

纳米硅溶胶-EVA-粉煤灰水泥基复合浆材配比正交优化及其物性的影响

沈玉旭^{1,2}, 柴肇云¹, 孙浩程¹, 刘向御¹, 郭俊庆¹, 肖畅¹, 李天宇¹, 辛子朋¹, 史沁彬³

(1. 太原理工大学 原位改性采矿教育部重点实验室, 山西 太原 030024; 2. 山西能源学院 矿业工程系, 山西 晋中 030600; 3. 山西潞安环保能源开发股份有限公司 常村煤矿, 山西 长治 046000)

摘要:针对传统水泥基浆材不能满足煤矿大变形巷道注浆加固实际需求的难题,通过添加纳米硅溶胶、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)和粉煤灰对普通硅酸盐水泥进行改性获得高性能复合浆材。采用正交试验和极差分析法系统研究复合浆材物理力学性能的变化规律,确定最优配比,并进一步分析最优配比复合浆材与纯水泥的物性差异,构建复合浆材的水化反应机理模型,阐明其加固破碎岩石的力学特性。研究表明,复合浆材最优配比为:水灰比0.7,粉煤灰掺量15%,硅溶胶掺量2%,EVA掺量7.5%;相较于纯水泥,复合浆材流变性略有下降,但浆液稳定性、力学性能等均有显著提升,初凝时间缩短了38.9%,终凝时间缩短了53.8%,析水率降低了60%,结石率提高了3.3%,单轴抗压强度提高了39.1%,抗拉强度提高了97.2%,拉压比提高了41.7%;硅溶胶和粉煤灰在不同时期与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生火山灰反应生成更多水化硅酸钙(C-S-H)和水化铝酸钙(C-A-H),促进复合浆材的水化反应,并加速EVA成膜,使结石体更加致密;复合浆材注入量和胶结体单轴抗压强度均随注浆压力的增大而增加,随Talbot指数的增加,抗压强度先增大后减小,破坏形式多呈鼓状,剪胀变形明显;当注浆压力大于2 MPa, Talbot指数为0.5时,胶结体强度较大,破坏较小。本研究为水泥基复合浆材早期强度、增韧改性提供了可行途径。

关键词: 纳米硅溶胶; EVA; 粉煤灰; 普通硅酸盐水泥; 正交试验

中图分类号: TD353 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2024)06-2643-17

Orthogonal optimization of the ratio of nano-silica sol-EVA-fly ash cement-based composite slurry and the effect on its physical properties

SHEN Yuxu^{1,2}, CHAI Zhaoyun¹, SUN Haocheng¹, LIU Xiangyu¹, GUO Junqing¹, XIAO Chang¹, LI Tianyu¹, XIN Zipeng¹, SHI Qinbin³

(1. Key Laboratory of In-Situ Property-Improving Mining of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Mining Engineering Department, Shanxi Institute of Energy, Jinzhong 030600, China; 3. Changcun Coal Mine, Shanxi Lu'an Environmental Energy Development Co., Ltd., Changzhi 046000, China)

Abstract: To address the problem that traditional cement-based slurry materials cannot meet the actual demand for grouting and reinforcement of large deformation roadways in coal mines, some high-performance composite slurry materials are obtained by modifying ordinary Portland cement with nano-silica sol, ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) and fly ash.

收稿日期: 2023-06-20 修回日期: 2023-10-12 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.0755

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52274091, 51974193); 山西省高等学校科技创新资助项目(2022L604)

作者简介: 沈玉旭(1986—),男,山西万荣人,副教授,博士研究生。E-mail: shenyx@sxie.edu.cn

通讯作者: 柴肇云(1978—),男,山西晋城人,教授,博士生导师,博士。E-mail: chaizhaoyun_2002@163.com

引用格式: 沈玉旭,柴肇云,孙浩程,等. 纳米硅溶胶-EVA-粉煤灰水泥基复合浆材配比正交优化及其物性的影响[J]. 煤炭学报, 2024, 49(6): 2643-2659.

SHEN Yuxu, CHAI Zhaoyun, SUN Haocheng, et al. Orthogonal optimization of the ratio of nano-silica sol-EVA-fly ash cement-based composite slurry and the effect on its physical properties[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(6): 2643-2659.



移动阅读

The orthogonal test and extreme difference analysis are used to systematically study the variation of the physical and mechanical properties of the composite slurries, determine the optimal ratio, and further analyze the difference in the physical properties between the optimal ratio of composite slurries and pure cement, construct the hydration reaction mechanism model of the composite slurries, and elucidate the mechanical properties of the composite slurries for reinforcing broken rocks. The results of the study show that the optimum proportion of composite slurry is 0.7 water-cement ratio, 15% fly ash, 2% silica sol and 7.5% EVA. Compared with pure cement, the rheology of composite slurry is slightly decreased, but the stability and mechanical properties of the slurry are significantly improved, with the initial setting time shortened by 38.9%, the final setting time shortened by 53.8%, the precipitation rate reduced by 60%, the stone rate increased by 3.3%, the uniaxial compressive strength increased by 39.1%, the tensile strength increased by 97.2%, and the tensile/compression ratio increased by 41.7%. Silica sol and fly ash undergo volcanic ash reaction with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to generate more calcium silicate hydrate (C-S-H) and calcium aluminate hydrate (C-A-H) at different times, which promotes the hydration reaction of the composite slurry and accelerates the film formation of EVA to make the stone body more dense. The injection volume of the composite grout and the uniaxial compressive strength of the bonded body both increase with the increasing grouting pressure. With the increase in the Talbot index, the compressive strength first increases and then decreases. The failure mode is often characterized by bulging, and shear dilation deformation is pronounced. When the grouting pressure exceeds 2 MPa and the Talbot index is 0.5, the bond strength of the grout is higher, and the damage is reduced. This study provides a feasible way for early strength and toughening modification of cementitious composite pastes.

Key words: nano-silica sol; EVA; fly ash; ordinary Portland cement; orthogonal test

煤炭开采造成覆岩结构发生改变,巷道掘进诱发围岩应力场动态调整,尤其是深部开采,具有“三高一扰动”的特点,在地应力和采动双重影响下巷道围岩容易发生裂隙,破碎围岩造成支护结构承载性能降低,锚固体失效,诱发工程围岩大变形破坏,极易发生冒顶、片帮等事故,破裂煤岩体也易导通含水地带引发水文地质灾害^[1-2]。注浆作为解决破碎围岩加固、堵水等问题的有效手段被广泛应用于地下工程中^[3-4]。注浆材料是注浆重要的组成部分,常用的浆材有化学浆材和水泥基浆材。化学浆材具有可注性好、凝结时间可调、黏结性能好、渗透能力强等优点,但其存在成本高、有毒、结石体强度较低、耐久性较差、发热量大易引爆瓦斯或煤尘等缺点,因此在煤矿中使用非常有限^[5-6]。水泥基浆材具有价格低、材料来源丰富、无污染、结石体强度高、耐久性好、工艺设备简单等特点,广泛应用于各类注浆工程中,主要缺点为:早期强度低、韧性差、凝结时间不易控制、稳定性较差、颗粒度大^[5-6]。煤矿破碎煤岩体注浆需要流动性好、可注性高、凝结时间可控、较高强度、防渗、无毒无污染、价格低、操作简单的浆材。因此,需要对传统的水泥浆材进行改性,研制一种无机-有机复合浆材,既能满足各项性能又能满足环保和经济要求。利用注浆改性软弱围岩,封堵围岩孔裂隙,阻断水分迁移通道,提高围岩密实度,强化围岩力学性能,从根本上改善围岩性状,具有重要意义。

针对上述问题,研究人员选择各种添加剂对水泥

浆材进行改性,其中纳米材料和聚合物是当前最常用的2种添加剂。师杰等^[7]研究了纳米 TiO_2 对水泥基浆材的力学性能及影响机制,表明纳米 TiO_2 促进了水化凝胶的形成,提高了水泥基材料的抗压强度与抗折强度。PAN等^[8]采用氧化石墨烯(GO)改性水泥,在水泥中加入0.05%的GO提高了15%~33%的抗压强度和41%~59%的抗弯强度。MADANI等^[9]研究发现纳米硅溶胶比表面积越大早期火山灰反应越强烈,但硅溶胶的团聚现象会造成水泥不完全水化,浆液流动性下降。SUN等^[10]在水泥中掺入丁苯乳液,研究表明丁苯乳液的掺入能够引入大量气体,使其拥有较好的剪切性能与触变性能,流动性增强,同时结石体的孔隙率会增加。BATISTA等^[11]将聚氨酯作为添加剂加入水泥基材料,结果表明水泥基浆材的塑性得到明显改善,但延缓了水泥的水化反应。ANAGNOSTOPOULOS等^[12]在水泥中掺入环氧树脂增加了凝结时间,降低了析水率,提高了结石体的抗拉强度。严国超等^[13]通过添加PU研究硫铝酸盐水泥基材料的力学性能,试验表明硫铝酸盐水泥材料韧性和早期强度提高明显,但抗压强度无明显改善。刘斯凤等^[14]发现EVA可以延缓早期水泥砂浆收缩应力的增长和减小最大收缩应力,延缓水化反应,抑制Aft和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的生成。李响等^[15]对不同粉煤灰掺量时水泥结石体微观结构进行分析,发现随着水化龄期的增加孔隙率降低,结构逐渐致密,无害孔和少害孔增多,适量掺入粉煤灰不会影响水泥的微观结构。李茂辉

等^[16]研究了粉煤灰对水泥的作用机理,发现粉煤灰降低了水化产物的结晶度,影响早期抗压强度,在火山灰效应作用下强度逐渐提高,并可以替代部分水泥。

综上所述,采用单一添加剂仅能提高水泥基浆材的部分特性,难以同时兼顾多种性能。纳米材料虽然能够提高水泥基浆材的力学性能与致密性,但其团聚现象制约增强效果。聚合物掺入水泥基浆材能够明显提高凝胶材料的抗拉性能,但会延缓水泥的凝结硬化过程,降低其早期抗压强度。鉴于此,笔者以普通硅酸盐水泥为研究对象,纳米硅溶胶、EVA 聚合物和粉煤灰作为添加剂进行复合改性,采用正交试验和极差分析法,测试其物理力学性能以及微观形貌,对比

分析了复合浆材和纯水泥的物性差异,解决了水泥基浆材早期强度低、韧性差等问题,为水泥基复合浆材早强、增韧改性提供了可行途径。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

普通硅酸盐水泥 (OPC) 为 P·O 42.5 级,铝酸盐水泥 (CA) 为 CA-50 型,粉煤灰 (FA) 为Ⅱ级,其化学成分见表1。纳米硅溶胶为 LS-40 型,其技术指标见表2。乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 技术指标见表3。减水剂为 ZY-HPWR-A 型聚羧酸高性能减水剂,含固量(质量分数)为 12%,pH=6.8。消泡剂为 KR-XP98 型高浓缩消泡剂。

表1 普通硅酸盐水泥、铝酸盐水泥和粉煤灰化学成分的质量分数

Table 1 Chemical composition of ordinary Portland cement, aluminate cement and fly ash									%
材料	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	其他
OPC	51.42	8.26	24.99	4.03	3.71	0.18	0.63	2.21	4.57
CA	35.85	55.39	4.84	1.63	—	0.17	0.07	—	2.05
FA	5.61	29.24	50.21	3.65	1.62	2.14	1.31	2.11	4.11

