

引用格式:周贤良,刘长武,卢永虎,等. 风化条件下高水材料强度劣化试验研究[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(2): 217-222
Zhou Xianliang, Liu Changwu, Lu Yonghu, et al. High water material strength degradation experimental investigation under the condition of weathering[J]. Science Technology and Engineering, 2019, 19(2): 217-222

风化条件下高水材料强度劣化试验研究

周贤良 刘长武* 卢永虎 张连卫 冯 波
(水力学与山区河流开发保护国家重点实验室,四川大学水利水电学院,成都 610065)

摘 要 近年来高水材料广泛用于煤矿巷旁充填、注浆加固和堵孔阻漏等工程领域,但易风化仍然是高水材料固有缺陷。为探究高水充填材料风化后的物理力学性质及风化机理,通过 ETM 力学试验系统对不同风化天数的高水材料进行研究。结果表明:高水材料风化主要是由于空气中的二氧化碳与钙矾石晶体发生反应,且随着风化天数的增加,自由水的流失与钙矾石晶体的逐渐解体将降低材料密实度,间接加速二氧化碳与钙矾石的反应,因此高水材料失水速率与劣化度随着风化天数增加而增大,且呈上升趋势;风化后的高水材料由表及里会形成风化层-过渡层-未风化层结构,风化层呈粉末状,受压即会破坏脱落,几乎不具备承载能力,但过渡层和未风化层仍然具备一定的承载能力;未风化的试件受压过程中会有水分溢出,风化后的试件无水分溢出。未风化的试件破坏形式属于劈裂破坏,风化后的试件破坏则都是在端部出现剪切破坏,剪切带周围会出现许多微裂隙。可见高水充填材料耐久性与其所处环境湿度密切相关。

关键词 风化 高水材料 物理力学性质 风化机理

中图分类号 TU599; **文献标志码** A

高水材料作为一种新型无机水硬性材料,20 世纪 90 年代在国内开始推广使用^[1],它由甲、乙两种成分组成,其中甲料包含 A 料和 A-A 料,乙料包含 B 料和 B-B 料,A 料的主要成分是硫酸盐水泥熟料,A-A 料主要成分是悬浮剂和缓凝剂等;B 料主要成分是石灰和石膏,B-B 料主要成分是悬浮剂和早强剂^[2]等。等甲料和乙料分别加水搅拌时不会凝结,混合后能在短时间内反应硬化并具有一定的强度。高水材料具有易泵送、凝结时间可控、抗渗性好、绿色环保等优越性,从而广泛用于煤矿巷旁充填、注浆加固和堵水等许多工程领域^[3-10]。

高水充填材料主要成分是钙矾石,化学分子式为 $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$,其中结合水占钙矾石总质量 46% 左右,可见水分对于高水充填材料性能起着至关重要的作用。煤矿等开采过程中会抽排大量的地下水,造成地下水位的大幅降低,而不同的开采环境会影响区域内含水层的变化,地表植被和河流分布情况同样会影响煤矿充填开采前后地下水的变化。随着地下水不同的变化情况,充填材料不可能始终保持在一种恒温恒湿的环境中或完全隔绝空气

中的二氧化碳,有学者研究高水材料风化机理发现^[11-13],空气中的二氧化碳侵入高水材料内部,与钙矾石发生化学反应导致钙矾石晶体粉化从而失去一定承载能力。因此,研究高水充填材料风化后的物理力学性质对其能否长期有效的发挥充填或堵水效果有着重要意义。

1 试验试样及方案

1.1 试样制备

试验采用四种成分比例为 A:A-A:B:B-B=1:0.1:1:0.04,水灰比为 4:1,一次配 5 个试样,依次标号为 A1~E1,用电子天平称取 A 料 150 g,A-A 料 15 g,B 料 150 g,B-B 料 6 g,用量筒量取 1 284 mL 水,通过温度计测量和控制配料水温在 $(20 \pm 2)^\circ C$,先将 A、A-A 料和 B、B-B 料分别加水混合 5 min,然后将两者混合待快要凝结时倒入模具中成型,模具为 $\varnothing 50\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 的圆柱,如图 1 所示。

