

## 利用原子力显微镜探针刺入测试黏土颗粒水化膜厚度的试验研究

郭永春, 屈智辉, 许福周, 周相贵

### An experimental study of the measuring hydration film thickness of clay particles with atomic force microscope probe

GUO Yongchun, QU Zhihui, XU Fuzhou, and ZHOU Xianggui

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202012060>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 基于核磁共振与氮吸附技术的黄土含盐量对结合水膜厚度的影响研究

An experimental study of the influence of loess salinity on combined water film thickness based on NMR and nitrogen adsorption technique

何攀, 许强, 刘佳良, 蒲川豪, 陈达, 赵宽耀 水文地质工程地质. 2020, 47(5): 142-149

#### 基于数字图像处理的颗粒流厚度动态提取方法研究

A study of the dynamic extraction method for granular flow thickness based on digital image processing

吴越, 李坤, 程谦恭, 王玉峰, 龙艳梅, 姜润昱, 宋章, 刘毅 水文地质工程地质. 2021, 48(4): 151-159

#### 岩土体吸水膨胀应力系数的试验研究

Experimental research on water absorption expansion stress coefficient of rock and soil mass

郭永春, 许福周, 许嘉伦, 屈智辉 水文地质工程地质. 2020, 47(3): 86-92

#### 云母影响水泥软黏土强度的试验研究

Experimental research on the influence of mica on strength of cement-reinforced soft clay

张亚玲, 赵晓彦, 严群 水文地质工程地质. 2021, 48(4): 101-108

#### 颗粒形状对粗粒土剪切变形影响的细观研究

A meso-scale study of the influence of particle shape on shear deformation of coarse-grained soil

魏婕, 魏玉峰, 黄鑫 水文地质工程地质. 2021, 48(1): 114-122

#### 基于颗粒识别分析系统的碎屑流堆积物颗粒识别和统计方法研究

Particle identification and statistical methods of a rock avalanche accumulation body based on the particle analysis system

陈达, 许强, 郑光, 彭双麒, 王卓, 何攀 水文地质工程地质. 2021, 48(1): 60-69



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202012060

# 利用原子力显微镜探针刺入测试黏土颗粒水化膜厚度的试验研究

郭永春<sup>1</sup>, 屈智辉<sup>2</sup>, 许福周<sup>3</sup>, 周相贵<sup>1</sup>

(1. 西南交通大学地球科学与环境工程学院, 四川 成都 610031; 2. 中铁水利水电规划设计集团有限公司, 江西 南昌 330029; 3. 中铁四院集团广州设计院有限公司, 广东 广州 510600)

**摘要:** 黏土颗粒水化膜厚度问题是泥质膨胀性岩土膨胀机制研究的理论基础。关于黏土颗粒水化膜厚度测试资料较为丰富, 但通过原子力显微镜测试黏土颗粒水化膜厚度的研究成果还较为少见, 且在测试方法方面尚不完善。基于3层水化膜结构模型和原子力显微镜测试技术, 通过对蒙脱石粉末、泥岩粉末、泥岩岩片3种样品的测试研究, 提出了水化膜厚度刺入式测试方法、粉末样和岩石样的制样方法、试验数据的统计处理方法。总结了水化膜厚度测试曲线自由水段、弱结合水段、强结合水段、黏土颗粒段的变化规律。通过和既有研究成果的对比分析, 论证了原子力显微镜刺入测试黏土颗粒水化膜厚度的合理性与可行性。结合工程实践, 探讨了量化获取水化膜厚度在理解泥质膨胀性岩土膨胀机制方面的工程意义和理论价值。

**关键词:** 水化膜厚度; 黏土颗粒; 原子力显微镜; 刺入测试方法; 泥质膨胀性岩土

中图分类号: P642.13; TU443

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2021)06-0105-08

## An experimental study of the measuring hydration film thickness of clay particles with atomic force microscope probe

GUO Yongchun<sup>1</sup>, QU Zhihui<sup>2</sup>, XU Fuzhou<sup>3</sup>, ZHOU Xianggui<sup>1</sup>

(1. Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, Sichuan 610031, China; 2. China Railway Water Conservancy and Hydropower Planning and Design Group Co. Ltd., Nanchang, Jiangxi 330029, China; 3. Guangzhou Holding Company of the China Railway Siyuan Survey and Design Group Co. Ltd., Guangzhou, Guangdong 510600, China)

**Abstract:** The thickness of hydration film of clay particles is the theoretical basis of swelling mechanism of argillaceous expansive rock and soil. There are abundant data on the measurement of clay particle hydration film thickness, but the study of the measurement of clay particle hydration film thickness by atomic force microscopy is relatively rare, and the test method is not perfect. Based on the three-layer hydration membrane structure model and atomic force microscope test technology, through the test and research on montmorillonite powder, mudstone powder and mudstone rock slice, this paper puts forward the measurement method of the thickness of the hydration film, the preparation method of powder sample and rock sample, and the statistical processing method of the test data. The variation rules of the free water section, weakly bound water section, strong bound water section and clay particle section of the hydration film thickness test curve are summarized. Through comparative analyses with the existing research results, the rationality and feasibility of the testing the thickness of the hydration film of clay particles by the atomic force microscope is demonstrated. Combined with engineering practice, the

收稿日期: 2020-12-27; 修订日期: 2021-04-02

第一作者: 郭永春(1973-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为特殊岩土工程。E-mail: ycguo@swjtu.edu.cn

engineering significance and theoretical value of the quantitatively obtaining the hydration film thickness in understanding the swelling mechanism of the argillaceous expansive rock and soil are discussed.

