

改性膨胀土微观孔隙定量研究

Quantitative research on micropores of modified expansive soils

刘志彬, 施斌, 王宝军
(南京大学地球环境计算工程研究所, 江苏南京 210093)

摘要: 利用自动吸附仪对石灰、水泥改性膨胀土进行液氮吸附试验, 并通过吸附理论对改性膨胀土内微观孔隙进行了定量研究。发现改性膨胀土中存在较多窄缝状孔隙; 膨胀土改性前后其微孔体积以 8.4 Å 左右的孔隙为主; 30 Å 以上的中等孔隙离散分布; 改性材料对膨胀土结构的影响主要是针对 200 Å 以上的孔隙; 石灰与水泥的掺入使得膨胀土内的微孔体积减小, 中孔以上孔隙体积增加。最后通过改性膨胀土的扫描电镜图象对吸附试验的结果进行了对比分析。

关键词: 改性膨胀土; 吸附试验; 微观孔隙; 定量研究

中图分类号: TU 443

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2004)04-0526-05

作者简介: 刘志彬(1976-), 男, 南京大学在读博士生, 研究方向为环境岩土工程。

LIU Zhi-bin, SHI Bin, WANG Bao-jun

(Advanced Computational Engineering Institute for Earth Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Liquid N₂ adsorption test was made on lime and cement modified expansive soils by automatic adsorption apparatus, and quantitative analysis was made on micro pores of modified expansive soils through adsorption theory. It was found that there exist many slit-like pores inside the modified expansive soils; micropores of expansive soils before and after modification mainly concentrates around 8.4 Å; mesopores over 30 Å distribute divergently; modification materials mainly affect pores over 200 Å; admixture of modification materials decreases micropore volume of expansive soils, while enhances mesopore volume. Finally, compared with results of adsorption test the scanning electron images of expansive soils were analyzed.

Key words: modified expansive soil; adsorption test; micropores; quantitative analysis

0 前言*

粘性土中的微观孔隙特征如孔隙的大小、数量、形状、孔径分布等与粘性土的强度、变形、渗透性、湿陷性等力学、物理和化学性质都有着密切的关系^[1~4]。IUPAC^[5] (国际理论和应用化学联合会) 将微观孔隙分为三类: 微孔(小于 20 Å, 吸附质在吸附过程中主要是填充作用)、中孔(又称过渡孔, 20~500 Å, 吸附质在其表面上发生单层和多层吸附, 并且也有可能伴随发生毛细管凝结现象)、大孔隙(大于 500 Å, 是吸附质在其中传输运移的通道)。在岩土工程中对于微观结构中的大孔隙的研究一般采用压汞法, 且有较多研究成果^[6~8], 而对粘性土微观孔隙中的微孔和中孔很少研究, 还未见定量方面的成果报道。

本文采用物理化学中分子吸附的方法对采用石灰和水泥改性前后的膨胀土中的中孔和微孔结构的变化进行了详细研究, 获得了一些新的认识。针对多孔材料的吸附等温线, 常用的吸附理论模型有 Langmuir 单分子层吸附模型^[9], BET 多分子层吸附模型^[10], Dubinin-Radushkevich 方程^[11]等, 而用于孔径分布研究的计算方法主要包括适于微孔计算的 HK 法^[12], 适于中孔分布的 BJH 法^[13], 以及密度函数理论^[14]等, 本文的研

究工作主要是基于 BJH 中孔理论和 HK 微孔分析方法。

1 液氮吸附试验

1.1 试验方法

试验土样为河南某高速公路沿线路基膨胀土, 分别采用石灰和水泥改性, 改性方案和土样的物理性质见表 1。A、B 两组样品取自公路沿线不同地段, 其工程性质略有差异。由于改性样品中含有某些挥发性杂质成分, 对其直接进行吸附试验所得结果不理想, 后对改性膨胀土进行洗样处理, 再进行吸附试验, 获得了满意结果。

吸附试验是在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2010 自动吸附仪上进行, 该仪器采用高纯 N₂ 作为吸附质可对微孔物的比表面、孔体积、孔径分布等进行测定。在液氮温度 77.46 K 下测定不同压力下 N₂ 的吸附体积, 测试的相对压力范围为 10⁻⁶~0.995, 样品在测试前经过了充分的脱气处理。

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40172089); 国家杰出青年科学基金资助项目(40225006)

