第 48 卷第 11 期
2020 年 11 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 11
November，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200187

硬化喷射混凝土的气泡结构特性、抗水渗透及抗冻性能

曾鲁平[1]，赵 爽[1]，王 伟[1]，乔 敏[1]，穆 松[1]，冉千平[2]，洪锦祥[1]，胡 敏[1]

(1. 高性能土木工程材料国家重点实验室，江苏苏博特新材料股份有限公司，南京 211103；
2. 东南大学材料科学与工程学院，南京 211189)

摘 要：对比研究不同喷射工艺下的硬化喷射混凝土气泡结构特性、抗水渗透及抗冻性能，并对冻融破坏区的微观特性进行了探究。结果表明：湿法喷射后混凝土的内部直径 40 μm 以下类圆形及不规则多边形气泡显著增多，彼此并不完全独立，造成混凝土后期力学强度下降，而干法喷射后混凝土内部直径 280 μm 以上大气泡占比较高，早后期力学强度及抗水渗透性能均低于湿喷体系。快速冻融试验中，喷射混凝土历经冻融极限 150~175 次，抗压强度损失率达 40%~48%，抗冻性能要弱于同水灰比无喷射混凝土但明显优于同 28 d 强度无喷射体系。受冻胀效应形成的静水压作用，硬化湿法喷射混凝土内部并不独立的气泡相互连通形成冻胀裂纹，造成了喷射混凝土微观结构破坏，从而削弱了其抗冻性能。

关键词：喷射成型工艺；气泡结构特性；抗水渗性能；抗冻性能
中图分类号：TU528.53　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)11–1781–10
网络出版时间：2020–09–18



Air-void Structure Characteristics, Water Penetration Resistance and Freeze-thaw Resistance of Hardened Shotcrete

ZENG Luping[1], *ZHAO Shuang*[1], *WANG Wei*[1], *QIAO Min*[1], *MU Song*[1], *RAN Qianping*[2], *HONG Jinxiang*[1], *HU Min*[1]
(1. State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Jiangsu Sobute New Materials Co., Ltd., Nanjing 211103, China;
2.School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: Air-void structure characteristics, water penetration resistance and freeze-thaw resistance of hardened shotcrete with different spraying methods were evaluated. Also, the micro-characteristics of freeze-thaw damage zone in shotcrete were analyzed. The results show that circle-like and polygon-like air bubbles with the diameter of < 40 μm in shotcrete prepared with wet-mix spraying increase, which behave less independently with adjacent air bubbles, thus leading to a decreased later mechanical strength. However, shotcrete prepared with dry-mix spraying has poor mechanical strength and water penetration resistance, compared to that with wet-mix spraying, due to its high proportion of air bubbles with the diameter of > 280 μm. For 150−175 freeze-thaw times in a quick freezing method, the compressive strength loss ratio of shotcrete reaches nearly 40%–48%, which is worse than that of ordinary concrete with the similar water-cement ratio, but better than that with the similar 28-d compressive strength. The less independent air bubbles in wet-mix shotcrete connect each other due to the hydrostatic pressure under a freezing heave effect, thus leading to the microstructure damage in shotcrete with a poor freeze-thaw resistance.

Keywords: sprayed molding operation; air-void structure characteristics; water penetration resistance; freeze-thaw resistance

喷射混凝土是自矿山开挖、巷道支护及边坡加固发展而来的一种特种混凝土，在无需模具与一定风压条件下，它能对粗糙围岩表面或结构修补面产生良好附着，并在速凝剂作用下快速硬化并与曲面围岩形成薄壁或不规则的一体化结构，达到控制围岩松弛变形的目的[1]，与普通混凝土相比，喷射混凝土具有喷射施工作业灵活、早期硬化速率快及围岩粘结附着力高等应用优点[2]，作为初期支护用关

收稿日期：2020–03–20。　修订日期：2020–05–04。
基金项目：国家重点研发计划(2017YFB0310100)；国家自然科学基金杰出青年基金(51825203)；江苏省第十五批六大人才高峰项目(JZ-058)。
第一作者：曾鲁平(1993—)，男，硕士，助理工程师。
通信作者：王 伟(1987—)，男，硕士，工程师。

Received date: 2020–03–20.　**Revised date:** 2020–05–04.
First author: ZENG Luping (1993–), male, Master, Assistant Engineer.
E-mail: zengluping@cnjsjk.cn
Correspondent author: WANG Wei (1987–), male, Master, Engineer.
E-mail: wangw@cnjsjk.cn

键技术材料近年来更被广泛应用于隧道构筑物、水下电站等地下工程[3–4]。受喷射工艺控制、外加剂调控下的喷射泵送作用、受喷面岩性及地下水分布、潮湿的自然养护条件等因素影响，喷射混凝土在服役过程中存在沥滤、结垢、冻融破坏、硫酸盐侵蚀及电化学腐蚀等长期耐久性问题[5–6]。

长期服役试验结果验证了喷射混凝土的渗透性及抗冻性能与其硬化气泡结构特性有密切联系[7–8]，并常通过掺入引气组分、可分散纤维与硅灰等掺合料调控硬化喷射混凝土的气泡结构，进而改善喷射混凝土拌合物泵送性或可喷射性、优化服役力学性能与提高支护结构的抗冻性能[9–10]。根据喷射拌合物的干湿状态，喷射混凝土可分为干(潮)喷法(DMS)与湿喷法体系(WMS)，而受喷射工艺及速凝剂种类影响硬化喷射混凝土内部气泡发展规律尚未明晰，仅少数研究表明合适的喷射风压大小可有效降低拌合物在喷射过程中的气泡损失[11]，少有涉及喷射硬化后的气泡结构特性研究。故以模筑混凝土(CM)作为无喷射体系，探究在喷射工艺作用下硬化喷射混凝土的气泡结构特性差异，进而剖析硬化气泡结构差异带来的喷射混凝土力学强度、抗水渗透性能及抗冻性能表征规律，以期推动喷射混凝土在地下工程支护中的应用并为其耐久性服役研究提供相应依据。

1 实验

1.1 原料

水泥为尖峰牌 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥，比表面积 340 m^2/kg，密度 3.12 g/cm^3，28 d 抗压强度 47.5 MPa；粗集料为 5~10 mm 单粒级配石灰岩质碎石，表观密度 2 766 kg/m^3，针片状颗粒含量 5.6%；细集料为 2 区中型河砂，细度模数 2.85，表观密度 2 593 kg/m^3，含泥量 1.8%，减水剂为聚羧酸类高性能减水剂，含固量 26.23%，减水率 25%，干喷法中采用粉体聚羧酸类减水剂。湿喷法采用液体无碱速凝剂，含固量 50.3%，主要成分为硫酸铝与醇胺类促溶组分，而干喷法采用粉体有碱速凝剂，组成成分为铝酸钠与氧化钙，所用速凝剂满足标准 GB/T 35159—2017 使用要求[12]。粗细集料颗粒级配性能见表 1。

