

基于光谱学分析的水泥基渗透结晶防水材料作用机理探讨

贺雄飞^{1,2}, 黄伟³, 唐刚³, 张浩^{3*}

1. 广东省隧道结构智能监控与维护企业重点实验室, 广东 广州 511458
2. 中铁隧道勘察设计研究院有限公司, 广东 广州 511458
3. 安徽工业大学建筑工程学院, 安徽 马鞍山 243032

摘要 以渗透结晶防水材料为研究对象, 将渗透结晶防水材料掺入水泥基材料制备水泥基渗透结晶防水材料。基于 X 射线衍射仪(XRD)和傅里叶红外光谱仪(FTIR)分析了渗透结晶防水材料的组分, 在此基础上研究了渗透结晶防水材料对构件力学性能的影响, 利用扫描电子显微镜(SEM)与 X 射线衍射仪(XRD)对水泥基渗透结晶防水材料构件的微观形貌和物相组成进行分析, 结合抗压强度回复率、抗渗压力等相关数据, 阐明水泥基渗透结晶防水材料作用机理。研究表明, 渗透结晶防水材料的主要成分为氧化钙、硅酸钠、二硅酸钠、碳酸钙、氢氧化钙、稠环芳烃类减水剂、乙二胺四乙酸盐。掺入渗透结晶防水材料的水泥基渗透结晶防水材料, 其力学性能、抗渗性能、自愈合性能优越, 即 7, 14 和 28 d 的抗折强度分别为 2.65, 3.29 和 4.35 MPa, 抗压强度分别为 12.11, 14.57 和 16.77 MPa; 一次抗渗压力与二次抗渗压力分别为 0.8 和 0.9 MPa; 7, 14, 28 和 56 d 的抗压回复率分别为 80.91%, 90.35%, 100.44% 和 105.90%。水泥基渗透结晶防水材料的作用机理: 渗透结晶防水材料中硅酸钠、二硅酸钠与水泥中的钙离子发生反应形成水化硅酸钙凝胶(C—S—H 凝胶), 有效修补裂缝; 氧化钙、碳酸钙以及氢氧化钙作为钙离子补偿剂提供大量钙离子, 在水环境下有效促使裂缝愈合; 碳酸钙在水环境中缓慢溶解产生 Ca^{2+} , CO_3^{2-} 以及 HCO_3^- , CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 结合大量钙离子生成碳酸钙结晶, 与 C—S—H 凝胶协同作用对水泥基材料的裂缝进行封堵。

关键词 光谱学分析; XRD; XPS; FTIR; SEM; 渗透结晶防水材料; 机理

中图分类号: TU528 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)12-3909-06

引言

水泥是全球用量最大的建筑材料, 广泛应用于建筑、桥梁、道路、隧道等领域并发挥重要作用^[1]。一方面水泥在水化成型过程中不可避免产生不同孔径的孔隙结构, 另一方面外界应力及环境作用(碳化、氯盐侵蚀、冻融等)也会对水泥基材料造成影响形成新的孔隙结构。上述孔隙结构的存在导致水泥基材料的力学性能和抗渗性能的降低, 并且进一步影响水泥基材料构件的长期服役性能。因此, 在工程建筑领域, 对于水泥基材料裂缝的控制与修复已经成为焦点问题^[2]。近年来, 随着功能材料研究的不断发展, 水泥基材料裂缝自愈合技术逐渐成为研究热点^[3], 目前常见的水泥基材料自愈合技术包括微胶囊法、渗透结晶法以及生物细菌矿化法^[4-6], 其中渗透结晶法具有制备工艺简单、条件可控、便于

施工等优点, 其主要原理是在水泥基材料制备过程中加入渗透结晶材料, 渗透结晶材料的活性成分在水泥基材料干燥状态下处于休眠状态, 一旦水泥基材料出现开裂漏水时, 休眠状态的水泥基材料发生化学反应形成结晶体, 可以有效填充孔隙结构, 实现水泥基材料的裂缝自愈合。

