

•水利与土木工程•

DOI:10.12454/j.jsuese.202400175



本刊网刊

水化产物-黏土矿物相互作用多尺度表征初探

陈伟忠¹, 邓永锋², 麦鹏¹, 吴军^{2,3*}, 舒本安⁴

(1. 佛山市建盈发展有限公司, 广东 佛山 528000; 2. 东南大学 交通学院, 江苏 南京 211189;
3. 三峡大学 土木与建筑学院, 湖北 宜昌 443002; 4. 佛山市交通科技有限公司, 广东 佛山 528000)

摘要:目前,国内外对固化土的研究大多都停留在单元尺度(微纳、细或宏观)性能研究,跨尺度关联模型的研究近乎空白。为了搭建固化土微纳观-细观-宏观力学性能之间的桥梁,本文以单矿熟料(C_3S 和 C_3A)、固化纯相黏土(富含高岭石的高岭土及富含蒙脱石的膨润土)为研究对象,在传统宏观无侧限抗压强度测试的基础上,引入纳米压痕和小应变弯曲元测试技术来表征固化土微纳观和细观力学性能,通过大数据解卷积统计分析以及均匀化自洽模型,初步建立了固化软土微纳观-细观-宏观的跨尺度关联模型。结果表明,熟料和黏土矿物类型均对固化土的微纳观、细观和宏观力学性能有较大影响。试样KS、KA、BS和BA的微纳观弹性模量分别为其细观和宏观弹性模量的10.3~14.4和56.5~122.7倍。通过对固化土在微纳、细、宏观尺度上的基本力学特性逐步解析,构建多尺度一体化链接模型,不仅可深化对固化软土中黏土矿物与水化产物反应机制的认识,还可为固化软土宏观力学性能的预测提供科学依据。

关键词:水化产物;黏土矿物;多尺度力学特性;纳米压痕;大数据统计分析

中图分类号:TU43

文献标志码:A

文章编号:2096-3246(2026)02-0289-13

中国沿海地区广泛分布着软黏土,因其具有“三高两低”的不良工程地质特性(高含水量、高孔隙比、高压缩性、低渗透性和低强度),长期困扰该地区的基础设施规划和建设。因此,如何既经济又高效地加固软黏土,成为工程建设亟待解决的重点和难点^[1]。

目前,水泥系软土地基加固方法已经得到长足发展,以浅/深层搅拌桩、高压旋喷桩技术为例,其本质是利用水泥基材料与土体之间发生物理、物理-化学或化学反应,通过水化产物的胶结、填充作用,使软土形成具有较高强度和水稳定性的复合增强体。其中,水泥基材料(包括硅酸盐水泥和工业固废)是重要载体^[2]。固化土性能通常呈现出复杂性和不确定性,究其原因,其强度是多因素共同作用的结果,主要包括固化土(含水率、水胶比、孔隙率、pH值等)、黏土(原生/次生矿物组成、颗粒级配、有机质等)、水泥基材料(种类、组分、水化/火山灰反应活性、颗粒级配等)、孔/空隙(体积、分布、连通性等)等诸多因素^[3-4]。就固化土而言,当前主要理论分析及设计仍沿用同是水泥胶结作用下形成的

砂浆/混凝土材料框架。值得指出的是,水泥石与砂浆/混凝土存在较大差别,主要表现为:1)软黏土为天然级配,而砂浆/混凝土集料则采用富勒或贝雷人工级配;2)固化土的峰值微观孔径(300~1 000 nm)远大于砂浆/混凝土的孔径(约30 nm);3)水泥石里存在大量活性黏土矿物(如高岭石、伊利石和蒙脱石),饱和状态下,黏土矿物会与水泥水化产物发生反应,使得固化土变得多相,而砂浆/混凝土中的砂或碎石则为惰性集料或原生矿物。关于第1)和第2)点,已有研究和实践基本取得了共识。然而,第3)点“水化产物与黏土矿物在碱性环境下的相互作用过程”,因二者的相互作用过程缓慢,难以觉察,并未引起广泛关注。现有的零星研究也停留于宏观唯象的描述,固化土强度低、性能变异大的内在机制还很不明晰。

黏土矿物在沿海地区的分布格局受控于陆源物质供给,长江、黄河、珠江等物源地区的软土在黏土矿物含量和组成上差异显著,导致固化效果不一。以国内为例,诸多学者对中国多地固化软土进行了系统研

收稿日期:2024-03-15 修回日期:2024-06-22 网络出版日期:2024-07-04

基金项目:国家自然科学基金项目(52579105;52209136;42272322);湖北省教育厅科学研究计划项目(Q20241211)

作者简介:陈伟忠(1969—),男,高级工程师。研究方向:软土地基处理。E-mail: cgd889@163.com

*通信作者:吴军,副教授, E-mail: wujun@ctgu.edu.cn

究^[5],发现在相同水泥掺量和养护条件下,28 d龄期水泥固化土强度差别甚大(0.26~2.49 MPa),推测主要原因是水泥基材料主要组分(钙相、硅相和铝相)对软土的黏土矿物敏感度差异明显,响应不一。

固化土作为一种复杂的非均质复合材料,其在微纳-细-宏观尺度上具有化学成分和结构的双重异质性。准确定量解析固化土中各物质相的组成对揭示水化产物与黏土矿物相互作用十分关键^[1]。传统鉴别方法对水化产物与黏土矿物相互作用行为描述不佳。为了明晰不同物质相之间的协同作用及其在微纳观尺度上结构演变,迫切需要从微纳观多尺度角度对固化土进行深入研究。

随着材料测试技术的发展,纳米压痕^[6-7]、原子力显微镜^[6]、高场²⁹Si/²⁷Al 固态核磁共振^[8]等微纳观测试技术,可以加深对水化产物和黏土矿物作用中物质相形成及转化、微纳观结构演化等的理解。

本文旨在探究固化土中水化产物与黏土矿物相互作用的物质相鉴别、多尺度力学特性及跨尺度力学关联特性。选用了水泥熟料中两种对强度影响较大的组分(C₃S和C₃A)和天然沉积软土中两种富含黏土矿物的纯相黏土(富含高岭石的高岭土和富含蒙脱石的膨润土^[9])作为研究对象。通过对固化土在微纳观-细

观-宏观尺度上的基本力学特性逐步解析,构建多尺度一体化链接模型,以深化对反应机制的认识,并为预测宏观力学性能提供科学依据^[10]。

1 试验

1.1 试验材料

研究选择了产自江苏徐州的商用高岭土^[11]和钙基膨润土,分别代表高岭石和蒙脱石矿物,其中,高岭土是低活性、低膨胀率黏土的代表,且在自然软土中赋存含量大^[9];膨润土则是高活性、高膨胀率的代表,且钙基膨润土在全世界分布远比钠基膨润土广泛,因而更具代表性^[12]。这两种人工黏土的基本性质如表1所示,其中液限和塑限分别采用碟式仪法和搓条法测定,根据《土的工程分类标准》(GB/T50145—2007)的分类,高岭土和膨润土分别被分类为低液限黏土和高液限黏土,比重和比表面积分别使用比重瓶法和乙二醇单乙醚(EGME)法^[13]测定,土的矿物组成则是通过XRD进行定量分析。高岭土和膨润土的矿物组成如表2所示,所用高岭土和膨润土的主要黏土矿物分别是高岭石(70.3%)和蒙脱石(91.2%)。图1为采用比重计法测定两种黏土的粒度分布曲线。由图1可知,高岭土的黏粒含量(<2 μm)为20.5%,而膨润土为36.6%。

表1 高岭土和膨润土的基本性质

Tab. 1 Basic properties of kaolin and bentonite

种类	比重	液限/%	塑限/%	塑性指数/%	平均粒径/μm	黏粒含量/%	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	主要矿物	土性分类	pH值
高岭土	2.68	39	22	17	12.7	20.5	53.0	高岭石	低液限黏土	8.2
膨润土	2.72	121	53	68	6.7	36.6	289.5	蒙脱石	高液限黏土	8.9

表2 高岭土和膨润土的矿物组成

Tab. 2 Mineral composition of kaolin and bentonite

种类	主要矿物/%					黏土矿物/%		
	石英	钾长石	斜长石	方解石	菱铁矿	伊利石	高岭石	蒙脱石
高岭土	3.8	4.9	15.5	3.7	0	—	70.3	—
膨润土	1.5	0.3	0	0.2	1.6	3.7	1.5	91.2

