第 49 卷第 11 期　　硅 酸 盐 学 报　　Vol. 49，No. 11
2021 年 11 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　November，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20210337

偏高岭土对超高性能混凝土流变及纤维分布的影响

郑晓博[1,2]，韩方玉[1,2]，刘建忠[1,2]，沙建芳[1,2]，林　玮[1,2]，万　赟[1,2]

(1. 高性能土木工程材料国家重点实验室，南京 211103；2. 江苏苏博特新材料股份有限公司，南京 211103)

摘　要：为研究相同流动度下偏高岭土对超高性能混凝土(UHPC)浆体流变性能和静置状态下纤维分布的影响规律，采用流变性能试验、结构重建速率测试和图像分析技术，探讨了偏高岭土对 UHPC 浆体流变性能的作用机理，并使用结构重建速率表征纤维分散情况。结果表明：流动度相同时，浆体的屈服应力基本相同；随着偏高岭土掺量的增加(5%～10%)，UHPC 浆体的表观黏度逐渐增加，但其流变特性无明显变化；掺入偏高岭土可以提升浆体的结构重建速率，但减水剂用量的增加会削弱这种提升效果；浆体结构重建速率与静置状态下 UHPC 中的纤维分散具有良好的相关性，结构重建速率越高，纤维分散越好。

关键词：偏高岭土；超高性能混凝土；流变性能；结构重建；纤维分布
中图分类号：TU528.31　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)11–2375–09
网络出版时间：2021–10–11



Effect of Metakaolin on Rheological Properties and Fiber Distribution of Ultra-High Performance Concrete

ZHENG Xiaobo[1,2], *HAN Fangyu*[1,2], *LIU Jianzhong*[1,2], *SHA Jianfang*[1,2], *LIN Wei*[1,2], *WAN Yun*[1,2]
(1. State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Nanjing 211103, China;
2. Jiangsu Sobute New Materials Co., Ltd, Nanjing 211103, China)

Abstract: The effect of metakaolin on rheological properties and fiber distribution in static state of ultra-high performance concrete (UHPC) paste with the same fluidity was investigated *via* rheological test, structural rebuilding rate test and image analysis technology, and the structural rebuilding rate was used to characterize the fiber dispersion properties. The results show that the yield stress of UHPC paste with the same fluidity is basically similar, but the apparent viscosity increases gradually with the increase of metakaolin content (*i.e.*, 5%–10%), while the rheological behavior does not change. The addition of metakaolin can increase the structural rebuilding rate of UHPC paste, but the effect will weaken due to the increase of superplasticizers dosage. It is also indicated that the structural rebuilding rate is closely correlated to the fiber distribution. The higher the structural rebuilding rate is, the better the fiber dispersion will be.

Keywords: metakaolin; ultra-high performance concrete paste; rheological property; structural rebuilding; fiber distribution

超高性能混凝土(UHPC)是以极低水胶比、多元微细颗粒紧密堆积和微细钢纤维增韧等为主要制备技术特点的水泥基复合材料，因其超高强、高韧、高耐久等优异性能，在公路桥梁、市政国防等工程领域具有广阔的应用前景[1–2]。纤维作为 UHPC 的必要组分，其分散性受众多因素影响，包括纤维参数(形状、掺量)、混凝土浆体性能(流变性能)以及浇筑方式和振动方式等[3–4]；但由于密度差异，钢纤维在 UHPC 中的运动会形成剪切作用，因此，浆体的流变性能是决定新拌混凝土中纤维取向和分布的关键[5–6]。在不受外力作用的静置状态下，UHPC 流变性能对纤维分布的影响更为显著。Wang 等[7]的研究

收稿日期：2021–04–28。　修订日期：2021–05–12。
基金项目：国家自然科学基金项目(51978318)；国家自然科学基金青年基金项目(52008191)；国家自然科学基金项目(51978246)。
第一作者：郑晓博(1994—)，男，硕士，工程师。

Received date: 2021–04–28.　**Revised date:** 2021–05–12.
First author: ZHENG Xiaobo (1994–), male, Master, Engineer.
E-mail: zhengxiaobo@cnjsjk.cn

指出，纤维在 UHPC 内部的自然分布情况主要由浆体的流变参数决定，其中尤以屈服应力的影响最大；Meng 等[8]的研究表明，UHPC 浆体的塑性黏度对纤维分布具有重要影响，纤维分散系数随着塑性黏度的增加先增后减。UHPC 浆体的流变性能决定了纤维能否充分发挥其增强增韧效果。

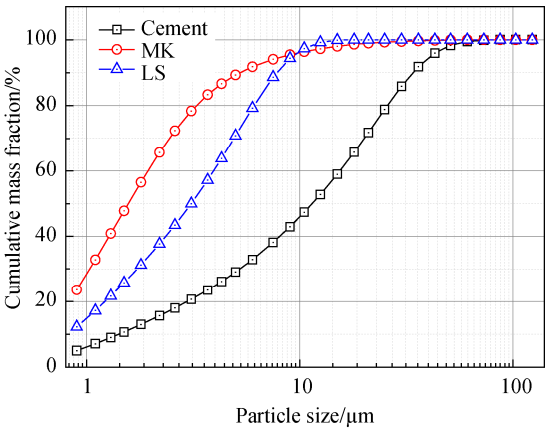
偏高岭土作为一种火山灰质材料，具有层状结构、层间间隙大、孔隙多和结构无序的特征，会对混凝土的流变性能产生显著影响[9]。在相同减水剂和用水量下，一定掺量的偏高岭土会大幅提高混凝土浆体的屈服应力与体系黏度。Kirk 等[10]的研究表明：10%偏高岭土取代水泥，可使屈服应力与塑性黏度提高 77%和 140%。因此，偏高岭土能够改善混凝土基体中的纤维分布以及混凝土拌合物的黏聚性[11−12]。但对于工程项目而言，大流态、低黏度的混凝土更有利于提升施工效率与施工质量，这却与纤维的良好分散性形成矛盾。当混凝土浇筑入模后，其流变参数在短期内基本与时间无关，在静置过程中，浆体流变性能趋于静态或在静态下发展，其内部结构得以重建并强化[13]；而此时，由于浆体没有发生稳定流动(纤维与局部浆体的剪切)，浆体结构会在低于动态屈服应力的应力作用下开始重建，这种结构重建速率的快慢直接影响了纤维的沉降运动。在较大初始流动度下，更快的结构重建能削弱低屈服应力对纤维分散的不利影响。Ferron 等[14]研究发现：使用黏土类矿物作为掺合料可以在混凝土浆体中获得更为稳定的絮凝结构，降低对动态扰动的敏感性，这对阻止纤维的早期运动(沉降/偏转)并提高最终分散性能具有重要作用。