材料浇入模具 2 h 后脱模,为了提高单轴压缩试验精度,需用工具将试样顶端加工平整。脱模后将试件依次放入水温为 $(20 \pm 2)^\circ C$ 中养护 7 d,同样的步骤再配制 2 组,标号为 A2~E2 和 A3~E3,将所有试件分为 5 组(A~E),每组 3 个试件作为研究高水材料风化不同天数后物理力学性质试样组合。

1.2 试验方法

试样养护 7 d 后,用电子天平测每个试件养护

2018 年 9 月 10 日收到
第一作者简介:周贤良(1993—),男,汉族,四川人,硕士研究生。E-mail:1032440691@qq.com。
* 通信作者简介:刘长武(1963—),男,汉族,黑龙江人,博士,教授。E-mail:liuchangwu@scu.edu.cn。



图1 试样成型
Fig. 1 Sample molding

完成时的质量记为 m_1 (g), 首先借助 ETM 力学试验系统对未风化的 A1 ~ A3 试样做单轴抗压强度试验, 作为研究不同风化天数对高水材料影响的参照组。所有单轴压缩试验均采用位移加载控制, 加载速率为 3 mm/min。随后将 B ~ E 组 12 个试件放在温度为 (23 ± 2) °C 的室内进行自然风化, 风化时间依次为 2 d、4 d、6 d 和 8 d, 如图 2 所示。待每组试件达到相应风化天数后, 先用电子天平测得风化后的质量记为 m_2 (g), 随后借助 ETM 力学试验系统对完成相应风化天数后的试件进行单轴压缩试验, 得到不同风化程度下的高水试件抗压强度, 试验结束后, 将试件收集完全, 放入烘干箱 (108 °C, 24 h) 中烘干, 烘干后称取试样质量记为 m_3 (g)。



图2 试样风化
Fig. 2 Sample weathering

2 试验结果分析

以水灰比 4:1 高水材料为研究对象, 研究了 5 组不同风化天数下高水试件的主要物理力学参数。含水率和容重是反映高水材料充填能力和成本的关键指标, 风化后的失水率是体现风化对高水材料影响的重要参数; 而高水充填材料的强度决定了材料对顶板的支撑能力, 变形破坏过程反映了与围岩的相互作用过程, 也能反映材料的后期承载能力, 重点对以上参数进行研究讨论。

2.1 物理参数

2.1.1 失水率与含水率

高水材料中自由水可增强材料密实度和抗渗性, 同时也是生成钙矾石必需的物质。钙矾石中结合水是保证钙矾石含量的重要指标, 因此高水材料含水率是研究高水材料的关键因素。按式 (1) 和式 (2) 分别计算出试件风化相应天数后的失水率和每组试件的含水率。取每组试件失水率与含水率平均值, 结果如图 3 所示。

$$\omega_1 = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \tag{1}$$

式 (1) 中, ω_1 为试件失水率, %; m_1 为养护 7 d 后试件的质量, g; m_2 为风化后试件的质量, g。

$$\omega_2 = \frac{m_1 - m_3}{m_1} \times 100\% \tag{2}$$

式 (2) 中, ω_2 为试件含水率, %; m_1 为养护 7 d 后试件的质量, g; m_3 为烘干后试件的质量, g。

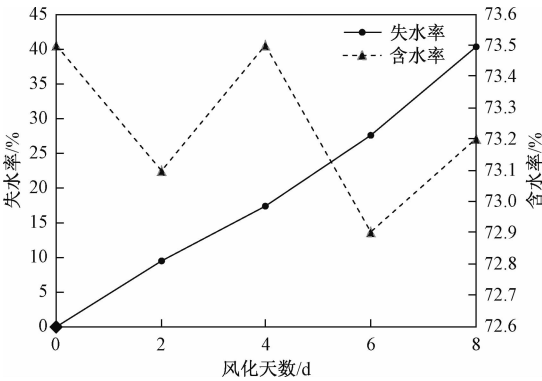


图3 不同风化天数试件的失水率与每组试件的含水率
Fig. 3 The water loss rate of different weathering days and the water content of each group specimens