收稿日期: 2003-07-24

表 1 改性膨胀土的物理性质						
Table 1 Physical properties of the modified expansive soils						
土样编号	石灰掺量/%	水泥掺量/%	最大干密度/(g·cm ⁻³)	最佳含水量/%	自由膨胀率/%	50 kPa 膨胀率
A-1	6	0				
A-2	10	0	1.69	19.8		0.03
A-3	0	4	1.89	14.0		0.34
A-4	0	6	1.92	14.0		0.11
A-5	0	0	1.90	14.0	50	3.30
B-1	8	0	1.64	20.4	59	0.94
B-2	10	0	1.60	23.5	70	0.72
B-3	0	4	1.74	19.1	80	4.10
B-4	0	8	1.73	19.6	70	2.78
B-5	0	0	1.73	19.5	79	11.80

1.2 试验结果分析

(1) 吸附-脱附等温线的形态

图 1 为恒温吸附过程中不同相对压力下, 单位质量改性膨胀土样品吸附 N₂ 体积。石灰和水泥改性膨胀土样品完整的吸附-脱附等温线形态均属于 BDDT 分类^[15] 中的第 II 种类型, 是多分子层吸附的典型情况, 吸附等温线中段的初始拐点表示了单层吸附的完成和多层吸附的开始。由于等温线的脱附与吸附分支不重合, 故等温线后半段有滞回圈存在, 其原因是由于

引起毛细管凝聚作用的中孔存在, 这也说明了改性膨胀土中孔隙的存在是具有层次性的。从滞回圈的形状看, 改性膨胀土的等温线吸附分支在饱和蒸汽压附近陡升且没有明显的极限吸附量, 而脱附分支在相对压力为 0.45~ 0.50 之间阶梯下降完成滞回圈。一般认为, 这是由于土壤团聚体颗粒间形成的窄缝状孔隙所造成的。

(2) N₂ 吸附量分析

从两处改性膨胀土样品的吸附等温线可以看出: 添加石灰或水泥改性后的膨胀土的吸附量较素土明显减少, 即重塑膨胀土中掺入石灰和水泥后, 由于石灰与水泥在膨胀土孔隙中的充填、堵塞、胶结和结晶化等作用, 降低了可吸附的孔隙体积; 随着水泥掺量的增加, 膨胀土的吸附量逐渐降低; 而对石灰改性膨胀土, 石灰掺量在 6%~ 10% 之间变化时, N₂ 吸附量改变不明显且近似逼近一稳定曲线, 表明存在一个极限掺灰量, 在该极限掺量附近膨胀土的吸附量变化不大。