**Keywords:** hydration film thickness; clay particle; atomic force microscope; penetration test method; argillaceous expansive rock and soil

富含泥质的膨胀性岩土吸水膨胀的主要观点是黏土矿物晶体(如蒙脱石、伊利石、高岭石晶体等)与水相互作用,在黏土矿物晶体表面吸附水分子和交换性阳离子,增大晶体间的间距,同时在黏土矿物晶体团聚形成的黏土颗粒(多个黏土矿物晶体的集合体,即常说的土颗粒)表面形成水化膜,体积增大,最终导致富含泥质的膨胀性岩土(土工试样)的膨胀变形。水化膜中弱结合水膜厚度的变化是影响岩土膨胀性能强弱的关键<sup>[1-7]</sup>,主要体现在岩土体的膨胀变形和含水量的变化两个方面。

黏土颗粒水化膜厚度的理论主要是基于双电层理论。德罗斯特汉森(Drost-Hansen W.)提出了水化膜模型<sup>[8]</sup>,认为在含水的岩土体孔隙结构中,黏土颗粒表面大致有 3 种类型的水存在,分别为强结合水、弱结合水和自由水。强结合水层与黏土颗粒表面吸附强度大,在岩土工程试验条件下(105 ~ 110 ℃)不易失去。弱结合水层与黏土颗粒表面吸附强度相对较低,在常温常压和土工试验条件下会产生显著的变化。自由水是存在于黏土颗粒孔隙之间的水,不受黏土矿物晶体中电荷的约束,在大气压力和重力作用下会自由流动,在常温常压和土工试验条件下会产生显著的变化。在岩土力学中,一般说的岩土体含水量主要是指岩土体中的自由水和弱结合水<sup>[1]</sup>。对于泥质膨胀岩土而言,导致岩土体产生胀缩变化的主要诱因就是其中弱结合水量的反复变化,即弱结合水水膜厚度的变化。因此,水化膜厚度,尤其是弱结合水膜厚度的合理确定,对于深入研究和理解岩土体的胀缩变形具有重要意义。

关于黏土颗粒表面水化膜厚度的确定方法,主要有理论计算、利用比表面积计算和原子力显微镜测试等方法。理论计算方法主要是基于双电层理论,根据黏土溶液中的电性、离子浓度等参数,可以计算出双电层的理论厚度在 10 nm 以内<sup>[2]</sup>。理论计算方法要求黏土颗粒、水溶液等相关参数较多,计算结果仅具有理论参考意义。利用比表面积计算方法是制备小于 1 μm 的黏土颗粒粉末,然后测试黏土粉末在不同湿度条件下的结合水量,同时测定黏土粉末的比表面积,

再用单位质量粉末的结合水量除以其比表面积,就可以计算出不同黏土颗粒表面的结合水膜厚度<sup>[3]</sup>。比表面积方法需要提纯黏土粉末、控制相对湿度、测试比表面积等参数,对试样制备要求较高。随着原子力显微镜的出现,提供了原子级高分辨的显微测试技术,可以利用探针直接刺穿结合水膜,根据探针与结合水膜之间作用力的变化,可以得到刺入距离和作用力或变形之间的关系曲线,根据关系曲线可以计算得出结合水膜的厚度<sup>[9]</sup>。原子力显微镜测试技术只需要对粉末样品或岩石样品浸泡饱和,对粉末样品需要压制成固体,对岩石样品需要磨制成光滑镜面,即可进行测试,相对简单,但目前在岩土膨胀性问题的研究方面还很有限。

虽然关于黏土颗粒水化膜厚度测试资料较为丰富,但通过原子力显微镜测试黏土颗粒水化膜厚度的研究成果还较为少见,且在测试方法方面尚不完善。除此之外,如何将黏土颗粒水化膜厚度的测试结果与岩土体的膨胀性结合起来,仍是膨胀机理研究的难题。基于上述认识,选择了 3 种不同类型的泥质膨胀性岩土试样,利用原子力显微镜测试其水化膜厚度,探索出一套利用原子力显微镜刺入测试黏土颗粒水化膜厚度的技术方法,初步探讨了刺入测试结果在岩土体膨胀变形方面的可能应用。