从图 3 中可以看出, 水灰比 4:1 的高水材料含水率在 72.9% ~ 73.5% 之间, 每组试件含水率虽有微小差别, 但都满足试验过程中的误差允许范围, 因此认为水灰比 4:1 的高水材料含水率为 73%。随着风化天数的增加, 材料失水率逐渐增加, 且风化 2 d 过后, 风化导致的失水速度呈上升趋势, 这是因为风化初期, 高水材料会优先失去体内自由水, 并使材料密实度降低, 随后二氧化碳更易进入材料内部与钙矾石晶体发生反应, 钙矾石晶体解体失去结合水。通过微观物相分析^[12], 钙矾石晶体属于网状结构, 未风化时较密实, 风化解体后密实度大大降低, 间接加速二氧化碳与钙矾石晶体反应, 因此风化失水速度呈现上升的趋势。风化 8 d 后, 失水率达到 40.3%, 超过整个试件一半含水量。

2.1.2 容重与干容重

利用式 (3) 和式 (4) 分别计算每个试件的容重

和干容重,取每组试件的平均值,结果如图 4 所示。

$$\gamma = \frac{m_2}{V} \times 9.8$$

(3)

式(3)中, γ 为试件容重, $\text{kN}\cdot\text{m}^{-3}$; m_2 为风化后试件的质量,g。

$$\gamma_d = \frac{m_3}{V} \times 9.8$$

(4)

式(4)中, γ_d 为烘干后试件容重, $\text{kN}\cdot\text{m}^{-3}$; m_3 为烘干后试件的质量,g。

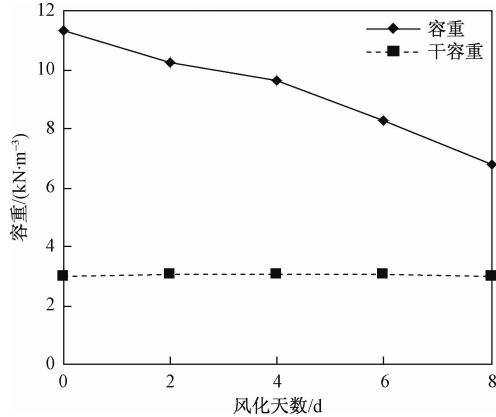


图 4 不同风化天数试件的容重与每组试件的干容重
Fig. 4 The bulk loss density of different weathering days and the dry density of each group specimens

从图 4 中可以看出,水灰比 4:1 的高水材料干容重在 $3\text{ kN}\cdot\text{m}^{-3}$ 左右,每组试件干容重差别很小,因此认为水灰比 4:1 的高水材料干容重为 $3\text{ kN}\cdot\text{m}^{-3}$ 。而材料的容重随着风化天数的增加逐渐降低,风化 8 d 后,容重为 $6.77\text{ kN}\cdot\text{m}^{-3}$,降低了 40.35%。

2.2 力学参数

高水材料在充填、注浆加固或堵水时,强度和变形特征都与其工程作用紧密相关,强度大小决定着充填材料与周围围岩的稳定性,变形特征则影响着围岩与充填材料的相互作用关系,因此主要研究了高水材料风化后强度和变形特征的变化规律。

2.2.1 抗压强度

不同风化天数试件的峰值强度如表 1 所示。图 5 是不同风化天数高水充填材料压缩破坏的全过程应力-应变曲线,选取每组的一个试件。从图 5 中可以看出,风化不同天数的试件应力-应变曲线大致形态与一直处于恒湿环境中的应力-应变曲线形态大致相同,大致分为裂隙压密阶段、弹性阶段、屈服阶段和破坏阶段。峰值强度过后,未风化的试件应力先下降后达到残余强度,而随着风化天数增加,峰值强度过后,应力进入残余强度阶