基于此，本研究通过掺入偏高岭土，在相同大流态下，探究其对 UHPC 流变性能、结构重建以及静置状态下纤维分散性的影响，从而明确偏高岭土对 UHPC 浆体流变性能的作用机理，并将结构重建速率与纤维分散性建立联系，为大流态 UHPC 的物相分布调控提供参考。

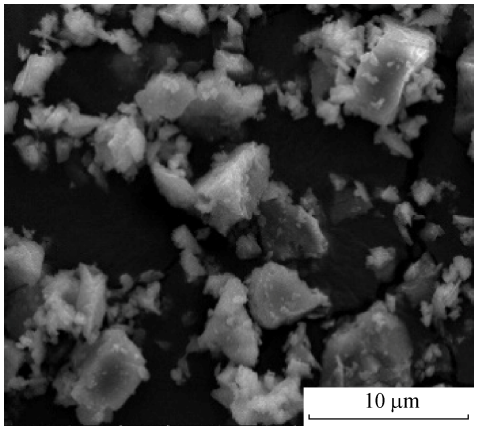
1 实验

1.1 原材料

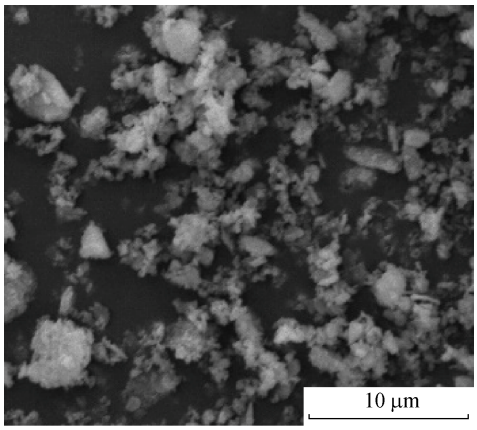
水泥为小野田 52.5P·Ⅱ水泥，密度为 3.18 g/cm^3，比表面积为 345 m^2/kg；石灰石粉(LS)密度为 2.65 g/cm^3，比表面积为 780 m^2/kg；掺合料由江苏苏博特新材料股份有限公司生产的 HDC 活性粉末，密度为 2.58 g/cm^3，比表面积为 3 100 m^2/kg；偏高岭土(MK)密度为 2.58 g/cm^3，比表面积为 930 m^2/kg，MK 的粒径分布、扫描电子显微镜(SEM)照片及化学组成如图 1 和表 1 所示。减水剂(SP)由江苏苏博特新材料股份有限公司生产，含固量为 30%、减水率大于 30%；砂为粒径≤1.18 mm 的洁净河砂，细度模数为 2.8；纤维由江苏苏博特新材料股份有限公司生产，其物理力学性能如表 2 所示。



(a) Particle size distributions



(b) Limestone (LS),SEM



(c) Metakaolin (MK), SEM

图 1 水泥的粒度及 LS、MK 的扫描电镜照片

Fig. 1 Particle size of cement, SEM images of LS and MK

表 1　水泥和偏高岭土的化学组成

Table 1　Chemical composition (mass fraction *w*) of cement and metakaolin　　*w*/%

Material	CaO	SiO_2	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	Na_2O	K_2O	LOI
Cement	63.52	19.29	5.09	3.11	3.93	1.62	0.17	0.53	2.75
MK	0.42	51.00	0.02	0.89	46.94	0.25	0.08	0.19	1.24

LOI is loss on ignition.

表 2　直型钢纤维性能指标

Table 2　Physical and mechanical properties of straight type steel fiber

Tensile strength/MPa	Elastic modulus/GPa	Diameter/mm	Length/mm	Density/(g·cm^{-3})
3 000	210	0.2	13	7.9

通过调整减水剂用量，控制 UHPC 浆体的初始流动度在同一水平，见表 3。水胶比为 0.18，研究了 0、5%、8%和 10%掺量的 MK 对 UHPC 流变性能(MK0-MKS10T)及纤维分布(SMK0-10)的影响。

1.2　方法

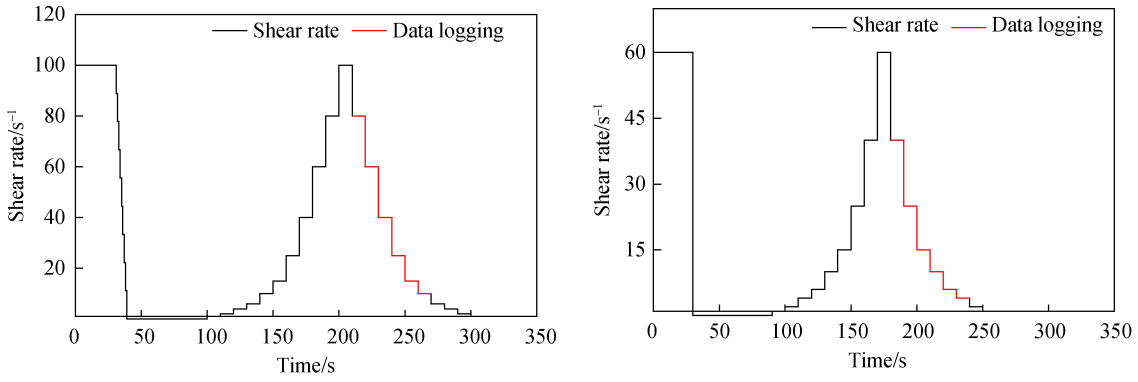
1.2.1　流变性能　　参照 GB/T 8077—2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》和 GB/T 2419—2005《水泥胶砂流动度测定方法》测定 UHPC 浆体流动度。流变性能测试采用安东帕 MCR302 型旋转流变仪，选用同轴圆柱型 CC25 转子。UHPC 净浆和砂浆的测试过程分别为剪切速率由 0 s^{-1}–100 s^{-1}–0 s^{-1} 和 0 s^{-1}–60 s^{-1}–0 s^{-1} 变化的阶梯式上升、下降机制，如图 2 所示，采用 10 s^{-1}–80 s^{-1} 和 4 s^{-1}–40 s^{-1} 的下降段测试结果进行净浆和砂浆的流变性能分析。

