# 第 33 卷 第 4 期 石家庄铁道大学学报(自然科学版) Vol. 33 No. 4

2020年12月 Journal of Shijiazhuang Tiedao University(Natural Science Edition) Dec. 2020

# 氯化铁对水泥水化产物 水化硅酸钙和钙矾石微结构的影响

陈诗林

(中铁十八局集团有限公司 勘察设计院,天津 300300)

摘要:为了揭示氯化铁类防水剂在水泥基材料中的防水机理,系统研究了不同掺量的氯化 铁对水泥水化产物水化硅酸钙凝胶(CSH)和钙矾石(AFT)微结构的影响规律。结果表明,基准 C-S-H 凝胶掺入氯化铁后,改变 C-S-H 凝胶的结晶性能,且使 C-S-H 凝胶所带结晶水减少,其孔 径大小分布较基准 CSH 凝胶集中,孔径范围分别在 1~30 nm 及 10.5~80 nm 之间。XRD 表 明,基准钙矾石掺入氯化铁后,氯化铁会促进钙矾石的生成;而 BET 显示,氯化铁的掺入会导致 钙矾石平均孔径变大。

关键词:氯化铁;水化硅酸钙;钙矾石;微结构

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 2095-0373(2020)04-0107-08

#### 0 前言

水泥的水化产物具有特定的微观特征<sup>[1]</sup>,但每种水化产物又都受到周围环境的影响<sup>[2-3]</sup>,如温 度<sup>[4-5]</sup>、掺合料<sup>[6]</sup>、腐蚀性介质<sup>[7-8]</sup>及重金属物质<sup>[2]</sup>等,均对水泥水化产物的形貌及热物性质具有不同 程度的影响。特别是钢筋的锈蚀及各种防水剂的应用,氯化铁被引入到了水泥基材料中。其中,氯 化铁类防水剂作为水泥基材料中的常用防水材料,主要成分是氯化铁和氯化亚铁及硫酸铝,在混凝 土中与水泥水化产物反应,所生成的微膨胀物质及胶体显著改善了混凝土的抗渗性能。但关于其主 要成分氯化铁对水泥水化产物微结构特征的影响方面,尚未见报道,材料的微观结构势必影响其宏 观性能。因此,本研究以氯化铁为影响因素,在水化硅酸钙凝胶和钙矾石生成的过程中引入氯化铁 溶液,系统分析氯化铁对其微结构特征的影响规律,为氯化铁防水剂及其他应用提供理论支撑。

## 1 原材料与方法

#### 1.1 原材料

本研究所用原材料有:九水合硅酸钠( $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ )、四水合硝酸钙( $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ )、氢氧化钠(NaOH)、氯化铁( $FeCl_3$ )、十八水合硫酸铝( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ )、氧化钙(CaO)及无水乙醇,均为分析纯。

#### 1.2 实验设备

本实验所用到的实验设备如表1所示。

**收稿日期:**2020-03-25 责任编辑:车轩玉 DOI:10.13319/j.cnki.sjztddxxbzrb.20200037

基金项目:河北省高等学校拔尖人才基金(BJ2014053)

作者简介:陈诗林(1973—),男,高级工程师,研究方向为混凝土材料及施工。E-mail:39023183@qq.com

陈诗林.氯化铁对水泥水化产物水化硅酸钙和钙矾石微结构的影响[J].石家庄铁道大学学报:自然科学版,2020,33(4):107-114.

