Apr.

2023

煤与煤系气地质与勘查

木质素磺酸钙对固井水泥石变形破坏特性的 影响及其改性机制

邹全乐^{1,2},王 鑫^{1,2},李左媛^{1,2},刘 莹^{1,2},王伟志^{1,2}

(1. 重庆大学 煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室, 重庆 400044; 2. 重庆大学 资源与安全学院, 重庆 400044)

摘 要:在采动区地面井煤层气抽采工程中,工作面的回采会对上覆岩层产生较大的扰动,进而导 致地面井变形破坏,不能有效发挥卸压煤层气地面井的抽采效能。固井技术能够有效延长采动作 用下卸压煤层气地面井的寿命,水泥作为影响地面井固井质量的关键因素,其早期强度需满足较 高的固井要求,水泥固结后形成水泥石,水泥石的力学性能对维持卸压煤层气地面井的稳定性至 关重要。通过添加分散剂提高水泥石的力学性能是改善固井效果的有效途径。针对目前采动作用 下木质素磺酸钙改性水泥石变形破坏特性的研究较少,通过开展循环荷载下不同质量分数的木质 素磺酸钙改性水泥石单轴压缩试验,探究木质素磺酸钙对卸压煤层气地面井水泥石变形破坏特性 的影响及其改性机制。研究结果表明:水泥石纵波波速和峰值应力随木质素磺酸钙质量分数增加 呈现出先增加后降低的趋势,而水泥石声发射总振铃计数随木质素磺酸钙质量分数增加呈现出先 减小后增大的趋势。随着单轴循环梯级的增加,水泥石的变形模量呈现出强化现象,且初始加卸 载循环对变形模量的强化作用最为显著。随着木质素磺酸钙的加入,改性水泥石的破坏模式呈现 出拉伸主导→剪切主导→拉伸主导的拉剪组合破坏模式,同时改性水泥石的分形维数呈现出先减 小后增大的趋势、表明适量木质素磺酸钙的加入能够有效提高单轴循环加卸载下水泥石的抗破坏 能力。随着木质素磺酸钙质量分数的增加,水泥石水化产物之间孔隙呈现出先减少后增多的趋势。 适量木质素磺酸钙的加入会促进水泥石中 C-S-H 凝胶和钙矾石的大量生成, 沉淀在水泥颗粒表面 相互交织,可显著提高水泥石的峰值应力,对于提高水泥石的力学性能具有积极作用,同时也使 得水泥石的孔隙率降低,进而导致水泥石纵波波速增加、循环荷载过程中水泥石累计声发射振铃 计数减小。而木质素磺酸钙过量加入时,木质素磺酸钙的引气作用和电性相斥作用在水化过程中 占据主导作用,会引入较多气泡,造成水泥颗粒之间间隙的产生,同时抑制了 C-S-H 凝胶和钙矾 石的早期生成,对水泥石的力学性能造成消极影响。此外,会造成水泥石孔隙率增加进而导致水 泥石纵波波速减小、循环荷载过程中水泥石累计声发射振铃计数增加。因此,木质素磺酸钙对水 泥石的力学性能的影响具有双重效应。

关键词:木质素磺酸钙;水泥石;变形破坏;声发射;改性机制;卸压煤层气

中图分类号: P618.11 文献标志码: A 文章编号: 0253-9993(2023)04-1606-16

作者简介: 邹全乐 (1987—), 男, 河南南阳人, 副教授, 博士生导师。E-mail: quanlezou2011@126.com

引用格式: 邹全乐, 王鑫, 李左媛, 等. 木质素磺酸钙对固井水泥石变形破坏特性的影响及其改性机制[J]. 煤炭学报, 2023, 48(4): 1606-1621.

ZOU Quanle, WANG Xin, LI Zuoyuan, et al. Effect of calcium lignosulfonate on the deformation and failure characteristics of cementing stone and its modification mechanism[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(4): 1606–1621.



移动阅读

Effect of calcium lignosulfonate on the deformation and failure characteristics of cementing stone and its modification mechanism

ZOU Quanle^{1,2}, WANG Xin^{1,2}, LI Zuoyuan^{1,2}, LIU Ying^{1,2}, WANG Weizhi^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. School of Resources and Safety Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: In the coalbed methane extraction of surface wells in the mining area, the mining of coal seam in working face will cause a significant disturbance to overlying rock layer, which in turn will lead to the deformation and damage of surface wells. The coalbed methane extraction of surface wells in the mining-disturbed areas cannot be effectively performed. Cementing technology can effectively elongate the life span of mining-disturbed coalbed methane surface wells. As a critical factor of the cementing quality of surface wells, the early strength of the cement needs to meet the high cementing requirements. Cement stone is formed after cement consolidation. The mechanical properties of cement stone are of great importance to maintain the stability of mining-disturbed coalbed methane surface wells. It is an effective way to improve the cementing effect by adding dispersants to enhance the mechanical properties of cement stone. There are few researches on the deformation and failure characteristics of calcium lignosulfonate modified cement under the influence of mining disturbance. Uniaxial compression tests of calcium lignosulfonate modified cement with different mass fractions under cyclic loading were carried out to investigate the effect of calcium lignosulfonate on the deformation and failure characteristics of cement stone in mining-disturbed coalbed methane surface wells and its modification mechanism. The results show that the P-wave velocity and peak stress of cement stone increase first and then decrease with the increase of calcium lignosulfonate mass fraction, while the total acoustic emission ringing counts of cement decreases first and then increases with the increase of calcium lignosulfonate mass fraction. With the increase of the uniaxial cycle steps, the deformation modulus of cement stone shows a strengthening phenomenon, and the initial loading and unloading cycle has the most significant strengthening effect on the deformation modulus. With the addition of calcium lignosulfonate, the modified cement stone shows a tensile-dominated \rightarrow shear-dominated \rightarrow tensile-dominated combined damage modes. Besides, the fractal dimension of modified cement stone shows a trend of decrease before increase, indicating that the addition of the appropriate amount of calcium lignosulfonate can effectively improve the damage resistance of cement stone under uniaxial cyclic loading. With the increase of the mass fraction of calcium lignosulfonate, the pores between cement hydration products show a trend of decrease first and then increase. The addition of an appropriate amount of calcium lignosulfonate can promote the formation of abundant C-S-H gel and ettringite in cement, and the precipitates interweave on the surface of cement particles, which can significantly improve the peak stress of cement stone, and play a positive role in improving the mechanical properties of cement stone. Additionally, the porosity of cement stone decreases, which leads to the increase in the longitudinal wave velocity of cement stone and the decrease of cumulative acoustic emission ringing counts of the cement stone during cyclic loading. However, when the calcium lignosulfonate is excessively added, the air entraining and electrical repulsion of calcium lignosulfonate play a dominant role in the hydration process, which will introduce more bubbles, resulting in the occurrence of the gap between the cement particles, and the inhibition of the early formation of C-S-H gel and ettringite, which has a negative impact on the mechanical properties of cement stone. Furthermore, the porosity of cement stone increases, which leads to the decrease of the longitudinal wave velocity of cement stone and the increase of the cumulative acoustic emission ringing count of cement stone in the process of cyclic loading. Therefore, the influence of calcium lignosulfonate on the mechanical properties of cement stone has a double ef-