表 3　UHPC 配合比

Table 3　Mix proportions of UHPC

Mix No.	*m*/kg								Fluidity/mm
	Cement	LS	HDC active powder	MK	SP	Water	Sand	Steel fiber	
MK0	700	150	150	0	10	173	0	0	250
MK5	700	100	150	50	10	173	0	0	245
MK8J	700	70	150	80	10	173	0	0	202
MK10J*	700	50	150	100	10	173	0	0	155
MK8T	700	70	150	80	12	172	0	0	247
MK10T	700	50	150	100	15	170	0	0	240
MKS0	700	150	150	0	10	173	900	0	305
MKS5	700.0	100	150	50	10	173	900	0	300
MKS8T	700	70	150	80	12	172	900	0	305
MKS10T	700	50	150	100	15	170	900	0	295
SMK0	700	150	150	0	10	173	0	10	
SMK5	700	100	150	50	10	173	0	10	
SMK8	700	70	150	80	12	172	0	10	
SMK10	700	50	150	100	15	170	0	10	

Note: due to poor filling properties, MK10J* only carried out the fluidity test, and did not test the rheological parameters and structural rebuilding rate. SP is superplasticizer.



(a) Testing scheme of cement paste　　(b) Testing scheme of mortar

图 2　流变性能测试程序

Fig. 2　Testing scheme for measuring rheological parameters

1.2.2 结构重建速率 水泥基材料浆体在遭受剪切时，其内部结构处于剪切破坏与自身结构不断重建的动态变化过程当中，破坏动力学与重建动力学取决于所受剪切应力的大小。当破坏动力学占据主导时，在该剪应力下，剪切速率随时间逐渐增大，但由于浆体絮凝结构被不断打开，絮凝结构尺寸逐渐减小，剪切速率最终增大至某一稳定水平；而当重建动力学占据主导时，在该剪应力下，剪切速率随时间逐渐减小，并接近于 0[15]。基于此理论，浆体结构重建速率的测试原理在于：浆体被预剪后(保持相同初始状态)，施加低于其动态屈服应力的恒定剪应力，此时浆体因其不能发生稳定流动而将趋于静止状态，在浆体本身的结构重建作用下，测得的剪切速率会逐渐衰减至较低的稳定状态；剪切速率衰减越快，则样品结构重建速率越高，原理如图 3 所示。测试采用安东帕 MCR302 型旋转流变仪，预剪切速率为 100 s^{-1}。

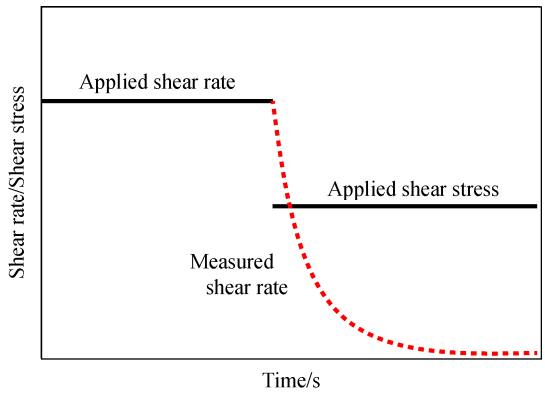


图 3 结构重建速率测试

Fig. 3 Testing scheme for structural rebuilding rate

1.2.3 纤维分布 采用图像分析技术，以纤维分散系数和取向系数两个指标来定量评价钢纤维的分散性能[16]。试件硬化后，沿中心纵向切割，经打磨抛光后，进行图像处理分析，截面尺寸为 100 mm×100 mm。纤维分散系数 α 可用截面内的纤维数量分布表示；取向系数 ϕ 的计算则根据：纤维在搅拌及成型中保持平直状态，截面上的纤维呈现圆形或椭圆形，当沿垂直于拉力方向进行切割时，纤维与拉力方向形成取向角 θ [17–18]。计算公式如下：

$$\alpha = \exp\left(-\sqrt{\frac{\sum(x_i/\bar{x}-1)^2}{t}}\right) \tag{1}$$

$$\phi = \cos\theta = b/a \tag{2}$$

式中：t 为试件切割面所采集的图像张数(t=20)；x_i 为切割面上第 i 张图像中的纤维数量；$\bar{x}$ 为采集的所有图像中纤维数量的平均值；θ 为纤维与轴向夹角；a、b 分别为纤维在采集图像上的长、短轴值。

2 结果与讨论

2.1 流变性能

通过调整减水剂用量实现(245±5) mm 的净浆流动度和(300±5) mm 的砂浆流动度。由表 3 中的减水剂用量和流动度结果可知，在 5%掺量下，偏高岭土对 UHPC 净浆和砂浆的流动性几乎没有影响，这与部分学者的研究结果相一致[19]；随着掺量的增加，偏高岭土对浆体流动性的负面作用开始显现，在 8%掺量下，UHPC 净浆流动度降低了 17.5%，随着掺量继续增加至 10%，净浆流动度仅为 155 mm (降低 36.7%)，较差的浆体状态已经无法进行准确的流变参数测试。为达到相同流动度，相比于 MK0，掺入 8%和 10%偏高岭土的 UHPC 净浆(MK8T、MK10T)的减水剂用量分别提高了 20%和 50%。这是由于偏高岭土较大的比表面积以及层状、多孔的微观结构使得其对水和减水剂具有较强的吸附能力[19]。对于 MKS8T 和 MKS10T，在与 MK8T 和 MK10T 的相同减水剂用量下，UHPC 浆体流动性也可达(300±5) mm 的控制水平，偏高岭土对 UHPC 砂浆流动性的影响规律与净浆一致。

不同偏高岭土掺量下 UHPC 浆体的流变曲线如图 4 所示。由图 4 可知，剪切速率与剪切应力间呈非线性关系，UHPC 浆体表现出明显的剪切增稠特性(假塑性/胀流型流体)。不少研究表明，假塑性流体，尤其是低水胶比下的水泥基材料浆体，其剪切应力–应变曲线采用 Herschel–Bulkley 模型(H–B 模型)分析更为准确[20]，拟合方程如下：