实验设备	测试方法	产地
磁力搅拌机	转速 300 r/min	金坛市鑫鑫实验仪器有限公司
真空抽滤机	<b>抽气速率</b> 7.2 m³/h <b>,极限真空</b> 2 Pa	温岭市飞越机电有限公司
真空干燥箱	极限真空 2 Pa,干燥温度 60 ℃	常熟市中盛医用仪表有限公司
X 射线衍射仪	<b>起始角度</b> 5°~80°,速度 4°/min	德国 BRUKER
扫描电子显微镜	EHT=3 kV, Mag=5 K, 10 K, 20 K	德国蔡司
红外光谱仪	<b>起始波数</b> 0~4 500,背景 KBr	美国尼高力公司
电热恒温水浴锅	<b>控制温度范围</b> 60±1 ℃	上海胜启仪器仪表有限公司
透射电子显微镜	单位长度 5 nm、100 nm、200 nm	日本 JEOL 公司

表1 实验设备

#### 1.3 制备方法

(1)水化硅酸钙的制备。按照 n(四水合硝酸钙): n(九水合硅酸钠)为 0.8 和 1.8 计算,并称量一定 质量的九水合硅酸钠药品和四水合硝酸钙药品,其中,m(蒸馏水): m(四水合硝酸钙+九水合硅酸钠)= 1:5。在搅拌硝酸钙溶液的条件下用滴管将硅酸钠溶液缓慢滴入,混合溶液 pH>13;将盛有混合溶液的 烧杯放在电热恒温水浴锅中,在水浴 60 ℃条件下密封反应 7 d,7 d 反应完成后,用真空抽滤机将样品抽 滤,并用去离子水和无水乙醇多次交替冲洗过滤物,将所得样品置于真空干燥箱里,烘干完成后研磨烘干 样品得到水化硅酸钙粉末,将样品装起来防止样品受潮,以备测试使用。

(2)钙矾石的制备。按 n(十八水合硫酸铝): n(氧化钙): n(蒸馏水)为1:6:14 的比例,分别称量 十八水合硫酸铝 13.32 g 和氧化钙 6.82 g,用量筒量取蒸馏水 5.04 mL,先将蒸馏水倒入氧化钙中,搅拌 均匀之后,再将称量好的十八水合硫酸铝粉末倒入上述混合溶液中,不断搅拌,且在室温下将样品密封, 静置 7 d。7 d 后用铁棒捣碎并取出该样品,将样品用无水乙醇冲洗 2~3 遍,并通过抽滤至质量恒定后放 入真空干燥箱干燥,干燥完成后用研钵研磨样品得到钙矾石粉末,用保鲜自封袋将样品封装,防止受潮, 以备测试使用。

## 1.4 实验方案

本研究采用化学合成方法得到水化硅酸钙凝胶(C-S-H)及钙矾石(AFt)。利用 X 射线衍射仪、扫描 电子显微镜、红外光谱仪等仪器对制得的水化硅酸钙凝胶和钙矾石进行分析与及表征。考虑了氯化铁的 含量和钙硅比对水化硅酸钙及钙矾石水化程度、水化产物微观形貌及微观性能等方面的综合性能,具体 配比分别如表 2 和表 3 所示。

表 2 水化硅酸钙凝胶的制备配比 g				
编号	样品	硅酸钠质量	硝酸钙质量	氯化铁质量
1	水化硅酸钙	5.66	8.52	—
2	水化硅酸钙	5.66	8.52	0.28
3	水化硅酸钙	5.66	8.52	0.56
表 3 钙矾石的制备配比 g				
编号	样品	硫酸铝质量	氧化钙质量	氯化铁质量
1	钙矾石	13.32	6.82	_
2	钙矾石	13.32	6.82	0.81
3	钙矾石	13.32	6.82	1.61

#### (C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

## 2 结果与分析

#### 2.1 C-S-H 凝胶的 XRD 图谱及分析

图 1 给出了不同三价铁离子掺量下,以九水合硅酸钠和四水合硝酸钙为原料化学反应合成水化硅酸 钙凝胶的 XRD 图谱。图中基准 C-S-H 凝胶的特征峰出现在 29.3°、31.6°和 55.2°,其中 31°附近的弥散衍 射峰为结晶度较低的水化硅酸钙,这与雷永胜、董亚等<sup>[9-10]</sup>的研究结果基本一致。产物中还出现了托勃莫 来石晶体相(Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)•8H<sub>2</sub>O),这种情况一般在温度较高的工况会出现<sup>[7]</sup>。掺加氯化铁后,主要

