

• 水利与土木工程 •

DOI:10.15961/j.jsuese.202100524



基于NMR技术的孔隙结构与充填体强度关联机制

张友志¹, 甘德清^{1*}, 薛振林¹, 刘志义¹, 陈 勋²

(1.华北理工大学 矿业工程学院, 河北 唐山 063210; 2.北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083)

摘 要:充填料浆凝固后形成的充填体中含有大量的孔隙, 孔隙对充填体力学性能的影响尚不明确。为探究充填体内孔隙结构与充填体单轴抗压强度(uniaxial compressive strength, UCS)的关联机制, 利用十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)调节充填体内的孔隙含量, 采用低场核磁共振技术(nuclear magnetic resonance, NMR)测试充填体内部孔隙的横向弛豫时间, 利用压力机测试充填体的UCS, 利用扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)获取充填体破坏面孔隙结构的微观图像, 对孔隙的孔径分布进行了分析, 对孔径的分形特征进行了研究。结果表明: 充填体内孔隙总量随着养护龄期的增加逐渐降低, 且SDS掺量越高, 样品在14与28 d时的孔隙总量越接近; 多害孔隙的占比随着养护龄期的增加明显降低, 且与样品的UCS呈负相关, 无害孔隙、低害孔隙、有害孔隙的占比在各龄期间变化较小; SDS掺量为所用水泥质量的0.2%时对样品的UCS最有益; 孔径在5~130 nm区间的孔隙数量具有较为明显的分形特征, 而孔径不在该区间的孔隙数量不具有分形特征; 水泥水化产物中的钙矾石呈簇状, 钙矾石因生长、发育、延伸而挤占了孔隙空间是孔隙总量、多害孔隙数量随养护龄期增加不断降低的微观原因。研究结果可以为更全面地理解充填体强度提供理论支撑。

关键词:充填体; 核磁共振; 孔隙结构; 单轴抗压强度; 关联机制

中图分类号:TD853

文献标志码:A

文章编号:2096-3246(2022)04-0121-08

Correlation Mechanism Between Pore Structure and Backfill Strength Based on NMR Technology

ZHANG Youzhi¹, GAN Deqing^{1*}, XUE Zhenlin¹, LIU Zhiyi¹, CHEN Xun²

(1.College of Mining Eng., North China Univ. of Sci. and Technol., Tangshan 063210, China;

2.School of Civil and Environmental Eng., Univ. of Sci. and Technol. Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The backfill formed by the solidification of the filling slurry contains a large number of pores, and the influence of pores on the mechanical properties of the backfill is not clear. In order to explore the correlation mechanism between the pore structure and the uniaxial compressive strength (UCS) of the backfill, sodium dodecyl sulfate (SDS) was used to adjust the pore content of the backfill. Low-field nuclear magnetic resonance (NMR) technology was used to test the transverse relaxation time of the internal pores, the UCS was tested by a press, and the microscopic image of the damaged surface pore structure was obtained by scanning electron microscope (SEM). The pore size distribution was analyzed, and the fractal characteristics of the pore size were studied. The results showed that the total pores in the backfill gradually decrease with the increase of curing age, and the higher the SDS content, the closer the total pores of the sample at 14 and 28 d. The proportion of multi-damaging pores decrease significantly with the increase of the curing age, and it is negatively correlated with the UCS of the sample. The proportions of non-damaging pores, less-damaging pores, and damaging pores change little during each age. When the SDS content is 0.2% of the quality of the cement used, the UCS of the sample is the highest. The number of pores with pore diameters in the range of 5~130 nm has obvious fractal

收稿日期:2021-06-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51774137);河北省自然科学基金资助项目(E2019209326);华北理工大学研究生创新项目(CXZZBS2020137)

作者简介:张友志(1990—),男,博士生.研究方向:充填采矿理论与技术. E-mail: zhangyouzhi@ncst.edu.cn

*通信作者:甘德清, E-mail: 17330544396@163.com

网络出版时间:2022-06-28 08:43:26

网络出版地址:https://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1773.TB.20220627.0933.002.html

characteristics, while the number of pores with pore sizes outside this range do not have fractal characteristics. The ettringite in the hydration products is clustered, and the clustered ettringite squeezes the pore space due to growth, development, and extension. This is the microscopic reason why the total number of pores and the number of multi-damaging pores decrease with the increase of curing age. The research results can provide theoretical support for a more comprehensive understanding of the strength of the backfill.

Key words: backfill; NMR; pore structure; UCS; correlation mechanism

随着国家政策导向的发展,充填采矿法已经成为了现代矿山开采的主要手段^[1-3]。充填环节是将矿山开采留下的采空区运用充填料浆予以充填,待料浆凝固形成充填体后支撑采空区围岩^[4]。这一方法既可以管理地下采空区地压,又可以处理地表大量囤积的选矿尾砂,在矿山企业的安全生产与环境保护中起到了重要作用^[5-7]。充填料浆一般由尾砂、水泥、水和其他化学添加剂复合而成^[8],在地表制备完成后经由管道输送至井下采空区,实现对地压的管理。近年来,在料浆的输送过程中,为降低管道输送阻力,提高输送效率,泵送剂的使用越来越广泛^[9-10]。泵送剂一般由减水剂、缓凝剂、引气剂等成分复合构成^[11],其中,引气剂能够使得料浆中的气体含量增加^[12-14],这是料浆流动性能提高的原因之一。但是,料浆中所携带的气体,会有一部分留在凝固后的充填体中,形成孔隙,这些孔隙会对充填体的力学性能产生一定影响,为此,学者们做了大量的研究工作。

