第 49 卷第 11 期
2021 年 11 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 11
November，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210256

煅烧黏土掺量对超高性能混凝土动态力学性能的影响

韦经杰[1,3,4]，吴卓锐[1,2,3]，方长乐[1,2,3]，董必钦[1,2,3]，龙武剑[1,2,3]

(1. 深圳大学广东省滨海土木工程耐久性重点实验室，中国 广东 深圳 518060；2. 深圳大学滨海城市韧性基础设施教育部重点实验室，中国 广东 深圳 518060；3. 深圳大学土木与交通工程学院，中国 广东 深圳 518060；4. 密苏里科技大学土木建筑和环境工程学院，美国 密苏里州罗拉 65409)

摘　要：利用石灰石煅烧黏土水泥(LC^3)制备了 3 种不同煅烧黏土掺量的超高性能混凝土(UHPC)，并通过动态热机械分析、扫描电镜能谱分析、孔结构分析等测试技术评估煅烧黏土掺量对 UHPC 静、动态力学性能的影响。结果表明：煅烧黏土的掺入可使 UHPC 的损耗因子、损耗模量和储能模量最高分别提升 46.7%、50.0% 和 102.0%；煅烧黏土掺量为 35%、40% 和 45% 时，坍落扩展度分别降低了 20.5%、26.9%和 29.2%；煅烧黏土掺量为 35%时，抗压和抗折强度分别增加了 13.78% 和 27.11%。综合可知，掺入 30%~40%煅烧黏土制备的 UHPC 具有更好的静、动态力学性能和环境、经济效益。

关键词：超高性能混凝土；煅烧黏土；动态力学性能；微观结构
中图分类号：TU528.31　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)11–2355–09
网络出版时间：2021–10–12



Effect of Calcined Clay Content on Dynamic Mechanical Properties of Ultra-High Performance Concrete

WEI Jingjie[1,3,4], *WU Zhuorui*[1,2,3], *FANG Changle*[1,2,3], *DONG Biqin*[1,2,3], *LONG Wujian*[1,2,3]

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Durability for Marine Civil Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China; 2. Key Lab of Coastal Urban Resilient Infrastructure, MOE, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China; 3. College of Civil and Transportation Engineering Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China; 4. Department of Civil, Architectural, and Environmental Engineering, Missouri University of Science and Technology, Rolla, MO 65409, USA)

Abstract: Limestone calcined clay cement (LC^3) was used to prepare three kinds of ultra-high performance concrete (UHPC) with different calcined clay contents, and the effects of calcined clay contents on the static and dynamic mechanical properties of UHPC were evaluated by dynamic mechanical analysis, scanning electron microscopy-energy disperse spectroscopy and mercury intrusion porosimetry. The results show that compared to the reference group, the maximum enhancements of loss factor, loss modulus and storage modulus of UHPC incorporated with LC^3 of 46.7%, 50.0% and 102.0%, respectively. The slump flow of UHPC is decreased by 20.5%, 26.9%, and 29.2% when calcined clay content is increased from 0 to 35%, 40% and 45%, respectively. Also, compared to the reference group, the compressive and flexural strengths of UHPC incorporated with 35% calcined clay are increased by 13.78% and 27.11%, respectively. In addition, UHPC incorporated with 30%–40% calcined clay has better static and dynamic mechanical properties, environmental friendliness, as well as economic efficiency.

Keywords: ultra-high performance concrete; calcined clay; dynamical mechanical properties; microstructure

超高性能混凝土(UHPC)具有强度高，延展性、耐久性好，耐化学腐蚀等特点[1–2]。然而，UHPC 中普通硅酸盐水泥的掺量较高(通常为 800～1 300 kg /m^3，约为常规混凝土中水泥含量的 3 倍)，而大量普通硅酸

收稿日期：2021–04–12。　修订日期：2021–04–23。
基金项目：深圳市科技计划项目(JCYJ20180305124844894，JCYJ20190808151011502)；国家自然科学基金-山东联合基金(U2006223)。
第一作者：韦经杰(1991—)，男，博士研究生。
通信作者：龙武剑(1977—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–04–12.　**Revised date:** 2021–04–23.
First author: WEI Jingjie (1991–), male, Doctoral candidate.
E-mail: weijj@szu.edu.cn;
Correspondent author: LONG Wujian (1977–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: longwj@szu.edu.cn

盐水泥的生产和使用往往导致大量的 CO_2 排放和较高的混凝土生产成本，这已经成为限制 UHPC 在实际工程中广泛应用的主要因素[3]。近年来，建筑物从建造到使用整个过程中产生的能源消耗及其对环境的影响引发了人们的广泛关注[4–5]，大量学者开始探索新型的绿色建筑材料及使用废弃再生材料，以降低混凝土的使用成本及其对环境的影响[6–9]。

煅烧黏土是通过煅烧生黏土(煅烧温度 650～800 ℃)而得到的一种具有火山灰活性的建筑材料，其产量较高且生产成本较低。研究发现[10]，将煅烧黏土、水泥熟料、石灰石粉、石膏混合后可制备出石灰石煅烧黏土水泥(LC^3)。LC^3 已在部分发展中国家推广应用，根据 Scrivener[11]和 Antoni 等[12]的研究结论，用煅烧黏土制备的 LC^3 与普通硅酸盐水泥相比，前者表现出相似或更好的静态力学性能及抗氯离子渗透性。

当前关于 LC^3 的研究大多聚焦于其工作性能、静态力学性能、体积稳定性和耐久性等，而与 LC^3 动态力学性能相关的研究相对较少。然而，建筑结构在使用过程中经常会受到动态荷载作用(地震、风、车辆荷载等)。地震往往具有较强的破坏性，由地震所引发的混凝土结构倒塌，往往会使人类生命财产安全造成巨大损失。因此，动态力学性能是建筑结构使用过程中一个十分重要的指标，其可以通过损耗因子(阻尼)和储能模量(变形能力)来表征。建筑结构的动态力学性能可以分为结构和材料两个层面。结构层面的动态力学性能的提升可提高整体建筑结构间的紧密程度，而建筑材料的动态力学性能提升可以使建筑结构在材料层面上消耗更多的能量，从而减小振幅和应力，提高整体结构的阻尼。因此，从材料层面提升动态力学性能，并结合适当的配筋或有效的结构抗震设计，不仅可以减轻动态荷载、自然灾害对结构的损害，还可以提升结构在服役期间的安全性和舒适性。