表2 LS-40 纳米硅溶胶技术指标

Table 2 LS-40 nano silica sol technical index

w(SiO ₂)/%	w(Na ₂ O)/%	密度/(g·cm ⁻³)	pH	黏度/(mPa·s)	粒径/nm
40±1	≤0.4	1.28~1.30	9.5	≤35	20

表3 EVA 乳液技术指标

Table 3 EVA emulsion technical index

pH	不挥发物质量分数/%	残存乙酸乙烯酯质量分数/%	黏度/(mPa·s)	稀释稳定性/%	粒径/μm	最低成膜温度/℃	乙烯质量分数/%
4~6	54.5	0.5	500~1 000	3.5	2	0	16±2

1.2 正交试验设计

正交试验开始前进行了单因素预试验,以浆液的流动度、凝结时间、析水率及力学性能为指标,得出单因素试验材料最优配比范围:水灰比 0.6~0.8、粉煤灰掺量 10%~20%、硅溶胶掺量 0.5%~2.0%、EVA 掺量 5%~10%。铝酸盐水泥掺量 5% 为宜,这与文献^[17]研究硫铝酸盐水泥改性硅酸盐水泥结论相似。减水剂掺量一般为浆体质量的 1%,消泡剂为浆体质量的 0.3% 左右。

以普通硅酸盐水泥和铝酸盐水泥为基料,铝酸盐水泥替代 5% 的普通硅酸盐水泥,设计正交试验,试验以水灰比 (0.6、0.7、0.8)、粉煤灰掺量 (10%、15%、20%)、硅溶胶掺量 (0.5%、1.0%、2.0%)、EVA 掺量 (5.0%、7.5%、10.0%) 为 4 因素,各因素取 3 个水平,设计

L9(3⁴) 正交,见表4。

表4 复合浆液正交试验材料配比

Table 4 Composite grout orthogonal test material ratio

试验	A(水灰比)	B(粉煤灰掺量)/%	C(硅溶胶掺量)/%	D(EVA 掺量)/%
1	0.6	10	0.5	5.0
2	0.6	15	1.0	7.5
3	0.6	20	2.0	10.0
4	0.7	10	2.0	7.5
5	0.7	15	0.5	10.0
6	0.7	20	1.0	5.0
7	0.8	10	1.0	10.0
8	0.8	15	2.0	5.0
9	0.8	20	0.5	7.5

1.3 试验方法

按照试验配比先将普通硅酸盐水泥、铝酸盐水泥均匀混合,然后加入粉煤灰继续混合后放入搅拌锅,在干燥状态下搅拌 2 min。铝酸盐水泥和粉煤灰为内掺,其余添加剂均为外掺。继续按配比把 EVA 乳液、水、硅溶胶、减水剂、消泡剂混合均匀,将混合液加入干混料中,慢拌 2 min 再快拌直至浆体混合均匀。

浆液制备完成后取部分浆液采用截锥圆模、马氏漏斗黏度计、维卡仪和量筒测量浆液的流动度、黏度、凝结时间和析水率,其余浆液倒入 $\phi 50\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 的圆柱形模具,将模具放入温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、湿度 95% 的恒温恒湿养护箱中养护 24 h,脱模后放入养护箱中继续养护至指定龄期。采用排水法测量试样的结石率,采用 MT81-1000 型微机控制电液伺服万能试验机测定试件的力学性能。

从试样中部将试样劈裂,沿劈裂面取样,用无水乙醇浸泡终止其水化反应后烘干。将一部分试样捣碎、磨粉后采用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对结石体粉末进行分析,扫描速度为 $4(^{\circ})/\text{min}$,使用 Jade 软件对粉末衍射数据进行分析;另一部分试样制成 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的试块,采用 Zeiss Gemini 300 型扫描电镜,分辨率为 1.0 nm ,测试电压为 20 kV 。

2 复合浆材配比正交优化及其性能分析

2.1 流动度

图 1 为不同配比复合浆液流动度测试结果,根据图 1 中数据分别计算各因素在不同水平流动度的均值和极差,结果如图 2 和表 5 所示。

由图 2 可知,复合浆液流动度与水灰比和粉煤灰掺量呈正相关关系,与硅溶胶掺量呈负相关关系;EVA 掺量小于 7.5% 时呈正相关关系,大于 7.5% 时呈负相关关系。由表 5 可知,极差分析各因素对复合浆液流动度的影响程度为:水灰比>硅溶胶掺量>粉煤灰掺量>EVA 掺量。硅溶胶对流动度影响明显,掺量越大流动度越小,粉煤灰可以提高流动度,EVA 对流动度影响较小。流动度最优配比方案为 $A_3B_3C_1D_2$,即水灰比 0.8,粉煤灰掺量 20%,硅溶胶掺量 0.5%,EVA 掺量 7.5%。

当硅溶胶掺量较低时,絮凝的纳米粒子可能会发生充填作用使水泥浆的黏度下降,流动性提高;当硅溶胶掺入过量则会产生大量 SiO_2 团聚体,团聚体包裹体系中的水,导致浆液的流动度降低^[9]。粉煤灰是内掺添加剂,掺量增加相当于增大了水灰比,因此流动度增加。EVA 分子表面张力较低,少量有助于更好的流动^[18];但过多的 EVA 由于自身黏性以及引气作用增加的气泡阻力导致浆液流动度下降^[19]。

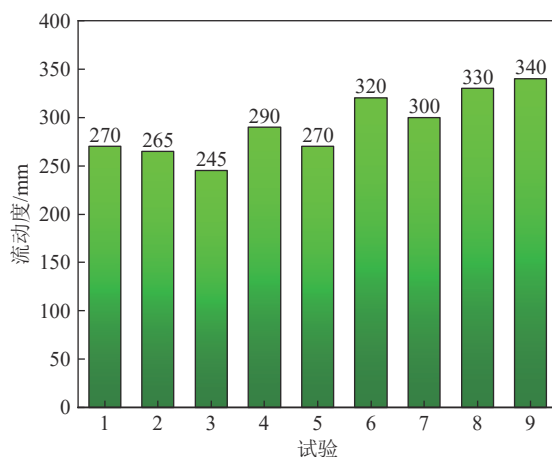


图 1 不同配比复合浆液流动度

Fig.1 Fluidity of composite grout with different proportions

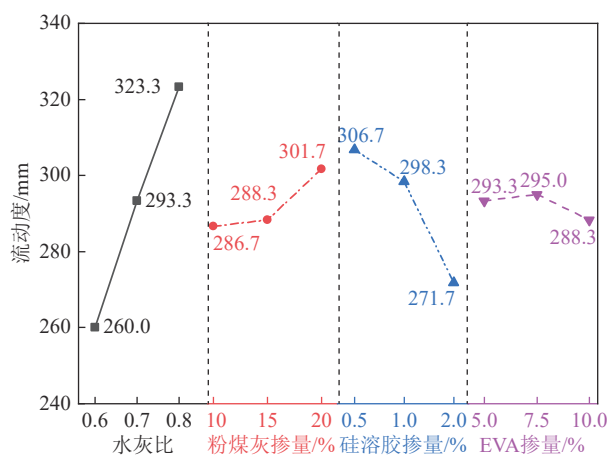


图 2 各因素对流动度影响

Fig.2 Effect of various factors on fluidity

表 5 流动度极差分析

Table 5 Range analysis of fluidity

因素	A	B	C	D
极差/mm	63.3	15.0	35.0	6.7
因素主次	水灰比>硅溶胶掺量>粉煤灰掺量>EVA掺量			
最优配比	A_3	B_3	C_1	D_2

2.2 黏 度

图 3 为不同配比复合浆液黏度测试结果,根据图 3 中数据分别计算各因素在不同水平黏度的均值和极差,结果如图 4 和表 6 所示。

由图 4 可知,复合浆液的黏度与水灰比和粉煤灰掺量呈负相关关系;硅溶胶掺量和 EVA 掺量较低时呈负相关关系,较高时呈正相关关系。由表 6 可知,极差分析各因素对复合浆液黏度的影响程度为:水灰比>硅溶胶掺量>EVA 掺量>粉煤灰掺量。硅溶胶和 EVA 对黏度的影响都是先降低后增加,硅溶胶影

响程度大于 EVA, 粉煤灰对黏度影响很小。黏度最优配比方案为 $A_3B_3C_2D_2$, 即水灰比 0.8, 粉煤灰掺量 20%, 硅溶胶掺量 1.0%, EVA 掺量 7.5%。

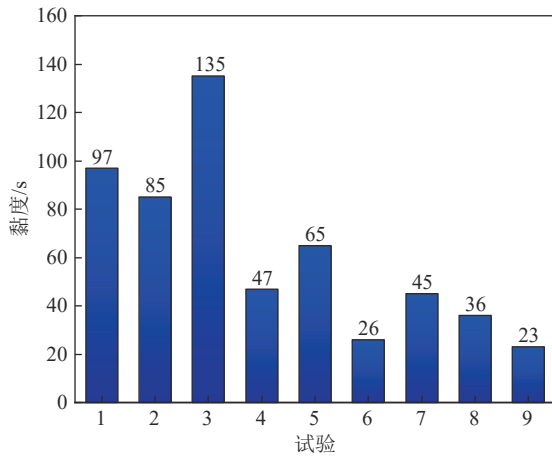


图3 不同配比复合浆液黏度

Fig.3 Viscosity of composite grout with different proportions

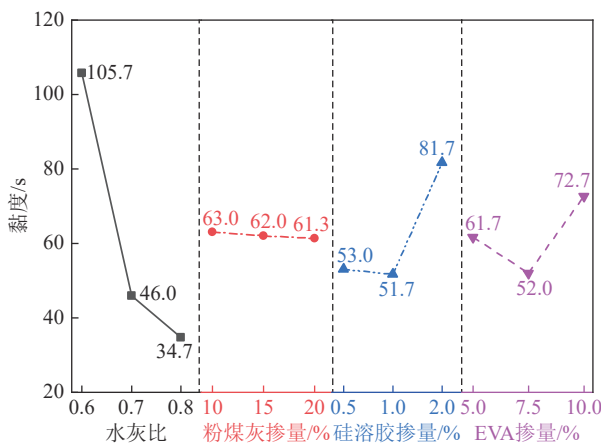


图4 各因素对黏度的影响

Fig.4 Effect of various factors on viscosity

表6 黏度极差分析

Table 6 Range analysis of viscosity

因素	A	B	C	D
极差/s	71.0	1.7	30.0	20.7
因素主次	水灰比 > 硅溶胶掺量 > EVA掺量 > 粉煤灰掺量			
最优配比	A_3	B_3	C_2	D_2

硅溶胶掺入较多时会发生团聚现象, 吸附浆液中的自由水, 降低浆液的有效水灰比, 导致黏度升高^[9]。EVA 掺量较少时, 乳液中大量表面活性物质参与流动, 黏度降低; 随着 EVA 掺量的增加, 由于其引气作用使浆液中的气泡增多, 浆液稠度增加, 黏度升高^[19]。

2.3 凝结时间

图5 为不同配比复合浆液凝结时间测试结果, 根

据图5 中数据分别计算各因素在不同水平凝结时间的均值和极差, 结果如图6 和表7 所示。

由图6 可知, 复合浆液初凝时间与水灰比、粉煤灰掺量和 EVA 掺量呈正相关关系, 与硅溶胶掺量呈负相关关系。复合浆液终凝时间与水灰比和 EVA 掺量呈正相关关系, 与粉煤灰掺量和硅溶胶掺量呈负相关关系。