在孔隙结构特征获取手段方面,黄大观等^[15]将混凝土试件切割成10~20 mm厚的薄片,采用混凝土气孔结构分析仪分析了混凝土内部的孔隙结构,发现在混凝土中掺加玄武岩-聚丙烯混杂纤维,孔隙结构随着纤维掺量增加呈现先减小后增大的规律;徐文彬等^[16]采用扫描电镜(SEM)获取了微孔裂隙、孔隙、孔洞等不完整结构发育,发现它们的宽度在1~10 μm不等,多呈零散、孤立状分布;Choi等^[17]采用高分辨率图像分析仪,利用线性横向法捕捉了切割面孔隙结构的精细图形布局,量化了引气剂和硅灰对湿喷混凝土喷吹前后孔隙特性的影响。在分析孔隙结构与充填体强度关联性方面,李文臣等^[18]对养护龄期为28 d的充填体试样进行了单轴抗压强度(UCS)测试和压汞法孔隙结构测试,发现28 d时的UCS与其孔隙率存在一定的线性相关规律,且多害孔体积与UCS的线性相关性比孔隙率与UCS的线性相关性更为显著;Hilal等^[19]研究了不同添加剂对泡沫混凝土强度的影响,采用光学显微镜和扫描电镜观察切割面,在一定密度下,尽管添加物的组合增加了孔隙率,但由于减少了连通性,通过防止它们的合并获得了更高的强度;Nežerka等^[20]采用显微技术、纳米压痕和微观力学建模等方法,对含废大理石粉的水泥浆料进行了相识别和宏观性能评价,定量分析了界面过渡区和孔隙率增加对大理石粉浆料凝固

体的影响。可知,前人已经在该领域取得了丰硕的成果,但是,前人在获取孔隙结构时,手段大多对孔隙结构是带有破坏性质的,例如,高分辨率图像分析仪与SEM主要针对的是样品切割面;另外,在衡量孔隙对强度的影响时多停留在使用孔隙率阶段,而孔隙率代表的是孔隙总体积占充填体总体积的比例,不能反应孔隙的大小、分布与结构。因此,本文将采用低场核磁共振技术(NMR)对充填体进行孔隙结构的无损探测,获取各孔径的孔隙占比跟随引气剂掺量、养护龄期的变化特征,并联合分形理论与SEM,探究孔隙结构与UCS的关联机制,为丰富充填体强度理论提供基础。

1 实验

1.1 实验材料及设备

实验所用尾砂为某银矿尾砂,无磁性,对核磁共振测试过程无影响。水泥采用的是普通硅酸盐水泥P·O 42.5。采用NKT6100-D激光粒度仪对尾砂与水泥的粒级组成进行测试(对水泥进行测试时,分散介质为无水乙醇),结果如图1所示,其重要粒级组成参数见表1;料浆载体为普通城市自来水;引气剂选用上海美加净日化有限公司生产的十二烷基硫酸钠(SDS)。充填体孔径分布测试采用的是苏州纽迈MesoMR12-060H-I核磁共振测试系统,主磁场强度0.3 T,采样带宽2 000 kHz,其各组成部分如图2所示。充填体单轴抗压测试采用的是上海华龙WHY-600型单轴压力机,量程600 kN,精度0.01 kN。充填体内部孔隙结构获取采用的是日本JEOL JSM-6390A电镜扫描仪。

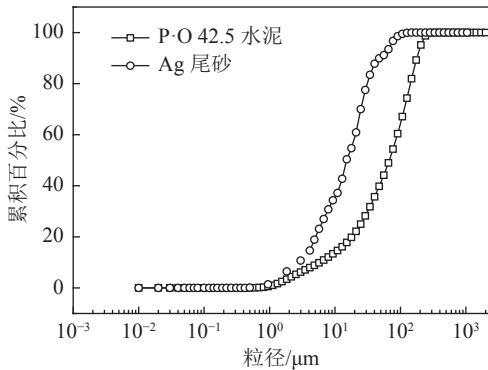


图1 尾砂与水泥的粒级组成

Fig. 1 Particle size distribution curves of tailings and cement

表 1 重要粒径组成参数

Tab. 1 Important particle size parameters			
材料	$d_{av}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$
银矿尾砂	81.22	67.75	177.31
P.O 42.5 水泥	19.44	14.82	42.94

注: d_{av} 为加权平均粒径, d_{50} 为累积百分比50%时的粒径, d_{90} 为累积百分比90%时的粒径。

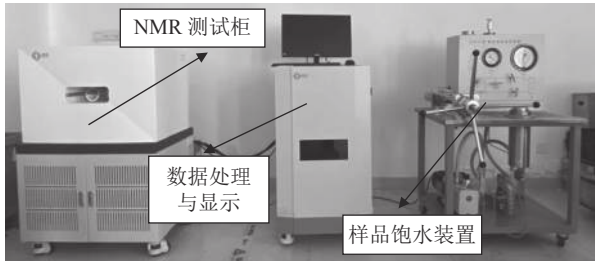


图 2 核磁共振测试系统
Fig. 2 NMR test system

1.2 实验方案

综合考虑料浆的流动性及充填体的强度需求, 将料浆的质量浓度设为76%, 灰砂比设为1:4。根据文献[12,21], SDS掺量定为水泥质量的0.2%、0.4%、0.6%, 并设置未添加的对照组, 料浆配比方案见表2。实验时, 先制备所需料浆, 然后分别制作 $\phi 25\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 与 $70.7\text{ mm}\times 70.7\text{ mm}\times 70.7\text{ mm}$ 两种试块(NMR测试实验的试样标准为 $\phi 25\text{ mm}\times 50\text{ mm}$, 该标准的样品无法通过单轴抗压实验获取有效的强度值, 故制作了两种试块), 并在养护箱中养护, 养护温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 湿度为90%。等到养护龄期到达7、14与28 d时, 对 $\phi 25\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 样品先进行加压饱水(饱水是为了让核磁共振测试仪识别孔隙中的水), 饱水时长为4 h, 然后进行核磁实验; 对 $70.7\text{ mm}\times 70.7\text{ mm}\times 70.7\text{ mm}$ 样品进行 UCS实验。为保证实验数据可靠性, 各实验均采用3块样品进行测试, 如果3次实验结果非常接近, 以3次实验的平均值作为实验值; 如果有明显与其他两块样品结果不一致的, 舍弃该样品, 取其他2次实验的平均值作为实验值。此外, 对28 d的 $\phi 25\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 样品测试完孔隙分布后, 破坏样品, 并对破坏面进行 SEM实验, SEM图像用于对NMR实验结果的分析与补充。

