

海相软土地水泥土劣化机理室内试验研究*

董猛荣^{1,2}, 杨俊杰^{1,2}, 王曼^{1,2}, 刘强^{3**}

(1. 海洋环境与生态教育部重点实验室(中国海洋大学), 山东 青岛 266100;

2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100; 3. 山东科技大学地球科学与工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要: 将水泥土和周围土体作为研究对象, 利用室内化学分析试验得到了离子浓度的时空分布规律, 并从腐蚀离子干预水化反应进程和分解水化产物两个过程揭示了海相软土地水泥土劣化机理。 Ca^{2+} 由水泥土向土体中扩散, Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 及 Cl^- 从土体向水泥土扩散; 随着水化反应的进行, Ca^{2+} 不断生成, 水泥土中足够多的 Ca^{2+} 是保证水化反应进行并维持水化产物稳定的必要条件, Ca^{2+} 不断向土体扩散是水泥土劣化的原因之一; 水泥土内部的 SO_4^{2-} 及 Cl^- 在浓度较低(分别低于 9 和 15 g/L)时有利于水泥土强度的提高, 浓度较高时则导致水泥土发生胀裂; 水泥土中 Mg^{2+} 的存在会阻碍水化产物的生成并分解水化产物, 但浓度较低(低于 3 g/L)时, 影响不明显; 土体中 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 及 Cl^- 浓度高于水泥土中的浓度, 在水泥土表层与水化产物反应生成胶结性差及膨胀性高的物质, 促使水泥土劣化。

关键词: 海相软土; 水泥土; 劣化机理; 离子浓度; 时空分布规律

中图法分类号: TU47

文献标志码: A

文章编号: 1672-5174(2020)01-093-11

DOI: 10.16441/j.cnki.hdxh.20190018

引用格式: 董猛荣, 杨俊杰, 王曼, 等. 海相软土地水泥土劣化机理室内试验研究[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2020, 50(1): 93-103.

DONG Meng-Rong, YANG Jun-Jie, WANG Man, et al. Laboratory study on deterioration mechanism of cement soil in marine clay sites[J]. Periodical of Ocean University of China, 2020, 50(1): 93-103.

由于城市及港口发展的需要及水泥土造价低、施工方便、整体性强、设计灵活等特点, 水泥土材料被广泛应用于中国的围海造陆、跨海工程、海底隧道工程等港口和海岸建设。然而, 长期处在海相软土等环境中的水泥土, 因海水中腐蚀离子的腐蚀作用而不可避免的发生强度降低^[1-7]、渗透性增大^[8]的劣化现象。劣化是化学变化引起的物理变化过程, 揭示水泥土劣化机理可为研制抗劣化固化剂提供理论依据。

杨俊杰等^[7, 9]根据工程背景, 将加固体的劣化问题分为在非腐蚀场地形成后由于场地受到污染而发生的劣化问题(第一类劣化问题)和在腐蚀场地形成的加固体的劣化问题(第二类劣化问题), 并归纳总结了两类劣化问题的室内模拟试验方法。两类劣化问题室内模拟试验方法的不同之处在于水泥土在与腐蚀环境接触之前是否需要标准养护。

国内外学者多采用将标准养护成型后, 即具有一定强度的水泥土置于腐蚀环境的方式模拟研究水泥土的劣化问题(第一类劣化问题)。而在腐蚀场地形成的

水泥土, 在形成强度之前即与腐蚀环境接触, 水泥土不应预先进行标准养护。而且, 水泥土的强度具有随时间增长的性质, 且初期强度增长较快, 腐蚀场地形成的水泥土在强度增长的同时也受到腐蚀物质的侵蚀发生劣化, 所以, 在模拟试验中水泥土与腐蚀环境接触前是否经过养护, 其劣化机理不尽相同。

关于第一类劣化问题的水泥土劣化机理在此不赘述^[10-20]。本文研究海相软土地水泥土的劣化机理, 属于第二类劣化问题。

杨俊杰等^[9, 21]将水泥与含水率为 1.5 倍液限的青岛胶州湾海相吹填软土混合, 制备掺入比为 15% 的水泥土试样, 放入海水中浸泡 30、60、90、120、240 d 后, 分别测定了 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 浓度沿劣化深度的变化规律。 Ca^{2+} 浓度呈现由深到浅浓度逐渐降低的趋势, Mg^{2+} 浓度变化则随着深度的增加逐渐减小, Mg^{2+} 在水泥土中 pH 值较高时会与 OH^- 发生反应生成难溶的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 降低水泥土 pH 值, 使 Ca^{2+} 更易溶出, 认为 Ca^{2+} 的溶出是水泥土强度降低的原因。

* 基金项目: 国家自然科学基金项目(51779235); 国家自然科学基金青年项目(41602322)资助

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51779235); the Young Program of the National Natural Science Foundation of China(41602322)

收稿日期: 2019-01-15; 修订日期: 2019-03-12

作者简介: 董猛荣(1989-), 男, 博士生, 主要从事软土地基处理研究。E-mail: dmr1989@163.com

** 通讯作者: E-mail: sunnyseasea@163.com

闫楠等^[22-23]将水泥与日照岚山港吹填淤泥质土(含水率为液限的1.5倍,称为原土)混合制备水泥土试样,放入海水和原土中养护7、14、28、60、90、180和360 d后进行X射线衍射、扫描电镜、离子分析等试验。劣化层中C-S-H、C-A-S-H含量增多,水化产物含量减少,认为海水中侵蚀离子对水泥水化产物有抑制和消耗作用, Mg^{2+} 、 Cl^{-} 、pH值是影响水泥强度的主因。将海水中水泥土强度衰减过程分为腐蚀介质抑制水泥土表面强度增长的过程和促使水泥强度由表及里不断降低的过程。

腐蚀场地中的水泥土在形成强度的过程中,在水泥土与土体界面附近,由于水泥土与土体中同种离子浓度的不同,使水泥土和土体之间发生离子扩散及离子交换作用。水泥土的劣化机理与其周围土体密切相关,但目前的研究仅以水泥土为研究对象,忽略了水泥土与土体之间离子扩散作用和离子交换作用的影响。

本文将水泥土和周围土体作为研究对象,在土体中制备水泥土,养护一定龄期后测定水泥土与土体界面附近的水泥土和土体中的各离子浓度,通过分析水泥土和土体之间离子扩散和离子交换作用,揭示水泥

土劣化的机理。

1 试验概况

1.1 试验材料

试验用土为海相软土,取自青岛胶州湾胶州经济技术开发区。运回试验室后去除大颗粒杂质,图1为处理后的试验用土,以下称为原土。



图1 处理后的试验用土(原土)

Fig.1 Treated test soil (Original soil)

根据《土工试验方法标准》,测定胶州湾海相软土物理、化学性质,测试结果见表1和表2。

表1 试验用土物理性质

Table 1 Physical properties of test soils

试验用土 The soil in the test	含水率/% Moisture content	土粒比重 Specific gravity	10 mm 液限/% 10 mm liquid limit	17 mm 液限/% 17 mm liquid limit	塑限/% Plastic limit
胶州湾海相软土 Marine soft soil in Jiaozhou Bay	36.76	2.72	24.87	31.31	21.41

表2 试验用土主要离子浓度

Table 2 Main ion concentrations of soil for testing

离子种类 Ionic species	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^{-}
含量 Content/ $mg \cdot kg^{-1}$	449.3	211.3	2 198.3	12 837.2

