

硅酸盐无机胶粘剂 与胶结土壤抗压强度关系的研究^①

赵希英, 贺孝先, 王时越, 燕魁, 贺映滨

(昆明理工大学粘接研究所, 云南昆明 650051)

摘要 通过改变硅酸钠无机胶粘剂中固化剂的加入量, 测定胶结后土壤的抗压强度, 并对试件土进行 X 射线衍射的结构分析, 从实测和机理两方面综合得到, 固化剂的加入量与抗压强度关系, 近似于一个开口向下的抛物线. 给出了胶量、强度、成本之间的关系图.

关键词: 固化剂; 抗压强度; X 衍射分析

中图分类号: TQ433.5⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2001)03-114-05

0 前言

目前土壤胶粘剂及应用的研究课题, 越来越受重视. 因为它对在水坝建造、公路修建、边坡加固、移沙固定及军事等方面的应用起到很大作用. 还可在节能、保护环境及生态平衡等方面, 发挥其应有的效用. 近年来虽然国内外已有人研究和试用土壤胶粘剂, 但都因固化条件、成本、性能及环保问题等因素, 满足不了使用要求. 这样就有必要研制一种低成本、高强度、施工工艺简单而且要符合环保要求的新型土壤胶粘剂. 为此我们根据需求, 并在前期研究工作的基础上, 通过改变配方及施工工艺, 研制出一种能够满足多方要求的新型土壤胶粘剂. 本文主要论述了改变胶粘剂中固化剂(活化剂)的加入量对胶结土壤后抗压强度的影响. 并从中找出施工工艺、量、强度、成本诸因素之间的关系. 并进行 X 射线衍射分析, 从理论上给以支持.

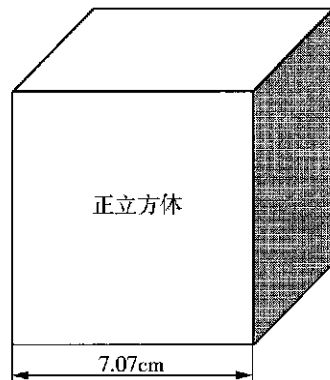


图 1 立方体试件

1 试验部分

1.1 试件

将任选土打碎, 粒度为 0.355mm~0.9mm, 然后加入配好的胶粘剂, 均匀搅拌后制成立方体试件见图 1. 土质化学成分质量分数分析见表 1.

表 1 化学成分质量分数分析

材料	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Na	Pb	Si	Ti	Zn
土	< 3%	0.5%	0.3%	> 10%	0.5%	> 1%	0.05%	> 5%	1.5%	0.03%

1.2 测试方法

将配好的胶液加入定量土中搅拌均匀后放入模型中, 待初凝后(一般 2~8h)取出, 自然养护 3 天以上. 在 MTS810Teststar 材料试验机上测定抗压强度.

① 收稿日期: 2001-03-02;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59962001), 云南省自然科学基金资助项目(99E0034M);

第一作者简介: 赵希英(1956~), 男, 工程师, 主要研究无机非金属材料.

2 测试结果与分析

2.1 抗压强度

2.1.1 测试结果

胶结后土壤材料的抗压强度主要反映岩土胶粘剂对土的固结强度. 氟硅酸钠加入量与抗压强度关系见图 2.

2.1.2 原理

硅酸钠是硅酸盐类中一种用途非常广泛, 遍及各个部门的化学工业产品, 产量大、易购买及价格低, 是选用中比较理想的材料之一.

(1) 土壤胶粘剂的作用原理是硅酸钠和某种物质起化学反应形成凝胶而产生固结作用. 能活化硅酸钠使其首先变成硅酸溶胶, 而后转变为硅酸凝胶的物质叫硅酸钠活化剂. 凡能降低硅酸钠 pH 值并可提供 H⁺ 使硅酸钠转变为可缩聚的活化状态的物质都可作为活化剂(或叫改性剂)^[1]. 现以模数值为 3 的硅酸钠(实际选用