## 1 水化膜厚度刺入测试方法的研究

### 1.1 水化膜结构模型

根据双电层理论,黏土颗粒表面吸附水分子,根据吸附作用的强弱,水化膜结构大致可分为强结合水层、弱结合水层和自由水层 3 部分<sup>[8]</sup>(图 1)。根据土质学的理论,强结合水受到的电荷作用强烈,水分子紧密吸附在土颗粒的周围,在 105 ~ 110 ℃ 的条件下,不能使强结合水脱离土颗粒,因此,在岩土工程的一般温度条件下,强结合水基本不变化,可以认为其对膨胀变形不产生影响。弱结合水在常温常压条件下可以随着温度的变化蒸发散失导致岩土体收缩,也可以通过降水入渗等形式重新吸附水分子引起岩土体的膨胀,因此,可以认为是弱结合水的反复变化,导致

膨胀岩土的反反复胀缩变形<sup>[1]</sup>。自由水只是填充在岩土体孔隙空间,为吸水膨胀提供水分,并不直接参与膨胀变形。

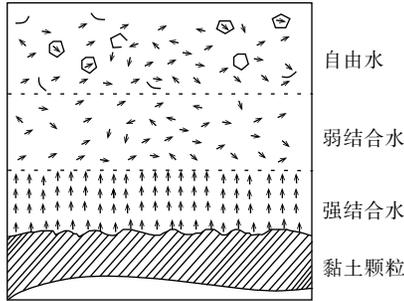


图1 黏土颗粒表面示意图<sup>[8]</sup>

Fig. 1 Sketch map of clay particle surface<sup>[8]</sup>

根据水化膜结构模型,其中有4个分界面。首先是黏土颗粒表面与强结合水层的分界面,这个分界面是显著的,因为黏土颗粒与强结合水之间的强度有明显差别。其次是强结合水和弱结合水的分界面,这个分界面实际上是一个连续过渡层,随着水分子距离黏土表面距离增大,水分子的排列愈加松散,导致强结合水和弱结合水层之间存在一个大致过渡带。强结合水和弱结合水的主要差别是强结合水层中的水分子排列紧密,密度大。然后是弱结合水与自由水的分界面,在弱结合水之外的水分子距离颗粒表面更远,基本不受黏土表面电荷引力的约束,就成为一般意义上的自由水,即岩土孔隙中自由流动的水。在非饱和条件下,岩土孔隙中还会有空气存在,这样在自由水表面还会存在其与空气之间的接触面。这就是水化膜结构模型中的3层水层和4个界面,是进行水化膜厚度测试的理论模型。

### 1.2 原子力显微镜探针刺入测试原理

原子力显微镜在材料科学尤其是纳米科学中得到广泛应用,可以用来测试颗粒表面吸附层厚度、颗粒表面形态等参数。

原子力显微镜有一个对力非常敏感的微悬臂,在微悬臂的尖端有一个微小的探针(图2a),当样品向上移动至探针轻微与样品表面接触时,由于探针尖端的原子与样品表面的原子之间产生了极其微弱的相互作用力而使微悬臂发生了弯曲,而有一个固定的激光源会将一束激光打在微悬臂的尖端位置处,激光沿光路反映到原子力显微镜的光电探测器上,从而将微悬臂弯曲的形变信号转换成光电探测器的光电信号并进行放大,就得到了原子之间作用力微弱变化的信号。当原子间距离减小到一定程度以后,原子间的作

用力就会迅速上升。因此,由显微探针受力大小和样品位移变化就可以得到原子力显微镜的探测曲线。在测试时,可以根据需要,变换探针测试平面位置(图2b),获得多条测试曲线。

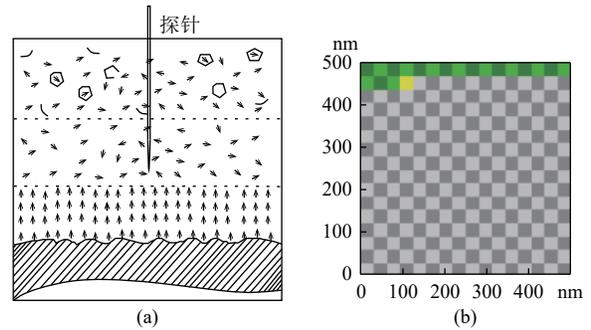


图2 水化膜厚度测试点剖面(a)和平面(b)分布示意图  
Fig. 2 (a) plane distribution and (b) section sketch map of the test point of hydration film thickness

### 1.3 水化膜刺入测试曲线的理论规律

根据水化膜模型及刺入测试原理,水化膜刺入测试理论曲线应如图3(a)所示,纵坐标代表样品和探针针尖之间的距离变化(nm),横坐标表示的是原子力测量结果,可以是nN,也可以是nm。根据水化膜厚度测试需要,选用nm为横坐标单位,表示微悬臂弯曲变形的大小。其中的进针曲线是指试验样品逐渐抬升接近探针时,微悬臂受到的力或变形随距离的变化曲线。回针曲线是指试验结束后的样品与探针脱离微悬臂受到的力或变形随距离的变化曲线。在水化膜厚度测试中,由于探针脱离样品时表面张力的影响,使得曲线有很大的不确定性,因此回针曲线仅作为参考,不参与水化膜厚度的计算。根据进针曲线的变化,可将曲线分为4个部分。