试验用水泥为潍坊鲁元建材有限公司生产的42.5#普通硅酸盐水泥。

1.2 试验方法

原土用海水调整至1.5倍液限,以15%的水泥掺入比制备水泥土。如图2所示,将内径50 mm、高100 mm,壁厚2 mm的圆形套筒置于内径320 mm、深150 mm的容器中心并固定。将海相软土装入容器至1/2套筒高。将水泥土分三次装入套筒,期间用细铝棒不断振捣排除气泡。继续将海相软土装入容器中,与套筒平齐后缓慢拔出套筒;继续装入海相软土至高出水泥土顶端20 mm。

对达到指定龄期(28、60、90 d)的试样取样,用滴定法进行离子浓度测定,取样位置见图3,水泥土内部3个样,分别距界面0~5、5~10和10~15 mm,土体中3个样,分别距界面0~10、10~20和20~30 mm。每个试样3个平行样取平均值。

取样后,风干、研磨并制备浸出液,依据《土工试验方法标准》(GBT 50123—1999)测定相应的离子浓度。

同时为分析劣化力学特性与离子分布的关系,本文对相同条件下劣化90 d的水泥土烧杯试样实施微型贯入试验。

首先将配置好的水泥土填入内径85 mm,上内径

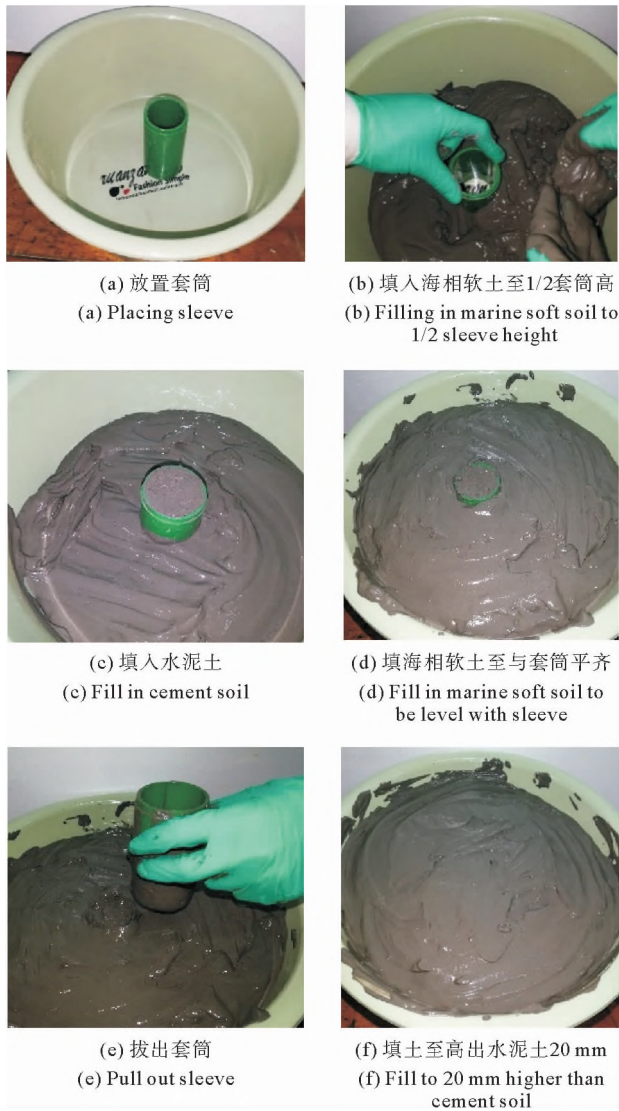


图2 制样过程
Fig.2 Sampling process

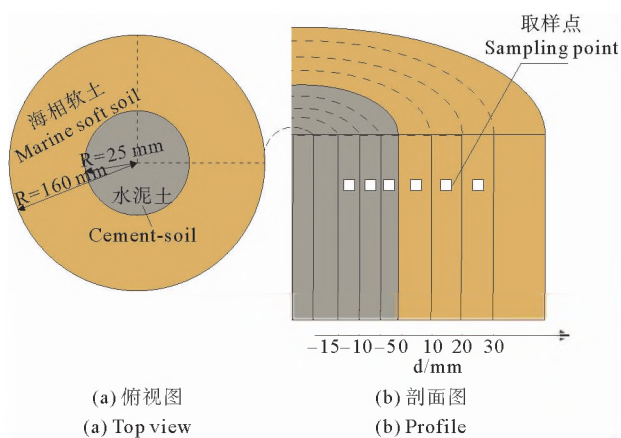


图3 离子浓度测定取样位置

Fig.3 Sampling location for ion concentration determination

90 mm,高105 mm的塑料烧杯中,分三层填入,放入养护桶中央并填入原土直至高出试样顶面2cm。养护桶

为下内径135 mm,上内径150 mm,高150 mm的塑料桶,每14天换土一次。达到90 d时实施微型贯入试验,试验所用探针角度 60° ,探头直径3.4 mm,贯入阻力达到平稳后停止贯入。试验过程及贯入点位置如图4所示。

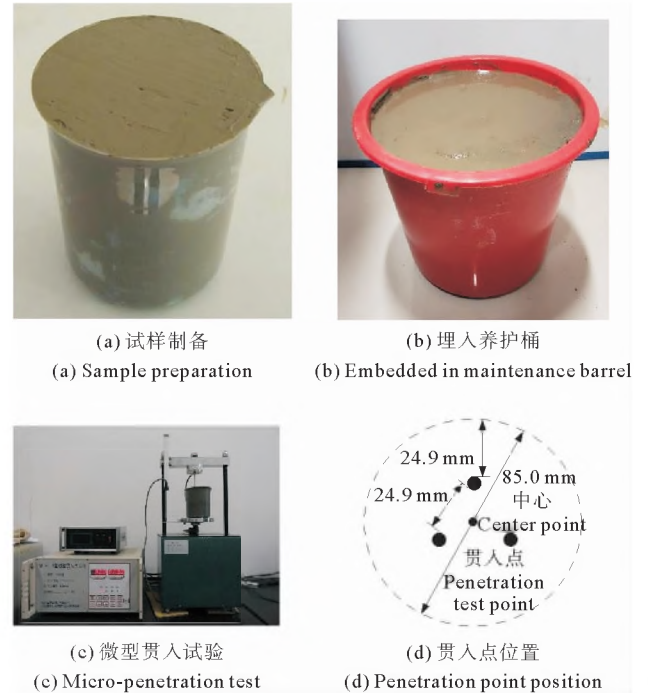


图4 试验过程及贯入点位置

Fig.4 Testing process and penetration point location

2 试验结果与分析

测得的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 及 Cl^- 浓度在水泥土和土体界面附近分布情况见图5、6、7。其中横坐标d表示各点距界面的位置,取取样范围的中间值。