1.2 制备

喷射混凝土试件制备分别采用湿喷法、干喷法及模筑法等成型工艺进行，以模筑法试件代表无喷射混凝土状态并设置水灰比因素分别为 0.38 与 0.51，具体配合比见表 2。

模筑法混凝土试件采用 JS750 型强制式混凝土搅拌机制备，具体做法：拌合物搅拌分散充分后置于规格 150 mm×150 mm×150 mm 立方体、规格 100 mm×100 mm×400 mm 长方体及规格 175 mm (上口)×150 mm (高度)×185 mm (下口)圆台试模中振动成型，在温度(20±2) ℃、相对湿度≥95%的标准养护室中带模养护 24 h 后进行脱模后继续养护至相应龄期。

湿法喷射混凝土试件采用 WXCHP25B 型机械臂湿喷台车制备，具体做法：按配合比称量物料、水与外加剂后在 280 L 盘式搅拌机中拌和充分后喷射在规格 400 mm×450 mm×120 mm 大板试模与规格 175 mm (上口)×150 mm(高度)×185 mm (下口)圆台试模中，试模立于墙角并与地面形成 60°~75°夹角，喷枪与成型面呈垂直角度，喷射距离维持在 1.2~1.5 m 以避免喷射物与试模摩擦冲击过大造成回弹率损失，喷枪风压控制在 0.8~1.0 MPa。待喷射

表 1 喷射混凝土用粗细集料颗粒级配性能

Table 1 Grain composition properties of shotcrete aggregate

Aggregate	Cumulative sieve residue/%									
	16.0 mm	9.5 mm	4.75 mm	2.36 mm	1.18 mm	0.600 mm	0.300 mm	0.150 mm	0.075 mm	Below
Coarse aggregate	0.0	5.2	88.6	100.0						
Fine aggregate	0.0	0.0	1.3	14.7	38.4	58.2	81.5	94.8	98.1	99.6

表 2 不同喷射工艺下喷射混凝土理论配合比

Table 2 Theoretical Mix Proportion of Shotcrete with different molding method

Sample No.	Molding method	Mix proportion/($kg·m^{-3}$)					
		Cement	Water	Coarse aggregate	Fine aggregate	Water reducer	Setting accelerator
CM038	Cubic molding	485	184	872	872	4.85	0
CM051	Cubic molding	485	247	872	872	4.85	0
WMS	Wet-mix spraying	485	184	872	872	4.85	34.0
DMS	Dry-mix spraying	485	184	872	872	1.21	14.6

成型后对试模粗糙表面进行抹平处理并置于隧道同环境中养护 6 h 后拆模，对大板试件在标准养护室中继续养护 18 h 后采用岩石切割机切割出规格 100 mm×100 mm×100 mm 立方体与规格 100 mm×100 mm×400 mm 试块，后续养护方式同模筑法。

干法喷射混凝土试件采用 PZ 型转子式混凝土喷射机制备，具体做法：将水泥、砂石及粉状速凝剂等干物料在自落式搅拌机中干混充分后经喷射机喷射在规格 400 mm×450 mm×120 mm 大板试模与规格 175 mm (上口)×150 mm (高度)×185 mm (下口)圆台试模中，成型后试块切割及养护方式同湿喷法体系，喷射手观察喷射混凝土湿润及回弹状态，利用喷嘴处的水阀开度调整控制用水量加入，喷射风压控制在 0.6~0.8 MPa。为减少干法喷射混凝土喷射用水波动对水灰比带来误差，干喷法实际水灰比=(喷射用水总量–粗细骨料带入含水量)/水泥总量，控制每组喷射实际水灰比偏差值在 0.01 范围内。

硬化混凝土气泡参数测试样品：每组取标准养护达到 28 d 的立方体试块各 3 块，在试件中心特征区域共切割出 12 块尺寸 10~15 mm×100 mm×100 mm 正方体薄板试块，以平行于试模高度方向的切割面为观测面，分别采用 400~2000 号金刚砂纸对观测面依次打磨，清洗干净后采用碳化硅-丙三醇悬浊液为抛光介质在抛光机转盘上抛光并超声清洗 5 min，最后置于(105±5) ℃的烘箱中烘干 48 h 后冷却至室温，对烘干样品使用油性黑色记号笔对观测面均匀涂抹、静置干燥 15 min 后均匀涂抹白色碳酸钙粉末以填充观测面孔隙，无空隙处为黑色区域。

扫描电镜样品：取标准养护 28 d 混凝土表层 5 mm 以下的小块试件作为冻融前状态；取混凝土达到冻融破坏后，冻胀开裂特征区域表层 5 mm 以下的小块试件试块，试块表面均经打磨平整处理，在 45 ℃真空环境下干燥 5~7 d，进行喷涂金处理后在扫描电子显微镜下观察，仪器工作环境：电子束加速电压 15 kV，成像分辨率 5.0 nm，工作距离 9.5~10 mm。

1.3　方法

硬化喷射混凝土气泡结构参数测试采用 MIC-840-01 型硬化混凝土气泡结构分析仪，将制备好的样品置于显微镜下，以观测面中心为原点，统计 60 mm×60 mm 矩形平面内的气泡数量、大小及分布情况，采用直线导线法统计分析并计算出硬化气泡含量、气泡间距系数、平均气泡直径及气泡大小分布百分比等特性参数[13]，仪器所探测的最小气泡直径为 5 μm，仪器按气泡长宽比≤2.0 将测试气泡划分为蓝色气泡(接近类圆形)进行参数分析，而长宽比＞2.0 的红色气泡不计入仪器参数分析。测试结果舍弃相对偏差在 10%以上的试件测试数据后，取其余数据的算术平均值。

喷射混凝土力学强度测试方法按照标准 GB/T 50081—2002 方法执行，测试硬化龄期 1、7、14、28、90 d 试件的抗压强度值，对于喷射大板法切割出的规格 100 mm×100 mm×100 mm 立方体试块，抗压强度值乘以换算系数 0.95。

喷射混凝土抗水渗透试验按照标准 GB/T 50082—2009 中渗水高度法进行，标准养护 28 d 后的圆台试件经擦拭晾干后进行密封，受成型方式选择对模筑法试件采用石蜡密封，而受喷枪角度与圆台试模的喷射死角影响，边角缺陷较大的喷射成型圆台试件采用水泥加黄油密封，将密封后试件置于抗渗台后加载稳定压力值为 0.6 MPa 并保持加压 24 h，最后将试件沿纵断面劈开并记录水痕高度，若试件在加压过程中表面渗水则渗水高度为试件高度。