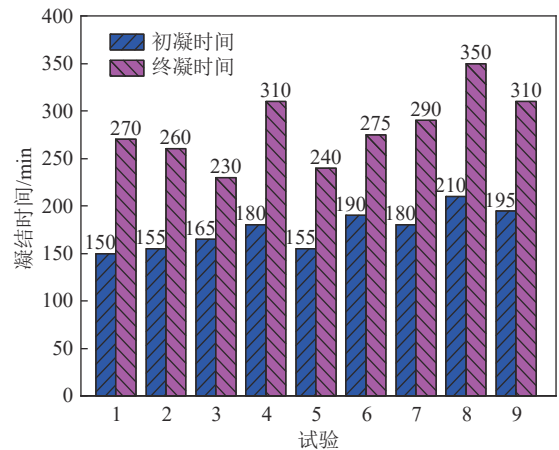


图5 不同配比复合浆液凝结时间

Fig.5 Setting time of composite grout with different proportions

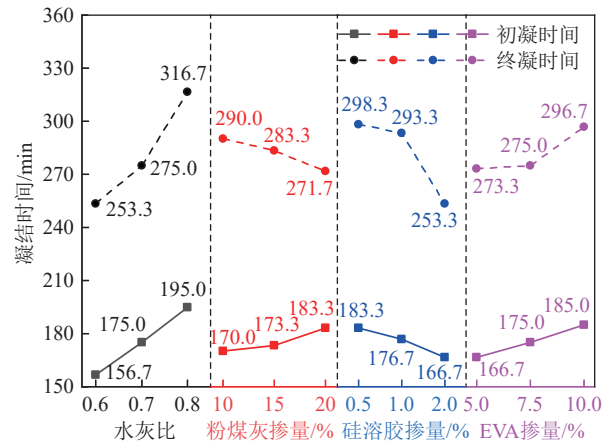


图6 各因素对凝结时间的影响

Fig.6 Effect of various factors on setting time

表7 凝结时间极差分析

Table 7 Range analysis of setting times

因素	A	B	C	D
初凝极差/min	38.3	13.3	16.6	18.3
初凝因素主次	水灰比 > EVA掺量 > 硅溶胶掺量 > 粉煤灰掺量			
初凝最优配比	A_1	B_1	C_3	D_1
终凝极差/min	63.4	18.3	45.0	23.4
终凝因素主次	水灰比 > 硅溶胶掺量 > EVA掺量 > 粉煤灰掺量			
终凝最优配比	A_1	B_3	C_3	D_1

由表7可知,极差分析各因素对复合浆液初凝时间的影响程度为:水灰比>EVA掺量>硅溶胶掺量>粉煤灰掺量。添加剂对初凝时间影响极差值比较接近,但硅溶胶缩短初凝时间而EVA和粉煤灰增加初凝时间。初凝时间的最优配比为 $A_1B_1C_3D_1$,即水灰比0.6,粉煤灰掺量10%,硅溶胶掺量2.0%,EVA掺量5.0%。极差分析各因素对复合浆液终凝时间的影响程度为:水灰比>硅溶胶掺量>EVA掺量>粉煤灰掺量。硅溶胶明显缩短了终凝时间,粉煤灰也可以缩短终凝时间,但影响程度小于硅溶胶。终凝时间的最优配比为 $A_1B_3C_3D_1$,即水灰比0.6,粉煤灰掺量20%,硅溶胶掺量2.0%,EVA掺量5.0%。

硅溶胶中纳米 SiO_2 具有火山灰活性,促进水泥的水化反应,缩短浆液的凝结时间,尤其对终凝时间影响显著^[9]。根据缓慢溶解假说与亚稳态势垒假说^[20-21],由于EVA分子中的醋酸酯基与水泥基材料中的 Ca^{2+} 发生络合反应,使水泥基浆材体系达到离子过饱和状态的速度降低,导致水化反应时间延长,凝结时间增加。

2.4 析水率

图7为不同配比复合浆液析水率测试结果,根据图7中数据分别计算各因素在不同水平析水率的均值和极差,结果如图8和表8所示。

由图8可知,复合浆液析水率与水灰比和粉煤灰掺量呈正相关关系,与硅溶胶掺量与EVA掺量呈负相关关系。由表8可知,极差分析各因素对浆液析水率的影响程度为:水灰比>粉煤灰掺量>硅溶胶掺量>EVA掺量。粉煤灰提高了析水率,而硅溶胶和EVA降低了析水率。析水率的最优配比为 $A_1B_1C_3D_2$,即水灰比0.6,粉煤灰掺量10%,硅溶胶掺量2.0%,EVA掺量7.5%。

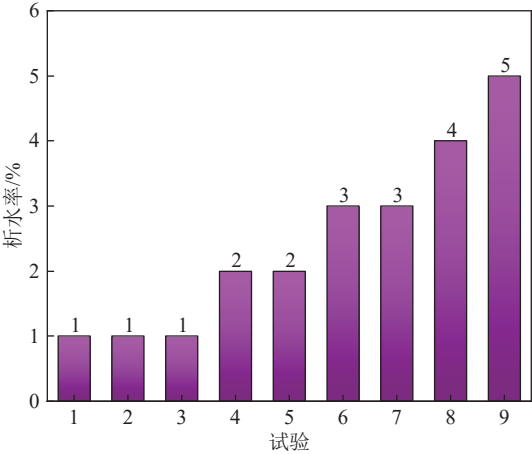


图7 不同配比复合浆液析水率

Fig.7 Water extraction rate of composite grout with different proportions

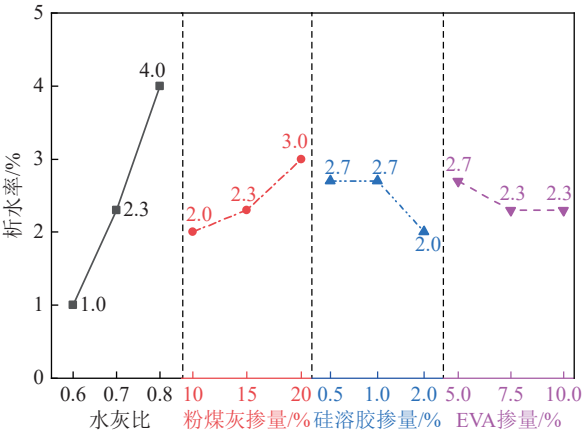


图8 各因素对析水率的影响

Fig.8 Effect of various factors on water extraction rate

表8 析水率极差分析

Table 8 Range analysis of water extraction rate

因素	A	B	C	D
极差/%	3.0	1.0	0.7	0.4
因素主次	水灰比>粉煤灰掺量>硅溶胶掺量>EVA掺量			
最优配比	A_1	B_1	C_3	D_2

2.5 结石率

图9为不同配比复合浆液结石率测试结果,根据图9中数据分别计算各因素在不同水平结石率的均值和极差,结果如图10和表9所示。由图10可知,复合浆液结石率与硅溶胶掺量呈正相关关系,与水灰比和粉煤灰掺量呈负相关关系;EVA掺量小于7.5%时呈正相关关系,大于7.5%时呈负相关关系。由表9可知,极差分析各因素对复合浆液结石率的影响程度为:水灰比>硅溶胶掺量>粉煤灰掺量>EVA掺量。硅溶胶和EVA掺量较低时提高了结石率,粉煤灰降低了结石率。结石率的最优配比为 $A_1B_2C_3D_2$,即水灰比0.6,粉煤灰掺量15%,硅溶胶掺量2.0%,EVA掺量7.5%。

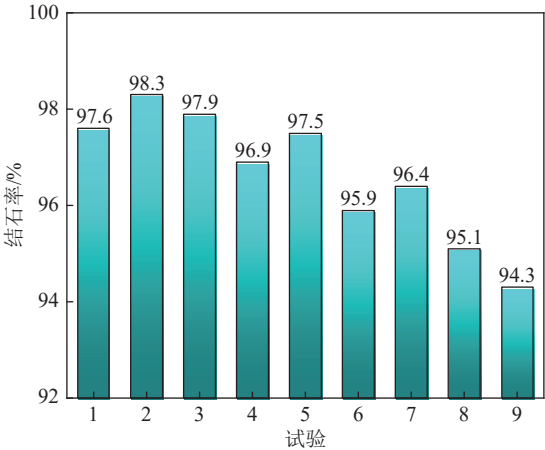


图9 不同配比复合浆液结石率

Fig.9 Stone rate of composite serous fluid with different proportions

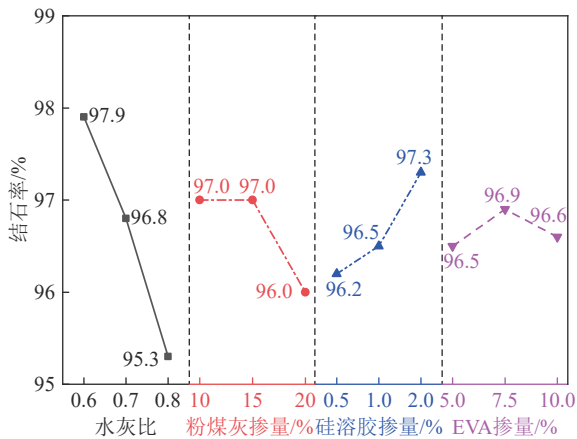


图 10 各因素对结石率的影响

Fig.10 Effect of various factors on stone rate

表 9 结石率极差分析

Table 9 Range analysis of stone rate

因素	A	B	C	D
极差/%	2.6	1.0	1.1	0.4
因素主次	水灰比 > 硅溶胶掺量 > 粉煤灰掺量 > EVA掺量			
最优配比	A ₁	B ₂	C ₃	D ₂

2.6 单轴抗压强度

图 11 为不同配比复合浆液不同龄期结石体单轴抗压强度测试结果, 根据图中数据分别计算各因素在不同水平不同龄期结石体单轴抗压强度的均值和极差, 结果如图 12 和表 10 所示。由图 12 可知, 复合浆液不同龄期结石体单轴抗压强度与水灰比、粉煤灰掺量和 EVA 掺量大致呈负相关关系, 与硅溶胶掺量呈正相关关系。由表 10 可知, EVA 对 3 d 龄期抗压强度影响最大, 降低了结石体强度; 硅溶胶对 7 d 龄期抗压强度影响最大, 增加了结石体强度; 粉煤灰对 28 d 龄期抗压强度影响最大, 先增加后降低了结石体强度。

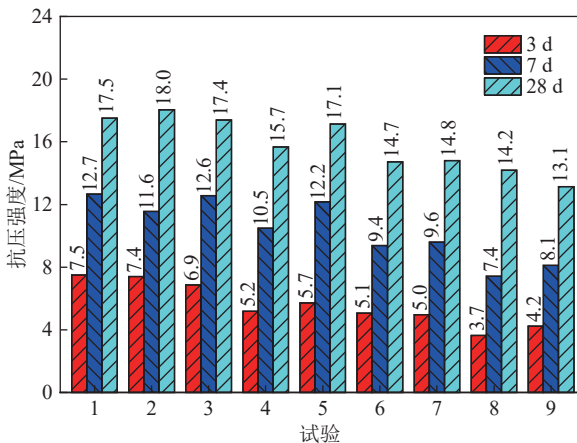


图 11 不同配比复合浆液不同龄期结石体单轴抗压强度

Fig.11 Uniaxial compressive strength of stone body at different ages of composite grout with different proportions