水泥基渗透结晶技术自 20 世纪 40 年代产生以来, 因其具有优良的自修复抗渗性能, 已经广泛在欧洲、美国、日本、新加坡等国家应用。我国自 20 世纪 90 年代将水泥基渗透结晶材料引入防水工程领域, 经过 30 年的发展, 水泥基渗透结晶材料已经在建筑、隧道、桥梁、水工等领域应用。目前我国对于水泥基渗透结晶防水材料的研究侧重于工程应用及其性能, 如杨晓华等将商用级渗透结晶型防水涂料 Penetron 按照水泥总质量 0.6~1.6 Wt% 加入到水泥浆液中, 系统研究其对水泥浆液施工性能的影响^[7]。李冰等将水泥基渗透结晶型防水材料掺入混凝土中, 通过抗压强度回复率, 劈裂抗拉

收稿日期: 2020-10-24, 修订日期: 2021-01-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(51403004), 中铁隧道局集团有限公司科技创新计划重大课题(隧研合 2019-16)资助

作者简介: 贺雄飞, 女, 1980 年生, 广东省隧道结构智能监控与维护企业重点实验室正高级工程师 e-mail: 649526318@qq.com

* 通讯作者 e-mail: fengxu19821018@163.com

强度回复率和二次抗渗压力的测定,确定了该材料的最佳掺量,通过扫描电镜对其微观形貌进行分析^[8]。上述研究表明,我国对于水泥基渗透结晶防水材料的研究侧重于工程应用,而对于其作用机理的研究较少,因此我们基于 X 射线衍射仪(XRD)和傅里叶红外仪(FTIR)分析了渗透结晶防水材料的组分,在此基础上研究了渗透结晶防水材料掺入水泥后对构件的力学性能影响,利用扫描电子显微镜(SEM)与 X 射线衍射光谱仪(XRD)对水泥基渗透结晶防水材料构件的微观形貌和物相组成进行分析,结合抗压强度回复率、抗渗压力等相关数据,阐明水泥基渗透结晶防水材料作用机理。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

硅酸盐水泥, PO42.5, 马鞍山海螺水泥有限责任公司; 石英砂, 0.5~4 mm, 智力环保科技有限公司; 硫铝酸盐水泥, 上海舜安建材有限公司; 滑石粉, 800 目, 大凡化工有限公司; 重质碳酸钙, 400 目, 山东优索化工科技有限公司; 普洛瓦渗透结晶防水材料, 四川永亮科技发展有限公司; 所用水为市政用水。

1.2 仪器

JJ-5 型水泥胶砂搅拌机(浙江土工仪器制造有限公司); ZT-96 型水泥胶砂震实验台(浙江土工仪器制造有限公司); HBV-40B 型水泥(砼)恒温恒湿标准养护箱(浙江省上虞市土工仪器有限公司); SS-15 型砂浆渗透仪(沧州晶硕试验仪器有限公司); STDKZ-5000 型水泥电动抗折机(浙江土工仪器制造有限公司); DYE-300 型水泥压力试验机(南京宇达兴科仪器科技有限公司); NANO SEM430 型扫描电子显微镜(美国 FEI 公司); D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克公司); Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(美国热电公司)。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

称量好的硅酸盐水泥、石英砂、标准砂、硫铝酸盐水泥、渗透结晶防水材料、水等充分混合,加入 40 mm×40 mm×160 mm 三联模试件,用振动台振实,移入标准养护箱养护 1 d 后脱模,继续在标准养护条件下[环境温度(20±2)℃, HR≥95%]下进行养护,获得水泥基渗透结晶防水材料试件与水泥基材料试件,测试其 7, 14 和 28 d 的抗折强度及抗压强度,相关物料配比如表 1 所示。

1.3.2 性能测试与表征

依据《水泥胶砂强度试验》(GB/T 17671—1999)测试水泥基渗透结晶防水材料的力学性能,即抗压强度和抗折强度。依据《水泥基渗透结晶防水材料》(GB 18445—2012)测试水泥基渗透结晶防水材料的抗渗性能。采用 40 mm×40 mm×160 mm 三联模试件,在标准养护条件下养护 28 d 后,进行抗压强度试验。测得其极限抗压强度(100%P),然后分别将水泥基材料试件和水泥基渗透结晶防水材料试件加载至 80%P 且在标准条件下分别养护 7, 14, 28 和 56 d 后,测得其第二次抗压强度。因此水泥基渗透结晶防水材料的抗压回