喷射混凝土抗冻性试验按照标准 GB/T 50082—2009 中快冻法进行，采用共振法测定冻融后喷射混凝土的动弹性模量及质量变化情况，以相对动弹模量值达到 60%或质量损失超过 5%判断冻融破坏终点，每组平行测试 3 次取其算术平均值。对达到冻融破坏终点的试块进行切割并加工成规格 100 mm×100 mm×100 mm 的立方体试块进行冻融后抗压强度试验。

2　结果与讨论

2.1　硬化气泡结构特性

2.1.1　硬化气泡尺寸及分布特性　　塑性状态下的混凝土受水化放热、拌和运输及养护条件等内外因素作用下，在逐步硬化过程容易在内部形成尺寸不同的孔隙结构，按照尺寸大小硬化混凝土结构中的孔隙可分为凝胶孔(<10 nm)、毛细管孔(10 nm~10 μm)及气泡孔(10.0 μm~5.0 mm)[8, 14]。相对于水化放热及毛细管作用形成的凝胶孔及毛细管孔，气泡孔尺寸更大且对混凝土内部孔隙率及致密性影响明显，进而影响混凝土力学性能、抗渗性能及抗冻性能。

图 1 给出了喷射混凝土的硬化气泡含量、平均气泡直径及气泡分布比例。对于无喷射体系(CM038/CM051)，硬化混凝土硬化气泡含量较高，受水灰比影响在 2.27%~2.58%波动，这主要是因为喷射混凝土设计中采用高砂率配合比以改善粗集料

与岩面的反弹作用，降低施工回弹率，造成较高的细集料占比增大了硬化混凝土孔隙率[10]，而对于高水灰比 CM051 体系，平均气泡直径为 159.1 μm，要高于低水灰比 CM038 体系(132.1 μm)，原因可能是水灰比增大降低了混凝土内部硬化浆体强度，影响了浆体对骨料填充作用而造成内部气泡增大[15]。

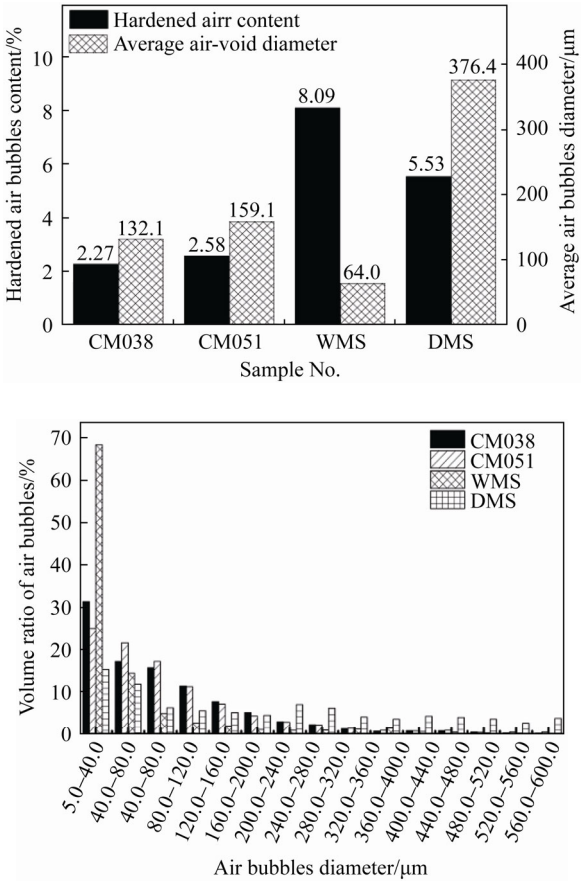


图 1 硬化喷射混凝土的气泡含量、平均气泡直径及气泡直径分布

Fig. 1 Content, average diameter and distribution of air bubbles in hardened shotcrete

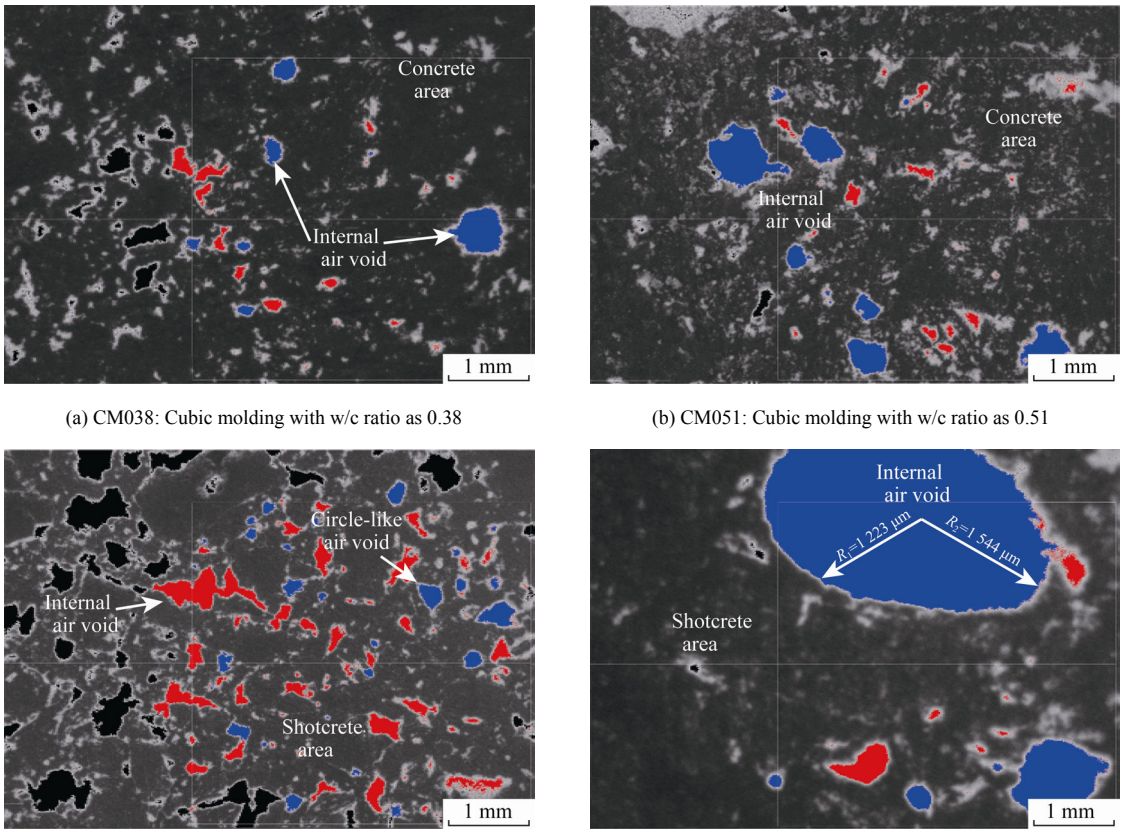
对比无喷射 CM038 体系，喷射混凝土硬化气泡含量均有明显增加，从低到高依次为 CM038(2.27%)、DMS(5.53%)、WMS(8.09%)，表明喷射工艺对硬化喷射混凝土的气泡结构影响显著，硬化混凝土中明显增加的气泡数量降低了结构致密性，这对喷射后混凝土的力学强度与抗渗性存在不利影响。结合平均气泡直径结果表明喷射混凝土中较高的硬化气泡含量来源于喷射工艺的选择，湿法喷射混凝土内部截留了数量较多的小孔径气泡，造成了平均气泡直径值仅为 64.0 μm，明显小于无喷射 CM038 体系(132.1 μm)；而相反地，干法喷射混凝土内部气泡平均直径明显偏大，达到 376.4 μm，这可能是因为在干喷法工艺中，未完全润湿的水泥及砂石等干物料在喷射过程中受到拌合水的润湿及风压推送的共同作用，造成物料润湿不充分，使得浆体对骨料填充作用较差，增大了硬化混凝土中大孔径气泡数量。

