

基于自修复效应的封孔材料裂隙自愈合特性

司磊磊^{1,2}, 师伟峰^{1,2}, 魏建平^{1,2}, 刘勇^{1,2}, 姚邦华^{1,2}

(1. 河南理工大学 安全科学与工程学院, 河南 焦作 454003; 2. 河南理工大学 瓦斯地质与瓦斯治理国家重点实验室培育基地, 河南 焦作 454003)

摘要:水泥基材料是煤矿井下最常用的注浆封孔材料,但是受应力扰动、水泥材料失水收缩等影响,传统水泥基材料容易形成再生裂隙,导致钻孔内瓦斯抽采率降低。为了减小再生裂隙对瓦斯抽采效果的影响,研发一种自修复水泥封孔材料,当注浆位置再次产生裂隙后可实现裂隙的自愈合。首先,通过裂隙自修复实验研究了自修复水泥在空气条件下的裂隙自修复性能,采用高倍测量显微镜记录裂隙在不同时间内的宽度变化规律,发现在自然空气条件下,自修复水泥在4 d内能够修复最大宽度为0.46 mm的裂隙,裂隙处生成大量白色矿物,14 d内修复物体积仍有明显增长。刮去修复产物后,仍有白色矿物生成。为进一步研究自修复产物的生成机理,通过SEM-EDS对比分析了自修复水泥以及不加修复剂的净水泥2种水泥水化7、21 d的微观形貌和微观元素分布,并通过XRD、拉曼光谱仪对比分析了2种水泥的物相信息。SEM-EDS结果显示,净水泥中针状物质和絮状物质相互交联,整体结构致密,而自修复水泥中分布大量多孔状物质,结构比较疏松。相较于净水泥,自修复水泥水化产物中C、Na、Al、Si四种元素的质量分数明显较高。裂隙修复物表面分布大量排列紧密的长条状物质,主要元素组成为C、O、Na、Ca。XRD结果显示,和净水泥相比,自修复水泥中出现更多未水化硅酸三钙的衍射峰,相同水化时间,净水泥水化产物主要是氢氧化钙和钙矾石,而自修复水泥中出现了钠长石、沸石等铝硅酸盐矿物。裂隙修复物由沸石、钙霞石、硅灰石等多种硅酸盐矿物以及碳酸钙组成,其中碳酸钙的衍射峰数目最多。拉曼光谱结果显示,同净水泥相比,自修复水泥在2 860~2 960 cm⁻¹处具有明显拉曼谱峰,水化7 d,净水泥拉曼峰普遍尖锐,而自修复水泥拉曼峰明显更宽。净水泥中出现较多高强度氢氧化钙的拉曼峰,而自修复水泥中则出现更多CO₃²⁻中C—O振动的拉曼峰,峰面积更大,由此可知自修复水泥更易和空气中CO₂反应发生碳化。水化21 d,2种水泥的拉曼峰都很尖锐,主要物相都是水化硅酸钙和氢氧化钙,而自修复水泥中还包括了大量未水化硅酸三钙。最终,分析了二次水化作用及碳化作用对裂隙自修复的影响,并结合实验结果推导了裂隙修复产物的生成方程式。

关键词:封孔材料;自修复水泥;裂隙自修复;二次水化;碳化作用

中图分类号:TD712 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9993(2023)11-4097-15

Self-healing characteristics of fracture in sealing materials based on self-healing effect

SI Leilei^{1,2}, SHI Weifeng^{1,2}, WEI Jianping^{1,2}, LIU Yong^{1,2}, YAO Banghua^{1,2}

(1. School of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. State Key Laboratory Cultivation Base for Gas Geology and Gas Control, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

收稿日期:2023-01-31 修回日期:2023-04-17 责任编辑:王晓珍 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.0105

基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(52374194, 52274193);河南理工大学杰出青年基金资助项目(J2023-1)

作者简介:司磊磊(1991—),男,河南博爱人,副教授,博士。E-mail: si_leilei@hpu.edu.cn

引用格式:司磊磊,师伟峰,魏建平,等.基于自修复效应的封孔材料裂隙自愈合特性[J].煤炭学报,2023,48(11):4097-4111.

SI Leilei, SHI Weifeng, WEI Jianping, et al. Self-healing characteristics of fracture in sealing materials based on self-healing effect[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(11): 4097-4111.



移动阅读

Abstract: Cement-based materials are the most commonly used grouting and sealing materials in underground coal mines, but due to the effects of stress perturbation as well as water loss and shrinkage of cementitious materials, the traditional cementitious materials are prone to regeneration cracks, which leads to the reduction of gas extraction rate in the boreholes. In order to reduce the influence of regenerated fissures on the gas extraction effect, a self-repairing cement sealing material is developed, which can realize the self-healing of fissures when the fissures are generated again at the grouting location. Firstly, the self-healing performance of self-healing cement under air conditions was studied through the fissure self-healing experiment, and a high-magnification measuring microscope was used to record the change rule of the fissure width over time. It was found that the self-healing cement was able to repair the fissure with the maximum width of 0.46 mm in 4 d under the natural air conditions. A large amount of white minerals were generated at the fissure, and the volume of repaired material still increased significantly in 14 d. After scraping off the repair products, white minerals were still generated. In order to further study the generation mechanism of the self-repair products, the microscopic morphology and microelement distribution of the two kinds of cements hydrated for 7 and 21 d were comparatively analyzed by SEM-EDS, and the physical phase information of the two kinds of cements was comparatively analyzed by XRD and Raman spectroscopy. The SEM-EDS results showed that, for the traditional cement, the needle-like and flocculent materials were cross-linked with each other and the overall structure was dense, whereas a large number of porous materials were distributed in the self-healing cement and the structure was relatively loose. Compared with the traditional cement, the mass fractions of four elements, C, Na, Al and Si, in the hydration products of the self-repairing cement were significantly higher. A large number of tightly arranged long strips are distributed on the surface of the fissure repair products, and the main elemental compositions are C, O, Na, and Ca. The XRD results showed that more diffraction peaks of unhydrated tricalcium silicate appeared in the self-healing cement compared with the traditional cement, and the hydration products of the traditional cement were mainly calcium hydroxide and calcium alumina for the same hydration time, while aluminosilicate minerals such as sodium feldspar and zeolite appeared in the self-healing cement. The fracture restorations consisted of various silicate minerals such as zeolite, calcium chalcocite and wollastonite as well as calcium carbonate, of which calcium carbonate had the highest number of diffraction peaks. The Raman spectral results showed that compared with the traditional cement, the self-healing cement had obvious Raman spectral peaks at $2860\text{--}2960\text{ cm}^{-1}$. At 7 d of hydration, the traditional cement Raman peaks were generally sharp, while the self-healing cement Raman peaks were significantly broader. More Raman peaks of high-intensity calcium hydroxide appeared in the traditional cement, while more Raman peaks of C—O vibration in CO_3^{2-} appeared in the self-healing cement with larger peak area, which shows that the self-healing cement is more likely to react with CO_2 in air to carbonize. At 21 d of hydration, the Raman peaks of both cements were sharp, and the main phases were hydrated calcium silicate and calcium hydroxide, while the self-healing cement also included a large amount of unhydrated tricalcium silicate. Finally, the effects of secondary hydration and carbonation on fracture self-healing were analyzed, and the equations for the generation of fracture repair products were deduced combining the experimental results.

Key words: hole sealing material; self-healing cement; fracture self-healing; secondary hydration; carbonation effect

我国是世界煤炭资源大国,同时也是煤炭生产和消费大国,2021年,全国原煤产量40.7亿t,同比增长4.7%,创历史新高。未来较长一段时间内,煤炭作为我国主体能源的地位不会改变。在煤炭采掘过程中,受地应力、煤层瓦斯及煤体自身等综合作用影响下容易发生煤与瓦斯突出事故,严重威胁煤矿安全开采^[1-2]。通过钻孔预抽煤层瓦斯是防治瓦斯灾害的重要措施,而井下瓦斯抽采效果直接受封孔质量影响,因此,有效提高钻孔封孔质量对提高瓦斯抽采效果具有重要意义。

封孔是钻孔预抽煤层瓦斯的关键环节,密封良好的钻孔才能保证抽采负压给煤层瓦斯流入钻孔提供持续动力,从而达到高效抽采瓦斯的目的^[3]。因此为了保证抽采钻孔的密封质量,现有的钻孔密封技术需要综合考虑孔内以及孔外漏气的问题^[4]。带压注浆封孔是目前煤矿井下应用最为广泛的一种封孔方式,水泥基材料是其普遍使用的注浆材料。传统的水泥材料存在早期强度不高和失水易收缩等缺陷,一方面会导致封孔材料本体、封孔材料和抽采管路之间以及封孔材料和钻孔内壁之间出现孔内漏气,另一方面导致

已经封堵的围岩产生再生裂隙造成孔外漏气^[5-6]。针对上述缺陷,相关研究通过在水泥材料中加入具有特殊性能的试剂,对水泥封孔材料性能进行改进,如在水泥基材料中加入早强剂、膨胀剂和纳米材料等。罗麒等^[7]研究了2种有机无机复合早强剂对封孔水泥抗压强度的影响,发现2种复合早强剂可加快水泥水化反应进程从而提高其早期强度。王志明等^[8]在硅酸盐水泥中添加固相膨胀剂开发了1种二次膨胀封孔材料,相比传统水泥基材料,其膨胀力显著提高。刘健等^[9]研究了纳米氮化硅对粉煤灰水泥封孔材料早期强度的影响,发现纳米氮化硅的晶核作用更有助于激发粉煤灰活性进而加快水泥熟料硅酸三钙(C_3S)的水化,生成更多具有致密网状结构的水化硅酸钙($C-S-H$)凝胶,提高封孔水泥早期强度。以上研究表明,不同功能的添加剂在提高封孔水泥性能方面具有明显优势。但在煤矿瓦斯抽采过程中,抽采钻孔普遍服役时间较长,少则几月、多则数年,即使在初期具有较好的封孔效果,但在长时间抽采下,受钻孔周围煤岩体扰动等影响,封孔材料、封孔材料和钻孔内壁之间、钻孔周围的浆-煤(岩)体之间会再次开裂,随着裂隙进一步发育,大量外界空气受负压作用漏入钻孔,这是造成抽采钻孔中后期瓦斯抽采体积分数衰减的重要原因。

