

粘土-水泥浆流变性及其影响因素研究*

王星华

(西南交通大学岩土所, 成都, 610031)

文 摘 在详细研究了粘土-水泥浆的流变特性及其影响因素后认为, 该浆液是一带屈服值的假塑流体, 其流变曲线为不过原点且凹向剪切速率轴的曲线, 流变模型符合改进的双曲模型, 该浆液既具有剪切稀释作用又具有振凝性, 最后探讨了粘土水泥浆的作用机理。

关键词 粘土-水泥浆, 流变学, 剪切稀释作用, 振凝性, 双曲模型。

1 前 言

在注浆施工中, 浆液的流变性能是非常重要的性能之一, 了解和控制所用浆液的流变性能对于注浆成功与否是非常重要的。粘土-水泥浆作为一种低成本的注浆材料, 已越来越多地被用于注浆施工中以代替高成本的水泥浆液。但人们对其固化前流变性研究得较少, 主要研究的是粘土-水泥浆液固化后的物理力学性能^[1], 如浆液的结石体抗压强度、初凝时间、渗透系数、析水量等, 而对粘土-水泥浆的流变性能研究得不够。本文主要讨论粘土-水泥浆的流变性能及其影响因素。

2 试验仪器、试验材料及浆液的配制

试验中所用粘度计为成都仪器厂生产的 NXS-11 型旋转粘度计, 该仪器具有多种转速, 转子与外筒有多种配合, 能满足较宽广的测量范围。

试验用粘土为湖南东湖高岭土矿所产高岭土粉的洗泥, 其粒度较细, 小于 $12\mu\text{m}$ 的约占 59.6%, 重量 50% 的平均粒径约为 $10.4\mu\text{m}$, 比表面积为 $3403.1\text{cm}^2/\text{g}$ 。主要成分含量为奥长石(约 9.13%)、埃洛石(约 13.4%)、高岭石(约 35.32%)、伊利石(约 13.47%)及部分低温石英(28.59%)。所用水泥为湖南湘乡水泥厂生产的[#]425 普通硅酸盐水泥。

为了使试验条件尽可能地一致, 首先将粘土浸入水中浸泡 48 小时以上, 然后用搅拌机搅拌 24 小时以上, 并调节其漏斗粘度值以达到要求。然后按粘土浆体积与水泥重量的体积重量比加入水泥并搅 5min 就制成了粘土-水泥浆。

3 粘土-水泥浆流变性能及其影响因素

粘土-水泥浆是指向粘土原浆中加入水泥后到由于水泥的水化而使浆液固化之前一段时间内能自由流动的浆液, 本文所用浆液均指此类浆液。

* 本项目受国家教委博士点基金资助(No. 9353307)。

3.1 新拌粘土-水泥浆的流变模型

在浆液流变性研究中,一个主要任务就是研究浆液所受剪切应力与剪切速率之间的关系,并导出它们的流变方程。人们在研究粘土泥浆与水泥浆时得出了各种流变方程^[2],但用来描述粘土-水泥浆的流变性都有较大的误差。粘土-水泥浆到底是属于那一种流体,其流变方程又是怎样的?

经大量的室内试验得典型的粘土-水泥浆流变试验数据(见表 1),图 1 所示为粘土-水泥浆的典型流变曲线。从图 1 中可知,粘土水泥浆为一带屈服值的假塑流体,其流变曲线为不过原点且凹向剪切速率轴的曲线。经过对大量试验数据的拟合后(见表 2)可知,新拌粘土-水泥浆的流变模型符合以下关系式:

$$\tau = \tau_y + \frac{A\gamma}{\tau_y + B\gamma} \quad (1)$$

式中 τ_y 为屈服应力, Pa; γ 为剪切速率, s^{-1} ; A 为稠度系数, 表征浆液粘度的大小, 但并不等于粘度, $Pa \cdot s$; B 为剪切稀释系数, s 。

表 1 典型粘土-水泥浆流变试验数据表

剪切速率(1/s)		3.178	4.313	5.675	7.378	10.22	15.89	21.57	28.38	36.89	51.88	63.56	86.26	113.5	147.6	204.3
剪切 应力 (Pa)	# 71 样品	33.78	37.57	44.02	47.85	56.44	71.31	77.60	81.28	85.42	86.19	96.43	95.70	98.77	106.0	111.3
	# 83 样品	20.19	21.03	24.41	31.27	36.81	38.50	40.57	42.82	43.66	46.20	46.77	48.83	50.80	52.68	52.77
	# 84 样品	8.64	8.83	12.11	16.90	23.48	27.98	30.24	33.62	34.10	35.87	39.06	41.22	43.20	46.11	49.96
	# 109 样品	17.28	18.87	20.94	23.01	26.11	33.34	36.81	40.05	44.60	50.52	52.21	57.00	63.10	69.93	78.88

