

土样 pH 值对固化土抗压强度增长的影响研究

宁建国, 黄新, 许晟

(北京航空航天大学土木工程系, 北京 100083)

摘要: 使用化学试剂改变土样的 pH 值, 不同 pH 值的土样在等量水泥作用下, 固化土抗压强度存在显著的差异。为解释上述试验现象, 测定了相应固化土孔隙液中主要离子的浓度, 并进行热力学计算。结果表明: 在相同的水泥掺量作用下, pH 值较低的土样形成的固化土孔隙液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不饱和, 随土样 pH 值的增加, 固化土孔隙液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度增加, 水泥水化生成的胶凝性水化物的量也相应地增多, 固化土抗压强度增量也随之提高; 当固化土孔隙液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度由不饱和逐渐变为饱和后, 固化土中胶凝性水化物能充分生成, 固化土抗压强度达到最大值, 且随土样 pH 值的增加固化土抗压强度基本保持恒定。

关键词: 固化土; 强度; pH 值; 液相; 离子浓度

中图分类号: TU528.042

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2007)01-0098-05

作者简介: 宁建国(1975-), 男, 黑龙江鹤岗人, 博士研究生, 主要从事地基加固与处理方面的研究。E-mail: ningjianguo@sohu.com。

Effect of pH value of soil on strength increasing of the stabilized soil

NING Jian-guo, HUANG Xin, XU Sheng

(Department of Civil Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China)

Abstract: Under the same cement content, there existed obvious strength differences between the stabilized soil samples formed from soil samples with different pH values, which was adjusted through chemical agent. In order to find the reason of these experimental results, concentrations of main ions in the pore solutions squeezed from the stabilized soil samples were measured, and the concentrations of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the pore solutions with many ions were calculated by the thermodynamic method. It was shown that, under the same cement content, when the pH value of soil samples was low, the concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the pore liquid of the stabilized soil could not reach saturation; at this stage, the higher the pH of soil was, the more the hydrates generated by cement hydration, therefore the higher the strength of the stabilized soil was; after the concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reached the saturation point, the hydrates would fully grow and the strength of the stabilized soil would reach the maximum.

Key words: stabilized soil; strength; pH value, pore solution; ion concentration

0 引言

深层搅拌法、高压旋喷法、水泥拌合土等软土地基加固方法, 一般是以水泥作为固化剂, 利用水泥与软黏土之间发生的一系列物理、物理化学、化学反应, 使软黏土硬结为具有一定强度和水稳定性的水泥固化土^[1]。

在水泥固化土中, 水泥与土样搅拌后, 水泥水化生成的 Ca^{2+} 离子会与黏土颗粒表面所带的单价阳离子 Na^+ 、 K^+ 进行等当量交换, 促使黏土颗粒凝聚成较大的土团粒, 水泥水化反应产生的胶凝性水化物水化硅酸钙 (CSH) 和水化铝酸钙 (CAH) 会胶结土颗粒, 使其连接成一体, 除此, 水泥水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会与黏土颗粒中活性矿物成分硅、铝发生硬凝反应, 生

成的胶凝性水化物进一步胶结土颗粒, 其中水泥水化生成的胶凝性水化物的胶结作用对固化土抗压强度的贡献最大^[2-4]。

以往的研究者对水泥固化土中水泥的水化硬化一般是借用混凝土的理论^[5], 即认为水泥与土搅拌后, 土质对水泥水化物的生成不产生影响, 水泥水化生成胶凝性水化物 CSH、CAH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 黏土吸收 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 直到黏土吸附饱和, 以后 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与黏土发生硬凝反应。然而该理论难以解释: 为什么物理性质相近的土样, 采用相同的水泥量和处理工艺, 所得

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50278007)

收稿日期: 2005-10-25

的水泥固化土抗压强度相差甚远^[6]。

文献[7]对水泥固化土中水泥的水化硬化机理进行了初步研究,提出土样对 OH⁻、CaO 吸收量较大时,固化土孔隙液中 Ca(OH)₂ 可能不饱和,土质对 OH⁻、CaO 吸收量的不同使得固化土中胶凝性水化物生成量不同,致使固化土抗压强度也不同。