当前已有大量学者对水泥基复合材料的动态力学性能进行广泛的研究。Chung 等[13–14]研究表明，向净浆、砂浆、混凝土中掺入硅灰和甲基纤维素可以提升材料的阻尼和刚度。Muthusamy 等[15]通过在水泥中掺入 8% (体积分数)的膨胀石墨，发现水泥浆体的动态力学性能比掺入其他材料(如硅灰)更好。此外，刘铁军等[16–18]和李磊[19]通过其自主开发的三点弯曲梁阻尼测试装置对水泥基复合材料的动态力学性能进行深入研究，其对比了 CRT 玻璃、气泡、纳米二氧化硅等对水泥基复合材料动态力学性能的影响，结果表明：当 CRT 玻璃替代率为 40%时，水泥砂浆的损耗因子最大，储能模量最小；当替代率为 80%时，水泥砂浆的损耗模量最大；当纳米二氧化硅的掺量为 4%时，水泥砂浆的损耗因子最大，约为素混凝土的 2.41 倍。梁超峰[20]、薄天航[21]和马俊等[22]的研究表明，再生混凝土的损耗因子相比普通混凝土有约 10%的提高，复掺纤维和橡胶粉或复掺粉煤灰和矿粉的再生混凝土的损耗因子则提高约 35%。刘玉凯[23]研究了碳纳米管对水泥基复合材料动态力学性能的影响，结果表明碳纳米管可以提高水泥基复合材料的损耗因子，但降低了其储能模量。龙武剑和韦经杰等研究了不同养护条件，橡胶颗粒掺量对碱激发矿渣混凝土动态力学性能的影响，发现当测试温度为 45～250 ℃时，标准养护条件下碱激发矿渣混凝土的损耗因子、储能模量比自然养护条件下更低，而橡胶颗粒的掺入可提升其动态力学性能[24–26]。此外，氧化石墨烯的掺入可提升普通硅酸盐水泥净浆和砂浆的动态力学性能。

综上可知，水泥基复合材料的动态力学性能在很大程度上受材料组成及其微观结构等影响。因此，研究 LC^3 制备的 UHPC 的动态力学性能，探究煅烧黏土掺量对 UHPC 动态力学性能的影响具有重要意义。本研究主要比较了用普通硅酸盐水泥和 LC^3 制备的 UHPC 的动态力学性能，并探讨不同煅烧黏土掺量对 UHPC 的坍落扩展度、静动态力学性能及微观结构的影响。最后，对 LC^3 制备的 UHPC 的静、动态力学性能和环境效益进行综合评估，进而推荐 UHPC 中煅烧黏土的最佳掺量。

1 实验

1.1 材料

水泥采用强度等级为 42.5R 的普通硅酸盐水泥。石灰石煅烧黏土水泥(LC^3)的主要成分是水泥熟料、煅烧黏土(CC)、石灰石粉和石膏。表 1 显示了普通硅酸盐水泥、水泥熟料、煅烧黏土、石灰石粉、石膏的化学组成。图 1 为水泥、煅烧黏土、不同煅烧黏土掺量的 LC^3 的粒径分布。硅灰中 SiO_2 含量为 95.6%，平均粒径为 0.1 μm，密度为 2.37g/cm^3，比表面积为 18 730 m^2/kg。表 2 为细骨料的物理性能，天然河砂的最大粒径为 1.25 mm，细度模量为 3.0。此外，本研究选用钢纤维的直径为 0.2 mm，长度为 13 mm，拉伸强度约为 2 790 MPa。拌合用水采用普

通自来水。为了保证 UHPC 的工作性能，使用了 Sika 公司生产的聚羧酸高效减水剂(PCE)，最大减水能力在 30%至 35%之间。

1.2　试件制备与测试

UHPC 的水灰比一般在 0.14 至 0.27 之间。由于煅烧黏土和石灰石粉会吸收大量的自由水，为了保证 UHPC 的流动性，本研究中水胶比选择 0.20。UHPC-35CC 中 LC^3 的配比是 50%水泥熟料、35%煅烧黏土、10%石灰石粉和 5%石膏，其余 2 组即 UHPC-40CC 和 UHPC-45CC 仅改变煅烧黏土的掺量，分别为 40%和 45%。使用江苏无锡建仪公司生产的高速剪切水泥胶砂搅拌机(NA-160A 型)对混合物进行混合。将胶凝材料和砂低速混合 2 min；加入水和减水剂 PCE 混合 4 min(包括低速 3 min 和高速 1 min)，再缓慢加入钢纤维，低速混合 3 min。搅拌均匀后，进行坍落扩展度测试，最后将 UHPC 混合物分别浇铸到 40 mm× 40 mm× 160 mm、30 mm× 30 mm×30 mm 、10 mm× 10 mm× 10 mm 的定制立方体模具中，分别用于抗折和抗压强度测试、动态力学性能测试和扫描电镜测试(美国 Quantan TM 250 FEG 型)。将 UHPC 在标准养护室(20 ℃，相对湿度＞95%)中放置 24 h，然后脱模并养护至 28 d。

表 1　水泥及辅助胶凝材料的化学成分

Table 1　Chemical composition of cement and supplementary cementitious materials (SCMs)　　*w*/%

Component	Cement	Calcined clay (CC)	Ground clinker	Limestone	Gypsum
CaO	64.42	0.30	64.16	46.21	35.64
SiO_2	20.52	64.20	22.37	12.54	4.79
Al_2O_3	5.62	28.51	4.43	3.55	0.60
Fe_2O_3	3.78	0.65	4.58	2.56	0.58
MgO	2.11	0.14	2.33	1.95	1.48
SO_3	2.10		0.57		38.77
K_2O	0.28	0.25	0.25	0.63	0.05
Na_2O	0.29	0.10	0.43	0.58	0.07
LOI	0.88	5.35	0.88	31.98	18.02

w is mass fraction.

