



高水灰比下超细加工对硫铝酸盐水泥注浆材料微结构与力学性能影响

王艳芬 艾洁 程详 赵光明 李英明 孟祥瑞

引用本文:

王艳芬, 艾洁, 程详, 等. 高水灰比下超细加工对硫铝酸盐水泥注浆材料微结构与力学性能影响[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(8): 304–315.

WANG Yanfen, AI Jie, CHENG Xiang. Effect of ultrafine process on microstructure and mechanical properties of sulfoaluminate cement grouting materials under high water–cement ratio[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(8): 304–315.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2024-0611>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚丙烯纤维改性超细水泥复合注浆材料性能研究

Study on properties of polypropylene fiber–modified ultrafine cement composite grouting materials
煤炭科学技术. 2024, 52(7): 57–67 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1292>

聚羧酸减水剂对硫铝酸盐水泥基注浆材料影响

Effect of polycarboxylic acid superplasticizer on sulfoaluminate cement based grouting material
煤炭科学技术. 2025, 53(4): 348–361 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1918>

基于RSM的超细水泥注浆材料配比及性能优化模型

Based on Box–Behnken method superfine cement grouting material ratio and performance optimization model
煤炭科学技术. 2024, 52(8): 146–158 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1391>

超细硫铝酸盐水泥复合体系注浆加固性能优化

Optimization of grouting reinforcement performance of superfine sulfoaluminate cement composite system
煤炭科学技术. 2025, 53(6): 166–180 <https://doi.org/10.12438/cst.2025-0100>

氟石膏对高水充填材料性能的影响

The effect of fluorogypsum on the properties of high–water filling materials
煤炭科学技术. 2023, 51(6): 42–51 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-0248>

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

王艳芬, 艾洁, 程详, 等. 高水灰比下超细加工对硫铝酸盐水泥注浆材料微结构与力学性能影响[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(8): 304–315.

WANG Yanfen, AI Jie, CHENG Xiang, *et al.* Effect of ultrafine process on microstructure and mechanical properties of sulphoaluminate cement grouting materials under high water-cement ratio[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(8): 304–315.

高水灰比下超细加工对硫铝酸盐水泥注浆材料微结构与力学性能影响

王艳芬^{1,2}, 艾洁², 程详³, 赵光明^{1,3}, 李英明³, 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. 安徽理工大学 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:为解决矿用水泥注浆材料渗透性差、早期强度低等难题,有效控制深部巷道围岩变形,以硫铝酸盐水泥熟料、工业副产品脱硫石膏、生石灰作原料,利用煅烧处理协同超细加工工艺研发一种早强超细水泥注浆材料。基于多种表征手段,探究不同水灰比(0.8、1.0、1.2)下原料颗粒粒径对硫铝酸盐水泥注浆材料(SCGM)的浆液特性、力学性能和微观结构的影响规律。研究结果表明:随水灰比、粒径减小,SCGM的凝结时间缩短,泌水率降低,抗压强度逐渐提高;在0.8水灰比下原料粒径为1.5 μm时,SCGM2的8 h和7 d抗压强度分别为4.5、14.6 MPa,比对照组SCGM0提升80.0%、45.5%,初凝时间低至3 min,几乎无泌水现象,且实现微膨胀。TG-DTG、XRD及FTIR微观表征证实,SCGM的主要水化产物为AFt、Calcite和C-S-H凝胶,其中AFt含量随水灰比增大、粒径减小而提高;基于CEMDATA18数据库,建立硫铝酸盐水泥热力学模型,验证不同水灰比下SCGM水化产物的演变趋势,并证实随水灰比增大可促进AFt形成与生长;SEM分析表明,水灰比、粒径因素会影响SCGM水化产物的形貌、组分与结构密实度,在0.8水灰比下SCGM2中水化产物相互交接搭配,形成密实的三维网络结构,优化结石体结构,为早强超细水泥基注浆材料的研发提供新思路。

关键词: 注浆材料; 硫铝酸盐水泥; 脱硫石膏; 高水灰比; 超细加工; 力学性能

中图分类号: TD353

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2025)08-0304-12

Effect of ultrafine process on microstructure and mechanical properties of sulphoaluminate cement grouting materials under high water-cement ratio

WANG Yanfen^{1,2}, AI Jie², CHENG Xiang³, ZHAO Guangming^{1,3}, LI Yingming³, MENG Xiangrui¹

(1. State Key Laboratory of Mining Response and Disaster Prevention and Control in Deep Coal Mine, 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, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: In order to solve the problems of poor permeability and low early strength of mineral cement grouting materials, and effectively control the large deformation of surrounding rock in deep roadway, an early-strength superfine cement grouting material was developed by using sulfate cement clinker, industrial by-product desulphurized gypsum and quick lime as raw materials with using calcination treatment and ultrafine processing technology. The effects of particle size on slurry properties, mechanical properties and microstructure of sulphoaluminate cement grouting materials (SCGM) with different water-cement ratios (0.8, 1.0, 1.2) were investigated by various testing methods. The result shows that with the decrease of water-cement ratio and particle size, the setting time of SCGM is obviously shortened, the bleeding rate is reduced, and the compressive strength is gradually improved. At the water-cement ratio of 0.8 and raw material particle

收稿日期: 2024-05-09

策划编辑: 常琛

责任编辑: 李雅楠

DOI: 10.12438/cst.2024-0611

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: 王艳芬(1986—),女,山西晋中人,副教授,硕士生导师,博士。E-mail: wangyanfenyu@163.com

通讯作者: 程详(1987—),男,安徽淮南人,副教授,硕士生导师,博士。E-mail: cxaust@163.com

size of 1.5 μm , the compressive strength of SCGM2 at 8 h and 7 d is 4.5 MPa and 14.6 MPa respectively, which is increased by 80.0% and 45.5% compared with control group (SCGM0). The initial setting time is as low as 3 min, with almost no bleeding phenomenon observed, and micro expansion achieved. TG-DTG, XRD, and FTIR analyses confirm that the main hydration products of SCGM are Aft, Calcite and C-S-H gel. Moreover, an increase in water-cement ratio leads to higher Aft content while decreasing particle size results in similar effects on Aft formation. Based on CEMDATA18 database, a thermodynamic model of sulphoaluminate cement verifies the evolution trend of hydration products for SCGM under different water-cement ratios. It confirms that increasing the water-cement ratio promotes the formation and growth of Aft. SEM analysis reveals that both water-cement ratio and particle size influence the morphology, composition, and structural compactness of hydration products for SCGM. At a water-cement ratio of 0.8, the interaction between hydration products in SCGM2 forms a dense three-dimensional network structure, which optimizes calculi structure development. It provides new insights for early strength ultrafine cement-based grouting materials.

Key words: grouting material; sulfoaluminate cement; desulfurized gypsum; high water-cement ratio; ultra-fine processing; mechanical property

0 引 言

伴随我国浅部煤炭资源逐渐减少,煤矿开采日益趋向深部发展。深井巷道通常呈现出高地应力、强采动扰动、软岩性和高流变性等特征,导致巷道围岩变形量大且持续时间长^[1-3],对于煤矿安全生产带来严重威胁。作为一种常见的支护方法,注浆技术能有效改善岩体物理力学性质,增强岩体防水抗渗能力,提升巷道稳定性。然而,在“三高”和“两扰动”共同作用下,巷道岩体裂隙发生闭合,渗透性减小,原有注浆材料已无法满足其施工要求。因此,研发一种凝结速度快、早期强度高、可渗入 20 μm 以下裂隙的小粒径注浆材料,成为解决深部巷道微裂隙围岩加固问题的关键。

与传统硅酸盐水泥相比,硫铝酸盐水泥 (SAC) 具有硬化速度快、早期强度高、耐久性好等优点^[4-5],成为煤矿巷道破碎围岩加固、矿井水害治理等领域的理想注浆材料^[6];同时,SAC 作为一种低碳绿色水泥,在生产过程中总碳排放量减少约 40%^[7],且发电厂、冶炼厂等工厂排放大宗固废产物脱硫石膏,也可作为原料替代部分石灰,缓解环境压力^[8-10]。因此,众多学者投身于 SAC 水泥基注浆材料改性及机理研究中。NIE 等^[11]发现 SAC 水泥在水化速度、析水率、早期收缩性等方面优于硅酸盐水泥注浆材料,但可注性差,渗透性低,对深部围岩微裂隙注浆效果有限。研究证实,超细化处理水泥可提高浆液可注性,降低水灰比,改善注浆效果^[12]。ZHANG 等^[13]、YAN 等^[14]利用超细硫铝酸盐水泥熟料、硬石膏和