(3) HK 微孔孔径分布

图 2 表示改性膨胀土在某一孔径处的微孔体积增量, 从图中可以看到, 曲线均为单峰分布, 即无论是改性前的重塑素土还是掺加石灰或者水泥后的改性膨胀

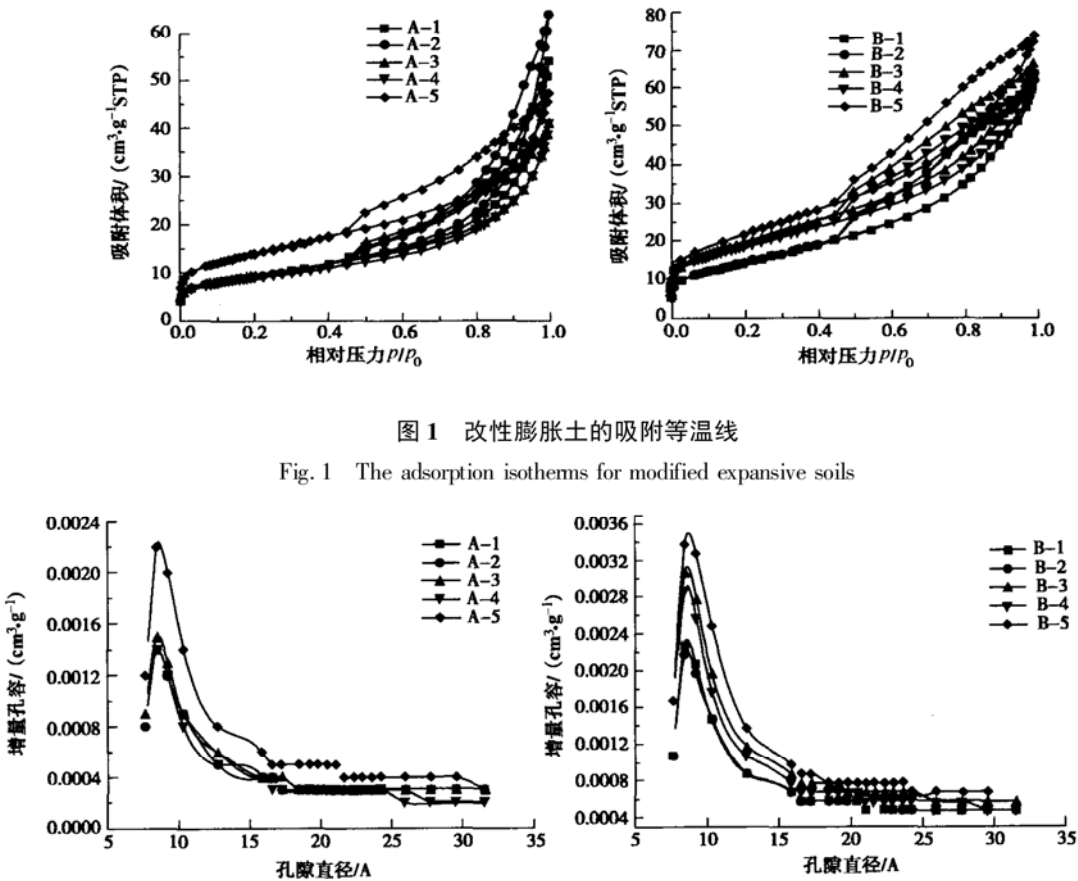


图 1 改性膨胀土的吸附等温线

Fig. 1 The adsorption isotherms for modified expansive soils

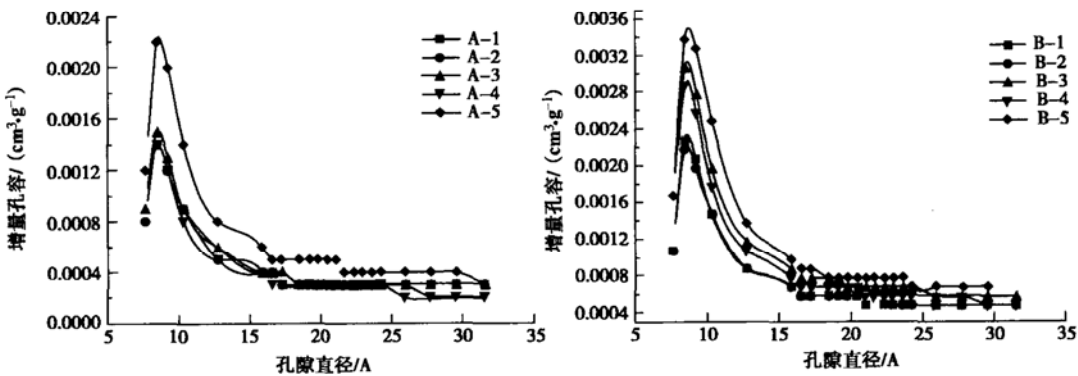


图 2 改性膨胀土的 HK 微孔增量孔容分布曲线

Fig. 2 HK incremental pore volume distribution curves of the modified expansive soils