使用微型坍落度圆锥筒测试了 4 种 UHPC 的流动性，其中坍落度圆锥筒的顶和底部内径分别为 36 mm 和 60 mm，高度为 60 mm。使用 MTS 测试仪以 2 mm/min 的位移速率、2.4 kN/s 的加载速率评估了 4 种配合比 UHPC 样品的静态抗折和抗压强度。

采用法国 Metravib 公司生产的大力值动态热机械分析仪(DMA+1000 型)对 UHPC 的动态力学性能进行测试。根据前人的研究结果[26]，本研究选择在室温(25.3～25.5 ℃)、0.1～200 Hz 的激振频率下测试 28 d 时 UHPC 的动态力学性能即阻尼特性和储能模量。UHPC 的孔结构通过压汞法(MIP)进行测试。养护 28 d 后，将经过 DMA 测试的样品破碎成 3～5 mm 大小的颗粒，然后浸泡在丙酮中以停止水化作用，并在 60 ℃的烘箱中干燥 24 h。选择全自动扫描模式，分别在低压和高压下依次进行，其接触角和表面张力分别为 130°和 485 mN/m，记录每个压力点的汞侵入量。

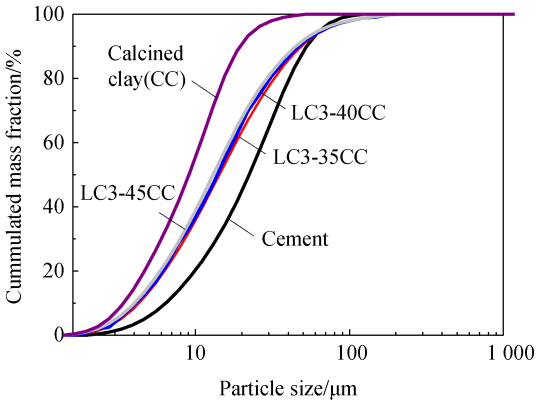


图 1　粒径分布

Fig. 1　Particle size distribution

表 2　河砂的物理性能

Table 2　Physical characteristics of river sand

Apparent density/ (kg·m^{-3})	Bulk density/ (kg·m^{-3})	Compact density/ (kg·m^{-3})	Void fraction *w*/ %	Specific gravity	Water absorption/%
2 630	1 490	1 580	40	2.63	0.55

表 3 UHPC 配合比设计

Table 3 Mix proportions of UHPC

Mix No.	W/B ratio	*w*(calcined clay content)/%	Mass *m*/g						
			LC^3	Cement	Silica fume	Natural river sand	Water	PCE	Steel fiber
UHPC-0CC	0.2	0		863	216	1079	194.2	43.2	156
UHPC-35CC	0.2	35	863		216	1079	194.2	43.2	156
UHPC-40CC	0.2	40	863		216	1079	194.2	43.2	156
UHPC-45CC	0.2	45	863		216	1079	194.2	43.2	156

Note: W/B = Water/binder.

2 结果与讨论

2.1 坍落扩展度测试

含不同黏土掺量的 UHPC 坍落扩展度测试结果如图 2 所示。与对照组相比(UHPC-0CC)，含 35%、40%、45%煅烧黏土的 UHPC (UHPC-35CC、UHPC-40CC、UHPC-45CC)的坍落扩展度分别减少了 20.5%、26.7%和 29.2%，因此采用 LC^3 制备 UHPC 需要增加高效减水剂用量以保持坍落度。这是由于 LC^3 的细度高于对照组(图 1 所示)，这与 Nair 等[27]的研究结果一致。此外，与 UHPC-35CC 相比，UHPC-40CC 和 UHPC-45CC 的坍落度分别降低了 7.7%和 11.0%，表明高掺量煅烧黏土对 UHPC 的流动性有负面影响。Giaccio 等[28]的研究结果显示，高效减水剂吸附在颗粒表面的饱和度会随着颗粒细度的增加而增加，而煅烧黏土的比表面积较大，对高效减水剂的吸附效率较差，因此需要掺入更多的减水剂来分散煅烧黏土颗粒。尽管 LC^3 的使用降低了 UHPC 的坍落扩展度，但仍应注意到 PCE 高效减水剂对 LC^3 工作性能的积极影响作用，这一点也已得到 Li 等[29]的证实。

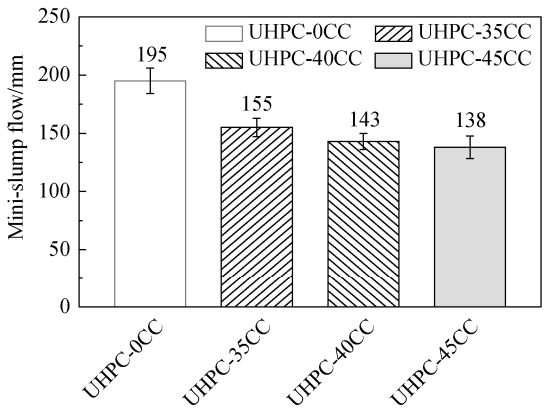


图 2 微型坍落扩展度

Fig. 2 Mini-slump flow

2.2 静态力学性能

图 3 显示了不同煅烧黏土掺量下 UHPC 的 28 d 抗压强度。28 d 时，与对照组 UHPC-0CC 的抗压强度 135 MPa 相比，UHPC-35CC 的抗压强度提高了 13.78%，这主要归因于煅烧黏土填充了孔隙，且与水泥熟料共同促进了火山灰反应，这已经得到 Scrivener 等[11]的证实。此外，较高的强度还可能归因于较低的孔隙率[30]。然而，UHPC-40CC、UHPC-45CC 的抗压强度分别为 128 MPa 和 104 MPa，与掺量为 35%时相比降低了 16.87%和 32.77%。这主要是因为水泥熟料大量减少时，高掺量的煅烧黏土减少了氢氧化钙的数量并限制了进一步的水化反应[31]。此外，高掺量的煅烧黏土会提高水泥浆体的塑性黏度，而浆体的塑性黏度提高会导致搅拌过程中引入更多的气泡且难以排出，从而增加浆体硬化后的孔隙率，最终导致基体的强度降低[32]。