自修复水泥基材料是利用自修复功能组分实现水泥基材料开裂后裂缝自发填充或者黏合,从而延长水泥材料的使用寿命^[10]。自修复水泥在混凝土领域已得到广泛关注,主要修复方式有微胶囊自修复^[11]、空心纤维自修复^[12]、记忆合金自修复^[13]、微生物自修复^[14]、渗透结晶自修复^[15]等。自修复水泥基材料的研究已经取得了一定进展,这给煤矿水泥注浆封孔材料的研发提供了新的思路。但是微胶囊、空心纤维、形状记忆合金、微生物等自修复技术具有较强的应用环境要求,面对煤矿井下复杂的地质环境条件,这些自修复技术可能难以发挥其作用。渗透结晶自修复是指在混凝土中掺入活性外加剂,当混凝土开裂并有水分、空气渗入时,活性分子随水渗透到混凝土内与水泥毛细孔中的游离石灰和氧化物发生化学反应,在裂缝处生成不溶于水的 $CaCO_3$ 结晶体,实现裂缝的自修复^[16]。这种自修复技术的核心是加入的活性修复剂,和煤矿井下抽采钻孔周围的高湿环境以及瓦斯抽采注浆封孔工艺的契合性较高,在封堵钻孔漏气方面具有较高的应用潜力。

综上,笔者提出研发自修复封孔材料,应用于煤矿瓦斯抽采注浆封孔技术。当注浆封孔处受应力扰动出现再生裂隙时,自修复材料可以与水分以及 CO_2

等发生反应,进而在裂隙处生成矿化产物,重新封堵再生裂隙,提高钻孔瓦斯抽采效果。笔者主要开展了修复剂对水泥基材料裂隙自修复特性的实验研究。将自然空气条件设置为自修复环境,通过高清测量显微镜观测不同时间水泥裂隙宽度变化,评价裂隙自修复效果。并结合SEM、XRD、拉曼光谱实验对比分析了净水泥和自修复水泥水化产物的微观形貌及物相组成,最后结合水泥二次水化以及碳化作用讨论了自修复产物的生成机理。

1 实验

1.1 实验材料及配比

实验水泥选用42.5级普通硅酸盐水泥,水泥具体组成包括80%的水泥熟料,12%混合材料以及8%的脱硫石膏。其中水泥熟料由硅酸三钙(C_3S)、硅酸二钙(C_2S)、铝酸三钙(C_3A)和铁铝酸四钙(C_4AF)组成,混合材料由炉渣、石灰石、矿粉组成。其余相关化学试剂为:络合剂YA(分析纯)、无水碳酸钠(分析纯)、硅酸钠(分析纯)、硅酸钙(分析纯)。配制的自修复封孔材料中各物料占比见表1。

表1 自修复封孔材料各成分质量分数

Table 1 Mass fraction of each component of self-repairing sealing material

物料	水泥	络合剂	碳酸钠	硅酸钠	硅酸钙
质量分数/%	50	20	10	10	10

1.2 裂隙自修复实验

(1) 制样。自修复浆液配制完成后倒入模具中,用保鲜膜覆盖模具表面,保鲜膜用扎带扎紧,静置14 d待水泥硬化后进行预制裂隙和自修复实验。预制裂隙时,首先取出硬化的水泥试件,利用劈裂实验对水泥试件进行破坏,然后利用拼接法控制裂隙宽度,即完全劈裂的水泥试件放在模具中完成拼接,并在表面预留出一定宽度裂隙,实验中预留的裂隙宽度为0.27~0.46 mm,如图1所示。

(2) 修复条件及裂隙自修复效果评价。为了研究自修复材料对表面裂隙自修复的能力,笔者将预制裂隙的水泥试件置于自然空气条件下进行裂隙修复,利用高清显微镜对不同修复时间的表面裂隙宽度进行测量,评价其自修复效果。测试仪器如图2所示。

1.3 SEM-EDS实验

实验样品为净水泥(未添加任何添加剂)、自修复水泥及自修复水泥裂隙处的修复产物3种粉末样品。具体测试过程:①制样。对硬化的净水泥和自修复水泥

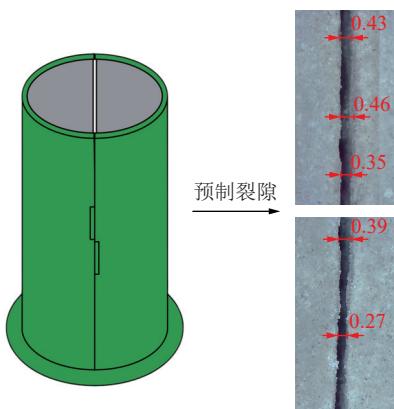


图1 拼接法预制水泥表面裂隙

Fig.1 Prefabrication of cement surface cracks by splicing method



图2 高清测量显微镜

Fig.2 HD measuring microscope

试件进行破碎,取小块研磨成粉过200目(0.074 mm)筛子,得到水泥粉末样品;用小刀刮取自修复水泥试件裂隙处的修复物,研磨成粉过200目(0.074 mm)筛子,得到裂隙修复物样品。②测试。利用扫描电镜对样品表面大量存在的、具有明显特征形貌的物质进行截取,获取其微观形貌信息。通过配备的X射线能谱仪对特征形貌物质进行线扫描,获取其元素分布信息。实验仪器为QUANTA250热场发射扫描电子显微镜,加速电压选择低电压5 kV。

1.4 XRD实验

实验样品为净水泥、自修复水泥和裂隙修复物3种粉末样品,实验设备为D8 Advance型多晶(粉末)X射线衍射仪,测试角度 2θ 为 $5^\circ \sim 90^\circ$,扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ 。获取3种样品的XRD衍射图谱,利用MDI Jade 6进行物相检索和鉴定,完成定性分析。

1.5 拉曼光谱实验

拉曼光谱分析技术广泛应用于物相鉴定、分子结构的研究。水化硅酸钙(C—S—H)凝胶在硅酸盐水泥水化物中占总体积的近50%。XRD难以表征无序化的水化硅酸钙(C—S—H)凝胶,而水化硅酸钙的拉曼光谱结构丰富。拉曼光谱实验可以为XRD实验定

性分析提供很好的补充,获得更多水泥水化产物的信息。实验样品为净水泥和自修复水泥2种粉末样品,实验设备为LabRAM HR800型激光共聚焦拉曼光谱仪,最小测试面积为 $1 \mu\text{m}^2$ 。测试中使用532 nm YAG固体激光器和785 nm两种激光器,测试范围为 $100 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 裂隙自修复实验

图3为自修复水泥预制裂隙后在空气中不同时间内的修复效果,可以看出,修复第2天,裂隙处没有任何变化。试件表面部分位置开始“起皮”,有一些白色物质生成。修复第4天,试件表面变化较为明显,白色物质增多,水泥表面部分位置出现隆起,裂隙两边白色物质开始相连,裂隙大半被覆盖。修复第5天,基本看不到表面裂隙,水泥表面被一层白色物质覆盖。修复第10天,水泥试件表面白色物质生长致密,混杂有少量灰色水泥表层物质。修复第20天,白色物质数量还有所增加,在水泥表面形成一定厚度。从图3可以看出,新生沉淀产物在有空气接触的地方均为随机生成,表现出明显的无序性。为了控制沉淀产物在裂隙处生成,在水泥表面粘贴透明胶带,只留裂隙位置与空气接触,具体如图4所示。从图4可以看出,

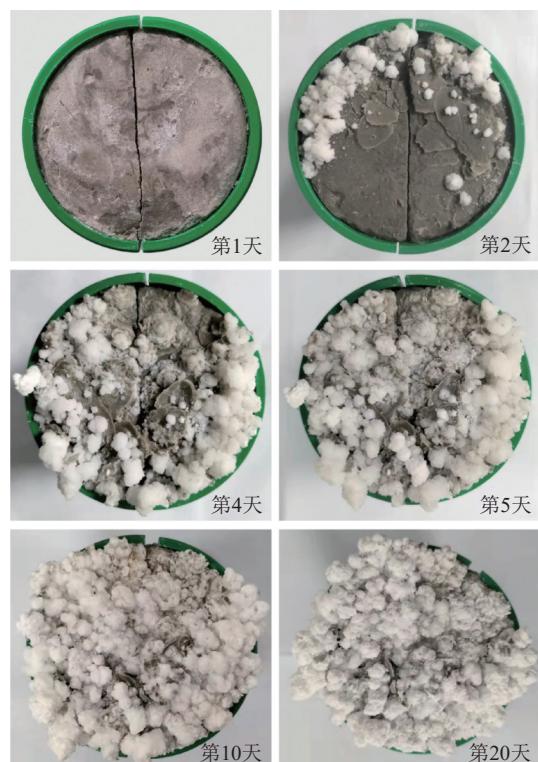


图3 整个水泥表面与空气接触时的表面裂隙修复情况

Fig.3 Surface crack repair of the whole cement surface in contact with air

在隔绝空气的地方不再有沉淀产物生成, 只有在裂隙与空气接触的地方产生大量的白色沉淀, 且随着时间的延长, 沉淀产物逐渐增多, 水泥表面裂隙在第4天消失不见, 裂隙处被白色物质所充填。相较于第4天, 第14天白色物质的面积明显有所增加, 第28天白色物质的面积与第14天相差不大。以上对比可知, 自修复水泥只有在与空气接触时, 才可以激活其自修复能力, 初步分析与空气中的CO₂、水分等物质存在关系。