表 2 料浆配比方案

Tab. 2 Slurry ratio scheme			
样品名称	质量浓度(wt)/%	灰砂比	SDS掺量/%
A0	76	1:4	—
A1	76	1:4	0.2
A2	76	1:4	0.4
A3	76	1:4	0.6

2 结果与讨论

2.1 样品峰面积随龄期的变化

NMR技术测试的是氢质子(^1H)在外部静态磁场干扰下的弛豫时间, 其中的横向弛豫时间(T_2)被广泛用于描述多孔介质中的孔隙特征或渗流特性[22]。本实验所有样品在7、14、28 d时的横向弛豫时间与信号强度关系如图3所示。

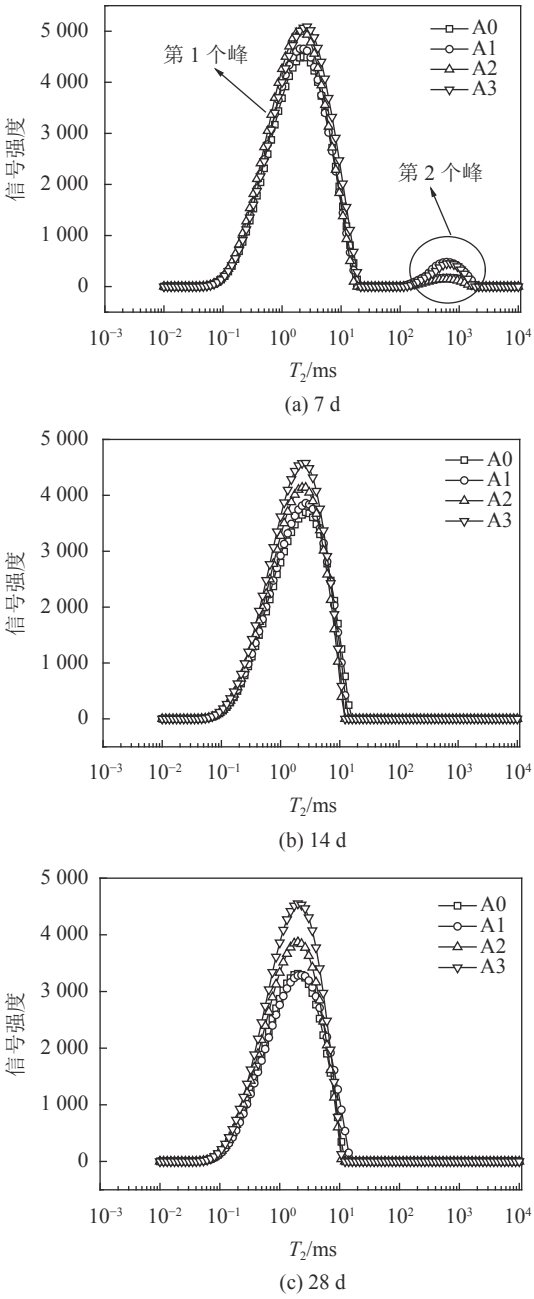


图 3 各龄期样品的 T_2 与信号强度关系

Fig. 3 Relationship between T_2 and signal intensity of samples at different curing ages

由图3(a)可以看出, 充填体样品在7 d时展现出两个峰; 由图3(b)与(c)看出, 在14与28 d时, 仅表现出一个峰。一般而言, 不同的峰代表不同孔径范围的

孔隙, T_2 小的峰代表的是孔径小的孔隙;相反, T_2 越大代表孔径越大^[23]。结合图3展现出的规律可知:充填体样品在7 d时,存在两个不同孔径范围的孔隙,一种较小的孔径与一种较大的孔径,且二者之间不连续;而到了14 d以后,孔径较大的孔隙已经不存在了。峰的面积可以用来描述该峰所对应孔隙的数量^[22],本实验所有样品在各养护龄期时的峰面积见图4,其中,7 d时的峰面积为两个峰面积之和。可以看出,随着养护龄期的不断增加,所有样品峰面积均为不断下降,且在由7到14 d的下降幅度大于由14到28 d的下降幅度。这说明,充填体内孔隙的数量随着时间的增加持续减少,且在14 d之前,减少的更快;14 d之后,孔隙数量减少速率放缓,而且SDS掺量越高,14与28 d时的孔隙数量差距就越小。

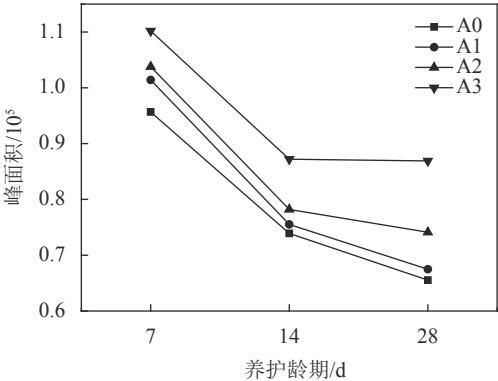


图 4 样品在各养护龄期时的峰面积

Fig. 4 Peak area of all samples at each curing age

2.2 孔径分布对UCS的影响

充填体样品内所存在孔隙的半径可以运用图3中的 T_2 计算,即每个 T_2 对应着一个孔隙半径^[23],计算如下:

$$\frac{1}{T_2} = \rho \frac{a}{r} \tag{1}$$

式中: T_2 为横向弛豫时间; r 为孔隙半径; ρ (nm/ms) 是每个 T_2 对应孔径的表面弛豫率,为常数,在类似混凝土的多孔介质中,一般取12^[24]; a 为几何常数,柱形孔隙取2,球形孔隙取3。