28 d 结石体抗压强度的最优配比为 A₁B₂C₃D₁, 即水灰比 0.6, 粉煤灰掺量 15%, 硅溶胶掺量 2%, EVA 掺量 5%。

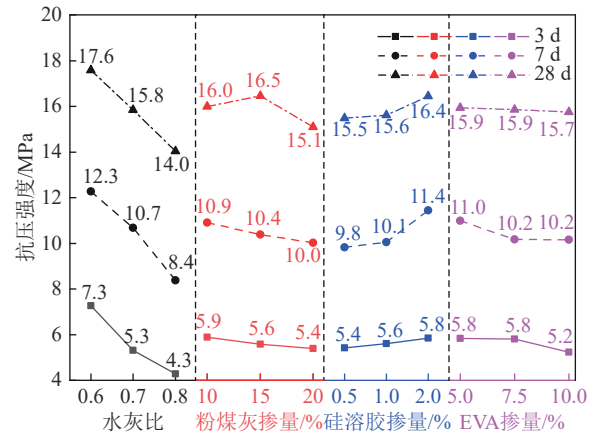


图 12 各因素对不同龄期结石体单轴抗压强度的影响

Fig.12 Effect of various factors on uniaxial compressive strength of stone body at different ages

表 10 不同龄期结石体单轴抗压强度极差分析

Table 10 Range analysis of uniaxial compressive strength of stone bodies at different ages

龄期/d	因素	A	B	C	D
3	极差/MPa	3.0	0.5	0.4	0.6
	因素主次	水灰比 > EVA掺量 > 粉煤灰掺量 > 硅溶胶掺量			
	最优配比	A ₁	B ₁	C ₃	D ₁
7	极差/MPa	3.9	0.9	1.6	0.8
	因素主次	水灰比 > 硅溶胶掺量 > 粉煤灰掺量 > EVA掺量			
	最优配比	A ₁	B ₁	C ₃	D ₁
28	极差/MPa	3.6	1.4	0.9	0.2
	因素主次	水灰比 > 粉煤灰掺量 > 硅溶胶掺量 > EVA掺量			
	最优配比	A ₁	B ₂	C ₃	D ₁

虽然硅溶胶的掺入能够提高水泥早期水化反应速率, 但根据缓慢溶解假说与亚稳态势垒假说^[20-21] EVA 对水泥早期水化反应速率有抑制效果。随着养护龄期的增加, EVA 对水化反应的抑制效果逐渐减弱, 因此当养护龄期为 7 d 时, 纳米硅溶胶掺量成为添加剂主要影响因素。由于纳米 SiO₂ 具有高早期火山灰活性, 与水泥水化产物 Ca(OH)₂ 反应生成黏结力强、比表面积大的 C-S-H, 有效细化了 Ca(OH)₂ 晶粒, 反应放出热量, 促进了水泥水化反应的进行^[22-23]; 同时纳米 SiO₂ 颗粒填充了未水化水泥颗粒、粉煤灰颗粒、C-S-H 的空隙, 起到微集料填充作用, 降低了孔隙率, 进而提升结石体的抗压强度^[24]。随着水化反应的持续进行, EVA 和硅溶胶对水化反应的影响效果都逐渐减弱, 当水化反应进行到中后期时, 水化产物 Ca(OH)₂ 质量分数增加, 粉煤灰的火山灰活性得到激发, 发生

二次水化生成钙矾石 (AFt) 与 C-S-H 凝胶等水化产物, 进一步提高结石体后期强度。

2.7 抗拉强度

图 13 为不同配比复合浆液不同龄期结石体抗拉强度测试结果, 根据图 13 中数据分别计算各因素在不同水平不同龄期结石体抗拉强度的均值和极差, 结果如图 14 和表 11 所示。由图 14 可知, 复合浆液不同龄期结石体抗拉强度与水灰比和粉煤灰掺量大致呈负相关关系, 与硅溶胶掺量呈正相关关系; EVA 掺量小于 7.5% 时呈正相关关系, 大于 7.5% 时呈负相关关系。由表 11 可知, EVA 对 3 d 龄期抗拉强度影响最大, 先增加后降低了结石体强度; 硅溶胶对 7 d 龄期抗拉强度影响最大, 增加了结石体强度; 粉煤灰对 28 d 龄期抗拉强度影响最大, 先增加后降低了结石体强度。28 d 结石体抗拉强度的最优配比为 $A_1B_2C_3D_2$, 即水灰比 0.6, 粉煤灰掺量 15%, 硅溶胶掺量 2.0%, EVA 掺量 7.5%。

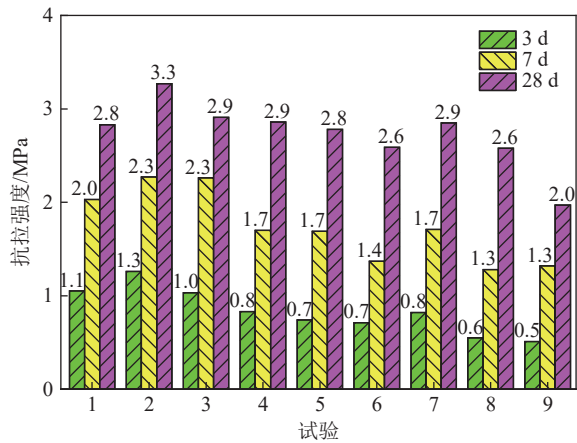


图 13 不同配比复合浆液的不同龄期结石体抗拉强度

Fig.13 Tensile strength of stone body at different ages of composite grout with different proportions

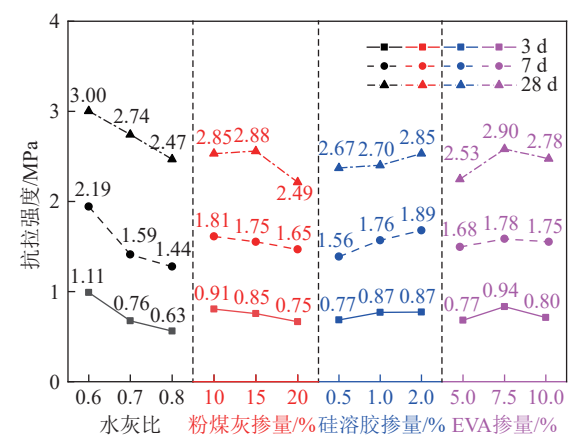


图 14 各因素对不同龄期结石体抗拉强度的影响

Fig.14 Effect of various factors on tensile strength of stone body at different ages

表 11 不同龄期结石体抗拉强度极差分析

Table 11 Range analysis of tensile strength of stone bodies at different ages

龄期/d	因素	A	B	C	D
3	极差/MPa	0.48	0.16	0.10	0.17
	因素主次	水灰比 > EVA掺量 > 粉煤灰掺量 > 硅溶胶掺量			
	最优配比	A ₁	B ₁	C ₂	D ₂
7	极差/MPa	0.75	0.16	0.33	0.10
	因素主次	水灰比 > 硅溶胶掺量 > 粉煤灰掺量 > EVA掺量			
	最优配比	A ₁	B ₁	C ₃	D ₂
28	极差/MPa	0.53	0.39	0.18	0.37
	因素主次	水灰比 > 粉煤灰掺量 > EVA掺量 > 硅溶胶掺量			
	最优配比	A ₁	B ₂	C ₃	D ₂

EVA 由于其在水化前期对水泥颗粒产生包裹, 随着水化反应的进行, EVA 的膜结构逐渐被水化产物冲破, 形成网络结构^[25]。当受到拉力作用, 结石体内部产生微裂隙时, 网络结构起到类似纤维的作用, 阻碍裂隙的扩展, 提升结石体抵抗裂隙发展的能力, 进而提高其抗拉强度, 但过量的 EVA 影响水化反应速率从而导致抗拉强度下降。

2.8 韧性

通过拉压比反应结石体的韧性 (拉压比为抗拉强度与单轴抗压强度的比值)。图 15 为不同配比复合浆液不同龄期结石体拉压比测试结果, 根据图 15 中数据分别计算各因素在不同水平不同龄期结石体拉压比的均值和极差, 结果如图 16 和表 12 所示。由图 16 可知, 复合浆液不同龄期结石体拉压比与粉煤灰掺量大致呈负相关关系; 水灰比较低时大致呈负相关关系, 较高时大致呈正相关关系; 硅溶胶掺量和 EVA 掺量较低时大致呈正相关关系, 较高时大致呈负相关关系。

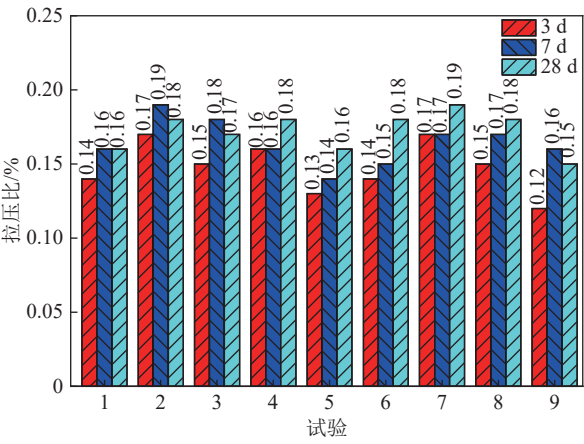


图 15 不同配比复合浆液不同龄期结石体拉压比

Fig.15 Tension-compression ratio of stone body at different ages of composite grout with different proportions

由表 12 可知,EVA 对 3、7 和 28 d 龄期结石体拉压比影响最大,先增加后降低了拉压比。28 d 结石体韧性的最优配比为 $A_3B_1C_1D_2$,即水灰比 0.8,粉煤灰掺量 10%,硅溶胶掺量 0.5%,EVA 掺量 7.5%。

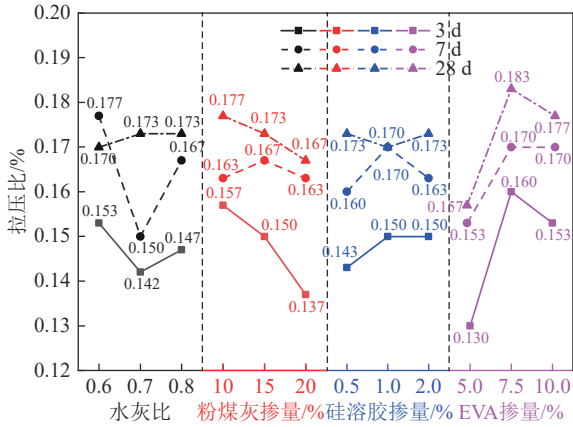


图 16 各因素对不同龄期结石体拉压比的影响

Fig.16 Effect of various factors on tension-compression ratio of stone body at different ages

表 12 不同龄期结石体拉压比极差分析

Table 12 Range analysis of tension-compression ratio of stone bodies at different ages

龄期/d	因素	A	B	C	D
3	极差/MPa	0.011	0.020	0.007	0.030
	因素主次	EVA 掺量 > 粉煤灰掺量 > 水灰比 > 硅溶胶掺量			
	最优配比	A_1	B_1	C_2	D_2
7	极差/MPa	0.027	0.004	0.010	0.017
	因素主次	水灰比 > EVA 掺量 > 硅溶胶掺量 > 粉煤灰掺量			
	最优配比	A_1	B_2	C_2	D_2
28	极差/MPa	0.003	0.010	0.003	0.026
	因素主次	EVA 掺量 > 粉煤灰掺量 > 水灰比=硅溶胶掺量			
	最优配比	A_3	B_1	C_1	D_2