复率为式 $K_I = I_R / I_0 \times 100\%$, 其中 I_0 为极限抗压强度, MPa; I_R 为第二次抗压强度, MPa; K_I 为抗压强度回复率。

表 1 水泥基渗透结晶防水材料与水泥石基材料的物料配比
Table 1 The compositions of cement-based material and CCCW

Sample	Cement-based material	CCCW
Portland cement	215	215
Quartz sand	160	160
Sulpho-aluminate cement	15	15
Talc	28	28
Heavy calcium carbonate	10	10
CCCW	0	22
Water	214	214

采用德国布鲁克公司 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪对渗透结晶防水材料、水泥基渗透结晶防水材料的物相组成进行分析。美国热电公司 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪对渗透结晶防水材料的结构组成进行分析。美国 FEI 公司 NANO SEM430 型扫描电子显微镜对渗透结晶防水材料的微观形貌进行分析。

2 结果与讨论

2.1 渗透结晶防水材料的组分分析

图 1 为渗透结晶防水材料的 XRD 谱图。从图 1 可以看出,渗透结晶防水材料的主要物相组成为氧化钙、硅酸钠、二硅酸钠、碳酸钙、氢氧化钙等。其中硅酸钠、二硅酸钠与水泥中的钙离子发生反应形成水化硅酸钙凝胶(C—S—H 凝胶),有效修补水泥基材料的裂缝;氧化钙、碳酸钙以及氢氧化钙作为钙离子补偿剂为水泥基材料提供大量钙离子,在水环境下有效促使裂缝愈合,从而提高水泥基材料的抗渗性能和耐环境性能^[9];碳酸钙在水环境中缓慢溶解产生 Ca^{2+} , CO_3^{2-} 以及 HCO_3^- , CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 结合大量钙离子生成碳酸钙结晶,与 C—S—H 凝胶协同作用对水泥基材料的裂缝进行封堵。

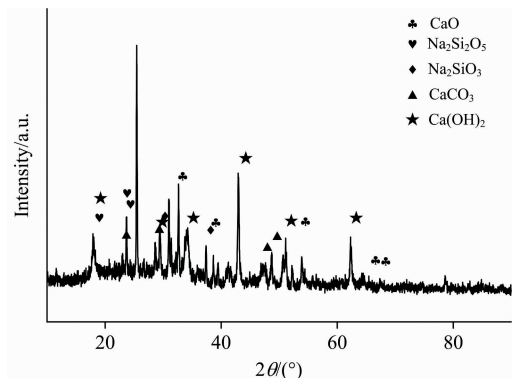


图 1 渗透结晶防水材料的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD spectra of permeable crystalline waterproof material

图 2 为渗透结晶防水材料的 FTIR 谱图。从图 2 可以看出, 渗透结晶防水材料在 $3\,421\text{ cm}^{-1}$ 出现 N—H 或 O—H 键伸缩振动特征峰, 在 $2\,918\text{ cm}^{-1}$ 出现 C—H 键非对称伸缩振动特征峰, 在 $2\,848\text{ cm}^{-1}$ 出现 C—H 键对称伸缩振动特征峰, 在 $1\,540\text{ cm}^{-1}$ 出现苯环上 C=C 骨架振动特征峰, 在 $1\,467\text{ cm}^{-1}$ 出现 C—C 骨架振动特征峰, 在 $1\,124\text{ cm}^{-1}$ 出现 C—O 伸缩振动特征峰, 在 808 cm^{-1} 出现苯环上 C—H 键面外弯曲振动特征峰, 在 476 cm^{-1} 出现 M—O(M 为金属离子) 伸缩振动特征峰。上述特征峰的出现说明渗透结晶防水材料中存在稠环芳烃类减水剂与乙二胺四乙酸盐, 其中稠环芳烃类减水剂可以有效提高水泥基材料的和易性, 并且降低用水量; 乙二胺四乙酸盐可以作为络合剂与碳酸钙、氢氧化钙、以及水泥基材料溶解析出的钙离子发生络合反应, 形成易溶于水的亚稳态钙离子络合物, 以达到对钙离子进行富集的目的, 为 C—S—H 凝胶与碳酸钙晶体的形成提供钙离子。因此亚稳态钙离子络合物随着水分在水泥基材料裂缝中扩散, 与硅酸根进行反应生成 C—S—H 凝胶, 实现有效封堵裂缝, 提高水泥基材料抗渗性能与耐环境性能的目的^[10-11]。