另外,某个 T_2 的信号强度代表了该 T_2 所对应孔径的孔隙量,而峰面积的本质是所有信号强度的积分和。因此,某个 T_2 对应孔径的孔隙在所有孔隙中的占比可以用该 T_2 对应的信号强度比上峰面积得出。假设孔隙为球形,根据式(1)计算样品内所存在的孔隙的半径,并将孔隙按孔径划分为4类^[25]: 无害孔隙($r < 20$ nm); 低害孔隙($20 \text{ nm} \leq r < 100$ nm); 有害孔隙($100 \text{ nm} \leq r < 200$ nm); 多害孔隙($r \geq 200$ nm)。在此分类下,各样品在不同龄期时,孔径分布如图5所示。从图5可看出: 样品在各龄期时内部孔隙均以低害孔隙为主,每个

样品的低害孔隙占比在各龄期都达到了50%左右; 无害孔隙与有害孔隙的占比在各龄期间的变化非常小,前者随龄期在15%上下轻微浮动,后者随龄期在20%上下轻微浮动; 多害孔隙的占比随着养护龄期的增加有明显的下降趋势,从7到28 d,所有样品多害孔隙的占比平均下降了8.5%。

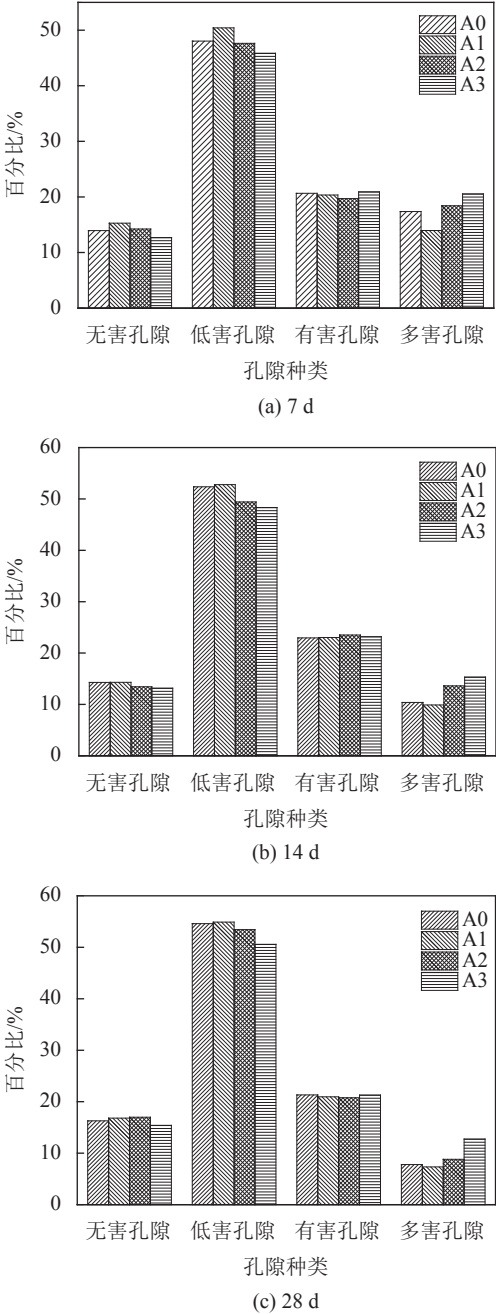


图 5 样品在各龄期时的孔隙种类分布

Fig. 5 Distribution of pore types of samples at each curing age

此外,根据文献^[25],在NMR测试中,可以运用式(2)计算样品的孔隙率:

$$p = \sum_i \frac{m_i}{M_b} \cdot \frac{S_b}{s} \cdot \frac{G_b}{g} \cdot \frac{V_b}{V_{\text{sample}}} \cdot 100\% \tag{2}$$

式中: p 为孔隙率, %; m_i 为充填体样品 T_2 谱中第 i 个信号的强度; M_b 为标准样品所有信号强度的总和; S_b 为标准样品在 NMR 测试时的扫描次数; s 为充填体样品在 NMR 测试时的扫描次数; G_b 为标准样品的接收增益; g 为充填体样品的接收增益; V_b 为标准样品的含水量; V_{sample} 为充填体样品的体积, cm^3 。

运用式(2)计算可得, 在 7 d 时, 4 组充填体样品(A0~A4)的孔隙率分别为 10.3%、11.1%、12.5%、14.4%。经过压汞实验法, 得出 7 d 时 4 组充填体样品的孔隙率分别为 9.7%、10.6%、11.8%、13.9%, 可知, 2 种方法的平均误差为 4.8%, 非常接近, 证明运用核磁共振技术测试充填体的孔隙是可行的。