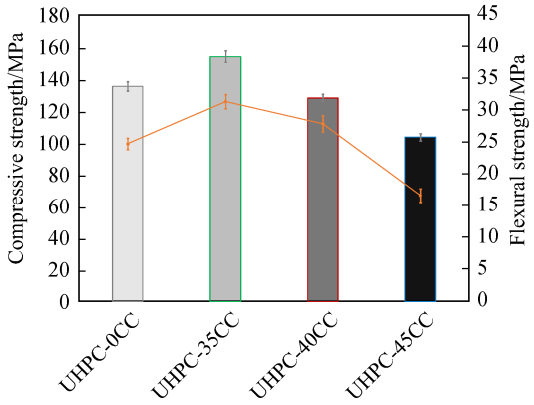


图 3 含煅烧黏土 UHPC 的静态力学性能

Fig. 3 Static mechanical properties of UHPC incorporated with calcined clay

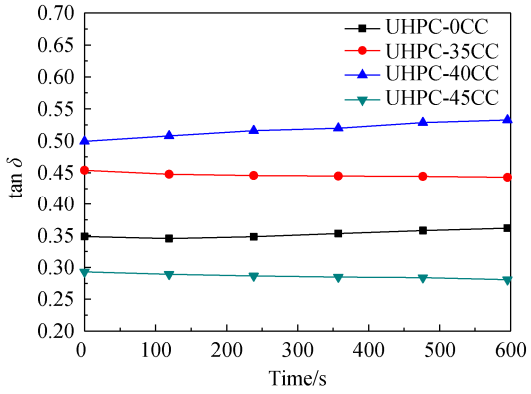
如图 3 所示，UHPC-35CC 的 28 d 抗折强度相比对照组(24 MPa)增加了 27.11%，UHPC-45CC 的 28 d 抗折强度则下降为 16 MPa。可见，与对照组相比，含煅烧黏土的 UHPC 的抗折强度先随煅烧黏土掺量的增加而增加，在掺量超过 35%后，其强度开始降低。这主要是因为水泥熟料的减少和煅烧黏土掺量的增加导致 UHPC 基体强度较低，这一趋势与抗压强度一致。

2.3　UHPC 的动态力学行为

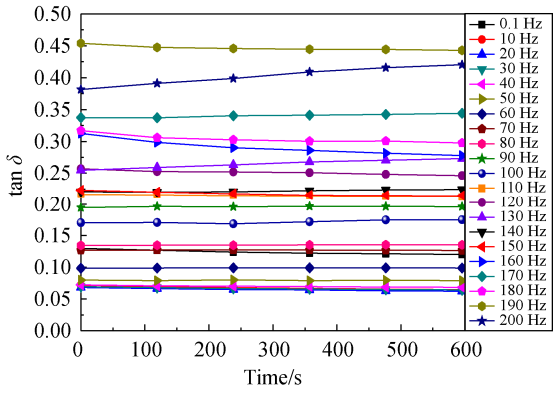
UHPC 的动态力学性能[18, 23, 25]通常可以通过损耗因子(tanδ)、储能模量(E')和损耗模量(E'')来表征。

2.3.1　阻尼特性　　材料的损耗因子即单振动周期内损耗模量与储能模量之比，它反映材料的阻尼能力，随材料的阻尼性能增加而增加[23]。如图 4a 所示，当煅烧黏土掺量为 35%～40%时，UHPC 的阻尼性能优于对照组，其损耗因子的最大增幅为 46.75%。而 UHPC-45CC 的损耗因子约为 0.3，显著低于其他实验组，其原因是纤维与基体间的粘结强度较低。然而，由于纤维的掺入，UHPC-45CC 的损耗因子相比其他参考文献[17–18, 25–26]的材料依然要高，此结论与 Long 等[32]的研究观点一致。此外，刘铁军[17,19]、Long [26]等研究表明，混凝土的阻尼特性与混凝土中的孔隙率，应力分布以及水泥基体中的内表面积，基体强度等有关。由于 UHPC-35CC 的抗压强度比 UHPC-40CC 更高，UHPC-35CC 的损耗因子相比 UHPC-40CC 更低。因此，UHPC 的阻尼性能需要考虑基体的孔隙率和强度，MIP 和力学性能结果也验证了这一观点。此外，本研究还探讨了 UHPC-35CC 在不同激振频率下的动力响应。如图 4b 所示，同一激振频率下，UHPC-35CC 的损耗因子随时间的延长基本不发生变化。此外，UHPC-35CC 的损耗因子随激振频率的增加而增加，最高约增至 0.45。这可能是因为当激振频率增加时，混凝土材料内部相互作用，其动力响应增强，从而提高了混凝土材料的阻尼特性。这和苏鹏[33]的研究结论相印证，即低频范围内，阻尼随激振频率的增加而增加。

2.3.2　储能模量分析　　储能模量(E')表征材料存储弹性变形能的能力，可一定程度上反应材料的刚度，并与单振动循环周期后的能量储存量成正比。UHPC-0CC，UHPC-35CC，UHPC-40CC 和 UHPC-45CC 的储能模量随时间变化情况如图 5a 所示。室温条件下(25 ℃)，含煅烧黏土 UHPC 的储能模量要高于对照组，其中 UHPC-35CC 的储能模量最大，相比对照组高出 102%。这是由于煅烧黏土细度较小，具有火山灰活性，其掺入对于增强 UHPC 基体与纤维之间的界面具有积极作用。此外，基体与骨料之间界面的增强也能提升储能模量。因此，LC^3 或煅烧黏土的使用有利于增加 UHPC 的储能模量。此外，本研究还探讨了 UHPC-35CC 在不同激振频率下储能模量的变化。如图 5b 所示，UHPC-35CC 的储能模量随激振频率的增加而降低，随测试时间的延长而增加，最高约为 660 MPa。这是因为随着激振频率的增加，混凝土材料内部产生一定损伤，降低了材料储存能量的能力。但在同一激振频率下，UHPC 基体在形变过程中储存能量的能力随时间增加而提高。