图5为28 d龄期时离子浓度在水泥土和土体界面附近的分布情况。

Ca^{2+} 浓度在水泥土的内部较高,土体中较低。在水泥土中,距离水泥土表面越近, Ca^{2+} 浓度越低;在土体中,离水泥土表面越远, Ca^{2+} 浓度越低。说明水泥土中的 Ca^{2+} 不断向土体中扩散是导致水泥土劣化的原因之一。水泥水化产生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,使水泥土 Ca^{2+} 浓度增高(见图5(a)); Ca^{2+} 不断与土体和水泥土中的 SO_4^{2-} 反应生成石膏,由于土体中 SO_4^{2-} 浓度高于水泥土中的 SO_4^{2-} 浓度(见图4(c)), Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 在界面附近反应较水泥土内部迅速,大量消耗了 Ca^{2+} ,导致水泥土表层 Ca^{2+} 浓度降低;土体中 Mg^{2+} 侵入水泥土使水化产物分解, Ca^{2+} 从水化产物中溶出,但此反应较为缓慢,无法补充消耗及析出的 Ca^{2+} ;同时,在水泥土表层 Ca^{2+} 浓度高于土体中 Ca^{2+} 浓度, Ca^{2+} 向土体中扩散,导致土体中靠近界面处 Ca^{2+} 浓度升高。

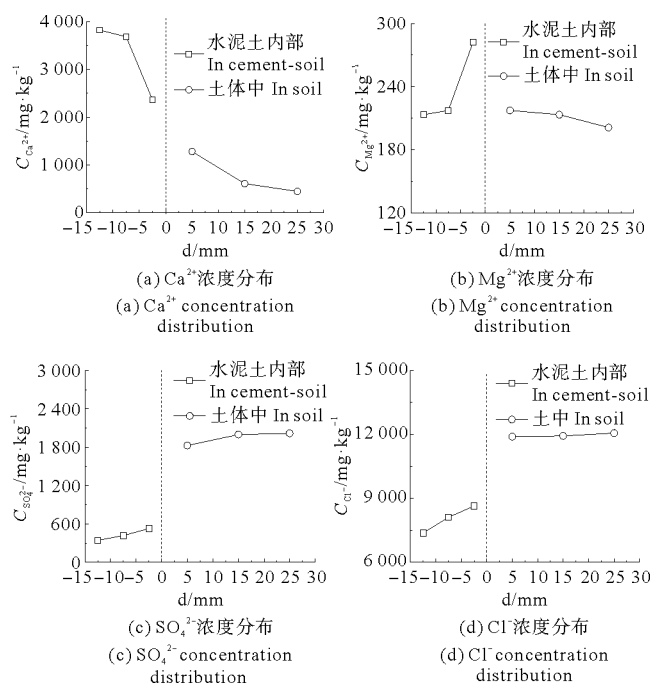


图5 28 d龄期时离子浓度在水泥土和土体界面附近的分布

Fig.5 Distribution of ion concentration near the interface between cement and soil at 28 d

如图5(b)所示,距离水泥土表面越近, Mg^{2+} 在水泥土中浓度越高;而在土体中, Mg^{2+} 浓度随距界面距离的变化不明显。水泥土表层的 Mg^{2+} 与水化产物发生反应生成 $Mg(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ 溶解度低,易沉淀,但进行离子浓度测定时需要制备浸出液,导致了 Mg^{2+} 的溶出,使得测得的 Mg^{2+} 浓度偏高。

如图5(c)所示,水泥土和土体中 SO_4^{2-} 浓度差别明显,土体中的 SO_4^{2-} 浓度明显高于水泥土中 SO_4^{2-} 浓度。在水泥土中,离水泥土表面越近, SO_4^{2-} 浓度越高。在土体中,离水泥土表面越远, SO_4^{2-} 浓度呈增加趋势。水泥土含有的 SO_4^{2-} 在水化反应初期即与 Ca^{2+} 发生反应生成 $CaSO_4$,消耗了大量 SO_4^{2-} ;一 SO_4^{2-} 从土体中不断进入水泥土,导致水泥土表层 SO_4^{2-} 浓度有所提高,土体中靠近水泥土表面处 SO_4^{2-} 离子浓度较低,这一点进一步说明 SO_4^{2-} 已经进入水泥土内部。

如图5(d)所示, Cl^- 浓度水泥土内外差别明显,土体中 Cl^- 浓度明显高于水泥土中 Cl^- 浓度。在水泥土中,离水泥土表面越近, Cl^- 浓度越高,在土体中,离界面越远, Cl^- 浓度有增加的趋势。水泥土中的 Cl^- 与水泥成分中的铝酸三钙(C_3A)发生反应生成水化氯铝酸钙($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot nH_2O$),导致水泥土中的 Cl^- 浓度降低; Cl^- 分子量小,很容易进入水泥土中,导致水泥土表层 Cl^- 浓度升高。

图6为60 d龄期时离子浓度在水泥土和土体界面附近的分布情况。

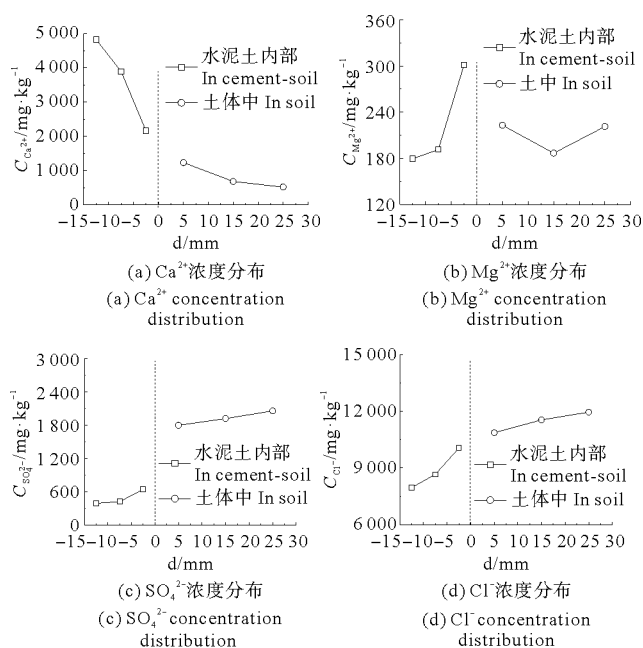


图6 60 d龄期时离子浓度在水泥土和土体界面附近的分布

Fig.6 Distribution of ion concentration near the interface between cement and soil at 60 d

试样养护60 d时,各离子浓度随界面的距离分布趋势与养护28 d时基本一致,但 SO_4^{2-} 浓度与 Cl^- 浓度分别相较于28 d龄期时水泥土内外浓度差异减小,可以认为,60 d龄期时,随着水泥土劣化深度的增大, SO_4^{2-} 和 Cl^- 进一步扩散至水泥土内部,导致60 d龄期与28 d龄期 SO_4^{2-} 和 Cl^- 在水泥土内外浓度差的不同。

图7为90 d龄期时离子浓度在水泥土和土体界面附近的分布情况。

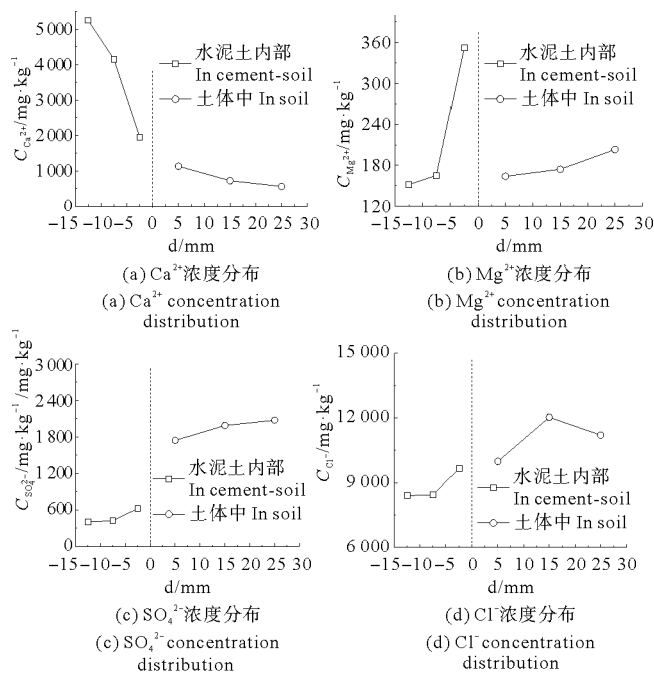


图7 90 d龄期时离子浓度在水泥土和土体界面附近的分布

Fig.7 Distribution of ion concentration near the interface between cement and soil at 90 d

