



聚丙烯纤维改性超细水泥复合注浆材料性能研究

曾熙文 王艳芬 赵光明 程详 艾洁 李英明 孟祥瑞

引用本文:

曾熙文, 王艳芬, 赵光明, 等. 聚丙烯纤维改性超细水泥复合注浆材料性能研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(7): 57–67.
ZENG Xiwen, WANG Yanfen, ZHAO Guangming. Study on properties of polypropylene fiber-modified ultrafine cement composite grouting materials[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(7): 57–67.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1292>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

冲击荷载下聚丙烯纤维水泥砂浆力学特性研究

Study on mechanical properties of polypropylene fiber cement mortar under impact load

煤炭科学技术. 2022, 50(8): 68–74 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/e263d01c-bab1-4608-afca-6accf80b6841>

固结软煤层瓦斯抽采钻孔周围裂隙的弹性胶结材料研制

Development of elastic cemented material for consolidating cracks around drilling holes in gas drainage in soft coal seams

煤炭科学技术. 2022, 50(2): 129–136 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/7fce45c2-a901-4c37-8831-cf2999af76d3>

矿用聚氨酯类注浆材料改性研究进展

Research progress on modification of polyurethane grouting materials in mines

煤炭科学技术. 2022, 50(10): 28–34 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/bd6dfcce-4ea3-496e-9a67-bf3efadf9dc6>

改性高水材料充填支柱尺寸效应及破坏特征分析

Analysis on size effect and failure characteristics of filling pillars with modified high-water material

煤炭科学技术. 2021, 49(12): 82–88 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/69f78c52-4c5d-4ef8-8ca5-3dec0d8f3624>

深井软岩无机有机复合注浆加固材料研发与应用

Research and application of inorganic and organic composite grouting reinforcement materials in deep weak rock

煤炭科学技术. 2023, 51(8): 1–11 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2023-0216>

岩溶裂隙发育地层帷幕注浆材料性能及适用性研究

Study on performance and applicability of curtain grouting materials in karst fractured stratum

煤炭科学技术. 2020, 48(4) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/75ec48c9-e210-447e-b999-3f51f9564063>



关注微信公众号，获得更多资讯信息



移动扫码阅读

曾熙文, 王艳芬, 赵光明, 等. 聚丙烯纤维改性超细水泥复合注浆材料性能研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(7): 57–67.

ZENG Xiwen, WANG Yanfen, ZHAO Guangming, *et al.* Study on properties of polypropylene fiber-modified ultrafine cement composite grouting materials[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(7): 57–67.

聚丙烯纤维改性超细水泥复合注浆材料性能研究

曾熙文^{1,2}, 王艳芬^{1,2}, 赵光明^{1,3}, 程 详¹, 艾 洁², 李英明¹, 孟祥瑞¹

(1. 安徽理工大学 深部煤矿采动响应与灾害防控国家重点实验室, 安徽 淮南 232001; 2. 安徽理工大学 材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001;

3. 煤矿安全高效开采省部共建教育部重点实验室, 安徽 淮南 232001)

摘 要: 为获得高性能矿用水泥基注浆材料, 拓展短切纤维在全长锚固领域的应用, 以超细硅酸盐水泥为胶凝材料, 速凝剂、膨胀剂、聚羧酸减水剂作外加剂, 基于单因素试验, 探究聚丙烯纤维(PPF)掺量对水泥注浆材料的力学性能、可注性、泌水性、凝结时间、体积收缩性及微观结构的影响规律, 并筛选 PP 改性超细水泥浆液作锚固剂, 研究相似实验拉拔条件下全长锚固系统的力学承载性能与声发射特征。结果表明: PPF 掺量对超细水泥注浆材料的浆液特性与力学性能具有显著影响, 可明显改善超细水泥注浆材料的抗压性能, 缩短终凝时间, 减小流动度, 尤其抗折强度与 PPF 掺量呈正相关关系。当 PPF 掺量 0.1% 时, 复合注浆材料 S1 的综合性能最佳, 硬化结石体 3 d 和 28 d 抗压强度为 60.1 MPa 和 83.7 MPa, 比未添加 PPF 的参照组 S0 提高 23.4% 和 23.2%; XRD、SEM 及 FTIR 微观表征证实, 适宜 PPF 不仅能促进水化反应, 而且可改善结石体内部裂隙, 发挥桥连作用并传递应力, 延缓裂纹扩展; 拉拔试验表明, 基于该复合注浆材料的全长锚固体系力学性能、残余承载能力和最大变形量显著增强, 最高拉拔强度是参照组 S0 的 1.356 倍, 推迟了声发射事件的发生, 提升巷道围岩稳定性, 为类似全长锚固提供借鉴。

关键词: 超细水泥; 聚丙烯纤维; 锚固; 力学性能; 注浆材料; 材料改性

中图分类号: TD353

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2024)07-0057-11

Study on properties of polypropylene fiber-modified ultrafine cement composite grouting materials

ZENG Xiwen^{1,2}, WANG Yanfen^{1,2}, ZHAO Guangming^{1,3}, CHENG Xiang¹, AI Jie², LI Yingming¹, MENG Xiangrui¹

(1. State Key Laboratory of Mining Response and Disaster Prevention and Control in Deep Coal Mines, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 3. Key Laboratory of Safe and Effective Coal Mining Ministry of Education, Huainan 232001, China)

Abstract: In order to obtain high performance cement-based grouting materials for mining and expand the application of staple fiber in the field of full-length anchorage, Utilizing ultrafine silica cement as the binder material, with the addition of accelerator, expansion agent, and polycarboxylate superplasticizer as additives, a single-factor experiment was conducted to investigate the influence of polypropylene fibers (PPF) content on the mechanical properties, pumpability, bleeding, setting time, volume shrinkage, and microstructure of cement-based grouting materials. For ultrafine cement-based slurries modified with PPF selected as anchor materials, the mechanical load bearing properties and acoustic emission characteristics of the full-length anchoring system were studied under similar pull-out condition. The results revealed that PPF content significantly impacted the slurry characteristics and mechanical property of ultrafine cement grouting materials. It notably enhanced the compressive performance and material toughness while shortening the initial setting time and reducing fluidity. Particularly, there was a positive correlation between flexural strength and PPF content. When the PPF content was 0.1%, the comprehens-

收稿日期: 2023-09-08

责任编辑: 黄小雨

DOI: 10.12438/cst.2023-1292

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52204082); 安徽省高校优秀青年科研资助项目(2023AH030040); 安徽省科技重大专项资助项目(202203a07020011)

作者简介: 曾熙文(1993—), 男, 湖南邵东人, 硕士研究生。E-mail: honglang524@126.com

通讯作者: 王艳芬(1986—), 女, 山西灵石人, 副教授, 硕士生导师。E-mail: wangyanfenyu@163.com

ive performance of composite grouting material S1 was optimal. The compressive strength of the hardened specimens at 3 d and 28 d was 60.1 MPa and 83.7 MPa, respectively, which is 23.4% and 23.2% higher than the reference group S0 without PPF. Microscopic characterizations including XRD, SEM, and FTIR confirmed that the suitable PPF not only facilitated hydration reaction but also improved internal cracks within the hardened body. It acted as a bridge, transferred stress, and delayed crack propagation. Pull-out tests indicated that the mechanical property, residual bearing capacity, and maximum deformation of the full-length anchoring system based on this composite grouting material were significantly enhanced. The maximum pull-out strength was 1.356 times the reference group S0, and the occurrence of acoustic emission events was delayed. It improved the stability of roadway surrounding rocks, providing valuable insights for the similar full-length anchoring applications.