然而,目前对土样性质是否影响以及如何影响固化土抗压强度的增长尚不明确,而明确这点对于指导高效固化剂设计具有重要意义。

本文通过使用化学试剂改变土样的 pH 值,考察物理力学性质相近而 pH 值不同的土样在相同水泥掺量作用下,固化土抗压强度的差异,并通过测定相应固化土孔隙液中主要离子浓度,进行热力学计算,考察固化土孔隙液中 Ca(OH)₂ 浓度,明确土样 pH 值如何影响固化土抗压强度的增长。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验材料包括:北京强力水泥厂出产的奥达牌 32.5 矿渣硅酸盐水泥、自来水、浓度为 25%~28% 的分析纯试剂硝酸和氨水,以及来自北京化工二厂生产的商用高岭土(GT),高岭土的物理指标如表 1 所示。

表 1 高岭土物理指标

Table 1 Physical characteristics of the soil sample					
土样	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$w/\%$	e	$w_L/\%$	I_p
GT	1.598	67	1.01	60.29	33.06

1.2 试验方法

试样置备用 SJ-160 型静浆搅拌机,具体搅拌过程如下:①按照试验配比称量水泥和水,放入搅拌锅内,立即开动机器,低速搅拌 30 s;②加入定量的土样,用静浆搅拌机低速搅拌 1 min 后停止;③人工用一胶皮刮具将叶片和锅壁上的试样刮入锅中间后,把搅拌机转至高速再搅拌 2 min。

将搅拌好的试样分 3 层装入 50 mm×50 mm×50 mm 试模中,在 ZT-1×1 型振实台上各振动 1 min。

试件成型 1 d 后拆模,将脱了模的试块用塑料薄膜包裹放入养护箱内进行养护,养护温度为 25 ℃,湿度为 95%,于 30 d 龄期测定试块无侧限抗压强度。

2 土样 pH 值与固化土抗压强度关系的试验

在高岭土中分别掺加 7.5 mol/kg 和 9 mol/kg 的硝酸及 25、30 和 45 mol/kg 的氨水,分别称为土样 GT1、GT2、GT4、GT5、GT6,没有掺加化学试剂的高岭土称为土样 GT3,用 pH 计测定各土样的 pH 值,如表 2 所示。

在上述各土样中均掺加 10%、12%、15%、18% 的水泥(占干土质量百分比),分别称为固化土 GS1、GS2、GS3、GS4、GS5、GS6,将硝酸和氨水中的水溶液计算入固化剂水灰比中,使各固化土中固化剂水灰比均为 0.5。30 d 龄期固化土抗压强度 q_u 如图 1 所示。

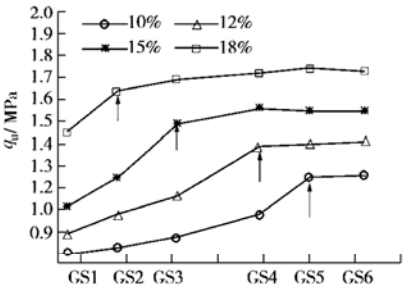


图 1 土样 pH 值与固化土抗压强度关系图

Fig. 1 The relationship between the strength of the stabilized soils and pH of soil samples

表 2 土样 pH 值

Table 2 pH value of soils samples

土样	GT1	GT2	GT3	GT4	GT5	GT6
pH	4.7	5.8	7.2	8.9	10	11.2

由图 1 可见,在水泥掺量相同的情况,随土样 pH 增加,固化土抗压强度增加,当土样 pH 增加到一定程度,如图 1 中箭头所示,设土样所对应的 pH 值为 pH_e ,此时固化土抗压强度达到最大值,此后随土样 pH 增加,固化土抗压强度基本保持不变。

另外,在水泥掺量不同的情况,随土样中水泥掺量增加,固化土抗压强度达到最大值时所对应的土样 pH_e 减小,即随土样中水泥掺量增加,在 pH 值较小的土样中固化土抗压强度即可达到最大值。