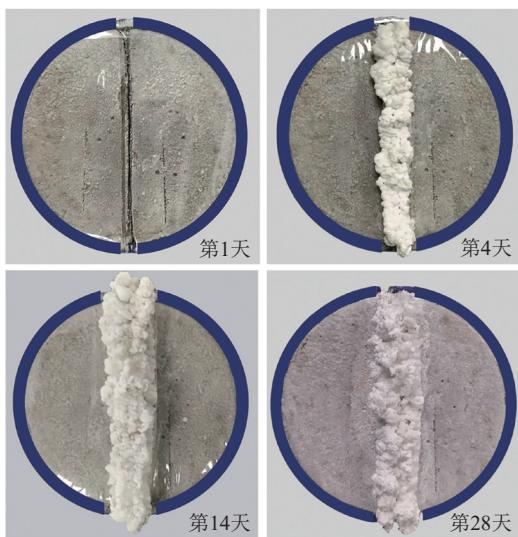


图4 只有裂缝处与空气接触时的表面裂隙修复情况

Fig.4 Surface crack repair only when the crack is in contact with air

为了探究自修复水泥对裂隙的持续自修复能力, 将图3中20 d的自修复水泥表面的白色物质刮去, 再次置于自然空气条件下进行修复, 7 d内对裂隙处进行连续观测, 结果如图5所示。从图5可以看出, 裂隙处白色沉淀物生成迅速, 修复第1天, 裂隙周围即有大量白色物质生成, 白色物质呈现大小不一的颗粒状。3 d内试件表面裂隙基本消失不见。第3~7天, 白色物质面积未看到有明显增长。以上信息初步表明, 刮去表面修复物后水泥裂隙处可以进行一定的持续自修复, 但是修复物仅在初期有明显增长, 笔者推测是因为修复物的生成缺少了某种“原料”, 这种原料的消失可能和水泥内部持续进行的水化反应有关, 后续实验将通过对自修复水泥以及裂隙修复物的物相组成进行定性分析, 阐明水泥水化和这种“原料”之间的关系, 揭示自修复产物的生成机制。

2.2 SEM-EDS 实验结果与分析

2.2.1 净水泥与自修复水泥 SEM-EDS

图6为2种水泥的SEM-EDS测试结果, 可以看出, 在相同水化时间内, 2种水泥微观形貌差异较大。

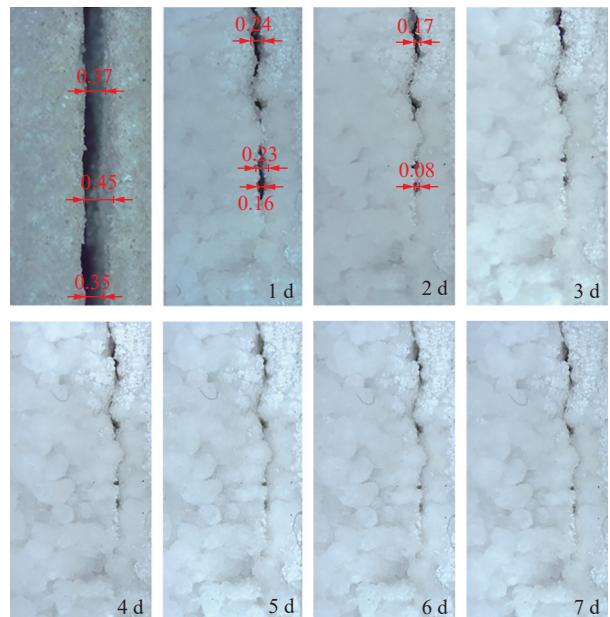
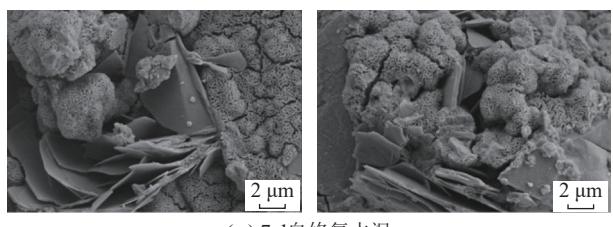
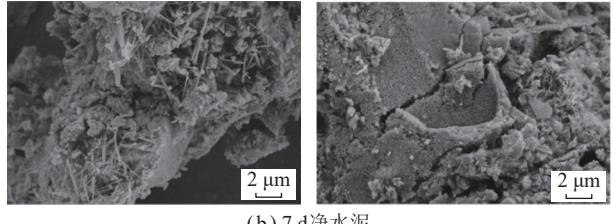


图5 刮去修复物7 d内自修复水泥表面裂隙宽度变化

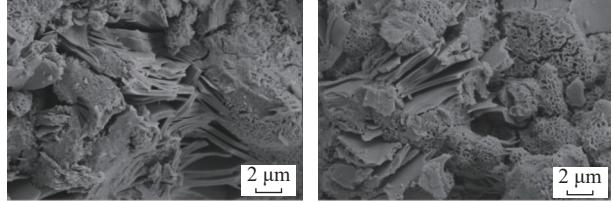
Fig.5 Crack width change of self-repairing cement surface within 7 days after scraping the restoration



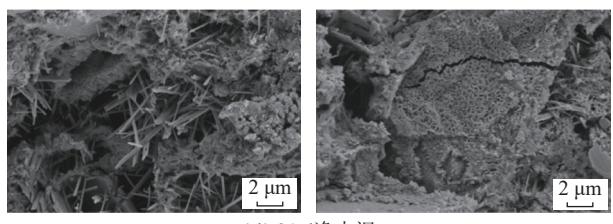
(a) 7 d自修复水泥



(b) 7 d净水泥



(c) 21 d自修复水泥



(d) 21 d净水泥

图6 2种水泥水化7、21 d微观形貌

Fig.6 Micromorphology of two kinds of cement after hydration for 7 and 21 days

具体来看,水化7 d的自修复水泥中主要分布多孔状物质,周围穿插少量薄片状物质,2种物质结合得较为疏松。水化7 d的净水泥整体结构比较致密,针状的钙矾石和絮状的水化硅酸钙(C—S—H)凝胶相互交联在一起。水化21 d,2种水泥水化产物微观形貌没有明显变化,自修复水泥中薄片状物质明显变

厚、数量也更多。净水泥中针状钙矾石数量变多,出现了一些致密网状结构的水化硅酸钙(C—S—H)凝胶。随着水化时间增加,2种水泥都得到了进一步水化。

图7为2种水泥水化21 d的特征物质元素分析结果。分析图7认为,同净水泥相比,自修复水泥水

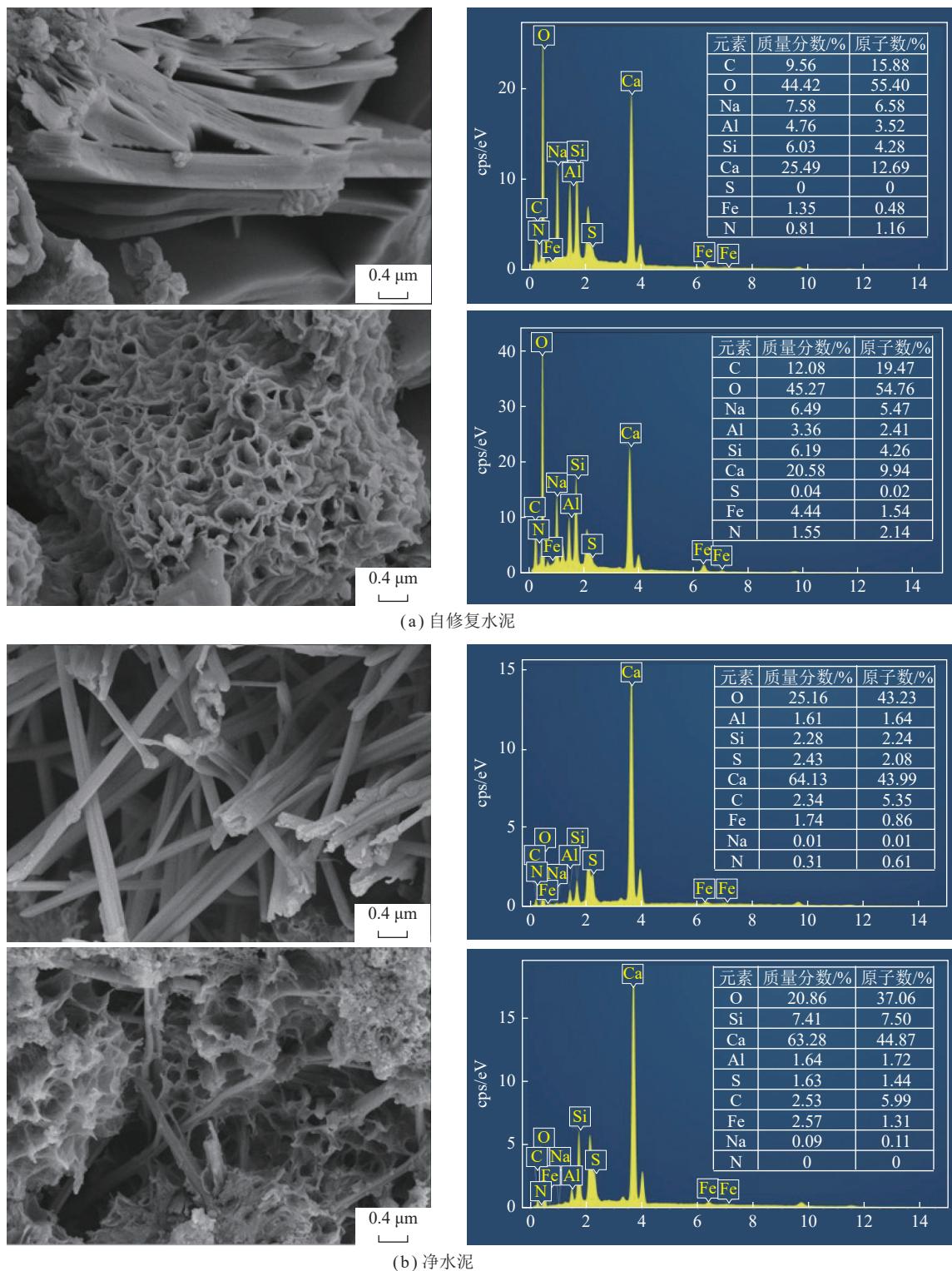


图7 2种水泥水化21 d特征形貌元素分析

Fig.7 Elemental analysis of characteristic morphology of 2 cement hydration for 21 d

化产物中 C、Na 两种元素的质量分数相对较高。自修复水泥 2 种水化产物元素钙硅比大致为 2.9 和 2.3, 硅铝比大致为 1.2 和 1.7。而净水泥中水化硅酸钙 (C—S—H) 的钙硅比大致为 5.9, 由此可见, 2 种水泥水化产物存在明显差异。自修复水泥水化产物相较于净水泥主要水化产物水化硅酸钙 (C—S—H), Na 元素和 Al 元素占比明显, 图 7(a) 中这 2 种物质不同于水化硅酸钙 (C—S—H), 可能是一些低钙硅比的水化硅酸铝钙 (C—A—S—H) 和水化铝硅酸钠 (N—A—S—H)。C、Na 两种元素不属于硅酸盐水泥的元素组成, 但 2 种水泥元素分析中都出现了 C 元素, 而且自修复水泥中 C 元素的质量分数比水泥水化产物中的 Al、Si 等元素更高, 一方面因为修复剂成分的碳酸钠引入了碳元素。另一方面, 水化产物的改变可能降低了自修复水泥的抗碳化能力, 从而引入更多 C 元素。自修复水泥水化产物中较高百分比的 Na 元素则来源