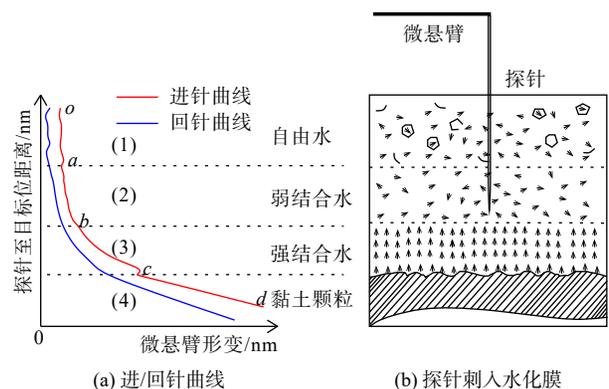


图3 黏土颗粒测试曲线(a)和表面示意图(b)  
Fig. 3 (a) Test curve and (b) surface sketch map of clay particle

(1) o~a段:自由水段;由于探针一直在普通的体

相水(自由水)中,且与样品之间的距离较远,理论上来说,探针在此阶段没有受到样品表面的作用力,但试验中探针非常灵敏,易受到其它力的干扰,使探针受到一些较微弱的力的作用,如静电力。进针曲线表现为:一段斜率近似 0 的波动段(弱起伏)。

(2)*a~b*段:弱结合水段;随着样品位置的不断上升,探针接触到水化膜的弱结合水上表面(曲线图中的*a*点),这时探针开始受到样品表面水分子的作用力,微悬臂形变从平稳不变转而开始增大,并且在弱结合水分子层内,探针随样品位移增大所受作用力也增大,微悬臂形变持续增大。随着探针刺入深度的增加,探针感应力会有所变化,表现为波动性增大,微悬臂形变也相应表现为波动性增大。进针曲线表现为:由一段斜率近似 0 的波动段(弱起伏)转为斜率不断增大的波动段(微起伏),曲线上出现一明显拐点(曲线图中的*a*点),该拐点即为弱结合水的上表面界限。

(3)*b~c*段:强结合水段;当样品继续上升,探针穿过弱结合水到达弱结合水的下表面即强结合水(有序密集分子层)的上表面时(曲线图中的*b*点),由于这一层的强结合水分子排列紧密有似固体的性质,所以在样品向上移动的开始,探针刺入这层水分子时,探针所受感应力发生突变,强结合水分子层中探针所受感应力迅速增大,微悬臂形变也迅速增大,并且由于弱结合水受颗粒表面的吸附作用较小而水分子呈无序排列,强结合水受颗粒表面吸附作用强而呈有序排列,探针感应力在强结合水层中波动性较小,表现为微弱波动甚至无波动的增大。进针曲线表现为:由一段斜率增大的波动段(微起伏)转为一段斜率增长更快的曲线段(微弱起伏或无起伏,波动幅度更小),曲线变化的界限(曲线图中的*b*点)即为强结合水的上表面界限。强结合水段曲线较弱结合水段表现的更加光滑,波动性更小,当“拐点”不明显时,可以根据曲线的光滑程度来确定点*b*。

(4)*c~d*段:黏土颗粒段;样品继续上升,探针穿过强结合水层接触到黏土颗粒表面,由于水分子和黏土颗粒强度性质存在显著差异,因此在样品继续向上移动的开始,探针不能刺入颗粒表面,而是在上升到一定位置时,微悬臂的形变有一个比较大的弹性变化,在曲线上表现为一个大的拐点。由于黏土颗粒强度高于强结合水层,探针在颗粒表面受到的接触力随位移变化而增大,微悬臂形变也随位移变化而增大。进针曲线表现为:由一段斜率增大的曲线段(微弱起伏或无起伏)转为斜率更大的直线段,存在一个大的

拐点(曲线图中的*c*点),该拐点即为黏土颗粒的上表面界限。

水化膜界限划分主要看进针曲线。由于进针曲线在水化膜界限处存在 2 个明显的拐点,1 个是自由水和弱结合水的分界点*c*,1 个是强结合水和黏土颗粒表面的分界点*a*,因此先确定水化膜上下表面界限(曲线图中的*a*点和*c*点),最后再来确定弱结合水、强结合水的界限(曲线图中的*b*点)。弱结合水、强结合水的界面位于水化膜内部,也就是处于进针曲线上升段的拐点,但是该拐点并不好直接判断,由曲线的波动变化和斜率突变来划分,有时候明显,有时候不明显,需要一定的经验掌控。

## 2 水化膜刺入测试试验步骤

### 2.1 制样方法及测试点的选择

为了检验刺入测试方法的合理性与有效性,试验选取蒙脱石粉末(200 目)、泥岩粉末(200 目)、泥岩片(用 10 000 目砂纸打磨后)3 种泥质样品进行黏土颗粒水化膜刺入测试。

制样方法:对于粉末状样品,首先是烘干,然后压制成原子力显微镜载物台容许的厚度小于 1 mm、直径约 10 mm 的圆形薄片,然后在试样表面滴水饱和,直接进行测试。对于泥岩片,直接切割成原子力显微镜载物台容许的尺寸,在试样表面滴水饱和,然后进行测试。