Key words: ultrafine cement; polypropylene fiber; anchoring; mechanical property; grouting material; material modification

0 引言

锚固支护技术是煤矿巷道支护的重要手段, 矿井广泛使用的树脂胶泥锚固剂锚固长度有限, 只能实现端锚或加长锚, 对于深部复杂巷道极易出现锚固端剪切破断、失效等问题, 无法实现围岩稳定控制^[1]。全长锚固技术, 是有效控制深部巷道围岩变形破坏、保障巷道稳定的有效手段。为了实现全长锚固支护效果, 往往要求理想注浆材料具有良好可注性、界面黏结性、微膨胀性、适宜的凝结时间、高的力学性能和锚固强度。

目前, 可选择的注浆材料主要分为有机与无机两大类^[2-3]。其中, 传统硅酸盐水泥单浆液作为用量最大的无机注浆材料, 因价格廉价、耐久性好和结石体强度高受到青睐, 但存在可注性差、泌水率高、早期强度低、凝结时间长等问题, 同时硬化后结石体收缩性大, 使注浆体与裂隙基体的摩擦力减小, 黏结强度降低。因此, 必须通过多元复合处理技术, 改变硅酸盐水泥浆液物化性质, 获得一种综合性能优异的高质量水泥基注浆材料, 以满足实际全长锚固技术的工程需求。

笔者前期优选小粒径、高水化活性的超细硅酸盐水泥作胶凝材料, 速凝剂、膨胀剂及聚羧酸减水剂为外加剂, 通过优化参数配比, 获得流动性好、微膨胀且凝结时间可控的多组分水泥注浆材料。然而, 该注浆材料作为锚固剂时构建的全长锚固体系的抗拉强度不高, 尤其结构破坏时拉应变较小, 易发生脆性破坏。为解决该问题, 拟添加一些外加剂作为增强材料, 以提升其抗变形能力。聚丙烯纤维 (PPF), 由于耐腐蚀好、拉伸强度高、韧性好与基体结合性好等优点, 在改善水泥材料抗拉强度、断裂韧性等方面具有巨大优势, 其增强效果取决于水泥种类、水灰比、纤维长径比、体积率及掺量等因素^[4]。王春阳等^[5]提出 PPF 能抑制混凝土的塑性开裂, 降低裂缝宽度; 郭荣鑫等^[6]认为 PPF 长度、掺量对轻骨料混凝土的

抗压强度具有显著影响, 12 mm、0.1% 掺量 PPF 时材料抗压强度最佳。Bhat、沈文峰等^[7-8]指出纤维的裂缝桥接能力是增强水泥材料强度的主要原因; 任青阳等^[9]提出适宜 PPF 掺量能改善注浆材料的锚固性能, 使应力分布更均匀, 锚固长度更长; AHMAD 等^[10]研究了 PPF 增强混凝土的破坏模式, 强调 PPF 掺杂能有效减小混凝土的收缩裂纹; NAJAF 等^[11]考察 PPF 混凝土的抗冲击性能, 发现 PPF 掺杂混凝土破碎时需要更大冲击能量, 具有增强蠕变性能。目前, PPF 的改性研究多针对传统水泥, 对超细水泥注浆材料体系、在矿用全长锚固领域的应用探究相对匮乏, 特别是 PPF 掺量与超细硅酸盐水泥浆液微观结构、宏观性能内在关联缺乏系统研究。

针对深部巷道全长锚固注浆改性对注浆材料的性能要求, 笔者以超细硅酸盐水泥、速凝剂、膨胀剂、减水剂为原料, 利用 PPF 改性获得一种新型的超细水泥复合注浆材料; 探究 PPF 掺量对超细水泥注浆材料的泌水性、流动度、凝结时间、体积收缩性及力学性能的影响规律, 利用 XRD、SEM 及 FTIR 表征手段探究复合注浆材料的水化产物组分、微结构、形貌与宏观力学性能内在关联; 将其作为全长锚固材料进行室内模型试验, 分析 PPF 改性前后超细水泥注浆材料全长锚固体系的力学承载性能与声发射变化, 以拓展聚丙烯纤维掺杂在其矿业注浆领域实际应用。

1 材料和方法

1.1 原材料

超细水泥 (SF): 浙江三狮特材有限公司, 超细硅酸盐 II 级水泥, 52.5 水泥, 平均粒径 12 μm , 化学组成如图 1 所示。

聚丙烯纤维 (PPF): 恒泰新材料有限公司, 密度 0.91 kg/m^3 , 熔点 161 $^{\circ}\text{C}$, 弹性模量 3 922 MPa, 抗拉张量 512 MPa。

外加剂: 减水剂 (聚羧酸减水剂); 膨胀剂 (无声膨

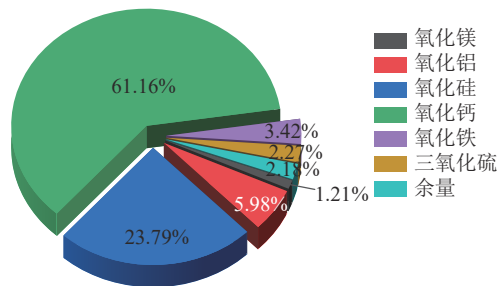


图 1 超细硅酸盐水泥成分
Fig.1 Superfine Portland cement composition

胀剂厂, 主要成分为碳酸盐类); 速凝剂(J85, 淮北鑫达新型建材有限公司, 初凝时间 ≤ 3 min, 终凝时间 ≤ 10 min, 含水量 $<2\%$); 原材料照片如图 2 所示。

相似模型材料: 水泥(M 32.5 砌筑水泥); 天然河砂(细度模数 2.5, 堆积密度 $1\,560\text{ kg/m}^3$, 过 4.75 mm 方孔筛)。

1.2 配比及试验方法

根据表 1 设计单因素试验, 分别称取超细水泥、速凝剂、膨胀剂、减水剂和 PPF 原料, 加入粉体搅拌机干拌 5 min; 将适宜水加入搅拌机, 高速搅拌 120 s, 使浆液均匀无沉渣, 即获得 PPF 改性超细水泥复合注浆材料。

将制备好的 PPF 改性超细水泥复合浆液倒入 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 160\text{ mm}$ 试模, 经过振捣、抹平并放置在养护箱中 24 h 后脱模; 在 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$, 99% 相对湿度标准条件下养护不同龄期 ($3\text{ d}\pm 2\text{ h}$, $14\text{ d}\pm 2\text{ h}$, $28\text{ d}\pm$

2 h), 将特定龄期的结石体进行力学性能检验。如图 3 所示, 待检测力学性能包括抗压强度和抗折强度, 其中抗压强度采用水泥自动恒应力试验机 (YES-300, 上海英松工矿设备仪器) 测试, 最大量程 300 kN, 载荷率 0.5 kN/s; 抗折强度利用水泥电动抗折机 (DKZ-5000, 锡仪建材仪器厂) 测试, 最大量程 11.5 MPa。

1.3 凝结时间、泌水率及膨胀性测试

参考 GB/T 1346—2011《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性试验方法》, 利用维卡仪测试注浆材料凝结时间; 将 100 mL 注浆材料倒入量筒, 静置 30 min, 记录上部清水与下部浆液界面对应刻度, 计算泌水率; 利用游标卡尺测量不同养护时间结石体试件的尺寸, 利用体积变化率评价材料膨胀性。