的物相类型没有发生改变。但掺加氯化铁的 C-S-H 凝胶比基准 C-S-H 凝胶的特征峰变小而且 主峰有小尖峰出现,这或许是由于铁离子的存在 导致了其晶体结构的变化。R-G 模型<sup>[11-13]</sup> 认为 C-S-H 是由钙硅组分、Ca(OH)<sub>2</sub> 和水分子组成 的固溶体,并认为 Al 和其他+3 价离子可以取 代[SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>四面体上的 Si,由此产生的电荷不平 衡由层间的 Ca<sup>2+</sup>或其他碱金属离子中和。铁离 子进入 C-S-H 凝胶的夹层之后,使凝胶的层状结 构产生了改变,迫使硅元素从层状结构中释放出 来,而且随着铁离子掺量的增加,释放出的硅元素 越多,CSH 的晶格受到影响,结晶度变差。

2.2 C-S-H 凝胶的 IR 图谱及分析

图 2 给出了不同三价铁离子掺量下,以九水 合硅酸钠和四水合硝酸钙为原料化学反应合成 的水化硅酸钙凝胶的 IR 图谱。一般水化硅酸钙 的红外特征为  $\delta(Si-O-Si)$ 在  $455 \sim 463$  cm<sup>-1</sup>,Vs (Si-O-Si)在  $652 \sim 667$  cm<sup>-1</sup>, V(Si-O)Q<sup>1</sup> 在  $816 \sim 818$  cm<sup>-1</sup>,V(Si-O)Q<sup>2</sup> 在  $970 \sim 984$  cm<sup>-1</sup>,其中, Q<sup>1</sup> 和 Q<sup>2</sup> 对硅氧四面体的聚合程度具有重要意 义<sup>[14-15]</sup>。由图 2 可见,基准水化硅酸钙凝胶在 665 cm<sup>-1</sup>、810 cm<sup>-1</sup>、960 cm<sup>-1</sup>、980 cm<sup>-1</sup>附近显 示有较强的 Si-O 伸缩振动峰。掺加铁离子的水 化硅酸钙凝胶和基准水化硅酸钙凝胶有大致相 同的基团和键型,但强度和位置有所变化。随着  $\begin{array}{c} \bullet -\mathrm{C} -\mathrm{S} -\mathrm{H}(\mathrm{I}) \bullet -\mathrm{C} -\mathrm{S} -\mathrm{H}(\mathrm{II}) \quad \nabla^{\mathrm{cr}} \mathrm{C} \mathrm{a}_{5} \mathrm{Si}_{6} \mathrm{O}_{16}(\mathrm{OH}) \cdot \mathrm{8H}_{2} \mathrm{O} \\ & \overset{\nabla}{\overset{\nabla}} &$ 

图 1 基准及不同掺量 FeCl<sub>3</sub> 水化硅酸钙凝胶的 XRD 图谱



图 2 基准及不同掺量 FeCl<sub>3</sub> 水化硅酸钙凝胶的 IR 图谱

铁离子浓度的增加,Si-O 伸缩振动峰的面积和强度逐渐变大,而且其振动频率逐渐变大。说明随着铁离 子含量的增加,水化硅酸钙凝胶中硅氧四面体的聚合度升高;在波数为1440 cm<sup>-1</sup>附近是 O-Ca-O 的特征 峰,随着铁离子含量的增加,O-Ca-O 特征峰的强度和面积逐渐变大,这与水化硅酸钙聚合度的变化有关。 2.3 C-S-H 凝胶的 SEM 分析