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \tag{3}$$

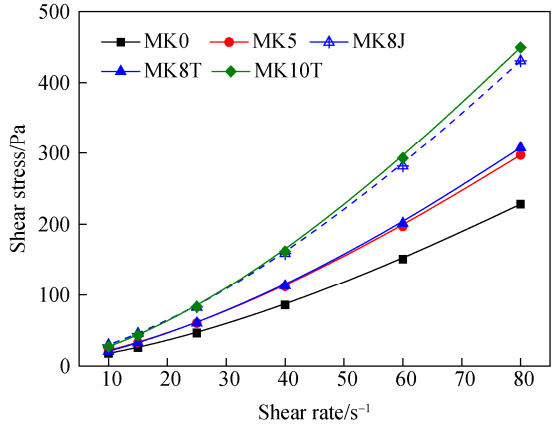
式中：τ 为剪切应力；τ_0 为屈服应力；K 为稠度指数；$\dot{\gamma}$ 为剪切速率；n 为流变行为指数。当 n>1 时，浆体剪切增稠；当 n<1 时，浆体剪切变稀。

表 4 为 H-B 模型的拟合结果，与偏高岭土对流动度的影响规律一致，当掺量超过 5%达到 8%时，偏高岭土因其对流动度的降低而使 UHPC 净浆的屈服应力增大了 49%；而当掺量≤5%以及使用减水剂调整至相同流动度的情况下，无论是净浆还是砂浆，UHPC 浆体均具有相近的屈服应力值。根据流体力学理论，浆体的流动过程属于非 Newton 流体在重力和表面张力作用下的无压流，屈服应力则反映了浆体开始进行稳定流动所需克服的最小阻力。因此，具有相同流动度的浆体应同时具有相同的屈服应

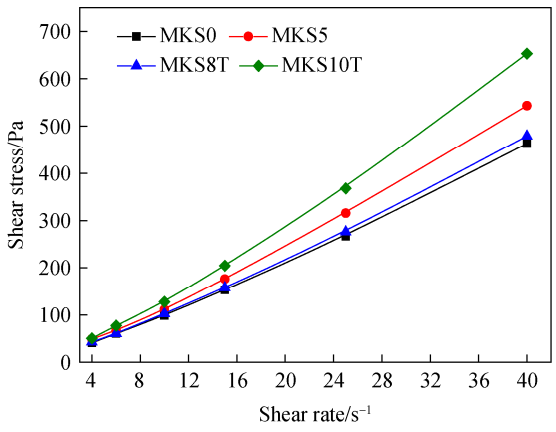
力。Roussel 等[21]从理论上给出了浆体屈服应力和流动度之间的数学关系：

$$\tau_0 = \frac{225\rho_p g V^2}{4\pi^2 D_f^5} - \lambda\frac{D_f^2}{4V} \tag{4}$$

式中：ρ_p 为浆体密度；g 为重力加速度；V 为浆体总体积(截锥圆模容积)；D_f 为浆体流动度；λ 的具体取值与浆体的表面张力以及浆体和表面的浸润性有关。



(a) Rheological curves of cement paste (10 s^{-1}–80 s^{-1})



(b) Rheological curves of mortar (4 s^{-1}–40 s^{-1})

图 4　UHPC 流变曲线

Fig. 4　Rheological curves of UHPC

表 4　H-B 模型拟合结果

Table 4　Fitting parameters in H-B model

Mix No.	τ_0/Pa	η_p(15 s^{-1})/(Pa·s)	K	n	R^2
MK0	8.06	1.70	0.30	1.50	0.999 9
MK5	8.58	2.25	0.44	1.48	0.999 9
MK8J	12.03	3.03	0.53	1.52	0.999 7
MK8T	8.22	2.14	0.39	1.51	0.999 9
MK10T	8.89	2.94	0.54	1.53	0.999 9
MKS0	14.27	11.18	5.23	1.21	0.999 9
MKS5	14.90	13.35	6.03	1.21	0.999 9
MKS8T	14.36	11.52	5.39	1.22	0.999 9
MKS10T	15.65	14.10	6.22	1.25	0.999 9

根据式(4)，使用偏高岭土取代石灰石粉(材料密度差为 2.6%)，此时浆体密度基本不变(浆体密度差异＜1%)；而影响浆体流动度的其他因素(g，V，λ)也不会发生变化。因此，屈服应力是影响浆体流动度的决定性因素。在(245±5) mm 和(300±5) mm 的 UHPC 净浆和砂浆流动度下，表 4 中的屈服应力波动在 8～9 Pa 和 14.3～15.6 Pa 的极小范围内，即流动度相同的浆体，其屈服应力也基本相同。

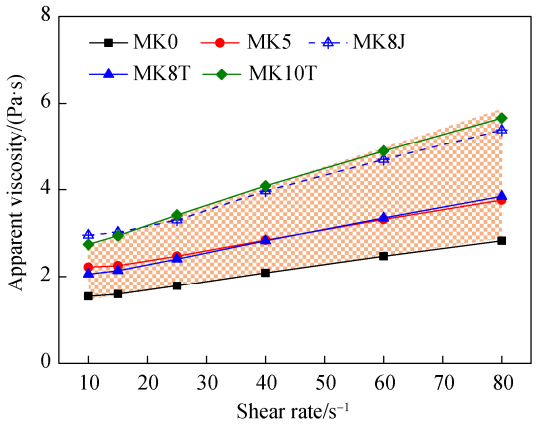
由于 UHPC 浆体为非弹塑性流体，因此浆体黏度更适于采用表观黏度(η_p)表示，结果如图 5 所示。偏高岭土的引入提升了浆体的表观黏度；且随掺量的增加，表观黏度进一步增大。相比于 MK0，在 10 s^{-1} 的低剪切速率下，MK5、MK8J、MK8T 和 MK10T 的表观黏度分别提升了 37.0%、91.2%、27.2%和 69.1%；在 80 s^{-1} 的高剪切速率下，MK5、MK8J、MK8T 和 MK10T 的表观黏度则分别提升了 32.9%、92.3%、35.7%和 100%。而对于砂浆体系，相比于 MKS0，在 4 s^{-1} 的低剪切速率下，MKS5、MKS8T 和 MKS10T 的表观黏度分别提升了 17.8%、3.1%和 18.1%；在 40 s^{-1} 的高剪切速率下，MKS5、MKS8T 和 MKS10T 的表观黏度则分别提升了 20.6%、3.1%和 35.1%。由 Krieger-Dougherty 黏度方程[22][式(5)]可知，浆体的表观黏度主要受间隙液黏度 η_i 和固相浓度 ϕ 的影响，最大固相浓度 ϕ_m 由于是固相的最大堆积体积分数，其只代表颗粒本身的堆积几何性质。使用具有更小粒径和密度的偏高岭土取代石灰石粉，增大了固体颗粒浓度，因此，浆体的表观黏度随偏高岭土掺量的增加而增大。同时，为达到相同流动度，增加的减水剂用量虽然一方面改善了颗粒的分散效果，但也会造成间隙液黏度的大幅提升，最终导致在净浆体系下：$\eta_{pMK0} < \eta_{pMK5} \approx \eta_{pMK8T} < \eta_{pMK8J} < \eta_{pMK10T}$，在砂浆体系下：$\eta_{pMKS0} < \eta_{pMKS8T} < \eta_{pMKS5} < \eta_{pMKS10T}$。