1.4 流动度测试

将注浆材料倒入 $60\text{ mm}\times\phi 70\text{ mm}\times\phi 100\text{ mm}$ (高 \times 上口内径 \times 下口内径)截锥形圆模, 倒满后刮平, 使浆体与圆模上口齐平; 随后平稳提起, 让浆液在无扰动作用下自由流动直至停止形成圆形浆液, 测量圆的直径, 即为流动度。

1.5 XRD、FTIR 及 SEM 测试

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析结石体的组成, $\text{Cu K}\alpha(\lambda=0.154\,060\text{ nm})$ 辐射作入射波长, 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$; 利用扫描电子显微镜 (SEM) 分析结石体的微观形貌; 利用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 分析结石体的表面官能团, 扫描波数范围 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 数据采集时间 30 s, 分辨率 2 cm^{-1} 。



图 2 原材料照片
Fig.2 Raw material images

表 1 注浆材料试样配比
Table 1 Mix proportion of grouting material

试件	质量分数/%					
	水泥	膨胀剂	速凝剂	PPF	减水剂	水
S0	100	6	4	0	0.35	35
S1	100	6	4	0.1	0.35	35
S3	100	6	4	0.4	0.35	35
S5	100	6	4	0.7	0.35	35
S7	100	6	4	1.1	0.35	35
S9	100	6	4	1.5	0.35	35



图3 力学性能测试设备

Fig.3 Mechanical performance testing equipment

1.6 全长锚固结构拉拔试验

利用PPF改性超细水泥复合注浆材料作为锚固剂,构建围岩相似材料模型,进行全长锚固体系拉拔试验,图4为试验流程示意图。将M32.5砌筑水

泥、河砂及水以1:0.7:0.5质量配比搅拌均匀,倒入200 mm×300 mm(直径×高度)圆柱形模具,中心预留32 mm孔洞,24 h脱模后自然养护180 d,即获得围岩相似材料模型;随后,选用22 mm×400 mm(直径×长)矿用左旋无纵筋螺纹钢锚索插入围岩基体预留孔中心,孔内注入上述制备的PPF改性超细水泥复合注浆材料,以实现全长锚固;继续自然养护21 d,利用万能试验机(RGM-3050)进行拉拔试验。拉拔过程中,荷载速率0.5 kN/s,同步利用声发射系统(Sensor Highway II型)监测拉拔过程中全长锚固围岩声发射特征,声发射传感器布置在锚索、围岩表面,以记录声发射数据。

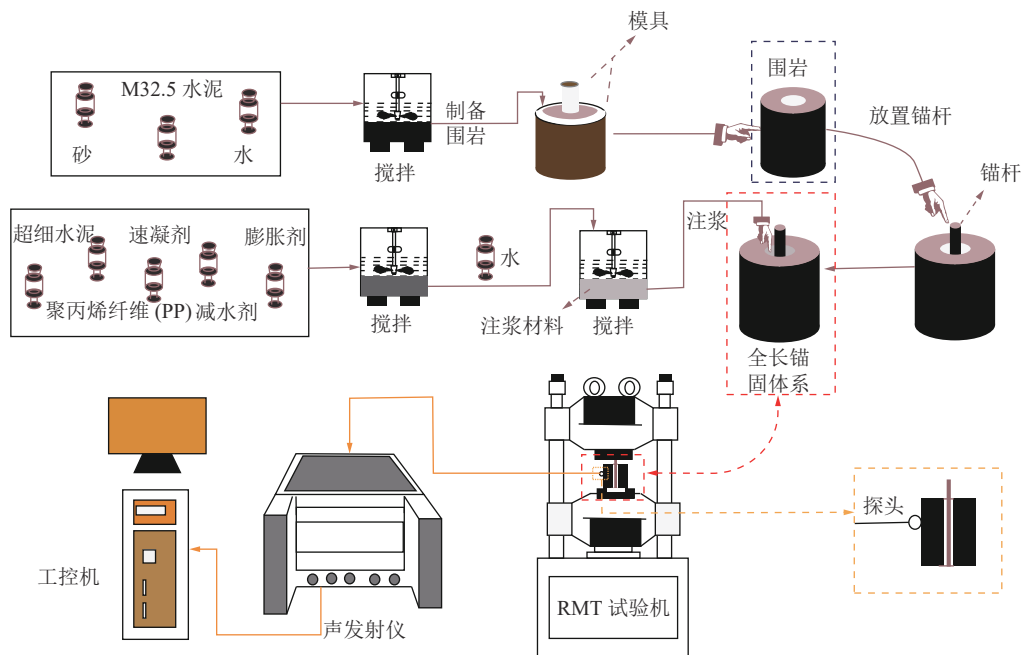


图4 拉拔试验流程

Fig.4 Pull-out test diagram

2 结果与讨论

2.1 力学性能

图5为养护3 d、7 d和28 d的PPF改性超细水泥复合注浆材料抗压强度。当养护龄期3 d时,超细水泥S0的抗压强度为48.7 MPa;经过PPF改性后,超细水泥复合注浆材料在一定掺杂范围内表现出强度增强效果,但超出该范围时早期强度下降;尤其S1的抗压强度达60.1 MPa,增长23.4%,满足全长锚固材料的早强要求。随养护龄期的延长,超细水泥结石体抗压强度不断增长,养护28 d后,S0抗压强度为67.9 MPa,S1、S3、S5、S7和S9分别提高了23.2%、14.2%、3.8%、14.1%和9.8%。PPF掺量0.1%时,改性超细水泥结石体的抗压强度最佳为83.7 MPa。

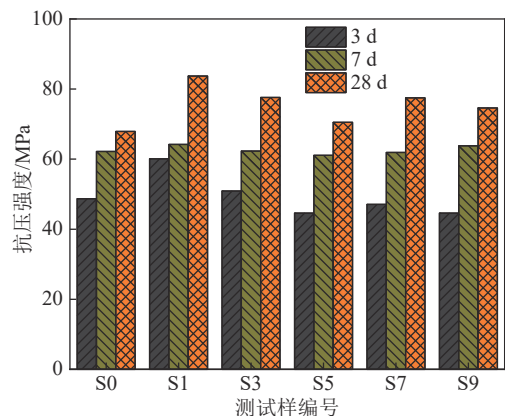


图5 PPF改性超细水泥复合注浆材料抗压强度

Fig.5 Compressive strength of PPF modified superfine cement composite grouting materials

结果表明,适宜掺量 PPF 对超细水泥注浆材料的抗压强度具有显著增强作用。这可以归为 PPF 的“加筋原理”,基于纤维自身抗拉强度与纤维、水泥胶凝产物之间的界面摩擦阻力,提升复合材料的延性变形能力,提高材料力学强度^[12]。王亮、SHEN 等^[8,13]也证实 PPF 能改变应力的传播路径,缓解应力集中现象,利用桥连和加筋作用,促进水泥材料的强度提高。但 PPF 掺量过多时,纤维的“纠缠成团”现象严重,致使基体出现不均匀孔隙结构,密实性弱化,导致整体抗压强度出现下降现象。

图 6 为复合注浆材料结石体断面照片。S0 试样的断面相对平整光滑,孔隙较少;随 PPF 掺量的增加,结石体断面的粗糙度先减小后增大,尤其高掺量 PPF 改性 S5、S7 和 S9 断面逐渐出现一些拔出或断裂的纤维与大尺寸孔洞。借助 python 软件进行直方图均衡和高斯滤波曲面重建,获得重建粗糙度如

