

Research on Mechanical Properties and Mechanism of High Belite Sulphoaluminate Cement-based Grouting Material

Qishuai Wu Chunqi Lv Wei Ma Shiwei Niu Pengju Han*

College of Civil Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, 030024, China

Abstract

Aiming at the problem of compounding high belite sulphoaluminate cement, the ternary composite grouting material is composed of high belite sulphoaluminate cement as matrix material, ordinary portland cement and coal measure metakaolin. The properties of the composite grouting material were studied from the point of view of macroscopic mechanical properties, and the hydration mechanism was revealed by XRD and SEM analysis. The results show that when the proportion of ordinary portland cement or coal measure metakaolin is 10%, the early strength of the material increases rapidly and the toughness is stronger; at the later stage, the compressive strength increases obviously. The main hydration products of composite grouting materials are AFt, AFm, AH3 and C-S-H. Ettringite interacts with each other to form a framework. C-S-H gel and AH3 gel products are filled in, which makes the structure more compact and improves the mechanical properties of the paste.

Keywords

HBSC; compressive strength; microstructure; hydration products

高贝利特硫铝酸盐水泥基注浆材料水化机理研究

吴奇帅 吕春岐 马炜 牛世伟 韩鹏举*

太原理工大学土木工程学院, 中国·山西太原 030024

摘要

针对高贝利特硫铝酸盐水泥注浆材料复合化的问题, 以高贝利特硫铝酸盐水泥为基体材料, 同时引入普通硅酸盐水泥和煤系偏高岭土组成三元复合注浆材料。从宏观力学性能的角度对复合注浆材料的性能进行研究, 并对其进行 XRD 和 SEM 分析, 揭示其水化机理。试验结果表明: 当普通硅酸盐水泥或煤系偏高岭土占比为 10% 时, 材料的早期强度增长较为迅速, 表现出更强的韧性, 后期抗压强度明显提高; 复合注浆材料的主要水化产物有 AFt、AFm、AH3 和 C-S-H; 钙矾石相互穿插形成骨架, C-S-H 凝胶与 AH3 凝胶产物填充在其中, 使得结构更加致密, 提高了浆体的力学性能。

关键词

HBSC; 抗压强度; 微观结构; 水化产物

1 引言

随着现代社会的发展, “碳达峰”和“碳中和”的目标相继提出, 高污染的水泥行业绿色化受到广泛重视。对需求量日益增加的注浆工程而言, 普遍使用的高能耗水泥注浆材料势必会被绿色环保的注浆材料替代, 其中高贝利特硫铝酸盐水泥注浆材料便是未来注浆材料发展的趋势之一。高贝利特硫铝酸盐水泥利用低品位生料和工业废渣烧制, 降低了其

生产成本, 烧制温度较低, 可节约能源, 且水泥熟料中没有 C_3S 相, 从而使 CO_2 的排放量大大降低。

随着工程中遇到的地质条件日趋复杂, 对注浆材料性能的要求提高, 而目前高贝利特硫铝酸盐水泥注浆材料尚不能依据不同工况对其性能进行调节, 所以其在工程中的适用范围受限。因此, 高贝利特硫铝酸盐水泥注浆材料的研究和应用转向复合化, 包括各系列水泥-辅助性胶凝材料复合和各系列水泥之间的相互复合^[1-2]。一方面, 随着矿渣、粉煤灰等辅助性胶凝材料的优质资源越来越少, 其应用成本不断升高, 在工程中的大量使用受到一定限制。而煤系偏高岭土具有很高的火山灰活性, 可与水泥水化产物发生“二次水化反应”, 是一种高性能的辅助性胶凝材料。研究表明^[3], 将煤系偏高

【基金项目】国家自然科学基金项目(41807256); 岩土力学与工程国家重点实验室资助课题(Z017003)。

【作者简介】吴奇帅(1999-), 男, 中国山西太原人, 本科在读, 从事环境岩土研究。

【通讯作者】韩鹏举, 教授, 从事环境岩土研究。

岭土应用于混凝土和水泥土中，可改善其孔结构、抗压强度等宏观特性。另一方面，高贝利特硫铝酸盐水泥暂时难以完全取代硅酸盐系列水泥，二者将长期共存。因此，将普通硅酸盐水泥应用到高贝利特硫铝酸盐水泥基注浆材料中，可进一步降低成本。为此，论文针对高贝利特硫铝酸盐水泥注浆材料复合化的问题，以高贝利特硫铝酸盐水泥为基体材料，同时引入普通硅酸盐水泥和煤系偏高岭土组成高贝利特硫铝酸盐水泥基注浆材料，从宏观力学性能的角度对复合注浆材料的性能进行研究，并采用XRD和SEM分析的方法，揭示其水化机理，为复合注浆材料的推广应用提供理论基础。