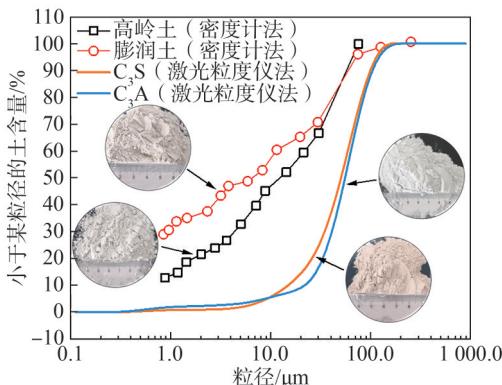


图1 商用黏土和熟料组分的级配曲线

Fig. 1 Particle-size distribution curves of commercial clay and clinker components

试验所需的纯相硅酸三钙(C₃S)和铝酸三钙(C₃A)是在试验室中通过煅烧压实粉末而合成的,原料配比见表3。主要原料选用市售分析纯试剂CaCO₃、SiO₂、Al₂O₃,纯度均超过99%。此外,还包含了微量矿化剂(CaF₂和Fe₂O₃),纯度均超过99%。具体步骤:首先,所有固体成分在电动搅拌器中无水混合3 min;然后,加入蒸馏水并与初步混合的固体成分混合再次搅拌5 min以获得均匀的糊状物;最后,将糊状物在5 MPa的压力下压入不锈钢圆柱形模具(内径为8 mm、高度为5 mm)中。试验结束后并将所有样品密封在聚乙烯封口袋中静置24 h以实现水分均质和平衡。

表3 合成C₃S和C₃A的原料配比

Tab. 3 Composition of raw materials to synthesize C₃S and C₃A

纯相熟料	CaCO ₃ /g	SiO ₂ /g	Al ₂ O ₃ /g	CaF ₂ /g	Fe ₂ O ₃ /g	蒸馏水/g	煅烧温度/°C
C ₃ S	131.6	26.3	—	0.6	0.2	12.7	1 380
C ₃ A	111.1	—	37.8	—	—	11.9	1 450

注:该原料配比可合成100 g纯相C₃S或C₃A。

脱模后,先将预压好的试样在 105 °C 烘箱中除去自由水,然后转移到马弗炉中,以 10 °C/min 的升温速率分别加热至 1 380 和 1 450 °C 以合成纯相 C₃S 和 C₃A。加热至峰值温度后,让样品在该温度下再保持 6 h 以保证煅烧充分,然后立即转移到室温环境中(约 25 °C)以减小对晶体结构的破坏。最后将煅烧后的块体熟料研磨成粉末并通过 75 μm 筛。由 Master-sizer 2000 激光粒度仪检测得到的 C₃S 和 C₃A 的粒径分布如图 1 所示。由图 1 可见,C₃S 和 C₃A 的粒径范围介于 5~200 μm,而中值粒径 d₅₀ 分别为 51.1 μm 和 55.8 μm。通过 BrukerD8-Discover X 射线衍射仪检查合成的 C₃S 和 C₃A 的纯度。图 2 为合成的纯相 C₃S 和 C₃A 的 XRD 谱图。由图 2 可知,在纯水泥熟料相中几乎不存在其他物质。值得注意的是,这种煅烧合成工艺已被广泛推荐用于制备纯水泥熟料相^[14-15],在合成的熟料基础上进行其他试验所得到的结论是可信的。

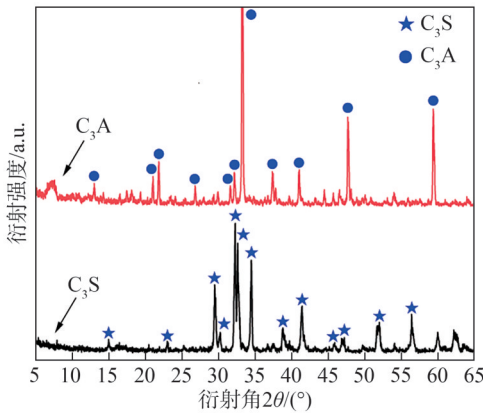


图 2 合成的纯相 C₃S 和 C₃A 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of synthesized pure C₃S and C₃A phases

1.2 制样方法

复配固化土的配合比见表 4。试验共设置了 4 种配比试样,编号分别为 KS、KA、BS、BA。

表 4 固化土试验配合比设计

Tab. 4 Mix design for stabilized clay

试样编号	黏土 (高岭土: 膨润土)	熟料 (C ₃ S:C ₃ A)	含水率/ %	熟料与黏土质量比	浆体密度/ (kg·m ⁻³)
KS	1:0	1:0	50.7		1 605.5
KA	1:0	0:1	50.7	1:2	1 619.3
BS	0:1	1:0	157.3		1 519.7
BA	0:1	0:1	157.3		1 533.2

对于含水率较高的海相或淤泥质黏土,在试样搅拌的过程中,黏土颗粒极易絮凝成团,对试样的均匀性产生影响^[16],这势必也会对纳米压痕结果造成较大影响。因此,试验改进了传统的制样方案以最大程

度规避均匀性不一带来的影响,该方案在保证试样均匀性的同时还能保持黏土的固有水化特性。具体操作步骤为:1)为了使黏土矿物处于吸水持水状态,将粉状高岭土和膨润土在蒸馏水中浸泡 7 d 进行预水化,以模拟工程现场黏土饱和状态;2)将预水化后的黏土移至 30 °C 的烘箱中,连续烘干 24 h 以去除自由水,但需要注意的是,该温度对黏土中的强结合水和层间结构水的影响较小,基本可忽略不计,即认为 30 °C 低温烘干仍能保持黏土矿物的水化特性^[17];3)将烘干后的预水化黏土通过 75 μm 筛,然后将其和熟料按表 4 中配合比进行干法混合,搅拌机速度为 60~120 r/min,搅拌时间为 10 min;4)向步骤 3) 混合物中加入一定量蒸馏水,控制黏土的含水率为 1.3 倍液限,以模拟天然沉积软黏土的初始含水率,然后在搅拌机下搅拌 10 min 得到黏土-熟料浆体;5)将浆体倒入直径为 50 mm、高度为 50 mm 的可拆卸试模中,置于温度为 (20±3) °C、湿度为 90% 的恒温恒湿养护室中养护 60 d。

2 测试方法

2.1 纳米压痕

纳米压痕试验试样制备及测试流程如下:试样养护 60 d 后,从试样的中心部分切下约 1 cm 的立方体试样作为原子力显微镜和纳米压痕试验的样品,然后将试样在冻干机中连续干燥 24 h。由于纳米压痕是在一个微小变形下得到各组分的硬度和模量,试样表面的平整度对试验结果的准确性有较大的影响。因此,在纳米压痕试验前,必须确保试样的平整度符合要求^[8]。具体步骤为:1)将样品置于纳米压痕专用模具中,使其表面相对平整的部位朝下,然后在真空罩中用环氧树脂浸渍以固定其内部结构;2)将试样放置在阴凉干燥处静置 24 h,待树脂固化后脱模取出镶嵌试样;3)依次使用 #P400、#P800、#P1200 和 #P2500 型号的 SiC 砂纸初步研磨样品,研磨过程中需要保证试样不同位置的高度一致,并用游标卡尺进行检验;4)初步打磨后,将样品移至抛光机中精细打磨,分别采用 1.50 μm 和 0.25 μm 的金刚石抛光液抛光 30 min,直至待测试样表面刚刚露出且呈现镜面效果;5)将抛光后的试样放在盛有酒精溶液的超声波清洗机中清洗 15 min,以去除残留试样表面的抛光液和抛余杂质。

为了检测抛光后样品的平整度是否满足纳米压痕测试要求,采用原子力探针显微镜对样品表面进行扫描。原子力显微镜的基本原理是将针尖和探测表面间微小的作用力转换为与针尖相连的微悬臂梁(探针)的变形,该变形通过光路放大,转变为可输出的电信号。

通过原子力探针测试,可获得微纳尺度下力-位移曲线,末端带有尖锐微小针尖的微悬臂探针与样品相互作用,导致微悬臂偏移,从而得到样品表面的形貌,进一步计算可以得到其表面粗糙度。选取纳米压痕试验之前磨好的试样,从中随机选取3块 $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$ 区域,开展AFM试验,获取样品表面的粗糙度 R_q 等描述平整性的参数。