注: # 71 样品: 粘土原浆漏斗粘度 185s, 比重 1.35, 水泥加量 10%; # 83 样品: 粘土原浆漏斗粘度 27s, 比重 1.335, 水泥加量 7.5%;

84 样品: 粘土原浆漏斗粘度 27s, 比重 1.335, 水泥加量 10%; # 109 样品: 粘土原浆漏斗粘度 65s, 比重 1.34, 水泥加量 10%。

表 2 试验数据用改进的双曲模型拟合结果表

样品号	计算流变参数			相关系数 (r^2)
	A	B	τ_y	
# 71	1189.54	11.77	16.87	0.9665
# 83	445.91	9.95	10.09	0.9742
# 84	107.43	2.14	4.32	0.9554
# 109	168.49	1.98	8.64	0.9511

由于式(1)实际上是一条双曲线,但其又与白家祉所提出的双曲模式^[3]有所不同,故式(1)称为“改进的双曲模式”,各参数计算公式如下:

$$\tau_y = M \cdot \varphi_1 / 2 \quad (2)$$

$$A = \frac{\tau_y \cdot M (\varphi_7 - \varphi_1 / 2) (\varphi_{15} - \varphi_1 / 2) (\gamma_{15} - \gamma_7)}{\gamma_{15} \gamma_7 (\varphi_{15} - \varphi_7)} \quad (3)$$

$$B = \frac{\tau_y / \gamma_{15} (\varphi_7 - \varphi_1 / 2) - \gamma_7 (\varphi_{15} - \varphi_1 / 2)}{\gamma_{15} \gamma_7 (\varphi_{15} - \varphi_7)} \quad (4)$$

式中 M 为旋转粘度计扭簧系数, $Pa/度$; φ_1 , φ_7 , φ_{15} 分别为 NXS-11 型旋转粘度计第一档、第七档、第 15 档转速时的读数; γ_{15} , γ_7 分别为 NXS-11 型旋转粘度计第 15 档与第七档转速时的剪切速率值。

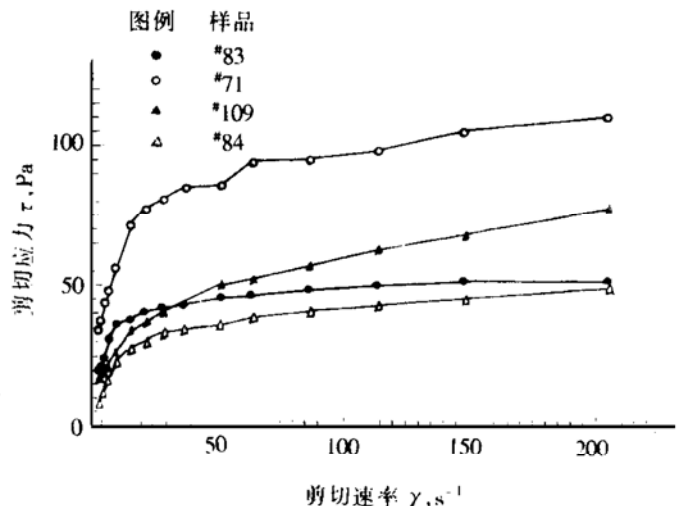


图 1 典型粘土水泥浆流变曲线

3.2 粘土-水泥浆液的剪切稀释作用

从图1可知,粘土-水泥浆流变曲线凹向 γ 轴,其表观粘度是随着剪切速率的增加而降低,表现为剪切稀释作用。将式(1)除以 γ 得表观粘度

$$\eta_h = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\tau_y}{\gamma} + \frac{A}{\tau_y + \beta\gamma} \quad (5)$$

从式(5)可知,随 γ 的增加, η_h 是减少的,且趋向于0。这点可从图2中看得更清楚,同样从双对数坐标图上(图3)也可知,粘土水泥浆的流变曲线近似为一直线,且与 γ 轴的夹角大于 45° (与 γ 轴正方向顺时针夹角),这进一步证实粘土水泥浆液具有剪切稀释作用。