2 试验

2.1 原材料

高贝利特硫铝酸盐水泥 (HBSC)：唐山北极熊建材有限公司生产，强度等级为 42.5，粒径主要分布在 2~15 μm 之间，平均粒径为 9.96 μm。普通硅酸盐水泥 (OPC)：太原狮头水泥股份有限公司生产，强度等级为 42.5，粒径主要分布在 5~20 μm 之间，平均粒径为 14.85 μm。水泥的粒径分布如图 1 所示，化学成分组成如表 1 所示。

煤系偏高岭土 (CMK)：山西锯丰高岭土有限公司生产，CMK 的化学成分组成采用 X 射线荧光分析进行测试，如表 2 所示。从表中可以看出，SiO₂ 和 Al₂O₃ 是 CMK 的主要化学成分，

二者含量占总质量的 95.66%，且 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 1.94，接近偏高岭土的理论摩尔比 2.0。

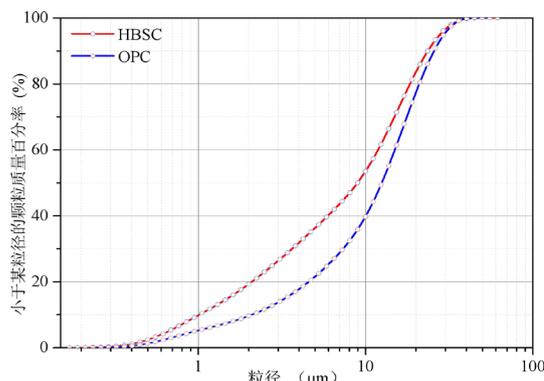


图 1 水泥的粒径分布

2.2 试验方案

论文共设计 5 组配比，如表 3 所示。其中 P1、P2、P3 构成相同煤系偏高岭土掺量，不同普通硅酸盐水泥掺量下复合注浆材料的力学性能对比；P3、P4、P5 构成相同普通硅酸盐水泥掺量，不同煤系偏高岭土掺量下复合注浆材料的力学性能对比。试验水灰比均为 0.6。

3 试验结果分析

3.1 复合注浆材料抗压强度分析

复合注浆材料 1d、7d、14d 和 28d 的单轴抗压强度如表 4 所示。

表 1 水泥的化学成分组成

化学组成 (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O
HBSC	50.74	13.98	18.59	2.02	2.15	11.75	0.21
OPC	66.35	18.81	5.86	3.34	1.04	2.53	0.41

表 2 煤系偏高岭土的化学成分组成

化学组成 (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Sum	Loss
CMK	0.37	51.0	44.66	0.96	0.24	0.35	0.28	97.86	0.05

表 3 复合注浆材料配合比

试件组号	P1	P2	P3	P4	P5
HBSC	60%	70%	80%	70%	60%
OPC	30%	20%	10%	10%	10%
CMK	10%	10%	10%	20%	30%

表 4 复合注浆材料单轴抗压强度结果

组号	单轴抗压强度 /Mpa			
	1d	7d	14d	28d
P1	3.67	5.68	7.79	8.43
P2	4.29	6.80	8.18	12.59
P3	4.70	11.09	15.78	24.77
P4	3.75	6.81	10.35	16.59
P5	3.89	6.35	8.63	14.88

普通硅酸盐水泥的影响: 从图 2 对比 P1~P3 可知, 三组试件的单轴抗压强度均随龄期的增加而增长, 但增长幅度存在差异。28d 龄期下 P1 抗压强度较 7d 增大 48%, 其早期强度增长和后期强度增长速度都较慢; P2 早期强度增长较慢, 但后期强度增长较快, 28d 龄期下的抗压强度相较 7d 增大 85%; P3 在不同龄期下的抗压强度均为最大值, 28d 龄期下的抗压强度相较 7d 增大 123%。这是因为当普通硅酸盐水泥占比较多时, 会在体系内产生大量结合强度不高的分界面, 导致复合注浆材料强度和增长速度显著降低。随着普通硅酸盐水泥占比的增加, 材料呈现越来越高的韧性, 这是因为当普通硅酸盐水泥占比较多时, 没有足够的水化产物能够填充于材料的孔隙之中, 使得材料的孔隙率相对较大。