$$\frac{\eta}{\eta_i} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \tag{5}$$

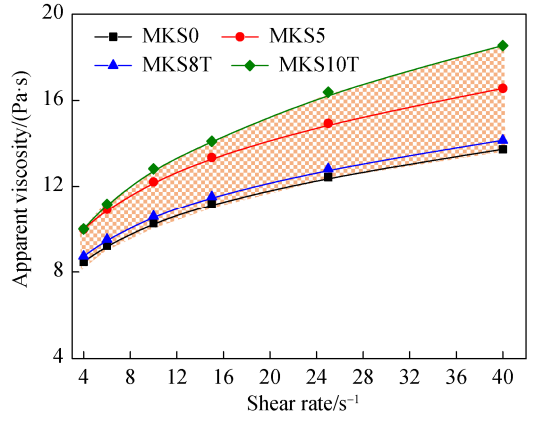
式中：η 为浆体(悬浮液)表观黏度；η_i 为间隙液(连续相)黏度；ϕ 为固相浓度；ϕ_m 为最大固相浓度；$[\eta]$为浆体(悬浮液)特性黏度，其值不随浓度而变。

由表 4 中的流变行为指数 n 可知，UHPC 浆体表现出明显的剪切增稠行为，且偏高岭土的引入对其流变特性(n 值)无明显影响。对于 UHPC 净浆和砂浆，无论是否在相同流动度下，随偏高岭土与减水剂用量的变化，n 值基本不变，仅存在细微差别(净

浆：n=1.5±0.03，砂浆：n=1.23±0.02)。水泥浆体的剪切增稠现象主要是由剪切过程中固体颗粒或絮凝结构的无序排列所致。由于使用偏高岭土取代石灰石粉，但两者的平均粒径、颗粒形状没有太过显著的差别，这就导致浆体的剪切增稠特性不会发生明显变化，从而出现高剪切速率下的表观黏度高于低剪切速率下的表观黏度。但掺入平均粒径略小于水泥和石灰石粉的偏高岭土能够改善固体颗粒分布，减弱剪切过程中的无序化，从而改善浆体的剪切增稠(MK5)；而随着偏高岭土掺量增加带来的颗粒浓度提升，又会促进颗粒之间的碰撞，进而增强浆体的剪切增稠行为，同时减水剂用量的增加会带来颗粒分散(改善剪切增稠)与分子链缠结(加剧剪切增稠)的双重效果[15,23]，粉体颗粒与减水剂的综合作用最终造成了净浆与砂浆体系中不同配合比间 n 值的细微差异；这也是黏度相近的 MK5 和 MK8T 组，在不同剪切速率范围内出现黏度大小变化的原因。



(a) Apparent viscosity of cement paste (10 s^{-1}–80 s^{-1})



(b) Apparent viscosity of mortar (4 s^{-1}–40 s^{-1})

图 5 表观黏度曲线

Fig. 5 Curves of apparent viscosity

2.2 结构重建速率

根据流变性能测试得到的屈服应力结果，选取在 1.5 Pa 应力下对 UHPC 净浆开展浆体结构重建速率测试。剪切速率随时间的变化曲线如图 6 所示。

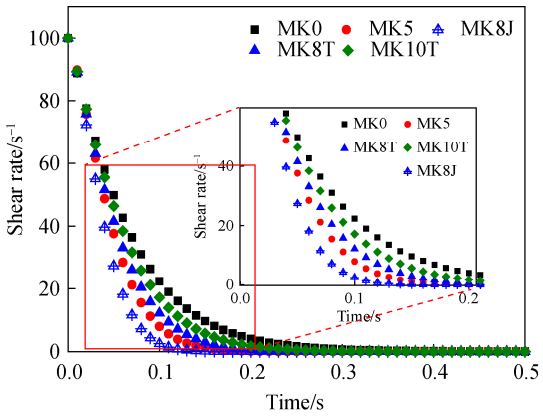


图 6 剪切速率–时间变化曲线

Fig. 6 Curves of shear rate decay with time

剪切速率的衰减是由于随着时间的推移浆体的内部结构重建导致。当结构恢复至一定强度并用以抵抗施加的应力，剪切速率将减小为接近于 0 的状态。在此过程中，剪切速率的衰减与时间存在指数关系，可用式(6)来拟合[24]。在具有颗粒或絮凝尺寸分布的系统中存在弛豫时间 T (由不稳定定态趋于某稳定定态所需要的时间)的分布，T 分布的宽度可用 r 来描述。在预剪切后施加低于屈服应力的剪应力(即蠕变步骤)，此时浆体中的重建动力学占据主导。在这种情况下，r>1，因为浆体在剪切后的重建行为可以被认为是体系逐渐阻塞的过程，由于松弛总是朝向稳定状态(此时即为体系静止)，施加剪应力越小，剪切速率越快趋于零，这在玻璃和黏土悬浮液中已被发现[14,25]。弛豫时间 T 越短，弛豫指数 r 越大，浆体的结构重建速率越快。

