质浓度

与黏土颗粒搭接及其强度之间的关系: ①在电解质浓度极低时, 双电层充分发展, 黏土颗粒边-面吸引强于面-面排斥, 以“工”字形缔合, 如图 11 所示, 此时无论稀的还是浓的体系都有较大的黏度和屈服应力。②当存在少量 NaCl 时, 双电层被压缩, 边-面吸引和面-面排斥两者均削弱, 在“工”字形排列中吸引弱于排斥, 颗粒拆散, 片架结构破坏, 屈服应力剧烈减小。③当增加 NaCl 浓度时, 两种双电层进一步压缩。边-面吸引和面-面排斥之间存在微妙的平衡, 重新有利于片架结构的形成 (或者称之为片堆结构, 如图 12 所示), 同时由于范德华吸引的边-边缔合可以促成黏度和屈服应力的增加。④在 NaCl 浓度非常高时, 由于面-面缔合情形下, 片堆结构中颗粒的数目减少, 强度减弱, 屈服应力稍微减少。

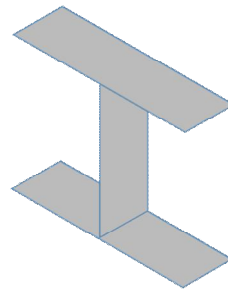


图 11 片架结构

Fig. 11 Structure of frame

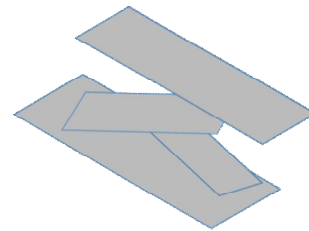


图 12 片堆结构

Fig. 12 Structure of chip stack

电解质浓度较低时 (10^{-3} mol/L), 如图 13 所示, 白色区域的搭接方式都比较稳定, 总势能随着 d 和 θ 的增大而减小, 当两颗粒接近垂直时总势能较低。结果表明, 对于电解质浓度较低的扰动黏土, 其触变演变过程中, 若体积不变, 则黏土颗粒会呈现片堆搭接, 并不断趋于片架搭接, 电解质浓度越小, 片架搭接个数越多, 经过一段时间后, 时效强度会有较大的提升。

电解质浓度较高时 (10^{-1} mol/L), 如图 14 所示, 两颗粒接近平行并且距离较小时总势能较低, 总势能随着 d 和 θ 的增大而增大, 与电解质浓度较低的情况完全相反。结果表明, 对于电解质浓度较高的扰动黏土, 时效强度几乎不会提高, 甚至会有轻微的下降, 因为颗粒会趋于面-面搭接, 在排水条件较差的情况下, 黏土颗粒会沉淀, 并且有很强的流动性, 强度很低。

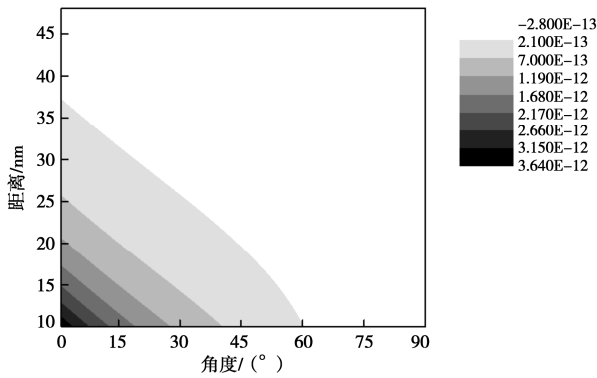


图 13 低浓度电解质条件下的颗粒势能分布

Fig. 13 Distribution of potential energy of particles with low concentration electrolyte

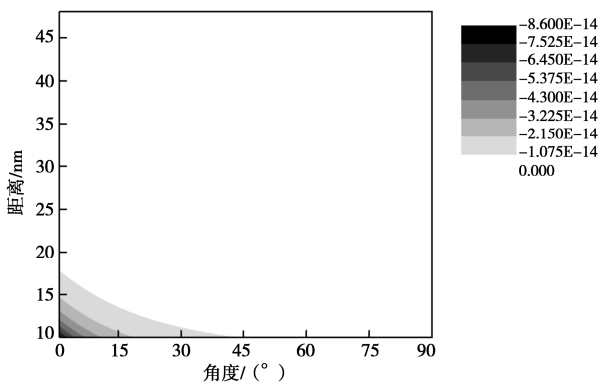


图 14 高浓度电解质条件下的颗粒势能分布

Fig. 14 Distribution of potential energy of particle with high concentration electrolyte