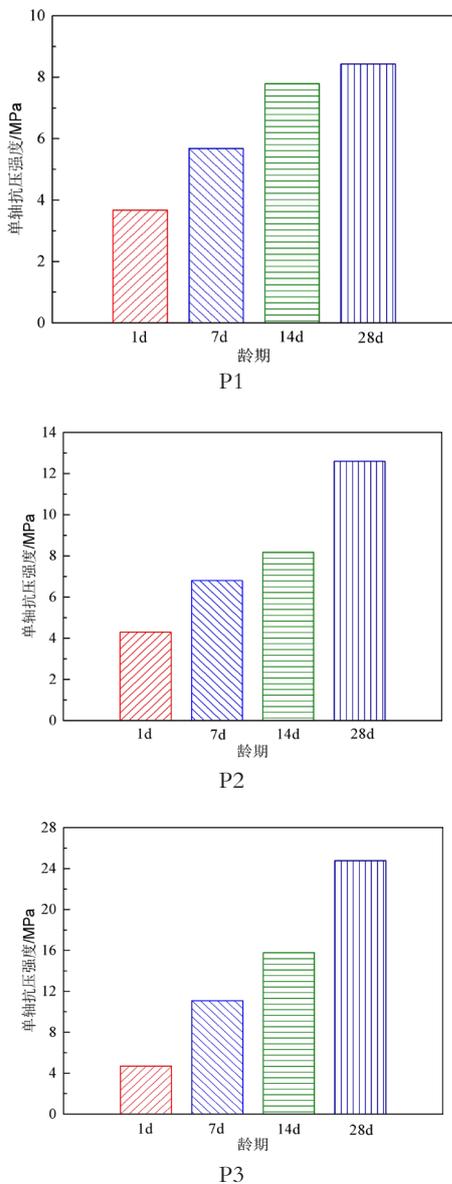


图 2 P1~P3 不同龄期下复合注浆材料单轴抗压强度

煤系偏高岭土的影响: 从图 3 对比 P3~P5 可发现, 三组试件的单轴抗压强度均随龄期的增长而增长, 且强度增长率相近。28d 龄期下 P3、P4、P5 抗压强度较 7d 分别增大 124%、144%、134%, 但在不同龄期下, P3 的抗压强度较 P4、P5 的大, 这表明当煤系偏高岭土占比较小时, 能充分发挥微集料效应, 填充材料中的孔隙, 从而改善材料的早期强度^[4]。同时煤系偏高岭土加速了材料的早期水化, 两者协同作用, 使材料的密实度提高, 在受到荷载作用下具有更高的强度^[5-6]。随着煤系偏高岭土占比逐渐增加, 材料的抗压强度略有降低, 这是由于煤系偏高岭土的强度不高, 在受到荷载时, 主要是水泥基体承担应力; 而当煤系偏高岭土过多时, 材料的韧性逐渐减弱, 表现出显著的脆性破坏特征^[7], 这是因为当煤系偏高岭土占比较大时, 材料内部低结合度界面过多, 在荷载作用下易开裂, 而一旦出现裂纹就会迅速发展, 进而表现出脆性破坏^[8]。

综上所述, 复合注浆材料的抗压强度随着龄期的增长而增长, 当普通硅酸盐水泥或煤系偏高岭土掺量较小时, 能够产生很好的协同效应, 改善复合注浆材料的力学性能。普通硅酸盐水泥或煤系偏高岭土的掺量较大时, 会产生很多强度不高的结合面, 导致力学性能的降低。