在测试样品上选择一定大小的测试平面进行网格化,如在图 2(b)中 500 nm×500 nm 的平面分成了 16×16 的小方格,每一个小方格为 1 个测试点,探针在测试过程中随机选取测试点进行样品与探针的迫近与驱离过程,1 次测试过程包含 1 条进针曲线及 1 条回针曲线,每个样品测试 60 次左右。

### 2.2 水化膜厚度参数的确定

原子力显微镜测试水化膜的试验数据在其配套数据处理系统 PicoView 1.12 中完成。以蒙脱石粉末测试结果中的 1 条典型测试曲线为例,说明水化膜厚度测试的参数确定问题。图 4 为蒙脱石粉末探测曲线及曲线的局部放大图,判断水化膜的主要依据为进针曲线。图 4(b)中,曲线*o~a*段(自由水段)为斜率近似 0 的波动段(弱起伏),*a~b*段(弱结合水段)为斜率不断增大的波动段(微起伏),*b~c*段(强结合水段)为斜率增长更快的微弱起伏或无起伏曲线段,*c~d*段(黏土颗粒段)为斜率更大的直线段,符合上述理论曲线的变化规律。

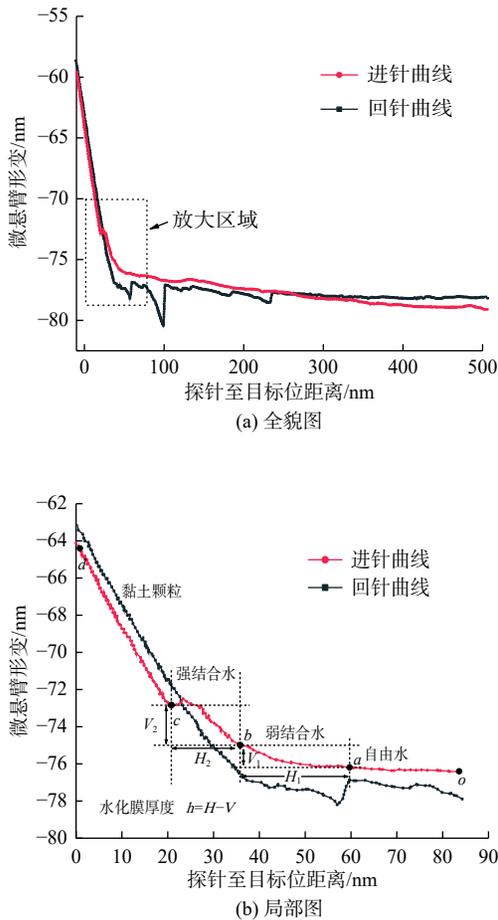


图4 蒙脱石粉末水化膜厚度测试曲线

Fig. 4 Test curve of hydration film thickness of montmorillonite powder

依据曲线拐点的判断原则和方法,确定图中的拐点  $a$ 、 $b$ 、 $c$ ,即自由水和弱结合水的分界点  $a$ 、弱结合水和强结合水的分界点  $b$ 、强结合水与黏土颗粒的分界点  $c$ 。

再根据原子力显微镜测试水化膜厚度的原理,分别读出探针的进针距离和微悬臂的弯曲变形两部分数据。具体来说就是,两点之间的水平距离代表探针的进针距离  $H/\text{nm}$ ,两点之间的垂直距离代表微悬臂的弯曲变形(近似为探针的弯曲变形)  $V/\text{nm}$ 。进针距离  $H$ 和弯曲变形  $V$ 之间的差值就表示强结合水或弱结合水的水化膜厚度  $h/\text{nm}$ ,即  $h=H-V$ 。

以蒙脱石粉末(200目)水化膜厚度计算为例说明如下。如图4(b)所示, $a$ 点的横坐标是59.60 nm,纵坐标是-76.19 nm, $b$ 点的横坐标是35.76 nm,纵坐标是-74.99 nm, $c$ 点的横坐标是20.43 nm,纵坐标是-72.78 nm。弱结合水膜的厚度为  $a$ 、 $b$ 两点横坐标差值  $H_1$ 减去纵坐标的差值  $V_1$ :  $H_1=59.60-35.76=23.84\text{ nm}$ ,  $V_1=(-74.99)-(-76.19)=1.2\text{ nm}$ ,则弱结合水膜的厚度就是  $h_1=H_1-$

$V_1=23.84-1.2=22.64\text{ nm}$ 。同理,强结合水膜的厚度为  $b$ 、 $c$ 两点横坐标差值  $H_2$ 减去纵坐标的差值  $V_2$ ,结果为13.12 nm。在富含泥质的膨胀性岩土中,弱结合水膜的工程意义较大,一般提取弱结合水膜的厚度即可。

### 3 3种泥质样品刺入测试结果的统计分析

水化膜厚度测试是探针刺入试样表面的过程,因此具有很大的随机性。水化膜厚度测试是通过在试样表面不同位置分别测试的方法,获取多条测试曲线,通过统计分析,计算统计平均值作为试验测试的最终结果。在这次探索性的试验中,每个测试样品都进行了60次左右的测试,共得到180余条测试曲线,剔除其中明显不合理的曲线,然后分别读取每条曲线的弱结合水和强结合水的水化膜厚度,最后统计平均处理。