试样养护 90 d 时,各离子浓度随界面的距离分布趋势与养护 28 d 及 90 d 时基本一致, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 浓度分别在水泥土内外的差异进一步减小,说明离子不断向水泥土内部侵入,劣化深度进一步增加,在界面处,水泥土和土体中的离子浓度趋于一致。但 Mg^{2+} 由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀较多无法扩散的原因,发生了水泥土表层离子浓度异常升高的现象。

图 8 为各位置处离子浓度随养护时间的变化情况。

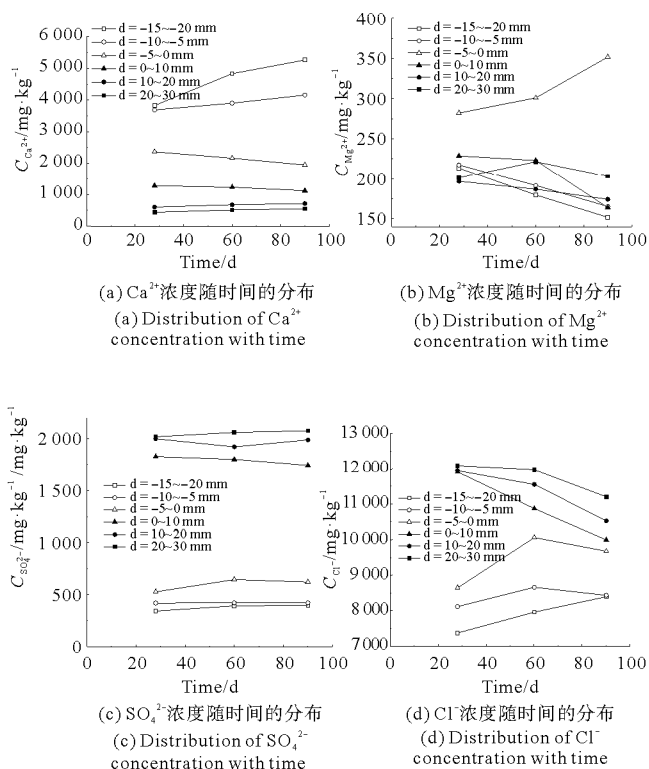


图 8 各位置处离子浓度随养护时间的变化情况

Fig.8 The change of ion concentration with curing time at each location

由图 8 可知, Ca^{2+} 浓度随时间在水泥土内部逐渐升高,在水泥土表层呈现逐渐降低的趋势,在土体中变化不明显。随着养护时间的增加, Mg^{2+} 扩散进入水泥土,消耗了水化硅酸钙(C-S-H)与水化铝酸钙(C-A-H),生成了胶结性较差的水化硅酸镁(M-S-H)与水化铝酸镁(M-A-H),置换出了部分 Ca^{2+} ,从而使其浓度升高,同时被置换出的 Ca^{2+} 在界面处不断向土体中扩散,导致了水泥土靠近界面处 Ca^{2+} 浓度的降低。

Mg^{2+} 浓度随时间在水泥土表层有升高的趋势,但在水泥土内部及土体中, Mg^{2+} 浓度逐渐降低。在水泥土内部 Mg^{2+} 逐渐与水泥水化产物发生反应,导致了 Mg^{2+} 浓度随养护时间降低,在水泥土表层, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的不断析出使其浓度升高,土体中的 Mg^{2+} 不断向水泥

土扩散,使其浓度降低。

SO_4^{2-} 浓度随时间在水泥土内部缓慢升高;在水泥土表层 60 d 前升高明显,60 d 后无明显变化;在土体中与水泥土的界面处 SO_4^{2-} 浓度随时间降低,较远位置无明显规律。由于土体中的 SO_4^{2-} 浓度较水泥土中高, SO_4^{2-} 不断向水泥土内部迁移,导致水泥土中 SO_4^{2-} 浓度随时间升高;因为水泥土表层的 SO_4^{2-} 浓度较高,与水泥水化产物反应速率的较水泥土内部迅速,所以 60 d 后浓度变化不大,可见 SO_4^{2-} 是导致劣化的主要成分之一。

Cl^- 浓度随时间在水泥土内部逐渐升高,在水泥土表层 60 d 前升高,60 d 后则有降低的趋势;在土体中, Cl^- 浓度均随时间逐渐降低。 Cl^- 分子量较小,扩散较快,土体中的 Cl^- 扩散至水泥土内部导致土体中 Cl^- 浓度逐渐降低,60 d 后水泥土劣化较严重,水泥土表层及土体中与水泥土界面处成分趋于一致,所以水泥土表层 Cl^- 浓度与土体中 Cl^- 浓度变化趋势一致。

图 9 为 90 d 龄期水泥土烧杯试样的微型贯入试验结果。

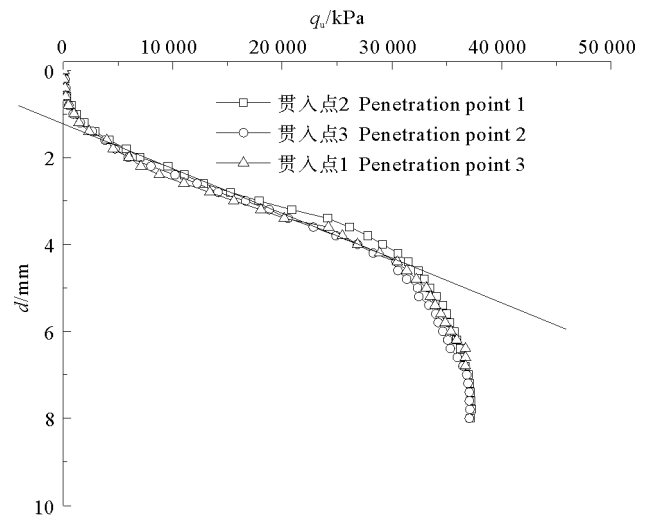


图 9 90 d 龄期原土养护水泥土微型贯入试验贯入曲线

Fig.9 Penetration curve of cement-soil micro-penetration test for 90 d original soil curing

杨俊杰等^[21]根据劣化及未劣化试样贯入阻力曲线特征定义了劣化深度(见图 10),如图所示,劣化层包括贯入阻力为零的完全劣化层(深度为 D_1)和劣化过渡层(深度为 D_2),劣化层的深度 D 即为劣化深度。

由图 10 可知,水泥土的劣化深度为 1.2 mm,劣化区水泥土中离子含量明显异于未劣化部分,但在未劣化区离子浓度均随深度的增加逐渐减少或逐渐增多,说明离子扩散先于扩散发生。