于外加修复剂中的碳酸钠、硅酸钠等物质。

综上分析认为, 加入修复剂影响了硅酸盐水泥原本的水化反应, 可能生成新的水化产物, 比如水化硅酸铝钙 (C—A—S—H)、水化铝硅酸钠 (N—A—S—H) 等, 因而导致 2 种水泥水化产物的微观形貌差异较大。

2.2.2 裂隙自修复产物 SEM-EDS

自修复水泥裂隙修复产物的微观形貌及元素分析结果如图 8 所示。从图 8 可以看到, 自修复产物表面中含有大量的斜长条状物质和少量棱状明显的切片状物质。2 种物质主要元素都是 C、O、Ca、Na, 含有少量的 N、Fe、Al 等元素, 修复物在空气条件下生成, 由此可见, 这些物质很可能是碳酸钙。切片状物质中 Na 元素的信号最强, 占据最大质量分数 31.41%, 而 Ca 元素质量分数仅为 1.01%, 说明这种物质可能是钠的化合物。实验结果是电镜对自修复产物表面

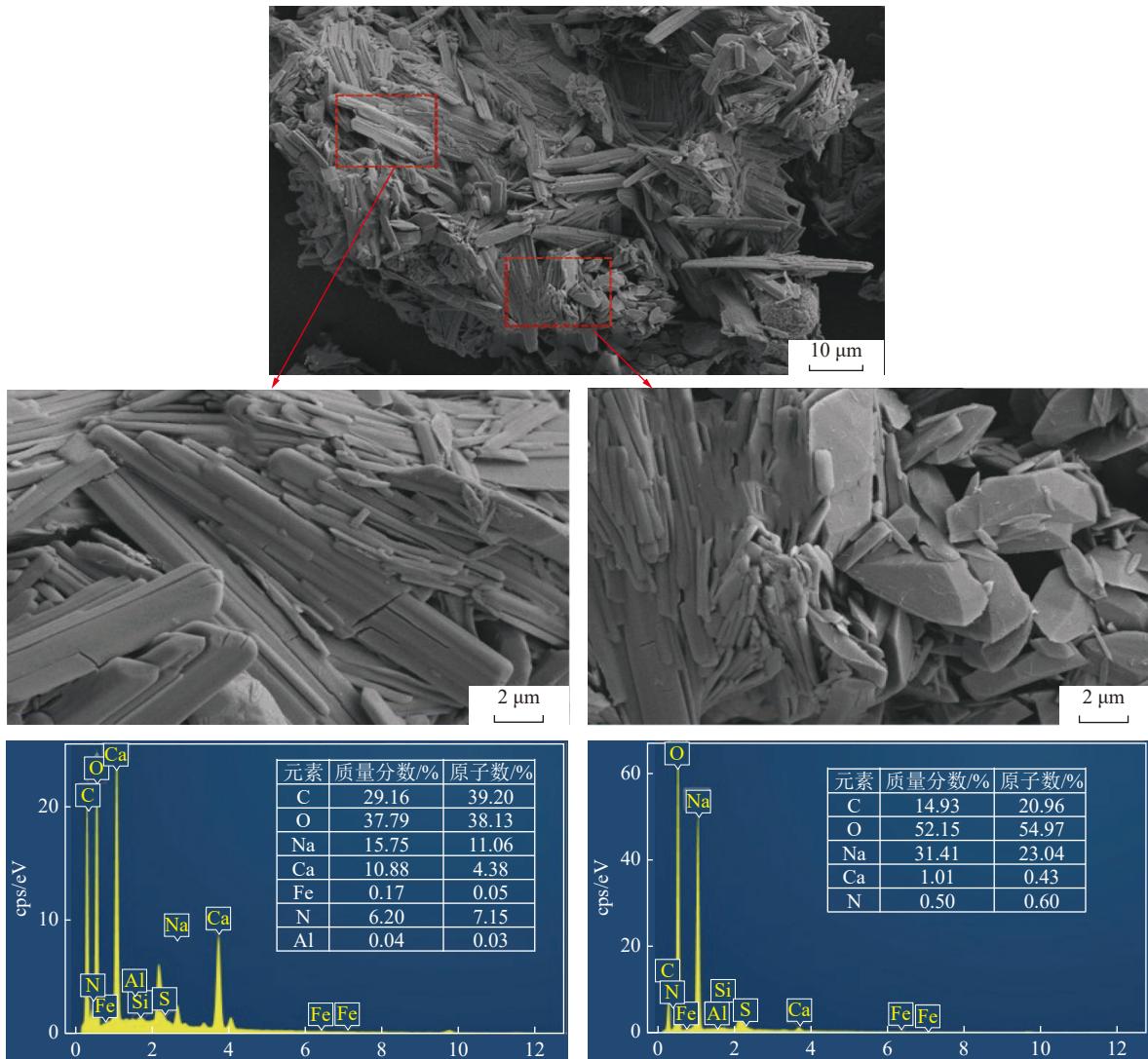


图 8 裂隙自修复产物 SEM-EDS 图
Fig.8 SEM-EDS Diagram of Crack Self-repair Products

某一微区线扫描分析得到的,不能完全反映裂隙修复物的元素组成。多种元素的存在表明修复物不是单一的物相。初步获得元素信息后,需要借助XRD进一步定性分析其物相。

2.3 XRD实验结果与分析

2.3.1 净水泥与自修复水泥XRD

2种水泥水化7、21 d的XRD结果如图9所示。初步分析图9得出:①同净水泥相比,自修复水泥中存在更多未水化水泥成分的衍射峰,水泥水化过程被延缓。②2种水泥的水化产物有较大差异,自修复水泥水化产物中出现了更多铝硅酸盐矿物。具体来看,水化7 d,净水泥中包括未水化的水泥(C_3S 、 C_2S)以及水泥水化产物(AFt、CH、 C_4AH_{13})2类物质。自修复水泥中也包括2类物质:一类是未水化水泥(熟料中的 C_3S 、 C_2S ,混合材料中的 SiO_2 、 Fe_2O_3);另一类是一些非常规水化产物,包括硅灰石($CaSiO_3$)、钠长石($Na(AlSi_3O_8)$)和沸石($(NaAlSiO_4)_{12} \cdot 27H_2O$ 、 $Na_2Al_2Si_13O_y$)等矿物以及一些钙盐($CaSO_4$ 、 $CaAl_4O_7$)。相较于水化7 d,水化21 d的净水泥中氢氧化钙的衍射峰数量有所增加,多了一些硅灰石($CaSiO_3$ 、

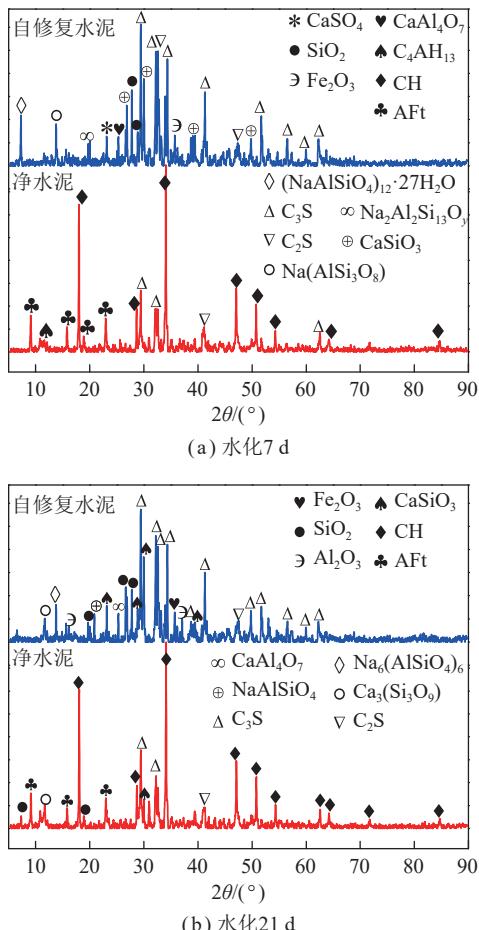


图9 2种水泥水化7、21 d的XRD谱图

Fig.9 7, 21 days XRD of hydration of two cements

$Ca_3(Si_3O_9)$)的衍射峰。而水化21 d的自修复水泥和水化7 d相比,同样存在较多未水化水泥和一些沸石($Na_6(AlSiO_4)_6$ 、 $NaAlSiO_4$)的衍射峰,不同的是部分未水化硅酸三钙的衍射峰强度降低,沸石矿物的种类有所改变且衍射峰的强度降低。

对于自修复水泥水化延缓的原因,分析认为,修复剂主要成分是一种羧酸盐络合剂,分子结构中含有大量极性基团羧基,羧基的存在使得修复剂具有较强的吸附和络合能力,和水泥混合后会发生吸附和络合作用^[17]。吸附作用会阻碍水泥矿物相的溶解以及毒化水化硅酸钙(C—S—H)的成核位点,羧基可以络合水泥体系溶液中的自由钙离子,抑制含钙水化产物的成核生长^[18],2种作用下,延缓水泥水化,因而自修复水泥中存在大量未水化水泥。实际上,水泥的水化硬化是一个长期不断进行的过程,随着水化时间增加,水化产物不断积累。由XRD结果可知,相较于净水泥,自修复水泥中存在大量未水化成分,当自修复水泥出现裂隙时,会不断生成水化产物并填充裂隙,进而促进裂隙愈合。