根据上述原则和数据处理方法,对测试曲线进行统计分析计算,得出蒙脱石粉末(200目)、泥岩粉末(200目)、泥岩片(用10 000目砂纸打磨后)3种泥质样品的水化膜厚度结果,如表1所示。可以看到,3种泥质试样的强结合水膜大致在14.18~14.77 nm之间,弱结合水膜的厚度大致在25.12~28.88 nm之间,结合水膜的总厚度大致在39.42~43.65 nm之间。

表1 3种泥质样品主要测试结果

Table 1 Main test results of three kinds of mud samples

样品类型	强结合水膜/nm	弱结合水膜/nm	水膜总厚度/nm	备注
蒙脱石粉末	14.29	25.13	39.42	200目粉末
泥岩粉末	14.18	29.64	43.82	200目粉末
泥岩岩片	14.77	28.88	43.65	用10 000目砂纸打磨

## 4 水化膜厚度测试方法与结果的综合讨论

### 4.1 黏土颗粒水化膜厚度大小的讨论

关于黏土颗粒水化膜厚度的确定方法,一直都是膨胀性岩土研究的难点和热点。主要有3种方法,分别为双电层理论计算方法、比表面积计算方法、原子力显微镜测量方法,主要测试结果如表2所示。

基于双电层理论,可通过双电层模型推导计算得到不同电解质溶液中黏土颗粒表面双电层厚度。如米切尔<sup>[2]</sup>提供的计算结果为在0.001~0.1 mol的电解质溶液中,水化膜的厚度为1~10 nm,同时米切尔也指出,若假设水分子均匀分布在黏土颗粒表面,也可以用黏土颗粒的含水量除以黏土颗粒的比表面积来估算。奥西波夫<sup>[3]</sup>基于双电层假设,制备粒径小于1  $\mu\text{m}$

表 2 黏土颗粒水化膜厚度研究结果

Table 2 Results of the study of hydration film thickness of clay particle

序号	样品类型	水化膜厚度/nm	结果说明	资料来源
1	蒙脱石	10.8 ~ 21.0		
2	高岭石	45.8 ~ 104.0	比表面积算法 (在不同相对湿度下, 分别测试小于1 μm的, 单位质量的粉末样品 的含水量和比表面积, 计算得到水化膜厚度)	文献[3]
3	水云母	23.2		
4	白云母	39.5		
5	黑云母	45.5		
6	绿高岭石	17.2		
7	叶腊石	105.0		
8	蒙脱石	39.42	原子力显微镜, 小于75μm粉末	本文
9	泥岩粉末	43.82	原子力显微镜, 小于75μm粉末	本文
10	泥岩岩片	43.65	原子力显微镜,表面 用10 000目砂布抛光	本文
11	高岭石	30 ~ 40	原子力显微镜, 表面镜面剖光	文献[9]
12	黏土水溶液	1 ~ 10	双电层理论计算	文献[2]

的黏土粉末,采用试验测试黏土粉末含水量和比表面积的方法,测试了14种黏土样品的水化膜厚度大致在10.8~105.0 nm之间。

随着材料测试技术的发展,原子力显微镜技术为直接测量水化膜厚度提供了可能。吴伦<sup>[9]</sup>介绍了用原子力显微镜测试高岭石表面水化膜的数据在30~40 nm范围。本文采用和吴伦类似的测试技术和方法,测得3种黏土矿物颗粒表面的水化膜厚度范围为39.58~43.56 nm。这个水化膜厚度变化范围大致在岩土体孔隙溶液中离子浓度所决定的双电层相互作用的范围之内,或者说是分子力的大致作用范围之内。

综合不同来源的水化膜测试结果,黏土颗粒表面水化膜厚度的大致在几十纳米范围内变化。

#### 4.2 黏土颗粒水化膜厚度测试方法的讨论

由于制样方法、测试方法、样品类型等因素的差异,不同样品之间还是存在一定的差异性。在表2中,1~7号样品是小于1 μm粉末的测试结果;8号样品是小于75 μm粉末的测试结果;9号样品是将红层泥岩粉碎至小于75 μm以下,虽然和8号样品粒度范围相同,但来源不同。10号样品是将红层泥岩岩石磨制成光滑表面进行测试。在试验测试的角度上,虽然样品来源和制样方法有差别,但在黏土颗粒水化膜厚度的测试结果上,大体在合理范围之内,是可以接受的,说明原子力显微镜测试水化膜厚度方法的适用范围是比较广泛的,测试结果也较为合理。

比较而言,原子力显微镜测试法较比表面积算法更为实用高效,比表面积算法(在不同相对湿度

下,分别测试小于1 μm的,单位质量的粉末样品的含水量和比表面积,计算得到水化膜厚度)是前苏联奥西波夫<sup>[3]</sup>在20世纪70年代采用的测试方法,由于制样难度和测试方法的复杂性,鲜有文献对此进行研究。