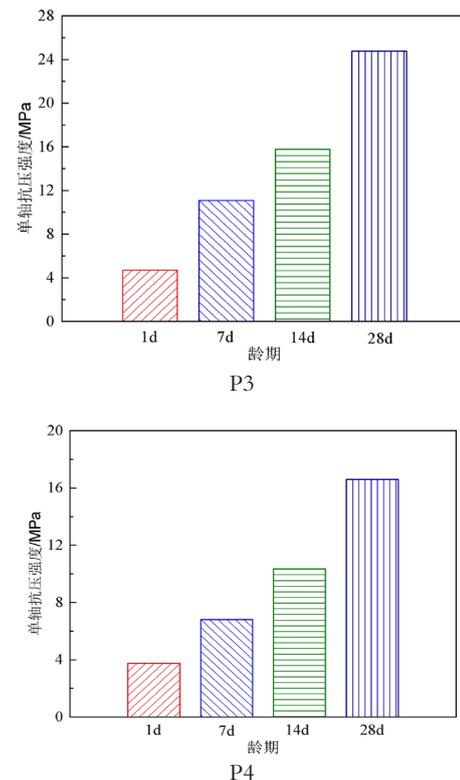
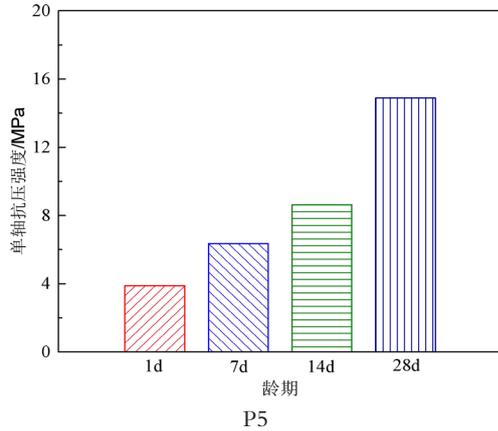


图 3 P3~P5 不同配比下复合注浆材料单轴抗压强度



续图 3 P3~P5 不同配比下复合注浆材料单轴抗压强度

3.2 XRD 分析

以 P3 为例, 由图 4 所示图谱可以看出, 其主要衍射峰对应的水化产物为 AFt、AFm、AH₃ 和 C-S-H, 同时还存在部分未水化完全的 C₂S 的衍射峰。水化 1d 时, C₄A₃S̄ 和 CaSO₄ 的衍射峰基本消失, 而 AFt 的衍射峰较强, 这是由于在水化过程中 CaSO₄ 和无水硫酸铝盐反应, 生成钙矾石和铝胶。在所有衍射峰中, 峰值最强的是 C₂S, 说明 C₂S 仍大量存在。水化 7~14d 时, 随着反应进行, C₄A₃S̄ 和 CaSO₄ 相完全消耗掉, C₂S 进一步水化, 其衍射峰降低。图中还可以观察到 AH₃ 的衍射峰始终较弱, 而 AFt 相有所增加, 其衍射峰逐渐增强。水化 14~28d 时, 随着水化时间的延长, C₂S 的衍射峰逐渐变小, 但在 28d 时仍有明显的 C₂S 衍射峰, 说明 C₂S 水化速率较慢^[9], 仍有不少量的 C₂S 尚未水化, 这可在一定程度上补充后期强度的发展, 有效防止强度倒缩现象。且整个水化过程中也没有发现氢氧化钙的特征峰。这是由于水化产物 AH₃ 和 CH 发生二次反应生成 AFt, 原本 C₂S 水化生成的 CH 也被反应消耗^[10]。

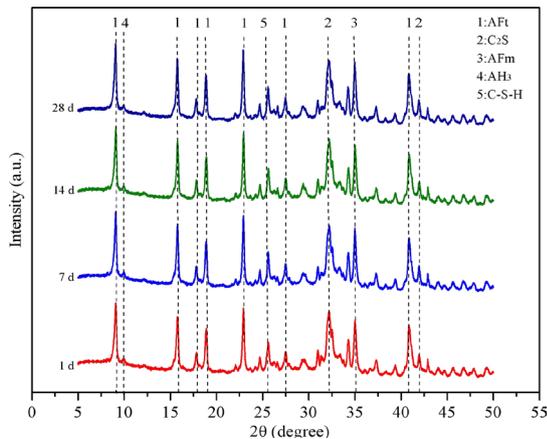


图 4 不同水化时间材料的 XRD 图谱

3.3 SEM 分析

图 5 为在 P3 下不同水化时间下的 SEM 图, 从图中可以观察到在水化初期生成的大量针状钙矾石和少量六方片状低硫型水化硫铝酸钙, 随着水化的进行, 六方片状的低硫型水化硫铝酸钙相逐渐增多, 出现了填充于孔隙中的纤维状 C-S-H 凝胶, 结构变得更加致密^[11]。同时针状钙矾石相开始向粗针状、柱状结构转变, 说明钙矾石相的发育随着水化进度进行越来越完整。在水化的后期, 柱状、棒状的钙矾石相相互穿插搭接成骨架, 有绒球状的 AH₃ 凝胶产物填充于钙矾石相组成的骨架中, 起到填隙和胶结的作用, 使得浆体的孔隙率减小, 结构更加致密, 材料的强度逐渐提高^[12], 因而复合注浆材料有优异的力学性能。