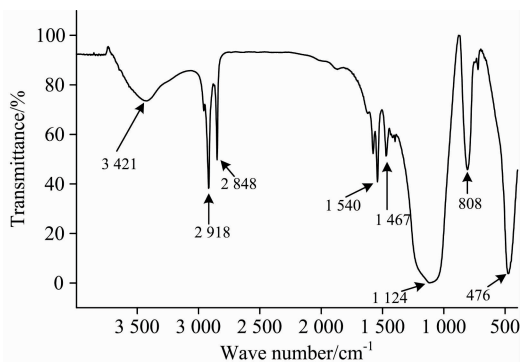


图 2 渗透结晶防水材料的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of permeable crystalline waterproof material

2.2 水泥基渗透结晶防水材料的物相组成分析

图 3 为不同龄期水泥基材料的 XRD 谱图、图 4 为不同龄期水泥基渗透结晶防水材料的 XRD 谱图。从图 3 可以看出, 水泥基材料的主要物相组成为碳酸钙、滑石粉、石英砂等, 并且随着水泥基材料的进一步水化, 逐渐生成钙矾石、C—S—H 凝胶、氢氧化钙等。从图 4 可以看出, 水泥基渗透结晶防水材料的主要物相组成也为碳酸钙、滑石粉、石英砂等, 但是随着水泥基渗透结晶防水材料的进一步水化, 其出现的 C—S—H 凝胶峰强随着龄期延长显著提高, 这进一步说明水泥基渗透结晶防水材料水化过程中, 其体系中存在的乙二胺四乙酸盐与钙离子形成的钙离子络合物再与硅酸钠、二硅酸钠形成 C—S—H 凝胶, 从而进一步促进 C—S—H 凝胶的产生。

2.3 水泥基渗透结晶防水材料的力学性能分析

图 5 为不同龄期水泥基材料、水泥基渗透结晶防水材料的抗折强度。从图 5 可以看出, 水泥基材料 7, 14 和 28 d 的抗折强度分别为 3.28, 3.35 和 3.90 MPa, 而水泥基渗透结晶防水材料 7, 14 和 28 d 的抗折强度分别为 2.65, 3.29 和