图 11 为基于上述试验结果与分析得到的水泥土和土中不同位置处各离子反应及扩散情况。

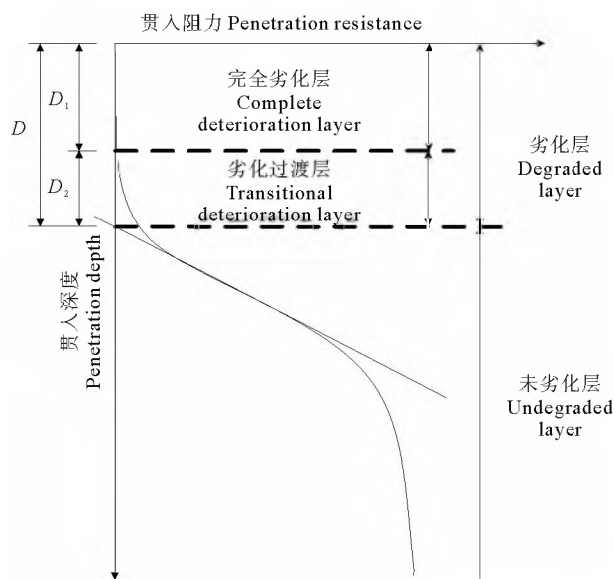


图 10 由贯入阻力曲线定义的劣化深度

Fig.10 Deterioration depth defined by penetration resistance curve

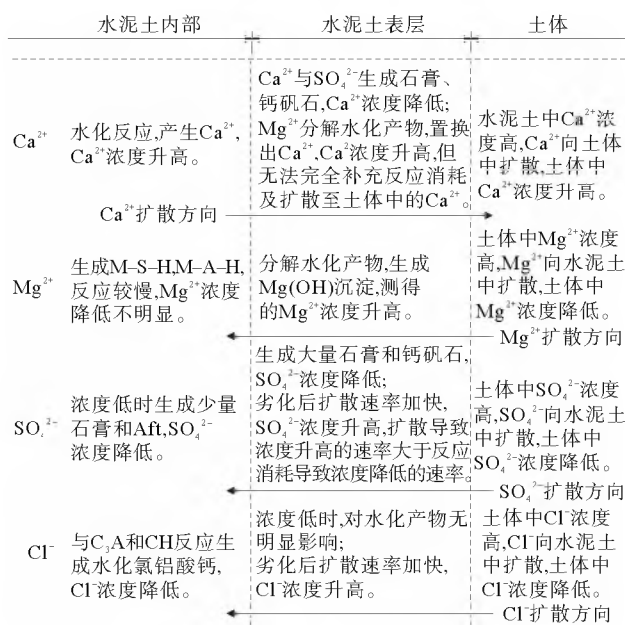


图 11 水泥土和土中不同位置处各离子反应及扩散情况

Fig.11 Ion reactions and diffusion at different locations in cement-soil and soil.

3 海相软土地水泥土劣化机理

水泥土强度的增加是缘于水化反应生成的水化产物的胶结作用并填充孔隙,而腐蚀离子对水泥土强度的影响体现在干预水化反应进程和分解水化产物两个方面。以下从上述两个方面分析水泥土劣化机理。

3.1 腐蚀离子干预水泥水化反应进程

3.1.1 水泥水化反应过程 水泥水化反应过程见图 12。

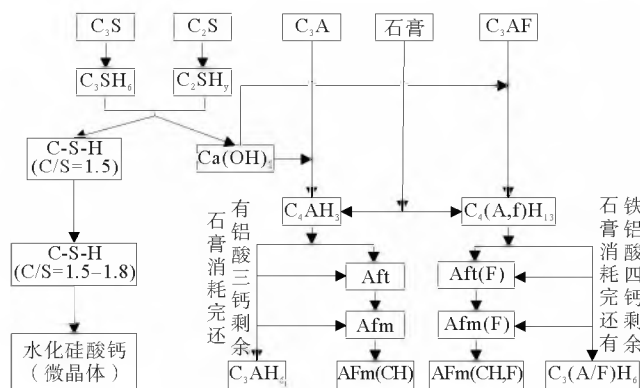
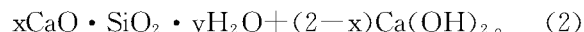
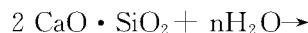
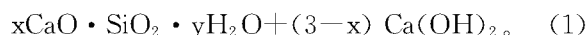
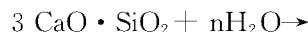


图 12 水化反应过程图

Fig.12 Hydration reaction process

① C₃S/C₂S 的水化

在硅酸三钙(C₃S)、硅酸二钙(C₂S)结构中,钙离子的配位数处于不规则状态,因而使钙离子具有较高的活性,其结构具有热力学不稳定性,遇水会发生水化反应。C₃S/C₂S的水化反应见下式:



C₃S及C₂S与水发生反应,生成水化硅酸钙(xCaO·SiO₂·yH₂O,此后简称为C-S-H)与氢氧化钙(Ca(OH)₂,此后简称为CH)。C-S-H为水泥水化最重要的产物,表面积大(100~700 m²/g),占水泥水化体积的50%~60%。CH为较为粗大的晶体,生成过多会造成水泥强度的降低,但其是维持水泥石体系较高碱度,稳定C-S-H的重要物质。

C₃S/C₂S的水化过程分为五个阶段:诱导前期、诱导期、加速期、减速期、稳定期。

诱导前期:Ca²⁺和OH⁻迅速释放,pH值迅速上升至12,溶液具有强碱性。此时期反应迅速,但时间较短,15 min内结束。

诱导期:该时期反应速率缓慢,持续2~4 h。诱导期结束时水泥土开始初凝。目前诱导期形成的机理有保护膜假说、半渗透膜假说、延迟成核假说。Skalay提出了较为统一的观点,认为当C₃S遇水后Ca²⁺和OH⁻迅速释放,一层缺钙的富硅层在C₃S表面形成,然后Ca²⁺被吸附到富硅层表面形成一个双电层,C₃S被包裹,溶解缓慢。由于C₃S仍在缓慢水化,待溶液中CH浓度过饱和时,CH析出,诱导期结束。由于SiO₄⁴⁻的迁移速度缓慢,所以C-S-H主要在靠近颗粒表面区形成,而CH晶体可以在远离颗粒表面或浆体的充水空间中形成。时间是水化反应开始后的2~4 h。

加速期:CH和C-S-H开始从溶液中析出,C₃S再

开始继续迅速地发生反应。大量放热,水泥开始硬化。时间是水化反应开始后的 4~8 h。

减速期:C-S-H 包裹着土颗粒表面,形成屏障,离子需要扩散到屏障内部才能继续反应。水化反应速率逐渐下降,受扩散速率控制。时间是水化反应开始后的 12~24 h。

稳定期:水化产物开始在 C_3S 粒子原始周界内部形成和生长,水化向稳定期转变。

② C-S-H 的转化

水化产物 C-S-H 的组成是不定的,其 CaO/SiO_2 的比值与所处的溶液中 CH 浓度有关:

CH 浓度较低时,C/S 值=1.5,C-S-H 表现为硅胶凝胶态。

CH 浓度较高时,C/S 值=1.5~1.8,C-S-H 表现为纤维状(称为 I 型 C-S-H)。

CH 浓度达到饱和时,C/S 值=2,C-S-H 表现为网格状(称为 II 型 C-S-H)。

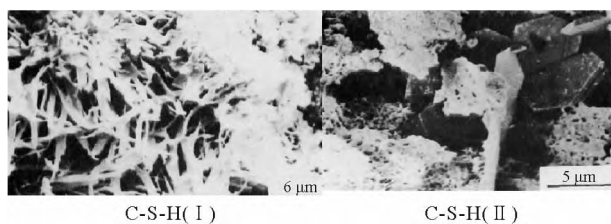


图 13 不同形态 C-S-H 扫描电镜图
Fig.13 Scanning electron microscopy of different morphologies of C-S-H

随着水化反应的,CH 不断生成,CH 浓度不断提高,C-S-H 的形态也随着时间缓慢变化。

③ C_3A 的水化反应

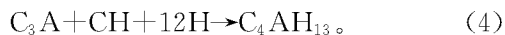
铝酸三钙(C_3A)由许多四面体、八面体组成, Ca^{2+} 松散的联结,其中含有 0.147 nm 的大孔穴 OH⁻可以很容易进入晶格内部。 C_3A 水化反应有两种水化方式:

C_3A 单独水化:



其中: C_4AH_{19} 在 $R.H < 85\%$ 时容易失水变成 C_4AH_{13} 。 C_4AH_{19} 、 C_4AH_{13} 、 C_2AH_8 、均为六方片状晶体,在常温下都处于介稳状态,有转化为等轴 C_3AH_6 的趋势。

④ CH 浓度达饱和时 C_3A 的水化:

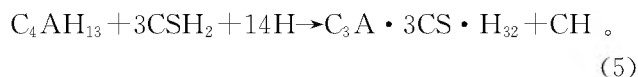


由于 C_4AH_{13} 在碱性环境中稳定存在且增长很快,会发生瞬凝的现象。

⑤ C_4AH_{13} 转化为 AFt 的反应。

在石膏存在的情况下, C_4AH_{13} 会与石膏反应生成三硫型水化硫铝酸钙(化学式 $C_3A \cdot 3CS \cdot H_{32}$,简称为

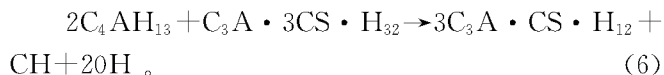
AFt)。



AFt 又称钙矾石,是一种溶解度比较低的膨胀性物质,生成 AFt 后,体积膨胀 1.27 倍,少量生成可以填充孔隙增强水泥土强度,但是生成过多时会引起水泥土的胀裂。

⑥ AFt 转化为 AFm 的反应

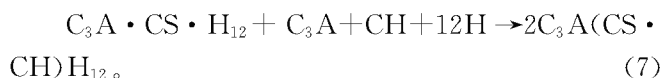
当石膏消耗完而 C_3A 还有剩余时,会发生下式的反应,生成单硫型水化硫铝酸钙(化学式 $C_3A \cdot CS \cdot H_{12}$,简称为 AFm):



与 AFt 类似,AFm 也是一种膨胀性产物。

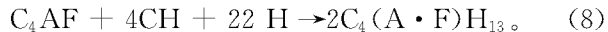
⑦ AFm 转化为 AFm(CH) 的反应

石膏掺量极少,所有的 AFt 都转化为 AFm 还有 C_3A 剩余

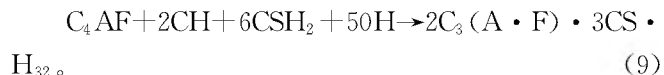


⑧ C_4AF 在无石膏环境中水化

无石膏时,在 $Ca(OH)_2$ 环境水化,化学反应见下式:

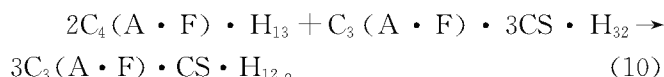


⑨ C_4AF 在无石膏环境中水化

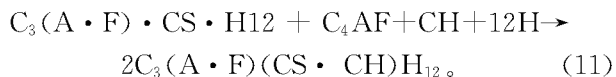


⑩ AFt(F) 转化为 AFm(F) 的反应

石膏不足时



⑪ AFm(F) 转化为 AFm(F,CH) 的反应



可以看出, C_4AF 与 C_3A 水化反应过程及产物非常相似。

根据结晶理论,硬化水泥浆体是由多种形貌的 C-S-H 以及钙矾石、CH 和单硫型水化硫铝酸钙等晶体交织在一起形成的。它们密集连生交叉结合、接触,形成牢固的结晶结构网。水泥石的强度取决于结晶结构网中接触点的强度与数量。

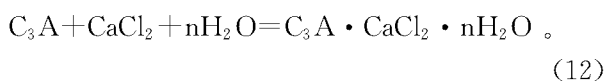
3.1.2 低含盐量利于水泥土强度的提高 很多学者得出了低浓度的腐蚀溶液会使水泥土强度增长的结论^[24-27],如 SO_4^{2-} 浓度低于 9 g/L, Cl^- 浓度低于 15 g/L 时。

根据水化反应过程可以看出,低含盐量利于水泥土强度提高可能有以下三方面原因:

(1)环境中的 Ca^{2+} 进入水泥土中加速了水化反应过程① $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$ 的水化中的诱导期中CH的溶出,促进诱导期的结束,起到一定的早强作用。同时 Ca^{2+} 浓度提高可使CH浓度提前达到饱和,促进网格状凝胶产物的生成。

(2)环境中的低浓度 SO_4^{2-} 进入水泥土中,可与溶剂中的 Ca^{2+} 生成石膏,从而促进⑤ C_4AH_{13} 转化为AFt的反应,该反应生成膨胀性物质钙矾石,少量的钙矾石能够填充孔隙,提高水泥土的强度。图4(c)中可以看出在28 d时水泥土内部的 SO_4^{2-} 浓度远低于环境中 SO_4^{2-} 浓度,说明在早期已经参加了反应。

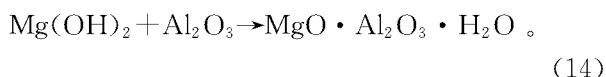
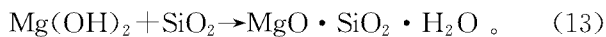
(3)低浓度的 Cl^- 可能会与 C_3A 和CH反应生成不溶性的水化氯铝酸钙,反应式如下:



水化氯铝酸钙的析出会填充孔隙,增加固相比例,提高早期强度;同时由于 Cl^- 的存在,会产生盐效应,致使熟料矿物溶解度增大,提高钙矾石的溶解度,阻止其晶体的形成与长大,从而减轻对水泥土的破坏作用。图4(d)中可以看出在28 d时水泥土内部的 Cl^- 浓度低于环境中 Cl^- 浓度,说明 Cl^- 在早期参加了反应。

3.1.3 高含盐量不利于水泥土强度形成 过高的含盐量会阻碍水化产物的形成,影响强度的提高。可能有以下三方面原因。

(1) Mg^{2+} 在水泥土中会发生两个干扰水化的反应:



式(13)、式(14)分别生成了水化硅酸镁(M-S-H)与水化铝酸镁(M-A-H),M-S-H会分散与C-S-H凝胶之中,由于M-S-H是一种松散物质,胶凝性较差,所以其存在会在一定程度上破坏C-S-H凝胶的完整性。图7中水泥土内部 Mg^{2+} 浓度随养护时间逐渐减低,说明了 Mg^{2+} 参与了水泥土后期反应。