2.9 最优配比复合浆材性能

综合正交试验结果可以发现,若优先保证浆材的力学性能,粉煤灰掺量最优值为 15%,硅溶胶掺量最优值为 2%。EVA 掺量对复合浆材力学性能的影响较为复杂,它会延缓凝结时间,对早期强度产生不利影响,且后期强度也会出现不同程度的降低,但适当的 EVA 掺量会明显提升复合浆材的韧性,综合考虑 EVA 最优掺量为 7.5%。水灰比对复合浆材的性能影响显著,但为保证浆液的流动性与黏度,水灰比则不宜过低。综合各项性能及原料成本,确定复合浆材最优配比为 $A_2B_2C_3D_2$,即水灰比 0.7,粉煤灰掺量 15%,硅溶胶掺量 2.0%,EVA 掺量 7.5%。

对最优配比复合浆材和纯水泥材料的流动度、黏度、凝结时间、析水率、结石率、抗压强度、抗拉强度测试,结果见表 13、14。研究发现相较于纯水泥复合浆材流变性略有下降,但浆液稳定性、力学性能等均有显著提升,初凝时间缩短了 38.9%,终凝时间缩短了 53.8%,析水率降低了 60%,结石率提高了 3.3%,单轴抗压强度提高了 39.1%,抗拉强度提高了 97.2%,拉压比提高了 41.7%。

表 13 浆液性能

Table 13 Grouting material properties

浆液	流动度/ mm	黏度/ s	初凝时 间/min	终凝时 间/min	析水率/ %	结石率/ %
纯水泥 材料	315.5	35	270	520	5	94.5
复合注浆 材料	300.0	42	165	240	2	97.6

表 14 结石体力学性能

Table 14 Mechanical properties of stone bodies

浆液	平均单轴抗压 强度/MPa			平均抗拉 强度/MPa			平均拉 压比/%		
	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d
纯水泥 材料	3.33	6.56	11.95	0.37	0.85	1.43	0.11	0.13	0.12
复合注浆 材料	5.31	11.03	16.63	0.85	1.99	2.82	0.16	0.18	0.17

复合浆材性能的提高是因为硅溶胶、粉煤灰、EVA 和铝酸盐水泥共同作用的结果。这些改性剂在水化反应的不同时期发挥了各自的作用,提高了复合浆材抗压强度的同时也提高了抗拉强度。铝酸盐水泥和硅溶胶火山灰活性可以提高早期水化反应速率,生成更多 C-S-H 导致早期结构孔隙减少。粉煤灰在水化反应的中后期与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生火山灰反应,使结构更加致密。EVA 薄膜和水化产物形成网状纤维结构,增强韧性抵抗拉伸破坏,进一步提高了抗拉强度。

3 复合浆材微观测试及机理分析

从微观角度出发,通过 X 射线衍射法 (XRD) 分析物相,通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样的水化产物、物质形态及孔隙结构分布等,分析其微观形貌的变化规律,研究复合浆材的水化机理。

3.1 XRD 物相分析

图 17 为普通硅酸盐水泥与复合浆材标准养护 3、7、28 d 龄期的 XRD 图谱。通过对比各试样衍射峰的位置可以发现复合浆材与普通硅酸盐水泥的衍射峰位置接近,表明 2 者水化产物基本一致。

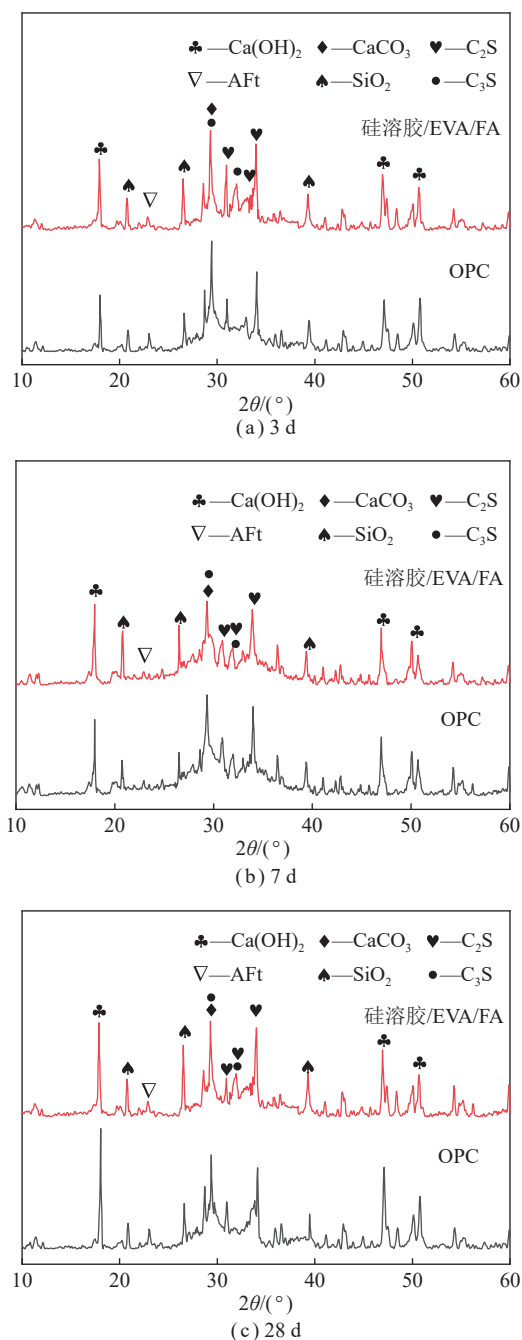


图 17 复合浆材与纯水泥结石体不同龄期 XRD 图谱
Fig.17 XRD patterns of composite slurry and pure cement stone body at different ages

分析图 17(a) 可知: 3 d 龄期时复合浆材结石体 Ca(OH)_2 峰的衍射强度明显高于纯水泥 Ca(OH)_2 峰的衍射强度, 因为铝酸盐水泥的快速水化放热对普通硅酸盐水泥的水化进程有促进作用^[26]。硅酸二钙 (C_2S) 与硅酸三钙 (C_3S) 峰强度的降低表明硅溶胶的火山灰活性对早期水化反应有促进作用。

分析图 17(b) 可知: 7 d 龄期时复合浆材 C_2S 与 C_3S 特征峰的衍射强度明显低于纯水泥 C_2S 与 C_3S 特征峰的衍射强度, 但复合浆材 Ca(OH)_2 特征峰的衍射

强度却略高于纯水泥 Ca(OH)_2 特征峰的衍射强度。这是由于硅溶胶具备高火山灰活性, 与水泥熟料水化反应生成的 Ca(OH)_2 发生火山灰反应生成 C-S-H 凝胶, 导致体系内的 Ca(OH)_2 质量分数下降。文献^[27]研究纳米硅溶胶在水泥基材料中的应用中也曾有类似的结论。

分析图 17(c) 可知: 28 d 龄期时复合浆材 Ca(OH)_2 特征峰的衍射强度低于纯水泥 Ca(OH)_2 特征峰的衍射强度。这是因为随着水化反应的持续进行, 粉煤灰的活性得到激发, 与体系中的 Ca(OH)_2 发生火山灰反应生成 C-S-H 与 C-A-H, 进一步消耗对结石体强度不利的 Ca(OH)_2 。阎培渝^[28]研究了粉煤灰在复合胶凝材料水化过程中的作用机理, 发现粉煤灰早期不参加水化反应, 主要以物理填充为主, 随着养护龄期的增加, 粉煤灰的火山灰活性作用逐渐明显, 所得结果与其一致。

3.2 SEM 微观形貌分析

图 18 为普通硅酸盐水泥和复合浆材养护不同龄期试样的微观形貌 SEM 图。由图 18 可知, 随着水化龄期的不断增加, 结石体的整体结构更加均匀、密实。通过对比可以发现不同龄期的复合浆材结石体与普通硅酸盐水泥结石体的微观结构仍有较为明显的区别。

分析图 18(a)、(b) 可知: 3 d 龄期纯水泥结石体试样中存在板状 Ca(OH)_2 晶体, 在其周围有针棒状 AFt 晶体, 并伴随着不规则 C-S-H 凝胶水化产物, 孔隙多, 分布杂乱无章。复合材料结石体 3 d 龄期试样的结构密实性明显提高, 这是由于 EVA 乳胶颗粒附着于水泥颗粒表面形成薄膜, 不断填充结石体毛细微孔结构, 随着水化反应的进行, EVA 薄膜与水泥水化产物形成三维网状结构, 在结石体充当“桥梁”作用, 改善界面过渡区, 形成连续结构^[25]。体系中存在大量粉煤灰微珠, 表明粉煤灰并未参加早期水化反应, 这便解释了早期粉煤灰掺量与力学性能呈负相关关系的原因^[28]。

分析图 18(c)、(d) 可知: 7 d 龄期纯水泥结石体试样中 C-S-H 凝胶与 Ca(OH)_2 质量分数逐渐增加, 孔隙逐渐减少, 但仍有较为明显的孔隙。复合材料结石体中水化产物相互连结并将 AFt 包覆, 密实性进一步提升, 这得益于铝酸盐水泥与硅溶胶对早期水化进程的促进作用, 同时硅溶胶加速 EVA 成膜, 优化与水化产物的网络结构, 结石体更加致密。文献^[29]研究了纳米改性聚合物水泥基材料的性能, 表明纳米 SiO_2 的掺入不仅能显著提高早期水化速率, 且能促进聚合物的成膜, 降低聚合物水泥基材料的孔隙率并优化孔隙结构, 与本文研究结果基本一致。

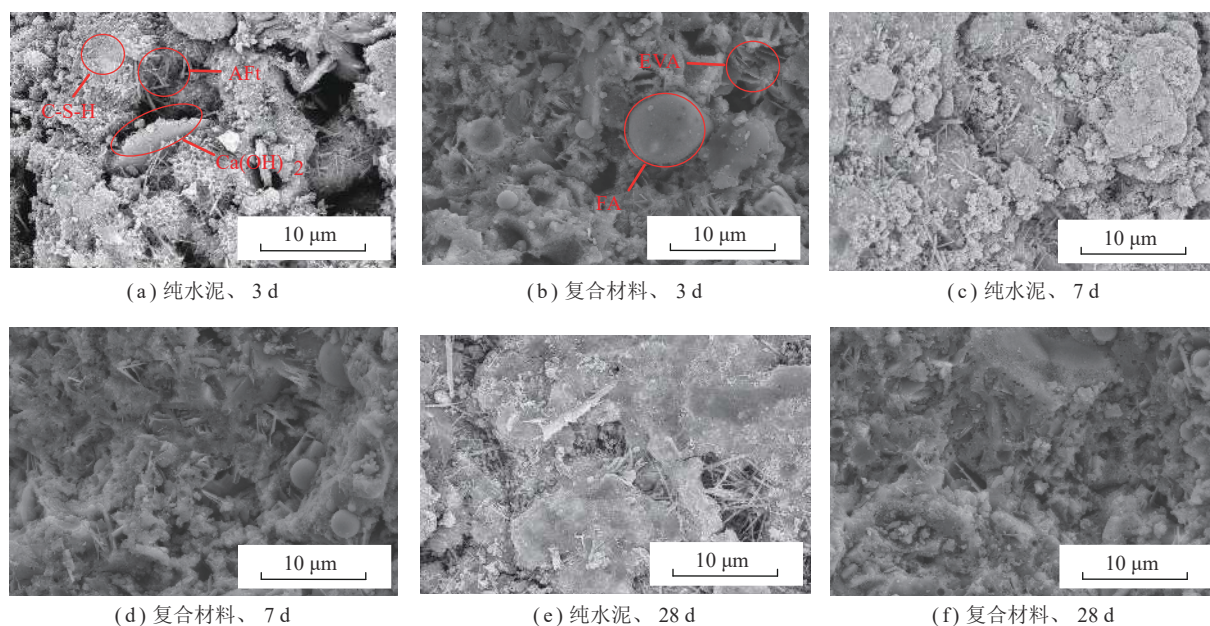


图 18 纯水泥与复合浆材不同龄期 SEM 图

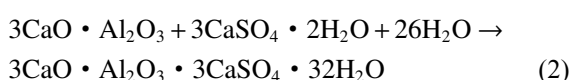
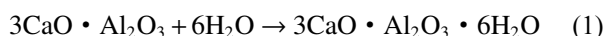
Fig.18 SEM diagram of pure cement and composite slurry at different ages