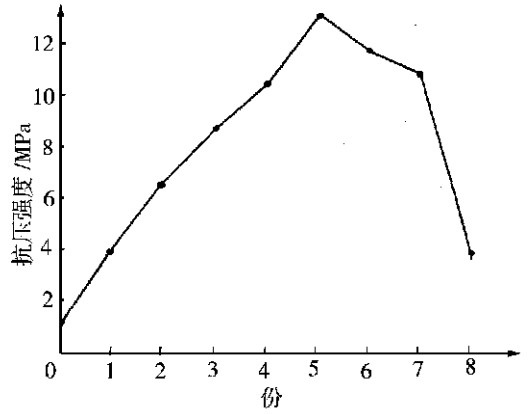
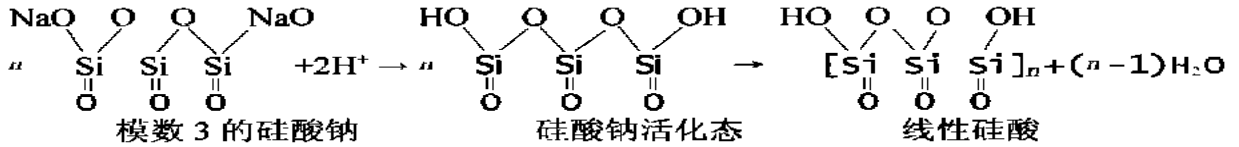


图 2 氟硅酸钠加入量与抗压强度的关系

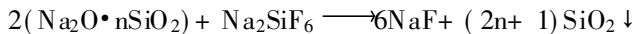
的硅酸钠模数近似于 3) 为例, 活化过程如下. 硅酸钠的分子结构式为 Na-O-Si(O)_n-Na, n—模数值, 模数值在 3 以上称为“中性”硅酸钠. 模数值在 3 以下称为“碱性”硅酸钠^[2].

(2) 活化过程

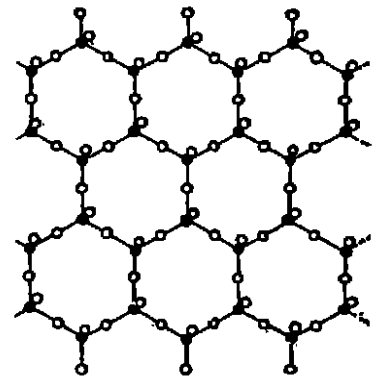


因线性硅酸缩聚到一定程度, 硅酸分子间相互之间作用缠绕, 形成网状结构, 从而能使硅酸胶凝. 对水溶性硅酸钠来说, 有很多材料都可将其改性, 但比较有效的改性剂(活化剂)及固化剂是氟硅化物(如氟硅酸钠). 再加之氟硅酸钠与硅酸钠结构相似, 则二者反应后形成的凝胶强度会提高. 这样随着两种物质的参与量不同, 与土壤胶结后其抗压强度也会不同.

(3) 硅酸钠和氟硅酸钠与土壤混合后发生如下化学反应, 形成凝胶. 化学反应式为:



反应后产生部分 SiO₂. 但单独的 SiO₂ 分子是不稳定的, 包括土中的 SiO₂ 分子, 总倾向于形成 [SiO₄] 四面体. 或者说得更明确些, 4 价的 Si 离子要求四个氧离子将它包围才能起到“屏蔽”的作用, 而两个氧离子是不够的. 由于 [SiO₄] 四面体通过共角互相结合, 则每个四面体的四角共有四个氧离子, 按共角连结可形成一个空间网络如图 3^[3]. 两种网状结构间相互作用, 并将周围的土牢牢地固结在一起. 使胶结后的土具有一定的抗压强度. 随着氟硅酸钠加入量的增加, 产生的 SiO₂ 分子增多, 使得两种网状结构间相互作用的效果更好, 空间网络更密, 抗压强度也会随着增大.