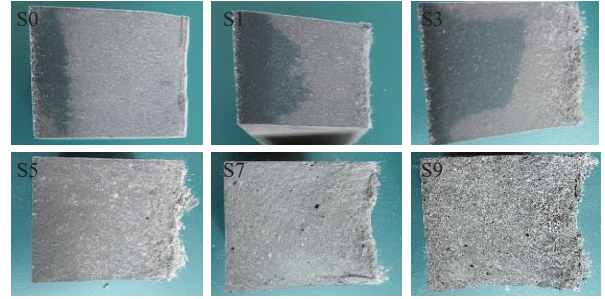


图 6 复合注浆材料断面照片

Fig.6 Cross-section photos of composite grouting materials

图 7 所示。利用灰度值均方差评价不同断面粗糙度值,可以看出 S1 具有最低粗糙度,低掺量 PPF 可促进断面密实度,但掺量过高时纤维很容易在基体中分散不均或胶结成团,导致纤维之间、纤维与基体界面空隙增加,断面粗糙度增大,界面薄弱区域增多,对抗压强度产生不利影响。

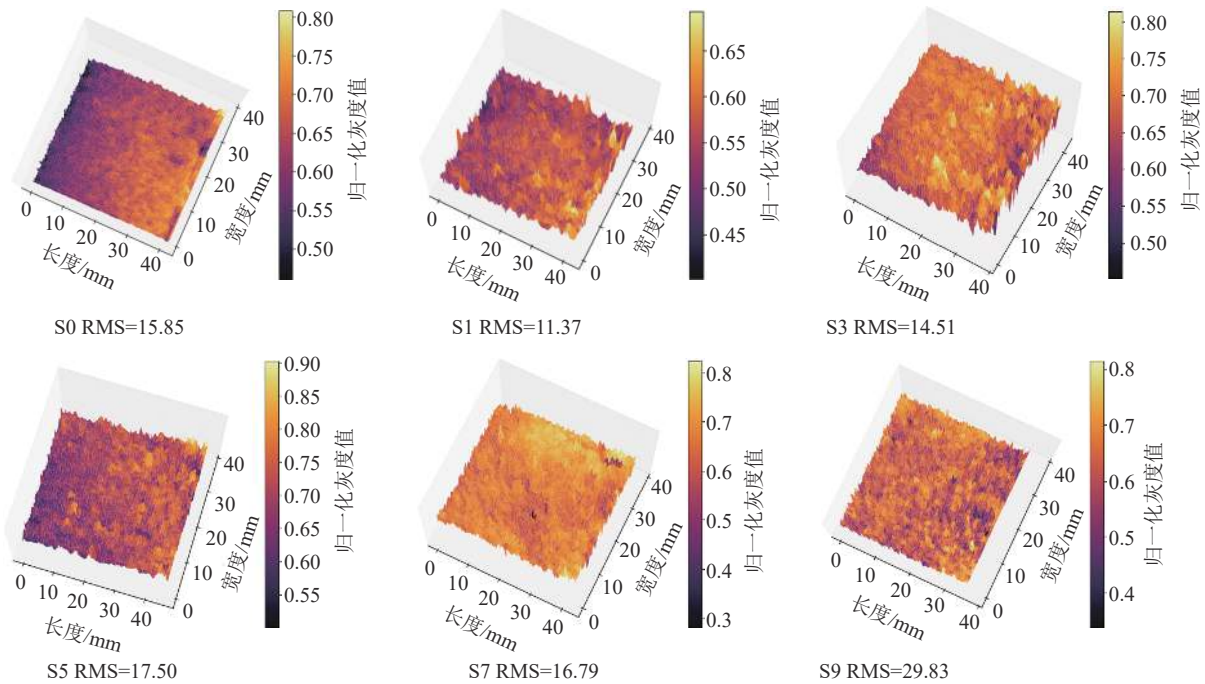


图 7 断面重建图

Fig.7 Cross-section reconstruction diagram

图 8 为不同掺量 PPF 改性超细水泥复合注浆材料的抗折强度。水化早期,由于水泥颗粒与 PPF 连接性不强,养护 3 d 结石体的抗折强度增长并不明显,而养护 7 d 后抗折强度明显增强。随 PPF 掺量增加,结石体 28 d 抗折强度逐步增大,0.1%PPF 改性超细水泥达 11.2 MPa,0.3% 及以上掺量时达到 11.5 MPa,甚至超过抗折设备的最大量程。结果表明,PPF 改性超细水泥复合注浆材料具有优异的抗折性能。这是由于随水化程度的增大,PPF 改性超细水泥结石体内

部由单一水化程度逐渐转向复合水化程度与聚丙烯纤维桥连效应,使得断裂界面与基体之间表现出良好粘结特性,显著提高裂缝桥接效果。此外,PPF 在水泥基体裂缝处还可发挥微锚索作用,当试件受到垂直或平行纤维的剪切力或拉力时,在其长度范围内 PPF 能为孔隙提供一个沿纤维轴向、由两端指向中间的拉力,使水泥基体结合紧密,抗折强度提高^[4,14]。

2.2 凝结时间

凝结时间的可控性是注浆材料的重要指标。图 9

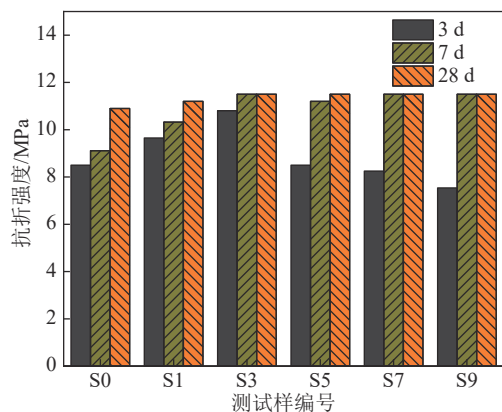


图8 PPF改性超细水泥复合注浆材料抗折强度

Fig.8 Flexural strength of PPF modified superfine cement composite grouting materials

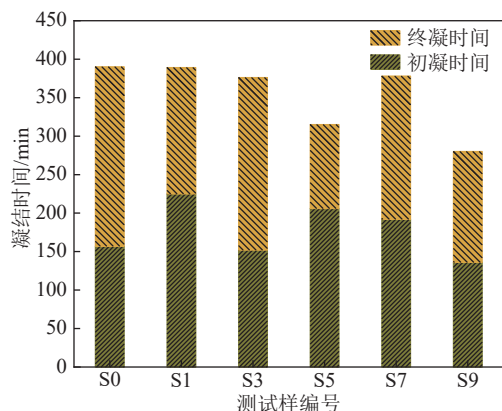


图9 PPF改性超细水泥复合注浆材料的凝结时间

Fig.9 Setting time of PPF modified superfine cement composite grouting material

为不同掺量 PPF 改性超细水泥复合注浆材料的凝结时间变化。从整体趋势, PPF 的添加使复合浆液的初凝时间相对延长, 而终凝时间明显下降。S0 的终凝时间为 390 min, S1、S3、S5、S7 和 S9 浆液的终凝时间分别降至 S0 的 99.7%、96.4%、80.7%、96.9% 和 71.7%, 表明 PPF 掺杂能促进超细水泥注浆材料的终凝。同时, S7 的终凝时间出现偶然增高现象, 这可能是随机分散的 PPF 对测试结果产生一定干扰导致。在凝结时间测试中, 浆液内部纤维通常会干扰维卡仪的渗透, 尤其高掺量时纤维运动对整体介质凝结时间的影响更加显著^[15]。