纳米压痕技术可以通过测量压头上的载荷和压入深度关系来获得材料的局部微观力学性能^[16],其基本原理是采用一个较小的尖端压头压入材料内部,进而得到一个荷载-位移($P-h$)曲线并对其进行分析。应用连续尺度力学模型,可以从 $P-h$ 曲线得到被测材料压痕位置处的压痕硬度 H 和压痕模量 M (也称作弹性模量):

$$H = \frac{P}{A_C} \quad (1)$$

$$M = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_C}} \quad (2)$$

式(1)、(2)中: S 为接触刚度, $S=(dP/dh)_h=h_{\max}$,通常采用卸载曲线的上半部分弹性段进行拟合分析,其中, h_{\max} 为最大压痕深度; β 为压头校正系数,对于常用的Berkovich压头(中心线与侧面夹角为 65.35° 的正三棱锥), $\beta=1.034$; A_C 为最大荷载处的接触面积,是整个计算过程中最关键的参数,目前最常用的分析方法是根据Bray等^[17]提出的函数关系通过 h_{\max} 求得。此外,对于各相同性的均质材料,其压痕模量和弹性模量 E 之间存在关系:

$$\frac{1}{M} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (3)$$

式中: ν 为测试材料的泊松比,水泥基材料的泊松比一般建议取值为 0.2 ^[18]; E 为测试材料的弹性模量; E_i 和 ν_i 分别为压头的弹性模量和泊松比。

研究中所用纳米压痕仪为配备金刚石压头的Nano-Materials Testing System,其弹性模量和泊松比分别为 $1\ 141\ \text{GPa}$ 和 0.07 。试验中加载和卸载速率均为 $0.1\ \text{mN/s}$,参考文献^[10]的研究,最大荷载设置为 $3\ \text{mN}$,且在峰值荷载处停留时间为 $10\ \text{s}$ 。当压痕深度远小于单相特征尺寸且网格间距足够大时,可识别单个组分属性并避免相互干扰。为消除材料非均匀性误差并获取代表性属性,需开展大量测试。试验中,每组试样分别随机选取3块区域布设 10×10 的矩阵网格,共计300个点,每个点的间距设为 $30\ \mu\text{m}$ (图3(a))。

在处理大量纳米压痕数据之前,首先要根据荷载-位移曲线识别正常或非正常的曲线,分别如图3(b)和3(c)所示。图3(c)中,加载开始时的平坦区域主要是由压头与试样表面的不稳定接触引起的,肩部形状则可归

因于压点周围固相的断裂和坍塌,压入位移急剧增加^[19-21]。通常认为,这两类不规则曲线不能准确对应任何物质相,在后续统计分析中剔除^[22]。

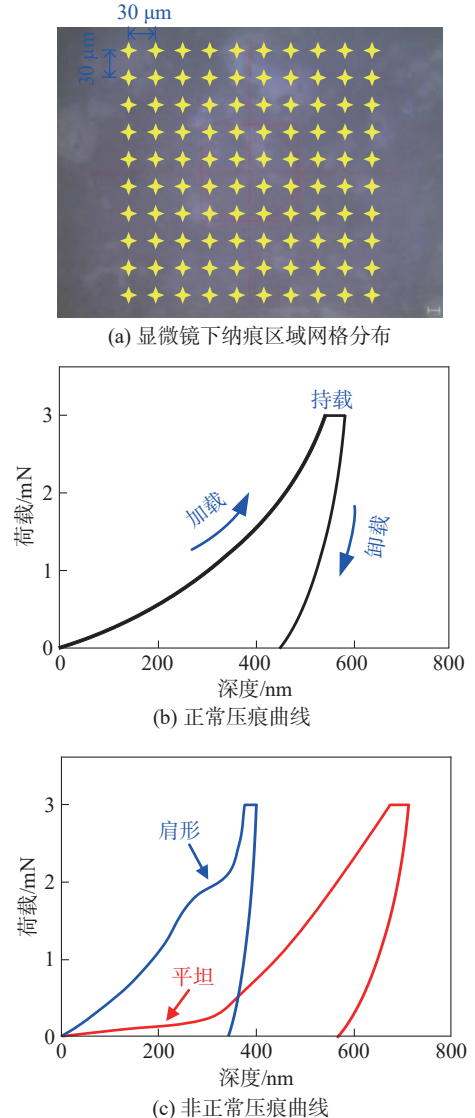


图3 纳米压痕测试

Fig. 3 Testing of Nanoindentation

2.2 小应变弯曲元

土体刚度与应变密切相关,国外学者对土体小应变行为进行了现场原位测试及室内高精度试验研究,发现在小应变条件下土体真实的刚度值明显比由室内常规试验获得的名义弹性刚度值高得多^[23]。根据土体模量与应变关系的硬化土小应变模型(HSS模型),土体模量随应变呈现高度的非线性,当应变较小时,模量较大,并且随着应变的增加,土体的模量呈指数下降(图4)。在本文纳米压痕试验中,所产生的应变一般小于 0.001% ,可归于极小应变区域;而宏观室内无侧限抗压强度试验或者现场回弹模量试验的应变均超过 1% ,属于较大应变区域范畴^[24]。

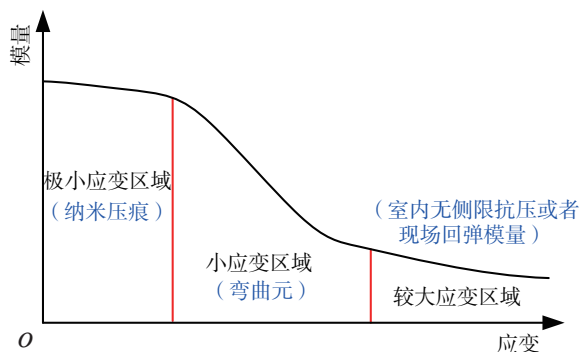


图4 模量与应变关系

Fig. 4 Relationship between modulus and strain

小应变弯曲元测试采用的是英国的GDS-BES系统,该系统由函数发生器、电荷放大器、发射弯曲元、接收弯曲元、电荷放大器、示波器和计算机数据采集系统组成,该系统还提供了专门配套的试样帽、透水石和底座,该试样帽和底座内安装有弯曲元元件,如图5所示。发射及接收弯曲元悬臂部分均为1 mm,将其嵌入试样中,因此试样的传播距离实际为48 mm,与之配套的透水石的外径为50 mm,内径为20 mm。将试样固定于接收和发射弯曲元之间后,对试样进行弯曲元测试,获得剪切波传播时间 t_s ,从而计算出剪切波速 V_s ,进而得到剪切模量 G ,公式如下:

$$V_s = \frac{h'}{t_s} \quad (4)$$

$$G = \rho V_s^2 \quad (5)$$

式(4)、(5)中: V_s 为剪切波速,m/s; h' 为剪切波传播的真实距离,mm; t_s 为剪切波实际传播时间,ms; G 为剪切模量,MPa; ρ 为试样密度, g/cm^3 。



图5 GDS-BES弯曲元测试系统

Fig. 5 GDS-BES bending element test system

3 结果与讨论

3.1 网络纳米压痕及大数据统计分析

由纳米压痕试验可以得到大量压痕硬度和弹性模量数据。固化土样品的弹性模量分布云图如图6所示,可直观反映水化产物和黏土矿物相互作用产物的微纳观力学特性。图6中,低模量区域用蓝色表示,高模量区

域用红色表示。此外,每个试样中3块随机选择的 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 方形区域的云图色块分布离散性较低,表明试样的均匀性较好。通过统计计算,试样KS、KA、BS和BA的平均弹性模量分别为23.2、13.4、18.6和16.4 GPa,表明水泥熟料和黏土矿物都会影响固化土的微纳观力学性能。水化过程中,碱性环境会逐渐侵蚀黏土颗粒及其团聚体,促使黏土矿物中活性 SiO_2 和 Al_2O_3 胶体的溶解,这些析出的无定型氧化物胶体会与水化过程产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 结合并反应生成更多的C-S-H和C-A-H等胶凝物质。在离子平衡作用下,二次火山灰反应消耗的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会促使水化作用继续发生以提供碱性环境。因此,火山灰反应会在较长的养护和服役期内持续发生,进而影响其强度和刚度。