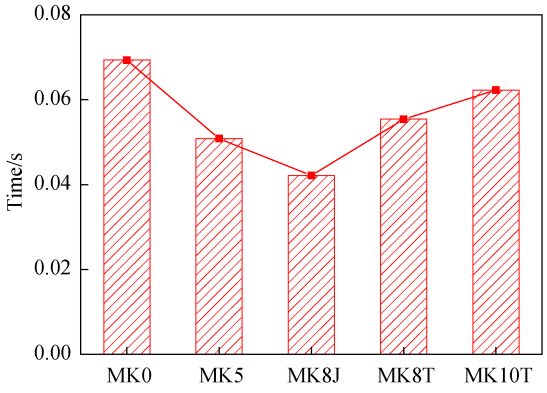
$$\dot{\gamma}(t)=\dot{\gamma}_0\cdot\exp[-(t/T)^r] \tag{6}$$

式中：$\dot{\gamma}(t)$ 为 t 时刻下的剪切速率；$\dot{\gamma}_0$ 为剪切速率衰减前的初始速率；t 为时间；T 为弛豫时间；r 为弛豫指数，无量纲。

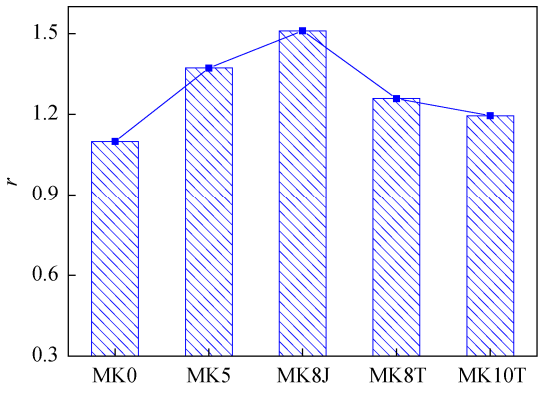
弛豫时间和弛豫指数的拟合结果如图 7 所示。由图 7 可知，掺入偏高岭土且随其掺量的增加，会在降低弛豫时间的同时增大弛豫指数，但减水剂对其的影响则相反。为保持相同流动度，减水剂用量的提升使得 UHPC 浆体的结构重建速率不会因偏高岭土掺量的增加而进一步提升，浆体的弛豫时间和弛豫指数出现一定的上升和下降。相比于基准组 MK0，MK5、MK8J、MK8T 和 MK10T 的弛豫时间

分别降低了 26.7%、39.2%、20.1%和 10.2%，弛豫指数分别提高了 27.2%、37.3%、15.9%和 9.5%。

偏高岭土取代石灰石粉带来了更高的固体颗粒浓度，对比石灰石粉，偏高岭土颗粒具有更大的比表面积，且呈明显的多层、絮状，形状更不规则(如图 1b)，这些物理性质将导致颗粒碰撞概率大为提高，且更易堆叠、连接，利于浆体内部结构的恢复与重建。另一方面，石灰石粉的表面电性使其颗粒间具有较强的斥力，更易于分散，可以减少水泥浆体中的絮凝结构及其尺寸[26–27]；而偏高岭土由于表面电荷效应以及较长的平均弦长，会与水泥颗粒发生相互作用，增强颗粒间的团聚，从而进一步提高絮凝效率，并形成网格结构[28–29]，偏高岭土的这些物理学化学特性导致其能有效促进浆体的结构恢复。但随着减水剂用量的增加，偏高岭土对浆体结构重建速率的提升效果被减弱；减水剂对偏高岭土的包覆使得颗粒间距增大，颗粒表面吸附层厚度增加，这有助于颗粒分散，但会削弱偏高岭土颗粒自身的电荷效应，从而阻碍浆体内部结构的形成与重建，最终造成结构重建速率的降低[30]。



(a) Relaxation time



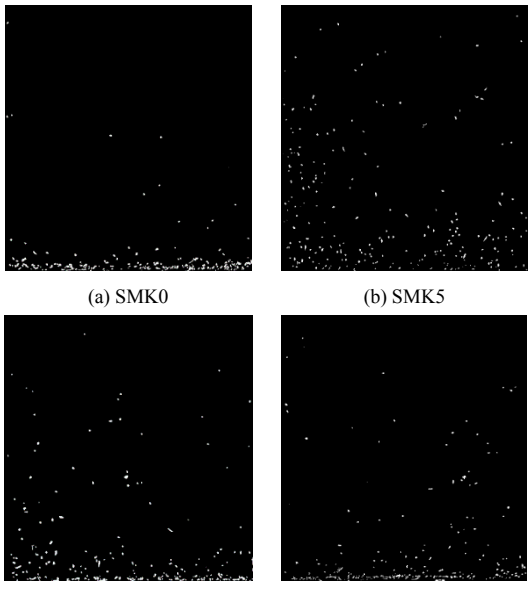
(b) Relaxation exponent

图 7　弛豫时间、弛豫指数拟合结果

Fig. 7　Fitting results of relaxation time and relaxation exponent

2.3　纤维分布

结合工程实际，仅通过提高拌合物的屈服应力和黏度来改善纤维分散性能并不可取，在相同大流态下进行纤维的分散性能调控更具意义；同时，相较于净浆体系，引入细集料可以提高浆体的流变参数[31]，这在一定程度上改善了纤维的分散性能。因此，采用 SMK0、SMK5、SMK8 和 SMK10 配合比，在不含细集料的大流态极端情况下，用以探究偏高岭土对 UHPC 硬化后纤维分布的影响。截面处的纤维分布情况如图 8 所示。图 9 为纤维分散系数和取向系数与结构重建速率(以弛豫指数为例)间的相关性。由图 9 可知，在(245±5) mm 的净浆流动度下，UHPC 的纤维均匀性较差(α<0.3；越接近于 1，纤维均匀性越好)，但取向性较好(ϕ>0.6)，偏高岭土的引入改善了纤维分散性能，并表现出与其对结构重建速率相同的影响规律。相比于 SMK0，SMK5、SMK8 和 SMK10 的纤维分散系数提高了 377.4%、117.7%和 80.6%，纤维取向系数提高了 27.9%、14.9%和 6.5%。