不同样品在各龄期时的 UCS 结果如图 6 所示。从图 6 可看出: SDS 掺量在 0.2% 时, 各龄期的 UCS 均高于未参加 SDS 的对照组; 而 SDS 掺量在 0.4%、0.6% 时, 各龄期的 UCS 相较于对照组均产生了不同程度的劣化, 这是因为 SDS 属于阴离子表面活性剂, 在掺量较少时, 引入的气泡在其表面会产生“壁面作用”, 具有一定的阻碍能力, 来减少气泡的合并, 这也是 SDS 稳定气泡、调节气泡大小和分布的作用机理, 当掺量较大时, 由 SDS 引入料浆的气体过多, 气泡之间开始突破这种“壁面作用”, 发生融合现象, 产生大气泡^[26], 凝固以后表现为较大的多害孔隙。另外, 从图 5 中还可以看出, 在每个养护龄期, 不同 SDS 掺量的样品中多害孔隙占比表现出的变化规律基本一致, 即随着 SDS 掺量的增加, 多害孔隙占比先降低后升高, 转折点为 0.2%, 这个规律与图 6 中样品 UCS 在各龄期的变化规律正好相反。综上可知, 在 4 类孔隙中, 多害孔隙的占比与样品的 UCS 表现出明显的负相关性, 其他种类的孔隙的占比与样品的 UCS 相关性不明显。

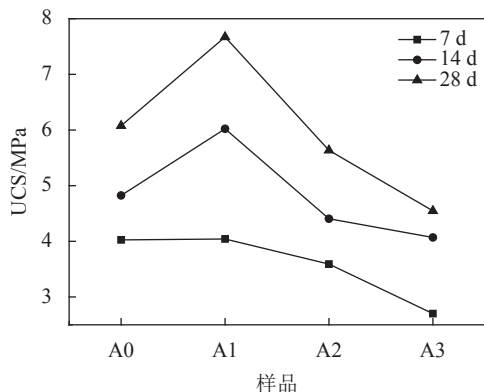


图 6 各龄期不同样品的 UCS 变化规律

Fig. 6 Changes of UCS in different samples at different curing ages

结合上述负相关性, 对样品的多害孔隙占比与 UCS 值进行回归, 可得不同龄期时样品多害孔隙占比对 UCS 影响的数学模型, 如式(3)所示:

$$\begin{cases} y = 4.41 \cdot e^{\frac{0.0058}{x-0.22}}, R^2 = 0.90, 7 \text{ d}; \\ y = 4.11 \cdot e^{\frac{0.0014}{x-0.099}}, R^2 = 0.94, 14 \text{ d}; \\ y = 4.33 \cdot e^{\frac{0.0049}{x-0.065}}, R^2 = 0.91, 28 \text{ d} \end{cases} \quad (3)$$

式中, x 为样品的多害孔隙占比, y 为样品的 UCS 值。由式(3)可看出, 3 个龄期的数学模型决定系数 R^2 均超过了 0.9, 表明, 该模型能够有效地描述充填体样品多害孔隙占比与 UCS 值之间的数学关系。

2.3 孔径分形特征

分形理论是将自然界中物体的自相似特征用一个幂律函数来表示, 用来描述物体在各不同尺度上数量的规律性^[27], 表达如式(4)所示:

$$N(r) \propto r^{-D_f} \quad (4)$$

式中: r 为孔隙半径; $\propto$ 为正比于; $N(r)$ 代表半径大于 r 的孔隙总数; D_f 为分形维数, 在 3 维空间中, 分形维数在 2~3 之间时代表物体数量具有分形特征^[23]。

如前所述, T_2 谱中信号强度的分布可以看作是各孔径孔隙总量的分布, 即某一横向弛豫时间 T_{2i} , 所对应的信号强度即是半径为 r_i 的孔隙总体积 V_{pi} , 那么孔隙的总体积(即峰面积)可以表述为:

$$V_p = \sum_{i=1}^n V_{pi} \quad (5)$$

式中, V_p 为孔隙的总体积(峰面积), V_{p1} 为 T_2 谱中第 1 个弛豫时间所对应的信号强度, V_{pn} 为 T_2 谱中最后 1 个弛豫时间所对应的信号强度。在孔隙为球形的假设下($a=3$), 结合式(1)的计算方法, 可得出半径为 r_i 的孔隙总数 N_i 表示为:

$$N_i = \frac{V_{pi}}{\frac{4}{3}\pi r_i^3} = \frac{V_{pi}}{36\pi(\rho T_{2i})^3} \quad (6)$$

根据分形理论, 半径大于 r_i 的孔隙总数可以表示为:

$$N(r_i) = \sum_j^n N_j = \sum_j^n \frac{V_{pj}}{36\pi(\rho T_{2j})^3} \quad (7)$$

式中, $j=i+1$ 。联合式(4)和(7), 可得:

$$N(r_i) = \sum_j^n \frac{V_{pj}}{36\pi(\rho T_{2j})^3} \propto (3\rho T_{2i})^{-D_f} \quad (8)$$

为方便计算分形维数 D_f , 对式(8)两边取对数, 得:

$$\lg\left(\sum_j^n \frac{V_{pj}}{(T_{2j})^3}\right) + \lg \frac{1}{36\pi\rho^3} = -D_f \lg(3\rho) - D_f \lg(T_{2i}) \quad (9)$$

式中, $36\pi\rho^3$ 和 3ρ 为常数。

由式(9)可得出, 在双对数坐标中, $N(r)$ 与 T_2 关系曲线的斜率即是分形维数。针对本次实验最终强度(28 d UCS)时的样品, 经过判别, D_f 符合 2~3 之间的

只有孔径在5~130 nm区间的孔隙,不同SDS掺量样品28 d时5~130 nm区间孔隙的分形维数如图7所示。

由图7可看出:在5~130 nm孔径区间,实验值拟合方程的决定系数 R^2 均超过了0.98,说明该孔径区间的孔隙数量具有明显的分形特征,即该区间内的孔隙数量并非杂乱无章,而是存在一定规则的;但是,28 d时每个样品在5~130 nm孔径区间内的孔隙分形维数全部在2.37~2.41之间,变化较小,说明SDS的掺入,