固化土的压痕硬度分布云图如图7所示,试样KS、KA、BS和BA的平均压痕硬度分别为0.7、0.3、0.7和0.6 GPa,可见压痕硬度和模量并不完全正相关,说明不同物质相即使具有相同的模量,其硬度也可能有较大的差异,现有成果一般以弹性模量作为研究对象^[25-26],本文也选择了该参数作为后续大数据统计及建模对象。

对于多相复合材料,可以假设单一相的力学性能服从高斯分布,那么多相材料总体性能可由各单一相性能进行高斯分布叠加而得;通过对叠加分布进行反卷积分析就可以得到具有不同性质组分的相位和高斯分布。为了明晰水化产物-黏土矿物作用过程中物质相的形成、分配和转化行为,需要对纳米压痕数据进行反卷积分析,本文采用了3种常见的反卷积方法:概率密度函数(PDF)、累计密度函数(CDF)和高斯混合模型(GMM),旨在明晰固化土中的各物质相力学性能及体积百分比。

进行PDF^[27]解卷积前,根据Luo等^[6]提出的Bin Size Index (BSI)法。确定最合适的统计步长 $b_{\text{opt}}^{\text{[6,28]}}$,根据最优步长确定方法,可绘制曲线如图8所示,曲线峰值对应的横坐标即为最优步长。结果表明,试样KS、KA、BS和BA的最优步长分别为4.2、2.8、2.9和3.1 GPa,最优步长的确定为PDF直方图的构建提供了支撑,提高了反卷积统计分析的准确性。

根据上述方法得到的 b_{opt} 可重建弹性模量代表性直方图,对其进行解卷积则可确定对应的物相数和各相的弹性模量。PDF解卷积结果如图9所示,每个试样的压痕弹性模量均可解卷积为5个峰,表明固化土主要由5种模量不同的物质相组成,包括水化产物、黏土颗粒及未水化熟料颗粒等。参考文献[21,29]纳米压痕对水泥基材料(包括净浆、砂浆和混凝土)组成相的分类,固化土各组分及其产物的弹性模量从小到大依次

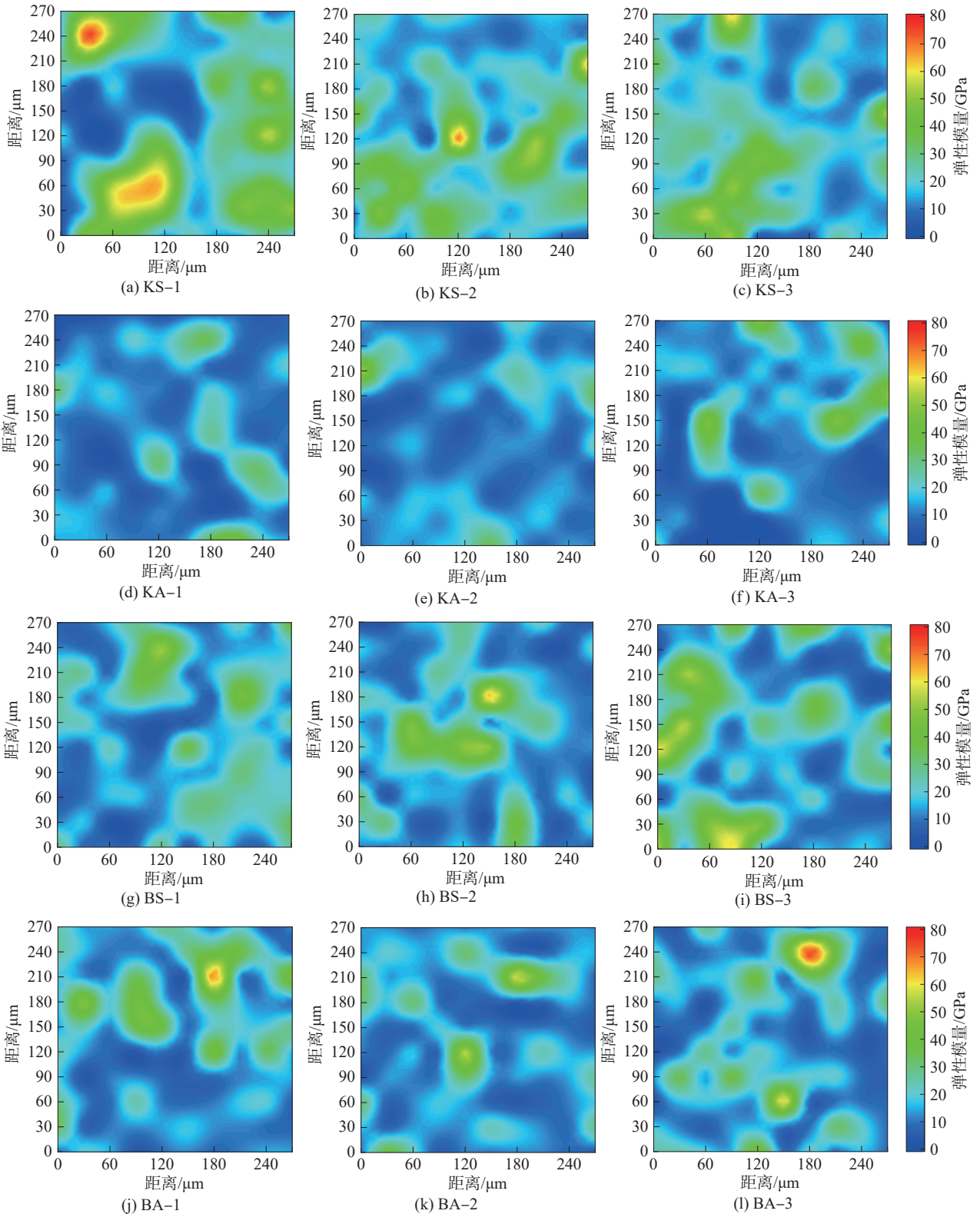


图 6 固化土样品的弹性模量分布云图

Fig. 6 Elastic modulus distribution cloud map of stabilized clay

为低密度(LD)多孔物质相<黏土基质<高密度(HD)多孔物质相<C-A-H<C-S-H<CH/未水化熟料。值得注意的是,LD和HD多孔物质相是固化土中独有的,其密度差异可间接反映黏土矿物与水泥熟料之间次生火山

灰反应的强度。通常来说,与固化高岭土(KS和KA)相比,固化膨润土(BS和BA)被认为表现出更优越的火山灰反应效率,因此生成更多的水化胶凝材料,有助于在多孔相中形成相对致密的微观结构。