(a) SMK0　(b) SMK5

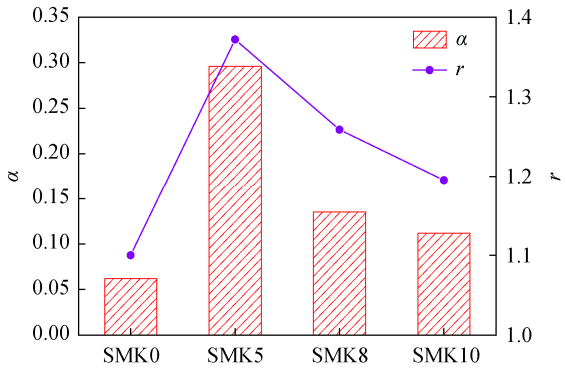
(c) SMK8　(d) SMK10

图 8　UHPC 截面纤维分布

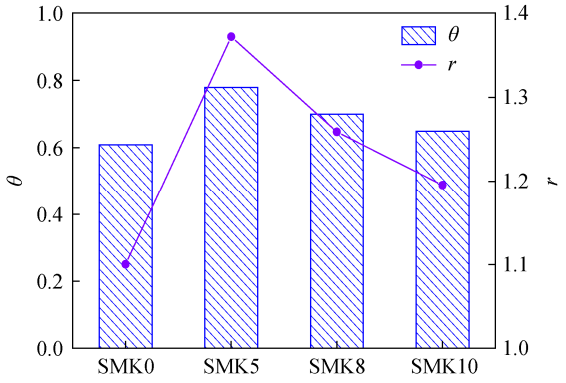
Fig. 8　Fiber distribution at UHPC section

由 Stokes 定律可知，浆体的屈服应力决定了纤维是否发生沉降，而纤维在浆体中的迁移阻力和速率则与浆体黏度(表观黏度，含屈服应力和塑性黏度的影响)密切相关，黏度阻力过小或过大，都能因阻碍纤维的运动和偏转而利于纤维的均匀分布和取向[11]。因此，浆体的流变性能是影响纤维取向和分散性能的关键因素。根据流变性能测试结果，在相同流动度下，SMK0、SMK5、SMK8 和 SMK10

所对应净浆的屈服应力基本一致(8～9 Pa)，且由于浆体在浇筑过程中所受的剪切速率约为 15 s^{-1}，而根据表 4 中 15 s^{-1} 的表观黏度可知，不同配合比的表观黏度也相对稳定(1.7～2.9 Pa·s)；即使引入细集料，SMK0、SMK5、SMK8 和 SMK10 所对应的砂浆也具有相近的流变参数(屈服应力为 14.3～15.6 Pa，15 s^{-1} 的表观黏度为 11.2～14.1 Pa·s)。较小的屈服应力和体系黏度，使得纤维容易沉降，但也会改善其取向性[32–33]。然而，在相近的流变参数下，各组之间的纤维分散和取向结果有明显不同。因此，除了屈服应力和黏度，仍然存在其他因素影响纤维的分散性能。



(a) Dispersion coefficient of steel fiber



(b) Orientation factor of steel fiber

图 9 钢纤维分散系数 α 与浆体弛豫指数 θ

Fig. 9 Dispersion index α of steel fibers and relaxation exponent θ of UHPC

纤维在硬化基体中的分布情况是其不断运动的结果，可分为早期和中后期 2 个阶段。在刚浇筑入模的早期阶段，此时水化程度较低，浆体主要以结构重建为主(重建被搅拌破坏前的结构以及固相间的搭接、絮凝)，而随着时间的推移，水化反应占据主导，此时新的浆体结构不断形成和发展(胶材自身水化以及絮凝促进水化生成 C–S–H 凝胶)。有研究表明：黏土类矿物在浇筑后的前 10 min (尤其是前 2 min)，结构重建速率很高，能够快速恢复自身的结构强度；静置 30 min 后，由于胶材水化的大量进行，此时普通水泥浆体的结构新建速率超过掺入黏土的浆体[15,34]。对于 UHPC 体系，由于胶材掺量较高，且偏高岭土取代石灰石粉对水泥后期水化基本没有影响，因此，纤维在浆体中的中后期运动情况基本相同。在纤维沉降具有相同的初始状态下，纤维在浆体中的早期运动情况对硬化后的纤维分布具有重要影响。随着偏高岭土的引入，浆体的结构重建速率得到提升，由于各组浆体具有相同的初始结构(相近的流变参数)，更高的结构重建速率使得浆体在静置状态下能够更快地恢复至其初始结构强度，甚至进一步强化，这就导致纤维在浆体中的早期运动阻力增加，更难发生迁移与偏转，从改善了其分布状态。

3 结论

1) 偏高岭土在低掺量下(≤5%)对流动度无明显影响，在高掺量下，为达到相同流动度，需增加减水剂用量；浆体黏度随偏高岭土掺量的增加而增大，但在相同流动度下，浆体的屈服应力基本相同；在该偏高岭土掺量范围内，浆体流变特性无明显变化。

2) 偏高岭土能够提升 UHPC 浆体的结构重建速率，8%掺量下，弛豫时间减少 39.2%，弛豫指数增大 37.3%，但增加减水剂用量会对浆体结构重建速率的提升产生负面效果。

3) 偏高岭土可以通过提升 UHPC 浆体的结构重建速率来改善纤维分散性能，在(245±5) mm 净浆流动度下，弛豫指数提升 15.9%，纤维分散系数增大 377.4%，纤维取向系数增大 27.9%。

参考文献:

[1] AZMEE N M, SHAFIQ N. Ultra-high performance concrete: From fundamental to applications[J]. Case Studies in Constr Mater, 2018, 9: e00202.

[2] RESPLENDINO J. State of the art of design and construction of UHPFRC structures in France[C]//3rd International Symposium on UHPC and Nanotechnology for High Performance Construction Materials. Kassel, 2012: 27–41.

[3] WILLE K, El-TAWIL S, NAAMAN A E. Properties of strain hardening ultra high performance fiber reinforced concrete (UHP-FRC) under direct tensile loading[J]. Cem Concr Compos, 2014, 48: 53–66.

[4] MASSE M B, DENARIÉ E, BRÜHWILER E. Effect of fiber orientation on the in-plane tensile response of UHPFRC reinforcement layers[J]. Cem Concr Compos, 2016, 67: 111–125.