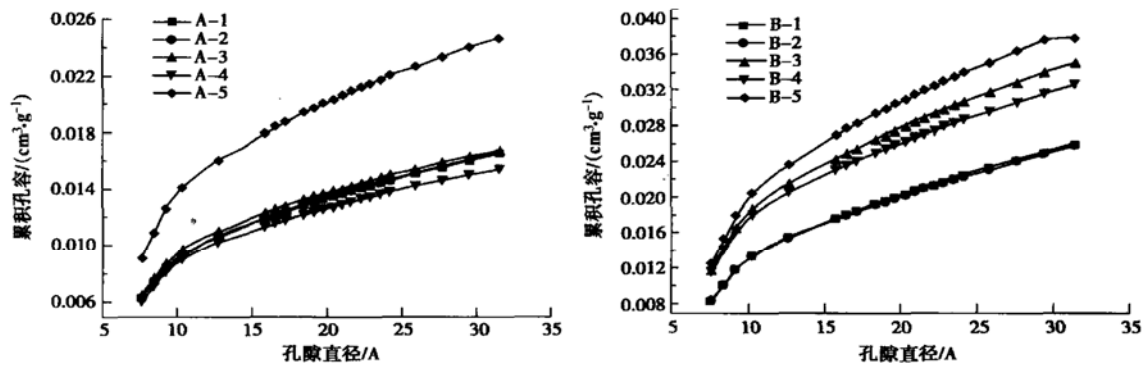


图3 改性膨胀土的 HK 微孔累积孔容曲线

Fig. 3 HK cumulative pore volume curves of the modified expansive soils

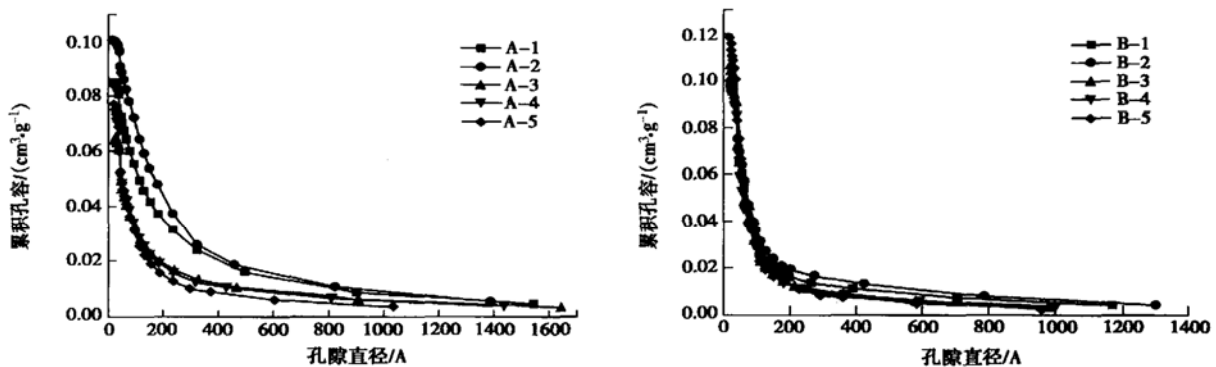


图4 改性膨胀土的 BJH 累积孔容曲线

Fig. 4 BJH cumulative pore volume curves of the modified expansive soils

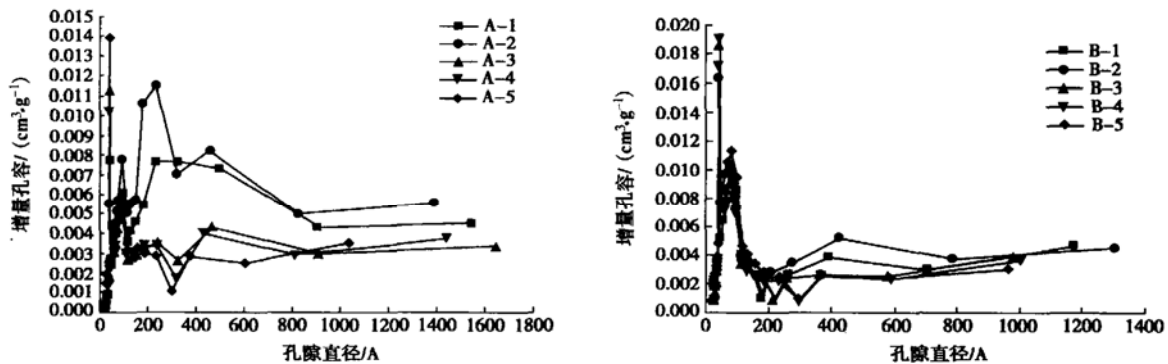


图5 改性膨胀土的 BJH 微孔增量孔容分布曲线

Fig. 5 Incremental pore volume distribution curves of the modified expansive soils

土,其内部的微孔分布规律基本一致。在所有微孔中以直径为 8.4 A 左右的微孔为主,但石灰和水泥改性膨胀土的微孔体积在孔径为 7~10 A 范围内较原素土都有所下降,且石灰改性后的膨胀土微孔体积更小。图 3 表示吸附过程中,小于某一孔径的所有微孔孔隙吸附 N_2 的总体积,从图中也可看出,石灰改性膨胀土的累积孔容小于水泥改性膨胀土。

(4) BJH 中孔孔径分布

图 4 表示土样在脱附过程中,从大于某一孔径的所有中孔孔隙中脱附的 N_2 总体积,其形状与微孔累积

孔容曲线有所不同,这是基于对滞回圈影响的考虑选择脱附分支进行计算的结果,因为一般脱附时在孔隙中已形成了弯月面,在不了解具体孔结构的情况下,从实用角度出发,以采用脱附分支计算为宜^[15]。