(a) Effect of calcined clay dosage on loss factor



(b) Effect of frequency on loss factor

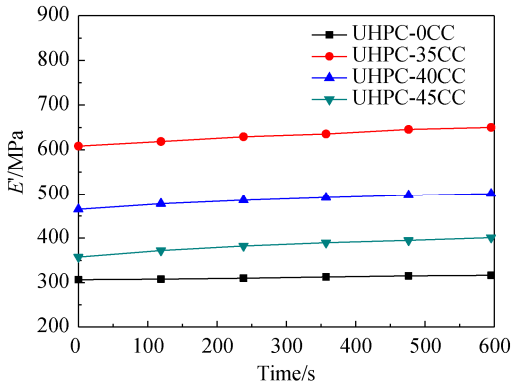
图 4　超高性能混凝土 28 d 的阻尼特性

Fig. 4　Damping property of UHPC at 28 d

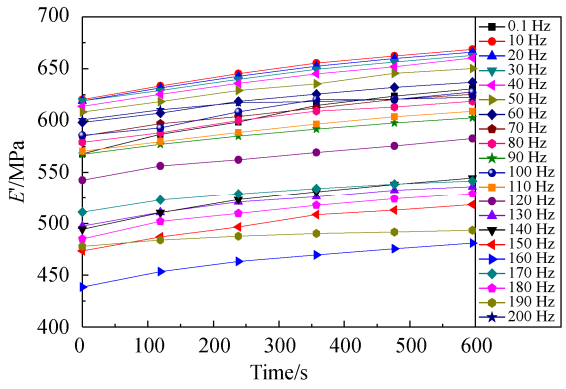
2.3.3　损耗因子和损耗模量分析　　损耗模量是表征材料动态力学性能时的一个重要参数，其描述材料产生形变时能量散失或转变为热量的能力，是能量损失的量度，为一阻尼衰减项。如图 6 所示，损耗因子和损耗模量成正相关。损耗模量越小，材料的损耗因子就越小，材料就越接近理想弹性材料。此外，超高性能混凝土的损耗因子及损耗模量受外界激振频率的影响。当激振频率在 0.1～200 Hz 时，超高性能混凝土的损耗因子和损耗模量均随频率的增加而增加。

UHPC-0CC、UHPC-35CC、UHPC-40CC 和 UHPC-45CC 的损耗模量随时间变化情况如图 7 所示。室温条件下(25 ℃)时，当煅烧黏土掺量为 35%～40%时，UHPC 的损耗模量相比对照组，最高提升了约 50%。而 UHPC-45CC 的损耗模量约为

200 MPa，显著低于其他实验组，其原因是纤维与基体间的粘结强度较低。如图 8a 所示，对于 UHPC-35CC，其基体与纤维之间界面较为密实；而对于 UHPC-45CC，其基体与纤维的界面处则存在较多孔隙、裂缝，进而导致纤维与基体之间粘结较差，如图 8b 所示。这也与损耗因子的结果相印证。



(a) Effect of calcined clay dosage on storage modulus



(b) Effect of frequency on storage modulus

图 5　超高性能混凝土 28 d 的储能模量 *E*'
Fig. 5　Storage modulus of *E*' UHPC at 28 d

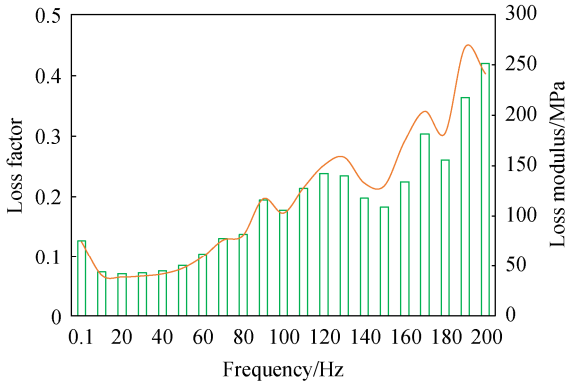


图 6　超高性能混凝土的损耗模量 *E*"与损耗因子的关系
Fig. 6　Relationship between loss factor and storage modulus *E*"of UHPC

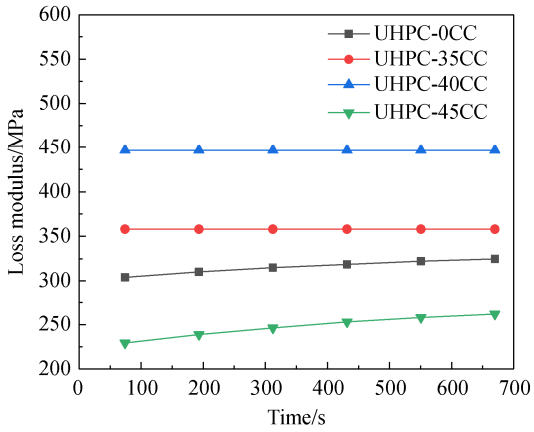
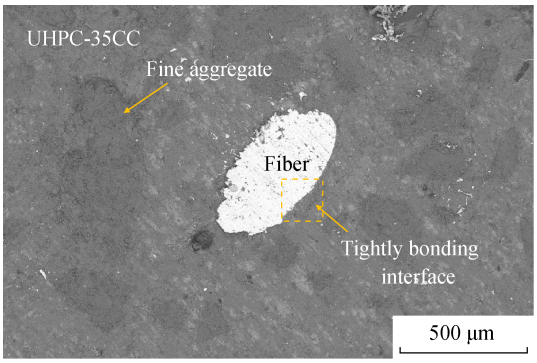
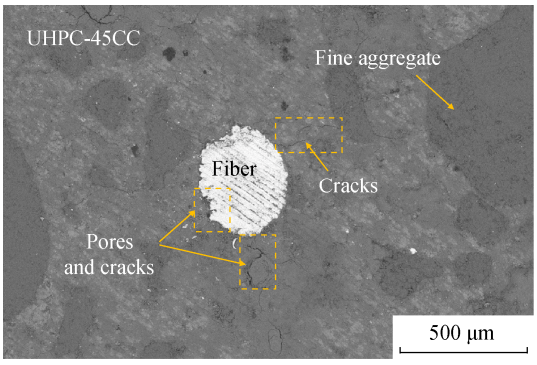


图 7　超高性能混凝土 28 d 的损耗模量
Fig. 7　Loss modulus of UHPC at 28 d



(a) UHPC-35CC



(b) UHPC-45CC

图 8　超高性能混凝土的纤维-基体界面
Fig. 8　Fiber/ matrix interface of UHPC

2.4　SEM-EDS 分析

基于 EDS 测试原理，入射电子束激发出特征 X 射线的范围远大于电子斑束的直径，可以深入样品表面以下数微米。因此所获得的成分信息并非局限于电子斑束照射区域。基于上述原因，当在 BSE 模式下选点测试 C-S-H 的组成时，可能会混杂其他物相，如氢氧化钙(CH)、钙矾石(AFt、AFm)等。通常采用绘制 Al/Ca 和 Si/Ca 散点云图的方法来判断所得 C-S-H 组成是否受到其他物相的干扰[34]。