[5] WU Z, SHI C J, HE W, et al. Effects of steel fibre content and shape

on mechanical properties of ultra-high performance concrete[J]. Constr Build Mater, 2016, 103: 8–14.

[6] PATRICK S, CUSTER R, MIER J G M V. On flow properties, fibre distribution, fibre orientation and flexural behaviour of FRC[J]. Mater Struct, 2007, 41(1): 189–196.

[7] WANG R, GAO X J, HUANG H H, et al. Influence of rheological properties of cement mortar on steel fiber distribution in UHPC[J]. Constr Build Mater, 2017, 144: 65–73.

[8] MENG W, KHAYAT K H. Improving flexural performance of ultra-high-performance concrete by rheology control of suspending mortar[J]. Compos Pt B-Eng, 2017, 117: 26–34.

[9] TAFRAOUI A, ESCADEILLAS G, LEBAILI S, et al. Metakaolin in the formulation of UHPC[J]. Constr Build Mater, 2009, 23(2): 669–674.

[10] KIRK V, ADITYA K, GAURAV S, et al. The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash[J]. Cem Concr Res, 2013, 52(10): 196–207.

[11] SONG Q, YU R, SHUI Z, et al. Key parameters in optimizing fibres orientation and distribution for Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPFRC)[J]. Constr Build Mater, 2019, 188: 17–27.

[12] PEKMEZCI B Y, VOIGT T, KEJIN W, et al. Low compaction energy concrete for improved slip form casting of concrete pavements[J]. ACI Mater J, 2000, 104 (3): 251–258.

[13] QIAN Y, KAWASHIMA S. Distinguishing dynamic and static yield stress of fresh cement mortars through thixotropy[J]. Cem Concr Compos, 2018, 86: 288–296.

[14] FERRON R D, SHAH S, FUENTE E, et al. Aggregation and breakage kinetics of fresh cement paste[J]. Cem Concr Res, 2013, 50: 1–10.

[15] KAWASHIMA S, CHAOUCHE M, CORR D J, et al. Rate of thixotropic rebuilding of cement pastes modified with highly purified attapulgite clays[J]. Cem Concr Res, 2013, 53: 112–118.

[16] LIU J, LI C, DU Z, et al. Characterization of fiber distribution in steel fiber reinforced cementitious composites with low water-binder ratio[J]. Indian J Eng Mat Sci, 2011, 18(6): 449–457.

[17] DUPONT D, VANDEWALLE L. Distribution of steel fibres in rectangular sections[J]. Cem Concr Compos, 2005, 27(3): 391–398.

[18] 刘建忠, 张丽辉, 李长风, 等. 聚乙烯醇纤维在水泥基复合材料中的分散性表征及调控[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(8): 1061–1066.
LIU Jianzhong, ZHANG Lihui, LI Changfeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(8): 1061–1066.

[19] 曾俊杰. 偏高岭土改性高强混凝土的制备与性能[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
ZENG Junjie. Study on the production and performance of high-strength concrete with metakaolin (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011.

[20] 刘建忠. 超高性能水泥基复合材料制备技术及静态拉伸行为研究[D]. 南京: 东南大学, 2013.
LIU Jianzhong. Preparation and static, dynamic mechanical behavior of ultra-high performance concrete (in Chinese, dissertation). Nanjing: Southeast University, China, 2013.

[21] ROUSSEL N, STEFANI C, LEROY R. From mini-cone test to Abrams cone test: measurement of cement based materials yield stress using slump tests[J]. Cem Concr Res, 2005, 35(5): 817–822.

[22] KRIEGER I M, DOUGHERTY T J. A Mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres[J]. Transact Soc Rheol, 2000, 3(1): 137–152.

[23] 张倩倩, 张丽辉, 冉千平, 等. 石灰石粉对水泥浆体流变性能的影响及作用机理[J]. 建筑材料学报, 2019, 22(5): 680–686.
ZHANG Qianqian, ZHANG Lihui, RAN Qianping, et al. J Build Mater (in Chinese), 2019, 22(5): 680–686.

[24] CIPELLETTI L, MANLEY S, BALL R C, et al. Universal aging features in the restructuring of fractal colloidal gels[J]. Phys Rev Lett, 2000, 84(10): 2275–2278

[25] BELLOUR M, KNAEBEL A, HARDEN J L, et al. Aging processes and scale dependence in soft glassy colloidal suspensions[J]. Phys Rev E, 2003, 67(3): 031405.

[26] BANDYOPADHYAY R, LIANG D, YARDIMCI H, et al. Evolution of Particle-scale dynamics in an aging clay suspension[J]. Phys Rev Lett, 2004, 93(22): 228302.

[27] DIEDERICH P, MOURET M, RYCK A D, et al. The nature of limestone filler and self-consolidating feasibility-Relationships between physical, chemical and mineralogical properties of fillers and the flow at different states, from powder to cement-based suspension[J]. Powder Technol, 2012, 218: 90–101.

[28] TREGGER N A, PAKULA M E, SHAH S P. Influence of clays on the rheology of cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(3): 384–391.

[29] ZEBROWSKI J, PRASAD V, ZHANG W, et al. Shake-gels: shear-induced gelation of laponite-PEO mixtures[J]. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Aspects, 2003, 213(2/3): 189–197.

[30] YOON S Y, DENG Y. Flocculation and reflocculation of clay suspension by different polymer systems under turbulent conditions[J]. J Colloid Interface Sci, 2004, 278(1): 139–145.

[31] MIKAEL W, BJÖRN L, JOHAN S, et al. Influence of fine aggregate characteristics on the rheological properties of mortars[J]. Cem Concr Compos, 2008, 30(4): 274–282.

[32] NGUYEN T L H, ROUSSEL N, COUSSOT P. Correlation between L-box test and rheological parameters of a homogeneous yield stress fluid[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(10): 1789–1796.

[33] 张倩倩, 刘建忠, 周华新, 等. 超高性能混凝土流变特性及其对纤维分散性的影响[J]. 材料导报, 2017, 031(23): 73–77.
ZHANG Qianqian, LIU Jianzhong, ZHOU Huaxin, et al. Mater Rev (in Chinese), 2017, 031(23): 73-77.

[34] OTSUBO Y, MIYAI S, UMEYA K. Time-dependent flow of cement pastes[J]. Cem Concr Res, 1980, 10(5): 631–638.