3 土样 pH 值与固化土孔隙液离子浓度关系试验

由于在水泥固化土硬化期间,固化土中固相和液相之间始终处于化学平衡之中,固化土孔隙液中主要离子浓度的变化必将影响固化土中水化物生成量及形貌,最终导致固化土抗压强度的变化。因此,本文将通过对固化土孔隙液离子浓度的研究,以分析上述试验结果出现的原因。

3.1 固化土孔隙液中主要离子浓度的测定

以图 1 中各箭头所对应的固化土为基础,并在其左右各选择一个固化土,如表 3 所示,于 30 d 龄期将上述固化土放入压滤机中提取孔隙液,测定固化土孔隙液中主要离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 Si^{4+} 、 OH^- 的浓度。固化土孔隙液的提取和化学成分的分析

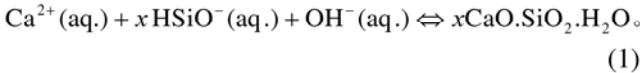
表 3 固化土孔隙液主要离子的浓度
Table 3 Concentrations of main ions in the pore solutions

水泥掺量	固化土	离子浓度 mmol/L						
		Ca ²⁺	OH ⁻	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Al ³⁺	Si ⁴⁺
10%	GS4	2.90	25.60	2.90	5.60	0.34	1.92	0.33
	GS5	2.70	43.10	2.30	5.60	0.41	2.11	0.21
	GS6	1.90	89.20	2.60	5.20	0.28	2.65	0.41
12%	GS3	3.01	31.26	3.34	7.21	0.51	2.50	0.47
	GS4	2.84	56.78	3.68	6.46	0.46	3.70	0.18
	GS5	2.11	91.96	3.46	7.34	0.61	2.90	0.39
15%	GS2	3.67	35.46	5.46	9.34	0.53	2.01	0.25
	GS3	2.98	60.12	5.25	8.38	0.51	1.97	0.31
	GS4	2.54	90.23	6.48	9.49	0.69	2.34	0.32
18%	GS1	4.71	41.76	7.76	10.65	0.41	1.89	0.22
	GS2	3.81	65.92	7.21	10.02	0.54	2.10	0.28
	GS3	2.96	101.30	8.46	11.01	0.62	2.34	0.31

方法参见文献[8], 固化土孔隙液中主要离子浓度由中国地质大学化学测试中心测定, 试验结果如表 3 所示。

由表 3 试验结果可知: 在相同的水泥掺量作用下, 不同土样形成的固化土孔隙液中主要离子浓度不同。随土样 pH 值增大, 固化土孔隙液 OH⁻ 离子浓度增加, Ca²⁺ 离子浓度有减小的趋势, 碱性金属离子 Na⁺、K⁺ 浓度基本不变, Al³⁺、SO₄²⁻、Si⁴⁺ 离子浓度呈不规则变化。

由于在水泥固化土中, CSH 凝胶等水化物的胶结作用是固化土抗压强度构成的主要因素, CSH 凝胶生成的热力学平衡式如式 (1) 所示^[9], 由式 (1) 可知, 固化土孔隙液中的 Ca²⁺、OH⁻ 是 CSH 凝胶生成所必需的离子。除此, 文献[7]也提出固化土孔隙液中 Ca²⁺、OH⁻ 离子的浓度影响固化土中水化物生成量, 最终影响固化土抗压强度的增长。然而固化土孔隙液中 Ca²⁺ 和 OH⁻ 离子的浓度受孔隙液中其他离子浓度的影响, 因此, 本文将分析在多种离子影响下固化土孔隙液中 Ca²⁺、OH⁻ 离子浓度对固化土抗压强度的影响。