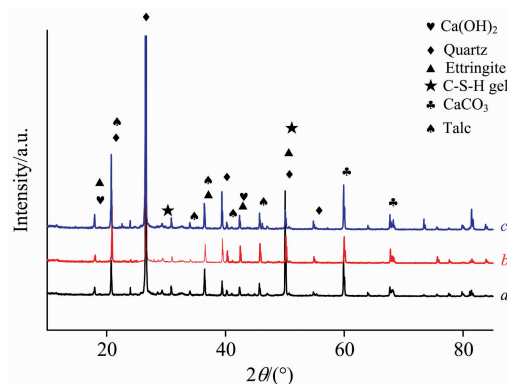


图 3 不同龄期水泥基材料的 XRD 谱图

a: 7 d; b: 14 d; c: 28 d

Fig. 3 XRD spectra of cement-based materials at different ages

a: 7 d; b: 14 d; c: 28 d

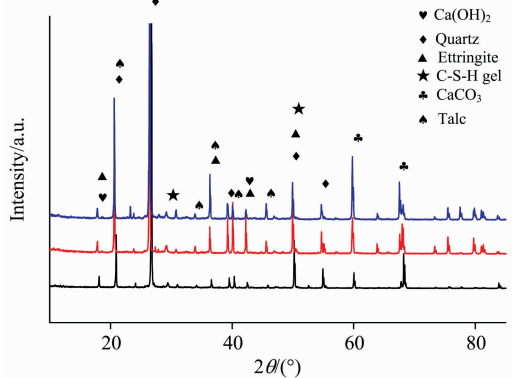


图 4 不同龄期水泥基渗透结晶防水材料的 XRD 谱图

a: 7 d; b: 14 d; c: 28 d

Fig. 4 XRD spectra of CCCW at different ages

a: 7 d; b: 14 d; c: 28 d

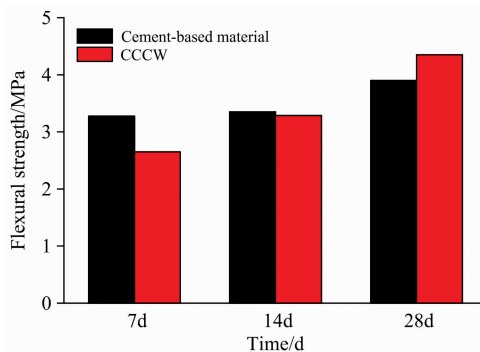


图 5 不同龄期水泥基材料、水泥基渗透结晶防水材料的抗折强度

Fig. 5 Flexural strengths of cement-based materials and CCCW at different ages

4.35 MPa。说明水泥基渗透结晶防水材料在水化后期(28 d), 其抗折强度大幅提高。图 6 为不同龄期水泥基材料、水泥基渗透结晶防水材料的抗压强度。从图 6 可以看出, 水泥

基材料 7, 14 和 28 d 的抗压强度分别为 12.45, 13.18 和 16.49 MPa, 而水泥基渗透结晶防水材料 7, 14 和 28 d 的抗压强度分别为 12.11, 14.57 和 16.77 MPa。说明水泥基渗透结晶防水材料在水化中、后期(14 和 28 d), 其抗压强度大幅提高。综上所述水泥基渗透结晶防水材料在水化过程前期(7

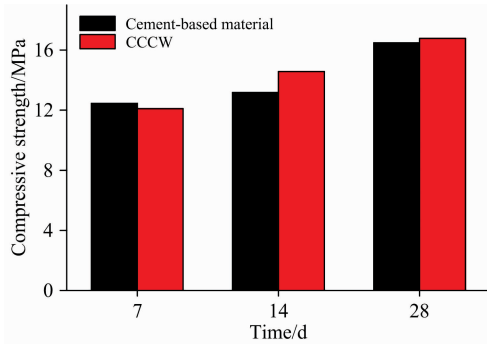


图 6 不同龄期水泥基材料、水泥基渗透结晶防水材料的抗压强度

Fig. 6 Compress strengths of cement-based materials and CCCW at different ages

d)的力学性能较低,但是中、后期(14 和 28 d)的力学性能显著提高,说明在水化过程前期乙二胺四乙酸盐与钙离子发生络合反应形成亚稳态钙离子络合物,在水化过程中、后期亚稳态钙离子络合物与硅酸根进行反应生成 C—S—H 凝胶,实现对水泥基材料中缝隙及孔洞封堵,提高力学性能。

2.4 水泥基渗透结晶防水材料的微观形貌分析

图 7 为不同龄期水泥基材料、水泥基渗透结晶防水材料的微观形貌。从图 7(a)—(c)可以看出,水泥基材料经过 7 d 水化后,开始呈现孔隙结构;经过 14 d 水化后,孔隙结构明显;经过 28 d 水化后,孔隙结构无显著改变。从图 7(d)—(f)可以看出,水泥基渗透结晶防水材料经过 7 d 水化后,部分区域依然呈现缝隙和孔洞结构;经过 14 d 水化后,缝隙处出现包衣状填充物,此包衣状填充物为缝隙中钙离子与硅酸钠、二硅酸钠形成的 C—S—H 凝胶,与此同时缝隙外围开始生长结晶状物质,即碳酸钙结晶,因此 C—S—H 凝胶与碳酸钙结晶的生成可以减少孔隙结构,提高致密性;经过 28 d 水化后,缝隙结构基本消失,说明所生成的 C—S—H 凝胶与碳酸钙结晶进一步填充孔隙结构,提高致密性。上述数据进一步说明渗透结晶防水材料对提高水泥基材料的中、后期致密性起到关键作用。