2.3.2 裂隙自修复产物XRD

实验结果如图10所示,可以看出,裂隙修复产物中出现了多种矿物的衍射峰,包括沸石($Ca_{48}Al_{96}Si_{96}O_{384}$ 、 $Na_2Al_2Si_3O_{10}$)、钙霞石($Na_6CaAl_6Si_6(CO_3)O_{24} \cdot 2H_2O$)、硅灰石($CaSiO_3$ 、 $Ca_3Si_3O_9$)、方解石($CaCO_3$)、石英(SiO_2)、钙铁榴石($Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$)和钙铁石(Ca_2FeAlO_5)。其中,沸石在 $2\theta < 10^\circ$ 处拥有1条最高强度的衍射峰,方解石($CaCO_3$)在 $20^\circ < 2\theta < 45^\circ$ 拥有最多数目的衍射峰。除此之外,修复物中还出现了少量水泥水化产物的衍射峰,比如水化硅酸钙(C—S—H)和钙矾石(AFt)。

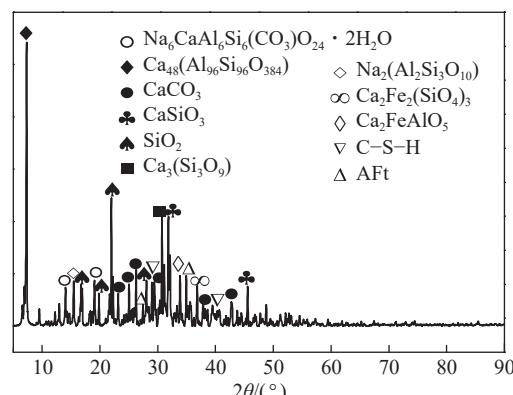


图10 裂隙自修复产物XRD

Fig.10 XRD of fissure self-repair products

分析认为,修复物是在自然空气条件下生成的, $CaCO_3$ 衍射峰出现最多表明修复物的生成与水泥在空气中的碳化反应有关。修复物中水泥水化产物衍

射峰的出现则表明自修复水泥会进一步水化,生成的水化产物参与了后续裂隙修复反应。

2.4 拉曼光谱实验结果与分析

拉曼光谱对于分子键合以及样品结构非常敏感,

水泥内部各水化产物的分子结构不同,在拉曼光谱中具有各自的特征拉曼位移,可以进行物相鉴定。净水泥和自修复水泥水化7 d 和 21 d 的拉曼光谱如图11所示。

对拉曼谱峰的位置进行归属可知,水化7 d 的自

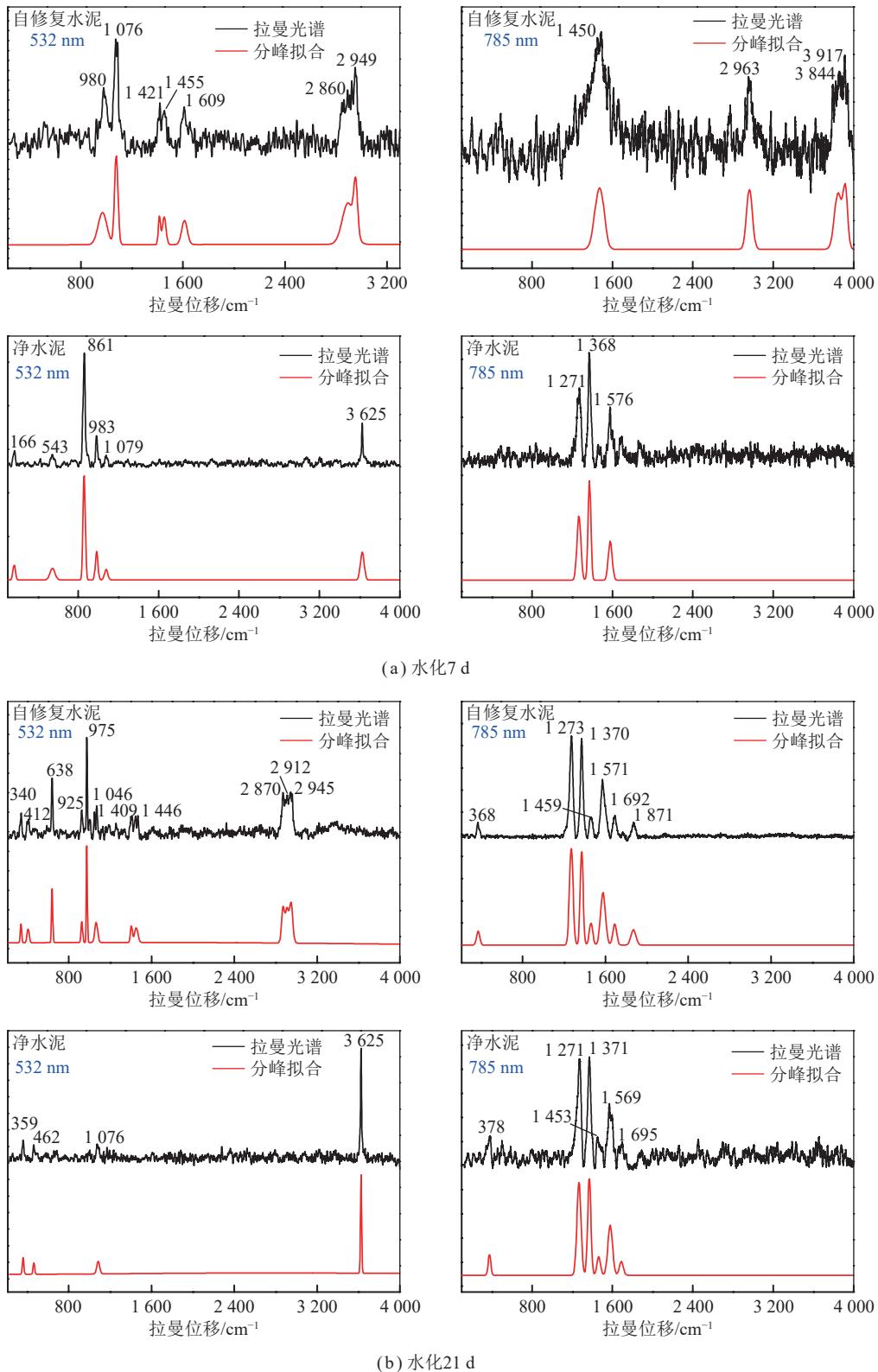


图11 2种水泥水化不同时间拉曼光谱

Fig.11 Raman spectra of two kinds of cement at different

修复水泥中出现了水化硅酸钙凝胶体中的 Si—O 振动峰 (980 cm^{-1})、 CO_3^{2-} 的不对称收缩振动峰 ($1\,421$ 、 $1\,455\text{ cm}^{-1}$) 以及羧基上的 C=O 的伸缩振动峰 ($1\,609\text{ cm}^{-1}$)。水化 21 d 自修复水泥出现了大量未水化硅酸三钙中的 Si—O 振动峰 (638 、 975 、 $1\,046\text{ cm}^{-1}$)、水化硅酸钙凝胶体中的 Si—O 振动峰 (925 cm^{-1}) 以及 CO_3^{2-} 中 C—O 的弯曲振动和伸缩振动峰 ($1\,409$ 、 $1\,446\text{ cm}^{-1}$)。水化 7 d 的净水泥中出现了未水化硅酸二钙中的 Si—O 振动峰 (861 cm^{-1})、钙矾石 (AFm) 中的 SO_4^{2-} 振动峰 (983 cm^{-1})、 CO_3^{2-} 的收缩振动峰 ($1\,079\text{ cm}^{-1}$) 以及 CH(氢氧化钙) 的 O—H 伸缩振动峰 ($1\,271$ 、 $1\,368$ 、 $1\,576\text{ cm}^{-1}$)。水化 21 d 的净水泥中出现了 CH(氢氧化钙) 中的 O—H 伸缩振动峰 (359 、 378 、 $3\,625$ 、 $1\,271$ 、 $1\,371$ 、 $1\,453$ 、 $1\,569\text{ cm}^{-1}$)、水化硅酸钙凝胶体中的 Si—O 振动峰 (462 cm^{-1})、 CO_3^{2-} 的收缩振动峰 ($1\,076\text{ cm}^{-1}$)。2 种水泥拉曼光谱中的拉曼位移归属见表 2^[19-21]。

表 2 2 种水泥中的拉曼位移归属

Table 2 Raman shift attribution in two kinds of cement

拉曼位移/ cm^{-1}	自修复水泥	净水泥
340	C_3S	—
359	—	CH
378	—	CH
412	C_3S	—
462、543	—	C—S—H
638	C_3S	—
861	—	C_2S
975	C_3S	—
925、980	C—S—H	—
983	—	AFm
1 046	C_3S	—
1 076、1 079	CO_3^{2-}	CO_3^{2-}
1 271、1 273	CH	CH
1 368~1 371	CH	CH
1 409~1 459	CO_3^{2-}	CO_3^{2-}
1 609	C=O	—
1 576、1 569~1 571	CH	CH
3 625	—	CH

2 种水泥的拉曼光谱在同一水化龄期存在明显差异, 说明修复剂确实改变了硅酸盐水泥的水化过程。从拉曼峰形上说, 随着水化时间的增加, 自修复水泥的峰形变得尖锐, 半高宽明显减小。而净水泥的拉曼谱峰峰形没有明显变化, 普遍呈现比较尖锐。水化

