

水泥石灰固化软土中的钙矾石形成研究

李 晨, 张正甫, 刘松玉, 程 亮

(东南大学岩土工程研究所, 江苏 南京 210096)

摘 要: 使用水泥或石灰来改良软土工程特性的技术很早以前就已经提出并得到广泛使用, 然而针对水泥或石灰固化软土的研究结果显示由于钙矾石等高膨胀性矿物的生成可能会使得固化土发生了严重的膨胀破坏。通过 X 射线衍射试验(XRD)和扫描电子显微镜检查法(SEM)可以鉴定固化材料中是否有针状结晶的钙矾石存在。本文对钙矾石对水泥或石灰固化土性质的影响及原因的研究进行了回顾, 同时对各因素包括 pH、含水率、温度、黏粒含量和硫酸盐化水平对钙矾石生成的影响进行了总结。结果表明钙矾石的生成对水泥或石灰固化土的影响有利有弊, 且钙矾石的生成是一种复杂的现象, 受到多因素的影响。

关键词: 软土; 固化; 水泥; 石灰; 钙矾石

中图分类号: TU47

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2013)S2-0662-04

作者简介: 李 晨(1988-), 男, 江苏南京人, 硕士研究生, 岩土工程专业。E-mail: lichen0907nj@163.com。

Ettringite formation in lime and cement-stabilized clay

LI Chen, ZHANG Zheng-fu, LIU Song-yu, CHENG Liang

(Institute of Geotechnical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: Improving the behaviour of soft clays using lime or cement is not new. The studies report the high swelling failures in lime and cement-stabilized clays due to the formation of swelling minerals such as ettringite. The formation of needle-shaped ettringite in the stabilized materials can be identified using the X-ray diffraction (XRD) and the scanning electron microscopy (SEM). The earlier studies on the influence of ettringite upon the lime and cement-stabilized clays are reviewed and the factors influencing ettringite formation are examined. The results indicate that the formation of ettringite has both pros and cons in lime and cement-stabilized clays, and it is a complex phenomenon influenced by several factors.

Key words: clay; stabilization; cement; lime; ettringite

0 引 言

中国地域广大, 有各种成因的软土层, 其特点是含水率高、孔隙比大、抗剪强度低、压缩性高、渗透性差、受力后沉降稳定时间长。由于软土的以上特点致使其很难满足高速公路对地基变形和稳定性的要求, 因此需要进行加固, 其中水泥土搅拌法是最为常用的加固方法之一^[1]。然而, 大量的工程实例及研究表明在对含有硫酸盐的土壤进行固化时, 会产生很大程度的体积膨胀, 从而使得固化土发生破坏^[2-3]。这是由于生成了高膨胀性矿物(如钙矾石和硅灰石膏)从而致使被固化土产生体积膨胀。钙矾石的生成是一种非常复杂的现象, 并且随时间的推移其稳定性极富争议^[4]。为了研究水泥或石灰固化含硫酸盐软土的可行性及固化土的耐久性, 有必要对固化土中的钙矾石进行研究。本文将从钙矾石对固化土的影响及钙矾石生成的影响因素两个方面对以往研究成果进行回顾与总

结。

1 固化土中的钙矾石

扫描电子显微镜检查法(SEM)是用来鉴定被固化材料中生成钙矾石的最常用的技术方法^[4]。一些学者曾经报导在石灰和水泥改良含硫酸盐系统中有针状的钙矾石生成(图1, 2)。图1为生石灰固化含硫酸钠土壤中生成的钙矾石晶体^[4], 图2为NCS固化剂(由石灰、水泥等合成添加剂改性而成, 下同)改良的亚黏土在90 d养护龄期后试样内部的针状钙矾石晶体结构(ET)^[5]。笔者曾对正常养护90 d的水泥固化土(水泥/干土=0.3)进行了电镜扫描测试, 结果如图3所示^[6]。

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAJ01B02-01); 国家自然科学基金项目(51279032)

收稿日期: 2013-07-17

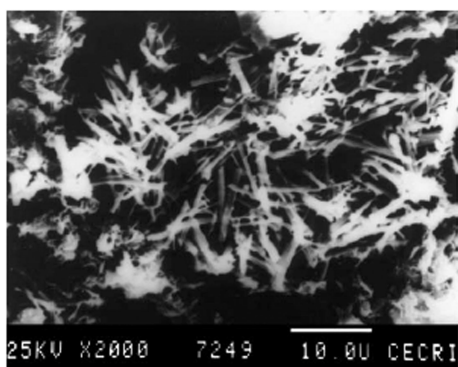


图 1 生石灰—硫酸钠改良软土中生成的钙矾石 (养护 45 d)