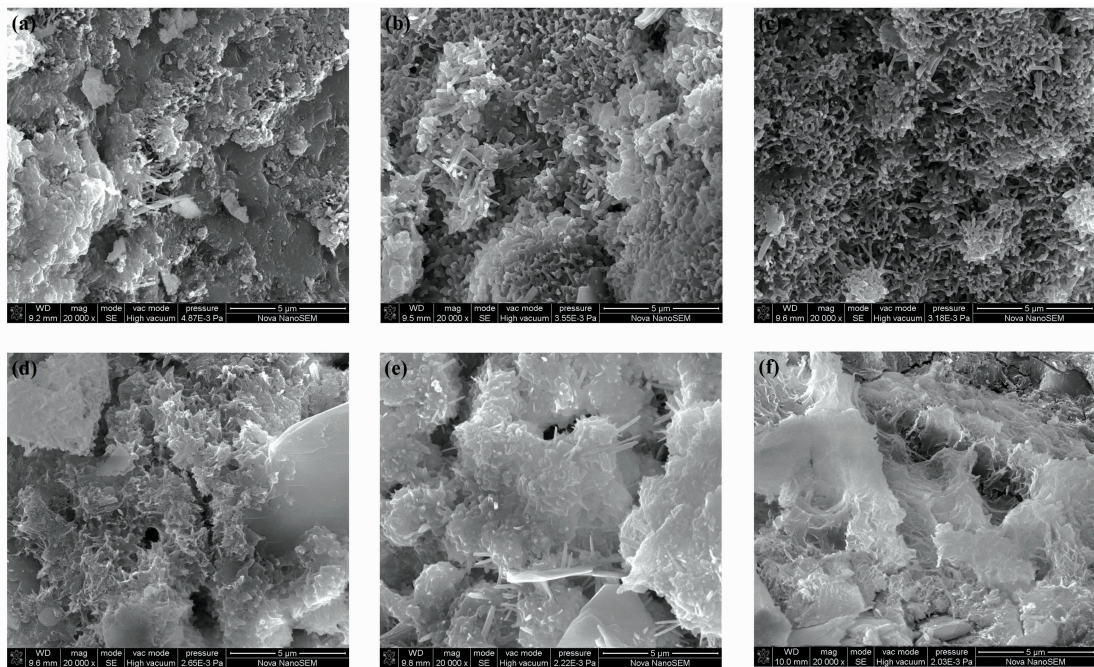


图 7 不同龄期水泥基材料、水泥基渗透结晶防水材料的微观形貌

(a): 水泥基材料 7 d; (b): 水泥基材料 14 d; (c): 水泥基材料 28 d; (d): 水泥基渗透结晶防水材料 7 d; (e): 水泥基渗透结晶防水材料 14 d; (f): 水泥基渗透结晶防水材料 28 d

Fig. 7 Micro Morphologies of cement-based material and CCCW

(a): Cement-based material 7 d; (b): Cement-based material 14 d; (c): cement-based material 28 d; (d): CCCW 7 d; (e): CCCW 14 d; (f): CCCW 28 d

2.5 水泥基渗透结晶防水材料的自愈合性能研究

图 8 为不同龄期水泥基材料、水泥基渗透结晶防水材料的抗压回复率。从图 8 可以看出,水泥基材料经过预压处理后分别养护 7, 14, 28 和 56 d 的抗压强度分别为 11.36,

13.34, 15.19 和 15.44 MPa, 其对应的抗压回复率分别为 68.89%, 80.92%, 92.14% 和 93.65%。说明经过预压处理后,水泥基材料可以恢复一定的抗压性能,这是因为水泥基材料中含有未水化完全的水泥颗粒可以进一步反应,生成

C—S—H 凝胶以及氢氧化钙。水泥基渗透结晶防水材料经过预压处理后分别养护 7, 14, 28 和 56 d 的抗压强度分别为

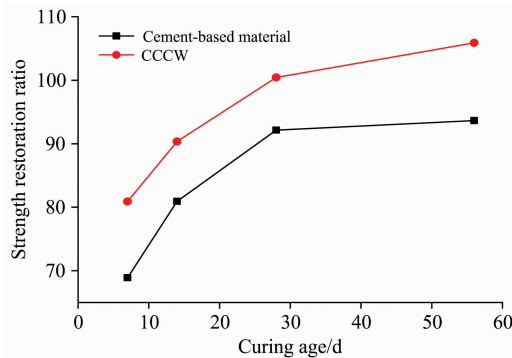


图 8 不同龄期水泥基材料、水泥基渗透结晶防水材料的抗压回复率

Fig. 8 Strength restoration ratios of cement-based material and CCCW at different ages