7 d, 2 种激光器下的自修复水泥的拉曼谱峰都明显比净水泥更宽, 半高宽更大, 尤其是图 11 中 $1\,200$ ~ $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼谱峰, 2 种水泥差异更加明显。而水化 21 d 两种水泥的拉曼谱峰的峰形都很尖锐。实际上, 拉曼谱峰的半高宽与样品的结晶度有关, 结晶度越高, 半高宽越小, 衍射峰越尖锐。由此可知, 相较于净水泥, 水化 7 d 自修复水泥内部水化产物结晶体的晶粒较小, 结晶度不高, 有较高的生长潜力。水化至 21 d , 水化产物的结晶度和净水泥差别不大。而且从图 11 可以明显看出, 水化 21 d 的自修复水泥中 925 cm^{-1} 的水化硅酸钙凝胶的拉曼谱峰明显要比水化 7 d 的自修复水泥中 980 cm^{-1} 处的水化硅酸钙凝胶要更尖锐一点, 半高宽更小, 说明水化 21 d 的水化硅酸钙结晶度要更高。同时结合前文自修复水泥 XRD 中大量未水化水泥衍射峰的存在, 拉曼光谱实验进一步说明了修复剂确实延缓了硅酸盐水泥的水化, 但是对于后期的水化硅酸钙结晶生长没有较大影响, 只是延缓了水泥早期的水化。从峰位来看, 自修复水泥中存在明显的高频拉曼位移 ($2\,860$ 、 $2\,870$ 、 $2\,912$ ~ $2\,963$ 、 $3\,844$ 、 $3\,917\text{ cm}^{-1}$)。结合前文 XRD 分析结果, 自修复水泥中出现了硅灰石、钠长石和沸石等铝硅酸盐矿物这些新的水化产物, 水化产物结构的改变可能引发高频拉曼位移。同时, 从图 11 可以看出, 532 nm 激光器下, 2 种水泥中都没有出现 $3\,800$ ~ $3\,900\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼谱峰, 由于样品中杂质存在荧光干扰, 水化 7 d 的自修复水泥中 $3\,844$ 、 $3\,917\text{ cm}^{-1}$ 处的高频位移可能是荧光信号淹没导致。此外, 水化 7 d 和水化 21 d 拉曼峰的振动基本相同, 除了水化硅酸钙凝胶 (925 、 980 cm^{-1}) 外, 都存在大量 CO_3^{2-} 的弯曲和伸缩振动峰 ($1\,409$ 、 $1\,446$ 、 $1\,421$ 、 $1\,455\text{ cm}^{-1}$), 这说明自修复水泥在空气中更容易吸附 CO_2 发生碳化, 因此产生了更多的 CO_3^{2-} 。拉曼光谱实验结果和 XRD 的分析结果相互补充, 未水化水泥以及结晶度低的水化产物的出现表明修复剂延缓了水泥的早期水化, 高频拉曼位移以及 CO_3^{2-} 拉曼峰的出现表明修复剂改变了硅酸盐水泥水化产物结构, 提升了水泥对于周围环境中的水分和 CO_2 吸附性能。因此, 自修复水泥开裂后, 容易利用空气中的水分及 CO_2 生成矿化产物修复裂隙。

3 讨 论

3.1 裂隙自修复产物生成机理

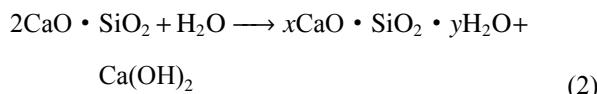
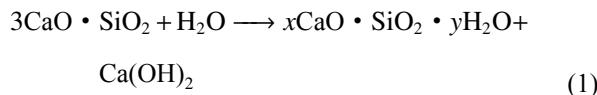
自修复水泥裂隙在自然空气条件下完成修复, 修复物整体呈现白色, 考虑到水泥水化产物在空气中会碳化生成碳酸钙, 因此首先想到修复物的生成与水泥在空气中的碳化反应有关。此外, 从前文实验结果来

看, 在水泥不同的水化时间, 裂隙修复物生成量都有增加, 自修复水泥中存在大量未水化的硅酸三钙, 因此又联想到了水泥的二次水化反应。为了进一步分析自修复水泥裂隙的新生产物生成机理, 下面将从水泥二次水化及碳化作用进行讨论。

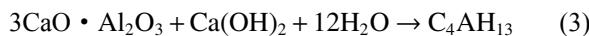
3.1.1 二次水化作用

掺有大量混合材料的硅酸盐水泥的水化反应分 2 步进行。第 1 步主要是硅酸三钙 (C_3S)、硅酸二钙 (C_2S)、铝酸三钙 (C_3A) 和铁铝酸四钙 (C_4AF) 4 种水泥熟料的水化, 也被称为水泥的一次水化。一次水化相关反应方程^[22]如下所示。

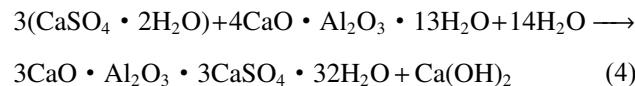
硅酸三钙 (C_3S)、硅酸二钙 (C_2S) 水化生成水化硅酸钙 (C—S—H) 凝胶及氢氧化钙晶体 (CH):



铝酸三钙 (C_3A) 在水泥中碱性液相环境下水化生成水化铝酸钙 (简写为 C_4AH_{13}):

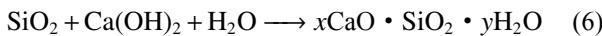
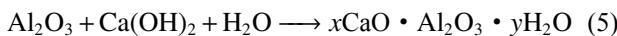


水化铝酸钙和石膏 (C_4AH_{13}) 反应生成钙矾石 (AFt)^[23]:



铁铝酸四钙和铝酸三钙水化相似, 水化生成水化铝酸钙和水化铁酸钙, 在水泥水化中含量较少, 不做详述。

二次水化反应是指水泥混合材料中的活性氧化物 (Al_2O_3 、 SiO_2) 和水泥一次水化产物 (主要是氢氧化钙) 发生反应生成水化硅酸钙 (C—S—H)、水化铝酸钙凝胶的过程。其反应方程^[24]为



前文 XRD 和拉曼光谱分析结果表明, 水化 21 d, 相较于净水泥, 自修复水泥中存在大量未水化的水泥, 包括水泥熟料硅酸三钙 (C_3S) 以及混合材料中的活性氧化物 SiO_2 、 Al_2O_3 等。硅酸三钙 (C_3S) 是水泥中主要的矿物熟料, 质量分数在 50%~80%, 在水泥早期水化中占据主导。混合材料与水泥熟料的水化活性相比要小得多, 需要一次水化反应的水化产物氢氧化钙

作为一种碱性激发剂来促进二次水化反应进行。修复剂和水泥混合后存在的吸附和络合作用影响了水泥的一次水化反应过程 (1), 导致一定量的硅酸三钙未水化, 减少了水化产物氢氧化钙的生成, 二次水化反应发生缺少激发剂, XRD 图谱中活性氧化物 (Al_2O_3 、 SiO_2) 衍射峰的出现也很好地证明了这一点。随着未水化水泥的进一步水化, 氢氧化钙大量生成, 二次水化反应过程 (5)、(6) 继续进行, 生成水化硅酸钙、水化铝酸钙等新的水化产物。自修复水泥中出现了较多铝硅酸盐的衍射峰, 相较于常规的水化硅酸钙, Al 元素的引入反映了修复剂作用下, 二次水化产物的改变。水泥内部存在复杂的水化机理, 因此笔者认为是修复剂加入水泥后影响了水泥的二次水化导致更多未水化水泥以及铝硅酸盐矿物的生成。

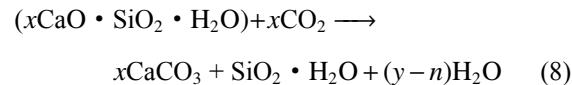
3.1.2 碳化作用

水泥碳化反应就是指空气中二氧化碳和水泥水化产物及未水化水泥发生化学反应生成碳酸钙的过程, 其相关反应方程式^[25]如下。

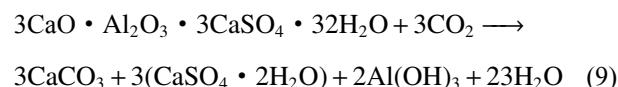
氢氧化钙碳化生成碳酸钙:



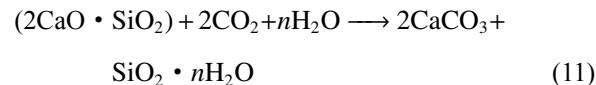
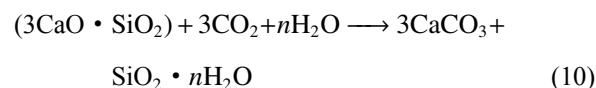
水化硅酸钙 (C—S—H) 凝胶碳化生成碳酸钙和硅胶:



钙矾石碳化生成碳酸钙、硫酸钙和氢氧化铝:



硅酸三钙 (C_3S)、硅酸二钙 (C_2S) 碳化生成碳酸钙和硅胶:



氢氧化钙和一些钙硅比低、结晶度差的水化硅酸钙 (C—S—H) 凝胶易于碳化。在硬化的水泥石中钙矾石 (AFt) 的碳化量很小, 只有在 CO_2 体积分数较高的情况下, AFt 会发生碳化反应且能够完全碳化。由于水泥水化后的浆体较为密实, 矿物熟料硅酸三钙 (C_3S) 和硅酸二钙 (C_2S) 也不易和 CO_2 发生碳化反应, 对碳化反应贡献较少。因此, 以上这些碳化反应过程在自然空气条件下并不能全部发生, 只有反应 (7) 中

的氢氧化钙和反应(8)中的水化硅酸钙(C—S—H)凝胶容易发生碳化。但实际上,水泥在自然空气条件下($0.04\%CO_2$)的碳化反应很弱,速度很慢,碳酸钙的生成很有限,而本实验中水泥表面裂隙处在空气中生成了一定厚度的致密白色矿物。由此可见,自修复水泥的抗碳化能力降低。分析认为,这可能和自修复水泥水化产物结构的改变有关。XRD结果显示,自修复水泥和裂隙修复物中都出现了一些沸石矿物如 $Na_6(AlSiO_4)_6$ 、 $NaAlSiO_4$ 、 $Ca_{48}Al_{96}Si_{96}O_{384}$ 以及 $Na_2Al_2Si_3O_{10}$ 。沸石结构具有高效的吸附性,可以有效吸收空气中的二氧化碳,因此水泥的水化产物在自然条件下很容易发生碳化。此外,前文中扫描电镜下观察到的自修复水泥的微观形貌中出现大量多孔状物质也和沸石的多孔性结构相对应。因此,进一步验证了该推测。

综上,修复剂的加入一方面延缓了硅酸盐水泥早期的水化,使得自修复水泥内部存在一定的未水化水泥。另一方面改变了水泥二次水化产物的结构,生成了多空穴和孔道的铝硅酸盐矿物,使得自修复水泥的水化产物具有较高的吸附能力,能够有效吸附空气中的水分及 CO_2 ,促进后续碳化反应。自修复水泥开裂