Key words: calcium lignosulfonate; cement stone; deformation failure; acoustic emission; modification mechanism; depressurized coalbed methane

加快发展新能源是优化我国能源结构和促进经济社会可持续发展的重要战略措施。煤层气作为优

质能源和化工原料,有着重大的开发价值和广阔的应 用前景^[1-3]。我国煤层气资源丰富,居世界第3位,其

开发利用产业化发展潜力巨大。我国煤层气开发方 式分为井下抽采和地面井开发2种。井下抽采对煤 矿生产影响很大,随着煤矿生产要求提高和开采深度 增加,仅通过提高井下煤层气抽采能力已无法满足煤 矿企业的生产要求。地面井抽采煤层气具有地面施 工、采前完井、抽采过程不影响煤炭生产且抽采煤层 气浓度高、生产规模大以及产量稳定等特点,近些年 在国内外得到了迅速发展[4]。地面井开发煤层气分为 采前预抽和采后卸压抽采。由于我国煤层具有碎软、 透气性低等特点,导致采前预抽煤层气效果难以达到 预期,而卸压煤层气地面井能够有效降低工作面煤层 气积聚和超限,缓解采掘接替紧张等问题,是实现煤 与煤层气共采目标的适用技术[5]。在卸压煤层气地面 井抽采过程中,由于工作面的回采会对上覆岩层产生 很大的扰动,局部应力场被打破,垂直于地面井轴向 方向上的压应力增加,当地面井处于相邻岩块局部应 力集中的铰接位置时,地面井将发生挤压破坏,不能 充分发挥其抽采效能[6-7]。因此,需要采取固井措施来 保证井筒完整性,从而安全高效地抽采煤层气[8-9]。水 泥环作为固井措施中的关键一环,对保护卸压煤层气 地面井免受采动作用影响发挥着重要作用。然而,普 通固井水泥环属于脆性材料,存在早期韧性差等固有 缺陷,在采动作用下容易出现裂纹而导致宏观力学性 能变差。为改善普通水泥材料的固有局限性,一般在 水泥浆中添加外加剂来改善其综合性能。通过添加 分散剂来改善固井水泥浆体的流动性和早期强度是 提高固井效果的有效途径。目前离子型分散剂应用 最为广泛,阴离子型分散剂以亚甲基萘磺酸类和木质 素磺酸盐类为主。而木质素磺酸盐作为植物提取的 分散剂因具有较好的高温稳定性和分散性且可再生、 无污染而备受关注[10]。但针对木质素磺酸盐对水泥 特性的影响研究较有限, MOLLAH 等[11] 采用傅里叶 变换红外分光技术研究了木质素磺酸钠对水泥浆体 早期水化的影响。YOUSUF等[12]研究了木质素磺酸 盐对水泥水化产物组成及结构的影响。PLANK 等[13-17] 研究发现木质素分散剂具有掺量小而减水率高,与水 泥适应性好,与其他各类型外加剂复配性能良好等优 点。王庆彦等[18] 研究了木质素磺酸钙对水泥强度的 影响,在水泥中加入木质素磺酸钙的量过大会导致水 泥强度下降。目前,针对木质素磺酸钙改性水泥的研 究大多集中在木质素磺酸钙对水泥水化的影响以及 对改性水泥石抗压强度的影响,缺乏在采动作用下木 质素磺酸钙对水泥石力学性能及变形破坏特征的影 响研究。

基于此,笔者通过开展循环荷载下不同质量分数 木质素磺酸钙改性水泥石单轴压缩实验,探究单轴循 环加卸载下木质素磺酸钙对水泥石变形破坏特征的 影响及其改性机制,揭示木质素磺酸钙改性水泥石在 煤层气固井方面的潜在应用,为维持卸压煤层气地面 井的稳定性提供重要理论支撑。

1 试样制备和试验方法

1.1 试验材料及试样制备

试验采用 G 级高抗硫酸盐型水泥, G 级水泥可以与外加剂相混合适用于大多数的固井作业。试验所用外加剂为木质素磺酸钙, 它是一种从废弃纸浆液中提取出的天然高分子物质, 对水泥浆有较强的分散和缓凝作用。

试验选取相同质量的 G 级水泥,按照水灰比为 0.44 的比例把水和水泥混合,再分别加入质量分数为 0、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6% 的木质素磺酸钙,通过搅拌器进行均匀混合,得到 7 种不同配比的水泥浆体,分别编号为 0、1、2、3、4、5、6 号。然后按照 GB/T 19139—2012《油井水泥实验方法》将 7 种配比的水泥浆体制备成 ø 50 mm×100 mm 的标准水泥石试样,并放入养护箱养护 48 h 后取出,如图 1 所示。

1.2 试验方法

改性水泥石宏细观试验方法及过程如图 2 所示。 首先对养护完成的水泥石进行纵波波速测量,然后进 行单轴循环加卸载试验,通过声发射设备对水泥石破 坏的整个过程进行监测;其次,采用筛分机将破碎后 的水泥石进行筛分;最后,通过扫描电镜对水泥石的 表观进行细观观测。

试验采用岩体弹性力学参数和物理参数原位测试系统对水泥石的纵波波速进行测量,上下压头选用直径 100 mm 的超声波压头,确保水泥石两端能被完整覆盖。

加载系统采用微机电子万能实验机,该实验机由控制、监测以及数据采集 3 个模块构成,该系统设计最大轴向力 300 kN,试验力测量范围为 0.4%~100%最大负荷,试验力示值误差为示值的±0.5%以内。试验加载路径的选取主要依据前人对采动区地面井所受扰动的研究以及前文对卸压煤层气地面井挤压变形的分析。李清淼等^[9]研究发现上覆岩层对地面井的扰动作用可以看成是一个循环加卸载的过程。进一步结合其他相关学者的研究成果^[20-22],笔者采用锯齿状的单轴循环加卸载路径,加载过程通过应力控制,加载速率为 200 N/s。

试验采用 12CHS PCI-2 system 声发射监测系统



图 1 水泥石制备过程

Fig.1 Preparation process of cement stone

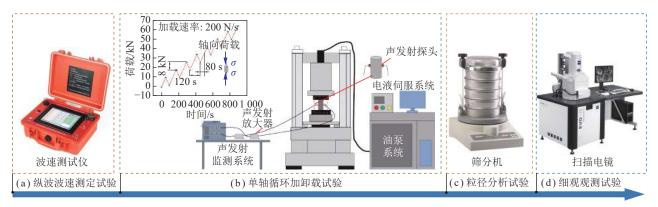


图 2 改性水泥石宏细观试验方法

Fig.2 Macro and meso-test method for modified cement stone

对整个加载过程进行监测,监测系统的门槛值设置为 40 dB, 探头布置在试件圆弧面上。

试样破坏后,采用筛分机对破坏后试样进行筛分。 并记录各粒径范围下的颗粒质量。将破碎后的水泥 石制作为长宽 5 mm 的试样,采用扫描电镜对喷金处 理后水泥石的细观形貌进行观察。

2 试验结果

2.1 水泥石纵波波速变化特征

纵波波速一定程度上反映了水泥石内部应力状态、孔隙和裂隙发育等情况,同时为了量化分析水泥石纵波波速的变化特征,引入纵波波速增长率,其表达式为

$$k = \frac{v_{\rm x} - v_0}{v_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中,k为纵波波速增长率; v_x 为改性水泥石的纵波波速,km/s; v_0 为空白水泥石的纵波波速,km/s。