13.57, 15.15, 16.85 和 17.76 MPa, 其对应的抗压回复率分别为 80.91%, 90.35%, 100.44% 和 105.90%。说明掺入渗透结晶防水材料的水泥基渗透结晶防水材料, 其自愈合性能显著提高, 这是因为水泥基渗透结晶防水材料中不仅含有未水化完全的水泥颗粒, 而且还含有渗透结晶防水材料生成的 C—S—H 凝胶与碳酸钙结晶, 从而在水泥基渗透结晶防水材料的水化过程中、后期(14, 28 和 56 d)提高自愈合性能。

2.6 水泥基渗透结晶防水材料的抗渗性能研究

表 2 为水泥基渗透结晶防水材料与水泥基材料的抗渗性能。从表 2 可以看出, 水泥基材料的一次抗渗压力与二次抗渗压力皆为 0.4 MPa, 说明水泥基材料经过 28 d 养护后, 其抗渗性能没有明显提升。水泥基渗透结晶防水材料的一次抗渗压力与二次抗渗压力分别为 0.8 和 0.9 MPa, 即一次抗渗压力与二次抗渗压力分别为 200% 和 225%, 说明渗透结晶防水材料掺入水泥基材料可以明显提高其抗渗性能。这是因为在水化过程中、后期, 水泥基渗透结晶防水材料中 C—S—H 凝胶与碳酸钙结晶填充孔隙结构, 提高抗渗性能。

表 2 水泥基渗透结晶防水材料与水泥基材料的抗渗性能

Table 2 Permeability resistances of cement-based material and CCCW

Sample	First permeability /MPa	Second permeability /MPa	First permeability ratio/%	Second permeability ratio/%
Cement-based material	0.4	0.4	/	/
CCCW	0.8	0.9	200	225

2.7 水泥基渗透结晶防水材料的作用机制分析

通过以上研究可以得出水泥基渗透结晶防水材料的作用机制。渗透结晶防水材料中主要含有氧化钙、硅酸钠、二硅酸钠、碳酸钙、氢氧化钙、减水剂以及乙二胺四乙酸盐等成分。其中, 硅酸钠、二硅酸钠以及混凝土本身可以提供丰富的硅酸根离子; 氧化钙, 氢氧化钙可以通过溶解提供丰富的游离钙离子; 碳酸钙可以通过自身溶解产生钙离子、碳酸根以及碳酸氢根; 乙二胺四乙酸盐可以与水泥基材料中钙离子进行络合形成易溶于水的亚稳态钙离子络合物, 钙离子络合物以水为介质在水泥基材料孔隙结构中富集。富集后的钙离子络合剂可以和硅酸根反应形成 C—S—H 凝胶。与此同时, 钙离子络合物可以和碳酸根以及碳酸氢根反应生成碳酸钙晶体。C—S—H 凝胶以及碳酸钙晶体可以对水泥基材料中的缝隙结构进行填充修补, 提升水泥基材料的致密性, 从而有效提高水泥基材料的抗渗性能和力学性能。

3 结 论

(1) 渗透结晶防水材料的主要成分为氧化钙、硅酸钠、

二硅酸钠、碳酸钙、氢氧化钙、稠环芳烃类减水剂、乙二胺四乙酸盐。

(2) 掺入渗透结晶防水材料的水泥基渗透结晶防水材料, 其力学性能、抗渗性能、自愈合性能优越, 即 7, 14 和 28 d 的抗折强度分别为 2.65, 3.29 和 4.35 MPa, 抗压强度分别为 12.11, 14.57 和 16.77 MPa; 一次抗渗压力与二次抗渗压力分别为 0.8 和 0.9 MPa; 7, 14, 28 和 56 d 的抗压回复率分别为 80.91%, 90.35%, 100.44% 和 105.90%。

(3) 水泥基渗透结晶防水材料的作用机理: 渗透结晶防水材料中硅酸钠、二硅酸钠与水泥中的钙离子发生反应形成水化硅酸钙凝胶(C—S—H 凝胶), 有效修补裂缝; 氧化钙、碳酸钙以及氢氧化钙作为钙离子补偿剂提供大量钙离子, 在水环境下有效促使裂缝愈合; 碳酸钙在水环境中缓慢溶解产生 Ca^{2+} , CO_3^{2-} 以及 HCO_3^- , CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 结合大量钙离子生成碳酸钙结晶, 与 C—S—H 凝胶协同作用对水泥基材料的裂缝进行封堵。