如 $c=3.33 \text{ nm}$, $b=4.74 \text{ nm}$ 。如图 15 所示, 当电解质浓度较低时 ($\leq 10^{-3} \text{ mol/L}$), 两颗粒垂直时势能最低; 电解质浓度很高时 ($\geq 10^{-1} \text{ mol/L}$), 两颗粒平行时势能最低; 中间浓度是过渡状态。达到电解质浓度阈值时, 颗粒搭接的角度会随着盐浓度增加而迅速倾斜。因为增加电解质浓度会降低静电斥力, 颗粒需倾斜才能使静电斥力与吸引力平衡, 此时总势能最低。

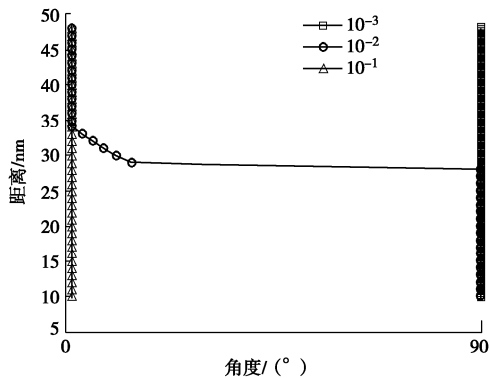


图 15 不同电解质浓度条件下的颗粒最低势能分布

Fig. 15 Distribution of lowest potential energy of particles under different electrolyte concentrations

对于电解质浓度为 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ mol/L}$ 的黏土, 颗粒间的实际距离会很近, 应再考虑 $d < 10 \text{ nm}$ 的情况, 此

时静电势能公式可以适用。由于距离小于 2 nm 时会受到很大的短程斥力, 所以分析距离范围取为 $2 \sim 10 \text{ nm}$, 并将电解质浓度细化为 $2 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 。

如图 16 所示, 电解质浓度改变会使颗粒的搭接状态发生较大的改变, 因为在上述距离和电解质浓度条件下, 引力和斥力相近, 一旦斥力不占优势, 颗粒就会趋于垂直搭接; 反之, 颗粒就趋于平行搭接。

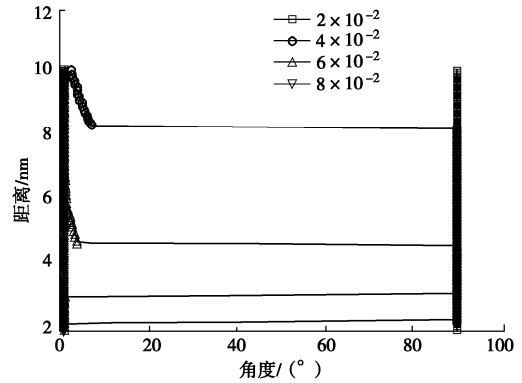


图 16 小距离高电解质浓度条件下的颗粒最低势能分布

Fig. 16 Distribution of lowest potential energy of particles under high electrolyte concentration and small distance

上述结果表明, 颗粒的稳定搭接状态主要为平行搭接和垂直搭接, 而中间状态达到稳定的概率非常小, 这解释了黏土的触变恢复过程为何非常耗时: 扰动后的黏土颗粒分布杂乱无章, 成片堆结构, 一般黏土的电解质浓度较低, 孔隙也较多, 颗粒始终趋于垂直搭接, 很难在中间状态达到稳定, 又有各种力阻碍其垂直搭接, 所以黏土的触变恢复时间一般非常漫长, 甚至能到达几年, 张先伟等^[1-2]研究的湛江黏土触变恢复时长约为 500 d 。

(3) Zeta 电位与表面电位的计算结果比较

前文采用 Zeta 电位计算静电势能, 其 Zeta 电位值由不同 NaCl 浓度的膨润土悬浮液测得。因为 Zeta 电位比表面电位小很多, 尤其对于非流动状态的黏土, 双电层较薄, 采用表面电位更为可靠。Hou 等^[28]介绍了一种可靠的确定黏土表面电位的方法, 在 $\text{pH}=7$ 的中性溶液中, 不同浓度的 Na^+ 离子溶液中的蒙脱石表面电位 (mV) 的理论计算值如表 3 所示。

表 3 Zeta 电位与表面电位的量值

Table 3 Values of Zeta potential and surface potential

电位	电解质浓度/(mol·L ⁻¹)				
	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
表面电位	-330.4	-271.9	-213.8	-157.1	-103.8
γ^2	0.9947	0.9829	0.9462	0.8418	0.6047
Zeta 电位	-46.2	-45.2	-41.5	-37.2	-28.4
γ^2	0.1868	0.1798	0.1546	0.1268	0.0767
γ^2 增大倍数	5.32	5.47	6.12	6.64	7.88