水泥石纵波波速及其增长率的变化曲线如图 3 所示。由图 3 可知,随着木质素磺酸钙质量分数的增大,水泥石纵波波速呈现出先增大后减小的趋势。当

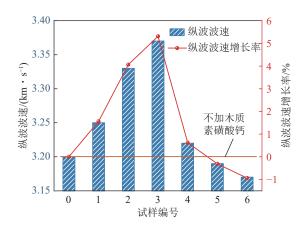


图 3 水泥石纵波波速变化特征

Fig.3 Variation characteristics of longitudinal wave velocity of cement stone

木质素磺酸钙质量分数为 0 时, 水泥石纵波波速为 3.2 km/s。当木质素磺酸钙质量分数为 0.3% 时, 水泥石纵波波速为 3.37 km/s, 相较于空白水泥石纵波波速, 3 号试样的纵波波速提升了 5.3%。而当木质素磺酸钙质量分数达到 0.4% 时, 水泥石纵波波速出现了显著下降, 降至 3.22 km/s, 但是仍比空白水泥石的纵波

波速大。当木质素磺酸钙质量分数达到 0.5% 时,水泥石纵波波速开始低于空白水泥石。木质素磺酸钙质量分数达到 0.6% 时,水泥石纵波波速相较于空白水泥石纵波波速下降了 0.93%。

2.2 水泥石应力-应变曲线

水泥石的单轴应力-应变曲线如图 4 所示。由图 4 可知,水泥石应力-应变曲线可分为 4 个阶段: 压密阶段、弹性阶段、峰前阶段及破坏后阶段。木质素磺酸钙质量分数的不同导致水泥石表现出不同的变形特征。随着木质素磺酸钙的加入,水泥石的变形呈现先降低后升高的趋势。随着木质素磺酸钙质量分数从 0 增至 0.3%,水泥石压密阶段逐渐变短,抗压强度增大。而当木质素磺酸钙质量分数从 0.3%增至 0.6%,水泥石压密阶段较为明显,水泥石强度逐渐减小。水泥石压缩过程中, 2 号和 3 号水泥石表现出比较显著的脆性特征,峰后应力下降很快,并伴随有较大的破裂声。相比 2 号和 3 号水泥石,其余水泥石在开始加载初期应力-应变曲线就产生明显的弯曲,同时弹性变形阶段的持续时间缩短,峰后应力跌落的幅度较小。

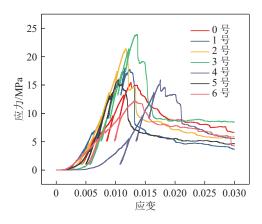


图 4 水泥石单轴应力-应变曲线

Fig.4 Uniaxial stress-strain curves of cement stone

同时为了量化分析水泥石峰值应力的变化特征, 引入峰值应力增长率,其表达式为

$$M = \frac{\sigma_{\rm x} - \sigma_0}{\sigma_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中,M为峰值应力增长率; σ_x 为改性水泥石的峰值应力,MPa; σ_0 为空白水泥石的峰值应力,MPa。

水泥石峰值应力及增长率的变化曲线如图 5 所示。由图 5 可知,从整个过程来看,水泥石峰值应力的变化趋势与纵波波速的变化趋势呈现较好的一致性,随着木质素磺酸钙质量分数的增大,水泥石峰值应力呈现出先增大后减小的趋势。当木质素磺酸钙

质量分数为 0 时, 水泥石的峰值应力为 15.44 MPa。 当木质素磺酸钙质量分数为 0.3% 时, 水泥石的峰值 应力为 23.92 MPa, 相较于空白试样的峰值应力, 3 号 试样的峰值应力提升了 54.9%。而当木质素磺酸钙的 质量分数达到 0.4% 时, 水泥石的峰值应力出现了急 剧下降, 降至 15.93 MPa, 与木质素磺酸钙质量分数为 0.3% 的水泥石峰值应力相比, 下降了 33.4%。由此可 见, 添加木质素磺酸钙能有效提升水泥石的单轴抗压 强度, 但存在一定阈值。

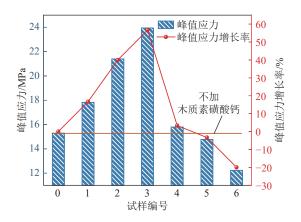


图 5 水泥石峰值应力变化特征

Fig.5 Variation characteristics of peak stress of cement stone

2.3 水泥石声发射演化特征

声发射是水泥石变形破坏的伴生现象,其包含了水泥石变形破坏的丰富信息,可将其作为研究微裂隙扩展行为的一个可靠指标。笔者采用振铃计数以及累计振铃计数来分析单轴循环加卸载下水泥石变形破坏过程中的声发射现象。图 6显示了整个循环加卸载过程中水泥石荷载总梯级变化特征。

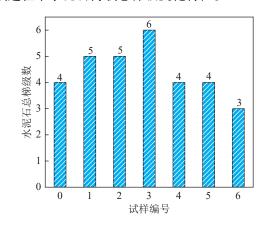


图 6 水泥石荷载总梯级数

Fig.6 Total number of steps in cement load process

由图 6 可知,随着木质素磺酸钙质量分数的增加, 水泥石荷载总梯级数呈现先增加后减少的趋势。图 7 显示了加载应力和振铃计数、累计振铃计数的时变

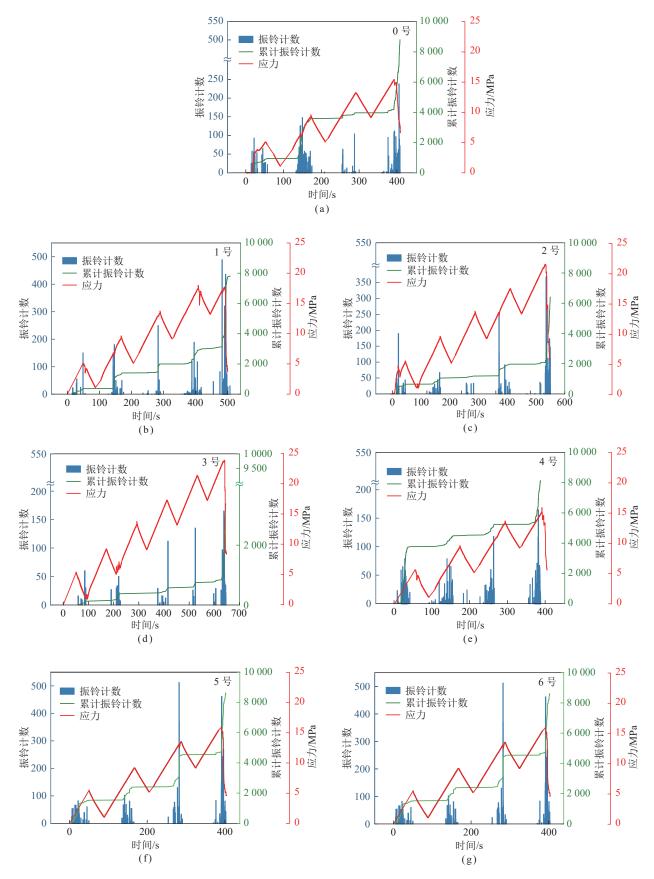


图 7 水泥石应力、振铃计数和累计振铃计数时变曲线

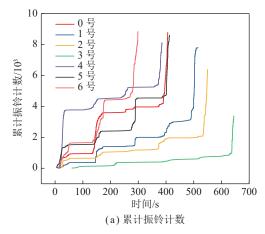
Fig.7 Time-varying curves of stress, ringing count and cumulative ringing count of cement stone