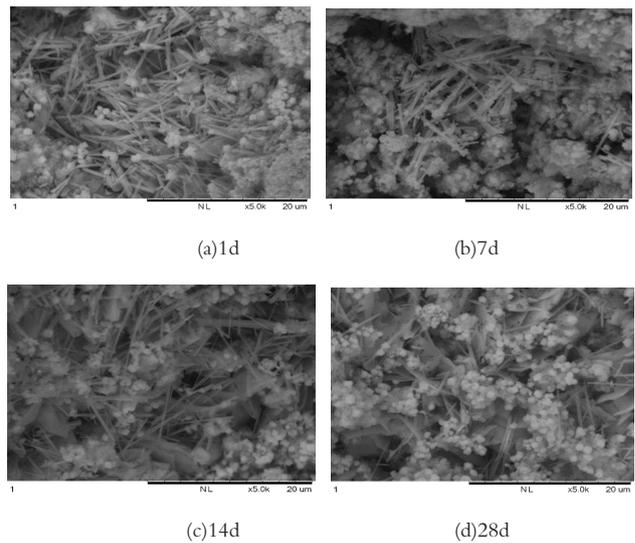


图 5 P3 配比下材料水化的 SEM 形貌

4 结论

①复合注浆材料的抗压强度随龄期的增加而增长, 但不同配比的复合注浆材料抗压强度增长幅度存在差异, 当普通硅酸盐水泥或煤系偏高岭土占比为 10% 时, 材料的强度增长较为迅速。

②复合注浆材料的水化产物主要为 AFt、AFm、AH₃ 和 C-S-H, 至水化 28d 时, 体系仍有一定量的 C₂S。

③复合注浆材料水化过程中, 柱棒状的钙矾石相互穿插搭接成骨架, 纤维状和层状的 C-S-H 凝胶与绒球状的 AH₃ 凝胶产物填充在骨架之中, 使浆体的孔隙率减小, 结构更加致密, 提高了浆体的力学性能。

参考文献

- [1] 张钧祥, 孙玉宁, 孙志东, 等. 煤屑 / 聚合物复合注浆材料宏观力学性能与机制分析 [J]. 岩石力学与工程学报, 2019(S1):2889-2897.
- [2] 于锦, 李伟峰, 胡月阳, 等. CSA 水泥作为矿物外加剂对硅酸盐水泥性能及水化的影响 [J]. 硅酸盐通报, 2016,35(6):1772-1779.
- [3] Wang L H, Li X Y, Chen Y, et al. Effects of Coal-metakaolin on the Properties of Cemented Sandy Soil and Its Mechanisms[J]. Constr Build Mater, 2018(166):592-600.
- [4] 连会青, 杨俊文, 雷玉娟. 水泥 - 粉煤灰 - 水玻璃注浆材料强度影响因素试验研究 [J]. 煤炭工程, 2018, 50(12):116-121.
- [5] 付鹏臣, 刘剑平, 袁超, 等. 煤系偏高岭土固化赤泥的强度试验研究 [J]. 非金属矿, 2019,42(1):63-66.
- [6] 巫茂寅, 王起才, 张戎令, 等. 复合水泥基 - 水玻璃双液注浆材料胶凝性能及抗压强度试验研究 [J]. 硅酸盐通报, 2016(35):2741-2746.
- [7] 王林浩. 煤系偏高岭土复合水泥土工程特性及相关机理研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- [8] 宋国壮, 王连俊, 张艳荣, 等. 岩溶地基改性注浆材料力学性能及其孔隙结构特征 [J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2018, 49(10):2568-2575.
- [9] 兰明章, 项斌峰, 周健, 等. 快凝快硬高贝利特硫铝酸盐水泥熟料水化机理研究 [J]. 硅酸盐通报, 2017,36(8):2720-2724+2742.
- [10] 赵青, 张艺霞, 赵军, 等. 速凝抗水分散型水泥基注浆材料的制备及性能研究 [J]. 功能材料, 2020,51(6):114-119+157.
- [11] 王冠聪, 刘人太, 张礼威. 新型复合注浆材料研发与应用 [J]. 中国煤炭, 2016(1):97-101.
- [12] 沙飞, 李术才, 刘人太, 等. 富水砂层高效注浆材料试验与应用研究 [J]. 岩石力学与工程学报, 2019,38(7):1420-1433.