

基于模糊群子论的建筑石膏硬化体孔结构试验与分析

尚建丽, 赵喜龙, 倪 勃

(西安建筑科技大学 材料与矿资学院, 710055 西安)

摘 要: 为了探讨模糊群子论模型在多孔材料中孔结构的评价作用及适用性, 针对建筑石膏硬化体孔结构的不确定性, 依据模糊群子论特有的多层性、模糊性和最可几性能, 分析了其与建筑石膏硬化体孔隙率、孔分布和最可几孔径之间的逻辑关系. 采用表观密度方法测定了不同(质量)水膏比下建筑石膏硬化体的孔隙率, 采用氮吸附法和压汞法对不同水膏比条件下形成的硬化石膏体, 进行孔分布和最可几孔径测试. 结果表明: 不论用哪种测孔方法, 在孔径最可几分布测试的基础上, 通过模糊群子论方法, 可以获得不同水膏比对应下建筑石膏硬化体中孔径大小竞争参数. 对于多孔材料而言, 采用模糊群子论模型可对复杂的孔结构进行定性及定量分析, 有助于研究多孔材料吸放湿机理与传热传质的作用.

关键词: 群子论; 孔结构; 不确定性; 最可几孔; 竞争参数

中图分类号: TU526; TQ177 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2014)04-0110-05

Experment andanalysis of pore structureofbuildinghardenedgypsum based on fuzzy sub-cluster

SHANG Jianli, ZHAO Xilong, NI Bo

(College of materials and mineral resources, Xi'an University of Architecture and Technology, 710055 Xi'an, China)

Abstract: To explore the applicability of modeling on fuzzy sub-cluster in the pore structure of porous materials, aiming at theuncertainty of the pore structure of hardened gypsum, and according to particular property of the fuzzy sub-cluster in the multilayer, fuzziness and most probable pore, the relationship between its and the porosity, pore size distribution and most probable pore for building hardened gypsum are analysed. The porosity of hardened gypsum at different water/gypsum ratio is measured by using bulk density and the pore size distribution and most probable pore of hardened gypsum at different water/gypsum ratio has been experimented by adopting nitrogen adsorption porosimeter and mercury porosimeter respectively. The result shows whatever you use nitrogen adsorption porosimeter or mercury porosimeter, based on test of most probable pore, the competitive parameters about large or small pore size of hardened gypsum at different water/gypsum ratio are obtained by employing fuzzy sub-cluster. For porous materials, complicated pore structure may bequalitative or quantitative analysis by means of fuzzy sub-cluster so that study of the effect porous material on the thermal and moisture transfer.

Keywords: sub-cluster; pore structure; uncertainty; most probable pore; competitive parameter

建筑石膏因其具有能耗低、质轻、防火等优良性能而被称为绿色建筑材料, 更因其无毒无味、价格低廉而成为环保生态材料, 近年来, 许多学者

围绕着建筑石膏材料开展了大量的研究, 如童明伟等^[1]研究了石膏不同组份对孔隙率的影响; ROSSLER 等^[2]研究了石膏孔结构与强度之间关系; 彭家惠等^[3-5]对掺外加剂的建筑石膏流动性、力学强度、吸附性能等方面进行过较为广泛的研究; 从理论上, 半水石膏作为建筑石膏主要成分, 水化时的理论水膏比为 0.186^[6], 但实际工程使用时, 用水量往往高达 65%~80%, 由于多余水分

收稿日期: 013-03-15.
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51172176);
陕西省重点科技创新团队项目(2012KCT-11).
作者简介: 尚建丽(1957—), 女, 教授, 博士生导师.
通信作者: 尚建丽, shangjianli@xauat.edu.cn.