规律。

分析图 7 可知,各荷载阶段荷载峰值点与振铃计数峰值点基本对应,说明在各荷载阶段荷载峰值点水泥石有较多裂隙萌生,产生了大量高能量声发射事件。随着循环梯级的增加,又会产生新的裂隙,形成新的振铃计数峰值点,直至最后一个循环荷载阶段,内部裂隙贯通形成宏观裂隙致使水泥石破坏,振铃计数急剧突增到整个过程的峰值点。

由于浇筑水泥石内部分布着大量的初始气泡或 孔隙,故在第1个荷载阶段,多数水泥石的振铃计数 表现出大幅度突增。0号水泥石在此阶段呈现出较 为密集的声发射事件,1、2和3号水泥石在此阶段振 铃计数出现的频率较之减少,而4、5和6号水泥石在 第1个梯级加载阶段的声发射特征与0号水泥石较 为相似,呈现出较为密集的声发射事件。在第2个荷 载阶段,随着荷载的增加,水泥石内原有裂隙开始扩 展且出现新的微裂隙,伴随有大量的声发射现象产生。 该阶段多数水泥石的振铃计数开始变得活跃起来,累 计振铃计数呈现阶梯状递增。0号水泥石呈现出较 为密集的声发射事件,1、2和3号水泥石在此阶段声 发射事件出现的频率较之减少,4、5和6号水泥石又 出现较为活跃的声发射事件。在第3个梯级荷载阶 段,各个水泥石的声发射事件出现频率较之前2个阶 段变小。在此阶段水泥石中微裂缝缓慢发展,此荷载 阶段出现了较低频率的声发射事件。在加载后期,水 泥石内部分布有大量的微裂隙,甚至在局部区域由于 应力集中导致微裂隙相互贯通形成局部宏观裂隙。 当荷载进一步增大,水泥石中的微裂隙继续扩展、连 通,一方面继续形成局部宏观裂隙,另一方面将已形 成的局部宏观裂隙相互连接形成主裂隙,水泥石开始 出现失稳破坏,振铃计数大幅度上升,累计振铃计数 的斜率几乎与横轴平行。在相同的梯级荷载阶段,随 着木质素磺酸钙质量分数的增加,水泥石声发射振铃 计数活跃度呈现出先降低后升高的趋势,在木质素磺 酸钙的质量分数为 0.3% 时达到最小。同时, 随着木 质素磺酸钙质量分数的增加,相同荷载阶段水泥石的 高能量声发射事件产生频率呈现先降低后增大的趋势。

累计振铃计数与木质素磺酸钙质量分数的关系如图 8 所示。由图 8 可知,在整个加载过程中,初始荷载下水泥石累计振铃计数较低,当加载达到各个阶段荷载峰值时,振铃计数急剧增加,累计振铃计数随时间变化曲线的斜率也随之增大,累计振铃计数显著增大。而水泥石总振铃计数随木质素磺酸钙质量分数的增加呈现出先减小后增大的趋势,这和水泥石波



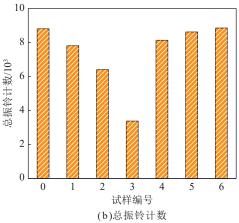


图 8 水泥石累计振铃计数和总振铃计数

Fig.8 Cumulative ringing counts and total ringing counts of cement stone

速和峰值应力的变化趋势相反。

2.4 水泥石破碎粒度分布特征

筛分后破碎水泥石的形态如图 9 所示,通过统计 各粒径块体质量占总质量的百分比绘制破碎水泥石 粒径变化情况如图 10 所示。对筛分结果进行分析可 知, 木质素磺酸钙质量分数为 0.1%、0.2% 和 0.3% 的 水泥石变化趋势相同,木质素磺酸钙质量分数为0.4%、 0.5% 和 0.6% 的水泥石变化趋势相同。故以木质素磺 酸钙质量分数为 0、0.3% 和 0.4% 为例进行分析。3 种破碎水泥石中粗颗粒的质量偏多,细颗粒的质量较 少,整体平均粒径较大。从另一方面说明了破碎水泥 石在承压过程中颗粒之间互相挤压破碎的行为较少, 颗粒之间的接触、摩擦、挤压不够活跃, 所以导致块体 破碎得不够充分,大粒径的质量偏多。不同木质素磺 酸钙质量分数的破碎水泥石粒径分布区间在粒径小 于 8 mm 的范围内差异较小, 而在粒径大于 8 mm 的 范围内差异显著,这说明木质素磺酸钙对破碎水泥石 的大粒径分布具有较大影响。随着木质素磺酸钙质 量分数的增加,破碎水泥石中粗颗粒的占比呈现先增 加后降低的趋势,并在木质素磺酸钙质量分数为

0.3% 时,破碎水泥石中粗颗粒占比达到最大值。说明 添加木质素磺酸钙可以减缓水泥石的碎裂程度,但存 在一定的阈值。这与前文所述添加木质素磺酸钙可以提升水泥石峰值应力但存在一定阈值具有一致性。

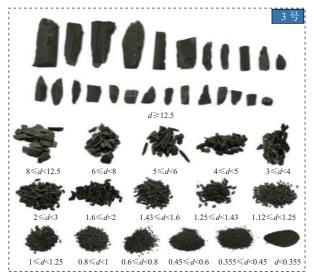


(a)





(b) (c)





(d) (e)

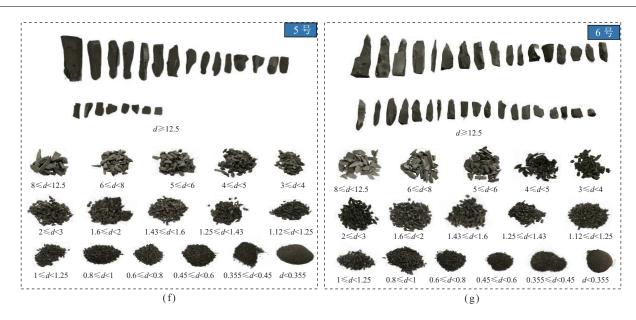


图 9 水泥石的破坏形态

Fig.9 Failure morphology of cement stone

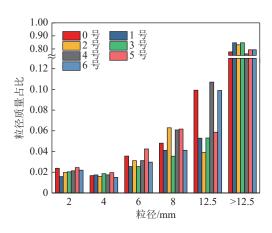


图 10 水泥石粒径质量占比

Fig.10 Mass proportion of cement stone particle size

3 讨 论

3.1 水泥石变形特性

变形模量可以表征材料在外部扰动下抵抗变形的能力,是衡量水泥石的重要力学指标。加载阶段各个时期变形模量的变化特征可以表征水泥石中微裂缝的发展过程。对于水泥石等非均质材料,其变形模量的常见求取方法包括计算切线模量,割线模量和平均模量^[22]3种方法。目前采用最为广泛的是平均模量,故笔者选取各个荷载阶段应力-应变曲线近似直线区段的斜率来对变形模量进行计算。变形模量可以从式(3)中得出,即

$$E = \frac{f(\varepsilon_2) - f(\varepsilon_1)}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \tag{3}$$