图 3 给出了不同氯化铁掺量下,以九水合硅酸钠和四水合硝酸钙为原料化学反应合成水化硅酸钙凝 胶的 SEM 图像。从图 3 中可以看到,基准的水化硅酸钙凝胶形貌多为花瓣状及等大颗粒,结构相对疏 松;而掺加 4%氯化铁的凝胶,形貌中出现多空管状结构,花瓣状及等大颗粒显著减少;当氯化铁掺量为 8%时,凝胶尺寸显著减小,形貌主要为蜂窝状结构,结构相对密实。这也从侧面反映了 C-S-H 凝胶的 [SiO4]四面体"活化点"的增加,表现在红外特征峰的增强。



图 3 基准及掺加不同含量 FeCl<sub>3</sub> 的水化硅酸钙凝胶的(SEM)10K 倍图像

#### 2.4 C-S-H 凝胶的 TG 图谱及分析

图 4 给出了不同三价铁离子掺量下以九水合硅酸钠和四 水合硝酸钙为原料合成水化硅酸钙凝胶的 TG 图像。不掺铁 离子与掺铁离子的 C-S-H 凝胶二者的失重差值在 100~200 ℃的范围内变大,这个温度范围内的水主要为机械结合水,根 据 BB 库尔冬诺娃的解释<sup>[16]</sup>:该温度下氢氧化钙的析出贯穿于 水化硅酸钙凝胶,阻碍了水分的排出。而 Fe<sup>3+</sup>的存在进一步 密实了水化硅酸钙凝胶结构,使结合水的排出难度增加。在 450~600 ℃范围内,水化硅酸二钙和氢氧化钙继续脱水。从 图 4 可以发现,掺加氯化铁后,此温度范围内的失水速率下降, 但在 650 ℃时,又出现加速现象,可见氯化铁的存在可提高硅 酸钙凝胶的脱水温度,一定程度上提高了其耐高温性能。



2.5 C-S-H 凝胶的 BET 分析

由图 5 可以看出液 N<sub>2</sub> 脱吸附曲线中,都出现了较为明显的滞后环,基准 C-S-H 凝胶在相对分压为 0.4 之后逐渐出现,而掺加氯化铁的 C-S-H 凝胶在相对分压为 0.1 之后出现,说明都存在介孔结构,且基 准 C-S-H 凝胶的介孔结构较大。从图 5 中可得出所做 C-S-H 凝胶的吸附曲线属于 H3 型等温吸附曲线。从等温线的走势可以看出:2 组样品在  $P/P_0$  数值较小时,等温线比较平滑;在接近饱和蒸汽压时,没有达 到平衡,表明所测材料由松散状聚合物片状颗粒形成狭缝状空。基准 C-S-H 凝胶的孔体积最大值大于掺 加氯化铁 C-S-H 凝胶的孔体积。基准 C-S-H 凝胶的吸脱附曲线差值较大,说明掺加氯化铁后"墨水瓶效 应"降低。由图 6 可以看出,掺加氯化铁的 C-S-H 凝胶孔径大小分布较集中,主要集中在 1~30 nm,基准 C-S-H 凝胶样品孔结构分布比较均匀,且孔径主要分布在 10.5~80 nm 之间。掺加了铁离子的 C-S-H 凝胶的孔径较小,比基准的 C-S-H 凝胶更加密实。



第4期

#### 2.6 AFt 的 XRD 分析

图 7 和图 8,给出了不同三价铁离子掺量下采用化学反应合成的钙矾石的 XRD 图谱。XRD 分析表 明,基准钙矾石在 8°、19°、23°左右出现衍射峰,且峰形较集中;在 12°、21°、29°左右出现二水石膏的衍射峰, 且峰形更加集中。说明用化学反应合成方法制备的粉末是晶体状钙矾石和晶体状二水石膏的混合物。 掺加氯化铁之后,衍射图谱依然以钙矾石和二水石膏为主相,未出现新相,但是钙矾石的特征峰强度都又 有所增加,特征峰的宽度基本不变,且位置也基本上不发生偏移。说明氯化铁可以促进钙矾石在(100)方 向上的形成。