生石灰为原料,制备早期强度高的双液注浆材料,但对于以工业副产品脱硫石膏煅烧产物作原料,系统研究不同水灰比条件下原料粒径对绿色矿用超细硫铝酸盐水泥注浆材料 (SCGM) 微观结构、组分、浆液特性与力学性能内在关联鲜有报道。

为此,笔者利用硫酸盐水泥熟料、煅烧后脱硫石膏、生石灰为原料,通过超细加工工艺制备不同粒径的硫铝酸盐水泥注浆材料,探究 SCGM 在高水灰比 0.8、1.0、1.2 条件下的凝结时间、泌水率、流动度、体积变化性及力学性能随粒径演化规律,基于 TG-DTG、XRD、SEM 及 FTIR 测试手段配合热力学模型,分析 SCGM 的水化产物组分、含量、微观结构与抗压强度的内在关联,为高性能矿用水泥基注浆材料绿色发展提供理论与技术基础。

1 试 验

1.1 试验材料

硫铝酸盐水泥熟料,购自河南郑州登电集团有限公司,主要化学组成和矿物组成见表 1—表 2;脱硫石膏,购自安徽淮南,白色状粉末,XRD 检测结果如图 1a 所示,其结晶相主要由半水石膏和白云石 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 构成;经 700 $^{\circ}\text{C}$ 、5 h 高温煅烧处理后 XRD 检测结果如图 1b 所示,半水石膏脱水形成硬石膏,白云石部分脱碳转化为 $\text{Ca}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{CO}_3$ 和氧化镁,由于氧化镁反应性较强,与外界空气中水分子反应生成不定型 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ^[15],呈白灰色状粉末;石灰,白灰色状粉末,CaO 有效质量分数为 90%。

表 1 硫铝酸盐水泥熟料主要化学组成
Table 1 Main chemical composition of sulphoaluminate cement clinker

w(MgO)	w(Al_2O_3)	w(SiO_2)	w(CaO)	w(SO_3)	w(TiO_2)	w(Fe_2O_3)	烧矢量
2.05	27.38	12.23	43.20	8.68	1.45	2.86	2.15

表 2 硫铝酸盐水泥熟料主要矿物组成
Table 2 Main mineral composition of sulphoaluminate cement clinker

$w(\text{A/S})$	$w(\text{A/S})$	$w(\text{C}_4\text{A}_3\text{S})$	$w(\text{C}_2\text{S})$	$w(\text{C}_2\text{AF})$	$w(\text{CT})$
2.24	3.15	48.36	35.10	8.69	2.46

1.2 超细加工及原料配比试验

根据前期试验,将煅烧石膏与石灰按照 4 : 1 混

合得到组分 A,其粒径 D_{90} 为 $37.2\text{ }\mu\text{m}$,硫铝酸盐水泥熟料为组分 B,其粒径 D_{90} 为 $38.4\text{ }\mu\text{m}$ 。利用球磨机、气流磨加工细化,分别获得 2 种不同粒径的 A、B 组分;通过激光粒径分析仪(日本岛津 ASALD-7101)测试 A、B 组分 3 种粒径,分布曲线如图 2 所示,2 次超细化处理粒径 D_{90} 分别为 $29.2\text{ }\mu\text{m}$ 和 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