气泡分布比例结果进一步表明，硬化湿法喷射混凝土结构中截留的小孔径气泡主要位于 5~40 μm 尺寸范围内，数量占比接近 70%，而干法喷射混凝土中直径 280 μm 以上的大孔径气泡占比明显，5~40 μm 气泡数量仅占比 15.4%，明显小于 CM038 无喷射体系(31.4%)与湿喷 WMS 体系。现有研究表明，当混凝土内部引进较多相对独立、封闭的类圆形气泡，能较好缓解混凝土在冻融环境下内部气泡的冻胀压力[16–17]，故进一步分析了在毫米尺度上硬化喷射混凝土气泡形貌变化如下。

对比同水灰比无喷射 CM038 体系，图 2 给出了采用不同喷射工艺后硬化喷射混凝土气泡在毫米尺度上的微观形貌变化。无喷射体系混凝土硬化后内部气泡尺寸大小不一，彼此相互较为独立，形状接近类圆形，而硬化湿法喷射混凝土内部小孔径气泡数量明显增多，与图 1 气泡平均直径及分布结果较为一致，气泡形貌以类圆形与多边形为主，且多边形气泡之间并不完全独立，表明湿法喷射混凝土中存在数量较多的连通小孔径气泡，不利于混凝土结构的力学强度与抗渗性提升。硬化干法喷射混凝土内部气泡数量有所下降，但气泡尺寸明显变大，直径尺寸 2~3 mm 内的大气泡(见图 2d)产生更会加剧混凝土力学强度的下降。

同条件对比 0.51 高水灰比下对该配合比无喷射体系的气泡形貌结果，发现气泡的直径略有增大，与图 1 结果较为一致，表明水灰比增大在一定程度上影响了气泡直径大小。

2.1.2 硬化气泡间距系数 现有研究根据气泡数量及分布等统计学数据，提出了如平均气泡直径、硬化含气量及气泡间距系数等硬化气泡参数，其中 Powers[18]更在研究以静水压冻融破坏理论解释混凝土冻融破坏行为时，提出硬化气泡间距系数可作为衡量混凝土抗冻性的重要评价因素，当硬化气泡间距值<250 μm 时普通混凝土可抗冻融循环＞300 次。而 EN 480-11 标准中则列出气泡孔径小于 300 μm 占比值作为抗冻融破坏的评价标准之一[19]。故采用直线导数法对硬化喷射混凝土气泡进行统计并分析得出相关硬化气泡参数结果如下。



(a) CM038: Cubic molding with w/c ratio as 0.38

(b) CM051: Cubic molding with w/c ratio as 0.51

(c) WMS: Wet-mix spraying

(d) DMS: Dry-mix spraying

图 2　不同喷射工艺下喷射混凝土的气泡形貌

Fig. 2　Images of air-void structures in shotcrete with different molding methods

对于无喷射体系(CM038/CM051)，混凝土硬化气泡间距系数均大于 300 μm，表明该配合比下普通混凝土的抗冻融破坏性能一般，其中高水灰比 CM051 体系在提供更多可冻结水后降低力学强度，不利于抗冻性提升。对于湿法喷射混凝土，300 μm 以下小孔径气泡占比高达 95.5%，而硬化气泡间距系数值明显小于无喷射体系，仅为 94.98 μm，表明硬化混凝土中相邻气泡距离较近，对混凝土结构的抗冻性能提升应有促进作用。对于干法喷射混凝土体系，气泡孔径小于 300 μm 占比仅为 44.6%，更多的干法大孔径气泡占比造成硬化气泡间距系数高达 515.73 μm，这与平均气泡直径与气泡亚微观结果较为一致。

上述结果表明硬化喷射混凝土的气泡结构特性(气泡数量、形貌及分布情况)受喷射工艺选择影响明显，与无喷射体系存在明显差异，故基于硬化喷射混凝土的气泡结构特性，进一步分析喷射混凝土力学强度、抗水渗及抗冻性能如下。

2.2　力学强度

力学强度作为衡量喷射混凝土构筑物支护能力的重要指标，在临时性支护结构中抗压强度等级多数不低于 C20[20]，在永久性支护的单层衬砌结构设计中喷射混凝土常按 C30 强度等级要求[21]。图 3 给出了不同喷射工艺作用下喷射混凝土的力学强度结果。

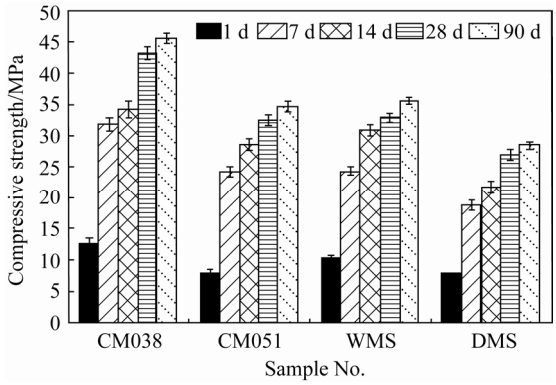


图 3　不同喷射工艺下的喷射混凝土抗压强度

Fig. 3　Compressive strength of shotcrete with different molding methods

从图 3 可见，喷射混凝土力学强度受喷射工艺、水灰比与速凝剂种类选择影响明显。对比 CM038 无喷射体系，采用喷射工艺(WMS/DMS)或增大水灰

比(CM051)后混凝土抗压强度均有明显下降，结合硬化气泡结构特性结果，这主要与喷射后硬化混凝土中硬化气泡含量增大降低了体系致密性有关，水灰比则主要降低了硬化浆体强度。