References

- [1] WANG Jin-hua, CAO Lan-jie, XU Guo-qiang, et al(汪金花, 曹兰杰, 徐国强, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(6): 1724.
- [2] Tung N D, Betschoga C, Tue N V. Engineering Structures, 2020, 222: 111.
- [3] Zhang H. Ceramics International, 2020, 46(7): 9972.
- [4] Teng L W, Huang R, Chen J, et al. Materials, 2014, 7(1): 399.
- [5] Zhang H, Fang Y. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 781: 201.
- [6] Pei X F, Noel M, Green M, et al. Surface and Coatings Technology, 2017, 315: 188.
- [7] YANG Xiao-hua, ZHENG Kun-long, XU Li-xiao(杨晓华, 郑坤隆, 徐礼笑). China Journal of Highway Transport(中国公路学报), 2019, 32(7): 129.
- [8] LI Bing, GUO Rong-xin, WAN Fu-xiong, et al(李冰, 郭荣鑫, 万夫雄, 等). Non-metallic Mines(非金属矿), 2019, 42(1): 37.
- [9] Li Guangyan, Huang Xiaofeng, Lin Jiesheng, et al. Construction and Building Materials, 2019, 200: 36.
- [10] Prywer J, Olszynski M. Journal of Crystal Growth, 2013, 375: 108.
- [11] Qiu J S, Tan H S, Yang E H. Cement and Concrete Composites, 2016, 73: 203.

Mechanism Investigation of Cement-Based Permeable Crystalline Waterproof Material Based on Spectral Analysis

HE Xiong-fei^{1, 2}, HUANG Wei³, TANG Gang³, ZHANG Hao^{3*}

1. Guangdong Province Key Laboratory of Intelligent Monitoring and Maintenance of Tunnel Structure, Guangzhou 511458, China
2. China Railway Tunnel Consultants Co., Ltd., Guangzhou 511458, China
3. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China

Abstract In this work, permeable crystalline waterproof material was used as the research object, which was added into cement-based materials to fabricate cement-based permeable crystalline waterproof material (CCCW). X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were applied to investigate the composition of CCCW. On this base, the effect of CCCW on mechanical properties to the samples were researched, and scanning electron microscope (SEM) as well as X-ray diffraction (XRD) were introduced to investigate micro-morphology and phase composition of the samples, which were combined with the relevant data about compress strength restoration ratio and permeability resistance to illuminate work mechanism of CCCW. It was confirmed that permeable crystalline waterproof material contained calcium oxide, sodium silicate, sodium disilicate, calcium carbonate, calcium hydroxide, PAH based water reducing agent and ethylenediaminetetraacetate. CCCW samples with permeable crystalline waterproof material loading exhibited excellent mechanical property, permeability resistance and self-healing property. The sample presented flexural strength at 7, 14 and 28 d of 2.65, 3.29 and 4.35 MPa, and exhibited compress strength of 12.11, 14.57 and 16.77 MPa, respectively. The CCCW sample presented first permeability and second permeability of 0.8 and 0.9 MPa, which showed compress strength restoration at 7, 14, 28 and 56 d for 80.91%, 90.35%, 100.44% and 105.90%, respectively. The work mechanism of CCCW has proposed: sodium silicate and sodium disilicate in permeable crystalline waterproof material reacted with Ca^{2+} in cement to form calcium silicate hydrate gel (C—S—H) and effectively repair the cracks. Calcium oxide, calcium hydroxide and calcium carbonate played as Ca^{2+} compensators and provided abundant free Ca^{2+} , which could effectively promote the healing process of the cracks underwater environment. Calcium carbonate gradually dissolved in the water environment and produced Ca^{2+} , CO_3^{2-} and HCO_3^- , the generated CO_3^{2-} and HCO_3^- could reacted with abundant Ca^{2+} to produce calcium carbonate crystal, which combined with C—S—H gel to blocked the crack structure of CCCW.

Keywords Spectroscopy analysis; XRD; XPS; FTIR; SEM; Permeable crystalline waterproof material; Mechanism

* Corresponding author

(Received Oct. 24, 2020; accepted Jan. 28, 2021)