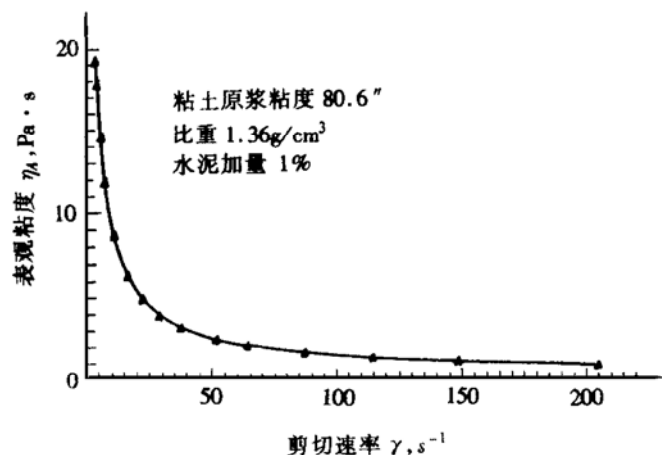


图2 典型的表观粘度与剪切速率曲线图

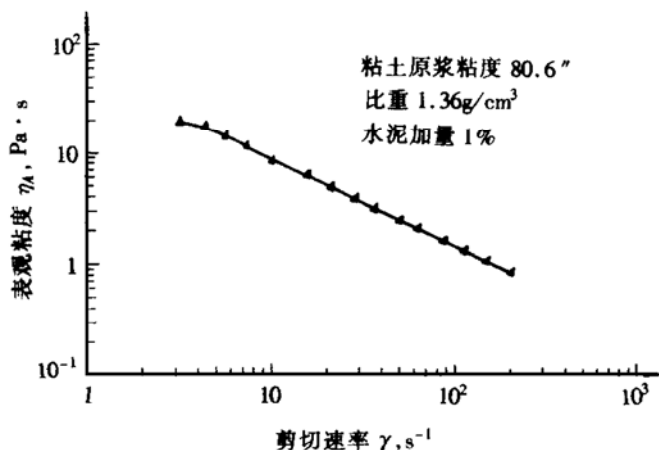


图3 典型的表观粘度与剪切速率双对数曲线图

3.3 粘土-水泥浆液的振凝性(rheopexy)

在粘土-水泥浆中,由于水泥的水化作用使得整个浆液表现出振凝性,即随着时间的增加浆液越来越稠。从图4中可看出,当剪切速率一定时,随着时间增加浆液的剪切应力在开始一段时间内(约10min)基本保持不变。10min后,浆液的剪切应力开始随着时间的延长而增加,但增加的幅度随水泥添加量、原浆粘度不同而不同,基本上是原浆粘度大,水泥添加量高,则上升幅度大。

粘土水泥浆液的振凝性的另一表现就是在流变曲线图上存在着明显的滞后回环,此滞后回环为一开环曲线。在起始端上升时的剪切应力不等于下降时的剪切应力(见图5),并且在同一剪切速率条件下,流变曲线上升时的剪切应力总小于流变曲线下降时的剪切应力。