分析图 18(e)、(f) 可知: 28 d 龄期纯水泥试样中 C-S-H 凝胶将结石体包裹, 结石体的密实性得到显著提升, 结构更加完整。复合材料结石体试样表面无明显孔隙, 粉煤灰微珠表面包裹着水化产物且粉煤灰微珠数量明显减少, 这表明部分粉煤灰与体系中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生火山灰反应, 使结石体的力学性能进一步提升。与文献[16]中关于粉煤灰替代水泥净浆水化产物扫描电镜 28 d 龄期测试结果基本吻合, 大部分粉煤灰参与了水化反应, 钙矾石与钙沸石不断相互交错生长, 结构变得更加致密, 几乎看不到裂缝。

3.3 复合浆材水化反应机理分析

复合浆材体系的水化过程模型如图 19 所示。复合浆材水化进程分为 4 个阶段:

(1) 初始水解期。当复合材料与水搅拌后, 水泥熟料 C_2S 、 C_3S 、铝酸三钙 (C_3A)、石膏与粉煤灰颗粒表面可溶性矿物迅速溶解, 向水中释放大离子。在溶解过程中 C_3A 快速发生水化生成 C-A-H, C-A-H 与反应体系中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成 AFt, 如式 (1)、(2) 所示。其表面能迅速释放并产生大量水化热, 释放的水化热进一步促进了各矿物组分的溶解速度, 离子释放更加迅速[30]。随后由于凝胶的包覆作用, 导致水化速率降低并进入诱导期[31]。



(2) 诱导期。在诱导期中, 水泥颗粒的水化反应进行缓慢, 在体系中缓慢形成少量的 C-S-H 晶核, 当晶

核开始生长时, 水化反应进入加速期, 如式 (3)、(4) 所示。在诱导期中, 纳米硅溶胶由于其具有大比表面积与小尺度的特性, 对水泥早期水化反应的成核过程起到促进作用, 同时纳米硅溶胶由于其具有较高的火山灰活性, 能够在诱导期与初始水解期产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生火山灰反应, 如式 (5) 所示。此时体系中的 Ca^{2+} 浓度降低并形成 C-S-H 晶种, C-S-H 晶种的存在能够提前 C_3S 与 C_2S 的水化加速期。EVA 由于其在水泥

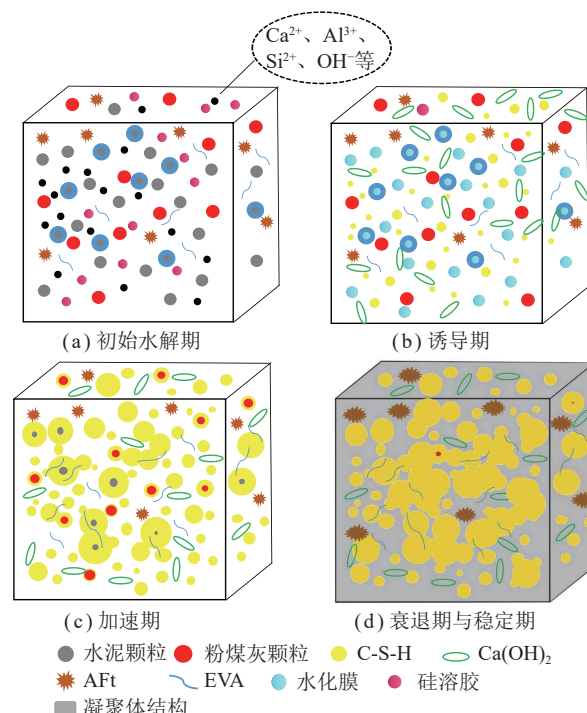
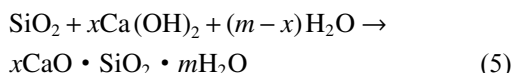
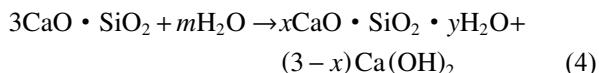
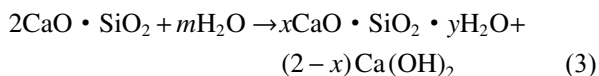


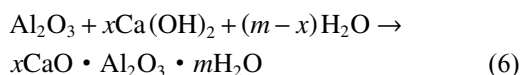
图 19 水化反应机理模型示意

Fig.19 Schematic diagram of the hydration mechanism model

颗粒表面产生包覆膜,降低了水泥颗粒的水化速度,但由于铝酸盐水泥在初始水解期产生大量水化热,体系的水化速度仍处于提升状态。



(3) 加速期。在加速期中, C_2S 与 C_3S 的溶解提高了体系中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的浓度并加速了 C-S-H 凝胶的析出,此时水化反应呈现出再次加速的现象,且浆液开始出现凝结硬化。其中 C_3S 的水化速率与 C-S-H 的表面积成正比,硅溶胶由于为 C-S-H 结晶的生成提供晶种,使体系中的 C-S-H 质量分数增加,从而提高水化反应的速率^[32]。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 C-S-H 凝胶的形成释放大水化热,为水化产物的结晶与成长提供了良好的温度环境。随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量分数的持续增加,不断侵蚀粉煤灰微珠表面的玻璃体,并与玻璃体发生链式反应,导致链状硅氧四面体解聚, Al_2O_3 和 SiO_2 发生火山灰反应,生成具有凝胶性能的水化产物,如式(5)、(6)所示。在该阶段中, EVA 包覆膜与水化产物相结合,形成网络状结构。



(4) 衰退期与稳定期。在衰退期与稳定期中,水泥颗粒的表面与周围存在大量水化产物,颗粒的间距不断缩短,体系内各悬浮颗粒间的斥力逐渐被克服,不同粒径的颗粒在相互作用力下彼此互聚集成凝聚体结构,随着时间的延长,结构逐渐密实,进而形成水硬性固体^[33]。在此阶段中,材料浆液从悬浮状转变为塑性体,随着水化反应的持续进行,结石体的力学性能不断提高^[34]。

4 复合浆材加固破碎岩石特性研究

4.1 试验样品和注浆

4.1.1 试验样品

岩样取自山西灵石县柏沟煤业 9 号煤层底板,为砂质泥岩。由于破碎岩石的尺寸效应对试验结果具有很大影响,因此基于美国材料与试验协会的规定及前人对试样中最大颗粒粒径的要求,结合模具 $\phi 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$,破碎岩石最大粒径应小于 12 mm ^[35]。在工程实际中,破碎岩石并非单一尺寸,而是多种尺寸的

集合体,因此采用 Talbot 级配理论描述破碎岩石的尺寸分布。

根据 Talbot 级配理论,试样中不大于破碎岩石粒径 d 的碎石质量 M 与破碎岩石总质量 M_t 的比值为 P :

$$P = \frac{M}{M_t} = \left(\frac{d}{d_{\max}} \right)^n \quad (7)$$

式中, d_{\max} 为破碎岩石的最大粒径, mm; n 为级配的 Talbot 指数。

根据式(7),粒径在 $d_1 \sim d_2$ 的破碎岩石质量为 $M_{d_1}^{d_2}$:

$$M_{d_1}^{d_2} = \left[\left(\frac{d_2}{d_{\max}} \right)^n - \left(\frac{d_1}{d_{\max}} \right)^n \right] M_t \quad (8)$$

选取 Talbot 指数为 0.3、0.5、0.7,粒径为 $6 \sim 12 \text{ mm}$,分为 3 个区间 $6 \sim 8 \text{ mm}$ 、 $8 \sim 10 \text{ mm}$ 和 $10 \sim 12 \text{ mm}$,破碎岩石总质量 240 g ,根据式(8)求得不同 Talbot 指数粒径区间的破碎岩石质量,见表 15。采用 Talbot 指数对破碎岩石粒径分布进行量化, Talbot 指数越小,表明破碎岩石颗粒越细,反之则越粗。图 20 为 Talbot 指数破碎岩石颗粒的级配曲线,由图 20 可知破碎岩石颗粒所占比例服从 Talbot 级配曲线。

表 15 不同 Talbot 指数下各粒径区间破碎岩石质量
Table 15 Crushed rock mass in each grain size interval at different Talbot indices

Talbot 指数 n	各区间碎石质量/g		
	6~8 mm	8~10 mm	10~12 mm
0.3	212.25	15.00	12.75
0.5	195.75	23.25	21.00
0.7	180.75	30.75	28.50

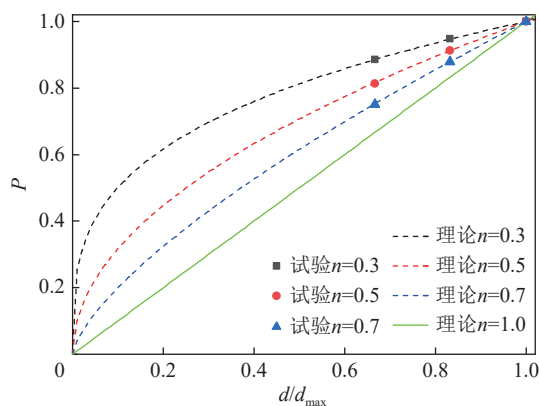


图 20 不同 Talbot 指数碎石颗粒级配曲线

Fig.20 Particle grading curves of aggregates with different Talbot indices

4.1.2 注浆设备及流程

注浆设备为 HY-II 型增压注浆试验机,如图 21

所示,主要由计量泵、真空泵、单向阀、压力罐、活塞罐、压力传感器、数字显示器、变频器等部分组成。



图 21 注浆设备

Fig.21 Grouting equipment

按照配比称量破碎岩石,称量完毕后搅拌混合均匀。在模具内部涂抹凡士林,将混合完毕的破碎岩石放入模具,震实后使破碎岩石与模具顶部相近,确保破碎岩石顶端不超出模具。在模具上端用铁丝网封住,确保破碎岩石无法从模具中析出后将模具放入注浆罐中,拧紧注浆罐确保密封。关闭注浆阀门,开启真空泵阀门与真空泵,将注浆罐内抽真空。抽真空后关闭真空泵阀门与真空泵,打开注浆罐阀门,开启压力泵,待注浆罐内压力稳定在预设压力时开始计时,注浆 30 min 后停止注浆,关闭注浆泵。卸压后取出模具,将铁丝网取下,将模具放入养护箱中养护(温度 20 ℃,湿度 95%),清洗设备,24 h 后拆模并继续养护 6 d。