式中, E 为变形模量; $f(\varepsilon_1)$ 和 $f(\varepsilon_2)$ 分别为弹性阶段开

始点和结束点对应的应力; ε_1 和 ε_2 分别为弹性阶段开始点和结束点对应的应变。

木质素磺酸钙对单轴循环加卸载下水泥石变形 模量的影响如图 11 所示。由图 11 可知,随着荷载的 逐渐增加,水泥石的加载和卸载变形模量均逐渐增大, 且第1次循环荷载对变形模量的强化作用最为显著; 随着循环梯级的增加,水泥石变形模量的增幅有所减 小。王述红等[23] 研究发现循环荷载作用下多数含预 制裂隙砂岩试样的弹性模量随循环周数的增加表现 出强化现象,且初始循环过程对弹性模量的强化作用 最为显著,这与试样内部细观结构的调整有关。由于 浇筑状态下水泥石内部存在大量的原生缺陷与微气 泡,与裂隙砂岩试样具有相似性。结合王述红等的研 究可对水泥石变形模量随循环荷载增加而逐渐增大 的原因进一步分析。循环荷载可以调整水泥石微裂 隙的层面间结构,提高水泥石的密实程度。首次加载 时,水泥石内部大量原生微裂隙被压密,使得初始荷 载后水泥石的密实程度有较大提升。水泥石内部微 裂隙等缺陷在被压密和释放的过程中,有一部分缺陷 在卸载完成之后并不能完全被释放,同时伴随着内部 微裂隙的重新调整,表现出下个梯级荷载过程中水泥 石仍有变形模量增大的现象。继续进行加载时,水泥 石内部微裂隙将在每级荷载过程中发生新的扩展,导 致水泥石的损伤逐渐累积,但是在外部荷载没有超过 微裂隙不稳定扩展的临界荷载时,水泥石的损伤累积 速度非常小,因此变形模量将继续增大,但增大趋势 比较缓慢。

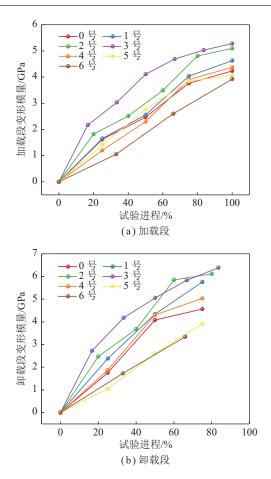


图 11 水泥石变形模量变化曲线

Fig.11 Change curves of deformation modulus of cement stone

木质素磺酸钙质量分数在 0.1%~0.3% 内, 水泥石的变形模量整体上随木质素磺酸钙质量分数的增大而增大, 与水泥石峰值应力的变化规律相似。这也反映出适量添加木质素磺酸钙, 会导致水泥石变形模量增大, 水泥石越不易发生变形。

3.2 水泥石破坏特性

水泥石破坏过程中主要出现拉伸破坏和剪切破坏 2 种形式,尽管前文所述的声发射参数和变形模量参数能够反映出水泥石破坏过程中裂纹总体演化规律,却无法反映水泥石具体破坏模式。基于此,笔者采用上升斜率 (RA) 和频度 (AF)2 个参数分析单轴循环加卸载下水泥石破坏模式。2 个参数的计算方法如下:

$$AF = \frac{A_{c}}{A_{d}} \tag{4}$$

$$RA = \frac{A_{\rm r}}{A_{\rm o}} \tag{5}$$

其中, A_c 为振铃计数; A_d 为持续时间; A_r 为上升时间; A_s 为幅度。AF与RA两个参数是根据大量的波形信

号所总结归纳出来的,对于拉伸裂纹而言,弹性能瞬间释放,上升时间和持续时间短、幅度大、振铃多,因此 RA 低、AF 高,而剪切裂纹则与之相反^[23-26]。由此绘出 RA-AF 的散点图,王桂林等^[27]认为对角线可以作为拉伸裂纹和剪切裂纹的分界线,直线上侧的裂纹即拉伸裂纹,直线下侧的裂纹则为剪切裂纹,而直线的斜率 AF/RA 称为拉剪裂纹判断的阈值。目前,根据众多学者的研究,认为该评价方法是切实可行的^[28]。

水泥石的 RA、AF 的变化如图 12 所示。结合 2.3 节分析可知,在木质素磺酸钙试验质量分数范围内,水泥石的破坏呈现出拉伸-剪切组合破坏模式。纯水泥石呈现出拉伸主导的拉伸-剪切组合破坏模式。而随着木质素磺酸钙的加入,拉伸破坏所占比例逐渐减小,水泥石逐渐呈现出偏向于以剪切主导的拉伸-剪切组合破坏模式。在木质素磺酸钙的质量分数为 0.3% 时,剪切破坏占整个破坏模式的比例达到最大,随着木质素磺酸钙的进一步加入,水泥石又呈现出拉伸主导的拉伸-剪切组合破坏模式。这种破坏模式的转变和水泥石的峰值应力变化趋势存在一致性。

为进一步对破碎后水泥石块度分布规律进行深入探究,本节采用分形维数针对 2.4 节中水泥石的粒径分布特征进行量化分析。从整体上看,随着木质素磺酸钙质量分数的增大,水泥石的对数粒径累计质量占比呈现一个波动变化的趋势,如图 13(a) 所示。

根据 MANDELBROT^[29] 对岩石破碎后分形维数 D 的研究,岩石破碎后碎块的质量、粒径及分形维数 之间的关系为

$$\frac{M(X)}{M_{\rm T}} = \left(\frac{X}{X_{\rm m}}\right)^{3-D} \tag{6}$$

式中,X为某一粒径,mm; X_m 为岩石破碎后的最大粒径,mm; M(X) 为小于某粒径下岩石碎块的累计质量,g; M_T 为岩石破碎后总质量,g; D 为表征水泥石均匀度的分形维数,简称破碎分形维数,可以定量地评估水泥石破碎后的块度分布规律。

将式(6)两边取对数可得

$$\ln\left(\frac{M(X)}{M_{\rm T}}\right) = (3 - D)\ln\left(\frac{X}{X_{\rm m}}\right) \tag{7}$$

根据分形曲线(图 13(b))的拟合结果求出不同木质素磺酸钙质量分数下水泥石的破碎分形维数如图 13(c)所示。由图 13(c)可知,分形维数随着木质素磺酸钙质量分数的增加呈现出先降低后增大的趋势,这表明水泥石在单轴压缩后的破碎程度随着木质素磺酸钙质量分数的增加先降低后增大。当木质素磺