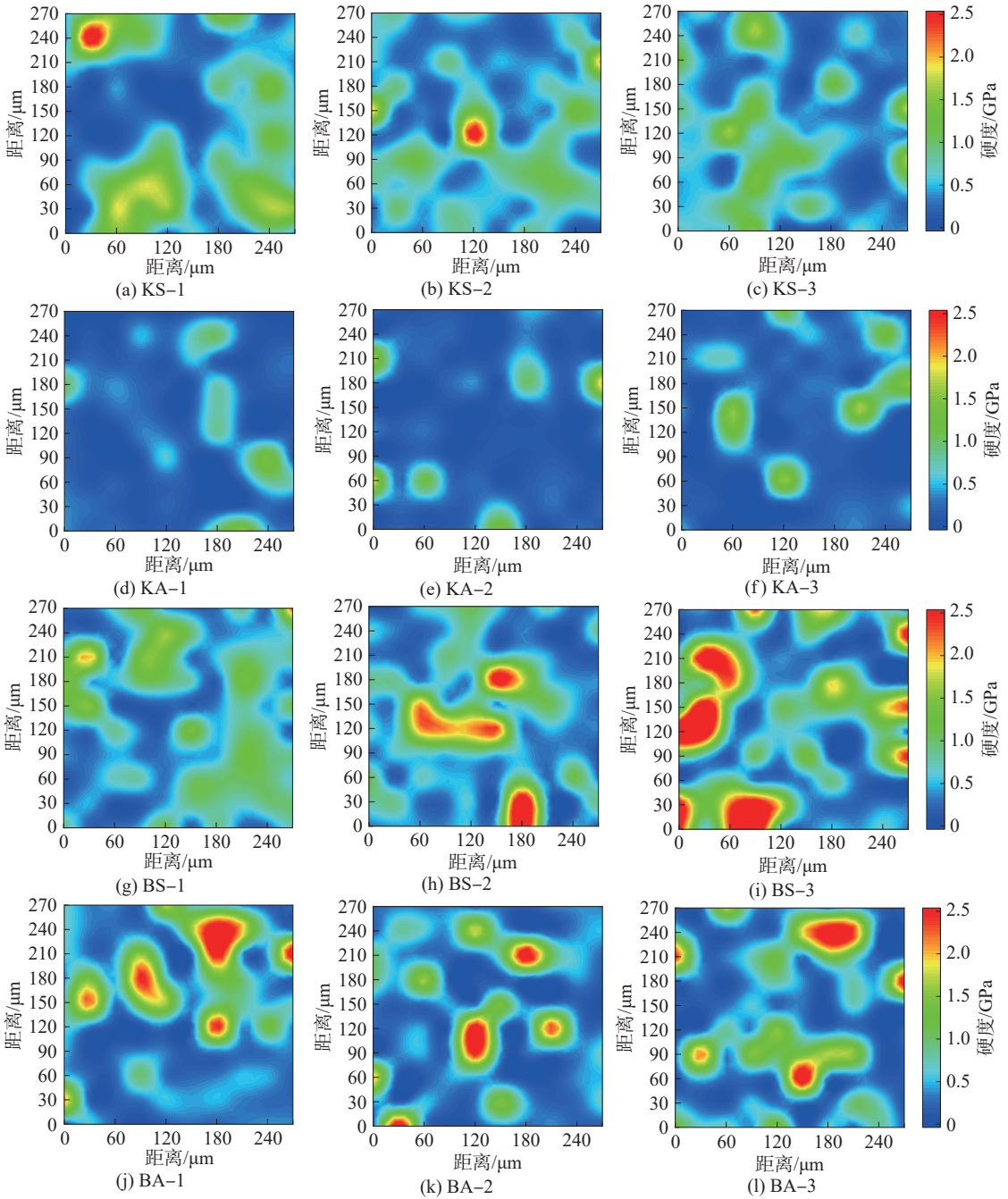


图 7 固化土的压痕硬度分布云图

Fig. 7 Hardness distribution cloud map of stabilized clay

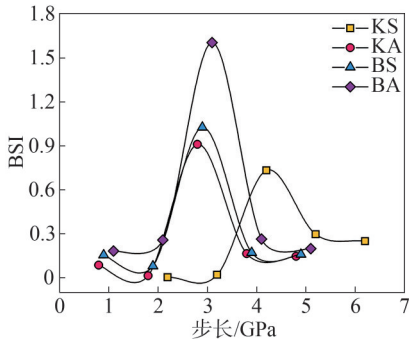


图 8 不同试样 BSI 随统计步长的变化

Fig. 8 Changes in BSI of different samples with bin size

累计分布函数是对概率密度函数进行积分而得到的,可完整描述某随机变量的概率分布。CDF 解卷积结果如图 10 所示,基于 CDF 得到的物质相定性结果和 PDF 相吻合,两种解卷积方法均可鉴别出 5 个独立物质相。但这两种方法得到的各物质相体积百分含量存在一定差异。

基于 PDF 和 CDF 解卷积结果,可对鉴别出的不同物质相进行体积量化,其结果汇总见表 5。总体上,PDF 和 CDF 解卷积得到的各相体积含量结果比较接近。 C_3S 固化土中主要水化产物是 C-S-H,通过对

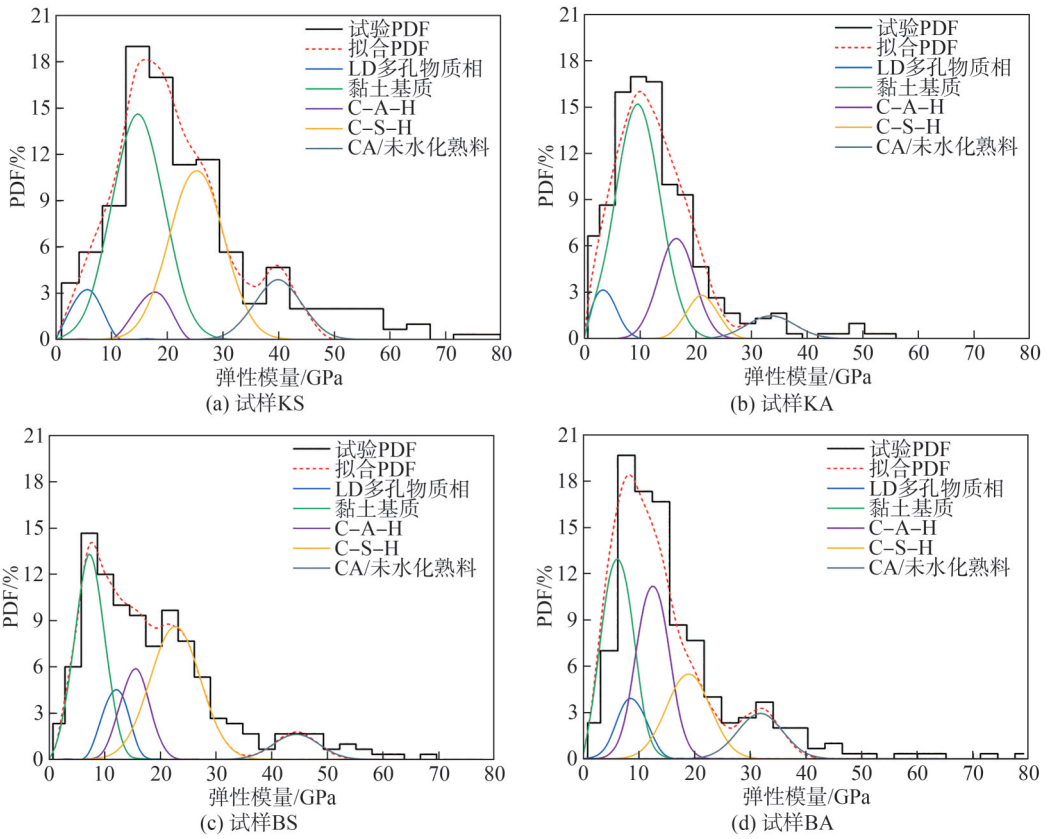


图9 PDF解卷积结果

Fig. 9 Results of PDF deconvolution

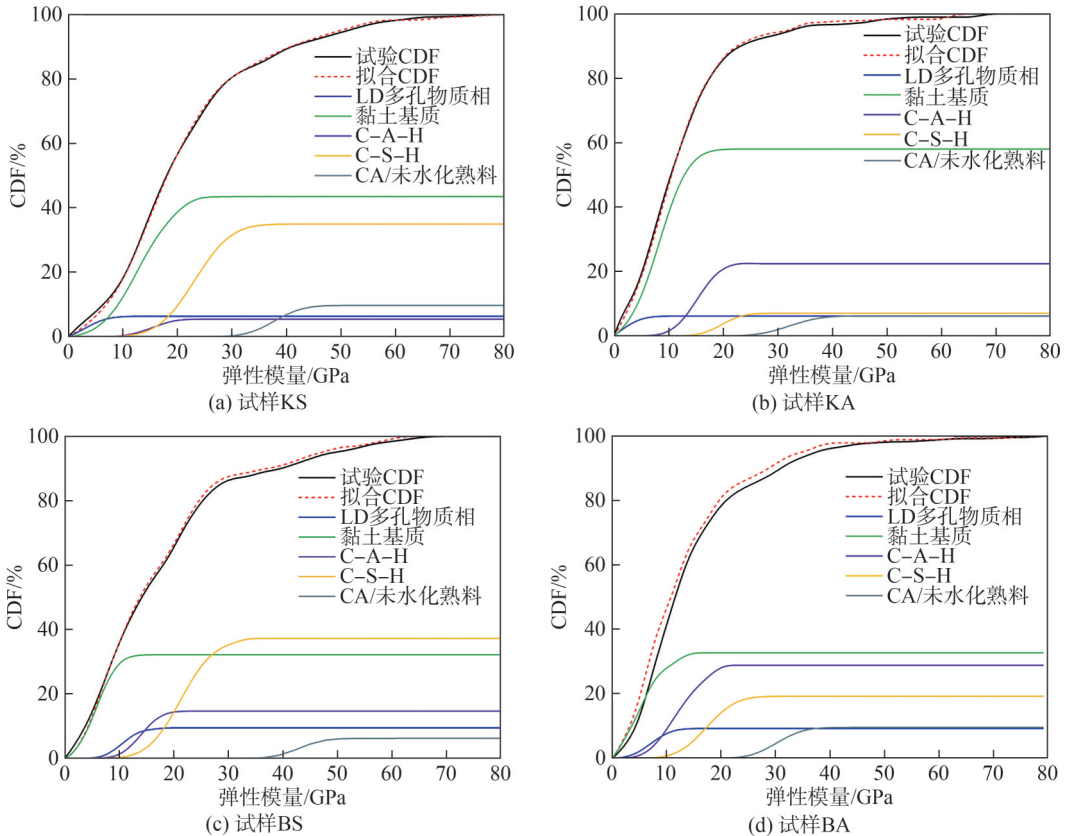


图10 CDF解卷积结果

Fig. 10 Results of CDF deconvolution

两种方法的结果取平均值,BS 中 C-S-H 体积百分含量为 36.8%,略高于 KS 中对应的 C-S-H 含量(34.7%)。类似地,C-A-H 为 C₃A 固化土中的主要水化产物,其中,BA 中 C-A-H 含量为 29.1%,略高于 KA 中 C-A-H 的含量(21.4%)。以上表明不同黏土矿物和水泥熟料反应机理和强度存在差异,膨润土的火山灰反应强度明显高于高岭土,从而产生了更多次生水化产物 C-S-H 和 C-A-H。Chittoori 等^[30]的研究也证明了这点。