后,裂隙周围的未水化水泥会进一步水化,首先在裂隙两侧持续生长水化产物并逐渐黏结,能够对裂隙起到一定修复作用,这些水化产物是早期裂隙修复物的主要成分。由于这些水化产物对空气中的水分、 CO_2 具有较好的吸附性,因此容易在自然空气中发生碳化生成碳酸钙,进一步修复裂隙。实验中发现,刮去水泥表面的修复物,自修复水泥对表面裂隙仍具备一定修复能力。但是裂隙修复物只有较薄一层,产出明显减少,而且裂隙处仍然存在很小的孔洞(图5),这说明修复产物生长受限。分析认为是水泥二次水化以及碳化反应在裂隙修复过程中的贡献地位有所改变。随着水化时间增加,自修复水泥中未水化水泥含量减少,水化反应缺少原料,因此水泥表层中未水化水泥及前期水化生成的水化产物产出有限,而相对来说,水化硅酸钙、铝硅酸盐矿物等水化产物在表层水泥中占据主要成分,所以此时碳化反应在裂隙修复过程中贡献较大。但是随着表层水化产物的碳化完全,碳化反应也缺少所需原料,即表面金属离子已经发生碳化作用,后续碳化反应缺少必要的金属离子,所以修复物并未继续生长。结合本文实验结果及分析,初步得出自修复水泥的裂隙修复原理如图12所示。

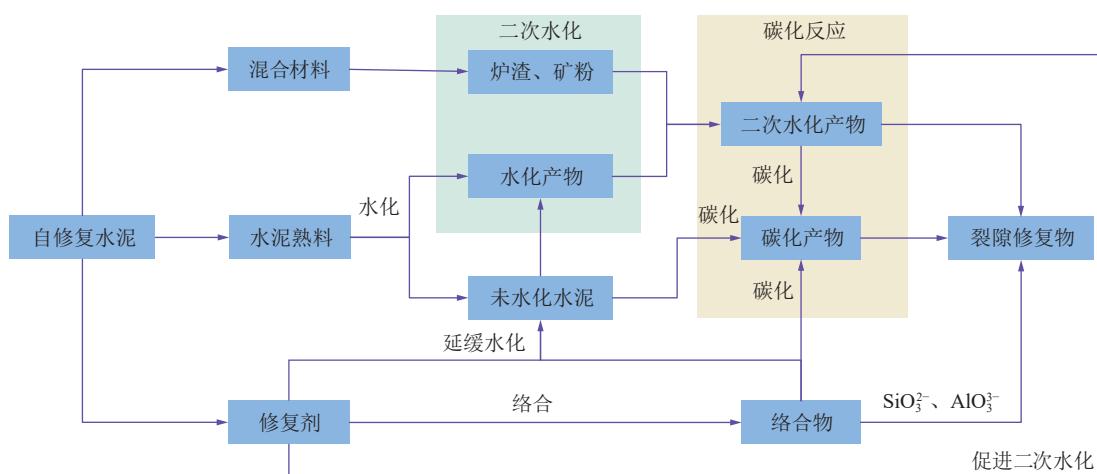


图12 水泥裂隙自修复机理

Fig.12 Self-repair mechanism of cement crack

3.2 自修复水泥封堵抽采钻孔的潜在应用

通过钻孔进行煤层瓦斯预抽对实现煤炭和瓦斯2种资源的安全开采和利用具有重要意义。抽采负压的作用是给煤体裂隙游离瓦斯流入钻孔提供动力,裂隙瓦斯流出后再形成煤基质与裂隙瓦斯的压力差,从而实现瓦斯抽采^[23]。由于煤体强度较低,实际瓦斯抽采工程中,受巷道开挖卸荷以及钻具扰动影响,抽采巷围岩以及抽采钻孔周围会形成一定厚度的松动圈^[26]。松动圈内存在各种形式的裂隙,随着应力状态

的改变,裂隙进一步发育、贯通,巷道围岩以及抽采钻孔周围达到完全渗流的条件,在钻孔内部抽采负压的影响下,巷道内空气可以在该区域内自由流动,最终漏入钻孔导致钻孔内部瓦斯抽采体积分数降低,缩短了钻孔的服务寿命。因此在长时间抽采负压影响下,钻孔封孔必然要考虑巷道松动圈内裂隙漏气。煤矿瓦斯钻孔抽采及空气渗漏如图13所示。

带压注浆封孔在封堵瓦斯抽采钻孔松动圈裂隙方面效果明显,在煤矿得到了广泛应用。其原理是将

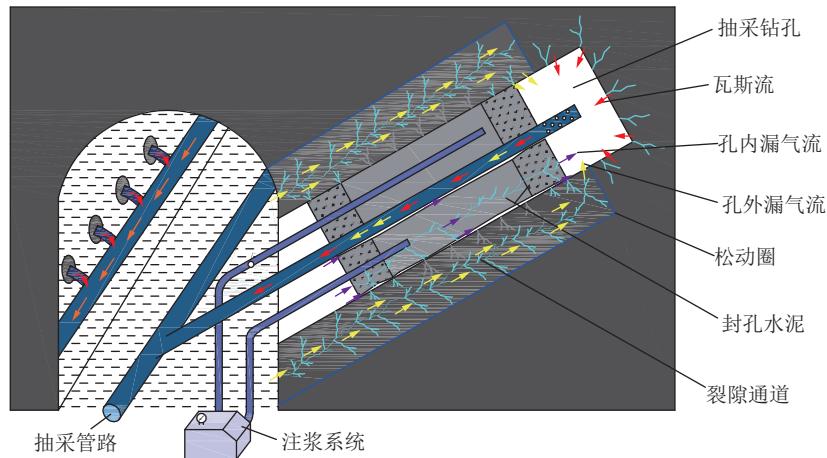


图 13 煤矿瓦斯钻孔抽采及空气渗漏示意

Fig.13 Schematic diagram of coal mine gas drilling extraction and air leakage

水泥浆液在一定压力下持续注入抽采钻孔封孔段, 水泥浆液可以从钻孔内壁扩散并填充钻孔周围裂隙, 水泥浆液固化后, 水泥材料、钻孔内壁以及钻孔周围的松动圈会胶结成一个密封性良好的整体, 能够有效避免外界空气在抽采负压的影响下漏入钻孔, 从而提高瓦斯抽采效果^[27]。但抽采钻孔服役时间较长, 随着钻孔周围松动圈应力状态的改变, 封孔段会再次产生新的裂隙, 包括水泥材料本体开裂产生的裂隙、抽采管和水泥材料之间的裂隙、水泥和钻孔壁结合面处的裂隙以及注浆处浆-煤胶结面的裂隙。受采动影响煤体易发生蠕变, 这些再生裂隙会继续发育、贯通导致漏气程度加大, 严重影响抽采效果。

自修复水泥是当前材料领域的研究热点, 目前已开发的混凝土自修复材料主要有本体型、包覆修复剂型、矿物掺杂型以及微生物诱导型 4 种^[28]。本体型自修复利用混凝土自身的连续水化作用自行修复微小裂隙, 可修复裂隙宽度有限。修复剂型自修复采用微胶囊(环氧树脂、石蜡等)和中空纤维网络(玻璃纤维、

聚丙烯纤维等)包覆修复剂, 在裂隙处释放修复剂填充裂隙。矿物掺杂型自修复利用矿物掺合料之间的化学反应生成水化硅酸钙凝胶填充修复裂隙。微生物诱导型自修复是基于自然界中的生物矿化现象, 利用微生物诱导促进碳酸钙生成修复裂隙。

水泥基材料是煤矿普遍使用的注浆材料, 通过掺合修复剂对封孔水泥进行改性, 使其具备裂隙自修复特性, 符合当前煤矿采用添加剂改性来提高封孔水泥性能的常规思路。受煤层地质条件限制, 抽采钻孔的施工条件有限, 因此注水泥浆封孔工艺具有一次性, 水泥注入封孔段后人员很难在钻孔内瓦斯抽采体积分数出现异常后及时采取补救措施。如图 14 所示, 相较于传统水泥注浆材料, 自修复水泥可以自主修复基体损伤, 修复过程无需人为参与, 在一定条件下修复过程可以持续发生。自修复封孔材料应用到瓦斯抽采钻孔注浆封孔技术后, 一旦注浆封孔处产生再生裂隙, 同时受抽采负压影响外界空气漏入, 水分和 CO₂就会激活水泥内部的修复剂, 促进裂隙处发生修

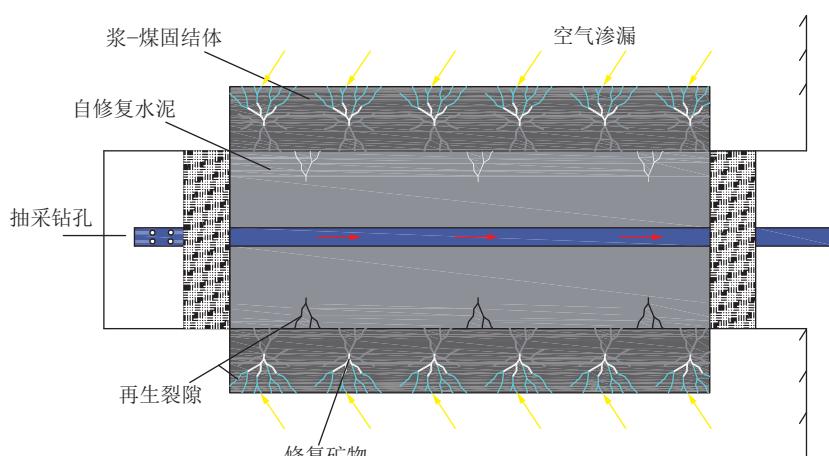


图 14 自修复水泥封孔材料封堵再生裂隙示意

Fig.14 Schematic diagram of self-healing cement sealing material for sealing regeneration fissures

复反应生成修复矿物,从而实现对抽采钻孔漏气通道的封堵。自修复封孔材料在一定程度上能够有效解决注浆封孔后封孔段出现再生裂隙的问题,满足抽采钻孔长时、高效抽采瓦斯的要求。而且本文所用修复剂来源广泛、对人体及环境无毒害,因此自修复封孔材料在提高煤矿瓦斯抽采效果方面具有一定的应用潜力。

4 结 论

(1) 通过拼接法预制了最大宽度为 0.46 mm 的水泥表面裂隙,空气养护的条件下,7 d 内水泥表面裂隙消失不见,裂隙处生成大量白色修复物,初步实现了水泥基材料的裂隙自修复。刮去修复物后进行二次修复,结果表明,3 d 内水泥裂隙处仍有修复物生成,可以实现对部分宽度较小裂隙的二次修复。