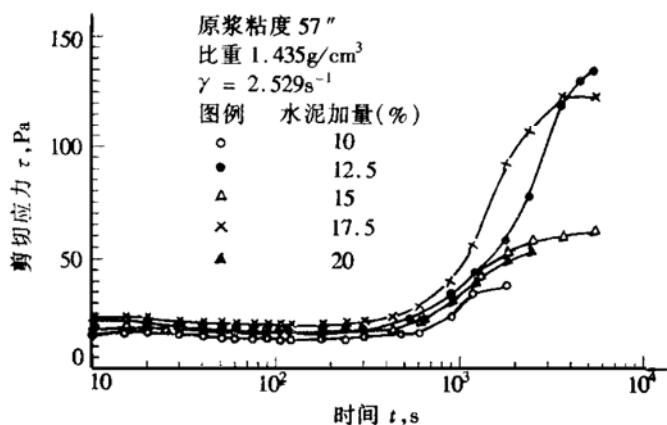


图4 典型的剪切应力与时间关系曲线

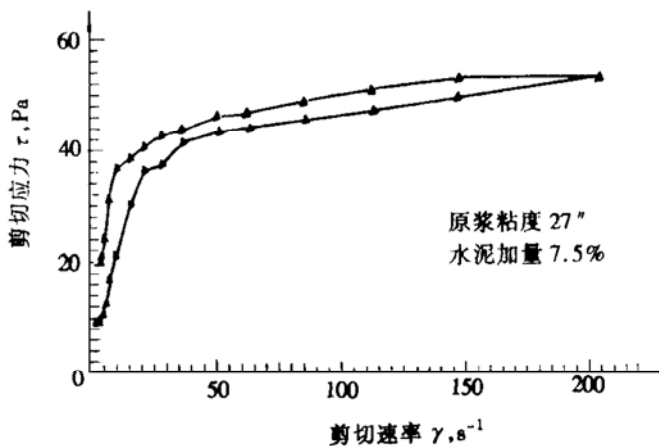


图5 典型粘土-水泥浆滞后回环曲线

3.4 粘土-水泥浆液流变性影响因素

粘土-水泥浆液流变性影响因素很多,如环境温度、水泥种类、水泥细度、水泥加量、粘土

种类、粘土粒度以及粘土的加量等,它们都对粘土-水泥浆液的流变性能有影响,并且影响程度各不相同。根据注浆施工的实际情况,本文主要研究水泥加量与粘土原浆漏斗粘度对粘土-水泥浆流变性能的影响。

(1) 水泥加量对 τ_y 值的影响

由于水泥的水化作用使得粘土-水泥浆体系逐渐变稠以至固化,而水泥的水化作用与水泥加量成正比。水泥加量越多,水化作用就越强,从而使得粘土-水泥浆内部结构的形成就越好,表现出浆液的屈服值 τ_y 就越高。从图 6 中可看出,原浆粘度为 30" 时随着水泥加量逐渐增加 τ_y 值也逐渐增加,但增加较缓慢,几乎近似成一直线。当原浆粘度增加到 80.6" 时, τ_y 值随水泥加量增加开始增加较快,水泥浓度大于 10% 以后则 τ_y 值增加较缓慢。当原浆粘度大于 57" 时,曲线均在水泥加量为 10% 处有一拐点,水泥加量小于 10% 时 τ_y 值均增加较缓;大于 10% 后则 τ_y 增加较快。

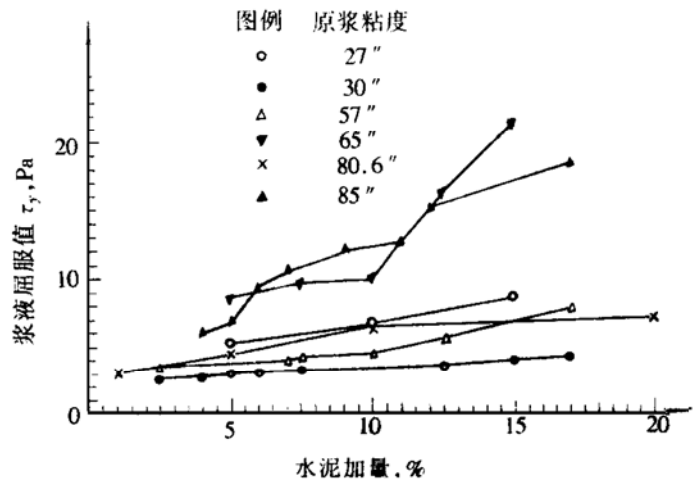


图 6 水泥加量对 τ_y 的影响

(2) 原浆粘度对 τ_y 值的影响

原浆粘度(漏斗粘度,以下同)从一个方面反映了原浆中粘土含量的多少,粘度越高,原浆中粘土含量就越多,使得整个体系中形成结构的质点就越多,所形成的结构就越强,破坏其结构所需的外力就越大,表现出 τ_y 值就越大。

(3) 水泥加量对稠度系数 A 的影响

式(1)中的稠度系数 A 是浆液粘度大小的一种表示,并不等于一般浆液的漏斗粘度。由于水泥的加入,使得粘土-水泥浆能形成较强的内部结构,从而表现出浆液较稠。所以水泥的加量同样也影响到稠度系数的大小。从图 7 中可看出,随着水泥加量的增加稠度系数 A 值也随之增加,但无明显的规律。水泥加量小于 5% 时, A 值的增加较慢;大于 5% 后, A 值随水泥加量的增加而增加较快。