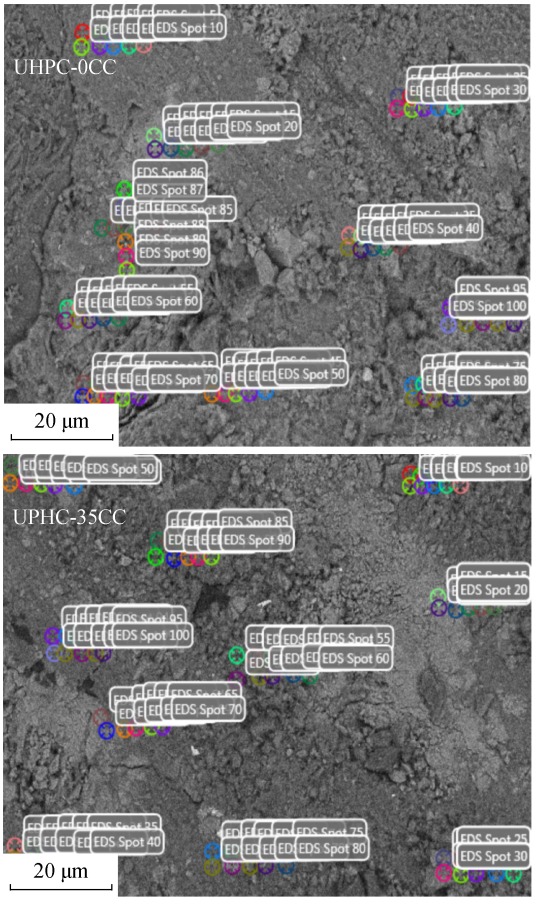
图 9a 为电子扫描显微镜 EDS 能谱测试的选点示意图，在 UHPC 基体表面随机选取 100 个测试点，并进行 EDS 能谱扫描。图 9b 以 Si/Ca 比为横坐标，Al/Ca 比为纵坐标绘制的 2D 散点图。点(0，0.5)为 AFm，点(0，0.33)为 AFt，点(0，0)为 CH，数据点密集的主数据簇则反映了 C-S-H 的组成。如果组成点落在 C-S-H 与 AFm 的连线附近，表示该点为 C-S-H 与 AFm 混杂。同理，如果组成点落在 C-S-H 与 AFt 或 CH 连线附近，则说明该点处产生了 C-S-H 与 CH 或 AFt 相的混杂。

如图 9b 所示，UHPC-35CC 在 28 d 的水化产物主要发生在 C-S-H 与 CH，AFm 和 Aft 之间，而 28 d 对照组的水化产物主要集中在 AFt，CH 和 C-S-H。因此，由 LC^3 制备的 UHPC 中的水化产物成分较为均匀分散，主要是 AFt，AFm，C-A-S-H 和 C-S-H 以及少量的 CH 等相，这主要是因为 LC^3 中煅烧黏土的掺入影响了 UHPC 水化产物的组成，进一步导致了 UHPC 的静、动态力学性能的不同。

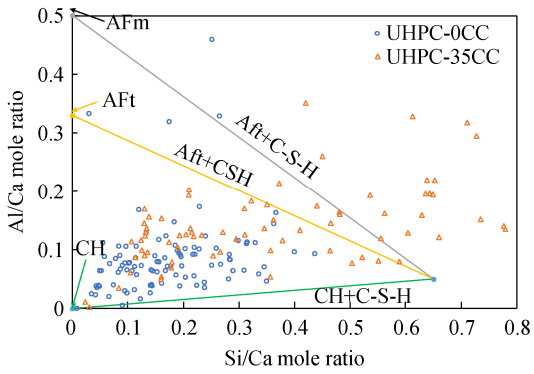
2.5　MIP 结果分析

混凝土的静、动态力学性能受混凝土基体内部孔隙微观结构的影响。UHPC 基体的孔隙率及临界孔径(最可几孔径)随煅烧黏土掺量变化的情况如图 10 所示。由图 10a 可知，对照组 UHPC 样品的孔隙率为 9.07%。当煅烧黏土的掺量为 35%时，UHPC 基体的孔隙率降低至 8.13%，其结果表明适当的煅烧黏土掺入，可以稍微降低 UHPC 基体的孔隙率，提高 UHPC 基体的抗压强度。但是，相比对照组，当煅烧黏土掺量为 40%～45%时，UHPC 基体的孔隙率分别增加了 10.83%和 14.08%。尽管掺入石灰石粉可以填充 UHPC 基体中的部分孔隙，但煅烧黏土和水泥熟料比值的减小会降低 UHPC 的火山灰活性，从而导致 UHPC 基体内部水化产物减少，填充内部孔隙能力下降，最终提高了 UHPC 基体的孔隙率，并导致 UHPC 整体力学性能下降。

此外，如图 10b 所示，与对照组相比，UHPC-35CC 的临界孔径略微降低，而 UHPC-40CC 和 UHPC-45CC 的临界孔径略有提高。这主要是因为 35%的煅烧黏土和 10%的石灰石粉可填充 UHPC 基体中的细孔，细化了 UHPC 基体中的孔径。同时，煅烧黏土在早期可生成更多的水化产物，提高基体强度。这些结果证实了 Scrivener[11]和 Antoni[12]等的发现。此外，煅烧黏土会提高水泥浆体的塑性黏度，而浆体粘度的提高会导致新拌浆体中的气泡不易排出，这会提高基体的孔隙率及临界孔径，降低 UHPC 基体强度。这一结果得到 Teng 等[35]研究的验证。