2.3 流动度

良好的流动性有助于注浆材料注入巷道围岩的裂缝或孔隙中。图 10 为 PPF 改性超细水泥复合注浆材料的流动度(图中, F 为流动度, x 为聚丙烯纤维掺量)。S0、S1、S3、S5、S7 和 S9 浆液的流动度分别为 241、225、210、190、168 mm 和 148 mm。随 PPF 掺量增加, 浆液流动度经拟合呈二次多项式降低, 在

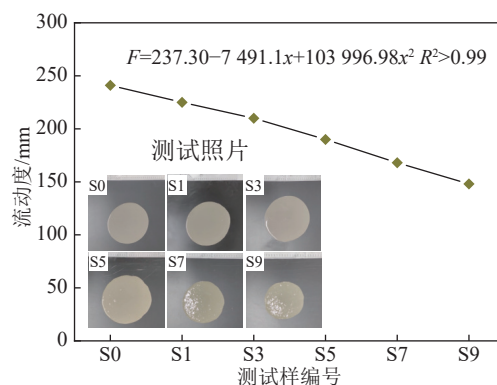


图10 PPF改性超细水泥复合注浆材料的流动度

Fig.10 Fluidity of PPF modified superfine cement composite grouting materials

0~1.5% 掺量分布内, 流动度随 PPF 掺量增加而下降, 即 PPF 对流动度的负面影响占主导地位。由于加入少量聚羧酸减水剂, 使悬浮液中的水泥颗粒分散均匀, 试样粘度低, 流动度大; 随 PPF 增加, 纤维表现出的聚合物长链效应发生纠缠, 随机分布的纤维会形成空间网络结构, 与浆料界面的摩擦阻力增强, 阻止浆液的流动扩散, PPF 掺量越多, 浆体内部摩擦阻力越大, 流动度则下降更加显著。

2.4 泌水性

图 11 为 PPF 改性超细水泥复合注浆材料的泌水性测试。将配制好的浆液倒入量筒, 放置 30 min, 浆液没有发生肉眼可见的析水现象, 不同掺量 PPF 改性超细水泥复合注浆材料的泌水率几乎为 0。结果表明, PPF 的改性对超细水泥注浆材料的稳定性没有明显影响, 复合注浆材料仍然具有良好的浆液稳定特性。

2.5 膨胀性

在硬化过程中, 水泥浆液会由于失去内部水分而引起干燥收缩, 而抗收缩性能是影响全长锚固注浆材料施工成败的关键。图 12 为 PPF 改性超细水泥复合注浆材料的膨胀系数变化。由于超细水泥浆液中加入少量膨胀剂, S0 的膨胀系数为 0.2%; 随 PPF 增多, 注浆材料的膨胀系数先增大后减少, 在 0~0.7% 范围内均具有微膨胀特性, 0.1% PPF 改性超细水泥的膨胀系数为 2.80%; 而 PPF 掺量过高时, 由于过多纤维对水化产物的桥连作用, 会一定程度减少体积膨胀, 甚至出现微收缩现象。

2.6 热力学建模与 XRD 分析

利用软件 GEM-Selektor^[16] 与水泥水化数据库 CEMDATA18^[17] 进行建模, 设定参数水灰比 0.35、超细水泥质量 100 g 及温度 20 ℃, 获得热力学模型超细水泥水化反应产物分布图 13。产物主要由水化

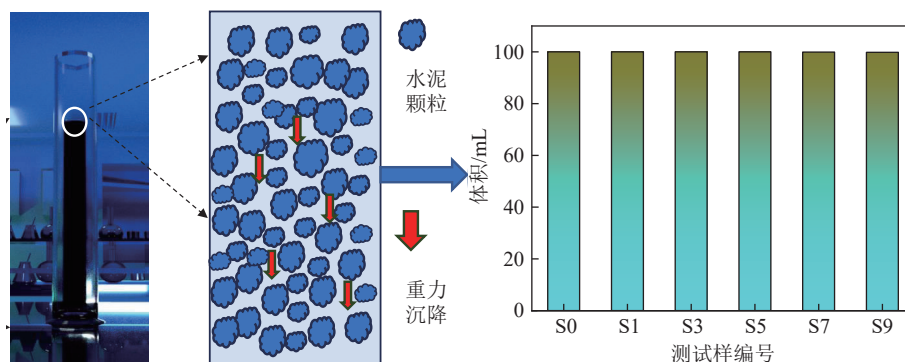


图 11 复合注浆材料泌水性测试

Fig.11 Hydrocele test of composite grouting materials

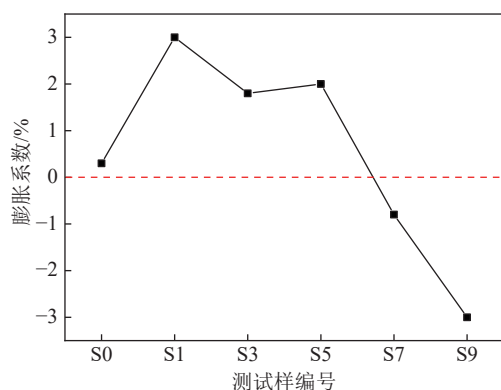


图 12 PPF 改性超细水泥复合注浆材料养护 28 d 膨胀系数

Fig.12 Expansion coefficient of PPF modified superfine cement composite grouting material for curing 28 d

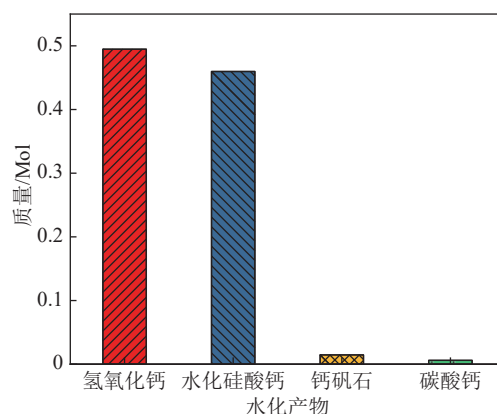


图 13 超细水泥热力学模型水化产物

Fig.13 Hydration products in thermodynamic modeling of superfine cement

硅酸钙凝胶 (C—S—H)、氢氧化钙 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、钙矾石 (AFt) 等组成, 尤其 C—S—H、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 产物比例较高。图 14 为养护 3 d 不同 PPF 改性超细水泥复合注浆材料结石体的 XRD 图谱。S0-S9 浆液的水化产物并没有发生明显改变, 与图 13 结果一致, 碳酸钙 (CaCO_3) 是由于养护过程中表面氢氧化钙发生碳化而引入, 证实 PPF 改性并没有改变超细水泥注浆材料水化产物种类, 但对各水化产物产量具有明显影响。随 PPF 掺量增加, 结石体中 C—S—H、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、AFt 的衍射峰明显增高, 表明 PPF 改性可促进水化反应, 使结石体中水化产物增多。

2.7 FTIR 分析

图 15a 为 S1 和 S0 试样养护 3 d 的 FTIR 光谱图。710、877、1422 cm^{-1} 与 3455 cm^{-1} 处的吸收峰来自碳酸钙产物, 1418 cm^{-1} 与 3643 cm^{-1} 处的吸收峰归于氢氧化钙, 这些吸收峰在 S0 和 S1 试样中均可观察到, 证实了碳酸钙、氢氧化钙产物的形成。同时, 3430 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 处吸收峰, 归为水化硅酸钙中的 OH 振动峰; 980 ~ 1100 cm^{-1} 区间吸收带, 归于硅酸盐矿物中不同排列方式 Si 振动峰; 874 cm^{-1}