表 1 不同风化天数试样单轴抗压试验结果

Table 1 Uniaxial compression test results of different weathering days

风化天数/d	试件编号	单轴抗压强度/MPa	强度平均值/MPa
0	A1	0.88	0.877
	A2	0.89	
	A3	0.86	
2	B1	0.80	0.797
	B2	0.82	
	B3	0.77	
4	C1	0.79	0.723
	C2	0.69	
	C3	0.69	
6	D1	0.68	0.603
	D2	0.58	
	D3	0.55	
8	E1	0.50	0.443
	E2	0.44	
	E3	0.39	

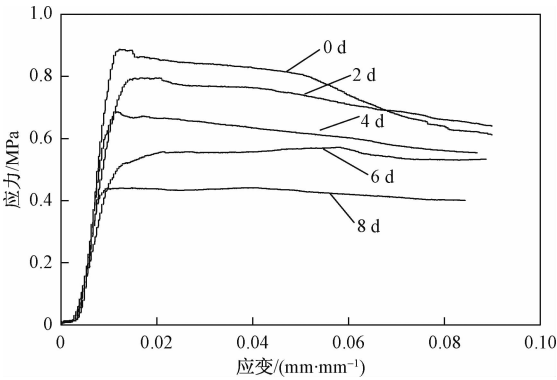


图 5 不同风化天数高水材料单轴压缩应力-应变曲线
Fig. 5 Uniaxial compression stress-strain curve of high water material in different weathering days

段加快,这是因为风化的试件由表及里会形成风化层-过渡层-未风化层的结构,试件受压后,风化层率先破坏达到峰值强度,此时过渡层和未风化层仍然具有一定的承载能力,因此风化后的试件仍然具有一定的残余强度。

从表 1 中可以看出,随着风化天数的增加试件强度逐渐降低,为了定量描述风化天数对高水充填材料强度的影响规律,特引入劣化度:

$$D_n = \frac{\sigma_0 - \sigma_n}{\sigma_0}$$

(5)

式(5)中, σ_0 为高水材料未风化时的抗压强度,MPa; σ_n 为高水材料风化某天的抗压强度,MPa。

表 2 为高水充填材料的劣化程度随风化天数的变化的结果。从表 2 中可以看出,总劣化度随着风

表 2 高水材料的劣化程度随风化天数的变化
Table 2 The degree of deterioration of high water materials
varies with the number of weathering days

风化天数/d	抗压强度/MPa	劣化度/%
0	0.877	0
2	0.797	9.12
4	0.723	17.56
6	0.563	31.24
8	0.443	49.49

化天数的增加而增大,且呈指数关系。风化 2 d 后单轴抗压强度降低 9.12%,风化 8 d 后单轴抗压强度降低 49.5%,临近充填体强度的最低值。从劣化度可以看出,风化对高水充填材料强度影响很大,但风化后的高水材料仍然具有一定的残余强度。

2.2.2 破坏形态

为探究风化对高水充填材料破坏形式的影响,选取每组中一个试件单轴压缩后的图片,如图 6 所示,可以看出,未风化的试件破坏属于劈裂破坏,风化后的试件破坏则都是在端部出现剪切破坏,并且随着风化天数的增加,剪切带周围会出现很多微裂隙。从图 6 中还可以看出,未风化的试件在受压过程中,会溢出大量的水,但是风化后的试件直至破坏也无水分溢出,并且风化达到一定时间以后,试件表面会出面明显的风化层,受压过程中,风化层最先破坏脱落。