为探究颗粒粒径、高水灰比 (0.8、1.0、1.2) 对

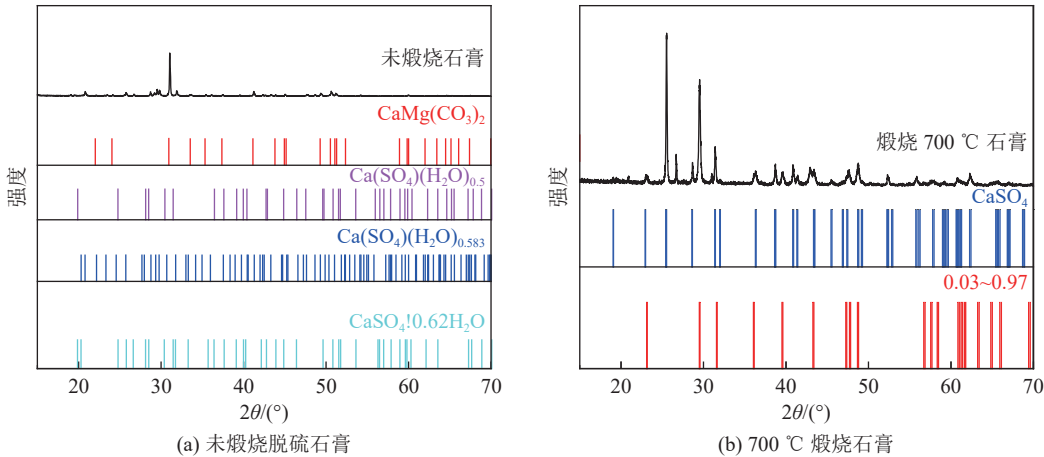


图 1 样品 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of the sample

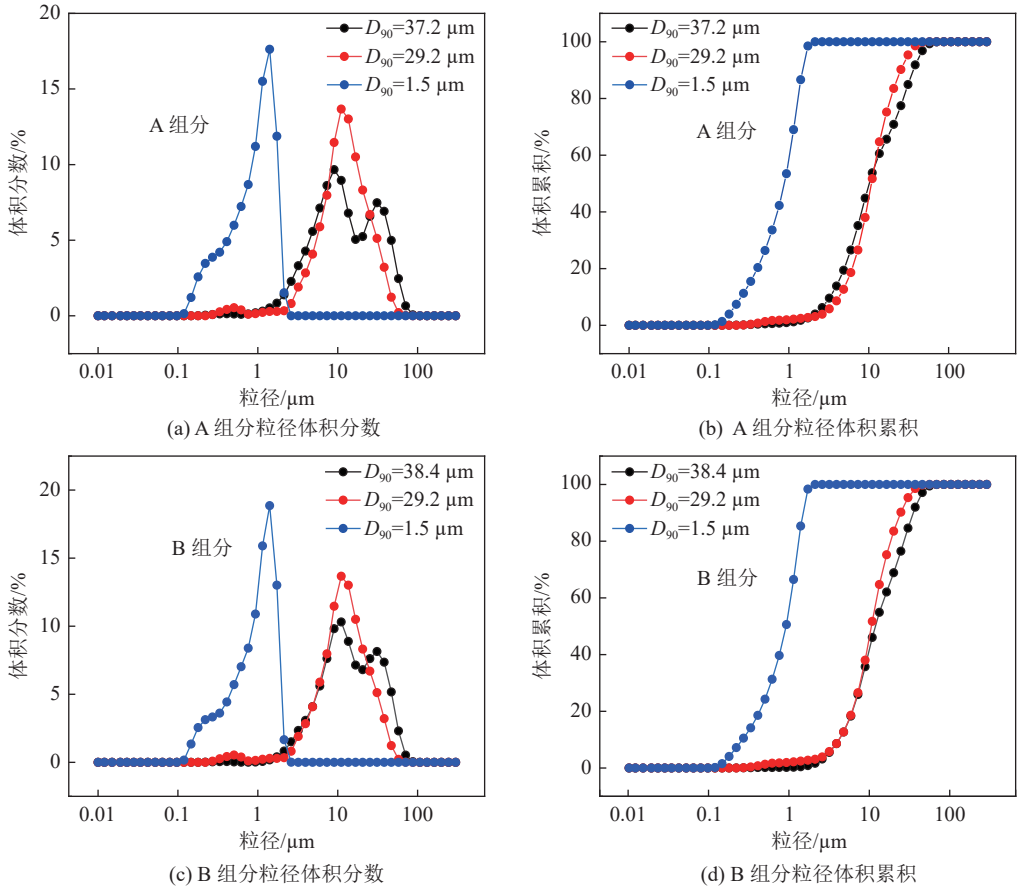


图 2 3 种粒径硫铝酸盐水泥熟料

Fig.2 Three particle sizes of sulfoaluminate cement clinker

SCGM 的影响, 特开展不同梯度水平试验, 见表 3。分别称取硫铝酸盐水泥熟料、煅烧石膏、石灰, 加入粉体搅拌机干拌 3 min; 按照不同水灰比, 称量适宜

水加入混合物, 高速搅拌 3 min, 使浆液均匀无沉渣, 即获得 SCGM; 随后进行浆液特性、力学性能及微观结构表征, 整个试验过程如图 3 所示。

表 3 注浆材料原料配比
Table 3 Raw material ratio of grouting materials

编号	样品	熟料/%	W/C	脱硫石膏/%	石灰/%	粒径 $D_{90}/\mu\text{m}$
SCGM0	S1	50	0.8	40	10	38.4
	S2	50	1.0	40	10	38.4
	S3	50	1.2	40	10	38.4
SCGM1	S4	50	0.8	40	10	29.2
	S5	50	1.0	40	10	29.2
	S6	50	1.2	40	10	29.2
SCGM2	S7	50	0.8	40	10	1.5
	S8	50	1.0	40	10	1.5
	S9	50	1.2	40	10	1.5

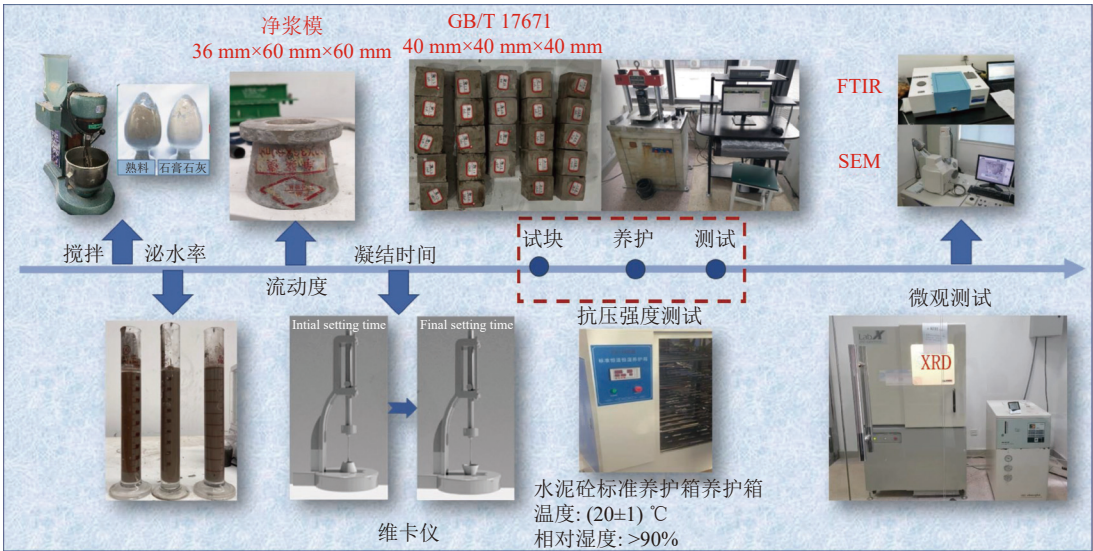


图 3 试验过程示意
Fig.3 Experimental process diagram

1.3 试验方法

力学性能: 将上述浆液倒入 40 mm×40 mm×40 mm 模具, 经振捣、抹平并放置在养护箱 24 h 脱模; 在(20±2)℃, 99% 相对湿度标准条件下养护不同龄期 (8 h、1 d、3 d、7 d、28 d); 利用水泥自动恒应力试验机 (YES-300, 上海英松工矿设备仪器) 进行抗压强度测试。

膨胀性能: L_0 为游标卡尺记录初始长度, L_1 为特定龄期长度, 线性膨胀率 a 计算公式为

$$a = [(L_1 - L_0)/L_0] \times 100\% \tag{1}$$

凝结时间: 依据 GB/T 1346—2011, 采用维卡仪

测量并记录初凝与终凝时间。

泌水率: 将浆液注入量筒并记录初始浆液刻度 L_3 , 静置 1、3、10 min 后, 记录浆液与水界面对应刻度 L_4 , 泌水率 b 计算公式为

$$b = [(L_3 - L_4)/L_3] \times 100\% \tag{2}$$

流动度: 将 S1 ~ S9 浆液倒入标准净浆模, 缓慢提起并计时, 通过测量其自由流动 1、3、10 min 后 3 个不同方向浆液扩散直径, 在误差范围内取平均值并记录为流动度。

TG/DTA: 使用德国 Netzsch STA 449 F5 综合热分析仪进行 TG/DTA 分析, 测试原料煅烧过程中热

量和质量变化。测试范围 30 ~ 800 ℃, 在氮气流下以每分钟 10 ℃ 升温速率获得同步热分析。

微观性能: 将规定龄期不同试件取出并破碎成小块或粉末, 利用 X 射线衍射仪 (XRD, 日本岛津 XRD-6000)、扫描电子显微镜 (SEM, 日本日立 S-3000 N) 及傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 分别对试块组分、微观形貌及表面官能团进行分析。

2 结果与讨论

2.1 凝结时间

图 4 为不同水灰比下 3 种 SCGM 的凝结时间。由图可知, 超细加工对 SCGM 凝结时间具有显著影响, 初终凝时间随粒径减小逐渐缩短。尤其水灰比 0.8 时, SCGM2 的初凝、终凝时间为 3 min 和 6 min,

比对照组 SCGM0 分别缩短 81.3%。水泥原料粒径越小, 越有利于与水分子接触结合, 加速水化反应; 大比表面积颗粒易发生晶格畸变, 加剧颗粒不稳定性, 进一步导致凝结加快。随水灰比增加, 各试样 SCGM 初终凝时间发生大幅延迟, 当水灰比 1.2 时, SCGM2 初凝、终凝时间分别比 0.8 水灰比延长 5.7 倍和 4.2 倍。这主要与高水灰比导致反应前体引发成核、加速水化反应浓度时间延长有关^[16]; 同时水化产物之间搭接交错程度减弱, 结构骨架疏松, 水泥浆液凝结需要更多水化产物来填充结构性孔隙^[17]。此外, SCGM 初终凝时间差随水灰比、粒径增加而增大, 说明其水化加速时间越长, 即水灰比与粒径增大会延迟 SAC 水泥水化的诱导期结束, 延缓水化进程, 最终延长整个水化加速周期^[17]。