的蒸发,造成建筑石膏胶凝材料通过加水方式形成的硬化体属于多孔结构,这种多孔结构是由连续的结晶固相骨架($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)与间断的气相孔构成^[7],一直以来,人们更多的是关注固相结晶体的研究,而对于石膏硬化体的多孔性,随着室内环境湿度变化呈现吸湿和放湿功能,然而,从石膏气相孔的作用而言,孔的数量、孔的直径、孔的级配、孔的形状以及开闭口等诸多问题,都将不同程度影响石膏材料的吸放湿性,尤其是孔径大小对吸放湿影响非常重要,但是,使用中由于石膏比的不同,建筑石膏形成过程中,孔径大小及分布的变化是不确定的,目前,从数学角度上,对不同石膏比条件下形成石膏硬化体孔结构复杂性进行的研究还未见报道,本文通过模糊群子理论研究石膏硬化体孔径大小的竞争性,为进一步研究建筑石膏多孔材料吸湿特性提供理论依据^[8],对于发展绿色建筑材料可持续性具有重要意义。

1 模糊群子论多层性与石膏硬化体孔隙率相关性

多层性是模糊群子论的基本性能之一,是指每个群中可包含若干个空子(可将孔简称为“空子”),因而,某个结构多层性则会带来群子的多层性.不同石膏比组合的石膏硬化体,对应不同孔隙率,即构成了建筑石膏硬化体群子的多层性.

本试验采用不含任何外加剂的纯建筑石膏粉,以不同石膏比配制石膏试件,尺寸为 160 mm×40 mm×40 mm,待硬化后拆模,放置烘箱(温度为 40 ℃)烘干至恒重,用游标卡尺和电子天平分别测试干燥试样尺寸和质量,计算得到石膏硬化体的孔隙率见表 1.实测建筑石膏的密度为 2.6 g/cm³.

表 1 建筑石膏硬化体孔隙率

编号	石膏质量比	表观密度/(g·cm ⁻³)	孔隙率/%
1	1.0	1.12	56.9
2	0.9	0.94	64.0
3	0.8	1.05	61.7
4	0.7	1.08	59.2
5	0.6	1.09	58.2
6	0.5	1.18	54.8
7	0.4	1.37	47.9

表 1 可见,石膏(质量)比在一定范围变化时,孔隙率随石膏比增加而增加,但当石膏比达到 1 : 1 时,其孔隙率并未呈现增大趋势,试验中发现,该石膏比下石膏浆体硬化很慢,达到拆模时试件横断面收缩较大,导致硬化体积减小,表观密度增加所致.说明石膏硬化体结构的多层性与水泥硬化体结构多层性有一定差异.但是,从表观密度与孔隙率

的变化来看,仍然符合线性关系,经拟合得

$$P = - 38.86\rho + 101.00, \quad R^2 = 0.976\ 62.$$

式中: P 为孔隙率,%; ρ 为表观密度, g/cm³; R 为相关系数,可以看出,表观密度与孔隙率之间呈现出高度相关性,符合材料基本规律.

2 模糊群子论模糊性与石膏硬化体孔分布相关性

模糊性是模糊群子论基本性能之二,是指在定量描述群子的物理行为时,可抽象出相互作用的两种因素,使其“物化”为具体研究对象,通过群子理论作出解释.不同石膏(质量)比组合的石膏硬化体,用压汞法和氮吸附测试孔径及分布的物理指标时^[9-10],即具备了石膏孔结构的模糊性.

本试验采用 Autopere 9500 压汞仪和 3H-2000PS 型比表面积及孔径分析仪,分别对上述石膏试件中的 1 号和 7 号,按照测试要求制样,该试样分别代表了石膏使用中石膏比的上限和下限,然后分别进行了孔分布的测试,见图 1、2.