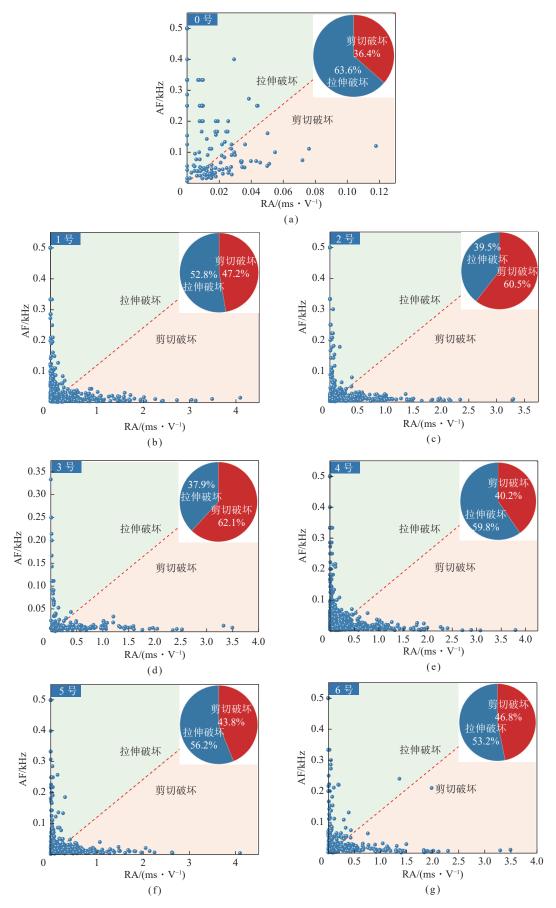


图 12 水泥石的 AF 和 RA 特性

Fig.12 AF and RA characteristics of cement stone

酸钙质量分数小于 0.3% 时,水泥石的破碎程度随着木质素磺酸钙质量分数的增加而减小,说明在此范围内添加木质素磺酸钙可以减小水泥石的破碎程度,进而提高水泥环的抗破坏能力。

3.3 木质素磺酸钙对水泥石的改性机制

水泥石各参数之间的关系如图 14 所示。由图 14 分析可知,水泥石的峰值应力和纵波波速随着木质素

磺酸钙质量分数的增加呈现先升高再降低的趋势, 而 水泥石的声发射总振铃计数和分形维数则呈现相反 的变化趋势。

同时结合 3.2 节分析可知, 当木质素磺酸钙质量 分数从 0 增至 0.1% 时, 水泥石呈现出拉伸主导的拉 剪组合破坏模式, 而当木质素磺酸钙质量分数从 0.2% 增至 0.3% 时, 水泥石呈现出剪切主导的拉剪组

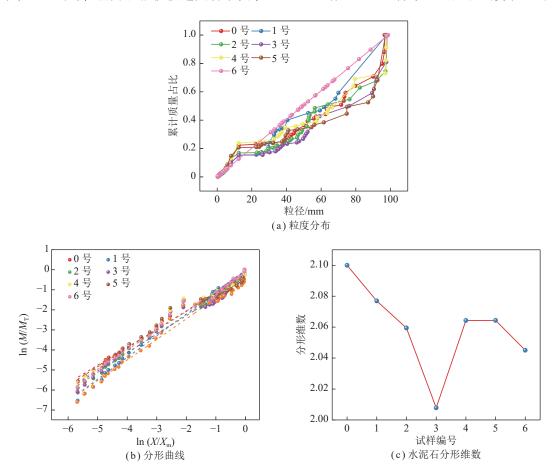


图 13 水泥石的粒度分布及分形特征

Fig.13 Particle size distribution and fractal characteristics of cement stone

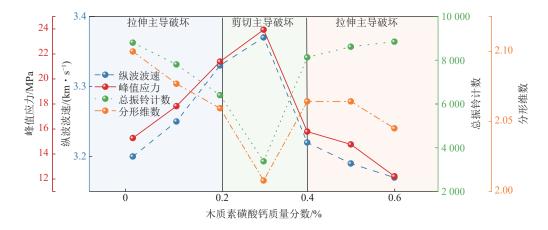


图 14 水泥石各参数之间关系

Fig.14 Relationships among parameters of cement stone

合破坏模式,当木质素磺酸钙质量分数超过 0.3% 时,水泥石则又呈现出拉伸主导的拉剪组合破坏模式。水泥石破坏模式的转变与图 15 中水泥石各参数的转变具有较强的对应性,故水泥石各参数的变化特征和水泥石的变形破坏模式具有一致性。

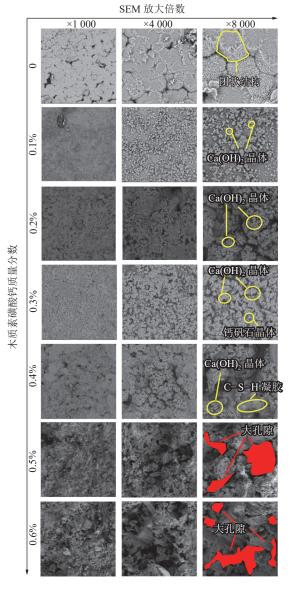


图 15 水泥石细观形貌

Fig.15 Meso-morphology of cement stone

笔者采用扫描电镜观察改性水泥石中各种水化产物的细观形貌(图 15),并与空白水泥石水化产物的细观形貌比较,进一步阐明木质素磺酸钙对水泥石力学性质的影响机制。

水泥石中 C-S-H 凝胶相互吸引,构成空间网架是决定强度的关键因素。钙矾石的无数针棒状晶体相互交织,氢氧化钙填充至空隙中,可显著提高水泥石强度^[30]。水泥的水化反应过程可以简单的用下列化学反应式表示

$$2(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 6\text{H}_2\text{O}$$
 3CaO · 2SiO₂ · 3H₂O (胶体) + 3Ca(OH)₂ (晶体) (8)
2(2CaO · SiO₂) + 4H₂O 3CaO · 2SiO₂ · 3H₂O + Ca(OH)₂ (晶体) (9)

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O == 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$$
 (晶体)

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 7H_2O$$
 = $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O($ 胶体) (11)

在整个水化过程中,水泥浆体溶液中 Ca2+浓度逐 步升高并达到过饱和浓度,形成 Ca(OH)2 晶体后促进 了水化产物的大量生成。但由于初始阶段生成的水 化产物包裹在水泥颗粒表面,阻碍了水泥颗粒内部熟 料矿物相的溶解,从而延缓了 Ca2+到达过饱和浓度的 时间。纯水泥石的水化产物主要呈现团聚状结构,团 聚状结构之间有较多的裂隙。贾陆军等[31] 研究表明 木质素磺酸钙能促进 Ca(OH)。晶体和钙矾石的结晶 析出,但会阻碍硅酸三钙和硅酸二钙的水化,对水泥 起到缓凝作用。所以对于添加木质素磺酸钙的水泥 试样,木质素磺酸钙的存在促使水泥颗粒相互分散, 絮凝结构破坏,随着水化反应进行,Ca(OH)。晶体的产 量也逐渐增大,逐渐填充了水泥絮凝结构的空间,减 少表面积。同时少量的钙矾石晶体稀疏地分布在水 泥石表面。WANG 等[32] 研究表明木质素磺酸钙可以 促进钙矾石的形成,使得钙矾石晶体的尺寸变大。故 当木质素磺酸钙的质量分数为 0.3% 时, 大量的针棒 状钙矾石晶体相互交错,钙矾石晶体变得粗壮且聚集 较为紧密, Ca(OH)。晶体嵌入其中, 两者搭接紧密, 同 时含有少量结晶度较低的纤维状 C-S-H凝胶。 HALPERIN[33] 和 BOHRIS[34] 等研究发现当木质素磺 酸钙加入水泥体系后,木质素磺酸钙分子主要吸附于 石膏和铝酸盐相表面, 阻碍半水石膏和无水石膏向二 水石膏的转化,由于半水石膏和无水石膏在水泥浆体 系中的溶解度更大, 使得水泥体系中溶出更多的 Ca²⁺ 和 SO₄-, 促使钙矾石大量生成, 沉淀在水泥颗粒表面。 同时木质素磺酸钙中的磺酸基能够代替 SO4-且部分 参与了硅酸三钙与 SO₄-的反应也促进了钙矾石的生 成。这对提高水泥石的力学性能具有积极作用。当 木质素磺酸钙的质量分数超过 0.3% 时, C-S-H 凝胶 则变为团絮状。说明过多的木质素磺酸钙会抑制水 化产物的晶体及结构的长大,尤其使 C-S-H 凝胶难 以形成联接的空间网架,这将造成水泥石强度削弱。 由于水泥和水接触后即开始水化反应,水泥熟料矿物 和硫酸钙逐渐水化生成 Ca(OH)。晶体、C-S-H 凝胶