此计算结果与 Hu 等^[29]的计算结果相近。Zeta 电位和表面电位的主要区别在于, 用于静电势能计算的

γ^2 值的不同, γ^2 增大倍数就是静电势能的可能增大倍数, 电解质浓度越大, 影响程度越大。

如图 17 所示, 由表面电位得到的最低势能分布规律与由 Zeta 电位得到的最低势能分布规律 (见图 15) 类似, 由于表面电位得到的静电势能较大, 所以需要更大的电解质浓度才能使颗粒趋于平行搭接, 但电解质浓度阈值也在 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ mol/L。上述结果表明, 用 Zeta 电位代替表面电位是合理的。

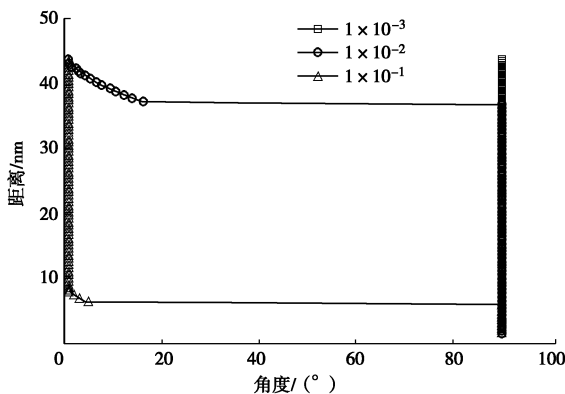


图 17 由表面电位得到的最低势能分布

Fig. 17 Distribution of lowest potential energy derived from surface potential

5 结 论

本文基于已有的黏土时效性研究和颗粒间相互作用研究, 着重研究了含水率在液限附近的黏土的颗粒相互作用规律, 提出了考虑板状颗粒的夹角 θ 和距离 d 的总势能模型, 并较好地解释了黏土产生时效强度的原因。

(1) 考虑板状颗粒间夹角 θ 和距离 d 的两板状颗粒相互作用的范德华势能和静电势能的修正公式具有很好的适用性, 用 Zeta 电位代替表面电位来计算总势能是合理的。

(2) 电解质浓度较低的扰动黏土 ($\leq 10^{-3}$ mol/L), 颗粒会趋于垂直搭接, 所以一般黏土的触变强度会有大幅度提升; 电解质浓度较高的扰动黏土 ($\geq 10^{-1}$ mol/L), 颗粒会趋于平行搭接, 其时效强度几乎没有提升, 甚至会有下降。

(3) 颗粒的稳定搭接方式只有垂直和平行, 而在中间状态达到稳定的概率很小。存在电解质浓度的阈值 ($10^{-2} \sim 10^{-1}$ mol/L), 使黏土颗粒的稳定搭接方式由垂直转向平行, 并在一定程度上解释了黏土的触变恢复过程时间较长的机理。

参考文献:

[1] 张先伟, 孔令伟, 李峻, 等. 黏土触变过程中强度恢复的微观机理[J]. 岩土工程学报, 2014, 36(8): 1407 - 1413.

(ZHANG Xian-wei, KONG Ling-wei, LI Jun, et al. Microscopic mechanism of strength increase of clay during thixotropic process[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2014, 36(8): 1407 - 1413. (in Chinese))

[2] ZHANG X W, KONG L W, YANG A W. et al. Thixotropic mechanism of clay: a microstructural investigation[J], Soils and Foundations, 2017, 57(1): 23 - 35.

[3] 霍海峰, 齐麟, 雷华阳, 等. 天津软黏土触变性的思考与试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2016, 35(3): 631 - 637. (HUO Hai-feng, QI Lin, LEI Hua-yang, et al. Analysis and experimental study on thixotropy of Tianjin soft clay[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2016, 35(3): 631 - 637. (in Chinese))

[4] OGDEN F L, RUFF J F. Setting time effects on bentonite water-well annulus seals[J]. Journal of Irrigation and Drainage Engineering, 1991, 117(4): 534 - 545.

[5] OGDEN F L, RUFF J F. Strength of bentonite water-well annulus seals in confined aquifers[J]. Journal of Irrigation and Drainage Engineering, 1993, 119(2): 242 - 250.

[6] OSIPOV V I, NIKOLAEVA S K, SOKOLOV V N. Microstructural changes associated with thixotropic phenomena in clay soils[J]. Géotechnique, 1984, 34(3): 293 - 303.

[7] DERJAGUIN B V, LANDAU L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes[J]. Acta Physicochim, URSS, 1941, 14: 633 - 662.

[8] VERWEY E J W, OVERBEEK J T G. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids[M]. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, Inc, 1948.

[9] PETER B L, JOHN C B. Relating clay yield stress to colloidal parameters[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 296: 749 - 755.

[10] SAKAIRI N, KOBAYASHI M, ADACHI Y. Effects of salt concentration on the yield stress of sodium montmorillonite suspension[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 283: 245 - 250.

[11] MISSANA I T, ADELL A. On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 230: 150 - 156.