图 5 为改性膨胀土的 BJH 增量孔容分布曲线,与 HK 微孔分析结果不同,该曲线比较复杂,因取样点不同试验曲线有差异,但仍有规律可循。首先,孔径在 30 A 到 1800 A 之间一般为多峰分布,其中在 30~40 A 70~75 A 90~95 A 450~500 A 一般为峰值区,说明膨胀土及其改性土中孔分布并不均匀连续,而是存

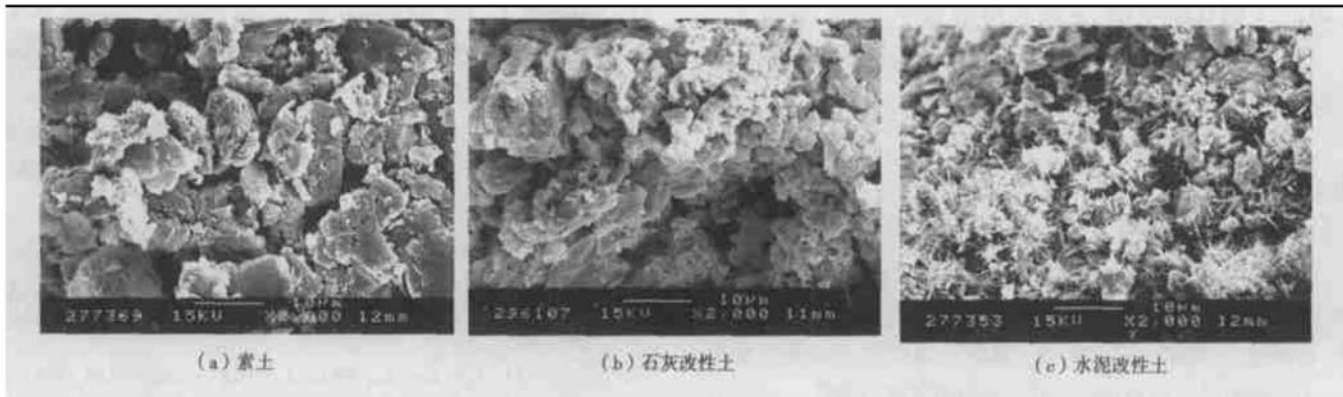


图 6 改性膨胀土的扫描电镜图

Fig. 6 SEM images of the modified expansive soils

在离散集中分布区。其次,从改性材料对膨胀土微观孔结构的影响来看,改性材料对中孔结构的影响主要是对直径 200 A 以上的孔隙。石灰和水泥的掺入均有使膨胀土中孔孔径增大的趋势,但石灰效果更加明显。由于石灰的掺入可使直径 200 A 以上孔隙的体积提高 1~ 3 倍,而水泥在增大孔隙体积方面虽略有效果,但不大明显。

从膨胀土改性前后孔隙参数比较来看(见表 2),孔径的变化与上述分析一致,但 BJH 法算得的孔隙体积虽基本符合,但结果变化并不明显,甚至个别样品孔隙体积略有下降,这是因为 BJH 法虽然更适合于直径较大孔隙的结构分析,但孔隙体积的计算仍包括微孔部分,从图 5 也可以看出,在直径 200 A 以下孔隙范围内,素土的孔隙增量孔容常显著高于改性土。此外,改性土中孔隙比表面积都有所下降,这是因为原素土中较小的土壤团聚体被胶合成为更大的团聚体,许多小孔隙被直径更大的孔隙所取代的原因。

表 2 膨胀土改性前后的 BJH 孔隙参数

Table 2 Pore parameters of the expansive soils before and after modification

土样 编号	BJH 孔隙比表 面积/(m ² ·g ⁻¹)	BJH 孔隙体积 /(cm ³ ·g ⁻¹)	BJH 孔隙平均 孔径/A
A- 1	26. 8897	0. 084903	90. 8448
A- 2	29. 8720	0. 100007	102. 1857
A- 3	24. 0334	0. 065437	71. 4507
A- 4	23. 9062	0. 064606	73. 9854
A- 5	32. 7569	0. 076794	59. 4153
B- 1	45. 8006	0. 098163	58. 9857
B- 2	45. 7622	0. 100654	60. 8089
B- 3	53. 6432	0. 107494	53. 1471
B- 4	48. 6705	0. 099260	53. 6019
B- 5	59. 7836	0. 119024	53. 4377