PDF 和 CDF 解卷积均是基于单一力学指标 *E* 进行确定的。而 GMM 解卷积可由弹性模量和硬度组成的二维数据集来确定,每个独立物质相的硬度可与弹性模量一起获得,结果如图 11 所示。虽然硬度和弹性模量之间存在泛函关系,但两者量级的差异使得 GMM 聚类分析受到双重制约,通过 GMM 解卷积仅能识别出固化土中力学性能不同的相,这与 PDF 和 CDF 解卷积的结果略有不同。一般而言,硬度最高的是 CH/未水化熟料,其弹性模量范围为 35~45 GPa,硬度最低的则是多

表 5 基于 PDF 和 CDF 的解卷积结果比较

Tab. 5 Comparison of deconvolution results by PDF and CDF

物质相	体积百分含量/%							
	KS		BS		KA		BA	
	PDF	CDF	PDF	CDF	PDF	CDF	PDF	CDF
低密度(LD)多孔	5.6	6.3	—	—	6.9	6.2	—	—
黏土基质	43.6	43.5	33.2	32.2	58.9	58.1	32.5	32.8
高密度(HD)多孔	—	—	9.8	9.5	—	—	9.2	9.3
C-A-H	5.9	5.5	14.5	14.7	20.3	22.4	29.1	29.0
C-S-H	34.4	35	36.3	37.3	7.6	7.1	18.9	19.3
CH/未水化熟料	10.6	9.7	6.2	6.3	6.2	6.2	10.3	9.6

孔软物质相,其弹性模量介于 10~16 GPa 之间。此外,和弹性模量相比,硬度平均值更高且数据点离散性更大。因此,本文中 PDF 和 CDF 解卷积选取的研究对象是弹性模量而不是硬度,类似的研究也证明了这点^[6,31-32]。

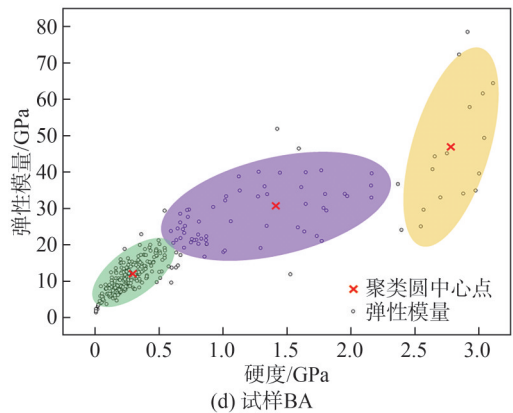
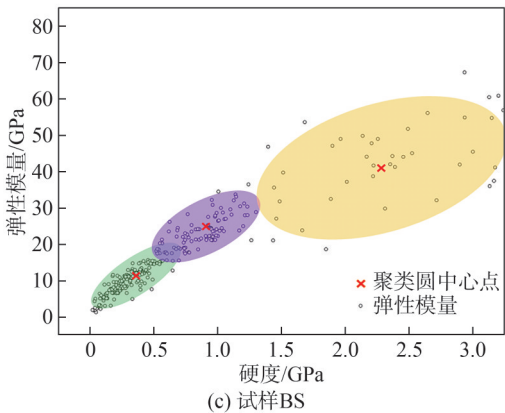
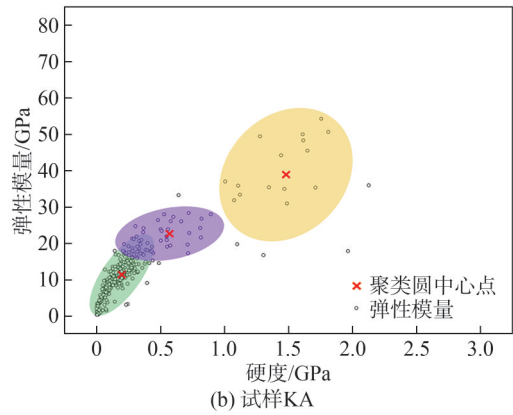
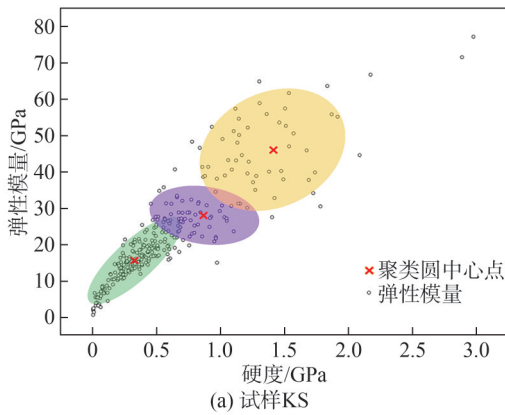


图 11 GMM 解卷积结果
Fig. 11 Results of GMM deconvolution

3.2 跨尺度越阶模型

3.2.1 M-T 及 K-T 模型

根据上述大数据纳米压痕技术的结果,可以获得各物质相的弹性模量和对应的体积分数。通过跨尺度升阶计算模型,可以得到宏观尺度块体固化土的弹性

模量。因此,有必要将两种越阶模型 M-T^[33]及 K-T^[34]得到的模量与纳米压痕统计计算得到的宏观模量进行对比,验证大数据纳米压痕及衍生的统计法在固化土跨尺度分析中的可行性。M-T、K-T 越阶模型和纳米压痕实测结果对比如图 12 所示。从图 12 可以看出,M-T 及

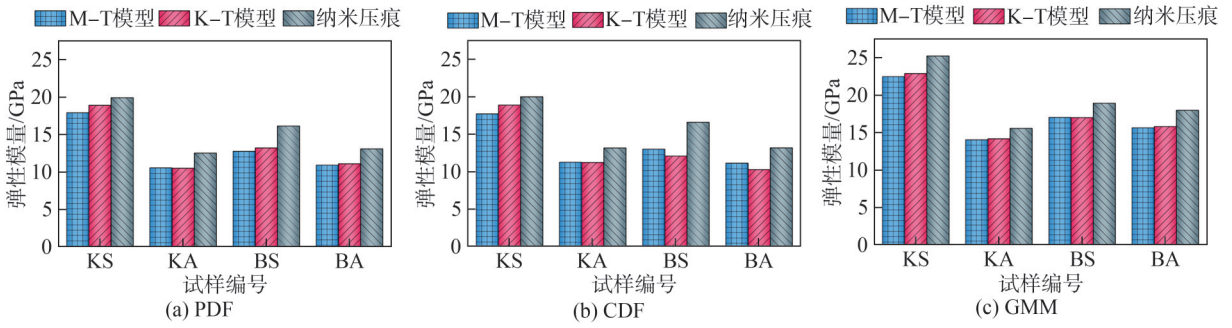


图 12 M-T、K-T 越阶模型和纳米压痕实测结果对比

Fig. 12 Comparison of M-T and K-T model and nanoindentation measurement results

K-T 两个越阶模型得到的均质体复合材料弹性模量互相吻合较好,但略低于基于多尺度纳米压痕测试解卷积得到的宏观模量值。由于 PDF 和 CDF 解卷积都是基于最小二乘法算法,因此吻合度较高。这表明了大数据纳米压痕及跨尺度分析技术在固化土中也是适用的。