4.2 破碎岩石胶结体力学与破坏特性

4.2.1 胶结体力学特性

注入量通过注浆后胶结体养护后质量与注浆前破碎岩石的质量差值计算。图 22 为不同 Talbot 指数下,浆液注入量与注浆压力的变化曲线。当注浆压力为 0.5 MPa 时,相较于 Talbot 指数为 0.3,随着 Talbot 指数的增加浆液注入量分别提高了 2.72%、6.81%;当注浆压力为 1 MPa 时,相较于 Talbot 指数为 0.3,随着 Talbot 指数的增加浆液注入量分别提高了 2.78%、6.55%;当注浆压力为 2 MPa 时,相较于 Talbot 指数为 0.3,随着 Talbot 指数的增加浆液注入量分别提高了 3.23%、5.36%;当注浆压力为 3 MPa 时,相较于 Talbot 指数为 0.3,随着 Talbot 指数的增加浆液注入量分别提高了 2.71%、4.13%。复合浆材注入量随 Talbot 指数的增大而增加,表明破碎岩石颗粒越粗注入量越大。

当 Talbot 指数为 0.3 时,相较于注浆压力为

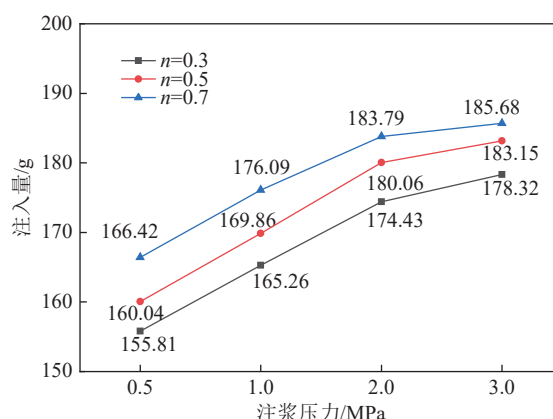


图 22 浆液注入量和注浆压力的变化曲线

Fig.22 Variation curves of slurry injection volume and grouting pressure

0.5 MPa,随着注浆压力的增加浆液注入量分别提高了 6.07%、11.95%、14.45%;当 Talbot 指数为 0.5 时,相较于注浆压力为 0.5 MPa,随着注浆压力的增加浆液注入量分别提高了 6.13%、12.51%、14.44%;当 Talbot 指数为 0.7 时,相较于注浆压力为 0.5 MPa,随着注浆压力的增加浆液注入量分别提高了 5.81%、10.44%、11.57%。可见复合浆材注入量随注浆压力的增大而增加,注浆压力大于 2.0 MPa 时,增幅下降明显。

图 23 为不同 Talbot 指数条件下,注浆压力与试样单轴抗压强度的变化曲线。当注浆压力为 1.0 MPa 时,相较于注浆压力为 0.5 MPa,随着 Talbot 指数增加试样的抗压强度分别提升了 4.33%、4.05% 和 3.38%;当注浆压力为 2.0 MPa 时,相较于注浆压力为 0.5 MPa,随着 Talbot 指数增加试样的抗压强度分别提升了 11.49%、8.77% 和 3.72%;当注浆压力为 3.0 MPa 时,相较于注浆压力为 0.5 MPa,随着 Talbot 指数增加试样的抗压强度分别提升了 18.46%、11.64% 和 4.06%。分析图 23 可知注浆胶结体的单轴抗压强度随注浆压

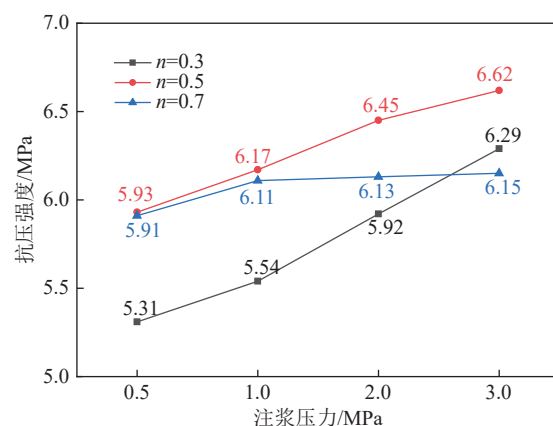


图 23 胶结岩体试样的单轴抗压强度

Fig.23 Uniaxial compressive strength of colluvium specimens

力的增加而增大,随 Talbot 指数的增加先增大后减小,当 Talbot 指数为 0.5 时,胶结体的单轴抗压强度最大。

4.2.2 胶结体破坏特性

图 24 为不同试样单轴抗压强度曲线 (其中, ε 为应变; σ 为应力), 图 25 为不同试样的变形破坏形态。试样的压缩变形主要分为 4 个阶段: 压密阶段、弹性

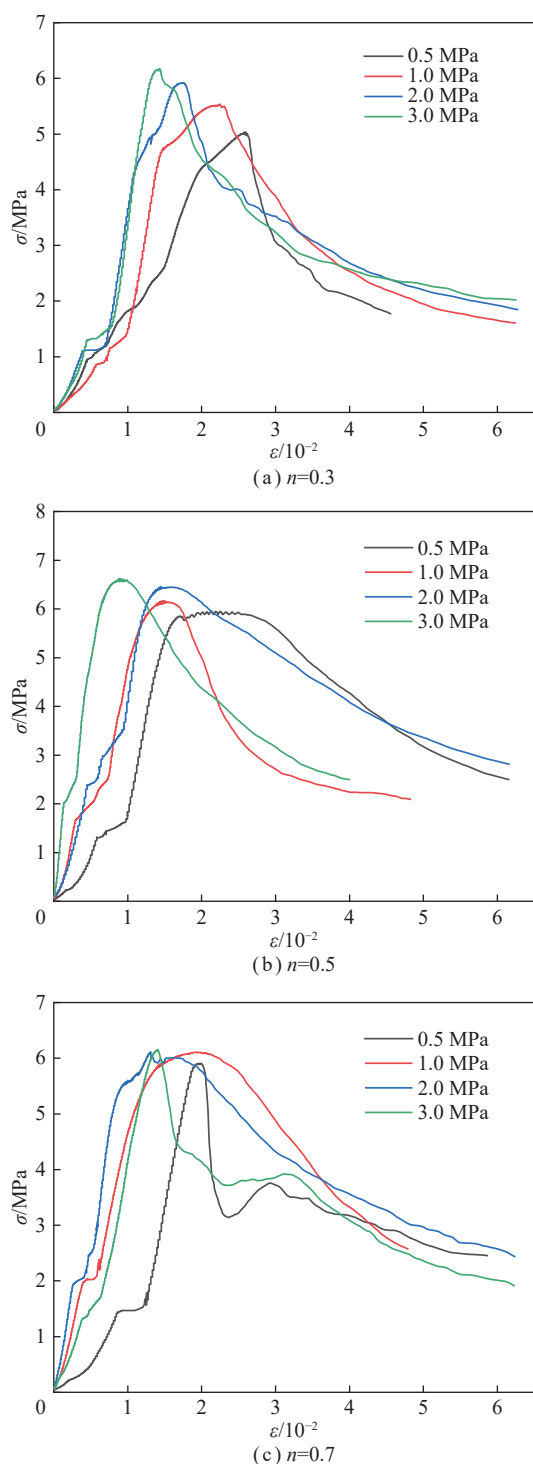


图 24 不同试样单轴抗压强度曲线

Fig.24 Uniaxial compressive strength curves of different samples

阶段、弹塑性阶段和破坏阶段。当试样处于压密阶段时,试样中原有的裂隙闭合压实,由于在注浆过程中存在浆液未能完全渗入、浆液析水等状况,使试样内部存在气孔、裂隙等缺陷,导致试样呈非线性变形。每条曲线基本都有明显的压密阶段,当压密到一定时期出现明显台阶,压密阶段结束进入弹性阶段。

当 Talbot 指数为 0.3 时,随着注浆压力增加试样的单轴抗压强度逐渐增加,增幅明显,当注浆压力小于 1 MPa 弹性模量较小,大于 1 MPa 弹性模量变大,基本保持不变。当 Talbot 指数为 0.5 时,随着注浆压力增加试样的单轴抗压强度逐渐增加,增幅较小,弹性模量基本一致。当 Talbot 指数为 0.7 时,随着注浆压力增加试样的单轴抗压强度基本保持不变,弹性模量也基本一致。随着 Talbot 指数增加,胶结体单轴抗压强度先增加后降低,最后趋于平稳。

当试样到达强度极限后发生破裂,裂纹沿岩体与浆液界面快速扩展,导致试样应力下降。结合试样的压缩过程,可以发现随着载荷的逐渐增加,胶结体呈鼓状破坏,中间出现多个劈裂面,表现出很强的流变性,压缩过程剪胀变形明显。当注浆压力小于 2 MPa, Talbot 指数 0.3 时,试样侧面材料脱离现象明显,破碎严重。当注浆压力大于 2 MPa, Talbot 指数 0.5 时,胶结体破坏后的裂纹较少、破坏程度较小、完整性较好。

综上分析,当注浆压力为 2 MPa 时,胶结体单轴抗压强度的增幅显著,这是由于注浆压力的增大使浆液的注入量增大,浆液能够更加充分的充填入破碎岩石颗粒间的空隙,使胶结效果得到提升。同时注浆压力的增大进一步强化了岩体与浆液界面的结合程度,促进矿物向胶结态的转变,使结石体的强度得到进一步提升^[36]。通过对比不同 Talbot 指数对抗压强度的影响可以得知,当 Talbot 指数为 0.5 时,胶结体单轴抗压强度最高,这是由于 Talbot 指数较小时,破碎岩石颗粒间缝隙较小,浆液难以渗入,同时由于此时细颗粒较多,比表面积增大,但浆液水化产物数量固定,因此导致部分颗粒难以被浆液水化产物包裹,处于未胶结状态,从而导致试样强度降低^[37]。当 Talbot 指数较大时,细颗粒的含量降低导致充填到粗颗粒间的骨料较少,导致胶结体试样中缝隙增加,试样强度降低。因此,当 Talbot 指数适中时,粗细颗粒配比均匀,颗粒间缝隙大小适中,浆液能较好的渗入,同时浆液的水化产物可以较好的包裹颗粒,充分发挥水化产物的絮凝作用,使胶结效果得到提升,从而使胶结体强度增加。



图 25 不同试样破坏形态

Fig.25 Damage patterns of different specimens

5 结 论

(1) 正交试验结果表明, 硅溶胶-EVA-粉煤灰水泥基复合浆材最优配比为: 水灰比 0.7, 粉煤灰掺量 15%, 硅溶胶掺量 2.0%, EVA 掺量 7.5%。改性后浆液除流变性略有下降外其余性能均有显著提升, 初凝时间缩短了 38.9%, 终凝时间缩短了 53.8%, 析水率降低了 60%, 结石率提高了 3.3%, 单轴抗压强度提高了 39.1%, 抗拉强度提高了 97.2%, 拉压比提高了 41.7%。