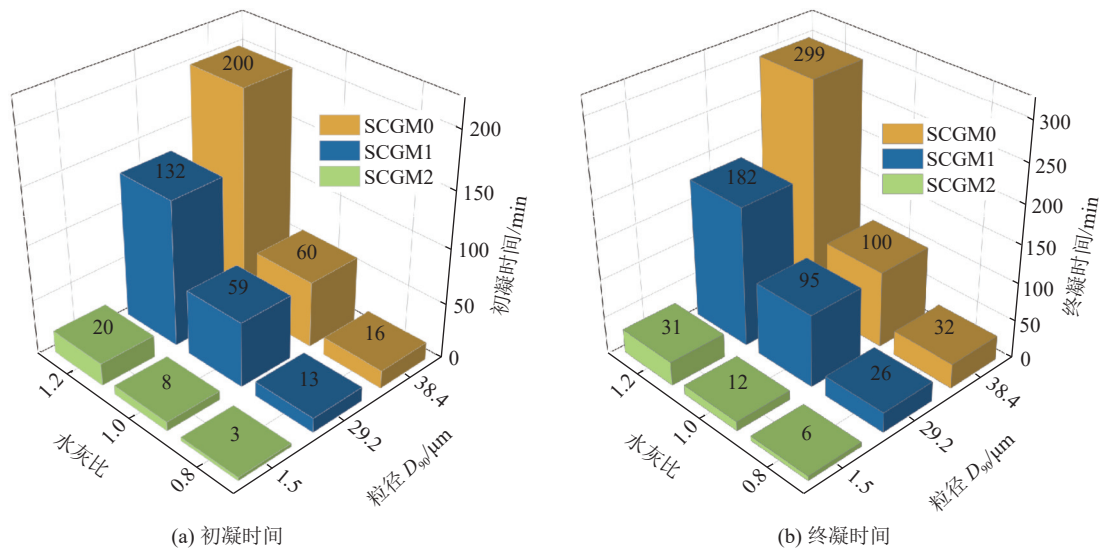


图 4 不同水灰比下 3 种 SCGM 的凝结时间

Fig.4 Setting time of three SCGM with different water-cement ratios

2.2 泌水率

泌水率是表征注浆材料稳定性的重要指标。图 5 为不同水灰比下 3 种 SCGM 的泌水率。在不同水灰比 (0.8 和 1.0) 下, 3 种 SCGM 的泌水率均为 0, 即超细处理对特种注浆材料的析水性无明显影响。当水灰比 1.2 时, 对照组 SCGM0 表现出明显析水现象, 且随静置时间延长而不断增长, 10 min 后泌水率高达 2.5%。而经过超细处理, 注浆材料的析水性显著下降, SCGM1 的泌水率降低到 2.0%, 超细 SCGM2 泌水率几乎为 0。该结果表明, 超细化处理有利于高水灰比下硫铝酸盐水泥的浆液稳定性, 抑制泌水现象。泌水现象是水泥水化进程中水化、絮凝、固结及重力沉降相互作用结果, 与自由水消耗速度、絮凝结构强弱、固化速度、水泥粒度及密度显著

相关。在高水灰比下, 更多自由水易于析出, 水泥由于重力沉降及水化阶段形成水化膜逐渐失去充分水化机会, 由于水泥粒径和比表面积差异, 导致自由水消耗速度不同而产生不同析出量, 且粒径越小, 自由水消耗速度越慢, 泌水率越大。同时, 随静置时间延长, 颗粒重力沉降趋势进一步加剧泌水现象。

2.3 流动度

为了研究超细处理对注浆材料可注性的影响, 在不同水灰比下对 SCGM 的流动度进行探索, 如图 6 所示。随着时间的延长, 注浆材料的流动度先增大后趋于稳定, 在 0.8 水灰比下, 10 min 时 3 种浆液的流动度分别达 109.0、83.0、75.1 mm, SCGM1、SCGM2 较对照组 SCGM0 缩小 31.1%、23.9%。这是由于低水灰比协同原料超细处理, 加速水化反应

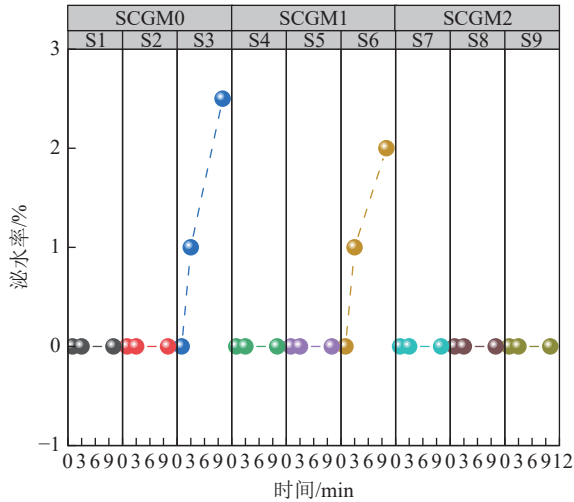


图5 不同水灰比下3种SCGM的泌水率

Fig.5 Bleeding rate of three SCGM with different water-cement ratios

并增加了对自由水的消耗,进而阻碍颗粒间相对滑动,运动阻力变大。同时,水化产物钙矾石 (AFt) 和水化硅酸钙 (C-S-H) 组成的网状结构进一步阻止了浆液的流动趋势。随水灰比变大至 1.0, SCGM0、SCGM1 浆液流动度迅速增长。当水灰比上升到 1.2 时, 2 种浆液流动度最大达到 262.5、256.9 mm, 表明高水灰比、适宜粒径下, 较多水分子利于硫铝酸钙 (Yeelimite) 的充分水化, 剩余的自由水为浆液提供较低的塑性黏度而自由扩散, 促进流动。然而, 当粒径低至 $1.5\ \mu\text{m}$ 时, 超细粒径会导致 SCGM2 浆液塑性黏度明显增大, 阻碍浆液流动, 因而水灰比增大对浆液流动度的促进作用并不明显。

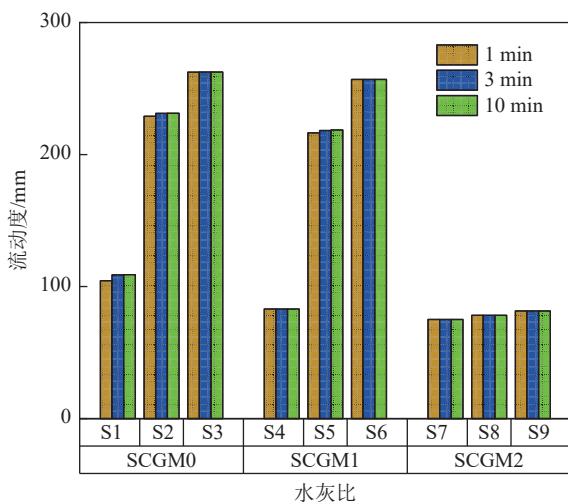


图6 不同水灰比下3种SCGM的流动度

Fig.6 Fluidity of three SCGM with different water-cement ratios

2.4 膨胀性能

研究证实, SAC 水泥会通过 Yeelimite 的快速反

应性及生成产物 AFt 表现出明显的收缩补偿性能, 硬化后 AFt 的继续生长虽会导致一定的膨胀, 但其本身晶体生长形态与内部孔隙结构等因素对结石体的体积也会产生影响。为了探究 SCGM 结石体养护龄期、水灰比、原料粒径与膨胀率内在关联, 对不同水灰比下 3 种 SCGM 结石体的体积膨胀性进行研究, 如图 7 所示。由图可知, SCGM 膨胀率随水灰比增大、粒径减小而增大。1~7 d 龄期内, 结石体的早期膨胀率增加幅度较大, 呈现线性增加, 继续延长水化时间, 7 d 后膨胀率上升趋势不再明显, 甚至出现略降低 (SCGM2), 但均实现了微膨胀特性。而当水灰比 1.2 时, 7 d 龄期 SCGM2 的膨胀率达到最大值 0.25%, 比 SCGM0 提升 9.8%。即适宜水灰比条件下, 超细处理对特种水泥的体积变化具有显著影响, 粒径越小, 体积膨胀率越大, 越利于材料与岩体界面黏结特性。这种现象可归于 2 点: 一方面较低水灰比时, 浆液中水化离子迁移率、反应产物形成的空间量及自干燥等因素, 会限制 Yeelimite 的早期水化^[18]; 另一方面, 小的粒径具有高反应活性, 利于发生溶解与水化, 促进 AFt 晶体的生长与发育。

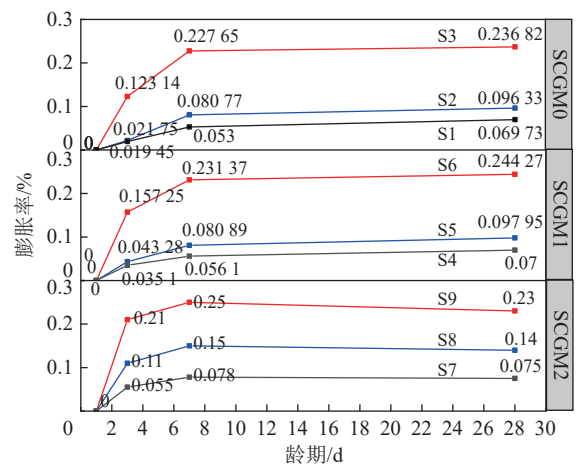


图7 不同水灰比下3种SCGM结石体的膨胀性

Fig.7 Expansion of three SCGM calculi with different water-cement ratios

2.5 力学性能

图 8 为不同水灰比下 3 种 SCGM 的抗压强度。可以看出随水灰比增大, SCGM 结石体的抗压强度逐渐下降, 即试块抗压强度与水灰比呈负相关关联。当水灰比 0.8 时, 随粒径细化, 相同龄期下 SCGM 结石体的抗压强度不断增加, 尤其粒径为 $1.5\ \mu\text{m}$ 时, SCGM2 的抗压强度达到最佳, 8 h 和 7 d 分别达 4.5、14.6 MPa, 比对照组 SCGM0 提升 80.0%、45.5%, 表现明显早强特性。这是由于同一水灰比下 SAC 水泥中粒径减小, 无水 Yeelimite 水化速度加快, 产生的