和钙矾石。

因此,高质量分数木质素磺酸钙对水泥早期水化的延缓作用抑制了 C-S-H 凝胶和 Ca(OH)₂ 晶体的早期生成。同时 Ca(OH)₂ 晶体和 C-S-H 凝胶团聚在一起,团聚状结构之间产生了较多的孔隙结构。这是由

于木质素磺酸钙的引气作用能降低气-液界面张力。 在水泥制备过程中,搅拌等作用下会引入一定量的气 泡,这些微气泡被木质素磺酸钙的分子膜所包围,并 与水泥质点带有相同符号的电荷,因而气泡与水泥颗 粒间也因电性斥力而使水泥颗粒分散(图 16)。

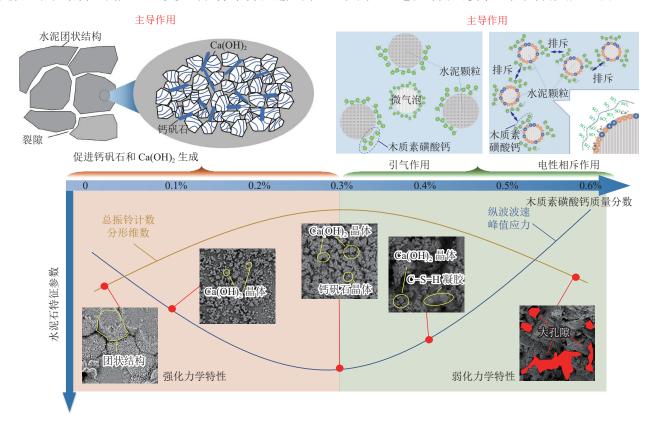


图 16 木质素磺酸钙对水泥石的改性机制

Fig.16 Modification mechanism of calcium lignosulfonate on cement stone

通过对水泥石中各种水化产物的微观形貌进行分析可知,适量木质素磺酸钙的加入会促进水泥石中的 C-S-H凝胶相互吸引,构成空间网架,同时也促使钙矾石大量生成,沉淀在水泥颗粒表面相互交织。这对于提高水泥石的力学性能具有积极作用,可显著提高水泥石的峰值应力,同时也使得水泥石的孔隙率降低,进而导致水泥石纵波波速增加。木质素磺酸钙过量加入时,木质素磺酸钙的引气作用和电性相斥作用开始在水泥水化反应中占据主导作用,造成水泥颗粒之间大量孔隙的产生,对水泥石的力学性能造成不良影响,同时会造成水泥石孔隙率增加进而导致水泥石纵波波速减小、循环荷载过程中水泥石累计声发射振铃计数增加。

4 结 论

(1) 水泥石峰值应力和纵波波速随木质素磺酸钙质量分数的增加呈现出先增大后减小的趋势, 而水泥

石声发射总振铃计数和分形维数随木质素磺酸钙质量分数的增加呈现出先减小后增大的趋势。随着单轴循环梯级的增加,水泥石的变形模量呈现出强化现象,且初始加卸载循环对变形模量的强化作用最为显著。

- (2)单轴循环加卸载作用下水泥石主要呈现拉伸-剪切组合破坏模式。随着木质素磺酸钙的加入,改性水泥石的破坏模式呈现出拉伸主导→剪切主导→拉伸主导的拉剪组合破坏模式,同时改性水泥石的分形维数呈现出先减小后增大的趋势,表明适量加入木质素磺酸钙能够有效提高单轴循环加卸载下水泥石的抗破坏能力。
- (3)木质素磺酸钙的加入会促进水泥石中的 C-S-H凝胶相互吸引,构成空间网架,同时也促使钙 矾石大量生成,沉淀在水泥颗粒表面相互交织。这对 于提高水泥石的力学性能具有积极作用。但是过量 木质素磺酸钙的掺入,其引气作用和电性相斥作用会

造成水泥颗粒之间孔隙的产生,对水泥石的力学特性造成消极影响。

参考文献(References):

- [1] 杨陆武, 崔玉环, 王国玲. 影响中国煤层气产业发展的技术和非技术要素分析[J]. 煤炭学报, 2021, 46(8): 2400-2411.
 - YANG Luwu, CUI Yuhuan, WANG Guoling. Analysis of technical and non-technical factors affecting the development of China's coalbed methane industry[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(8): 2400–2411.
- [2] 孙钦平,赵群,姜馨淳,等.新形势下中国煤层气勘探开发前景与对策思考[J].煤炭学报,2021,46(1):65-76.
 - SUN Qinping, ZHAO Qun, JIANG Xinchun, et al. Prospects and countermeasures of China's coalbed methane exploration and development under the new situation[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(1): 65–76.
- [3] 刘见中, 孙海涛, 雷毅, 等. 煤矿区煤层气开发利用新技术现状及发展趋势[J]. 煤炭学报, 2020, 45(1): 258-267.
 - LIU Jianzhong, SUN Haitao, LEI Yi, et al. Status and development trend of new technologies for coalbed methane development and utilization in coal mining areas[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 258–267.
- [4] 刘军. 采动区地面井煤层气开发井位布置技术研究现状及发展趋势[J]. 煤矿安全, 2013, 44(1): 60-63.
 - LIU Jun. Research status and development tendency of well location layout technology of CBM development in mining area surface wells[J]. Safety in Coal Mines, 2013, 44(1): 60–63.
- [5] 胡千庭, 孙海涛, 杜子健. 煤矿区煤层气地面井开发工程实践及利用前景[J]. 煤炭科学技术, 2015, 43(9): 59-64.
 - HU Qianting, SUN Haitao, DU Zijian. The development engineering practice and utilization prospect of coalbed methane surface well in coal mining area[J]. Coal Science and Technology, 2015, 43(9): 59–64.
- [6] 张奡. 采动影响下地面钻井变形破坏机制及卸压瓦斯抽采研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
 - ZHANG Ao. Research on deformation and damage mechanism of surface drilling under the influence of extraction and unloading gas extraction[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019.
- [7] 文光才, 孙海涛. 煤矿采动区地面井瓦斯抽采技术[J]. 煤矿安全, 2015, 46(SI): 26-30.
 - WEN Guangcai, SUN Haitao. Surface well gas extraction technology in coal mining area[J]. Safety in Coal Mines, 2015, 46(SI): 26–30.
- [8] 孙海涛,郑颖人,郭盛强,等. 地面井层面拉剪破坏模型及极限分析 判识方法[J]. 中国矿业大学学报, 2013, 42(1): 31-38.
 - SUN Haitao, ZHENG Yingren, GUO Shengqiang, et al. A model foe shear failure of ground surface and its limit analysis and identification[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2013, 42(1): 31–38.
- [9] 付军辉. 采动影响下地面井煤层气抽采技术研究[J]. 中国煤层气, 2014, 11(6): 36-40.
 - FU Junhui. Research on technology and application of gas drainage