2 扫描电镜分析

为了进一步验证上述吸附试验的结果,考虑到土

样的含水率很小,因此我们同时取风干样品进行了扫描电镜观察,图 6 为扫描电镜图。图 6(b) 显示,石灰在膨胀土中分散能力很强,断续相连的球状或珊瑚状石灰土集合体填充于粘土中较大的孔隙里,并包被在粘土团聚体外。由于填充堵塞部分小孔隙从而重新分布形成了直径较大的孔隙。水泥改性土则显示出独特的表现现象,其水化硅酸盐为针簇状晶体,此类晶体填充能力不如石灰,但仍分散于粘土团聚体的表面和孔隙内。与石灰改性土不同,水泥的水化物晶体并不是延续相连,而是近于相互独立生长于粘土团聚体表面。由于针簇状晶体的外形特点和独立性,其填充孔隙的能力不如石灰,这也就从现象上解释了石灰与水泥改性土微孔结构上存在差异的原因。由于电镜放大能力的限制,所观察到的孔径仍远高于研究孔径,但石灰与水泥改性土在电镜下的表现行为在一定意义上印证了吸附试验中的结果。

3 结 论

(1) 改性前后的膨胀土中,在微观结构孔隙层次上还可分为微孔、中孔和大孔等亚层次,从吸附滞回圈形状特征看,其中存在较多窄缝状孔隙。

(2) 无论是改性前的重塑素土还是掺加石灰或者水泥后的改性膨胀土,其微孔体积中以直径为 8. 4 A 附近(7~ 10 A) 的孔隙为主,但改性土中由于石灰和水泥的掺入降低了该部分孔隙的体积。

(3) 改性膨胀土中直径 30 A 以上的中等孔隙存在离散的集中分布区,在中孔范围内,改性材料对膨胀土内部孔隙结构的影响主要是直径 200A 以上的孔隙,表现为石灰和水泥的掺入均有使膨胀土中孔孔径增大的趋势,但石灰效果更加明显。

(4) 仅就石灰与水泥对膨胀土内部孔结构的影响程度而言,石灰的作用更强一些,但它们共同的作用结果是使得改性膨胀土的微孔体积有所减少,中孔以上

孔隙的体积有所增加,这是获得的另一个新认识。

(5) 膨胀土样品改性前后的扫描电镜图象也印证了以上吸附试验所得出的结论。

参考文献:

- [1] Shi Bin, Li Shenglin. Quantitative approach on SEM images of microstructure of clay soils[J]. Science in China, 1995, **38**(6): 741–748.
- [2] 胡瑞林, 李向全, 官国琳, 等. 粘性土微结构定量模型及其工程地质特征研究[M]. 北京: 地质出版社, 1995.
- [3] 谢和平. 分形岩石力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [4] 施 斌, 姜洪涛. 粘性土的微观结构分析技术研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2001, **20**(6): 864–870.
- [5] Sing K S W, Everett D H, Haul R A, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, **57**(4): 603–619.
- [6] 雷祥义. 陕北陇东黄土孔隙分布特征[J]. 科学通报, 1985, **30**(3): 206–209.
- [7] 王 清, 王剑平. 土孔隙的分形几何研究[J]. 岩土工程学报, 2000, **22**(4): 496–498.
- [8] 王 梅, 白晓红, 梁仁旺, 等. 生石灰与粉煤灰桩加固软土地基的微观分析[J]. 岩土力学, 2001, **22**(1): 67–70.
- [9] Langmuir I. The adsorption of gas on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, **40**: 1361–1403.
- [10] Brunauer S, Emmett P H, Teller E. Adsorption of gas in multimolecular layers[J]. Journal of the American Chemical Society, 1938, **60**: 309–319.
- [11] Carrot P J M, Roberts R A, Sing K S. Adsorption of nitrogen by porous and non-porous carbons[J]. Carbon, 1987, **25**(1): 59–68.
- [12] Horvath G, Kawazoe K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1983, **16**(6): 470–475.
- [13] Barret, E P, Joyner L G, Hallenda P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances: Computations from nitrogen isotherms[J]. Journal of the American Chemical Society, 1951, **73**: 373–380.
- [14] Seaton N A, Walton J P R B, Quirke N. A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements[J]. Carbon, 1989, **27**: 853–861.
- [15] 章燕豪. 吸附作用[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1989.

博士简介扩大刊登范围启事

本刊开辟的博士简介栏目在广大读者支持下,自 1995 年以来,已连续 9 年报导我国岩土工程界博士学位获得者简况。今后仍将在每年第 6 期刊登博士简介,凡在海内外取得

岩土工程博士学位的我国学者,均属报导范围。简介文稿请在当年 10 月 30 日(截稿)前寄来南京本部。

(本刊编辑部)