图 7 基准及掺杂不同含量 FeCl<sub>3</sub> 的钙矾石 XRD 图谱 2.7 AFt 的 IR 图谱及分析

图 9 给出了不同氯化铁掺量下,采用化学反应 合成钙矾石的 IR 图谱。由图 9 可见,基准钙矾石 在 1 180 cm<sup>-1</sup>附近显示有较强的吸收峰,这是由  $[SO_4]$ 四面体伸缩振动的不对称性引起的。 $[SO_4]$ 四面体在 600~700 cm<sup>-1</sup>范围内会发生弯曲振动, 在此范围内会产生 $[AIO_4]$ 四面体和 $[SO_4]$ 四面体 振动偶合,这会导致在 680 cm<sup>-1</sup>和 620 cm<sup>-1</sup>附近 产生 2 个吸收峰。二水石膏里面结晶水的特征峰 出现在 3 400 cm<sup>-1</sup>附近。在掺加氯化铁之后  $[AIO_4]$ 四面体和 $[SO_4]$ 四面体振动偶合产生的吸收 峰和二水石膏中水的吸收峰位置几乎没有变化,但 由 $[SO_4]$ 四面体伸缩振动引起的吸收峰位置向高波



图 8 钙矾石 XRD(5°~15°)的放大图谱



图 9 基准及掺加不同含量 FeCl<sub>3</sub> 的钙矾石 IR 图谱

数发生偏移; [AlO<sub>4</sub>]四面体和[SO<sub>4</sub>]四面体偶合产生特征峰的强度和面积几乎不变。而二水石膏中水的吸 收峰和由[SO<sub>4</sub>]四面体伸缩振动引起的吸收峰强度和面积都有所增加。可能是氯化铁的掺加改变了二水石 膏和钙矾石的含量,说明氯化铁掺量的增加会促进钙矾石的形成,这与钙矾石的 XRD 分析结果相一致。 2.8 AFt 的 SEM 分析

图 10 是钙矾石的 SEM 图像及能谱图像。图 10 可分析出短棒状固体有更大的可能是钙矾石,块状 的固体应该是二水石膏。图 11 给出了不同氯化铁掺量下采用化学反应合成的钙矾石的 SEM 图像。从 图 11 中可以看到基准钙矾石中存在大量相互团聚的颗粒,组成形状不规则且体积较大的颗粒,存在少量 的短棒状物质(根据能谱分析,短棒状物质为钙矾石)。掺入氯化铁之后团聚现象略微减少,块状物质体 积变小,但还是存在大量形状不规则的颗粒状物质,短棒状物质有所增加。在掺入 4%氯化铁的钙矾石中 可以看到一定数量形状不规则的块状物质,颗粒之间比较分散且粒径偏小,短柱状物质稍微增多。在掺 入 8%氯化铁的钙矾石中有更多的短棒状固体,颗粒之间分散程度较大,块状固体粒径有所减小。这说明 引入氯化铁后,对钙矾石的生成存在促进的作用,这个与钙矾石 XRD 的分析结果相一致。





(a)基准钙矾石

(b)掺加4%氯化铁的钙矾石

(c)掺加8%氯化铁的钙矾石

图 11 基准及掺加不同含量 FeCl<sub>3</sub> 的钙矾石的 SEM 10 K 图像

#### 2.9 AFt 的 TEM 图像及分析

图 12 给出了采用化学反应合成的钙矾石(基准及掺加 4% FeCl<sub>3</sub>)的 TEM 图像。从图 12 中可以看出,基准钙矾石样品的 TEM 图像中有大量晶格条纹,整个图像比较规则而且边界比较清晰规整;在掺加 铁离子钙矾石的 TEM 图像中看到样品厚度不均匀,边界形状也不规则,晶格条纹数量明显减少。这可能 是因为 Fe<sup>3+</sup>进入了钙矾石结构中,取代了钙矾石中 Al<sup>3+</sup>的位置,改变了钙矾石的结晶性。