(2) SEM 实验表明,修复剂对水泥材料微观形貌影响较大。水化相同龄期,同净水泥材料相比,自修复水泥表面存在大量多孔状结构,可能导致水泥内部孔隙结构改变。XRD 实验表明,水化 21 d, 自修复水泥中仍然存在大量未水化水泥硅酸三钙 (C₃S), 推测是由于修复剂成分中的络合剂在水泥表面的吸附和络合作用延缓了水泥的水化。裂隙修复物 XRD 中出现了包括沸石、钙霞石、硅灰石、文石、石英等多种矿物的衍射峰,推测裂隙处新生产物的生成可能与未水化水泥的二次水化及水泥水化产物的碳化反应有关。

(3) 自修复水泥在提高煤矿钻孔瓦斯抽采效果方面具有很好的应用潜力。在煤矿井下复杂工程条件下,自修复水泥具有的损伤自修复特性有助于实现对封孔材料本体、封孔材料和钻孔壁结合面、钻孔周围注浆处等多种再生裂隙漏气通道的及时封堵,裂隙修复过程无需人工参与且具备可持续性,一定程度上能够有效解决注浆封孔后封孔段出现再生裂隙,导致一次封孔失效、二次封孔施工难的问题,满足抽采钻孔长时、高效抽采瓦斯的要求。

参考文献(References):

- [1] 王恩元, 张国锐, 张超林, 等. 我国煤与瓦斯突出防治理论技术研究进展与展望[J]. 煤炭学报, 2022, 47(1): 297–322.
WANG Enyuan, ZHANG Guorui, ZHANG Chaolin, et al. Research progress and prospect of coal and gas outburst prevention theory and technology in China[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(1): 297–322.
- [2] 魏建平, 王洪洋, 司磊磊, 等. 瓦斯氛围下煤水固液接触特征[J]. 煤炭学报, 2022, 47(1): 323–332.
WEI Jianping, WANG Hongyang, SI Leilei, et al. Characteristics of coal-water solid-liquid contact in gas atmosphere[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(1): 323–332.
- [3] 张天军, 庞明坤, 蒋兴科, 等. 负压对抽采钻孔孔周煤体瓦斯渗流特性的影响[J]. 岩土力学, 2019, 40(7): 2517–2524.
ZHANG Tianjun, PANG Mingkun, JIANG Xingke, et al. The effect of negative pressure on the gas seepage characteristics of coal bodies around drilling holes[J]. Geotechnical Mechanics, 2019, 40(7): 2517–2524.
- [4] 周福宝, 孙玉宁, 李海鉴, 等. 煤层瓦斯抽采钻孔密封理论模型与工程技术研究[J]. 中国矿业大学学报, 2016, 45(3): 433–441.
ZHOU Fubao, SUN Yuning, LI Haijian, et al. Theoretical model and engineering technology research on borehole sealing for coal seam gas extraction[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2016, 45(3): 433–441
- [5] 杨伟东, 霍中刚, 舒龙勇, 等. 瓦斯抽采钻孔封孔段注浆密封全过程分析[J]. 煤矿安全, 2021, 52(10): 1–6.
YANG Weidong, HUO Zhonggang, SHU Longyong, et al. Analysis of the entire process of grouting and sealing in the sealing section of gas extraction boreholes[J]. Safety in Coal Mines, 2021, 52(10): 1–6.
- [6] 王志明, 孙玉宁, 王永龙, 等. 瓦斯抽采钻孔动态漏气圈特性及漏气处置研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2016, 12(5): 139–145.
WANG Zhiming, SUN Yuning, WANG Yonglong, et al. Study on dynamic gas leakage characteristics and gas leakage treatment of gas extraction boreholes [J]. China Safety Production Science and Technology, 2016, 12 (5): 139–145.
- [7] 罗麒, 刘健, 吉小利, 等. 两种复合早强剂对煤矿封孔水泥早强效果影响的研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2016, 12(12): 69–73.
LUO Qi, LIU Jian, JI Xiaoli, et al. Study on the influence of two composite early strength agents on the early strength effect of coal mine sealing cement[J]. China Science and Technology of Safe Production, 2016, 12(12): 69–73.
- [8] 王志明, 孙玉宁, 宋维宾, 等. 瓦斯抽采二次膨胀封孔材料膨胀机理及应用研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2018, 14(12): 28–33.
WANG Zhiming, SUN Yuning, SONG Weibin, et al. Research on expansion mechanism and application of secondary expansion sealing material for gas extraction[J]. China Science and Technology of Safe Production, 2018, 14(12): 28–33.
- [9] 刘健, 唐田甜, 卢婷, 等. 纳米氮化硅激活粉煤灰对矿用水泥封孔材料早强性能的影响[J]. 安全与环境学报, 2020, 20(5): 1752–1758.
LIU Jian, TANG Tiantian, LU Ting, et al. Effect of nano-silica nitride activated fly ash on the early strength of mineral cement sealing materials[J]. Journal of Safety and Environment, 2020, 20(5): 1752–1758.
- [10] 陈伟, 刘翔, 李秋. 基于外部供应修复剂系统的自修复水泥基材料研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(4): 1057–1063.
CHEN Wei, LIU Xiang, LI Qiu. Research on self-repairing cement-based materials based on externally supplied restorative systems[J]. Portland Bulletin, 2020, 39(4): 1057–1063.
- [11] KANELLOPOULOS A, QURESHI T S, AL-TABBA A. Glass encapsulated minerals for self-healing in cement based composites[J]. Construction and Building Materials, 2015, 98: 780–791.
- [12] KLING S, CZIGANY T. Damage detection and self-repair in hollow glass fiber fabric-reinforced epoxy composites via fiber filling[J]. Composites Science and Technology, 2014, 99(4): 82–88.
- [13] CHEN W H, FENG K, WANG Y, et al. Seismic performance of a

- novel precast beam-column joint using shape memory alloy fibers-reinforced engineered cementitious composites [J]. *Buildings*, 2022, 12(9).
- [14] SHEN L A, YU W L, LI L, et al. Microorganism, carriers, and immobilization methods of the microbial self-healing cement-based composites: A review [J]. *Materials*, 2021, 14(17): 5116.
- [15] 李国权, 柯伟席, 雷中梨, 等. 水泥基渗透结晶型防水涂料自修复性能的研究[J]. 新型建筑材料, 2022, 49(7): 72–75.
LI Guoquan, KE Weixi, LEI Zhongli, et al. Study on the self-healing performance of cement-based permeable crystalline waterproof coating[J]. *New Building Materials*, 2022, 49(7): 72–75.
- [16] 张鹏, 冯竟竟, 陈伟, 等. 混凝土损伤自修复技术的研究与进展[J]. 材料导报, 2018, 32(19): 3375–3386.
ZHANG Peng, FENG Jingjing, CHEN Wei, et al. Research and progress of concrete damage self-repair technology[J]. *Materials Review*, 2018, 32(19): 3375–3386.
- [17] 孔祥明, 卢子臣, 张朝阳. 水泥水化机理及聚合物外加剂对水泥水化影响的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(2): 274–281.
KONG Xiangming, LU Zichen, ZHANG Chaoyang. Research progress of cement hydration mechanism and the effect of polymer additives on cement hydration[J]. *Journal of Portland*, 2017, 45(2): 274–281.
- [18] ZHANG Y, KONG X. Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 69: 1–9.
- [19] 王雨利, 王卫东, 朱建平. 不同石灰石粉掺量对硅酸盐水泥水化的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(11): 2974–2980.
WANG Yuli, WANG Weidong, ZHU Jianping. Effect of different limestone powder additions on the hydration of Portland cement[J]. *Portland Bulletin*, 2014, 33(11): 2974–2980.
- [20] LIU F, SUN Z, QI C. Raman spectroscopy study on the hydration behaviors of portland cement pastes during setting [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2015, 27(8).
- [21] ORTABOY S, LI J, GENG G, et al. Effects of CO₂ and temperature on the structure and chemistry of C-(A-)S-H investigated by Raman spectroscopy[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(77): 48925–48933.
- [22] 陆青清. 脱硫石膏水泥稳定碎石减缩与增强行为机制[J]. 吉林大学学报(工学版), 2021, 51(1): 252–258.
LU Qingqing. Mechanism of shrinkage reduction and reinforcement of desulfurized gypsum cement stabilized crushed stone[J]. *Journal of Jilin University (Engineering Edition)*, 2021, 51(1): 252–258.
- [23] 程远平, 董骏, 李伟, 等. 负压对瓦斯抽采的作用机制及在瓦斯资源化利用中的应用[J]. 煤炭学报, 2017, 42(6): 1466–1474.
CHENG Yuanping, DONG Jun, LI Wei, et al. The mechanism of negative pressure on gas extraction and its application in gas resource utilization[J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(6): 1466–1474.
- [24] 吴萌, 姬永生, 张领雷, 等. 石膏对碳硫硅钙石型硫酸盐破坏的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(11): 1571–1578.
WU Meng, JI Yongsheng, ZHANG Linglei, et al. The effect of gypsum on the destruction of carbon sulfate-type sulfate[J]. *Journal of Silicate*, 2016, 44(11): 1571–1578.
- [25] 张玲峰, 韩建德, 刘伟庆, 等. 碳化导致水泥基材料微观结构演变的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(3): 85–95.
ZHANG Lingfeng, HAN Jiande, LIU Weiqing, et al. Research progress in microstructure evolution of cement-based materials caused by carbonization[J]. *Materials Review*, 2015, 29(3): 85–95.
- [26] 胡胜勇, 刘红威. 煤层瓦斯抽采钻孔漏气机理及应用研究进展[J]. 煤矿安全, 2016, 47(5): 170–173.
HU Shengyong, LIU Hongwei. Research progress on gas leakage mechanism and application in coal seam gas extraction boreholes[J]. *Safety in Coal Mines*, 2016, 47(5): 170–173.
- [27] 魏建平, 姚邦华, 刘勇, 等. 裂隙煤体注浆液扩散规律及变质量渗流模型研究[J]. 煤炭学报, 2020, 45(1): 204–212.
WEI Jianping, YAO Banghua, LIU Yong, et al. Study on the diffusion law of grouting slurry and variable mass seepage model of fractured coal body[J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(1): 204–212.
- [28] 张仲, 吕晓仁, 于鹤龙, 等. 智能自修复材料研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(7): 241–248.
ZHANG Zhong, LÜ Xiaoren, YU Helong, et al. Research progress in intelligent self-healing materials[J]. *Materials Introduction*, 2022, 36(7): 241–248.