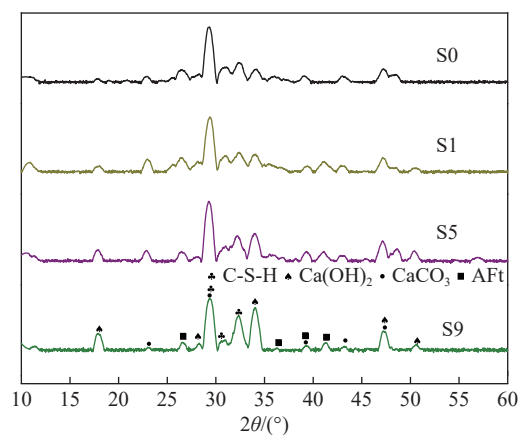


图 14 复合注浆材料 XRD 图谱

Fig.14 XRD pattern of composite grouting materials

为 Si—O 键振动产生的能带^[18], 567 cm^{-1} 处吸收峰属于 AlO_4 引起的振动^[19]。对红外光谱 800 ~ 1300 cm^{-1} 波长范围内吸收峰进行多峰拟合, 得到 S0 和 S1 去卷积拟合图谱, 如图 15b 和图 15c, 其中 R^2 大于 0.99。850 cm^{-1} 出现的吸收峰为 Si—O 振动峰, 归结于未水化颗粒 Q_0 ; 970 ~ 1040 cm^{-1} 吸收带为 Si—O 伸缩振动, 对应硅氧链聚合度较低水化凝胶 Q_1 、 Q_2 ,

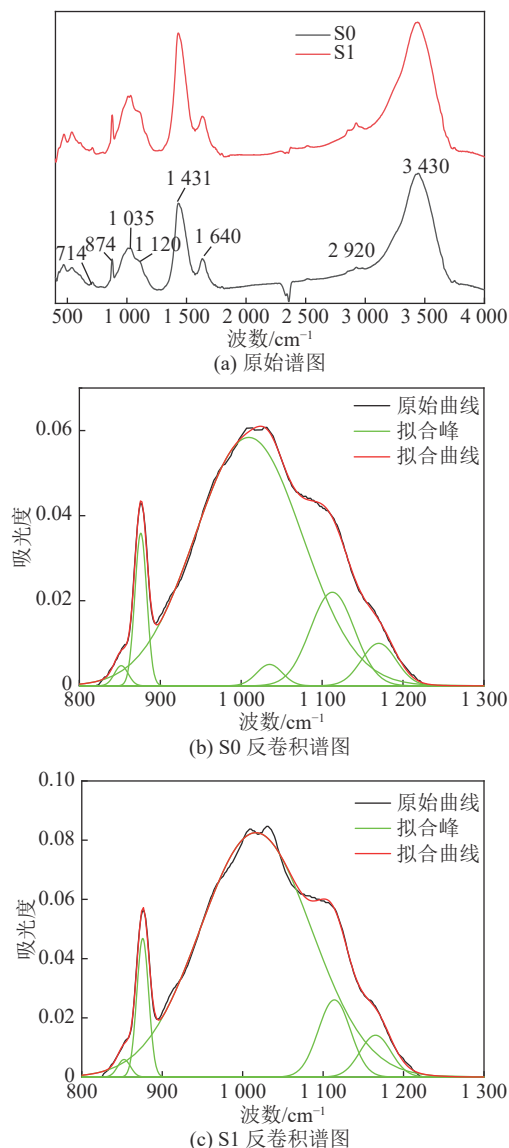


图 15 注浆材料 FTIR 图谱及反卷积拟合图像

Fig.15 FTIR spectrum and deconvolution fitting image of the grouting materials

1 073 ~ 1 150 cm^{-1} 吸收带可归于硅氧四面体聚合度较高的水化凝胶 Q_3 、 Q_4 。进一步地, S1 试样中 Q_3 与 Q_4 的吸收峰强度更高, 表明 PPF 的改性会促使硅酸三钙水化, Si—O 由低聚合物不断向高聚合物转变, 从而提高 S1 整体强度, 结果与 XRD 分析一致。

2.8 微观形貌分析

为了研究 PPF 在超细水泥基体中分布及界面结合情况, 利用 SEM 对聚丙烯纤维、纤维掺杂前后超细水泥 3 d 结石体断面的微观形貌特征进行观察, 如图 16 和 17 所示。图 16 中, PPF 呈现尺寸均匀、大长径比的纤维状, 表面光滑且轮廓清晰, 直径大约 250 μm 。

图 17 中, 当养护龄期 3 d 时, S0 试样(图 17a)中存在大量尚未水化的水泥颗粒(水泥熟料, Clinker),

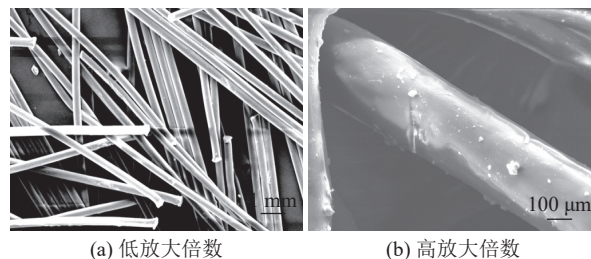


图 16 聚丙烯纤维的 SEM 图片

Fig.16 SEM images of PPF fiber

颗粒表面包裹部分胶凝产物, 产物以网络状或胶状 C—S—H、叠片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为主, AFt 较少, 整体结构松散, 孔隙较大, 表明超细水泥浆体的早期水化程度较低, 水化产物较少。与 S0 相比, 0.1% PPF 改性 S1 试样(图 17b)的水化产物主要是 C—S—H、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 AFt, 尤其大量针棒状 AFt 产物明显增多, 结构致密性增强, 但由于水化时间较短, 各凝胶团簇间仍伴随部分尚未水化的水泥颗粒; 同时清晰看到水化产物中均匀分布少量细长纤维, 放大观察这些纤维表面粘附有大量致密水化产晶体。该现象暗示了 PPF 与水泥基体具有良好的界面粘结特性, 这将有利于外加荷载通过基体传递给 PPF, 促使纤维发挥加筋增强效果。对于 S3 试样(图 17c), 随 PPF 增多, 水化产物随之增多, 结构密实性进一步增大, 初步形成三维网状结构; 当掺量 0.7% 时, S5(图 17d)中已经出现相互交织的纤维结构, 且结构中存在一些大尺寸孔隙; 随掺量进一步增多, S7、S9 水泥基体(图 17e、图 17f)中分布的纤维含量更多, 这些纤维相互交叉团聚, 形成更多具有大孔隙结构的网状拓扑结构, 这将使得 PPF 之间相互接触却与基体连接性较差, 当施加荷载时, 外力无法通过基体有效传递给纤维, 对抗压强度产生负面效应。

适宜掺量 PPF 能促进超细水泥的水化反应, 同时 PPF 可以为水化产物提供大量成核位点, 助于形成致密的三维网状结构^[20]。图 18 为 PPF 改性超细水泥注浆材料的水化示意图。水化反应前, 超细水泥熟料中的硅酸三钙、铝酸三钙等成分未与水分子结合, 表现为分散状态; 加水搅拌后, 这些成分立即发生水化反应, 水化凝胶、氢氧化钙晶体等水化产物会在水泥颗粒表面逐步形成, 同时这些产物也会在 PPF 表面成核生长; 随进一步水化反应, 不同形态的水化产物继续生长, 逐步形成较为致密的三维网状结构, 超细水泥基体与纤维界面形成较大结合力。当外力荷载时, 基体会将外力有效传递给 PPF, 而 PPF 则与基体发生脱粘、变形等变化承担额外应力, 这将有助于材料的极限荷载与滑动位移的增大。在整个