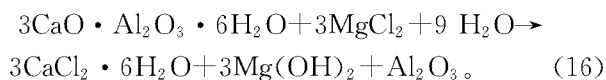
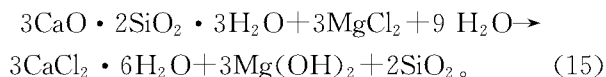
(2)大量存在的会导致 Ca^{2+} 以二水石膏的形式析出, Ca^{2+} 浓度的降低阻碍了溶液 $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$ 水化反应的进行。同时也降低了CH浓度,CH浓度较低时,会阻碍水化反应进行。

(3)当 Cl^- 浓度过高时,会与 C_3A 反应生成过量的水化氯铝酸钙,水化氯铝酸钙几乎没有凝胶作用,且此反应消耗很多CH与 C_3A ,不利于水化反应的进行。且水化氯铝酸钙还会包覆在土颗粒和水化产物(C-S-H和C-A-H)表面,阻碍水化反应的进一步反应。

3.2 腐蚀离子分解水化产物

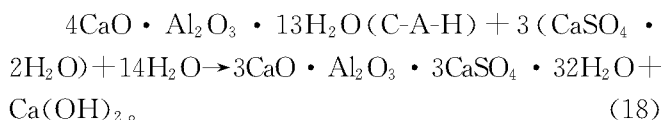
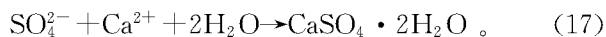
腐蚀离子分解水化产物将使水泥土强度降低,其机理可从以下四个方面阐述。

(1)土体中的 Mg^{2+} 在水泥土表面或通过孔隙进入水泥土中,与C-S-H和C-A-H发生如下反应:



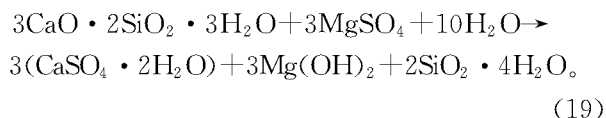
如式(15)、式(16)所示, Mg^{2+} 消耗了C-S-H与C-A-H,导致水泥土水化产物的分解,从而降低了水泥土的强度。由图7(b)可知,水泥土内部28 d后 Mg^{2+} 浓度逐渐降低,说明在水化反应基本完成后 Mg^{2+} 依然持续的发生反应,所以 Mg^{2+} 是强度形成后,导致水化产物分解的重要离子。

(2)当浓度较高时,会与土体中的 Ca^{2+} 及(C-A-H)发生如下反应。



如式(17)、式(18)所示,与 Ca^{2+} 发生反应产生大量石膏,析出结晶,石膏结晶体积是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 结晶的两倍,造成水泥土的胀裂,同时,石膏还会与C-A-H反应生成钙矾石,钙矾石体积为C-A-H体积的1.27倍,同样会造成水泥土的胀裂。

(3)当 Mg^{2+} 和同时大量存在时,会发生如下反应:



如式(19)所示,C-S-H发生分解,生成石膏与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,水化产物胶结性变差,同时石膏的析出会造成胀裂。

(4)也有学者认为, Mg^{2+} 、 Cl^- 同时存在且浓度较高时,生成氯铝酸盐和镁氧氯化物以取代硫铝酸盐,产生具有强烈腐蚀性的钾镁矾($\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$)。因此,当 Cl^- 和 Mg^{2+} 同时存在且浓度较大时,将进一步加剧水泥土的劣化。

4 结论

本文将水泥土和周围土体作为研究对象,基于室内试验得到的离子浓度时空分布规律,探讨了海相软土地水泥土劣化机理。

(1)水泥土劣化机理可分为腐蚀离子干预水化反应进程和分解水化产物两个过程,在干预水化反应过程中, SO_4^{2-} 浓度低于9 g/L、 Cl^- 浓度低于15 g/L时有利于水泥土强度的形成,反之,会阻碍强度形成。在分解水化产物过程中, Mg^{2+} 会置换出水泥水化产物中的 Ca^{2+} ,生成胶结性较差的物质,导致水泥土强度降低;

SO_4^{2-} 生成的膨胀性物质较少时会填充孔隙使水泥土强度升高,但过量的膨胀性物质会导致水泥土胀裂,进而降低强度、增大渗透性; H^+ 直接分解水化产物,使水泥土强度降低。

(2) Ca^{2+} 由水泥土向土体中扩散, Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 及 Cl^- 从土体向水泥土扩散。

(3) 随着水化反应的进行, Ca^{2+} 不断生成,水泥土中足够多的 Ca^{2+} 是保证水化反应进行及维持水化产物稳定的必要条件, Ca^{2+} 不断向土体扩散是水泥土劣化的原因之一。

参考文献:

- [1] Horpibulsuk S, Miura N, Nagaraj T S. Assessment of strength development in cement-admixed high water content clays with Abrams' law as a basis[J]. *Geotechnique*, 2003, 53(4): 439-444.
- [2] Hayashi H, Nishikawa J, Ohishi K, et al. Field Observation of Long-term Strength of Cement Treated Soil[M]. [s.l.]: Grouting and Ground Treatment, 2003, 598-609.
- [3] Ikegami M, Ichiba T, Ohishi K, et al. Long-term properties of cement treated soil 20 years after construction[C]//Proceedings of the International Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering. [s.l.]: Balkema Publishers, 2005, 16(3): 1199.
- [4] Hara H, Suetsugu D, Hayashi S, et al. Calcium leaching properties of lime-treated soil by infiltration of tidal river water[C]//The Eighteenth International Offshore and Polar Engineering Conference. [s.l.]: International Society of Offshore and Polar Engineers, 2008.
- [5] Hara H, Hayashi S, Suetsugu D, et al. Study on the property changes of lime-treated soil under sea water[J]. *Doboku Gakkai Ronbunshuu C/JSCE Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2010, 66(1): 21-30.
- [6] Cui X, Zhang N, Li S, et al. Deterioration of soil-cement piles in a saltwater region and its influence on the settlement of composite foundations[J]. *Journal of Performance of Constructed Facilities*, 2016, 30(1): 1-12.
- [7] 杨俊杰, 董猛荣, 孙涛, 等. 现场条件下水泥土劣化试验及劣化深度预测[J]. *中国水利水电科学研究院学报*, 2017(4): 297-302.
Yang J J, Dong M R, Sun T, et al. Test of cement soil degradation under in-suit conditions and degradation depth prediction[J]. *Journal of China Institute of Water Resources and Hydropower Research*, 2017(4): 297-302.
- [8] 杨俊杰, 袁伟, 许绍帅, 等. 水泥土渗透性的室内试验研究[J]. *广东公路交通*, 2012(2): 13-16.
Yang J J, Yuan W, Xu S H, et al. Experimental study on permeability of cement-treated soil [J]. *Guangdong Highway Communications*, 2012(2): 13-16.
- [9] 杨俊杰, 孙涛, 张玥宸. 腐蚀性场地形成的水泥土的劣化研究[J]. *岩土工程学报*, 2012(1): 130-138.
Yang J J, Sun T, Zhang Y C H. Deterioration of soil cement stabilized in corrosive site[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2012(1): 130-138.
- [10] 白晓红, 赵永强, 韩鹏举, 等. 污染环境对水泥土力学特性影响的试验研究[J]. *岩土工程学报*, 2007(8): 1260-1263.
- [11] Bai X H, Zhao Y Q, Han P J, et al. Experimental study on mechanical property of cemented soil under environmental contaminations[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2007(8): 1260-1263.
- [12] 崔新壮, 龚晓南, 李术才, 等. 盐水环境下水泥土桩劣化效应及其对道路复合地基沉降的影响[J]. *中国公路学报*, 2015, 28(5): 66-76.
Cui X Z H, Gong X N, Li S H C, et al. Deterioration effect of soil-cement pile under saltwater environment and its influence on composite foundation settlement of road[J]. *China Journal of Highway and Transport*, 2015, 28(5): 66-76.
- [13] 董晓强, 白晓红, 赵永强, 等. 硫酸侵蚀下水泥土的电阻率特性研究[J]. *岩土力学*, 2007, 28(7): 1453-1458.
Dong X Q, Bai X H, Zhao X H, et al. A study of electrical property of cemented soil eroded by H_2SO_4 solution [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2007, 28(7): 1453-1458.
- [14] 傅小茜, 冯俊德, 谢友均. 硫酸盐侵蚀环境下水泥土的力学行为研究[J]. *岩土力学*, 2008(S1): 659-662.
Fu X Q, Feng J D, Xie Y J. Mechanical behavior of soil cement under ambient with sulfate conditions[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2008(S1): 659-662.
- [15] 韩鹏举, 白晓红. 无机化合物对水泥土腐蚀的作用机理及试验[J]. *腐蚀与防护*, 2013(5): 381-384.
Han P J, Bai X H. Experiment and chemical mechanism of corrosive action of inorganic compounds on cemented soil[J]. *Corrosion & Protection*, 2013(5): 381-384.
- [16] 黄新恩, 白晓红, 王梅. 硫酸侵蚀环境下水泥土多元线性回归强度模型[J]. *路基工程*, 2009(4): 36-38.
Huang X En, Bai X H, Wang M. Multivariate linear regression strength model of cement-soil under sulfuric acid erosion environment[J]. *Subgrade Engineering*, 2009(4): 36-38.
- [17] 宁宝宽, 陈四利, 刘斌. 水泥土的环境侵蚀效应与破裂过程分析[J]. *岩石力学与工程学报*, 2005(10): 1778-1782.
Ning B K, Chen S L, Liu B. Fracturing behaviors of cemented soil under environmental erosion[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2005(10): 1778-1782.
- [18] 邢爱国, 李世争, 陈龙珠. 高速公路水泥固化盐渍土的试验研究[J]. *公路*, 2007(7): 76-80.
Xing A G, Li S Z, Chen L Z. Test and study on cement-stabilized saline soil in expressway[J]. *Highway*, 2007(7): 76-80.
- [19] 邢皓枫, 徐超, 叶观宝, 等. 可溶盐离子对高含盐水泥土强度影响的机理分析[J]. *中国公路学报*, 2008(6): 26-30.
Xing H F, Xu C H, Ye B K, et al. Mechanism analysis of influence of soluble salt ions on strength of salt-rich cement-soil[J]. *China Journal of Highway and Transport*, 2008(6): 26-30.
- [20] 张土乔, 龚晓南, 曾国熙. 海水对水泥土侵蚀特性的试验研究[C]. 秦皇岛: [s.n.], 1992.
Zhang T Q, Gong X N, Zeng G X. Experimental Study on Erosion Characteristics of Seawater on Cement Soil[C]. Qinhuangdao, [s.n.], 1992.
- [21] 赵永强, 白晓红, 韩鹏举, 等. 硫酸溶液对水泥土强度影响的试验研究[J]. *太原理工大学学报*, 2008(1): 79-82.
Zhao Y Q, Bai X H, Han P J, et al. Experimental study on compressive strength of cemented soil contaminated by sulfuric acid [J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2008(1): 79-

- 82.
- [21] 杨俊杰, 张玥宸, 闫楠, 等. 场地形成的水泥土的劣化室内模拟试验[J]. 土木工程与管理学报, 2012(3): 1-5.
Yang J J, Zhang Y CH, Yan N, et al. Laboratory simulation experiment on deterioration of cement stabilized soil in site[J]. Journal of Civil Engineering and Management, 2012(3): 1-5.
- [22] 闫楠. 滨海相软土地形成的水泥土的劣化过程研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
Yan N. Study on the Deterioration Process of Cement Soil Formed by Coastal Soft Soil Site [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015.
- [23] 闫楠, 杨俊杰. 海水浸泡下水泥土强度衰减室内试验研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017(1): 191-202.
Yan N, Yang J J. Experimental study on strength deterioration process of cement stabilized soil with seawater immersion[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2017(1): 191-202.
- [24] 韩鹏举, 白晓红, 赵永强, 等. Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 相互影响对水泥土强度影响的试验研究[J]. 岩土工程学报, 2009(1): 72-76.
Han P J, Bai X H, Zhao Y Q, et al. Experimental study on strength of cement soil under Mg^{2+} and SO_4^{2-} interaction influence[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2009(1): 72-76.
- [25] 韩鹏举, 刘新, 白晓红. 硫酸钠对水泥土的强度及微观孔隙影响研究[J]. 岩土力学, 2014(9): 2555-2561.
Han P J, Liu X, Bai X H. Effect of sodium sulfate on strength and micropores of cemented soil[J]. Rock and Soil Mechanics, 2014(9): 2555-2561.
- [26] 宁宝宽, 刘斌, 陈四利. 环境侵蚀对水泥土桩承载力影响的试验及分析[J]. 东北大学学报, 2005(1): 299-302.
Ning B K, Liu B, Chen S L. Bearing capacity study of cement-mixed soil pile under environmental erosion[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2005(1): 299-302.
- [27] 王晓倩, 杨俊杰, 董猛荣, 等. 海水浓度对水泥土强度的影响及机理[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2018(S2): 134-141.
Wang X Q, Yang J J, Dong M R, et al. The effect and mechanism of seawater concentration on cement soil strength[J]. Periodical of Ocean University of China, 2018(S2): 134-141.

Laboratory Study on Deterioration Mechanism of Cement Soil in Marine Clay Sites

DONG Meng-Rong^{1,2}, YANG Jun-Jie^{1,2}, WANG Man^{1,2}, LIU Qiang³

(1. The Key Laboratory of Marine Environment and Ecology (Ocean University of China), Ministry of Education, Qingdao 266100, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 3. College of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: In this paper, cement soil and surrounding soil were taken as the research object, and the spatial and temporal distribution law of ion concentration was obtained by using laboratory chemical analysis test, and the deterioration mechanism of cement soil in Marine clay site was revealed from the two processes of corrosion ion intervening hydration reaction process and decomposition hydration product diffused from cement soil to soil, while diffused from soil to cement soil. As the hydration reaction progressed, was constantly generated. Sufficient in cement soil is a necessary condition to ensure the hydration reaction and maintain the stability of hydration products. The continuous diffusion of to soil is one of the reasons for the deterioration of cement soil. The cement soil are beneficial to the strength of cement soil when the concentration is low, while the cement soil will swell and crack when the concentration is high. The presence of in cement soil can hinder the generation of hydration products and the decomposition of hydration products, but the effect is not obvious at low concentration. The concentration of 、 in soil is higher than that in cement soil, and they react with hydration products to produce substances with poor cementation and high expansion at cement soil surface, which promotes the deterioration of cement soil.

Key words: marine clay; cement soil; deterioration mechanism; ion concentration; spatial and temporal distribution law

责任编辑 徐 环