采用湿法喷射后混凝土 28 d 抗压强度值为 32.9 MPa，明显低于 CM038 无喷射体系(43.2 MPa)，仅与高水灰比的 CM051 无喷射体系较接近，这可能与湿喷后混凝土内部数量较多的小孔径气泡增大孔隙率以及不规则气泡连通形成缺陷有关。而对比同水灰比 WMS 湿喷法体系，干喷法喷射混凝土早后期抗压强度下降更为明显，1 d 与 28 d 强度仅为 CM038 组的 61.9%与 62.3%，这与硬化混凝土中的大孔径气泡及粉体铝酸钠速凝剂共同作用有关，其中铝酸钠等碱性组分会造成混凝土在水化早期产生的单硫型水化硫铝酸钙与水化铝酸钙等水化产物延缓了硅酸三钙(C_3S)的 48 h 水化进程[22]，并在水化后期促使疏松多孔硬化微观结构产生[23]，偏低的硬化浆体强度与内部大孔径气泡共同作用下加剧了干法喷射混凝土早后期力学强度下降程度。

2.3 抗水渗性能

喷射混凝土服役于隧道结构中时直接与围岩附着形成一体，受围岩内水文条件影响容易形成水渗、沥滤等问题，更会造成混凝土环境 pH 值降低、$Ca(OH)_2$ 与 C-S-H 凝胶等水化产物的分解[5]，结合硬化喷射混凝土结构中气泡结构特性与力学强度结果，采用恒压水渗高度法探究了喷射工艺作用下的喷射混凝土抗水渗性能。

图 4 给出了喷射混凝土在恒定加载水压力下的渗透高度结果，从低到高依次为 CM038 无喷射体系(13.4 mm)、高水灰比 CM051 无喷射体系(20.3 mm)、湿法喷射混凝土(27.5 mm)、干法喷射混凝土(54.2 mm)，采用喷射工艺后的喷射混凝土抗水渗性能要明显弱于 CM038 无喷射体系，主要的原因可能是硬化喷射混凝土结构中硬化气泡含量增大造成体系致密性下降。特别地，对于 WMS 湿喷法体系，其 28 d 力学强度与高水灰比的 CM051 无喷射体系相近，但抗水渗透性能却有所不如，这可能是与硬化湿法喷射混凝土中气泡存在连通有关(见图 3c)，在外界水压力作用下，渗流水在连通气泡间的流动阻力要小于在相对封闭的硬化气泡之间(CM051 体系)，从而造成了体系抗水渗性能的下降。

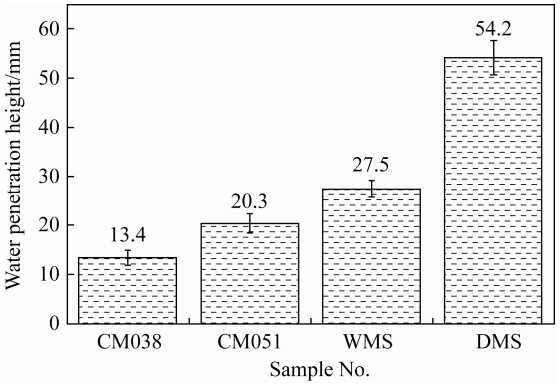


图 4 不同喷射工艺下喷射混凝土的抗水渗高度

Fig. 4 Water penetration height of shotcrete with different molding methods

2.4 抗冻融破坏性能

当喷射混凝土服役于长期处于零下寒冷地区的隧道初支支护结构且混凝土内部毛细管中存在可冻结水时，混凝土结构易受到冻融破坏，宏观多表征为外部结霜挂冰或内部形成纵向、环向冻胀开裂[24]。在复合式衬砌结构中，受模筑二衬结构与防水层保护的喷射混凝土实际湿度低于冻结水饱和浓度，冻融破坏风险更低于处于暴露环境中的单层衬砌结构[25]。

从表 3 中的硬化气泡间距系数结果可知，无喷射的混凝土配合比具有较高的气泡间距系数值，且当水灰比变大时会造成可冻结水增多，对抗冻性提升较为不利[26]。而采用不同喷射工艺后硬化含气量、气泡间距系数等硬化气泡结构特性产生了显著变化，结合部分研究中提出考虑气泡间距系数的同时，气泡尺寸、数量及分布情况同样影响混凝土抗冻性[27]，当泵送混凝土体系的气泡间距系数小于 300 μm，气泡主要分布在 0.05~2.5 mm 之间，混凝土也具有较好的抗冻性[28]，故对喷射工艺作用下的喷射混凝土抗冻融性能试验开展如下。

表 3 硬化喷射混凝土的气泡结构参数

Table 3 Hardened air-void structure characteristic of shotcrete

Sample No.	Molding method	Air void spacing factor/μm	Volume ratio of air void below 300 μm/%	Observed quantity number
CM038	Cubic molding	363.08	94.3	2 056
CM051	Cubic molding	427.62	92.0	1 811
WMS	Wet-mix spraying	94.98	95.5	6 077
DMS	Dry-mix spraying	515.73	44.6	1 525

Note: calculated air bubbles with length-width ratio less than 2.0.

2.4.1　冻融破坏宏观性能　　鉴于喷射混凝土的冻胀开裂造成的表层脱落或内部裂纹，室内冻融试验的宏观表征方法采用了基于共振法的动弹模量测试、质量损失率以及冻融前后力学强度值。

图 5 给出了喷射工艺作用下喷射混凝土相对动弹模量及质量损失率结果，对比 CM038 无喷射体系，喷射混凝土的抗冻融破坏性能均有所下降，冻融极限次数处于 150~175 次，表明喷射混凝土的抗冻融破坏能力一般[29]。特别地，对比 28 d 强度相近的 CM051 无喷射体系，湿法喷射混凝土能经历更多的抗冻融循环次数，可能原因是湿喷法在混凝土内部引进较多的小孔径气泡缓解了冻胀过程形成的静水压力[19]，而对于 DMS 干喷法体系，可能由于硬化混凝土中大孔径气泡数量较多，而冰点受孔径大小影响冻结效应优先在大孔中发生，使得体系的抗冻性能下降较 CM038 无喷射体系与 WMS 湿喷法体系更为明显。