上述测试方法的对比和讨论说明,可以用原子力显微镜方法直接测试黏土颗粒水化膜厚度,可以为泥质膨胀性岩土吸水膨胀机理提供原子级的膨胀模型,即黏土颗粒水化膨胀的试验模型,并能通过试验测试数据进行检验和验证。应该说是泥质膨胀性岩土的微观膨胀模型的深化,同时也提供了测试黏土颗粒水化膜厚度的简洁方法。

12号样品是黏土水溶液,列出了基于双电层理论的理论计算结果,仅作参考。比较而言,理论计算结果小于试验测试结果。

#### 4.3 黏土颗粒水化膜厚度的工程意义

##### 4.3.1 泥质膨胀性岩土吸水膨胀模型的深化

通过原子力显微镜测试黏土颗粒表面水化膜模型,从理论和试验两个方面的相互验证,得到了黏土颗粒水化膜实证模型。基于黏土颗粒水化膜模型,明确得到强结合水层和弱结合水层的测试结果,为泥质膨胀性岩土的微观膨胀机理提供了清晰的微观模型,并总结出黏土矿物晶体-黏土颗粒-土体结构的泥质膨胀性岩土水化膨胀模型简表,如表3所示。

黏土颗粒由多个黏土矿物晶体通过分子力的相互作用聚合而成。在结构上,黏土颗粒内部应该是多个黏土矿物晶体之间的组合排列,形成絮状、凝聚、叠聚等结构形式。在黏土颗粒表面形成的水化膜,是多个黏土矿物晶体共同作用的结果。

通过黏土颗粒水化膜原子力测试结果,初步验证了水化膜的理论模型(表3中的水化膜理论模型)的合理性。弱结合水膜厚度就是黏土颗粒吸水膨胀和失水收缩的变形部分。如果能够确定黏土颗粒的大小和体积,就可以计算出黏土颗粒吸水膨胀的理论变形。

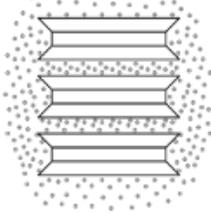
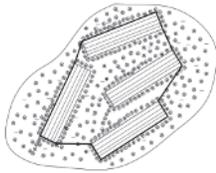
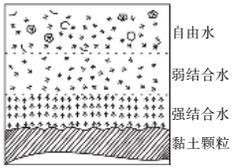
黏土颗粒膨胀模型也可以简化等效成球形颗粒模型。黏土颗粒的吸水膨胀变形也可以采用球形模型进行计算。只需通过扫描电子显微镜或激光粒度分析仪等方法确定黏土颗粒的等效半径,利用原子力显微镜确定黏土颗粒表面的水化膜厚度,就可利用测试数据计算出黏土颗粒模型的理论膨胀变形。

##### 4.3.2 水化膜厚度与泥质膨胀性岩土分类判别参数的联系

在铁路、公路等膨胀岩土勘察规范对泥质膨胀性

表 3 泥质膨胀性岩土水化膨胀模型简表

Table 3 Simplified table of hydration-swelling model for the argillaceous expansive rock and soil

黏土矿物晶体	黏土颗粒水化膜	土样结构吸水膨胀模型	水化膜理论模型
 <p>黏土矿物晶层之间被水分子和交换性阳离子充填, 改变晶层间距。晶体周围被水化的阴离子和阳离子包围</p>	 <p>黏土颗粒结构由黏土矿物晶体(矩形部分)、水(圆点)和空气组成, 黏土颗粒表面形成水化膜</p>	 <p>土体结构由土颗粒、水(黑色部分)和空气组成, 土颗粒之间的接触关系及其形成的孔隙特征如上所示</p>	 <p>自由水 弱结合水 强结合水 黏土颗粒</p> <p>黏土颗粒表面的水化膜模型可以分为4个部分, 即黏土颗粒、强结合水层、弱结合水层、自由水层</p>

岩土判别指标中, 蒙脱石含量、阳离子交换量、自由膨胀率、饱和吸水率、吸湿含水率等微细观参数的物理化学阐释多数与黏土颗粒的结合水膜问题有关。表 4 为不同膨胀参数与水化膜之间联系的总结。基