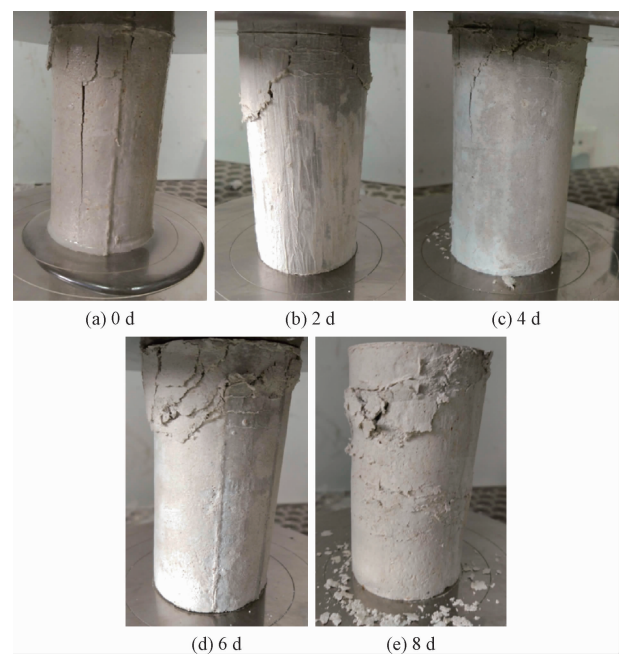
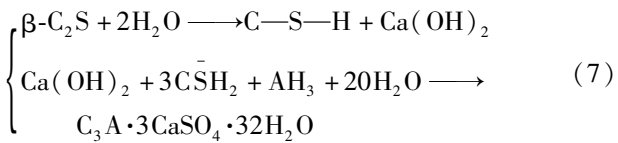
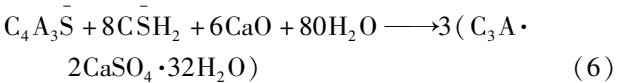


图 6 风化不同天数高水材料破坏照片
Fig. 6 Photos of weathering high water
material damage for different days

3 风化机理分析

3.1 高水材料硬化机理

刘丹丹^[14]通过研究高水材料主要组成成分即 A 料(硫铝酸盐水泥)的水化硬化过程间接探究高水充填材料的水化硬化机理,研究发现,A 料主要由无水硫酸钙($C_4A_3\bar{S}$,76%)和 β 型硅酸二钙($\beta-C_2S$,24%)组成,当 A 料与 B 料(石膏和石灰)混合并且 B 料含量充足时,会发生如式(6)和式(7)所示的水化过程。

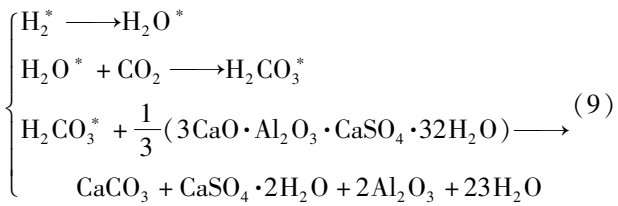
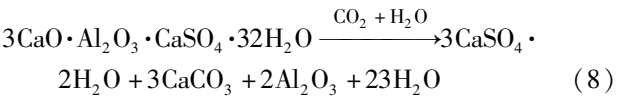


从式(6)和式(7)可见,高水充填材料是在甲和乙两种料混合后,快速发生以上反应,生成大量钙矾石晶体从而具有一定的强度,起到支撑上覆围岩和承担周围水压的作用。

3.2 高水材料风化机理

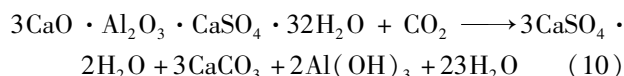
当高水充填材料没有完全处于水中时,高水材料中的自由水会在自身重力及外部环境因素影响下散失,使得材料密实度降低,空气中的二氧化碳会与材料中的钙矾石晶体发生反应,即钙矾石晶体中的硫酸根离子被碳酸根和氢氧根离子取代,生成碳酸钙、硫酸钙等物质,并造成钙矾石晶体破碎成颗粒状,从而逐渐失去承载能力。可以看出,高水材料的风化是一个碳化的过程,但根据空气中的湿度,其碳化过程主要有两种。

当湿度较高时,碳化过程如式(8)所示,其中又可分为三步反应,如式(9)所示:



式(9)中: $*$ 代表活性中心,即钙矾石晶体表面吸附水分子的部位,由上至下依次为水分子在钙矾石表面吸附并活化、为二氧化碳分子与水分子的活化反应、吸附态碳酸与钙矾石本身的反应。

当湿度较低时,二氧化碳直接与钙矾石表面发生反应,反应方程式如式(10)所示:



但是高水充填材料的风化并不是瞬间完成的,而是由表及里,形成风化层-过渡层-未风化层结构,风化层呈粉末状,受压即会脱落,几乎不具备承载能力,但是过渡层和未风化层仍然具备一定的承载能力。风化层形成后,二氧化碳更易进入材料内部从而会加速高水材料的风化进程,因此材料随着风化时间增长,强度降低越快。

4 结论

通过对不同风化天数高水充填材料进行基本的物理力学参数的试验研究,并对风化原因及过程做出机理分析,得出以下结论。

(1) 水灰比 4:1 的高水材料含水率在 73% 左右,干容重为 $3 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-3}$ 。失水速率随风化天数增加而增大,且呈上升趋势,容重随风化天数增加而减小。风化 8 d 后,失水量超过试件总体含水量一半以上。

(2) 风化不同天数试件单轴压缩应力-应变曲线形态大致相同。峰值应力过后,随着风化天数增加,应力进入残余强度速度越快。高水充填材料的强度随风化天数的增加逐渐降低,且降低速率越来越大。劣化度随着风化天数增加而增大,风化 2 d 后单轴抗压强度下降 9.12%,风化 8 d 后单轴抗压强度下降 49.49%。

(3) 未风化的试件受压过程中会有水分溢出,风化后的试件无水分溢出,但表面风化层在受压过程中会部分脱落。未风化的试件破坏形式属于劈裂破坏,风化后的试件破坏则都是在端部出现剪切破坏,剪切带周围会出现许多微裂隙。

(4) 高水材料的风化是一个碳化过程,根据空气中的湿度,其碳化过程主要有两种。风化后材料由表及里会形成风化层-过渡层-未风化层结构,风化层几乎不具备承载能力,但过渡层和未风化层具备一定的承载能力。

参 考 文 献

- 1 孙恒虎,宋存义.高水速凝材料及其应用[M].徐州:中国矿业大学出版社,1994
Sun Henghu, Song Cunyi. High water and rapid solidification material and its application [M]. Xuzhou: China University of Mining Press, 1994
- 2 王秋分,谢伟,郑玉莹.高水材料组成成分对其基本性能的影响[J].四川建材,2016,42(5):3-4
Wang Qiufen, Xie Wei, Zheng Yuying. Effect of composition of high water material on its basic properties[J]. Sichuan Building Materials, 2016, 42(5): 3-4
- 3 陈国锋,杨米加. ZKD 高水速凝材料浆的流动性能及其堵水机理的研究[J].山西煤炭,1997,17(5):29-32
Chen Guofeng, Yang Mijia. Study on the flow performance of ZKD slurry with high water speed and its water plugging mechanism[J]. Shanxi Coal, 1997, 17(5): 29-32
- 4 冯建华,冯杰.高水材料与粉煤灰封堵采空区灭火[J].煤矿安全,2004(4):16-17,55
Feng Jianhua, Feng Jie. High water material and fly ash block the goaf and extinguish fire[J]. Coal Mine Safety, 2004(4): 16-17, 55
- 5 张英华,梁铜柱,崔景昆.高水材料在“三软”煤层注水、防尘、封孔技术中的应用研究[J].煤炭学报,2003(1):46-49
Zhang Yinghua, Liang Tongzhu, Cui Jingkun. Study on application of high water material in water injection, dustproof and hole sealing technology in “three soft” coal seam[J]. Journal of Coal, 2003(1): 46-49
- 6 颜志平,杨航宇,朱赞凌.高水速凝材料应用于软土地基处理的可行性研究[J].广东公路交通,1999(增刊1):72-77
Yan Zhiping, Yang Hangyu, Zhu Zanling. Study on the feasibility of the application of high water-speed coagulation material to soft soil foundation treatment[J]. Guangdong Highway Traffic, 1999(S1): 72-77
- 7 高江淮.高水速凝材料注浆在软岩加固中的应用实践[J].煤矿开采,2005(4):62-63
Gao Jianghuai. Application of high-water-velocity material grouting in soft rock reinforcement[J]. Coal Mining, 2005(4): 62-63
- 8 侯林涛,唐军务,蒋凯辉,等.高水材料的基本特性及其在港口工程中的应用[J].水运工程,2007(5):54-56
Hou Lintao, Tang Junwu, Jiang Kaihui, et al. The basic characteristics of high water materials and their application in port engineering [J]. Water Transport Engineering, 2007(5): 54-56
- 9 冯光明,侯朝炯,贺永年.高水材料及其在井筒注浆堵水工程中的应用[J].东北煤炭技术,1998(6):22-24
Feng Guangming, Hou Chaotong, He Yongnian. High water material and its application in water plugging engineering[J]. Northeast Coal Technology, 1998(6): 22-24
- 10 冯光明,张少华,马中国,等.高水材料用于 U 型钢支架壁后充填[J].矿山压力与顶板管理,2000(1):46-48
Feng Guangming, Zhang Shaohua, Ma Zhongguo, et al. The high water material is used for the back filling of U shape steel support wall[J]. Mine Pressure and Roof Management, 2000(1): 46-48
- 11 蔡嗣经,毛市龙,方祖烈.高水速凝充填材料的风化特征和风化机理[J].北京科技大学学报,1996(5):406-409
Cai Sijing, Mao Shilong, Fang Zulie. Characteristics and mechanism of weathering of high water and rapid solidification filling materials[J]. Journal of Beijing University of Science and Technology, 1996(5): 406-409
- 12 宋存义,程相利,汪增乐.钙矾石材料硬化体风化机理[J].北京科技大学学报,1999(5):459-461
Song Cunyi, Cheng Xiangli, Wang Zengle. The weathering mechanism of calciofergolith material[J]. Journal of Beijing University of Science and Technology, 1999(5): 459-461
- 13 谢辉,刘长武.含水率对高水材料结石体变形特性的影响分析[J].四川大学学报(工程科学版),2013,45(增刊1):1-6
Xie Hui, Liu Changwu. Analysis of the influence of water content on