并不能引起该孔径区间孔隙的分形维数发生明显改变,即不能明显改变该孔径区间孔隙的产生规律。另外,孔径小于5 nm,以及孔径大于130 nm的孔隙,无法在上述双对数坐标中以较高的决定系数生成拟合方程,或者无法使 D_f 落在2~3之间,说明这两个区间内的孔隙数量,不具有分形特征,他们的产生具有更多的随机性,由SDS掺入所带来的孔隙总量的变化,也主要集中在这两个区间内。

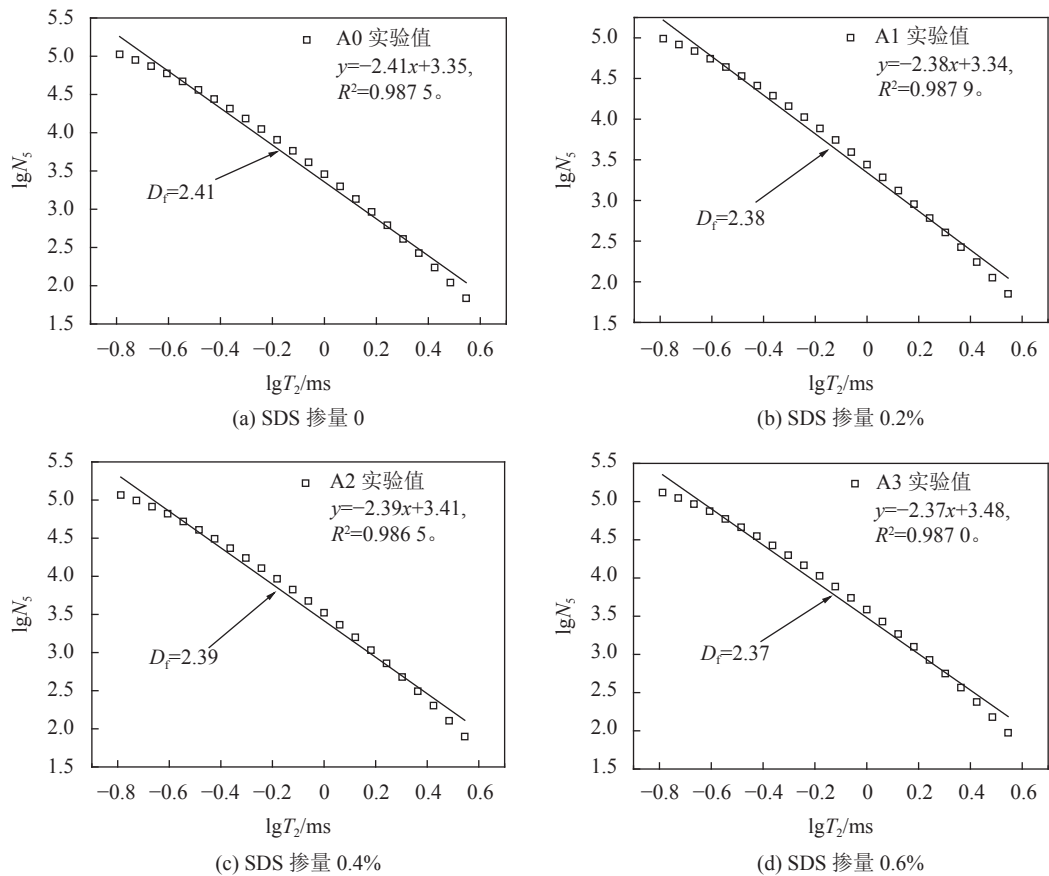


图 7 不同SDS掺量样品28 d时孔径在5~130 nm区间的分形维数

Fig. 7 Fractal dimension of the pore size in the range of 5~130 nm for samples with different SDS amounts at 28 d

2.4 孔隙结构电镜分析

运用扫描电镜对样品28 d时的微观孔隙结构进行分析,放大倍数设置3个等级,分别为200倍,2 000

倍和6 000倍,以A1样品为例,其3种放大倍数下的微观图像如图8所示。

由图8(a)可看出,孔径大小不一的孔隙随机弥

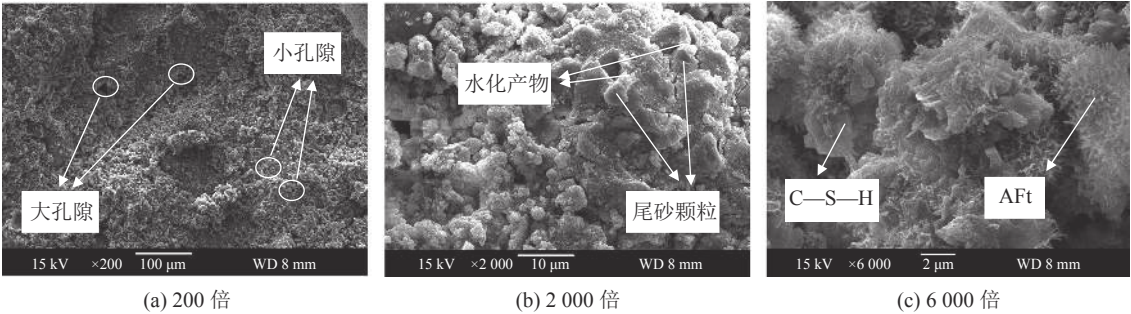


图 8 A1样品28 d时不同放大倍数的SEM图像

Fig. 8 SEM images of sample A1 at 28 d at different magnifications

散在充填体的整个断面。由图8(b)可看出,料浆经充分搅拌制备,凝固后的充填体内尾砂颗粒周边均部分或全部被水化产物包裹,这也是充填体区别于散体,能够有效形成强度的原因。由图8(c)可清晰的观察到,水化产物的发育形貌与发育空间,水化产物主要包含两种,一种是块状的水化硅酸钙凝胶(C—S—H),一种是由针状产物、片状产物所组成的簇状物,即由硅铝三钙(C3A)和石膏生成的钙矾石(Aft)^[28-29]。由于水化反应持续时间非常长^[30],Aft随着养护时间的增加,不断生长、发育、延伸,从而挤占自身周边的孔隙空间,导致孔隙的空间减小。这种孔隙空间的减小可以造成两个结果:一是,造成总的孔隙的体积减少,这可以为图4中峰面积随养护龄期增加不断降低的现象做出微观解释;二是,造成大孔隙变小,小孔隙变更小甚至消失,这可以为图3中样品在14、28 d时没有第2个峰,以及图5中孔径超过200 nm的多害孔隙占比随龄期增加不断降低,这两个现象做出微观解释。