大量 AFt 水化产物彼此连接形成骨架结构, 提供了较高的早期强度^[19]。但伴随养护龄期延长, SCGM2 试块的后期抗压强度 28 d 略有降低, 0.8 水灰比下, 抗压强度较 7 d 下降 0.68%, 可能是由于水化后期未完全水化的硅酸二钙 (C₂S) 及大量 AFt^[20] 填满 SCGM 基体内部空间, 且过量 AFt 相互挤压导致水泥基体出现微裂纹, 进而影响力学强度。

2.6 水化产物及微观结构分析

为了分析特种水泥注浆材料水化产物, 对比了不同水灰比 SCGM2 养护 28 d 结石体的 TG 和 DTG 曲线, 如图 9 所示。S7、S8、S9 试样在 50 ~ 800 °C 之间热降解行为基本相似, 其过程主要分为 2 个阶段: 100 °C 左右出现的质量损失可归为 AFt 和 C-S-H 凝胶产物的脱水分解所致; 600 ~ 750 °C 之间的质量损失主要是碳酸钙 (Calcite) 热分解造成^[21], 具体反应过程见式(3)—式(10)。随水灰比的增加, 100 °C 处 DTG 曲线的峰面积逐渐增大, 说明了结石体中 AFt 和 C-S-H 凝胶产物质量分数不断增多, 且水灰比的增大有助于促进 SCGM2 的水化反应, 生成更多 AFt 和 C-S-H 水化产物。

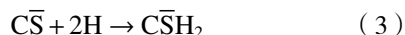


图 10 为 SCGM 养护 28 d 结石体的 XRD 图谱。由图可知, 不同水化条件下 3 种 SCGM 结石体的主要水化产物为 AFt、硬石膏 (Anhydrite) 与 Calcite, 未消耗完全的 C₂S 和 Yeelimite。当水灰比为 0.8 时, 经过超细处理的 SCGM1、SCGM2 结石体中 AFt 衍射峰强度明显增强, 且随粒径减小而增大, 表明超细化处理能有效提高 SCGM 水化进程, 加快 AFt 生成速

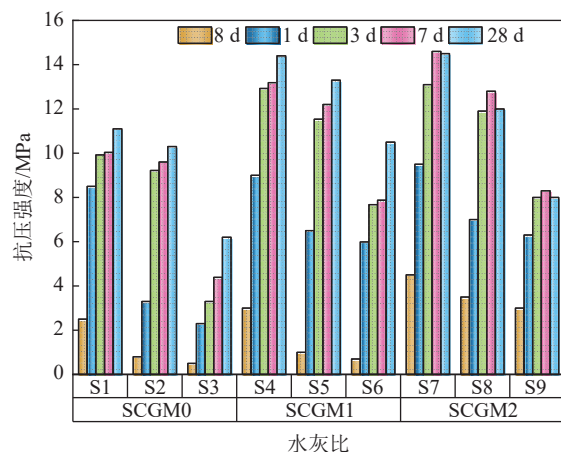
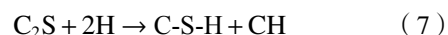
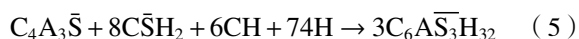
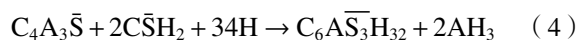


图 8 不同水灰比下 3 种 SCGM 的抗压强度

Fig.8 Compressive strength of three SCGM with different water-cement ratios



率^[22]。进一步地证实 SCGM2 中 AFt 的特征峰随水灰比增加而增强, 表明水灰比越大, 结石体中 AFt 水化产物含量越多。

基于 CEMDATA18 数据库, 进行硫铝酸盐水泥热力学建模, 设定水泥 100 g, 煅烧石膏 80 g, 石灰 20 g 及一定水灰比, 并额外补充适宜 O₂ 保持体系平衡, 得到图 11。水灰比由 0.8 增至 1.0 时, AFt 质量

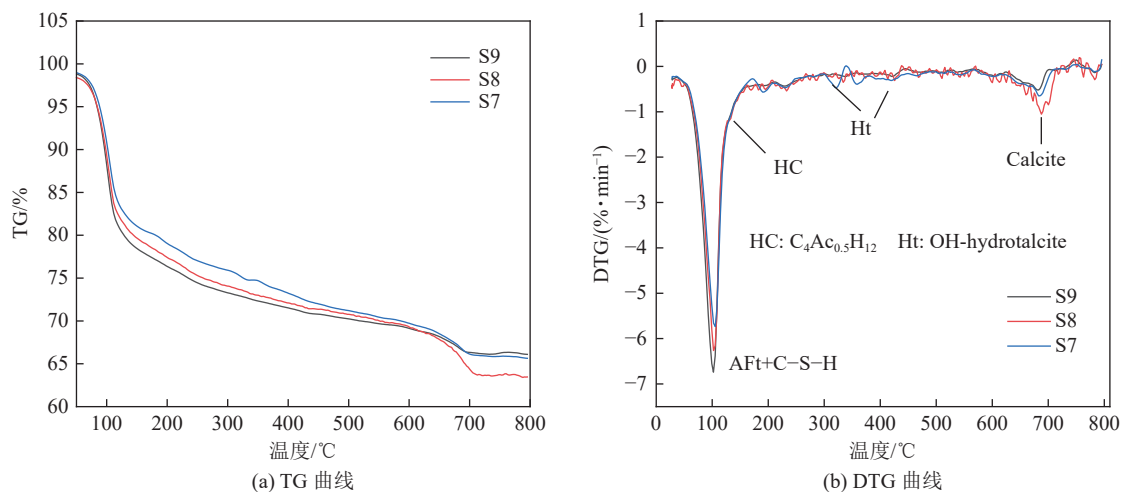


图 9 SCGM2 的 TG-DTG 曲线

Fig.9 TG-DTG curve of SCGM2

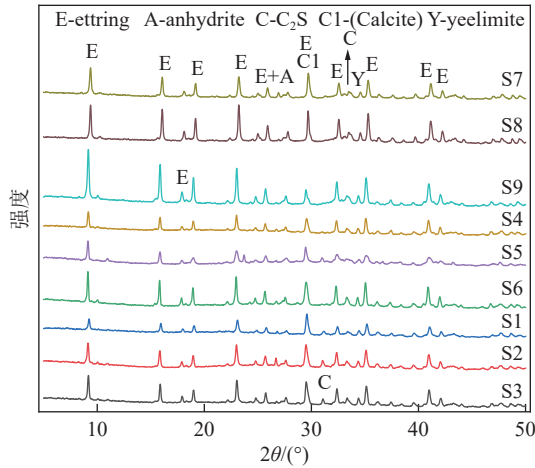


图 10 SCGM 水化 28 d 的 XRD 图谱

Fig.10 XRD patterns of SCGM hydrated for 28 d

分数由 14.19% 增长至 34.44%，C-S-H 凝胶质量分数略微降低，Anhydrite 质量分数趋向于 0，而碳酸盐物质表现趋势与 TG-DTG 曲线一致，碳酸钙质量分数在水灰比 1.05 时达到最大值 9.747%。当 1.0 至 1.2 水灰比时，AFt 质量分数出现微量提高，增幅仅在 5% 以内。理论分析结果表明，0.8 至 1.2 高水灰比范围内，水灰比增大可促进 AFt 的形成，与 XRD、TG-DTG 试验表征结果一致。