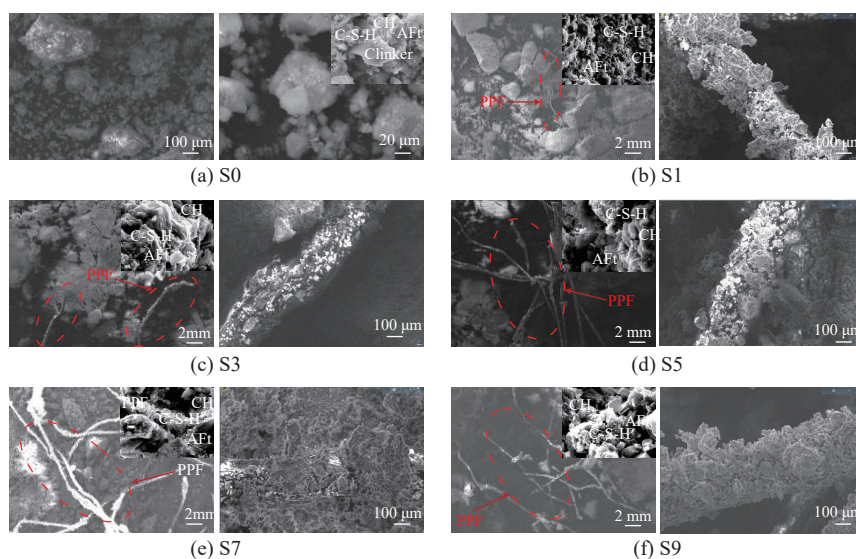


图 17 PPF 改性超细水泥复合注浆材料养护 3 d 的 SEM 断面图片

Fig.17 SEM image of PPF modified superfine cement composite grouting materials curing for 3 d

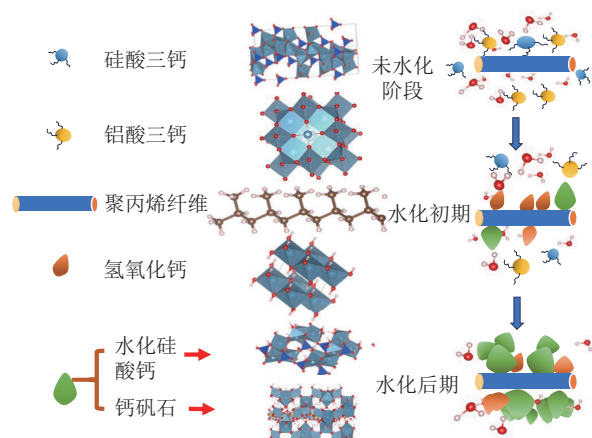


图 18 PPF 改性超细水泥复合注浆材料的水化示意

Fig.18 Hydration diagram of PPF modified superfine cement composite grouting material

复合结构中,致密的三维网状结构是提高材料力学性能的保证,同时 PPF 的引入能有效桥接张力裂纹,并起到传递应力、延缓裂纹扩展的作用。然而,PPF 对超细水泥基材料的效应不仅包括桥连加筋、提供成核位点等积极作用,同时也包括对颗粒渗透形成阻碍、掺量过高不均易形成应力集中点、大孔隙增多等负面效果。当 PPF 掺量较低时,正面效果占主导地位,但 PPF 掺量过高时则负面效应逐渐显现,正负效应相互竞争,对试样的抗压强度共同产生影响。

2.9 全长锚固结构力学特性分析

选取综合性能最佳的 PPF 改性超细水泥注浆材料 S1 作锚固剂,并与超细水泥 S0 作对比,进行全长锚固结构拉拔试验。图 19 为拉拔后不同锚固结构荷载-位移曲线图。与 S0 相比, S1 最大拉拔荷载

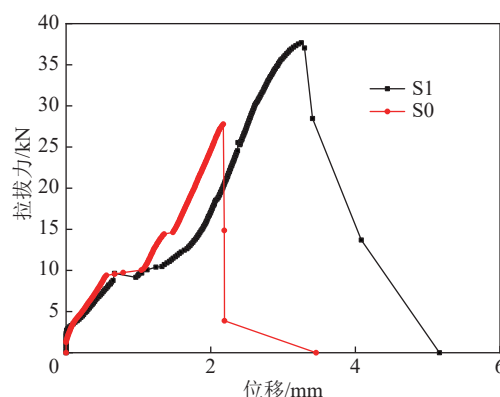


图 19 全长锚固结构的荷载-位移曲线

Fig.19 Force-displacement diagram of full-length anchorage structure

37.68 kN, 是 S0 的 1.356 倍, 显示了明显增强的力学承载性能。S0 中滑移曲线峰后荷载急速下降并迅速达到零, 而 S1 的峰后荷载曲线斜率明显变缓, 显示了增强的峰后承载特性, S1 最大位移是 S0 的 1.493 倍。结果表明, 适量 PPF 的改性, 能明显改善超细水泥注浆材料全长锚固体系的力学承载特性, 拉拔荷载对应的最大滑移量增大。

图 20 为全长锚固结构拉拔后的破坏特征。S0 试件结构面产生了较大程度破坏, 锚索-注浆材料-岩体三介质界面产生宏观主裂隙, 裂缝沿主裂隙不断扩展、汇聚最终贯通整个结构体。相比较, S1 试件的破坏程度明显较小, 结构体主裂隙没有全部贯通, 而是发生部分破坏。同时, 破坏过后锚索表面仍然牢固粘附注浆材料, 而注浆材料与岩体之间结合密实, 没有明显裂隙。这些特征表明, PPF 改性后的超细水泥注浆材料作为全长锚固剂, 具有更优异的



图 20 全长锚固结构拉拔后的破坏特征

Fig.20 Characteristics of full-length anchorage structures after drawing

锚固特性和高的界面粘结强度。

为了探究全长锚固结构的拉拔过程,在拉拔试验中采用声发射技术进行探测,图 21 为拉拔过程中两种全长锚固体系的声发射(AE)累计能量、振铃计数、荷载随时间变化曲线。S0、S1 试样的 AE 累计能量分别为 749 183 mV、946 641 mV,峰值荷载对应时间分别为 117.7 s、193.1 s。可以看出,PPF 的改性能推迟全长锚固结构峰值荷载对应时间,提高累计声发射能量。由于声发射累计能量对拉应力的依赖性主要由荷载大小和发生的声发射事件所释放的相关能量所决定,S1 试样在荷载加载过程中前 150 s 内 AE 累计能量发展比较缓慢,振铃计数极少且分布较为分散,仅占全部事件的 12.14%;S0 则在加载 40 s 后出现能量激增,振铃计数大幅度提高。这些现象暗示了适宜 PPF 能有效改善全长锚固体系的应力分