• = Si; ○ = O

图 3 (SiO₄)四面体连结方式

2.1.3 分析

(1) 由图 2 得, 氟硅酸钠为零时抗压强度很低. 其原因是, 虽然土中的层间水、吸附水及空气中的水份能给硅酸钠提供 H⁺, 形成网状结构, 而使硅酸凝胶. 但因凝胶强度不高, 而 SiO₂ 分子按共角连结可形成的空间网络比较稀疏, 两种网状结构在

一起结合作用的效果不好,所以抗压强度很低;

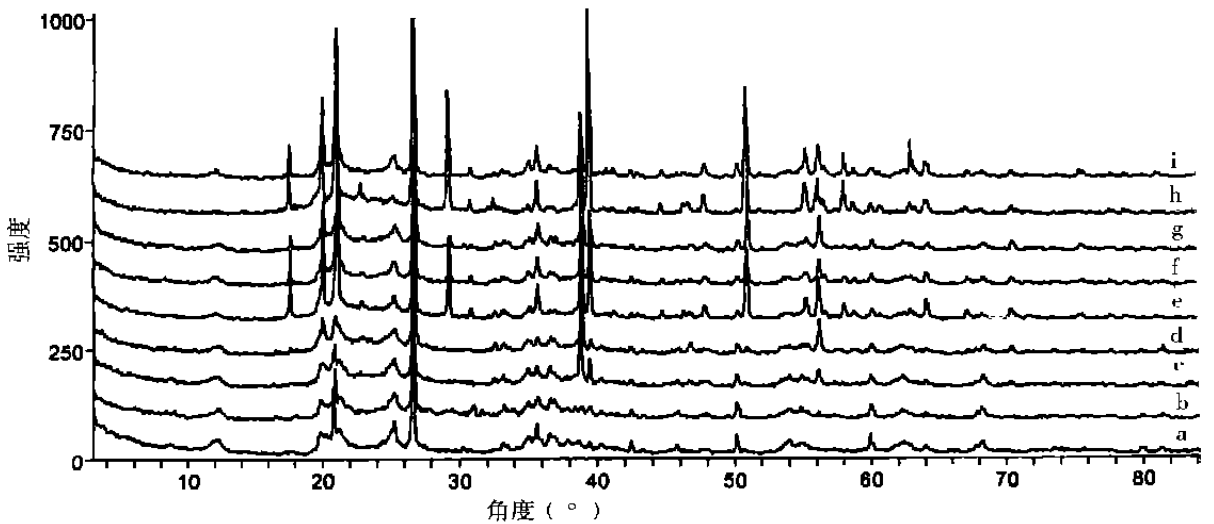
(2) 随着氟硅酸钠加入量的增加,抗压强度随着增大,直至达到最大.见图 2 氟硅酸钠加入量从 0~ 5 份这段图形.原因是,其一产生的 SiO₂ 分子增多,使得 SiO₂ 分子按共角连结构可形成的空间网络越来越密实;其二氟硅酸钠与硅酸钠反应形成的硅酸凝胶强度逐步增高;其三两种网状结构能有机地结合在一起且作用的效果很好,所以抗压强度增大.

3) 随着氟硅酸钠加入量的继续增加,抗压强度反而下降.见图 2 氟硅酸钠加入量从 5 份到 8 份这段图形.因选用的硅酸钠是液体型,在与土及胶中的固化剂或活化剂(改性剂)混合在一起发生反应时,定量的硅酸钠中的含水量是定值,这样一来就有个饱和度问题.而水分在这些混合物中以 OH 基团的形式进入结构中,少数则以 H₂O 分子的形式作为结构中的层间水.如出现过饱和现象,一方面破坏了正常的化学反应过程,另一方面破坏了氢键体系使得上述两种网状结构不能有机地结合在一起发挥有效的作用.故抗压强度会逐渐降低.再用个实例说明问题,氟硅酸钠加入量从 5 份到 8 份的密度依次为 1.44g/cm³、1.43g/cm³、1.37g/cm³、1.21g/cm³.