(a)基准钙矾石(单位长度 5 nm)



(b)掺加 4%FeCl, 的钙矾石(单位长度 5 nm)

图 12 基准及掺加 4% FeCl<sub>3</sub> 的钙矾石的 TEM 图像

2.10 AFt的 TG 图像及分析

图 13 给出了采用化学反应合成的钙矾石(基准及掺加 4%FeCl<sub>3</sub>)的 TG 图谱。图 13 中显示,掺加氯化铁的钙矾石 和基准钙矾石的失重差值在 100 ℃和 190 ℃变大。在 100 ℃时失重差值可能是由于样品中自由水挥发导致;在 190 ℃的失重差值可能是 Fe<sup>3+</sup>进入钙矾石中替代了 Al<sup>3+</sup>位置, 由此改变钙矾石的结晶性导致结合水或者沟槽水增加。

#### 2.11 AFt 的 BET 特征

由图 14 可以看出液 N<sub>2</sub> 脱吸附曲线中,都出现了较为 明显的滞后环,基准 AFt 在相对分压 0.5 之后出现,而掺加



图 13 基准及掺杂 4% FeCl<sub>3</sub> 的钙矾石 TG 图像

氯化铁 AFt 在相对分压为 0.3 之后出现,说明都存在介孔结构,掺加氯化铁 AFt 的介孔结构较大。从图 14 中可得出所制备的 C-S-H 凝胶的吸附曲线属于 H3 型等温吸附曲线。从等温线的走势可以看出:2 组 样品在 *P/P*。数值较小时,等温线比较平滑;在接近饱和蒸汽压时,没有达到平衡,而且基准 AFt 的孔体 积最大值小于掺加铁离子 AFt 的孔体积,且较基准 AFt 的吸脱附曲线差值较大,说明掺加铁离子后"墨水 瓶效应"增加。由图 15 可以看出,掺加氯化铁的 AFt 孔径向右偏移,即 AFT 的平均孔径变大,因此从孔 径特征方面来讲,氯化铁的掺入对其是不利的。



#### 3 结论

(1)当在 CSH 形成过程中加入氯化铁后,氯化铁可以改变 CSH 的结晶性能,使其程度变差,并且 CSH 中所含的结晶水变少;基准 C-S-H 凝胶掺入氯化铁后,C-S-H 凝胶的致密程度会变大,耐高温性能提升。

(2)基准钙矾石掺入氯化铁后,氯化铁会促进钙矾石的生成;但钙矾石的结晶性能会变差,密实度一 定程度上会变小。

## 参考文献

- [1]张洁,张建建,孙国文,等. 矿渣微粉在水泥基材料中的作用时效及其微结构演变规律[J]. 石家庄铁道大学学报:自然科 学版,2019,32(4):109-115.
- [2]郭丽萍,张健,曹园章,等. 超高性能水泥基材料复合盐侵蚀研究:合成 Friedel 盐和钙矾石在硫酸盐和氯盐溶液中的稳 定性[J]. 材料导报,2017,31(23):132-137.
- [3]赵晓刚,吕林女.钙硅比对溶液法制备的水化硅酸钙形貌影响[J].建材世界,2010,31(2):7-8,22.
- [4]张文生,王宏霞,叶家元.水化硅酸钙的结构及其变化[J].硅酸盐学报,2005,33(1):63-68.
- [5]李响,阎培渝,阿茹罕.基于 Ca(OH)<sub>2</sub> 含量的复合胶凝材料中水泥水化程度的评定方法[J].硅酸盐学报,2009,37(10): 1597-1601.
- [6]李彰. 掺橡胶粉的路面水泥混凝土微细观结构改性机理研究[J]. 石家庄铁道大学学报:自然科学版,2015,28(3): 40-43.
- [7] 钱觉时,余金城,孙化强,等. 钙矾石的形成与作用[J]. 硅酸盐学报,2017,45(11):1569-1581.
- [8]梁树锋.喷射纤维混凝土在硫酸盐腐蚀环境下的劣化规律[J].石家庄铁道大学学报:自然科学版,2019,32(1): 121-126.
- [9] 雷永胜,韩涛,王慧奇,等. 水热合成水化硅酸钙(C-S-H)的制备与表征[J]. 硅酸盐通报,2014,33(3):465-469.
- [10]董亚,陆春华,倪亚茹,等.介孔水化硅酸钙微球的形貌控制及载药性能研究[J]. 硅酸盐通报,2012,31(3):511-515,525.
- [11]Richardson I G. The nature of C-S-H in hardened cements [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29: 1131-1147.
- [12]Richardson I G. The calcium silicate hydrates[J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38: 137-158.
- [13]Richardson I G. Tobermorite/jennite and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnaceslag, metakaolin, or silica fume[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34: 1733-1777.