(2) 通过对比分析复合浆材和纯水泥 3、7、28 d 龄期 XRD 图谱和 SEM 微观形貌, 结合水化进程 4 个阶段可知, 复合浆材中的铝酸盐水泥和硅溶胶可以促进早期的水化反应, 随着水化反应的进行, 粉煤灰与

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生火山灰反应生成更多对结石体有利的 C-S-H 和 C-A-H, 硅溶胶促进 EVA 成膜, 使复合浆材结石体整体结构更加致密。

(3) 复合浆材注入量随注浆压力的增大而增加, 注浆压力大于 2 MPa 时, 注入量增幅明显减小。胶结体的单轴抗压强度随注浆压力的增加而增大, 随 Talbot 指数的增加先增大后减小, Talbot 指数为 0.5 时, 胶结体的强度最大。

(4) 随载荷的增加, 胶结体呈鼓状破坏, 中间出现多个劈裂面, 表现出很强的流变性, 压缩过程剪胀变形明显。当注浆压力 > 2 MPa, Talbot 指数 0.5 时, 胶结体破坏后的裂纹较少、破坏程度较小、完整性较好。

参考文献(References):

- [1] 康红普, 姜鹏飞, 杨建威, 等. 煤矿千米深井巷道松软煤体高压锚注-喷浆协同控制技术[J]. 煤炭学报, 2021, 46(3): 747-762.
KANG Hongpu, JIANG Pengfei, YANG Jianwei, et al. Roadway soft coal control technology by means of grouting bolts with high pressure-shotcreting in synergy in more than 1 000 m deep coal mines[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(3): 747-762.
- [2] 管学茂, 张海波, 杨政鹏, 等. 高性能无机-有机复合注浆材料研究[J]. 煤炭学报, 2020, 45(3): 902-910.
GUAN Xuemao, ZHANG Haibo, YANG Zhengpeng, et al. Research of high performance inorganic-organic composite grouting materials[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(3): 902-910.
- [3] 冯国瑞, 马敬凯, 李竹, 等. 破碎围岩注浆加固体承载特性与损伤破坏机制[J]. 煤炭学报, 2023, 48(S2): 411-423.
FENG Guorui, MA Jingkai, LI Zhu, et al. Bearing characteristics and damage mechanism of grouting reinforced body for broken surrounding rock[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(S2): 411-423.
- [4] 柴肇云, 刘绪, 杨攀, 等. 硅溶胶物性及其注浆改性泥岩的试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2021, 40(S1): 2681-2691.
CHAI Zhaoyun, LIU Xu, YANG Pan, et al. Experimental study on physical properties of silica soil and grouting modified mudstone[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2021, 40(S1): 2681-2691.
- [5] 黄诗博, 吴蓬, 王温心, 等. 注浆材料的分类及性能特点研究现状[J]. 化工新型材料, 2020, 48(S1): 120-123, 129.
HUANG Shibo, WU Peng, WANG Wenxin, et al. Research status of classification and performance characteristics of grouting materials[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(S1): 120-123, 129.
- [6] 康红普, 冯志强. 煤矿巷道围岩注浆加固技术的现状与发展趋势[J]. 煤矿开采, 2013, 18(3): 1-7.
KANG Hongpu, FENG Zhiqiang. Status and development tendency of roadway grouting reinforcement technology in coal mine[J]. Coal Mining Technology, 2013, 18(3): 1-7.
- [7] 师杰, 沈子杨. 纳米 TiO_2 改性水泥基混凝土复合材料的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2022, 53(6): 6100-6105.
SHI Jie, SHEN Ziyang. Preparation and properties of nano- TiO_2 modified cement-based concrete composites[J]. Journal of Functional Materials, 2022, 53(6): 6100-6105.
- [8] PAN Z, HE L, QIU L, et al. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite[J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 58: 140-147.
- [9] MADANI H, BAGHERI A, PARHIZKAR T. The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(12): 1563-1570.
- [10] SUN K K, WANG S P, ZENG L, et al. Effect of styrene-butadiene rubber latex on the rheological behavior and pore structure of cement paste[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 163: 282-289.
- [11] BATISTA DA SILVA Í, MARTINELLI A E, MEDEIROS DE SOUZA W R, et al. Dilatometric behavior and crystallographic characterization of Portland-polyurethane composites for oilwell high-temperature cementing applications[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 169: 553-559.
- [12] ANAGNOSTOPOULOS C A, SAPIDIS G, PAPASTERGIADIS E. Fundamental properties of epoxy resin-modified cement grouts[J]. Construction and Building Materials, 2016, 125: 184-195.
- [13] 严国超, 白龙剑, 张志强, 等. PU 改性硫铝酸盐水泥注浆材料试验与应用[J]. 煤炭学报, 2020, 45(S2): 747-754.
YAN Guochao, BAI Longjian, ZHANG Zhiqiang, et al. Experiment and application of PU modified sulphoaluminate cement grouting material[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(S2): 747-754.
- [14] 刘斯凤, 万亭亭, 王培铭. EVA 改性砂浆早龄期收缩应力/应变规律[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(5): 791-796.
LIU Sifeng, WAN Tingting, WANG Peiming. Shrinkage stress-strain evolution of mortars modified by EVA polymer at early age[J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(5): 791-796.
- [15] 李响, 阎培渝. 粉煤灰掺量对水泥孔溶液碱度与微观结构的影响[J]. 建筑材料学报, 2010, 13(6): 787-791, 835.
LI Xiang, YAN Peiyu. Influence of fly ash content on alkalinity of pore solution and microstructure of cement pastes[J]. Journal of Building Materials, 2010, 13(6): 787-791, 835.
- [16] 李茂辉, 杨志强, 王有团, 等. 粉煤灰复合胶凝材料充填体强度与水化机理研究[J]. 中国矿业大学学报, 2015, 44(4): 650-655, 695.
LI Maohui, YANG Zhiqiang, WANG Youtuan, et al. Experiment study of compressive strength and mechanical property of filling body for fly ash composite cementitious materials[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2015, 44(4): 650-655, 695.
- [17] 白建飞, 张俊杰, 马保国, 等. 硅酸盐水泥-硫铝酸盐水泥水化及早强剂机理[J]. 武汉理工大学学报, 2020, 42(11): 21-25.
BAI Jianfei, ZHANG Junjie, MA Baoguo, et al. Research on the hydration and early strength characteristics of Portland cement-sulphoaluminate cement[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2020, 42(11): 21-25.
- [18] AGGARWAL L K, THAPLIYAL P C, KARADE S R. Properties of polymer-modified mortars using epoxy and acrylic emulsions[J]. Construction and Building Materials, 2007, 21(2): 379-383.
- [19] 李鑫磊, 韩晓龙, 李永利, 等. VAE 改性水泥基注浆材料性能研究[J]. 矿业研究与开发, 2021, 41(9): 108-112.
LI Xinlei, HAN Xiaolong, LI Yongli, et al. Properties and application of VAE modified cement-based grouting material[J]. Mining Research and Development, 2021, 41(9): 108-112.
- [20] BULLARD J W, JENNINGS H M, LIVINGSTON R A, et al. Mechanisms of cement hydration[J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(12): 1208-1223.
- [21] SCRIVENER K L, NONAT A. Hydration of cementitious materials, present and future[J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(7): 651-665.
- [22] 李刊, 魏智强, 乔宏霞, 等. 纳米 SiO_2 改性聚合物水泥基材料性能试验研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2021, 48(11): 150-159.
LI Kan, WEI Zhiqiang, QIAO Hongxia, et al. Experimental study on property of polymer cement based composite modified by nano- SiO_2 [J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2021, 48(11): 150-159.
- [23] 张秀芝, 刘明乐, 杜笑寒, 等. 纳米 SiO_2 与粉煤灰协同改性水泥基

- 材料性能研究[J]. *材料导报*, 2017, 31(24): 50–55, 62.
- ZHANG Xiuzhi, LIU Mingle, DU Xiaohan, et al. Synergistic effect of nano silica and fly ash on the cement-based materials[J]. *Materials Review*, 2017, 31(24): 50–55, 62.
- [24] 徐迅, 卢忠远. 纳米二氧化硅对硅酸盐水泥水化硬化的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(4): 478–484.
- XU Xun, LU Zhongyuan. Effect of nano-silicon dioxide on hydration and hardening of Portland cement[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, 35(4): 478–484.
- [25] DO J, SOH Y. Performance of polymer-modified self-leveling mortars with high polymer-cement ratio for floor finishing[J]. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(10): 1497–1505.
- [26] MARTÍN-SEDEÑO M C, CUBEROS A J M, DE LA TORRE Á G, et al. Aluminum-rich belite sulfoaluminate cements: Clinkering and early age hydration[J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(3): 359–369.
- [27] 解志益, 周涵, 李庆超, 等. 纳米硅溶胶的制备及在水泥基材料中的应用研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(S2): 1160–1163.
- XIE Zhiyi, ZHOU Han, LI Qingchao, et al. Preparation, application of colloidal nano-silica and its research progress in cement-based materials[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(S2): 1160–1163.
- [28] 阎培渝. 粉煤灰在复合胶凝材料水化过程中的作用机理[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(S1): 167–171.
- YAN Peiyu. Mechanism of fly ash in hydration process of composite cementitious materials[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, 35(S1): 167–171.
- [29] 杨潮军. 纳米改性聚合物水泥基材料的性能和修复试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- YANG Chaojun. Research on properties and repair test of nano-modified polymer cementitious material[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [30] KRSTULOVIĆ R, DABIĆ P. A conceptual model of the cement hydration process[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(5): 693–698.
- [31] TADROS M, SKALNY J, KALYONCU R. Early hydration of tricalcium silicate[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1976, 59: 344–347.
- [32] WEI F J, GRUTZECK M W, ROY D M. The retarding effects of fly ash upon the hydration of cement pastes: The first 24 hours[J]. *Cement and Concrete Research*, 1985, 15(1): 174–184.
- [33] TAYLOR H F W. Cement chemistry[M]. 2nd ed. London: Thomas Telford, 1997.
- [34] 尹博, 康天合, 康健婷, 等. 粉煤灰膏体充填材料水化动力过程与水化机制[J]. *岩石力学与工程学报*, 2018, 37(S2): 4384–4394.
- YIN Bo, KANG Tianhe, KANG Jianting, et al. The research of the hydration kinetics process and hydration mechanism of fly ash paste filling materials[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2018, 37(S2): 4384–4394.
- [35] 符光平. 氧化石墨烯-粉煤灰改性水泥基注浆材料力学性能的研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
- FU Guangping. Research on mechanical properties of graphene oxide-fly ash modified cement-based grouting material[D]. Xuzhou: China University of Mining & Technology, 2021.
- [36] 董红娟, 张金山, 姚贺瑜, 等. 不同参数大尺度注浆体试件力学特性与失稳机制[J]. *中国矿业大学学报*, 2021, 50(1): 79–89.
- DONG Hongjuan, ZHANG Jinshan, YAO Heyu, et al. Mechanical properties and instability mechanism of large scale grouting specimens with different parameters[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2021, 50(1): 79–89.
- [37] 王树帅, 李永亮, 李清, 等. 基于泰波理论的矸石级配系数对充填材料性能的影响[J]. *采矿与安全工程学报*, 2022, 39(4): 683–692.
- WANG Shushuai, LI Yongliang, LI Qing, et al. Influence of gangue gradation coefficient on the performance of filling material based on talbol theory[J]. *Journal of Mining & Safety Engineering*, 2022, 39(4): 683–692.