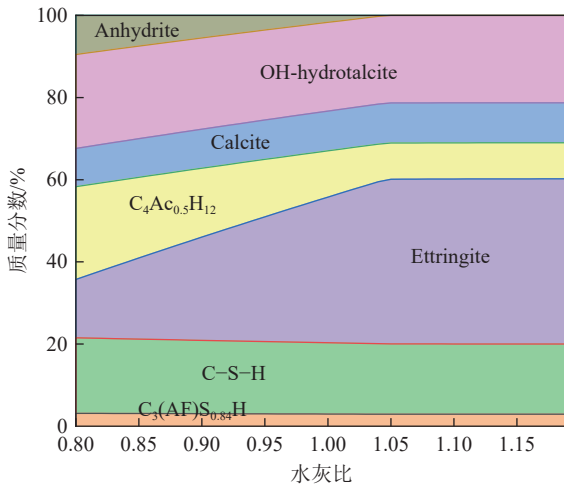


图 11 SCGM 热力学计算图

Fig.11 SCGM thermodynamic calculation diagram

图 12 为 SCGM 养护 28 d 结石体的 FTIR 光谱。其中，1 192、1 107 cm^{-1} 处吸收峰与 $\nu_1 [\text{SO}_4]^{2-}$ 不对称拉伸振动有关^[23]。 $\nu_3 [\text{SO}_4]^{2-}$ 在 1 167 cm^{-1} 、1 151 cm^{-1} 及 $\nu_1 [\text{SO}_4]^{2-}$ 在 603 cm^{-1} 处的吸收峰与 Anhydrite 相关。991 cm^{-1} 和 911 cm^{-1} 附近出现的 $\nu_3 \text{Si-O}$ 振动、843 cm^{-1} 处出现的 $\nu_1 \text{Si-O}$ 振动可归为 SCGM 中 C_2S ，513 cm^{-1} 处的 $\nu_4 \text{Si-O}$ 振动来自于 C-S-H 中的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中 Si-O 键吸收峰^[24]。1 012 cm^{-1} 、

1 020 cm^{-1} 处的吸收峰，可归结于 $[\text{Al}(\text{OH})]$ 及 851 cm^{-1} 处的 $[\text{AlO}_4]$ 四面体在 AFt 的中弯曲振动，1 114 cm^{-1} 附近的 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 不对称拉伸振动可能来自 AFt 和 Yeelimite^[25]。3 628 cm^{-1} 、3 438 cm^{-1} 处属于水中自由基和相关 $[\text{-OH}]$ 的振动频率特征峰^[26]，其中 3 628 cm^{-1} 的振动为半碳水化铝酸盐 $[\text{OH}]^-$ 的振动，3 438 cm^{-1} 、1 652 cm^{-1} 归为 AFt 的 $[\text{OH}]^-$ 振动。在 875 cm^{-1} -878 cm^{-1} 、1 420 cm^{-1} 出现的吸收峰是由于 SCGM 中 Calcite 存在引起的 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 振动^[27]。

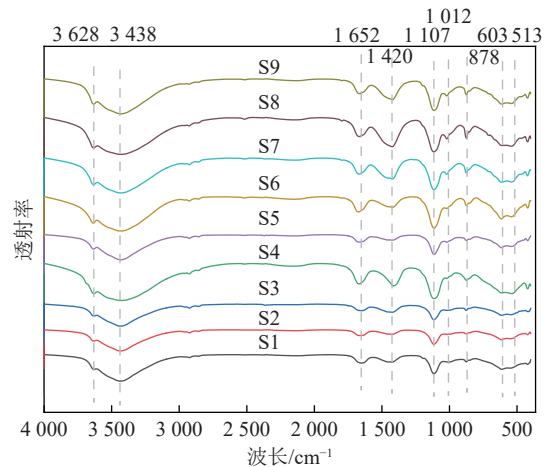


图 12 SCGM 水化 28 d 的 FTIR 图谱

Fig.12 FTIR spectrum of SCGM hydration for 28 d

对各试样 FTIR 曲线 800 ~ 1 300 cm^{-1} 波数进行拟合得到相应反卷积拟合图，如图 13 所示。图 14 为经过计算后不同水化产物波数和仿真曲线波峰面积百分比，回归系数 (R^2) 约 0.999^[28]。表中列出了各拟合峰对应的水化产物，包括 Calcite、AFt、Anhydrite、C-S-H 及原料 C_2S 、Yeelimite 等。其中，可以清晰观察到 915 cm^{-1} 、983 cm^{-1} 处的振动峰，表明水泥结石体中含有部分残余 C_2S 未发生水化反应。在相同水灰比下，经过超细处理后 2 种 SCGM 注浆材料的 S-O 键对应拟合峰面积占比明显增大，尤其 SCGM2 中 AFt 含量最多；随水灰比增加，S-O 键对应拟合峰面积占比也逐步增大。这些结果均揭示，硫铝酸盐水泥注浆材料的水化产物 AFt 含量与原料粒径呈负相关关联，与水灰比呈正相关关联。

图 15 为注浆材料水化 28 d 结石体断面的 SEM 图片。可以看出，SCGM 的水化产物主要为 AFt、C-S-H 与 Calcite^[29]，但不同水灰比、粒径 SCGM 水化产物的形貌、组分与结构密实度显著不同。水灰比为 0.8 时，SCGM0(图 15a)以无定形 C-S-H 凝胶、立方状 Calcite 产物为主，针棒状 AFt 晶体较少，整体结构较为疏松，部分尚未水化水泥颗粒清晰可见^[28]；与