[12] 苗司晗. 2:1 型黏土团聚体稳定性及黏土水迁移中的离子特异性效应[D]. 重庆: 西南大学, 2017. (MIAO Si-han. 2:1 Type Clay Aggregate Stability and Ion Specific Effect in Clay Water Migration[D]. Chongqing: Southwest University, 2017.

- (in Chinese))
- [13] 陈宝, 田昌春, 郭家兴, 等. 地下水对压实高庙子膨润土冲蚀作用研究[J]. 岩土力学, 2016, **37**(11): 3224 - 3230. (CHEN Bao, TIAN Chang-chun, GUO Jia-xing, et al. Erosion of compacted Gaomiaozi bentonite by groundwater flow[J]. Rock and Soil Mechanics, 2016, **37**(11): 3224 - 3230. (in Chinese))
- [14] 陈宝, 田昌春, 郭家兴, 等. 高庙子膨润土悬浮液的抗冲蚀流变特性[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2017, **45**(3): 317 - 322. (CHEN Bao, TIAN Chang-chun, GUO Jia-xing, et al. Anti-erosion Rheological Characteristics of Gaomiaozi Bentonite Suspension[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2017, **45**(3): 317 - 322. (in Chinese))
- [15] SENG S, TANAKA H. Properties of very soft clays: a study of thixotropic hardening and behavior under low consolidation pressure[J]. Soils and Foundations, 2012, **52**(2): 335 - 345.
- [16] VAN OLPHEH H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry[M]. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1977.
- [17] RUSSEL W B, SAVILLE D A. Colloidal Dispersions[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
- [18] HIEMENZ P C, RAJAGOPALAN R. Principles of Colloid and Surface Chemistry, Revised and Expanded[M]. Boca Raton: CRC Press, 2016.
- [19] NGUYEN A, SCHULZE H J. Colloidal Science of Flotation[M]. Boca Raton: CRC Press, 2003.
- [20] OTSUKI A. Coupling colloidal forces with yield stress of charged inorganic particle suspension: a review[J]. Electrophoresis, 2018, **39**(5/6): 690 - 701.
- [21] 郭霞, 傅强, 田锐, 等. 动态光散射技术测定土壤/黏土胶体的Hamaker常数[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2016, **38**(6): 74 - 81. (GUO Xia, FU Qiang, TIAN Rui, et al. Dynamic light scattering technology determination the hamaker constant of soil/clay colloids[J]. Journal of Southwest University (Natural Science Edition), 2016, **38**(6): 74 - 81. (in Chinese))
- [22] 刘成伦, 徐龙君, 鲜学福. 水溶液中盐的浓度与其电导率的关系研究[J]. 中国环境监测, 1999(4): 21 - 24. (LIU Cheng-lun, XU Long-jun, XIAN Xue-fu. Study on the relationship between concentration of salt solution and its conductivity[J]. Environmental Monitoring in China, 1999(4): 21 - 24. (in Chinese))
- [23] ELIMELECH M, GREGORY J, JIA X. Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013.
- [24] 陈永贵, 蒯琪, 叶为民, 等. 高压实膨润土膨胀力预测研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2018, **46**(12): 1628 - 1636. (CHEN Yong-gui, KUAI Qi, YE Wei-Min, et al. Prediction of swelling pressure for compacted bentonite[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2018, **46**(12): 1628 - 1636. (in Chinese))
- [25] 商翔宇, 鲁巨明, 杨晨, 等. 考虑黏土特性的离散元程序开发[J]. 防灾减灾工程学报, 2016, **36**(4): 657 - 663. (SHANG Xiang-yu, LU Ju-ming, YANG Chen, et al. Development of discrete element code considering the characteristics of clay[J]. Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering, 2016, **36**(04): 657 - 663. (in Chinese))
- [26] 周青. 蒙脱石层间域微结构及其吸附有机物的分子模拟[D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2015. (ZHOU Qing. Molecular Simulations of the Montmorillonite Interlayer microstructure and the Sorption towards Organics[D]. Guangzhou: Chinese Academy of Sciences (Guangzhou Institute of Geochemistry), 2015. (in Chinese))
- [27] 周金虹. 黏土矿物孔道表面与流体相互作用的分子模拟[D]. 南京: 南京大学, 2019. (ZHOU Jin-hong. Molecular Simulation of Interaction Between Clay Mineral Pore Surface and Fluid[D]. Nanjing: Nanjing University, 2019. (in Chinese))
- [28] HOU J, LI H, ZHU H, et al. Determination of clay surface potential: a more reliable approach[J]. Soil Science Society of America Journal, 2009, **73**(5): 1658 - 1663.
- [29] HU F, XU C, LI H, et al. Particles interaction forces and their effects on soil aggregates breakdown[J]. Soil and Tillage Research, 2015, **147**: 1 - 9.