the deformation characteristics of stone body of high water material
[J]. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition),
2013,45(S1):1-6

14 刘丹丹. 高水速凝材料水化硬化机理研究[D]. 徐州:中国矿业
大学,2015

Liu Dandan. Study on hydrometallurgical hardening mechanism of
high water and high speed condensate[D]. Xuzhou: China Univer-
sity of Mining and Technology,2015

High Water Material Strength Degradation Experimental Investigation under
the Condition of Weathering

ZHOU Xian-liang, LIU Chang-wu*, LU Yong-hu, ZHANG Lian-wei, FENG Bo
(State Key Laboratory of Hydraulics and Mountain River Engineering, College of Water Resource and
Hydropower, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

[Abstract] In recent years, high water materials are wildly used in engineering fields, such as coal roadway filling, grouting reinforcement and water plugging, but the high water material easy weathering is its inherent defect. In order to explore the physical and mechanical properties and weathering mechanism of high water filling material after weathering, high water materials of different weathering days were studied by means of ETM mechanical test system. The result shows that: high water material weathering is due to the reaction of carbon dioxide and calcium alunite, and with the increase of weathering days, the loss of free water and the gradual dissolution of calcium alunite crystals will reduce the compactness of materials and accelerate the reaction of carbon dioxide and calcium alunite. Therefore, the rate of water loss and degradation of high water materials increase with the number of days of weathering, and it shows an upward trend. The high water material after weathering will form the structure of weathering layer, transition layer and unweathered layer from the surface to the inside. The weathering layer is in the form of power, which will break off when subjected to pressure. It hardly has the bearing capacity, but the transition layer and unweathered layer still have a certain bearing capacity. The unweathered specimens may overflow with water when subjected to pressure, while the weathered specimens do not overflow with water. The failure mode of unweathered specimens belongs to splitting failure, while the destruction of weathered specimens is shear failure at the end, and there are many micro-cracks around the shear zone. It is concluded that the durability of high water filling materials is closely related to the environmental humidity.

[Key words] weathering high water materials physical and mechanical properties weathering mechanism