(4) 原浆粘度对稠度系数的影响

原浆粘度反映了原浆中粘土含量的高低,它对稠度系数同样也有影响。从图 8 中可看出,

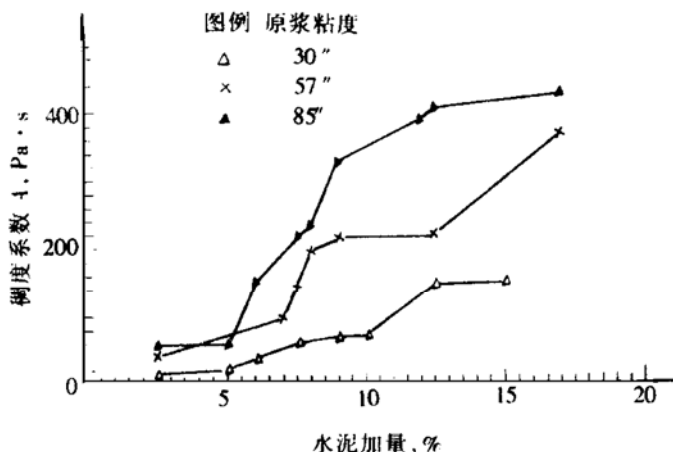


图 7 水泥加量对 A 值的影响

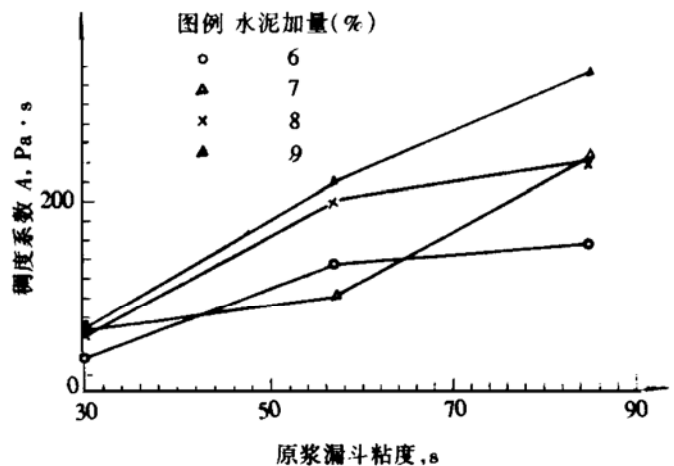


图 8 原浆粘度对 A 值的影响

随着原浆粘度的增加 A 值也随之增加, 并且两者几乎成直线关系。

(5) 时间对 τ_y 值的影响

由于水泥的水化作用, 使得粘土-水泥浆随着时间的延长而不断变稠, 直至最后固化。因此, 时间对于粘土-水泥浆的流变性及各流变参数有着很重要的影响, 特别是 τ_y 值与时间有密切的关系。在加入水泥后的一段时间内, 粘土-水泥浆液的 τ_y 值几乎保持不变, 然后 τ_y 值开始发生变化, 随着时间的延长而增加, 并且随水泥的加量不同 τ_y 值上升的幅度不同。通常水泥加量越高 τ_y 值上升得就越快, 同时 τ_y 值保持基本不变的时间随水泥加量的增加而减少, 一般在 5~15min 左右(图 9)。