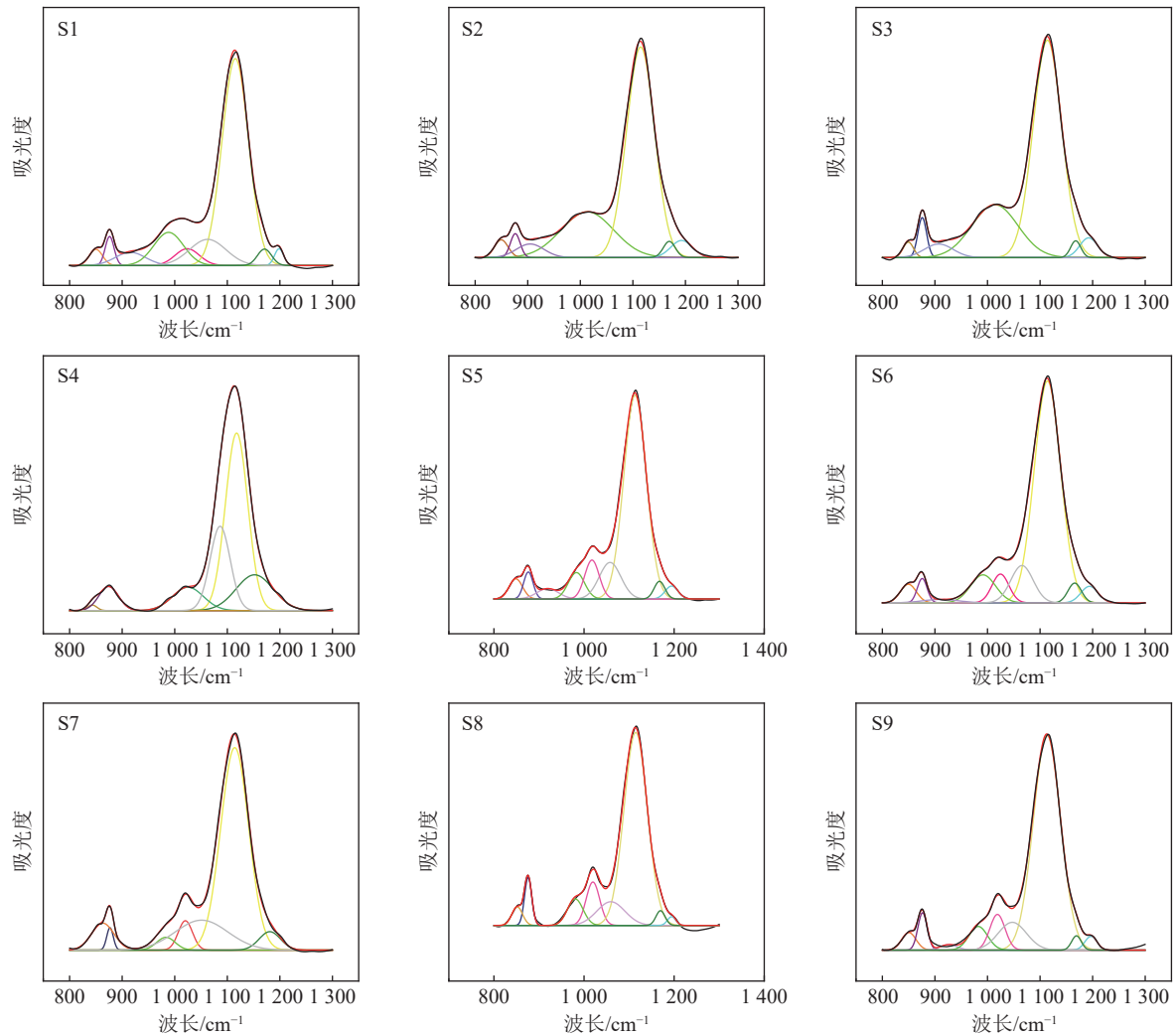


图 13 FTIR 图谱的反卷积拟合图片

Fig.13 Deconvolution fitting images of FTIR spectrum

基准组相比, SCGM1(图 15d)中针状 AFt 明显增多, 且与其它水化产物相互嵌合, 增强了彼此之间黏结力, 密实度改善; 随粒径进一步减小, SCGM2(图 15g)的水化微观结构更加致密, 大量发育良好的长针状 AFt 将水泥产物紧密包裹, 彼此交叉搭接, 形成一个牢固结合的三维网络结构。这些现象表明, 原料的超细处理能显著促进水泥水化进程, 尤其利于水化产物 AFt 的生成、发育并缠绕包裹水泥基体, 优化基体的微观结构, 提升致密性。此外, 相较于 0.8 水灰比, 高水灰比(如 1.0 和 1.2)的 SCGM 中 AFt 数量增多, 但结构疏松, 且水灰比越大, 水泥基体孔隙越多, 不利于强度增长^[17]。

3 结 论

1) 硫铝酸盐水泥注浆材料的浆液特性与原料粒径、水灰比显著相关, 随水灰比、粒径减小, SCGM 的初终凝时间缩短, 泌水率降低, 流动度减小, 体积

膨胀率随水灰比增大、粒径减小呈增大趋势; 当原料粒径为 1.5 μm 、水灰比为 0.8 时, SCGM2 的初凝时间低至 3 min, 无泌水现象, 实现良好微膨胀特性。

2) 适宜超细处理有助于提升硫铝酸盐水泥注浆材料的力学性能, 且抗压强度与粒径呈正相关、与水灰比呈负相关关联; 当原料粒径为 1.5 μm 时, SCGM2 的力学性能最佳, 其在 0.8 水灰比下 8 h 与 7 d 抗压强度分别达 4.5、14.6 MPa, 比对照组 SCGM0 提升 80.0%、45.5%, 早强特性优化。

3) TG-DTG、XRD 与 FTIR 分析表明, SCGM 的主要水化产物包括 AFt、Calcite 和 C-S-H 凝胶, 其中 AFt 含量随粒径减小、水灰比增大而增多, 与热力学建模分析结果一致。SEM 分析表明, 随粒径的超细处理, SCGM 水化产物的形貌、组分与结构密实度明显改变, 尤其在 0.8 水灰比下, SCGM2 中大量发育良好的长针状 AFt 与其它水化产物相互交叉搭接, 形成紧密包裹的三维网络结构, 基体致密性有效

官能团	S1		S2		S3		S4		S5		S6		S7		S8		S9	
	W	A	W	A	W	A	W	A	W	A	W	A	W	A	W	A	W	A
AlO ₄ 拉伸	850	2.4	849	2.5	849	1.6	843	0.6	848	3.6	849	3.3	863	6.7	851	2.9	850	2.9
CO ₃ ²⁻ 弯曲	876	2.8	876	2.4	875	3.5	874	5.8	876	3.4	875	2.6	876	1.6	875	5	876	4
Al-O-H 弯曲	1 023	4.5	1 013	24.7	1 014	24.2	1 025	8.7	1 017	7.5	1 024	5.4	1 020	4.6	1 019	8	1 019	6.3
SiO ₄ 不对称拉伸	915	4.4	904	3.9	907	3.9	906	0.1	919	3	911	7.7					926	1.2
	988	10.8							983	5.8	991	1.4	983	2.6	980	6	982	5.1
	1 062	10.5							1 057	10.6	1 065	9.2	1 051	17.4	1 059	10	1 047	9.1
							1 086	20.6										
	1 115	60.3	1 114	60.7	1 114	61.6	1 117	48.1	1 113	61.4	1 114	64.4	1 114	62.7	1 114	65.1	1 113	67.9
							1 151	16.1										
SO ₄ ²⁻ 不对称拉伸	1 170	2.6	1 169	2	1 167	1.7			1 167	2.5	1 165	3.1			1 169	2	1 169	1.6
													1 180	4.4				
	1 198	1.7	1 192	3.8	1 192	3.5			1 194	2.2	1 165	2.9			1 194	1	1 196	1.9
注：		Yeelimite	C ₂ S	Anhydrite			C-S-H		Ettringite		Calcite							

注：W 为波数，cm⁻¹；A 为仿真曲线波峰面积，%。

图 14 SCGM 水化 28d 产物的红外光谱带位置和仿真曲线波峰面积相对含量
Fig.14 Infrared spectral band position and peak area percentage of simulation curve of hydration products for SCGM after 28 d

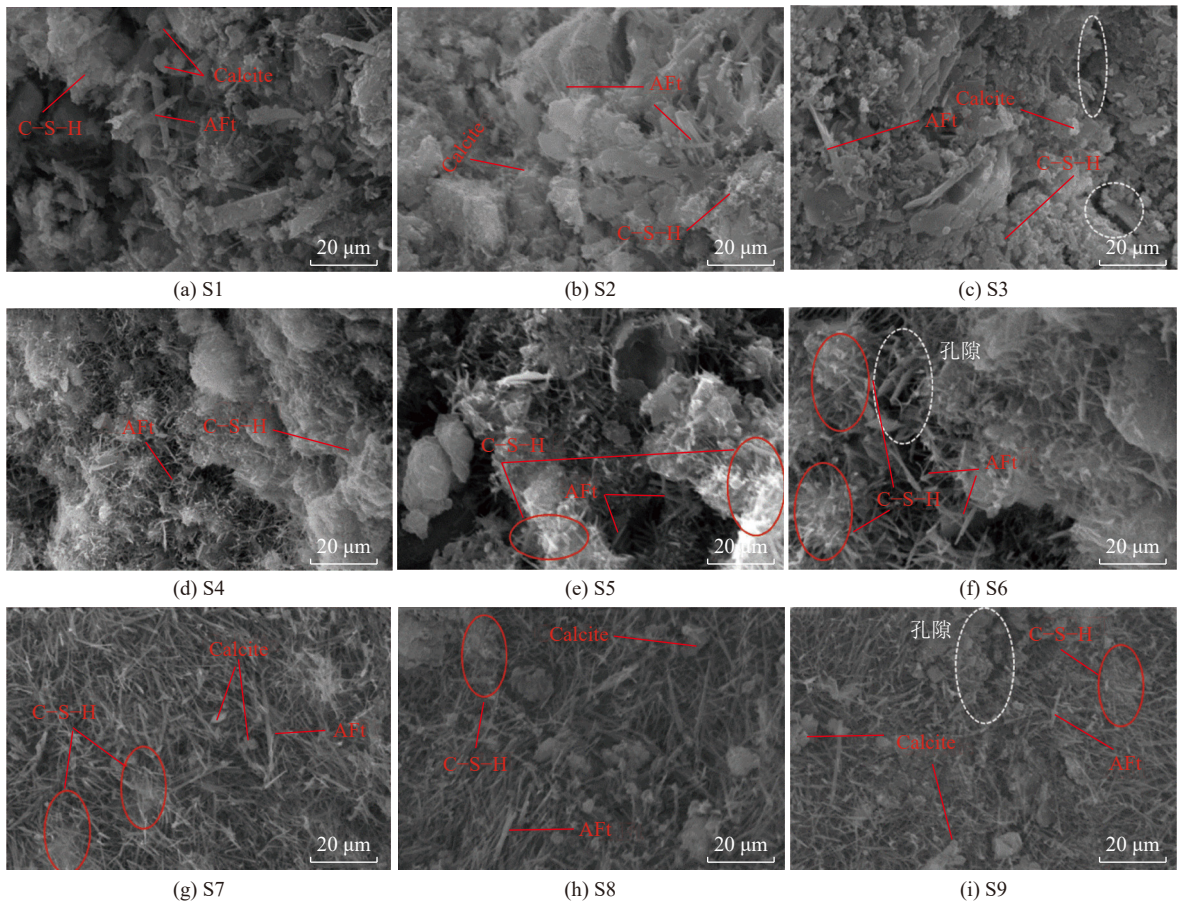


图 15 SCGM 水化 28 d 的 SEM
Fig.15 SEM images of SCGM hydrated for 28 d

改善。

4) 高水灰比硫铝酸盐水泥注浆材料可通过改变水灰比、颗粒粒径因素,有效调控凝结时间和力学性能,满足不同工程需求和强度要求。超细 SCGM2 具有凝结速度快、早期强度高优势,但塑性黏度大,单一浆液流动度较低,在工程应用中可基于双液注浆工艺施工,后续可通过添加减水剂、缓凝剂来进一步改善双液注浆材料的流动度,调控凝结时间,以适应实际工程需求。