3.2 固化土孔隙液中 Ca(OH)₂ 浓度的计算

假设固化土各部分处于区域化学平衡, 水泥矿物成分的溶解与沉淀的速度大于离子转换速度, 即水泥矿物成分的溶解度控制固化土孔隙溶液的离子成分

浓度。对于存在多种离子的固化土孔隙液, 在各离子作用下固化土孔隙液中 Ca(OH)₂ 浓度可按以下进行计算。

首先根据式 (2) 计算不同固化土孔隙液离子强度 I, 计算结果如表 5 所示。

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 m_i, \quad (2)$$

式中, z_i 为离子 i 的单位电荷数, m_i 为离子 i 的质量摩尔浓度 (由试验测定值转换过来)。

令固化土孔隙液中每种离子元素的活度为 α_i, 则

$$\alpha_i = m_i \gamma_i, \quad (3)$$

式中, γ_i 为活度系数。

固化土孔隙液中各离子的活度系数的计算: 当固化土孔隙液离子强度 0.1 < I < 0.5 时, 若该离子的大小参数已知, 使用 WATEQ Debye-Huckel 延伸方程^[9]:

$$\log \gamma_i = \frac{-A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} + b_i I, \quad (4)$$

式中, A 和 B 为 Debye-Huckel 溶剂参数, 仅和温度相关, 25℃ 时 A 等于 0.509^[12-13], B 等于 0.328^[11-12], a_i 为 Debye-Huckel 离子大小参数, b_i 为 WATEQ Debye-Huckel 参数, a_i、b_i 取值如表 4 所示, 若该离子的大小参数未知, 则使用 Davies 方程^[11]:

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right); \quad (5)$$

当固化土孔隙液离子强度 I < 0.1 时, 可以认为该溶液为稀溶液, 溶液中各离子的活度近似等于其浓度。

将式 (3) ~ (5) 和表 4 中各参数的取值, 输入地理化学模拟程序 PHREEQC^[13] 进行迭代计算, 以求出固化土孔隙液中 Ca²⁺ 和 OH⁻ 的活度。计算结果如表 5 所示。

根据各固化土孔隙液中 Ca²⁺、OH⁻ 的活度和 Ca(OH)₂ 的离子反应方程, Ca(OH)₂=Ca²⁺+2OH⁻, 可计算各固化土孔隙液中 Ca(OH)₂ 离子反应积^[12] (LAP=[Ca²⁺]·[OH⁻]²), 计算结果如表 5 所示。

由式 (6) 可以计算固化土孔隙液中 Ca(OH)₂ 浓度的饱和指数 SI, 其中 K_{sp} 表示 Ca(OH)₂ “热力学” 浓度积常数, 与溶液特性无关, 25℃ 时等于 6.3096 × 10⁻⁶^[12]。

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}}. \quad (6)$$

当 SI=0 表示固化土孔隙液中 Ca(OH)₂ 饱和, SI > 0 表示固化土孔隙液中 Ca(OH)₂ 过饱和, SI < 0 表示固化土孔隙液中 Ca(OH)₂ 不饱和。

随土样 pH 值增加, 相同水泥掺量的固化土孔隙液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度如图 2 所示, 由图可见: 在等量的水泥作用下, 在土样 pH 值小于 pH_c 时, 固化土孔隙液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度不饱和, 且随土样 pH 值的增加, 固化土孔隙液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度增加, 在土样 pH 为 pH_c 时, 固化土孔隙液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度由不饱和变为饱和。

表 4 用于离子活度系数计算的热力学参数^[10-12]

Table 4 Thermodynamic data for calculation of activity coefficients^[10-12]

离子类型	a_i	b_i
Ca^{2+}	6	0.165
K^+	3	0.075
Na^+	4	0.075
OH^-	3	—
SO_4^{2-}	5	-0.04
Al^{3+}	Davies equation	
Si^{4+}	Davies equation	

表 5 各固化土孔隙液 Ca^{2+} 和 OH^- 离子的活度

Table 5 The activities of Ca^{2+} and OH^- in solution

水泥 掺量	土样	离子 强度	活度/($\times 10^{-3}$)		LAP $\times 10^{-6}$
			Ca^{2+}	OH^-	
10%	GS4	0.061	1.123	43.1	2.086
	GS5	0.079	0.901	69.51	4.353
	GS6	0.13	0.624	112.7	7.926
12%	GS3	0.051	1.53	39.2	2.351
	GS4	0.072	1.07	61.8	4.087
	GS5	0.14	0.74	99.28	7.294
15%	GS2	0.062	1.94	31.81	1.963
	GS3	0.084	1.25	53.64	3.597
	GS4	0.145	0.88	87.2	6.691
18%	GS1	0.051	2.02	26.4	1.408
	GS2	0.063	1.58	44.21	3.088
	GS3	0.108	1.21	72.8	6.413