于原子力显微镜对黏土颗粒水化膜厚度的测试技术, 研究黏土颗粒水化膜厚度与上述参数之间的相互影响, 对上述膨胀参数的深化理解是有意义和有价值的。

表 4 膨胀参数与水化膜的联系

Table 4 Relationship between swelling parameters and hydration film

膨胀参数	基本含义	与水化膜的联系
自由膨胀率	黏土颗粒粉末自由分散状态下的最大吸水膨胀能力, 是结合水膜厚度的最大变形表现	分散的土颗粒自由吸水形成水化膜, 与其粒径大小密切相关
饱和吸水率	泥质膨胀岩岩块和岩粉自由吸水的最大吸水率, 是泥质膨胀性岩石最大吸水能力的体现	岩块和岩粉结构性差别对结合水膜厚度有不同的影响
吸湿含水量	在一定的温度(25 ℃)和相对湿度(60%)条件下, 膨胀土试样的吸附平衡含水率, 是黏土试样自由吸附水分子的能力	黏土颗粒吸附水分子, 在颗粒表面形成弱结合水膜, 引起岩土体膨胀变形
蒙脱石含量	蒙脱石、伊利石、高岭石等亲水性黏土矿物含量是黏性土膨胀变形的物质基础, 其中蒙脱石的膨胀性最强。蒙脱石含量越高, 膨胀土产生吸水膨胀变形越大	蒙脱石形成结合水膜, 是泥质膨胀性岩土吸水膨胀的微观机制
阳离子交换量	不同的黏土矿物, 因晶格同晶替代、晶格边缘破损和裸露的氢氧基上氢的活性和数量上的差异及分散度的不同, 使得不同的黏土矿物颗粒的阳离子交换量不同。一般以每百克土中含有多少毫克当量的交换性阳离子来表示	阳离子交换量大致反映了土中黏粒含量及矿物成分, 在一定程度上反映了土中双电层的发育程度, 可以近似地判断土的膨胀潜势

### 5 结论与建议

(1) 通过试验研究证明原子力显微镜探针刺入方法测试黏土颗粒水化膜厚度是合理可行的。

(2) 基于原子力显微镜刺入测试的黏土颗粒表面的强结合水膜厚度在 14.18 ~ 14.77 nm 之间, 弱结合水膜厚度在 25.12 ~ 28.88 nm 之间, 总厚度在 39.42 ~ 43.65 nm 之间, 和既有文献的测试结果大致相同。

(3) 基于 3 层水化膜结构模型和原子力显微镜刺入测试结果, 水化膜厚度测试曲线分为自由水段、弱结合水段、强结合水段、黏土颗粒段 4 个部分。

(4) 原子力显微镜刺入测试黏土颗粒水化膜厚度的方法较为简单, 对样品要求不高, 适用泥质膨胀性岩土水化膜厚度的测试, 为深入研究泥质膨胀性岩土

的微观膨胀机制提供了原子级的实测方法。

(5) 黏土颗粒水化膜厚度与蒙脱石含量、阳离子交换量、自由膨胀率、饱和吸水率、吸湿含水率等微细观膨胀参数关系密切, 对于深入研究黏土颗粒水化膜模型和岩土体膨胀机理具有理论意义。

### 参考文献 (References) :

[1] 郭永春, 陈伟乐, 赵海涛. 膨胀土吸水过程的试验研究[J]. 水文地质工程地质, 2016, 43(4): 108 - 112. [GUO Yongchun, CHEN Weile, ZHAO Haitao. Experimental research of water-uptake process of the expansive soil[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2016, 43(4): 108 - 112. (in Chinese with English abstract)]

- [2] [美]米切尔. 岩土工程土性分析原理[M]. 高国瑞, 等, 译. 南京: 南京工学院出版社, 1988: 105-116. [ Mitchell J K. Fundamentals of soil behavior[M]. GAO Guorui, et al, trs. Nanjing: Southeast University Press, 1988: 105-116. (in Chinese with English abstract) ]
- [3] [苏]奥西波夫. 粘土类土和岩石的强度与变形性能的本质[M]. 李生林, 张之一, 译. 北京: 地质出版社, 1985: 152-168. [ В. И. Осипов. The essence of strength and deformation properties of clay-like soils and rocks[M]. LI Shenglin, ZHANG Zhiyi, trs. Beijing: Geological Publishing House, 1985: 152-168. (in Chinese) ]
- [4] 李生林, 秦素娟, 薄遵昭, 等. 中国膨胀土工程地质研究[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1992. [ LI Shenglin, QIN Sujuan, BO Zhunzhao, et al. Studies on the engineering geology of expansive soils in China[M]. Nanjing: Phoenix Science Press, 1992. (in Chinese) ]
- [5] 谭罗荣, 孔令伟. 特殊岩土工程土质学[M]. 北京: 科学出版社, 2006. [ TAN Luorong, KONG Lingwei. Soil science of special geotechnical engineering[M]. Beijing: Science Press, 2006. (in Chinese) ]
- [6] 高国瑞. 近代土质学[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2013. [ GAO Guorui. Neoteric soil geotechnology[M]. Beijing: Science Press, 2013. (in Chinese) ]
- [7] 赵梦怡. 膨胀土膨胀量理论计算方法及在土坡工程中的应用[D]. 成都: 西南交通大学, 2019. [ ZHOU Mengyi. Theoretical calculation method of swelling capacity of expansive soil and its application in slope engineering[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2019. (in Chinese with English abstract) ]
- [8] DROST-HANSEN W. Effects of vicinal water on colloidal stability and sedimentation processes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1977, 58(2): 251 – 262.
- [9] 吴伦. 基于原子力显微镜的煤粒表面水化膜和颗粒间相互作用力研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2015. [ WU Lun. Study on hydration film on coal surface and interaction force between particles based on AFM[D]. Xuzhou, China University of Mining and Technology, 2015. (in Chinese with English abstract) ]

编辑: 张明霞