3.2.2 弯曲元剪切模量

小应变弯曲元测试结果如表 6 所示,考虑到信号

延时,剪切波传播时间也需要修正。信号延时可通过将两个弯曲元直接接触,中间不放试样,进行弯曲元测试获得。本文通过测试获得信号延时为 0.03 ms,后面计算实际传播时间时需减去该值。将实际传播距离、波速等参数代入式(4)和(5),计算得到养护 60 d 后试样 KS、KA、BS、BA 的小应变剪切模量分别为 590.32、379.69、616.78 和 414.92 MPa。

表 6 小应变弯曲元测试结果

Tab. 6 Small strain bending element test results

试样编号	实测传播时间 t_d/ms	实际传播时间 t_s/ms	传播距离 h/mm	波速 $V_s/(m \cdot s^{-1})$	密度 $\rho/(g \cdot cm^{-3})$	剪切模量 G/MPa
KS	0.283 0	0.253 0	48	189.723 3	1.64	590.32
KA	0.344 5	0.314 5	48	152.623 2	1.63	379.69
BS	0.276 0	0.246 0	48	195.122 0	1.62	616.78
BA	0.329 0	0.299 0	48	160.535 1	1.61	414.92

小应变剪切模量、弹性模量和泊松比间存在如下关系:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (6)$$

已知固化土的泊松比为 0.2,将 G 和 ν 代入式(6)可以得到不同试样的弹性模量,试样 KS、KA、BS、BA 的微细观弹性模量分别为 1 416.76、911.26、1 480.26 和 995.81 MPa。将弯曲元测试后的试样进行单轴无侧限抗压强度试验(UCS)测试,得到其宏观弹性模量分别为 256.72、102.21、268.68 和 132.79 MPa。

表 7 汇总了由纳米压痕及相应的越阶模型、小应变

弯曲元和无侧限抗压强度得到的固化土弹性模量,对不同方法得到的微纳观弹性模量数据取平均值,可以得到试样 KS、KA、BS、BA 的微纳观弹性模量 $E_{微纳}$ —细观弹性模量 $E_{细}$ —宏观弹性模量 $E_{宏}$ 函数关系如式(7)~(10)所示。由计算结果可知,试样 KS、KA、BS 和 BA 的微纳观弹性模量分别为其细观和宏观弹性模量的 10.3~14.4 和 56.5~122.7 倍。

$$E_{微纳} = 14.4E_{细} = 79.5E_{宏} \quad (7)$$

$$E_{微纳} = 13.8E_{细} = 122.7E_{宏} \quad (8)$$

$$E_{微纳} = 10.3E_{细} = 56.5E_{宏} \quad (9)$$

$$E_{微纳} = 13.3E_{细} = 99.5E_{宏} \quad (10)$$

表 7 不同尺度弹性模量对比

Tab. 7 Comparison of elastic moduli at different scales

试样编号	微纳观									细观 (小应变弯曲元)	宏观 (无侧限抗压强度)
	PDF			CDF			GMM				
	M-T模型	K-T模型	纳米压痕	M-T模型	K-T模型	纳米压痕	M-T模型	K-T模型	纳米压痕		
KS	17.88	18.88	19.90	17.71	18.88	19.99	22.44	22.86	25.19	1 416.76	256.72
KA	10.52	10.49	12.50	11.24	11.22	13.15	14.02	14.16	15.55	911.26	102.21
BS	12.75	13.19	16.11	13.00	12.08	16.59	17.00	16.99	18.90	1 480.26	268.68
BA	10.88	11.07	13.07	11.13	10.27	13.17	15.62	15.79	17.95	995.81	132.79

4 结 论

本文通过纳米压痕、小应变弯曲元和无侧限抗压强度测试,明晰了水化产物-黏土矿物相互作用多尺度力学特性,初步建立了固化土跨尺度模型,主要得到以下结论:

1) 网格纳米压痕和大数据统计分析等交叉学科测试方法可拓展应用于固化土中,为定量表征固化土微纳观物质构成及力学特性提供支撑。

2) 基于网格纳米压痕模量分布和大数据解卷积数学统计,在固化土中探测到几种力学性能不同的物质相。其中,C-S-H为C₃S固化高岭土和膨润土的主要反应产物,C-A-H则为C₃A固化土的主要反应产物。

3) 由多尺度测试技术可分别得到固化土的微观、细观和宏观弹性模量。其中,微纳观弹性模量分别是其细观和宏观弹性模量的10.3~14.4和56.5~122.7倍。

4) 由于固化土中各物质相具有不同的胶凝/密实效能,后续研究有必要从胶凝和密实角度定量化表征不同物质相的贡献程度,在此基础上更严谨地建立从微纳、细观尺度到宏观尺度的跨尺度越阶模型。

参考文献:

[1] Fang Jingrui, Song Jing, Li Xue. Quantitative analysis of clay minerals' influence on bound water characteristics and mechanical properties of soft soils[J]. *Journal of Engineering Geology*, 2021, 29(5): 1303-1311. [方敬锐, 宋晶, 李学. 黏土矿物对软土结合水特征及力学性质影响的定量分析[J]. *工程地质学报*, 2021, 29(5): 1303-1311.]

[2] Wu Jun, Deng Yongfeng, Zhang Guoping, et al. A generic framework of unifying industrial by-products for soil stabilization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 321: 128920.

[3] Sukmak G, Sukmak P, Horpibulsuk S, et al. Generalized strength prediction equation for cement stabilized clayey soils[J]. *Applied Clay Science*, 2023, 231: 106761.

[4] Ayub F, Khan S A. An overview of geopolymers composites for stabilization of soft soils[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 404: 133195.

[5] Wu Jun. Reaction mechanism of hydration products-clay minerals and component design method of solid waste-based curing agent[D]. Nanjing: Southeast University, 2022. [吴军. 水化产物-黏土矿物反应机制与固废基固化剂组分设计方法[D]. 南京: 东南大学, 2022.]

[6] Luo Shengmin, Lu Yunhu, Wu Yongkang, et al. Cross-scale characterization of the elasticity of shales: Statistical nanoindentation and data analytics[J]. *Journal of the Mechan-*

ics and Physics of Solids, 2020, 140: 103945.

[7] Lu Yunhu, Li Yucheng, Wu Yongkang, et al. Characterization of shale softening by large volume-based nanoindentation[J]. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 2020, 53(3): 1393-1409.

[8] Pan Ganghua, Bao Bingfeng, Wang Yudong. Evolution law of average chain length of C-S-H during the carbonation process[J]. *Journal of Building Materials*, 2016, 19(3): 430-435. [潘钢华, 鲍丙峰, 王宇东. 碳化过程中C-S-H平均链长演变规律[J]. *建筑材料学报*, 2016, 19(3): 430-435.]

[9] Yukselen Aksoy Y, Reddy K R. Electrokinetic delivery and activation of persulfate for oxidation of PCBs in clayey soils[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2013, 139(1): 175-184.

[10] Geng Zifan, She Wei, Zuo Wenqiang, et al. Layer-interface properties in 3D printed concrete: Dual hierarchical structure and micromechanical characterization[J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 138: 106220.

[11] Deng Yongfeng, Yue Xibing, Liu Songyu, et al. Hydraulic conductivity of cement-stabilized marine clay with metakaolin and its correlation with pore size distribution[J]. *Engineering Geology*, 2015, 193: 146-152.

[12] Yang Y L, Du Y J, Reddy K R, et al. Phosphate-amended sand/Ca-bentonite mixtures as slurry trench wall backfills: Assessment of workability, compressibility and hydraulic conductivity[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 142: 120-127.

[13] Cerato A B, Lutenegeger A J. Determination of surface area of fine-grained soils by the ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method[J]. *Geotechnical Testing Journal*, 2002, 25(3): 315-321.

[14] Liu Xin, Feng Pan, Lyu Chen, et al. The role of sulfate ions in tricalcium aluminate hydration: New insights[J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 130: 105973.

[15] Wesselsky A, Jensen O M. Synthesis of pure portland cement phases[J]. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(11): 973-980.

[16] Latifi N, Meehan C L, Majid M Z A, et al. Strengthening montmorillonitic and kaolinitic clays using a calcium-based non-traditional additive: A micro-level study[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 132: 182-193.

[17] Bray H J, Redfern S A T. Kinetics of dehydration of Ca-montmorillonite[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1999, 26(7): 591-600.