(a) Diagram of EDS with 100 points



(b) Cloud plots of EDS

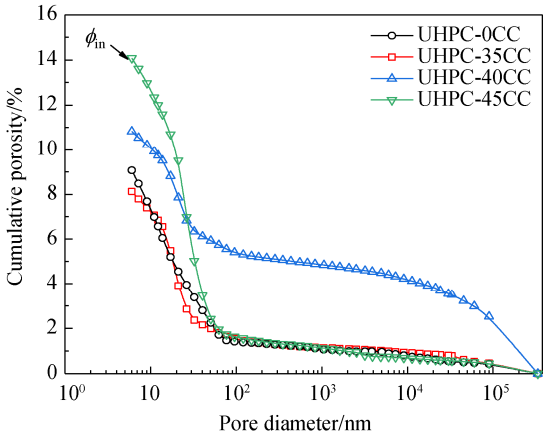
图 9　UHPC-0CC 和 UHPC-35CC 的水化产物的 2D 散点图

Fig. 9　2D scatter plots of hydration products in UHPC-0CC and UHPC-35CC

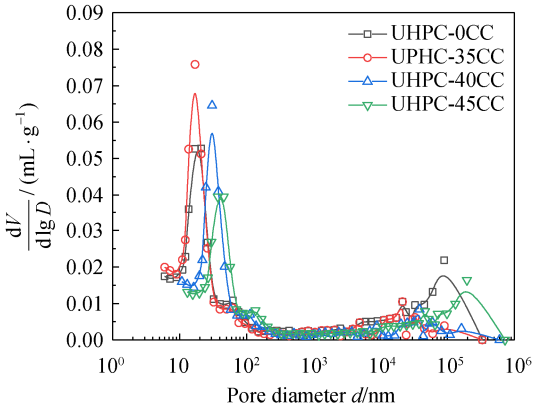
2.6　基于 UHPC 的动态力学性能优化煅烧黏土掺量

综上可知，煅烧黏土、石灰石粉、石膏、水泥熟料制备的 LC^3 与普通硅酸盐水泥相比，是一种新型的绿色胶凝材料，具有重要应用价值。LC^3 中煅烧黏土的掺量对 UHPC 的动态力学性能有较大影

响。如图 11 所示，当煅烧黏土的掺量在 0～45%之间时，UHPC 的损耗因子和储能模量从 0.4、300 MPa 分别先提高至 0.5、600 MPa，而后随着煅烧黏土的掺量增加，分别降低至 0.3、340 MPa。由此可知，煅烧黏土制备的 LC^3 可以提升 UHPC 的动态力学性能，但过量煅烧黏土的掺入会降低 UHPC 的动态力学性能。当煅烧黏土的掺量约为 30%～40%时，LC^3 制备的 UHPC 获得了最大的损耗因子和储能模量，动态力学性能表现最佳。此外，由于煅烧水泥熟料的所需温度约在 1 300 ℃，而煅烧黏土所需温度在 650～800 ℃之间，远低于煅烧水泥熟料所需温度，因此，与对照组相比，煅烧黏土掺量为 35%时 UHPC 的能量消耗、二氧化碳排放和经济成本均会明显下降，降幅分别为 31%，24%和 7%。因此，综合 UHPC 的动态力学性能和生态效益进行考虑，推荐使用煅烧黏土掺量介于 30%～40%之间。



(a) Intrudable cumulative porosity



(b) The critical pore diameter

图 10　不同煅烧黏土掺量 UHPC 的孔结构

Fig. 10　Pore structure of UHPC incorporated with different content of calcined clay

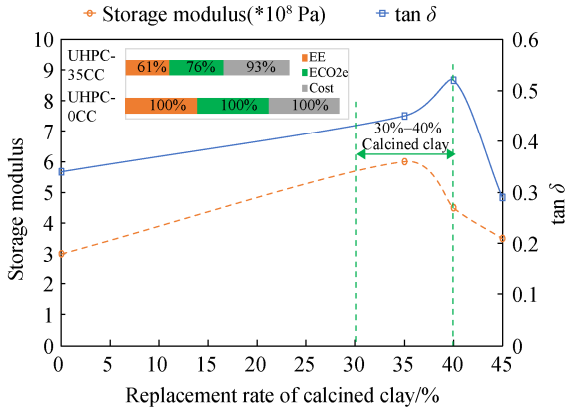


图 11　基于 UHPC 动态力学和生态性能优化煅烧黏土掺量

Fig. 11　Optimization calcined clay(CC)content for dynamic mechanical properties and ecological performance in UHPC

3　结论

1) 与对照组(UHOC-0CC)相比，UHPC-35CC，UHPC-40CC，UHPC-45CC 的坍落扩展度分别减小了 20.5%，26.7% 和 29.2%。这主要归因于煅烧黏土较大的比表面积和细度提高了石灰石煅烧黏土水泥的细度，从而增加了水泥的需水量。

2) 与对照组相比，UHPC-40CC 和 UHPC-45CC 在 28 d 时的抗压强度降低了 16.87%和 32.77%，而 UHPC-35CC 的抗压强度提高了 13.78%。抗折强度也显示出类似的趋势。

3) 随着石灰石煅烧黏土水泥及煅烧黏土的掺入，UHPC 的动态力学性能显著增强。与对照组相比，其损耗因子、储能模量和损耗模量最大分别增加了 46.7%、102.0%和 50%。增强的主要原因是煅烧黏土提升了 UHPC 的延展性和钢纤维与基体之间的界面粘结强度，同时适度降低了基体的孔隙率。

4) 根据不同煅烧黏土掺量 UHPC 的动态力学性能和生态效益综合评估，建议当使用石灰石煅烧黏土水泥制备 UHPC 时，采用 30%～40%的煅烧黏土掺量，从而提高 UHPC 的静、动态力学性能并有效降低二氧化碳排放、能源消耗以及经济成本。

参考文献:

[1] ACI Committee 239. Ultra-high-performance concrete[C]. Toronto, Ontario, Canada: ACI Fall Convention; 2012.

[2] 阎培渝. 超高性能混凝土(UHPC)的发展与现状[J]. 混凝土世界, 2010(9): 36–41.
YAN Peiyu. Chin Concr(in Chinese), 2010(9): 36–41.

[3] 吴中伟. 高性能混凝土(HPC)的发展趋势与问题[J]. 建筑技术, 1998(1): 8–13.
WU Zhongwei. Arch Tech(in Chinese), 1998(1): 8–13.

[4] SHAN Y, GUAN D, ZHENG H, et al. China CO_2 emission accounts 1997–2015[J]. Sci Data, 2018, 5(1): 1–14.

[5] BOUAISSI A, LI L, ABDULLAH M, et al. Mechanical properties and microstructure analysis of FA-GGBS-HMNS based geopolymer concrete[J]. Constr Build Mater, 2019, 210: 198–209.

[6] SHI Y, LONG G, CONG M, et al. Design and preparation of ultra-high performance concrete with low environmental impact[J]. J Clean Prod, 2019, 214: 633–643.

[7] 史才军, 何富强, FERNáNDEZ-JIMÉNEZ A, 等. 碱激发水泥的类型与特点(英文)[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(1): 69–75.
SHI Caijun, HE Fuqiang, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, et al J Chin Ceram Soc, 2012, 40(1): 69–75.