2.2 X 射线衍射

2.2.1 测试结果

将固结的土样,取小部分磨成 200 目的粉末,在日本理学 2000 型 X 射线衍射仪上进行分析,所测试结果见图 4.



a- 原始土样; b- Na₂SiF₆ 量为 0 份的土样; c- Na₂SiF₆ 量为 2 份的土样; d- Na₂SiF₆ 量为 3 份的土样; e- Na₂SiF₆ 量为 4 份的土样; f- Na₂SiF₆ 量为 5 份的土样; g- Na₂SiF₆ 量为 6 份的土样; h- Na₂SiF₆ 量为 7 份的土样; i- Na₂SiF₆ 量为 8 份的土样

图 4 固化剂加入量不同的土样 X 射线衍射谱图

2.2.2 分析

混合物的 X 射线是由各组成物相的粉末衍射谱权重叠加出来的.在叠加过程中各组成物相的各衍射线的位置不会发生变动.但在 X 射线衍射谱图上可表现出物质结晶好、坏,有序、无序.有序结晶好的物质,在谱图上表现为峰窄而高、匀而对称、明锐而清晰,结晶差无序的物质,在谱图上表现为峰宽化、强度减弱、相邻的峰重叠合并等现象.

(1) 对原始土进行 X 射线衍射分析,测得主要组成物有 SiO₂、CaAl₂Si₂O₈•4H₂O、NaO•3Al₄Si₆O₁₅(OH)₆•4H₂O;

(2) 对胶结土中固化剂不同含量的试样分别进行 X 射线衍射分析,测得主要组成物分别是 SiO₂、CaAl₂Si₂O₈•4H₂O、NaO•3Al₄Si₆O₁₅(OH)₆•4H₂O、NaF、Na₂SiF₆. 9 种土样中各组成物对比见表 2 至表 5.

表 2 $\text{NaO} \cdot 3\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

试样	2- Theta	d(A)	I%	2- Theta	d(A)	I%	2- Theta	d(A)	I%
a	12.221	7.2364	6.9	25.260	3.5229	15.8	62.382	1.4873	5.4
b	12.243	7.2235	7.2	25.240	3.5255	11.7	62.240	1.4904	7.2
c	12.316	7.1805	5.8	25.243	3.5252	12.6	62.358	1.4879	6.7
d	12.164	7.2700	4.8	25.279	3.5202	11.1	62.081	1.4938	4.8
e	12.231	7.2336	3.8	25.206	3.5303	6.9	62.186	1.4916	5.2
f	12.101	7.3075	5.8	25.222	3.5280	10.2	62.132	1.4927	4.9
g	12.228	7.2372	6.2	25.282	3.5198	16.2	62.281	1.4895	9.0
h				25.236	3.52604.6				
i	12.084	7.3182	4.9	25.276	3.5207	9.5			

表 3 2- Theta 18° ~ 22° 间各土样组成物

试样	2- Theta	d(A)	I%	组成物	2- Theta	d(A)	I%	组成物
a	19.937	4.4498	12.4	SiO_2	20.765	4.2741	34.2	SiO_2
b	19.842	4.4708	13.0	SiO_2	20.883	4.2503	26.5	SiO_2
c	20.038	4.4276	13.9	SiO_2	20.875	4.2519	17.9	SiO_2
d	19.963	4.4440	24.0	SiO_2	20.881	4.2506	17.3	SiO_2
e	20.024	4.4306	42.9	Na_2SiF_6	21.074	4.2121	100.0	Na_2SiF_6
f	20.020	4.4315	43.2	Na_2SiF_6	21.086	4.2098	73.3	Na_2SiF_6
g	20.028	4.4298	42.5	Na_2SiF_6	21.150	4.1972	46.7	Na_2SiF_6
h	19.957	4.4453	37.3	Na_2SiF_6	21.007	4.2254	64.8	Na_2SiF_6
i	19.971	4.4423	48.3	Na_2SiF_6	21.039	4.2190	84.0	Na_2SiF_6

表 4 2- Theta 53° ~ 57° 间各土样组成物

试样	2- Theta	d(A)	I%	组成物	2- Theta	d(A)	I%	组成物
a	53.978	1.6973	4.6	SiO_2	54.863	1.6712	3.8	SiO_2
b	54.014	1.6971	5.8	SiO_2	54.844	1.6726	5.8	SiO_2
c	54.961	1.6960	6.3	SiO_2	56.126	1.6374	12.6	NaF
d	55.286	1.6602	6.7	SiO_2	56.153	1.6366	25.5	NaF
e	55.203	1.6625	11.4	Na_2SiF_6	56.084	1.6385	25.8	NaF
f	55.183	1.6631	8.3	Na_2SiF_6	56.146	1.6368	22.3	NaF
g	55.243	1.6614	12.0	Na_2SiF_6	56.161	1.6364	37.3	NaF
h	55.155	1.6638	13.6	Na_2SiF_6	56.073	1.6388	16.5	NaF
i	55.185	1.6630	17.9	Na_2SiF_6	56.081	1.6386	21.3	NaF