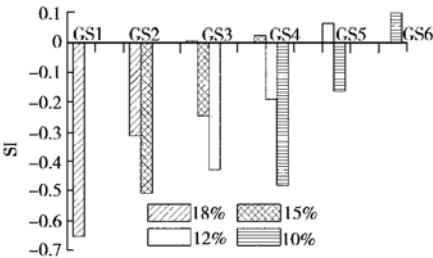


图 2 不同固化土孔隙液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 饱和指数

Fig. 2 The saturation indices (SI) of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in solution

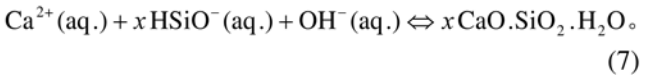
4 试验结果分析与讨论

对比图 1、2, 可发现在等量水泥作用下, 固化土抗压强度达到恒定和固化土孔隙液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度达

到饱和和相对应。

由试验结果可以进行如下解释: 在水泥固化土中, 土样 pH 值影响固化土孔隙液中 Ca^{2+} 和 OH^- 离子浓度, 进而影响固化土中水化物的生成量, 最终影响固化土抗压强度的增长。

在水泥固化土中, 水泥与土样搅拌后, 水泥立即水化生成胶凝性水化物 CSH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 其中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 也可以 Ca^{2+} 、 OH^- 离子形式存在于固化土孔隙液中, 约占水泥水化生成物的 20%~30%^[14], 胶凝性水化物 CSH 按下列热力学平衡式生成



然而在 pH 值较低的土样中, 由于土样中 H^+ 离子含量较多^[15], 土样将要消耗相当量水泥水化生成的 OH^- 离子, 并且在固化土形成过程中, 土样对 OH^- 离子的消耗与水泥水化生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的过程是同时进行的。当水泥水化生成的 OH^- 难以满足土样中 H^+ 的消耗, 固化土孔隙液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处于不饱和状态, 为满足土样对 OH^- 的消耗, 土样必将大量吸收争夺 CSH 凝胶生成所必需的 OH^- , 致使水泥产生的 CSH 凝胶量减少, 而 CSH 等水化物的胶结作用是构成固化土抗压强度的主要因素, 因此, 当土样 pH 值较小时, 固化土抗压强度也较小。

当土样 pH 值不足使固化土孔隙液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度饱和时, 随土样 pH 值的增加, 土样中 H^+ 离子含量相对较少, 土样消耗的水泥水化生成的 OH^- 离子量也较少, 水泥水化生成的 CSH 凝胶量增多, 故固化土抗压强度增大。

当土样 pH 值增加到一定程度时, 水泥水化生成的 OH^- 足以满足土样中 H^+ 的消耗, 固化土孔隙液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处于饱和状态, 此时水泥水化生成的胶凝性水化物 CSH 能充分生成, 因此固化土抗压强度达到最大值。在固化土中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处于饱和状态后, 随土样 pH 的增加, 同量的水泥水化生成的胶凝性水化物 CSH 已充分生成, 固化土中胶凝性水化物生成量不变, 故固化土抗压强度也不变。

同样, 随着水泥掺量的增加, 水泥水化生成的 OH^- 离子增加, 用于中和土样中 H^+ 离子的 OH^- 离子也较多, 因此在 pH 值较小的土样即可使固化土孔隙液 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度由不饱和转变为饱和, 水泥水化生成的胶凝性水化物 CSH 能充分生成, 固化土抗压强度达到最大值。