[14]Grutzeck M, Benesi A, Fanning B. 29Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of calcium silicate hydrates[J]. J. Am. Ceram. Soc, 1989, 72(6): 65-68.

[15]尚占飞. 掺杂聚合物 PVA \PAM 对水化硅酸钙结构影响研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2010.

[16] 周永进,李有光. 硅酸盐水化产物的热分析曲线及其特征[J]. 重庆建筑大学学报,1999,21(1):68-71.

# Effect of Ferric Chloride on Microstructure of Hydrated Calcium Silicate and Ettringite

#### **Chen Shilin**

(Survey and Design Institute of China Railway 18th Bureau Group Co., Ltd., Tianjin 300300, China)

Abstract: In order to reveal the waterproof mechanism of ferric chloride in cement-based materials, the influence of ferric chloride with different amounts on the microstructure of hydrated calcium silicate gel (CSH) and ettringite (AFT) of cement hydration products was systematically studied. The results show that the crystal property of C-S-H gel is changed after the pure C-S-H gel is mixed with ferric chloride, and the crystal water in C-S-H gel was reduced. The pore size distribution of C-S-H gel is more concentrated than that of the benchmark CSH gel, and the pore size range is between  $1\sim30$  nm and  $10.5\sim80$  nm respectively. XRD shows that ferric chloride will promote the formation of ettringite when the reference ettringite is mixed with ferric chloride BET showed that the addition of ferric chloride would cause the average pore size of ettringite to increase.

Key words: ferric chloride; hydrated calcium silicate; ettringite; microstructure

(上接第 92 页)

# Study on Artificial Seismic Wave of Directional Advanced Geological Prediction in Mountain Tunnel

Man Lingcong<sup>1</sup>, Lou Guochong<sup>1,2</sup>, Sun Zhitao<sup>1</sup>

(1. School of Civil Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shjiazhuang 050043, China;

2. Key Laboratory of Roads and Railway Engineering Safety Control of Ministry of Education,

Shijiazhuang Tiedao University, Shjiazhuang 050043, China)

Abstract: The advanced geological prediction is an important process in the construction process of the mountain tunnel. The elastic wave directional advanced detection technology can accurately and efficiently predict the geological conditions in front of the tunnel face. In order to improve the length and quality of the advanced geological prediction, the finite element model of quasi-two-dimensional tunnel was established by AN-SYS/LS-DYNA. The attenuation law of different main frequency sources under different lithological conditions was studied by numerical experiments. The research results show that the artificial seismic wave excitation frequency has certain suitability for the rock mass properties. The hard rock mass is not sensitive to the seismic wave frequency, different frequency source can be selected. The soft rock mass is sensitive to the frequency of the seismic wave, the high-frequency wave attenuates quickly, is easily absorbed, and the low-frequency wave decays slowly, and can propagate longer distances. When there is a lithological interface in front of the tunnel face, the low-frequency waves are more easily transmitted through the lithological interface, and the penetration of high-frequency waves is relatively poor.

Key words: seismic wave; directional advanced detection; source frequency; finite element; attenuation ratio