表 5 2- Theta 26.6° 和 35.6° 各土样组成物

试样	2- Theta	d(A)	I%	组成物	2- Theta	d(A)	I%	组成物
a	26.621	3.3457	100.0	SiO_2	35.617	2.5186	13.9	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8! \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
b	26.667	3.3401	100.0	SiO_2	35.641	2.5170	9.9	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8! \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
c	26.645	3.3427	100.0	SiO_2	35.639	2.5171	9.9	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8! \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
d	26.673	3.3393	100.0	SiO_2	35.638	2.5172	7.2	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8! \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
e	26.749	3.3300	51.4	SiO_2	35.667	2.5152	15.6	Na_2SiF_6
f	26.665	3.3403	100.0	SiO_2	35.690	2.5136	18.4	Na_2SiF_6
g	26.690	3.3373	91.0	SiO_2	35.651	2.5163	21.0	Na_2SiF_6
h	26.719	3.3337	63.8	SiO_2	35.647	2.5166	13.6	Na_2SiF_6
i	26.638	3.3436	100.0	SiO_2	35.663	2.5155	14.1	Na_2SiF_6

(3) 由图 4 和表 2 至表 5 得, 三斜晶型钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和三斜晶型钠长石 $\text{NaO} \cdot 3\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作为可形成空间网络结构的基础物, 在土质改变前后都存在, 只是因随氟硅酸钠加入量的

增多,而使 NaF 和 SiO₂ 的量增加,再加上过量的氟硅酸钠,由这些物质在 X 射线衍射谱图上产生的峰,将 CaAl₂Si₂O₈·4H₂O 和 NaO·3Al₄Si₆O₁₅(OH)₆·4H₂O 产生的峰覆盖.从结构上分析上述二种长石型物质也是以 SiO₂ 为基础,部分 Si 被 Al 离子代替,为了平衡化合价带入 Na⁺, Ca²⁺.这些离子的位置就安排在由 [SiO₄] 及 [AlO₄] 四面体组合的空间网络的空隙中^[1].再由四节环互相连接而形成较大的环结构.故而可形成交叉网络,将周围的土粒紧紧固结.随 NaF 和 SiO₂ 的增多,形成的交叉空间网络越密,使抗压强度增高,且有较好的耐水性能.

3 结 论

(1) 随着氟硅酸钠加入量的增加,抗压强度逐渐增高.当加入量为 5 份时,抗压强度达到最大值.加入量再增加,抗压强度则逐渐降低;

(2) 土中含有如 CaAl₂Si₂O₈·4H₂O 和 NaO·3Al₄Si₆O₁₅(OH)₆·4H₂O 等长石类物质,对提高土壤粘结后的抗压强度和耐水性能会起到一定的作用.研究论证工作将继续进行.

参考文献:

[1] 王任芳等.改性氟硅酸—水玻璃固砂胶粘剂的研制[J].粘接,2000,(2):20.
 [2] 周有英.无机盐工艺学[M].北京:化学工业出版社,1995.333.
 [3] [德]H·Salmang,H·Scholze,黄照柏译.陶瓷学(上册):基本理论及重要性质[M].轻工业出版社出版,1989,8,19,275,82.

Reserch on the Relationship between Silicate Inorganic Adhesive And Glue Soil Compressive Strength

ZHAO Xi—ying, HE Xiao—xian, WANG Si—yue, YAN Kui, HE Ying—bin
 (The Research Institute of Bond, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China)

Abstract This paper discusses the effects of changing the strength of the sodium silicate inorganic adheive and determines the resulting compressive strength of the glued soil. It shows the results of analysis using the X—Ray Diffractometer & forms. Two conclusions about the relationship between the strength of the adhesive & resulting comoreaive strength of / glued soil have been made. This paper also contains a graph showing the result of the research.

Key words: curative agent; compressive strength; x—ray diffractometer