5 结 论

(1) 土样 pH 值影响固化土孔隙液中 Ca^{2+} 和 OH^-

离子的浓度,进而影响固化土中胶凝性水化物的生成量,最终影响固化土抗压强度的提高。

(2) 土样 pH 值较低时,水泥水化生成的 OH^- 离子多数用于平衡固化土中 H^+ 离子,固化土孔隙液中 OH^- 离子浓度较小,固化土孔隙液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不饱和,固化土中胶凝性水化物生成量较少,固化土抗压强度也较小。

(3) 土样 pH 增加到一定程度时,土样中 H^+ 离子含量较少,同量水泥水化生成的 OH^- 足以满足土样中 H^+ 离子消耗,孔隙液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 由不饱和转变为饱和,胶凝性水化物能充分生成,进而固化土抗压强度增大。

(4) 固化土中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处于饱和状态以后,进一步增加土样 pH,固化土水泥水化正常,相同水泥掺量的固化土中胶凝性水化物生成量不变,致使固化土抗压强度恒定。

参考文献:

- [1] 《地基处理手册》(第二版)编写委员会.地基处理手册 [M]. 第二版. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000.(The Compiling Committee of the Handbook of Foundation Treatment. The handbook of foundation treatment [M]. 2nd edition. Beijing: China Architecture and Building Press, 2000.(in Chinese))
- [2] SAITOH S, SUZUKI Y, SHIRAI K. Hardening of soil improved by deep mixing method[C]// Prof of 11th Int Conf SMFE, 1985:1745 - 1748.
- [3] BELL F G. Cement stabilization and clay soils, with examples [J]. Environmental & Engineering Geoscience, 1995,1(2): 139 - 151.
- [4] GOTOH M. Study on soil properties affecting the strength of cement treated soils[C]// Grouting the deep mixing Proc Conference, 1996(1): 399 - 404.
- [5] MOHAMED A M O. The role of clay minerals in marly soils on its stability[J]. Engineering Geology, 2000(57): 193 - 203.
- [6] HUANG X. On suitability of stabilizer based on chemical analysis of the liquid from stabilized soil[C]// Proceedings of the Fourteenth International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, 1997: 1613 - 1616.
- [7] 黄新, 周国钧. 水泥加固土硬化机理初探[J]. 岩土工程学报, 1994,16(1): 62 - 68.(HUANG Xin, ZHOU Guo-jun. Hardening mechanism of cement-stabilized soil[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 1994,16(1): 62 - 68.(in Chinese))
- [8] 薛君珏, 许温霞, 叶铭勋. 硬化水泥浆体孔隙中液相的分离和研究[J]. 硅酸盐学报, 1983,11(3): 276 - 289.(XUE Jun-gan, XU Wen-xia, YE Ming-xun. A study of the liquid phase separated from the pores of hardened cement paste[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1983,11(3): 276 - 289.(in Chinese))
- [9] TAYLOR H F W. Cement chemistry [M]. 2nd edition. London: Thomas Telford, 1997.
- [10] JEFFREY J Thomas, DAVID Rothstein, HAMLIN M Jennings, et al. Effect of hydration temperature on the solubility behavior of Ca^- , S^- , Al^- and Si^- bearing solid phases in Portland cement pastes[J]. Cement and Concrete Research, 2003(33): 2037 - 2047.
- [11] DAVID Rothstein, JEFFREY J Thomas, BRUCE J Christensen, et al. Solubility behavior of Ca^- , S^- , Al^- and Si^- bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time[J]. Cement and Concrete Research, 2002(32):1663 - 1671.
- [12] 李保山. 基础化学[M]. 北京: 科学出版社, 2003.(LI Bao-shan. Basal chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2003. (in Chinese))
- [13] SUSANNE Borjesson, ALLAN Emren. Passipic: a program for solubility calculations involving complex solids[J/OL]. Computers & Geosciences. <http://www.iamg.org/CGEditor/index.htm>
- [14] CROFT J B. The influence of soil mineralogical composition on cement stabilization[J]. Geotechnique, 1967(17): 117 - 135.
- [15] JAMES K Mitchell. Fundamentals of soil behavior[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1976.