Fig. 1 Ettringite formation in quicklime-sodium sulphate-treated soft clay (after 45 days treatment)^[4]

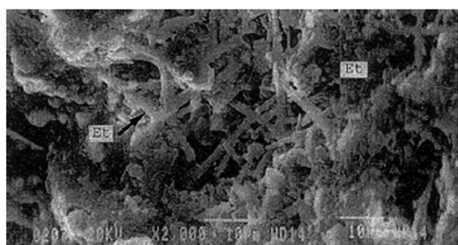


图 2 12%掺量 NCS 固化剂固化亚黏土中生成的钙矾石

Fig. 2 Ettringite formation in loam stabilized with 12% new cement like stabilizer (NCS)^[5]

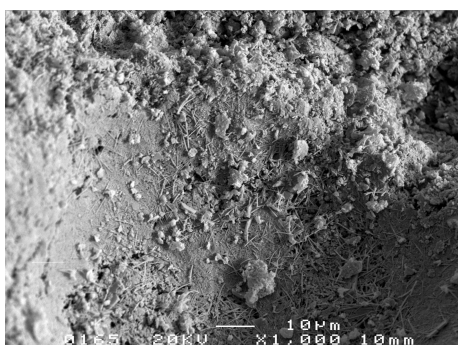


图 3 水泥固化土中生成的钙矾石 (养护 90 d)

Fig. 3 Ettringite formation in cement-stabilized soils (after 90 days treatment)^[6]

图 3 中可以明显看到大量杆状钙矾石晶体和无定形的 CSH 胶体, 后者为水泥的主要水化胶结产物, 前者可以有效地降低固化土的水分, 填充固化土孔隙^[6]。

水泥和石灰改良土中 (特别是在富含硫酸盐的环境下) 经常发现钙矾石的存在, 这是由于固体材料中的钙、铝和铁之间会发生反应生成钙矾石。钙矾石的生成会使固体体积增长并导致严重的破裂和凝结物的破坏。Bolan 等^[7]曾研究报告了在两种不同环境下钙矾石的生成。在钙离子存在的条件下, 钙矾石的基本形态是以硫酸盐和氧化铝反应化合物的形式存在的, 当

这种化合物溶解并且再一次在土壤中的裂隙或空隙中沉淀时, 钙矾石则出现了第二种形态。固化初期膨胀的有害性没有得到关注是因为化学反应尚未结束。然而在固化土硬凝后及凝结物的稳定过程中, 钙矾石会对固化土产生不利影响。

2 钙矾石对固化土的影响

早期一些学者研究发现钙矾石对波特兰水泥混凝土和水泥固化材料会产生有利的影响。在 NCS 固化剂固化的亚黏土中研究者们发现生成了非膨胀型的钙矾石使得强度有所提高, 且其强度增长幅度与生成钙矾石的数量成正比^[8]。这种强度的增长是因为生成钙矾石的过程中消耗了水分, 使得干密度有所提高。

还有学者对混凝土经硫酸盐侵蚀后钙矾石的生成进行了研究报导^[9-12]。这些研究结果表明石灰改良软土中存在的硫酸盐会提高膨胀性并使被固化土产生碎裂, 这是由于生成了钙矾石的缘故。

傅小茜等^[3]对硫酸盐 (Na_2SO_4) 侵蚀环境下水泥土的力学行为进行了研究, 发现硫酸盐溶液中的试样强度在 28 d 龄期内快速增加, 但随着龄期的进一步延长, 试样的抗压强度出现下降, 在 90 d 龄期后, 强度基本保持不变。他们认为 28 d 龄期内水泥土的强度就达到较高的值是由于硫酸根离子能与水泥土中的水泥水化产物发生化学作用, 产生体积更大的产物, 堵塞了一部分孔隙, 对强度有一定的积极作用, 这点与上述学者结论相一致, 而后期强度的下降他们认为这是由于水分的破坏作用。

3 钙矾石生成的影响因素

随着时间的发展, 有很多因素对钙矾石的特性会产生影响, 比如黏土矿物、PH 值、水分、硫酸盐含量以及温度。

(1) pH 的影响

改良土中 pH 的增长是由于石灰或水泥发生反应从而使得碱性增加。pH 增长高于 9 时会使得硅和铝溶解, 从而诱发了一些反应产物生成, 包括钙矾石^[4]。在强碱性环境下, 石灰或水泥会与氧化铝和硫酸盐反应生成钙矾石。