参考文献(References):

- [1] 张海波,狄红丰,刘庆波,等.微纳米无机注浆材料研发与应用[J].煤炭学报,2020,45(3):949-955.
ZHANG Haibo, DI Hongfeng, LIU Qingbo, et al. Research and application of micro-nano inorganic grouting materials[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(3): 949-955.
- [2] 管学茂,李雪峰,张海波,等.深井软岩无机有机复合注浆加固材料研发与应用[J].煤炭科学技术,2023,51(8):1-11.
GUAN Xuemao, LI Xuefeng, ZHANG Haibo, et al. Research and application of inorganic and organic composite grouting reinforcement materials in deep weak rock[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(8): 1-11.
- [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] IRICO S, GASTALDI D, CANONICO F, et al. Investigation of the microstructural evolution of calcium sulfoaluminate cements by thermoporometry[J]. Cement and Concrete Research, 2013, 53: 239-247.
- [5] GAO D Y, MENG Y, YANG L, et al. Effect of ground granulated blast furnace slag on the properties of calcium sulfoaluminate cement[J]. Construction and Building Materials, 2019, 227: 116665.
- [6] 赵磊,王杰,孙勇,等.复合缓凝剂改性硫铝酸盐水泥注浆材料性能试验研究[J].煤炭技术,2024,43(1):34-39.
ZHAO Lei, WANG Jie, SUN Yong, et al. Experimental study on properties of composite retarder modified sulfoaluminate cement grouting material[J]. Coal Technology, 2024, 43(1): 34-39.
- [7] YANG L, HUANG Q T, CHE Q F, et al. Effect of long-term drying on the performance of sulfoaluminate cement[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27: 4664-4672.
- [8] 张洋洋,张群力,赵庆新,等.硫铝酸盐水泥水化产物-铝凝胶的研究进展[J].材料导报,2024,38(14):126-134.
ZHANG Yangyang, ZHANG Qunli, ZHAO Qingxin, et al. Research progress on aluminum hydroxide gel in calcium sulfoaluminate cement[J]. Materials Reports, 2024, 38(14): 126-134.
- [9] 潘昱菡,易浩,杨涛,等.硫铝酸盐水泥-煤基固废胶凝材料研究[J].非金属矿,2023,46(2):98-101,106.
PAN Yuhao, YI Hao, YANG Tao, et al. Study on sulfoaluminate cement-coal-based solid waste cementitious material[J]. Non-Metallic Mines, 2023, 46(2): 98-101, 106.
- [10] 权刘权,罗治敏,李东旭.脱硫石膏胶凝性的研究[J].非金属矿,2008,31(3):29-32.
QUAN Liuquan, LUO Zhimin, LI Dongxu. Study on cementing performance of desulfurization gypsum[J]. Non-Metallic Mines, 2008, 31(3): 29-32.
- [11] NIE S, WANG J F, LAN M Z, et al. Effect of Portland cement versus sulfoaluminate cement on the properties of blended lime-based mortars prepared by carbide slag[J]. Materials, 2019, 12(7): 1012.
- [12] 赵光明,王艳芬,艾洁,等.矿用水泥基注浆材料的发展及展望[J].中国矿业大学学报,2024,53(1):1-22.
ZHAO Guangming, WANG Yanfen, AI Jie, et al. Development and prospect of cement-based grouting materials for coal mine[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2024, 53(1): 1-22.
- [13] ZHANG J W, GUAN X M, LI H Y, et al. Performance and hydration study of ultra-fine sulfoaluminate cement-based double liquid grouting material[J]. Construction and Building Materials, 2017, 132: 262-270.
- [14] YAN Z X, ZHANG H B, ZHU Y. Hydration kinetics of sulfoaluminate cement with different water/cement ratios as grouting material used for coal mines[J]. Magazine of Concrete Research, 2022, 74(20): 1056-1064.
- [15] 张世国.苛性氧化镁和烧结氧化镁羟基化性能的系统研究[J].耐火与石灰,2017,42(2):53-58.
ZHANG Shiguo. Systematic study on hydroxylation properties of caustic magnesia and sintered magnesia[J]. Refractories & Lime, 2017, 42(2): 53-58.
- [16] BURRIS L E, KURTIS K E. Water-to-cement ratio of calcium sulfoaluminate belite cements: Hydration, setting time, and strength development[J]. Cement, 2022, 8: 100032.
- [17] WANG C L, SONG M M. Influence of water-cement ratio and type of mixing water on the early hydration performance of calcium sulfoaluminate (CSA) cement[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2021, 2021(1): 5557763.
- [18] CHEN I A, HARGIS C W, JUENGER M C G. Understanding expansion in calcium sulfoaluminate-belite cements[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(1): 51-60.
- [19] 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 sulfoaluminate cement grouting material[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(S2): 747-754.
- [20] 王培铭,赵丕琪,刘贤萍.基于Rietveld精修法的水泥熟料物相定量分析[J].建筑材料学报,2015,18(4):692-698.
WANG Peiming, ZHAO Piqi, LIU Xianping. Quantitative analysis of cement clinker by rietveld refinement method[J]. Journal of Building Materials, 2015, 18(4): 692-698.
- [21] XIE Z L, YUAN Q, YAO H, et al. Hardened properties and microstructure change of sulfoaluminate cement modified with dif-

- ferent doses of styrene-butadiene rubber latex[J]. [Construction and Building Materials](#), 2023, 400: 132618.
- [22] 刘小星. 矿用特种水泥基注浆材料的改性研究 [D]. 焦作: 河南理工大学, 2019.
- LIU Xiaoxing. Study on modification of special cement-based grouting materials for mining[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2019.
- [23] BRINDLEY G W. Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures[J]. [Engineering Geology](#), 1977, 11(2): 156–157.
- [24] YANG Y, JI T, LIN X J, et al. Biogenic sulfuric acid corrosion resistance of new artificial reef concrete[J]. [Construction and Building Materials](#), 2018, 158: 33–41.
- [25] DENG X F, GUO H Y, TAN H B, et al. Comparison on early hydration of Portland cement and sulfoaluminate cement in the presence of nano ettringite[J]. [Construction and Building Materials](#), 2022, 360: 129516.
- [26] LI H Y, LIU Y, XU C, et al. Synergy effect of synthetic ettringite modified by citric acid on the properties of ultrafine sulfoaluminate cement-based materials[J]. [Cement and Concrete Composites](#), 2022, 125: 104312.
- [27] ZHANG A L, ZHANG L C. Influence of cement type and water-to-cement ratio on the formation of thaumasite[J]. [Advances in Materials Science and Engineering](#), 2017, 2017(1): 7643960.
- [28] JIA F H, SUN H, YU L Y, et al. Effects of different gypsum varieties on the hydration and mechanical properties of red mud-based ferrite-rich sulfoaluminate cement[J]. [Journal of Materials Research and Technology](#), 2023, 24: 3086–3097.
- [29] WANG C, HE H, WANG Y L, et al. Effects of fluorogypsum and flue-gas desulfurization gypsum on the hydration and hardened properties of alkali slag cement[J]. [Crystals](#), 2021, 11(12): 1475.