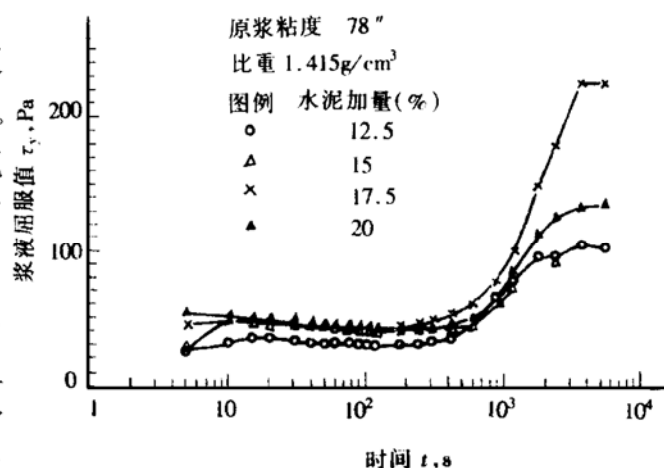


图 9 时间对 τ_y 值的影响

4 粘土-水泥浆作用机理初探

粘土-水泥浆是粘土(高岭土)、水泥与水三者的混合物, 由于粘土与水泥是两种性质不同的物质, 它们与水之间的相互作用完全不同, 这样就使得粘土-水泥浆具有与粘土浆和水泥浆不同的作用机理。本文所用粘土其高岭石含量较高, 在水中分散为片状假六方体颗粒, 其颗粒的板面与边缘带有不同的电荷, 在一个较大的 pH 值范围内, 边缘往往带有正电荷^[4], 而板面总是带负电的, 且板面所带的负电荷在数值上远大于边缘所带的正电荷。这样, 边和面将互相吸引, 形成棚架结构(见图 10)^[5], 将水分包围在其中。要使泥浆流动就必须施加一外力, 破坏这种棚架结构后泥浆才开始流动。向泥浆中加入水泥后, 由于水泥颗粒相对于粘土颗粒要粗些, 且水泥颗粒的表面带有正电荷, 与带有负电荷的假六方片状粘土颗粒的面相遇后, 相互发生静电吸引, 使片状粘土颗粒的面吸向水泥颗粒, 形成以水泥颗粒为中心的粘土水泥球(见图 11)^[6], 破坏了原来形成的棚架结构, 放出所包围的水分, 而放出的水分又为水泥颗粒所吸收, 与水泥起水化作用, 生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 所生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在水中电离出大量的 Ca^{+2} , 使浆液体系中 Ca^{+2} 离子增加, 从而使粘土颗粒的电动电位降低, 扩散层以及水化膜变薄, 体系由分散转化为聚结, 而放出的水又为水泥的充分水化提供了必要条件, 加快了水泥的水化, 使体系中 Ca^{+2} 增加, Ca^{+2} 的增加进一步减薄了粘土颗粒的水化膜, 放出更多的水, 这样反复循环, 直至粘土-水泥浆变稠固化。由于水泥颗粒起到破坏泥浆棚架结构的作用, 而棚架结构破坏所放出的水分又为水泥的水化提供条件, 所以水泥含量的增加, 必将增加棚架结构的破坏作用, 使得粘土-水泥浆的 τ_y 值增加。但由于水泥加量较少(不到 20%), 粘土-水泥浆整个体系中仍有相当数量的棚架结构存在, 这些棚架结构随着外力的增加而不断破坏, 放出所包围的水分, 这表现出粘土-水泥浆的表现粘度随剪切速率的增加而不断下降, 直至最后稳定到一定值。这是因为



图 10 棚架结构示意图

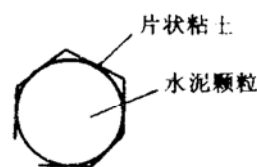


图 11 粘土-水泥球结构示意图

粘土-水泥浆中的棚架结构全部被破坏,放出了所包围的全部的水分,此时,体系粘度将不会再降低了,当剪切速率由最大开始下降时,体系中粘土颗粒又开始相互吸引而形成棚架结构,这些结构要包围一部分水,剪切速率越低体系形成棚架结构的速度就越快,从而表现出体系的表观粘度随剪切速率的降低而上升。但由于水泥的水化作用,使得体系中水分越来越少,体系在同一剪切速率条件,形成棚架时的自由水要少于破坏棚架结构时的自由水,从而整个体系表现出明显的振凝性,其流变曲线存在滞后回环,且上升时的流变曲线总在下降时的流变曲线的右方。

5 结 论

(1) 新拌粘土水泥浆属于带屈服值的假塑流体,其流变模型符合改进的双曲模式。

(2) 从短时间来看新拌粘土水泥浆属于剪切稀释流体;从长时间来看,粘土水泥浆由于水泥水化作用而具有振凝性。

(3) 水泥加量及原浆粘度都对粘土水泥浆流变性能有影响。

(4) 加入水泥后的前 10min 左右,粘土水泥浆的流变性能基本上与时间关系不大,10min 后则时间对流变性有较大的影响。

参 考 文 献

- 1 王洪恩. 粘土水泥浆物理力学性能的试验研究. 水利水电技术, 1982(6): 58~ 64.
- 2 曾祥熹. 泥浆流变学与粘度测量. 长沙: 中南工业大学, 1983.
- 3 白家祉. 带屈服值的假塑流体的双曲模式方程与压降计算公式. 石油学报, 1980, 1(2): 57~ 63.
- 4 李世忠. 钻探工艺学(中). 北京: 地质出版社, 1988.
- 5 王启宏等. 材料流变学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985.
- 6 王星华. 粘土水泥(固化)浆液流变性及其注浆工艺研究[博士学位论文]. 长沙: 中南工业大学, 1995. 46~ 47.

Study of Rheological Properties of Clay- Cement Pastes and Their Effect Factors

Wang Xinghua

(Institute of Geotechnical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, 610031)

Abstract The study of clay- cement pastes has revealed that the paste is a pseudo- plastic fluid which has yield value, and that its rheology curve is a curve which does not pass the original point and is concave to the axis of shear strain rate. It is also concluded that the paste has shear thinning effect and rheopexy. The action mechanism of the paste is also discussed primarily.

Key words clay- cement pastes, rheology, shear thinning, rheopexy, improved hyperbola model.