从质量损失率的变化结果可知，喷射混凝土受高砂率及水泥用量等配合比因素影响下硬化气泡含量较高，在冻融前 75 次内质量随冻融次数增加而增加，原因可能是外界未冻结水顺毛细管进入内部硬化孔隙中而造成质量增加[24]，尤其是硬化气泡含量最高的湿喷法体系。

图 6 给出了喷射混凝土冻融前后抗压强度损失情况及外观情况。从抗压强度变化情况可知，达到冻融终点后喷射混凝土抗压强度下降程度均高于 CM038 无喷射体系，干法喷射混凝土抗压强度损失率(46.84%)更要高于湿法喷射混凝土(40.73%)，可能与其自身抗压强度偏低、气泡间距系数过大及气泡孔径偏大有关。而对比 28 d 强度相近的 CM051 无喷射体系，湿法喷射混凝土经历冻融破坏后抗压强度损失更小，同样表明了湿喷法在混凝土内部截留的小孔径气泡在同力学强度条件下有利于提高体系的抗冻性。

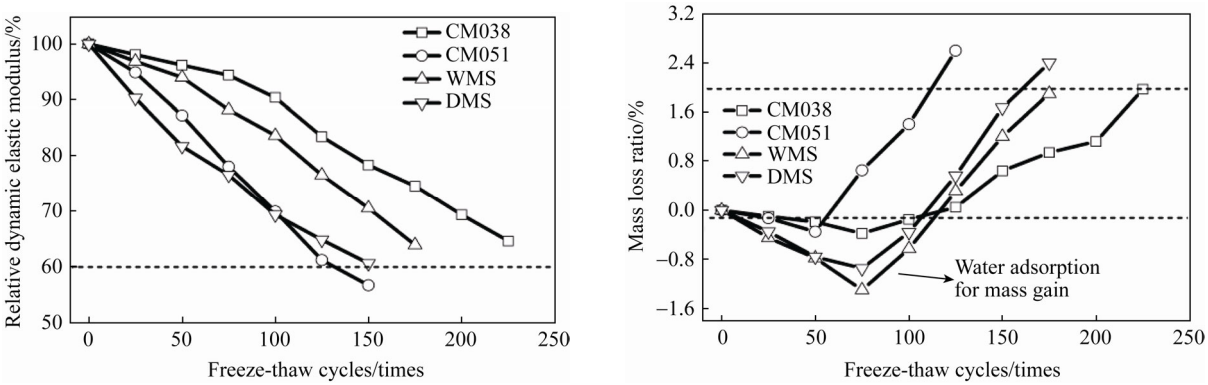


图 5　喷射混凝土相对动弹模量、质量损失随冻融次数的变化规律

Fig. 5　Relative dynamic elastic modulus and mass loss raito changes of shotcrete after freeze-thaw cycles

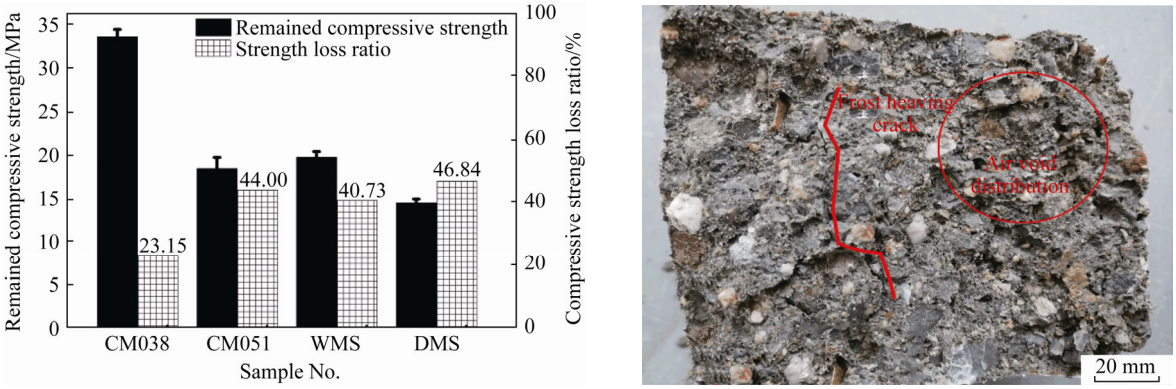


图 6　冻融破坏后喷射混凝土的抗压强度损失及外观变化

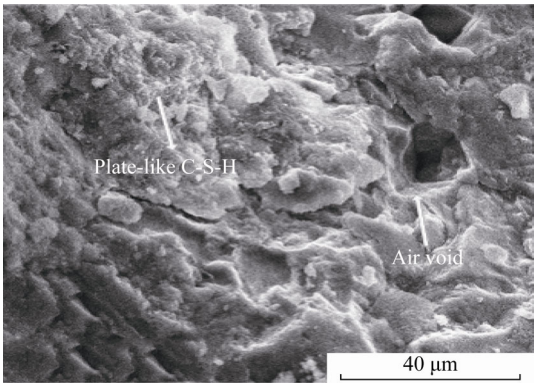
Fig. 6　Mechanical properties and appearance of shotcrete after freeze-thaw cycles

特别地，进一步分析历经冻融破坏后湿法喷射混凝土试件外观可知，混凝土内部存在较长的断裂纹路，断裂纹路的形成与内部连通的气泡有关，且未形成裂纹区域存在较多大孔径气泡，这是因为湿法喷射混凝土虽然在同力学强度条件下抗冻性受小孔径气泡存在而有所改善，但内部并不完全独立的气泡，在冻胀效应形成的静水压作用下气泡相互连通形成了冻胀裂纹[24]，从而解释了湿法喷射混凝土抗冻性能要差于同水灰比 CM038 无喷射体系。

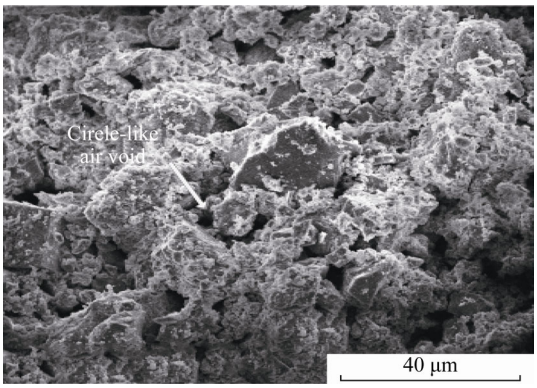
2.4.2 冻融破坏微观形貌 冻融破坏后混凝土试件的宏观性能结果表明喷射混凝土在寒区环境下的冻融破坏主要以物理形式的静水压冻胀开裂为主，相关研究发现在水渗流与低温耦合作用下时，喷射混凝土中在渗流侵蚀与冻胀效应共同作用下力学性能下降更为严重[30]，主要与渗流环境对水化产物的侵蚀作用有关[26]。故进一步分析喷射混凝土冻融破坏前后结构微观形貌结果如下。