[18] Chen Xueqin, Wang Guotong, Dong Qiao, et al. Microscopic characterizations of pervious concrete using recycled Steel Slag Aggregate[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 254: 120149.

[19] Oliver W C, Pharr G M. Measurement of hardness and elas-

- tic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology[J]. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(1): 3–20.
- [20] Lee K M, Park J H. A numerical model for elastic modulus of concrete considering interfacial transition zone[J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(3): 396–402.
- [21] Qian Chunxiang, Nie Yanfeng, Cao Tianji. Sulphate attack-induced damage and micro-mechanical properties of concrete characterized by nano-indentation coupled with X-ray computed tomography[J]. *Structural Concrete*, 2016, 17(1): 96–104.
- [22] Mondal P, Shah S R, Marks L D. Nanoscale characterization of cementitious materials[J]. *ACI Materials Journal*, 2008, 105(2): 174–179.
- [23] Izumi K, Ogihara M, Kameya H. Displacements of bridge foundations on sedimentary soft rock: A case study on small-strain stiffness[J]. *Géotechnique*, 1997, 47(3): 619–632.
- [24] Li Qing, Xu Zhonghua, Wang Weidong, et al. Field and laboratory measurements on shear modulus of typical Shanghai clay at small strain[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2016, 37(11): 3263–3269. [李青, 徐中华, 王卫东, 等. 上海典型黏土小应变剪切模量现场和室内试验研究[J]. *岩土力学*, 2016, 37(11): 3263–3269.]
- [25] Feng Weipeng, Dong Zhijun, Jin Yu, et al. Comparison on micromechanical properties of interfacial transition zone in concrete with iron ore tailings or crushed gravel as aggregate[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 319: 128737.
- [26] Cai Xing, Zhang Jiayun, Zhang Hong, et al. Identification of microstructural characteristics in semi-flexible pavement material using micromechanics and nano-techniques[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 246: 118426.
- [27] Zhu Wenzhong, Hughes J J, Bicanic N, et al. Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks[J]. *Materials Characterization*, 2007, 58(11/12): 1189–1198.
- [28] Freedman D, Diaconis P. On the histogram as a density estimator: L2 theory[J]. *Zeitschrift für Wahrscheinlichkeitstheorie und Verwandte Gebiete*, 1981, 57(4): 453–476.
- [29] Ma Rui, Guo Liping, Sun Wei, et al. Strength-enhanced ecological ultra-high performance fibre-reinforced cementitious composites with nano-silica[J]. *Materials and Structures*, 2017, 50(2): 166.
- [30] Chittoori B, Puppala A J. Quantitative estimation of clay mineralogy in fine-grained soils[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2011, 137(11): 997–1008.
- [31] Hu Chuanlin, Gao Yueyi, Zhang Yamei, et al. Statistical nanoindentation technique in application to hardened cement pastes: Influences of material microstructure and analysis method[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 113: 306–316.
- [32] Li Yucheng, Luo Shengmin, Lu Meng, et al. Cross-scale characterization of sandstones *via* statistical nanoindentation: Evaluation of data analytics and upscaling models[J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2021, 142: 104738.
- [33] Mori T, Tanaka K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions[J]. *Acta Metallurgica*, 1973, 21(5): 571–574.
- [34] Kuster G T, Toksoz M N. Velocity and attenuation of seismic waves in two-phase media; Part II, Experimental results[J]. *Geophysics*, 1974, 39(5): 607–618.

Preliminary Study on the Multiscale Characterization of the Interaction Between Hydration Products and Clay Minerals

CHEN Weizhong¹, DENG Yongfeng², MAI Peng¹, WU Jun^{2,3*}, SHU Benan⁴

(1. Foshan Jianying Development Co., Ltd., Foshan 528000, China;

2. School of Transportation, Southeast University, Nanjing 211189, China;

3. College of Civil Engineering & Architecture, China Three Gorges University, Yichang 443002, China;

4. Foshan Transportation Science and Technology Co., Ltd., Foshan 528000, China)

Abstract:

Objective Soft clay is widely distributed in coastal areas of China. Due to poor engineering properties such as high water content, high porosity, high compressibility, low permeability, and low strength, infrastructure constructed in these areas faces significant challenges. Cement-based stabilization of soft clay is a commonly adopted approach for reinforcing soft foundations. However, existing research primarily focuses on the behavior of stabilized clay at a single scale, such as the micro-, meso-, or macro-scale, while cross-scale correlations remain insufficiently understood. In response, this study proposes a multi-scale linkage framework to bridge the mechanical properties of stabilized clay across different scales.

Methods Two artificial clays with distinct clay mineral compositions, including kaolinite-rich kaolin and montmorillonite-rich bentonite, as well as the primary strength-producing constituents of cement clinker, C₃S and C₃A, were selected to prepare stabilized samples. In addition to conventional macroscopic unconfined compressive strength tests, nanoindentation and small-strain bending element testing techniques were applied to characterize the mi-

cro- and meso-mechanical properties of the stabilized clays. Then, big data deconvolution statistical analysis and a homogenized self-consistent model were employed to quantitatively establish cross-scale correlations within the stabilized clays.

Results and Discussions A large volume of indentation hardness and elastic modulus data was obtained from the nanoindentation tests. The elastic modulus distribution cloud maps of the stabilized samples visually reflected the micro- and nano-scale mechanical characteristics resulting from interactions between hydration products and clay minerals. Statistical analysis indicated that the average elastic moduli of KS, KA, BS, and BA samples were 23.2, 13.4, 18.6, and 16.4 GPa, respectively, demonstrating that cement clinker and clay mineral composition significantly influenced the micro- and nano-mechanical properties of stabilized soils. During the hydration process, the alkaline environment progressively eroded clay particles and their aggregates, raising the dissolution of active SiO_2 and Al_2O_3 colloids within the clay minerals. These precipitated amorphous oxide colloids reacted with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ generated during hydration to form additional cementitious products such as C-S-H and C-A-H. As a result, volcanic ash reactions continued over prolonged curing and service periods, influencing material strength and stiffness. Based on PDF and CDF deconvolution results, the volume fractions of distinct material phases were quantitatively determined, and the volume contents obtained from both methods were generally consistent. The primary hydration product in C3S-stabilized clay was C-S-H, and the average C-S-H content in BS was 36.8%, which was slightly higher than that in KS at 34.7%. Similarly, C-A-H was the dominant hydration product in C3A-stabilized clay, and the C-A-H content in BA reached 29.1%, exceeding that in KA at 21.4%. These results indicated differences in reaction mechanisms and reaction intensities among various clay minerals and cement clinker compositions. The volcanic ash reaction intensity of bentonite was significantly greater than that of kaolin, leading to increased formation of secondary C-S-H and C-A-H. The elastic modulus E of each sample was obtained using the small-strain bending element test, and the meso-scale elastic moduli of KS, KA, BS, and BA were 1 416.76, 911.26, 1 480.26, and 995.81 MPa, respectively. Following the bending element tests, the samples were subjected to unconfined compressive strength testing, which indicated macro-scale elastic moduli of 256.72, 102.21, 268.68, and 132.79 MPa for KS, KA, BS, and BA, respectively. Relationships among micro, nano, meso, and macro elastic moduli were established by integrating elastic modulus results obtained from nanoindentation, cross-scale modeling, small-strain bending element testing, and unconfined compressive strength testing. The micro-scale elastic moduli of KS, KA, BS, and BA were determined to be 10.3 to 14.4 times and 56.5 to 122.7 times greater than their corresponding meso- and macro-scale elastic moduli, respectively.

Conclusions Both cement clinker and clay minerals have significant influences on the micro-, meso-, and macro-scale mechanical properties of stabilized clay. A multi-scale linkage framework was developed by investigating the mechanical properties of stabilized clay at micro, meso, and macro scales, which deepens the understanding of the reaction mechanisms between clay minerals and hydration products in stabilized clay and provides guidelines for predicting the macroscopic mechanical properties of stabilized clay.

Key words: hydration products; clay minerals; multiscale mechanical characterization; nano indentation; big data statistical analysis

(编辑 张 琼)

引用格式: Chen Weizhong, Deng Yongfeng, Mai Peng, et al. Preliminary study on the multiscale characterization of the interaction between hydration products and clay minerals[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2026, 58(2): 289-301. [陈伟忠, 邓永锋, 麦鹏, 等. 水化产物-黏土矿物相互作用多尺度表征初探[J]. *工程科学与技术*, 2026, 58(2): 289-301.]