3 结 论

本文采用低场NMR技术对充填体进行了孔隙结构的无损探测,获取了各孔径的孔隙占比跟随引气剂掺量、养护龄期的变化特征,并联合分形理论与SEM,探究了孔隙结构与UCS的关联机制。主要结论如下:

1)随着养护龄期的增加,充填体内孔隙总量逐渐减少,且SDS掺量越高,14与28 d的孔隙总量差距越小。

2)在将孔隙按半径分成无害孔隙、低害孔隙、有害孔隙与多害孔隙的分类方法中,多害孔隙的占比随着龄期的增加明显降低,而其他种类的孔隙占比在不同龄期间的变化相对较小;多害孔隙占比与UCS值呈负相关;SDS掺量为水泥质量的0.2%时对样品的UCS最有益。

3)孔径在5~130 nm区间的孔隙数量具有较为明显的分形特征,且SDS掺量的变化不能引起该区间孔隙数量的明显变化;孔径在其他区间内的孔隙数量没有分形特征,他们的产生更多的是依赖随机性。

4)水泥水化产物中的钙矾石因不断的生长、发育、延伸,而挤占了孔隙空间是充填体孔隙总量、多害孔隙数量随养护龄期不断降低的微观原因。

综上,工程应用中建议将SDS的掺量定为0.2%,此时,既能提高料浆的流动性能,又能一定程度增加充填体的力学性能。鉴于孔径在200 nm以上的孔隙对充填体的力学性能有负面影响这一现象,有待于进一步探索该孔径区间孔隙数量的影响因素,例如:浓度、灰砂比、料浆搅拌与流动时间等,从而能够对该孔径区间孔隙数量实现工艺上的调控。

参考文献:

- [1] Lan Wentao, Wu Aixiang, Wang Yiming. Experimental study on factors affecting the filling performance of composite condensate expansion materials[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2019, 51(5): 192–198. [兰文涛, 吴爱祥, 王贻明. 复相凝水膨胀材料充填性能影响因素实验研究[J]. *工程科学与技术*, 2019, 51(5): 192–198.]
- [2] Li Xibing, Liu Bing. Review and exploration of current situation of backfill mining in hard rock mines[J]. *Gold Science and Technology*, 2018, 26(4): 492–502. [李夕兵, 刘冰. 硬岩矿充填开采现状评述与探索[J]. *黄金科学技术*, 2018, 26(4): 492–502.]
- [3] Xue Gaili, Yilmaz E, Feng Guorui, et al. Reinforcement effect of polypropylene fiber on dynamic properties of cemented tailings backfill under SHPB impact loading[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 279: 122417.
- [4] Lan Wentao, Wu Aixiang. Non-newtonian fluid pipeline flow equation and its approximate solution[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2020, 52(12): 140–146. [兰文涛, 吴爱祥. 非牛顿流体管道流动方程及其近似解[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2020, 52(12): 140–146.]
- [5] Zhou Nan, Du Erbao, Zhang Jixiong, et al. Mechanical properties improvement of sand-based cemented backfill body by adding glass fibers of different lengths and ratios[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 280(1): 122408.
- [6] Haruna S, Fall M. Strength development of cemented tailings materials containing polycarboxylate ether-based superplasticizer: Experimental results on the effect of time and temperature[J]. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 2020, 48(4): 429–442.
- [7] Wang Wentao, Rao Yunzhang, Xiao Chunyu, et al. Experimental study on the optimal ratio of full-tailings cemented filling slurry[J]. *Mining Research and Development*, 2021, 41(3): 42–45. [王文涛, 饶运章, 肖春瑜, 等. 全尾砂胶结充填料浆最优配比试验研究[J]. *矿业研究与开发*, 2021, 41(3): 42–45.]
- [8] Zhang Youzhi, Gan Deqing, Chen Xun, et al. Experiment of shear thixotropy of cemented tailings filling slurry and its prediction model based on dimensional analysis[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(4): 951–959. [张友志, 甘德清, 陈勋, 等. 尾砂胶结充填料浆剪切触变实验及其基于量纲分析的触变性预测模型[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(4): 951–959.]
- [9] Wu Aixiang, Ai Chunming, Wang Yiming, et al. Test and mechanism analysis on improving rheological property of paste with pumping agent[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2016, 47(8): 2752–2758. [吴爱祥, 艾纯明, 王贻明, 等. 泵送剂改善膏体流变性能试验及机理分析[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2016, 47(8): 2752–2758.]
- [10] Li Gongcheng, Wang Hongjiang, Wu Aixiang, et al. Experimental study and mechanism analysis on the effect of