图 7 给出了标准养护 28 d 后的试件微观形貌以表征冻融循环前喷射混凝土状态，当混凝土水化至 28 d 后水化产物则主要以硅酸三钙或硅酸二钙形成的 C-S-H 凝胶及氢氧化钙等为主，如图 7a 中空白组较少能发现钙矾石等水化产物，可能是被凝胶结构包裹的原因。对于 WMS 湿喷体系，硬化 28 d 结构中存在大小不一的圆形孔洞，尺寸范围与气泡结构分析结果较为一致，水化产物也主要以 C-S-H 凝胶为主，而 DMS 干喷体系中观察到尺寸在 90~150 μm 左右的孔洞，对孔洞内部进行放大观察，水化产物结构较为疏松，可能与铝酸钠碱性速凝剂降低了后期硬化胶凝材料浆体强度有关。

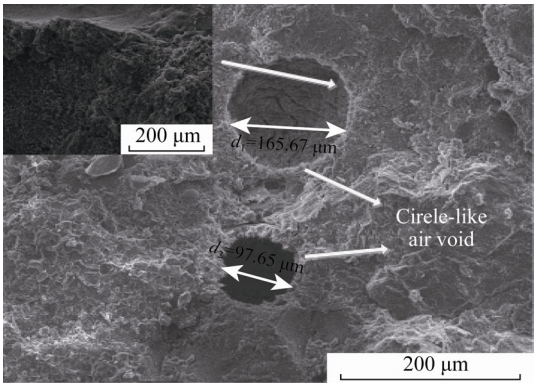
图 8 给出了喷射混凝土冻融破坏后特征性区域的微观形貌电镜照片。从图 8 可以看出，冻融破坏后喷射混凝土内部均存在冻胀效应作用形成的裂纹，对于 CM038 无喷射体系，冻胀裂纹附近水化产物保留相对完整，如层状 C-S-H 凝胶及部分被凝胶包裹的短柱状钙矾石。而对于湿法喷射混凝土，内部类圆形孔洞较多，对比图 7b 冻融前混凝土微观形貌，发现冻融循环作用下存在变大的趋势，可能是因为湿法喷射混凝土内部并不完全独立的小孔径气泡，在冻胀效应作用下孔洞变大并相互连通造成了混凝土抗冻性下降，而围绕冻胀孔洞出现较多 15~25 μm 尺寸的短柱状钙矾石。对于 DMS 干法喷射混凝土体系，围绕孔洞及冻胀裂纹附近钙矾石同样以针柱状形式存在，水化产物整体结构仍较为疏松。



(a) CM038



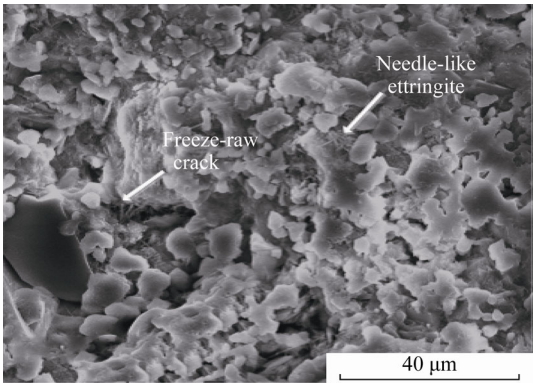
(b) WMS



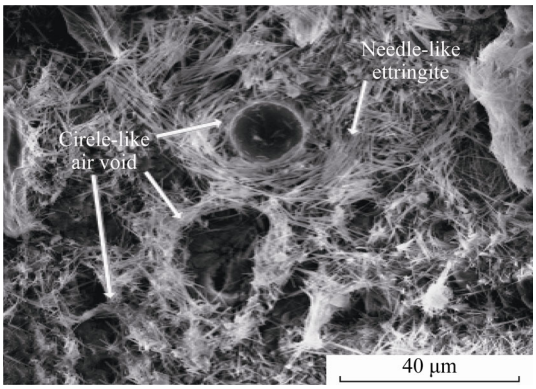
(c) DMS

图 7 冻融破坏前硬化喷射混凝土微观电镜照片

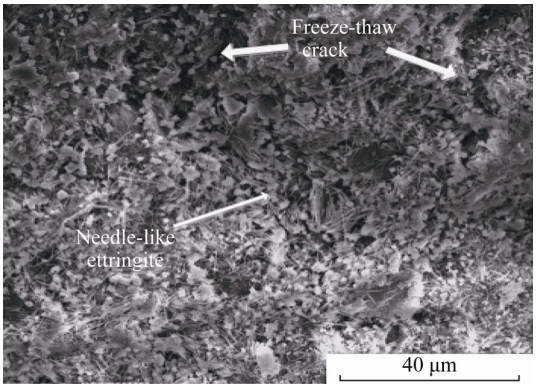
Fig. 7 SEM images of shotcrete with different molding methods before freeze-thaw cycles



(a) CM038



(b) WMS



(c) DMS

图 8　冻融破坏后喷射混凝土微观电镜照片

Fig. 8　SEM images of shotcrete with different molding methods after freeze-thaw cycles

3　结论

1) 喷射工艺对喷射混凝土硬化气泡结构影响明显，对比无喷射体系，硬化湿法喷射混凝土内部直径 40 μm 以下类圆形及不规则多边形气泡显著增多，彼此并不完全独立，造成混凝土后期力学强度下降，而硬化干法喷射混凝土内部直径 280 μm 以上大气泡占比较高，早后期力学强度均低于湿喷体系。

2) 喷射混凝土抗冻融性能与其硬化气泡结构特性联系紧密，喷射混凝土达到冻融极限时的冻融次数为 150~175 次，力学强度受冻融破坏作用损失率达到 40%~48%，抗冻能力要弱于同水灰比无喷射混凝土，但湿法喷射混凝土抗冻性要优于同强度无喷射混凝土与干法喷射混凝土。

3) 对比同水灰比无喷射混凝土，硬化湿法喷射混凝土在冻胀效应形成的静水压作用下并不独立的气泡相互连通形成冻胀裂纹，造成了喷射混凝土微观结构破坏，从而削弱了喷射混凝土的抗冻性能。

参考文献:

[1] MALMGREN L, NORDLUND E, ROLUND S. Adhesion strength and shrinkage of shotcrete[J]. Tun Und Spa Tech, 2004, 20(1): 33–48.