(2) 水分的影响

水分的存在会促进钙矾石的生成, 并且会在凝结物表面形成横向和纵向的纹理。因此, 由裂缝或接缝渗透进入的雨水或水蒸气会进一步促进固化土中钙矾石的生成。有研究成果表明, 破旧排水系统或者水注产生长期的水份积累会使石灰改良含硫酸盐土壤产生显著的膨胀^[4]。

(3) 温度的影响

一些学者对于温度对钙矾石形成的影响进行了研究^[9, 14-15]。Hunter^[14]报告说含硫酸盐土壤中的石灰诱发的膨胀反应时由于生成了钙矾石以及硅灰石膏。他报导了在温度低于 15℃, 含铝的条件下钙矾石的生成以及钙矾石转变成为硅灰石膏的过程: 黏土矿物与过量的硅和铝反应会生成钙矾石($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), 随后转变为硅灰石膏($\text{Ca}_6[\text{Si}(\text{OH})_6]_2 \cdot (\text{CO}_3)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$)。当温度高于 15℃时, 钙矾石则显得更加稳定。

(4) 黏粒含量的影响

土壤中的黏粒含量对于石灰水泥固化含硫酸盐软土中钙矾石的生成以及固化土的膨胀性具有十分重要的影响。Sherwood^[13]指出对于低黏土含量的试样, 生成钙矾石而引起的强度损失并不十分显著。Hunter^[14]观察到即使是在硫酸盐含量达到 20500 ppm 的土壤(黏土含量<10%)中产生的膨胀也很小。Mitchell 等^[15]研究发现和蒙脱土相比较, 高岭土(富含氧化铝)易生成更多的钙矾石。

(5) 硫酸盐的影响

早期关于硫酸盐侵蚀的案例研究很少, 且迄今为止关于达到足够造成膨胀的硫酸盐含量的级别还没有一个确切的研究成果。Sherwood^[13]报道当硫酸盐级别达到 0.25%时, 石灰固化伦敦黏土的强度下降 24%, 当硫酸盐含量达到 2%时, 其强度下降 67%。这些发现与 Hunter^[14]的研究结果相符, 该结果拟定 1%的硫酸盐含量为造成造成土壤膨胀的界限。然而 Mitchell 等^[15], 以及 Snedker^[16]则提到即使含量低达 0.3%也足够诱发膨胀问题。Raja^[17]指出在膨润土—石灰混合物中即使硫酸盐的含量低达 500 ppm 也足够引起显著的膨胀效应。Petry^[18]提到对于石灰改良土中的硫酸盐含量, 当其达到 0.2%就有引发膨胀的可能性, 而当其达到 1%时就会对结构产生严重的破坏。McCallister 等^[19]的室内试验结果表明, 当硫酸盐含量处于 0.01%~0.50%时会引起轻微至中等程度的膨胀, 处于 0.5%~1.2%时会造成中等至严重程度的膨胀问题, 而当含量超过 1.2%时会导致巨大的膨胀并产生严重的损坏。

在水泥固化土中有限地生成钙矾石对固化来说是有利的。对于粗颗粒土壤, Sherwood^[13]发现在硫酸盐含量为 0.25%~3%、水泥掺量为 10%的水泥固化沙土中, 抗压强度没有受到影响。但是对于含黏土颗粒的土壤应当慎重, 因为这种土壤中的低含量(0.2%)的硫酸盐的存在也会使强度损失达到 50%。水泥固化软土即使在硫酸盐浓度很低的情况下也很容易受到侵蚀, 并且关于不同浓度的硫酸盐对石灰和水泥固化土的侵蚀还需要进一步的研究。硫酸盐所诱发的膨胀是

一个复杂的现象, 其与一系列的影响因素有关, 如土壤化学性质、黏土矿物、存在的金属阳离子种类以及硫酸盐含量等级。同样, 还可以看出只要在合适的条件下, 即使硫酸盐含量低达 0.03%~0.05%也会造成严重的膨胀问题。

4 结 语

本文对学者们关于钙矾石对水泥石灰固化土性质的影响及原因的研究进行了回顾, 同时对各因素包括 pH、水分、温度、黏粒含量和硫酸盐化水平对钙矾石生成的影响进行了总结。

钙矾石的生成对水泥石灰固化土的影响有利有弊: 固化早期钙矾石的生成可以填充固化土孔隙, 对强度增长起到有利作用, 非膨胀性的钙矾石可以使固化土的强度得到提高, 且与生成的钙矾石数量成正比。固化后期硫酸盐的存在会诱发固化土中生成膨胀性的钙矾石从而致使已经发生硬凝的固化土产生膨胀破坏, 强度大大降低。