- pumping agents on the compressive strength of paste slurries[J].[Chinese Journal of Engineering](#),2016,38(5):595–601.[李公成,王洪江,吴爱祥,等.泵送剂对膏体抗压强度的影响试验研究及机理分析[J].[工程科学学报](#),2016,38(5):595–601.]
- [11] 柯国军.土木工程材料(第2版)[M].北京:北京大学出版社,2012.
- [12] Kubissa W,Jaskulski R,Grzelak M.Torrent air permeability and sorptivity of concrete made with the use of air entraining agent and citric acid as setting retardant[J].[Construction and Building Materials](#),2020,268:121703.
- [13] Hu Juanrong,Zhao Fengwen,Kuang Ye,et al.Microscopic characteristics of the action of an air entraining agent on cemented paste backfill pores[J].[AEJ-Alexandria Engineering Journal](#),2020,59(3):1583–1593.
- [14] Zheng Juanrong,Zhao Zhenbo,Li Haiyu.Effect of air content on the properties of total tailings paste cemented backfill slurry[J].[Nonferrous Metals\(Mining Section\)](#),2014,66(1):20–23.[郑娟荣,赵振波,栗海玉.含气量对全尾砂膏体胶结充填料浆性能的影响[J].[有色金属\(矿山部分\)](#),2014,66(1):20–23.]
- [15] Huang Daguan,Niu Ditao,Fu Qiang,et al.Pore structure analysis of concrete with hybrid basalt–polypropylene fiber[J].[Concrete](#),2018(7):51–53.[黄大观,牛荻涛,傅强,等.玄武岩–聚丙烯混杂纤维混凝土孔结构分析[J].[混凝土](#),2018(7):51–53.]
- [16] Xu Wenbin,Pan Weilong,Ding Minglong.Experiment on evolution of microstructures and long-term strength model of cemented backfill mass[J].[Journal of Central South University\(Science and Technology\)](#),2015,46(6):2333–2341.[徐文彬,潘卫东,丁明龙.胶结充填体内部微观结构演化及其长期强度模型试验[J].[中南大学学报\(自然科学版\)](#),2015,46(6):2333–2341.]
- [17] Choi P,Yeon J H,Yun K K.Air-void structure,strength,and permeability of wet-mix shotcrete before and after shotcreting operation:The influences of silica fume and air-entraining agent[J].[Cement and Concrete Composites](#),2016,70:69–77.
- [18] Li Wenchen,Wang Zhonghong,Guo Lijie,et al.Correlation between early strength and pore structure of cemented tailing backfill sample[J].[China Mining Magazine](#),2018,27(10):146–150.[李文臣,王忠红,郭利杰,等.尾砂胶结充填体试样早期强度与孔结构关联规律研究[J].[中国矿业](#),2018,27(10):146–150.]
- [19] Hilal A A,Thom N H,Dawson A R.On void structure and strength of foamed concrete made without/with additives[J].[Construction and Building Materials](#),2015,85:157–164.
- [20] Nežerka V,Hrbek V,Prosek Z,et al.Micromechanical characterization and modeling of cement pastes containing waste marble powder[J].[Journal of Cleaner Production](#),2018,195(SEP.10):1081–1090.
- [21] Qin Yaguang,Hu Jianhua,Yang Dongjie,et al.Optimization of transport performance and strength of the filling slurry in tailings reservoir waste by adding air entraining agent[J].[Minerals](#),2020,10(9):730.
- [22] Zhou Keping,Ai Kaiming,Zhang Jian,et al.Nuclear magnetic resonance characteristics in fresh filling slurry[J].[Science & Technology Review](#),2013,31(36):50–53.[周科平,艾凯明,张健,等.新拌充填料浆核磁共振特征研究[J].[科技导报](#),2013,31(36):50–53.]
- [23] Lai Jin,Wang Guiwen,Fan Zhuoying,et al.Fractal analysis of tight shaly sandstones using nuclear magnetic resonance measurements[J].[AAPG Bulletin](#),2018,102(2):175–193.
- [24] Gao Rugao,Zhou Keping,Liu Wei,et al.Correlation between the pore structure and water retention of cemented paste backfill using centrifugal and nuclear magnetic resonance methods[J].[Minerals](#),2020,10(7):610.
- [25] Liu Lang,Fang Zhiyu,Qi Chongchong,et al.Experimental investigation on the relationship between pore characteristics and unconfined compressive strength of cemented paste backfill[J].[Construction and Building Materials](#),2018,179:254–264.
- [26] Zhang Youzhi,Gan Deking,Xue Zhenglin,et al.Effect of the initial air content in fresh slurry on the compressive strength of hardened cemented paste backfill[J].[Advances in Materials Science and Engineering](#),2020,2020(3):1–8.
- [27] Hu Bowen,Wang Jianguo,Ma Zhanguo,et al.Permeability and thermal conductivity models of shale matrix with a bundle of tortuous fractal tree-like branching micropore networks[J].[International Journal of Thermal Sciences](#),2021,164(2):106876.
- [28] Sun Jiufeng,Dong Haina,Wu Jiajun,et al.Properties evolution of cement-metakaolin system with CSH/PCE nanocomposites[J].[Construction and Building Materials](#),2021,282:122707.
- [29] Pan Lisha,Qiu Xueqing,Pang Yuxia.Effect of water-reducing agents on micropattern of cement hydration products[J].[Bulletin of The Chinese Ceramic Society](#),2009,28(2):257–263.[潘莉莎,邱学青,庞煜霞.减水剂对水泥水化产物微观形貌的影响[J].[硅酸盐通报](#),2009,28(2):257–263.]
- [30] Li Bo,Li Qiu,Chen Wei.Spatial zonation of a hydrotalcite-like phase in the inner product of slag:New insights into the hydration mechanism[J].[Cement and Concrete Research](#),2021,145:106460.

(编辑 张 琼)

引用格式: Zhang Youzhi,Gan Deqing,Xue Zhenlin,et al.Correlation mechanism between pore structure and backfill strength based on NMR technology[J].[Advanced Engineering Sciences](#),2022,54(4):121–128.[张友志,甘德清,薛振林,等.基于NMR技术的孔隙结构与充填体强度关联机制[J].[工程科学与技术](#),2022,54(4):121–128.]