[2] BELIE N D, GROSSE C U, KURZ J, et al. Ultrasound monitoring of the influence of different accelerating admixtures and cement types for shotcrete on setting and hardening behavior[J]. Cem Concr Res, 2005, 35: 2087–2094.

[3] 杜国平, 刘新荣, 祝云华, 等. 隧道钢纤维喷射混凝土性能试验及其工程应用[J]. 岩石力学与工程学报, 2008(7): 1448–1454.
DU Guoping, LIU Xinrong, ZHU Xunhua, et al. Chin J Roc Mech Eng (in Chinese), 2008(7): 1448–1454.

[4] 陈文耀. 混凝土外加剂在水工混凝土中的应用[J]. 水利水电施工, 2011(4): 81–83.
CHEN Wenyao. Water Conser Hydro Constr (in Chinese), 2011(4): 81–83.

[5] GALAN I, BALDERMANN A, KUSTERLE W, et al. Durability of shotcrete for underground support- Review and update; Long-term deterioration of lining in tunnels[J]. Constr Build Mater, 2019, 202(1): 465–493.

[6] USMAN M, GALLLER R. Long-term deterioration of lining in tunnels[J]. Int'l J Roc Mech Min Sci, 2013, 64(1): 84–89.

[7] WANG J B, NIU D T, DING S, et al. Microstructure, permeability and mechanical properties of accelerated shotcrete at different curing age[J]. Constr Build Mater, 2015, 78(1): 203–216.

[8] 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]. Cem Concr Com, 2016, 70(1): 69–77.

[9] ZHOU Z D, QIAO P Z. Durability of air-entrained shotcrete exposed to cyclic freezing and thawing effect[J]. Col Reg Sci Tech, 164(1): 1–10.

[10] ARMENGAUD J, CYR M, CASAUX-GINESTET G, et al. Durability of dry-mix shotcrete using supplementary cementitious materials[J]. Constr Build Mater, 2018, 190(1): 1–12.

[11] TALUKDAR S, HEERE R. The effects of pumping on the air content and void structure of air-entrained, wet mix fibre reinforced shotcrete[J]. Case Stud Constr Mater, 2019, 11(1): 1–6.

[12] GB/T 35159-2017. 喷射混凝土用速凝剂[S].
GB/T 35159-2017. Flash setting admixtures for shotcrete[S].

[13] SL 352-2018. 水工混凝土试验规程[S].
SL 352-2018. Test code for hydarulic concrete[S].

[14] PIGEON M, PLEAU R. Durability of Concrete in Cold Climates[M]. E & FN Spon, NewYork, 1995.

[15] 郭明洋, 杨荣俊, 张金喜.水灰比对混凝土气泡特征参数影响的试验研究[J]. 混凝土, 2007, 12(1): 13−16.
GUO Mingyang, YANG Rongjun, ZHANG Jinxi. Concrete (in Chinese), 2007, 12(1): 13−16.

[16] 张士萍, 邓敏, 吴建华, 等. 孔结构对混凝土抗冻性的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 6(1): 56−59.
ZHANG Shiping, DENG Min, WU Jianhua, et al. J Wuhan Univ Tech (in Chinese), 2008, 6(1): 56−59.

[17] 杨钱荣, 张树青, 杨全兵, 等. 引气剂对混凝土气泡特征参数的影响[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2008, 3(1): 374−378.
YANG Qianrong, ZHANG Shuqing, YANG Quanbing, et al. J Tongji Univ (Nat Sci Ed) (in Chinese), 2008, 3(1): 374−378.

[18] POWERS T C. Void spacing as a basis for producing air-entrained concrete. ACI J, 1954, 50(9):741−760.

[19] EN 480-11, 2005 Admixtures for concrete, mortar and grout[S]. Test methods: Determination of air void characteristics in hardened concrete.

[20] GB 50086-2015, 岩土锚杆与喷射混凝土支护工程技术规范[S].
GB 50086-2015. Technical code for engineering of ground anchorages and shotcrete support[S].

[21] 刘新荣, 祝云华, 李晓红, 等. 隧道钢纤维喷射混凝土单层衬砌试验研究[J]. 岩土力学, 2009, 30(8): 2319−2323.
LIU Xinrong, ZHU Yunhua, LI Xiaohong, et al. Rock Soil Mech (in Chinese), 2009, 30(8): 2319−2323.

[22] SALVADOR R P, CAVALARO S H P, SEGURA I, et al. Early age hydration of cement pastes with alkaline and alkali-free accelerators for sprayed concrete[J]. Constr Build Mater, 2016, 111: 389–398.

[23] 张建纲, 刘加平. 液体速凝剂对喷混凝土耐久性的影响研究[J]. 现代隧道技术, 2012, 49(5): 169–174.
ZHANG Jiangang, LIU Jiaping. Mod Tun Tech (in Chinese), 2012, 49(5): 169–174.

[24] HU Z, DING H, LAI J X, et al. The durability of shotcrete in cold region tunnel: A review[J]. Constr Build Mater, 2018, 185(1): 670−683.

[25] HOLTER K G, SMEPLASS S, JACOBSEN S. Freeze–thaw resistance of sprayed concrete in tunnel linings[J]. Mater Struct Constr, 2016, 49(1): 3075–3093.

[26] 水中和, 魏小胜, 王栋民.现代混凝土科学技术[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 258−269.
SHUI Zhonghe, WEI Xiaosheng, WANG Dongmin. Beijing: Science press(in Chinese), 2014:258−269.

[27] JIN S S, ZHANG J X, HUANG B S. Fractal analysis of effect of air void on freeze–thaw resistance of concrete[J]. Constr Build Mater, 2016, 47(1): 126−130.

[28] 胡泽清, 邹一宝, 马芳. 用气泡参数判定混凝土抗冻耐久性的探讨[J]. 粉煤灰, 2009, 3(1): 3−5.
HU Zeqing, ZOU Yibao, MA Fang. Coal Ash (in Chinese), 2009, 3(1): 3−5.

[29] 罗彦斌, 陈建勋, 段献良. C20 喷射混凝土冻融力学试验[J]. 中国公路学报, 2012, 25(5): 113−119.
LUO Yanbin, CHEN Jianxun, DUAN Xianliang. Chin J High Tran (in Chinese), 2012, 25(5): 113−119.

[30] CUI S H, LIU P, LI Z H, et al. Shotcrete performance-loss due to seepage and temperature coupling in cold-region tunnels[J]. Constr Build Mater, 2020, 246: 118488.