- in surface mine under mining influence[J]. China Coalbed Methane, 2014. 11(6): 36–40
- [10] CALL P H. History, overview and applications of mediated lignolytic systems, especially, laccase-mediator-systems[J]. Journal of Biotechnology, 1997, 53(2/3): 163–202.
- [11] MOLLAH M Y A, YU Wenhong, SCHENNACH R, et al. A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(2): 267–273.
- [12] YOUSUF M, MOLLAH A, PADMAVATHY P, et al. Chemical and physical effects of sodium lignosulfonate superplasticizer on the hydration of portland cement and solidification/stabilization consequences[J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(3): 671–682.
- [13] PLANK J, WINTER C. Competitive adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface[J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(5): 599–605.
- [14] DU L, FOLLIARD K J. Mechanisms of air entrainment in concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(8): 1463–1471.
- [15] RAPOPORT J, POPOVICS J S, SUBRAMANIAM K V, et al. The use of ultrasound to monitor the stiffening process of Portland cement concrete with admixtures[J]. ACI Materials Journal, 2000, 97: 675–683.
- [16] CHANDRA S, BJÖRNSTRÖM J. Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars-Part I[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(10): 1605–1611.
- [17] TOLEDANO A, GARCÍA A, MONDRAGON I, et al. Lignin separation and fractionation by ultrafiltration[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 71(1): 38–43.
- [18] 王庆彦,王建林,马艺斌. 木质素磺酸钙减水剂对混凝土强度的影响[J]. 中国建材科技, 2019, 28(5): 70-71.
 - WANG Qingyan, WANG Jianlin, MA Yibin. Effect of calcium lignosulfonate water reducing agent on concrete strength[J]. China Building Materials Science and Technology, 2019, 28(5): 70–71.
- [19] 李清淼,梁运培,邹全乐.循环加卸载路径下不同含瓦斯煤渗流及 损伤演化特征[J]. 煤炭学报, 2019, 44(9): 2803-2815. LI Qingmiao, LIANG Yunpei, ZOU Quanle. Seepage and damage evolution characteristics of different gas-bearing coal under cyclic

loading and unloading path[J]. Journal of China Coal Society, 2019,

[20] ROOHOLLAH S F, ABBAS T, MURAT K. Failure behaviour of a sandstone subjected to the systematic cyclic loading: Insights from the double-criteria damage-controlled test method[J]. Rock Mechanics and Rock Engineering, 2021, 54; 5555-5575.

44(9): 2803-2815.

- [21] WANG Xin, ZOU Quanle, WANG Ruizhi, et al. Deformation and acoustic emission characteristics of coal with different water saturations under cyclic load[J]. Soil Dynamics and Earthquake Engineering, 2022, 162: 107468.
- [22] LIU Yi, DAI Feng. A review of experimental and theoretical research on the deformation failure behavior of rocks subjected to cyclic loading[J]. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engin-

- eering, 2021, 13(5): 1203-1230.
- [23] 王述红,王子和,王凯毅,等.循环荷载下含双裂隙砂岩弹性模量的演化规律[J]. 东北大学学报,2020,41(2):282-286.
 - WANG Shuhong, WANG Zihe, WANG Kaiyi, et al. Evolution law of elastic modulus of sandstone with double fractures under cyclic loading[J]. Journal of Northeastern University, 2020, 41(2): 282–286.
- [24] 肖福坤, 刘刚, 秦涛, 等. 拉-压-剪应力下细砂岩和粗砂岩破裂过程声发射特性研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2016, 35(S2): 3458-3472.
 - XIAO Fukun, LIU Gang, QIN Tao, et al. Acoustic emission(AE) characteristics of fine sandstone and coarse sandstone fracture process under tension-compression-shear stress[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2016, 35(S2): 3458–3472.
- [25] 甘一雄,吴顺川,任义,等. 基于声发射上升时间/振幅与平均频率 值的花岗岩劈裂破坏评价指标研究[J]. 岩土力学, 2020, 41(7): 2324-2332.
 - GAN Yixiong, WU Shunchuan, REN Yi, et al. Evaluation indexes of granite splitting failure based on RA and AF of ae parameters[J]. Rock and Soil Mechanics, 2020, 41(7): 2324–2332.
- [26] 吴顺川, 甘一雄, 任义, 等. 基于RA与AF值的声发射指标在隧道监测中的可行性[J]. 工程科学学报, 2020, 42(6): 723-730.
 WU Shunchuan, GAN Yixiong, REN Yi, et al. Feasibility research of AE monitoring index in tunnel based on RA and AF[J]. Chinese Journal of Engineering, 2020, 42(6): 723-730.
- [27] 王桂林, 王润秋, 孙帆, 等. 单轴压缩下溶隙灰岩声发射RA-AF特征及破裂模式研究[J]. 中国公路学报, 2022, 35(8): 118-128. WANG Guilin, WANG Runqiu, SUN Fan, et al. Study on the acoustic emission RA-AF characteristics and fracture mode of dissolved

- limestone under uniaxial compression[J]. Journal of China Highway, 2022, 35(8): 118–128.
- [28] ALDAHDOOH M A A, BUNNORI N. Crack classification in reinforced concrete beams with varying thickness by mean if acoustic emission signal features[J]. Construction and Building Materials, 2013, 45; 282–288.
- [29] MANDELBROT B B. Self-affine fractals and fractal dimension[J]. Physica Scripta, 1985, 32(4): 257–260.
- [30] 李福海, 叶跃忠, 赵人达. 再生集料混凝土微观结构分析[J]. 混凝土, 2008, 233(5): 30-33.
 - LI Fuhai, YE Yuezhong, ZHAO Renda. Microstructure analysis of recycled aggregate concrete[J]. Concrete, 2008, 233(5): 30–33.
- [31] 贾陆军, 雷永林, 蒋勇. 改性木质素磺酸钙对水泥早期水化的影响及机理探讨[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(11): 3422-3426.

 JIA Lujun, LEI Yonglin, JIANG Yong. Influence and mechanism of modified calcium lignosulfonate on early hydration of cement[J].

 Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(11): 3422-3426.
- [32] WANG Xiaoping, PANG Yuxia, LOU Hongming, et al. Effect of calcium lignosulfonate on the hydration of the tricalcium aluminateanhydrite system[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(11): 1549–1554.
- [33] HALPERIN W P, JEHNG J Y, SONG Y Q. Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distributions in a hydrating cement paste[J]. Magnetic Resonance Imaging, 1994, 12(2): 169-173.
- [34] BOHRIS A J, GOERKE U, MCDONALD P J, et al. A broad line NMR and MRI study of water and water transport in Portland cement pastes[J]. Magnetic Resonance Imaging, 1998, 16(5/6): 455-461.