钙矾石的生成及其性质受到有很多因素的影响, 包括 pH、水分、温度、黏粒含量和硫酸盐化水平。当温度较高时(高于 15℃)钙矾石更加稳定。当 pH 值较高、水分较多、黏粒含量及硫酸盐含量较高时, 固化土中生成钙矾石而产生膨胀破坏的现象更为明显, 强度损失更为显著。

参考文献:

- [1] 刘松玉, 钱国超, 章定文. 粉喷桩复合地基理论与工程应用[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006: 18 - 21. (LIU Song-yu, QIAN Guo-chao, ZHANG Ding-wen. The principle and application of dry jet mixing composite foundation[M]. Beijing: China Architecture and Building Press, 2006: 18 - 21. (in Chinese))
- [2] 宁宝宽, 陈四利, 丁梧秀, 等. 环境侵蚀下水泥土的强度及细观破裂过程分析[J]. 岩土力学, 2009, 30(8): 2215 - 2219. (NING Bao-kuan, CHEN Si-li, DING Wu-xiu, et al. Analysis of meso-fracture process of cemented soil under environmental erosion[J]. Rock and Soil Mechanics, 2009, 30(8): 2215 - 2219. (in Chinese))
- [3] 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, 29(增刊): 659 - 662. (FU Xiao-qian, FENG Jun-de, XIE You-jun. Mechanical behavior of soil cement under ambient with sulfate conditions[J]. Rock and Soil Mechanics, 2008, 29(S0): 659 - 662. (in Chinese))
- [4] RAJASEKARAN G. Physico-chemical behaviour of lime treated marine clay[D]. Madras: Indian Institute of

- Technology, 1994: 452 - 453.
- [5] KAMON M, NONTANANANDH S. Combining industrial wastes with lime for soil stabilization[J]. Geotechnical Engineering, ASCE, 1991, **117**: 1 - 17.
- [6] 易耀林, 张正甫, 李 晨, 等. 磷渣和电石渣在软土固化中的应用[J]. 西南交通大学学报, 2013, 待刊. (YI Yao-lin, ZHANG Zheng-fu, LI Chen, et al. Initial investigation into the use of phosphorous slag and carbide slag for soft soil stabilisation[J]. Journal of Southwest Jiaotong University, 2013, in press. (in Chinese))
- [7] BOLAN N S, SYERS J K, TILLMAN R W, et al. Effect of liming and phosphate additions on sulphate loading in soils[J]. Soil Sci, 1988, **39**: 493 - 504.
- [8] KAMON M, TOMOHISA S, TSUBOUCHI K, et al. Reutilization of waste concrete powder by cement hardening [J]. Jpn Soc Mater Sci, 1988(37): 1260 - 1265 .
- [9] MEHTA P K, KLEIN A. Investigation on the hydration products in the system $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [J]. Highway Res, 1966(90): 328 - 352.
- [10] DEPUY G W. Chemical resistance to concrete, significance of tests and properties of concrete and concrete making materials[M]. ASTM 169C, KILEGER P, LAMOND J, ed. ASTM West Conshohocken, 1994: 263 - 281.
- [11] CORDON W A. Resistance of soil-cement exposed to sulphates[J]. Highway Res, 1962, **309**(92): 103 - 126.
- [12] HOLLIS B G, FAWCETT N D. Laboratory investigation of the use of mixtures and pulverised fuel ash for soil stabilization[J]. Roads Construction, 1966(44): 3 - 6.
- [13] SHERWOOD P T. Effect of sulphate on cement and sulphate treated soils [J]. Highways Res, 1962(353): 98 - 107.
- [14] HUNTER D. Lime-induced heave in sulphate-bearing clay soils[J]. Geotechnical Engineering, ASCE, 1988(114): 150 - 167.
- [15] MITCHELL J K, DERMATAS D. Clay soil heave caused by lime—sulphate reactions[M]. ASTM Special Technical Publication 1135, ASTM, Philadelphia P A, 1992: 41 - 64.
- [16] SNEDKER E A. M40-Lime stabilization experiences [J]. Lime Stabilization the Institution of Engineers, 1996: 142 - 158.
- [17] RAJA A. Influence of sulphates on consolidation and swelling behaviour of lime treated calcium bentonite [M]. Madras: Indian Institute of Technology, 1990: 114 - 115.
- [18] PETRY T M. Studies of factors causing and influencing localized heave of lime treated clay soils (sulphate induced heave) [R]. Vicksburg: Contract Report US Army Engineers, Waterways Experiment Station, 1994.
- [19] MCCALLISTER L D, TIDWELL L. Double lime treatment to minimize sulphate-lime induced heave in expansive clays[R]. Vicksburg, Miss: Draft Technical Report US Army Engineers, Waterways Experiment Station, 1997.

(本文责编 黄贤沙)