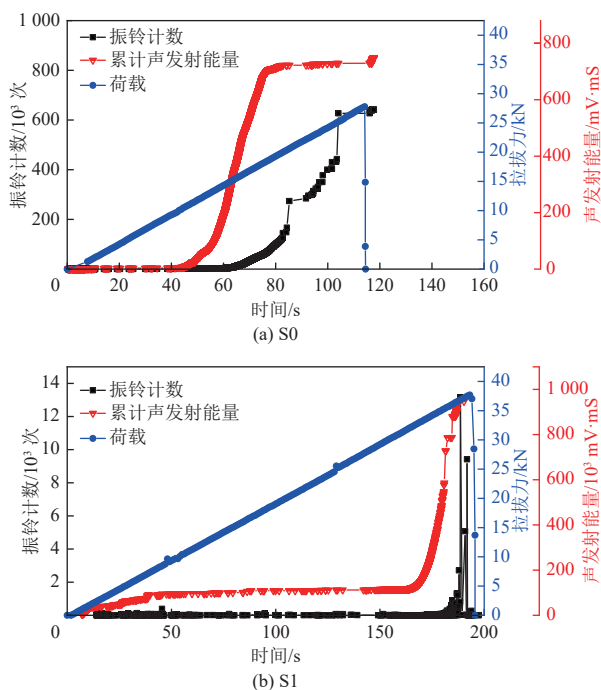


图 21 全长锚固体系的 AE 累计能量、振铃计数、荷载随时间变化曲线

Fig.21 AE cumulative energy, ringing count and load curve of full-length anchorage system with time

布,使内部裂隙延迟发育,大幅提高整体应力分布的稳定性,促使声发射事件的推迟。

3 结 论

1) 一定量的 PPF 加入量提升了超细水泥注浆材料的力学性能,抗压强度随 PPF 掺量的增多先增大后减小,0.1% 最佳掺量时 3 d 和 28 d 抗压强度提高 23.4% 和 23.2%;抗折强度随 PPF 增多而逐步增大,0.1% 掺量时 28 d 抗折强度达到 11.2 MPa,显示出良好韧性。

2) PPF 的改性使超细水泥注浆材料的初凝时间相对延长,终凝时间明显缩短,减小流动度,对浆液的稳定性没有明显影响,几乎无泌水现象,体积膨胀率随 PPF 增多呈先增大后减小趋势,0.1% 掺量时 PPF 改性超细水泥复合注浆材料具有微膨胀特性,利于其更好填满裂隙,增强与锚杆、围岩间的粘结性能。

3) XRD、SEM 及 FTIR 分析证实,PPF 的加入能促进 C—S—H 凝胶、Ca(OH)₂ 水化产物的生成,填充基体内部裂隙,纤维的桥连作用能在水泥基体中传递应力,延缓裂纹发展,改善力学性能。

4) 拉拔试验表明,该复合注浆材料具有较好流动性、低泌水性、微膨胀性、适宜凝结时间和良好锚固性能,有效提升了全长锚固体系的力学性能、残余承载能力和最大变形量,延缓了声发射事件的发生,实现了巷道围岩的稳定性控制,在矿业领域具有广泛的应用前景。

参考文献(References):

- [1] 张进鹏,刘立民,刘传孝,等.基于预应力锚和自应力注的破碎围岩锚注加固应用研究[J].采矿与安全工程学报,2021,38(4): 774-783.
ZHANG Jinpeng, LIU Limin, LIU Chuanxiao, et al. Application of bolt-grouting reinforcement for broken surrounding rock based on prestressed bolt and self-stress grouting[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2021, 38(4): 774-783.
- [2] LIANG C, ZHAO P Q, ZOU H H, et al. Introducing fiber to enhance the mechanical properties and durability of polymer-modified cement-based coating[J]. Construction and Building Materials, 2023, 372: 130842.
- [3] 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.
- [4] 黄鑫,庞建勇,黄金坤,等.聚丙烯纤维混凝土强度正交试验研究[J].硅酸盐通报,2019,38(4): 1183-1190.

- HUANG Xin, PANG Jianyong, HUANG Jinkun, *et al.* Orthogonal test study on strength of polypropylene fiber concrete[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(4): 1183–1190.
- [5] 王春阳. 碳纤维布加固钢筋混凝土梁的抗弯试验研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2009, 31(8): 91–93.
- WANG Chunyang. Research on the resist bend of carbon fiber cloth reinforce ferroconcrete girder[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2009, 31(8): 91–93.
- [6] 郭荣鑫, 郭佳栋, 颜峰, 等. 聚丙烯纤维轻骨料混凝土力学性能及破坏机理研究[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(5): 1323–1330.
- GUO Rongxin, GUO Jiadong, YAN Feng, *et al.* Investigation on mechanical properties and failure mechanism of polypropylene fiber reinforced lightweight aggregate concrete[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(5): 1323–1330.
- [7] MAŁEK M, JACKOWSKI M, ŁASICA W, *et al.* Characteristics of recycled polypropylene fibers as an addition to concrete fabrication based on Portland cement[J]. *Materials*, 2020, 13(8): 1827.
- [8] 沈文峰, 王亮, 徐颖, 等. 冲击荷载下聚丙烯纤维水泥砂浆力学特性研究[J]. *煤炭科学技术*, 2022, 50(8): 68–74.
- SHEN Wenfeng, WANG Liang, XU Ying, *et al.* Study on mechanical properties of polypropylene fiber cement mortar under impact load[J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(8): 68–74.
- [9] 任青阳, 张勇, 许虎, 等. 砂浆中聚丙烯纤维掺量对预应力锚杆锚固性能影响研究[J]. *三峡大学学报(自然科学版)*, 2020, 42(6): 61–67.
- REN Qingyang, ZHANG Yong, XU Hu, *et al.* Study on the influence of content of polypropylene fiber in mortar on the anchoring performance of anchor bolt[J]. *Journal of China Three Gorges University (Natural Sciences)*, 2020, 42(6): 61–67.
- [10] AHMAD J, BURDUHOS-NERGIS D D, ARBILI M M, *et al.* A review on failure modes and cracking behaviors of polypropylene fibers reinforced concrete[J]. *Buildings*, 2022, 12(11): 1951.
- [11] NAJAF E, ABBASI H. Impact resistance and mechanical properties of fiber-reinforced concrete using string and fibrillated polypropylene fibers in a hybrid form[J]. *Structural Concrete*, 2023, 24(1): 1282–1295.
- [12] RAMANA P V, SURENDRANATH A. Assessment of endurance and microstructural properties effect on polypropylene concrete[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 52: 2184–2191.
- [13] SHEN D J, LIU C, LUO Y Y, *et al.* Early-age autogenous shrinkage, tensile creep, and restrained cracking behavior of ultra-high-performance concrete incorporating polypropylene fibers[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 138: 104948.
- [14] MA R Q, WANG M Y, LI X P, *et al.* Experimental investigation on dynamic mechanical properties of sandy clay treated with alkali-activated metakaolin cement and discrete polypropylene fibers[J]. *Underground Space*, 2022, 7(6): 1036–1055.
- [15] RASHAD A M. The effect of polypropylene, polyvinyl-alcohol, carbon and glass fibres on geopolymers properties[J]. *Materials Science and Technology*, 2019, 35(2): 127–146.
- [16] WAGNER T, KULIK D A, HINGERL F F, *et al.* Gem-selektor geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models[J]. *The Canadian Mineralogist*, 2012, 50(5): 1173–1195.
- [17] LOTHENBACH B, KULIK D A, MATSCHEI T, *et al.* Cemdata18: a chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials[J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 115: 472–506.
- [18] YU P, KIRKPATRICK R J, POE B, *et al.* Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(3): 742–748.
- [19] BERAN A, VOLL D, SCHNEIDER H. Dehydration and structural development of mullite precursors: an FTIR spectroscopic study[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(14): 2479–2485.
- [20] 王晨宇, 韦经杰, 龙武剑, 等. 纤维取向分布对水泥基复合材料力学性能的影响及其评价方法的研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(15): 52–64.
- WANG Chenyu, WEI Jingjie, LONG Wujian, *et al.* Review on the effect of fiber orientation distribution on mechanical performance of cement-based composites and its evaluated methods[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(15): 52–64.