[8] WANG X, YU R, SHUI Z, et al. Optimized treatment of recycled construction and demolition waste in developing sustainable ultra-high performance concrete[J]. J Clean Prod, 2019, 221: 805–816.

[9] SCRIVENER K. Options for the future of cement[J]. Ind Concr J, 2014, 88(7): 11–21.

[10] AVET F, LI X, SCRIVENER K. Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends[J]. Cem Concr Res, 2018, 106: 40–48.

[11] SCRIVENER K, MARTIRENA F, BISHNOI S, MAITY S. Calcined clay limestone cements (LC3)[J]. Cem Concr Res, 2017, 114: 49–56.

[12] ANTONI M, ROSSEN J, MARTIRENA F, SCRIVENER K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(12): 1579–1589.

[13] WANG Y, CHUNG D D. Effects of sand and silica fume on the vibration damping behavior of cement[J]. Cem Concr Res, 1998, 28(10): 1353–1356.

[14] XU Y, CHUNG D D. Cement-based materials improved by surface-treated admixtures[J]. Aci Struct J, 2000, 97(3): 333–342.

[15] MUTHUSAMY S, WANG S, CHUNG D D. Unprecedented vibration damping with high values of loss modulus and loss tangent, exhibited by cement–matrix graphite network composite[J]. Carbon, 2009, 48(5): 1457–1464.

[16] 刘铁军, 欧进萍, 李家和. 硅粉的硅烷化对水泥砂浆阻尼性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(11): 1125–1129.
LIU Tiejun, OU Jinping, LI Jiahe. J Chin Ceram Soc, 2003, 31(11): 1125–1129.

[17] 刘铁军, 乔国富, 邹笃建. 纳米SiO2对混凝土材料阻尼性能的改良研究[J]. 功能材料, 2011, 42(07): 1184–1188+1192.
LIU Tiejun, QIAO Guofu, ZOU Dujian. J Funct Mater(in Chinese), 2011, 42(07): 1184–1188.

[18] 刘铁军, 邢锋, 隋莉莉, 等. 气泡对纤维混凝土阻尼性能的影响[J]. 功能材料, 2010, 41(12): 2140–2143.
LIU Tiejun, XING Feng, SUI Lili, et al. J Funct Mater(in Chinese), 2010, 41(12): 2140–2143.

[19] 李磊. 废弃CRT玻璃对水泥基材料的力学、阻尼与透水性能影响研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2013.
LI Lei. Mechanical, damping and permeability performance of cement-based material prepared with waste cathode ray tube glass (in Chinese, dissertation). Shenzhen: Harbin Institute of Technology, 2013.

[20] 梁超锋, 刘铁军, 邹笃建, 等. 再生混凝土材料阻尼性能研究[J]. 振动与冲击, 2013, 32(09): 160–164.
LIANG Chaofeng, LIU Tiejun, ZOU Dujian, et al. J Vib Shock(in Chinese), 2013, 32(09): 160–164.

[21] 薄天航. 再生骨料混凝土阻尼性能研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2012.
BO Tianhang. Research on damping property of recycled aggregate concretes (in Chinese, dissertation). Shenzhen: Harbin Institute of Technology, 2012.

[22] 马俊. 再生骨料混凝土阻尼性能试验研究[D]. 扬州大学, 2015.
MA Jun. Research on damping property of recycled aggregate concretes (in Chinese, dissertation). Yangzhou: Yangzhou university, 2015.

[23] 刘玉凯. 碳纳米管水泥基复合材料的动力学性能及作用机理研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2015.
LIU Yukai. Research on dynamic properties and mechanism of carbon nanotubes cement-based composites materials (in Chinese, dissertation). Shenzhen: Harbin Institute of Technology, 2015.

[24] 韦经杰. 绿色水泥基复合材料的动态力学性能研究及机理分析[D]. 深圳大学, 2018.
WEI Jingjie. Research on dynamic mechanical properties of green cement-based composites and its reinforcing mechanism (in Chinese, dissertation). Shenzhen: Shenzhen University, 2018.

[25] LONG W J, WEI J J, GU Y C, et al. Research on dynamic mechanical properties of alkali activated slag concrete under temperature-loads coupling effects[J]. Constr Build Mater, 2017, 154: 687–696.

[26] LONG W J, WEI J J, XING F, et al. Enhanced dynamic mechanical properties of cement paste modified with graphene oxide nanosheets and its reinforcing mechanism[J]. Cem Concr Compos, 2018, 93: 127–139.

[27] NAIR N, HANEEFA K M, SANTHANAM M, et al. A study on fresh properties of limestone calcined clay blended cementitious systems[J]. Constr Build Mater, 2020, 254: 1–12.

[28] GIACCIO G, ZERBINO R. Optimum superplasticizer dosage for systems with different cementitious materials[J]. Ind Concr J, 2002, 76(9): 553–557.

[29] LI R, LEI L, SUI T, et al. Effectiveness of PCE superplasticizers in calcined clay blended cements[J]. Cem Concr Res, 2021, 141: 1–9.

[30] DHANDAPANI Y, SANTHANAM M. Assessment of pore structure evolution in the limestone calcined clay cementitious system and its implications for performance[J]. Cem Concr Compos, 2017, 84: 36–47.

[31] DHANDAPANI Y, SANTHANAM M. Influence of Calcined Clay-Limestone Ratio on Properties of Concrete with Limestone Calcined Clay Cement (LC3)[C]//3rd International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete. 2020.

[32] LONG W J, LI H D, MEI L, et al. Damping characteristics of PVA fiber-reinforced cementitious composite containing high-volume fly ash under frequency-temperature coupling effects[J]. Cem Concr Compos, 2020, 118: 1–13.

[33] 苏鹏. 砂岩、花岗岩阻尼特性及机制的试验研究[D]. 西安理工大学, 2017.
SU Peng. Experimental study on damping characteristic and mechanism of sandstone and granite (in Chinese, dissertation). Xi'an: Xi'an University of Technology.

[34] 郑克仁, 陈楼, 周瑾. 玻璃粉的火山灰反应及对水化硅酸钙组成的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(2): 202–210.
ZHENG Keren, CHEN Lou, ZHOU Jin. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(2): 202–210.

[35] TENG L, MENG W, KHAYAT K H. Rheology control of ultra-high-performance concrete made with different fiber contents[J]. Cem Concr Res, 2020, 13: 1–18.