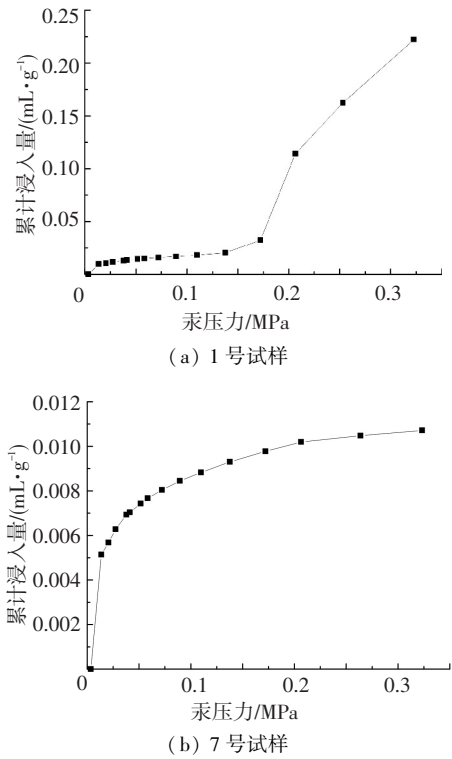


图 1 利用压汞法测试的建筑石膏硬化体孔分布

从图 1 可明显的看出,用压汞法测试 1 号试样在压力为 0.006 9、0.034 5、0.275 95 MPa 时汞的总浸渍量分别为 7 号试样的 2、3、20 倍,说明 1 号试样的孔径比 7 号试样孔径大;而从图 2 氮吸附法测试看出,在相同纳米级孔径下 1 号试样的吸附量比 7 号试样小,说明 1 号试样的小孔比 7 号试样少;由此看出,虽然孔隙率可通过不同石膏

比来反映,但是石膏结构内的孔分布及大小孔的差异,不同测试方法难以量化表征.说明不同石膏比对应的石膏硬化体孔径分布具有模糊性.

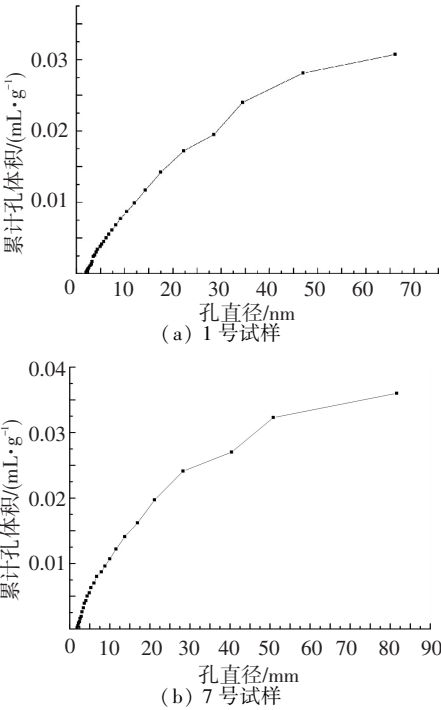


图 2 利用氮吸附法测试的建筑石膏硬化体孔分布

3 模糊群子论最可几性与石膏硬化体最可几孔径相关性

最可几性是模糊群子论基本性能之三,是指在一定的条件下,结构中的群子具有最大可能的结构状态,即达到最可几分布的状态.不同石膏比组合的石膏硬化体,均对应着最可几孔径分布特点,具备了建筑石膏的最可几性.

图 3、4 分别反映了不同测孔方法得到的石膏硬化体最可几孔径分布.

从图 3 中看出,压汞法测孔得到的 1、7 号试样均在 10 000 nm 处为最可几孔径,不同的是总量不同,1 号试样为 $7.0\times10^{-6}\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$,7 号试样为 $3.0\times10^{-8}\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$,另外,也可看出,孔径在 10 000~100 000 nm 之间,1 号试样孔径数量多于 7 号试样;从图 4 中看出:氮吸附法测试的 1 号试样达到最可几孔径(3~4 nm)时的总孔体积为 0.030 8 mL/g,7 号试样则为 0.041 4 mL/g,但从平均孔径计算可知,1 号试样的平均孔径为 13.98 nm,7 号试样平均孔径为 11.0 nm.结合图 1、2 结果可见,针对石膏硬化体的孔结构而言,压汞法可以反映不同石膏比试样的大孔数量和分布;氮吸附法可以反映不同石膏比试样的小孔数量和分布,由此推测,在不同的相对湿度下,究竟哪个试样对应孔径具有良好的吸湿性显然不确定.

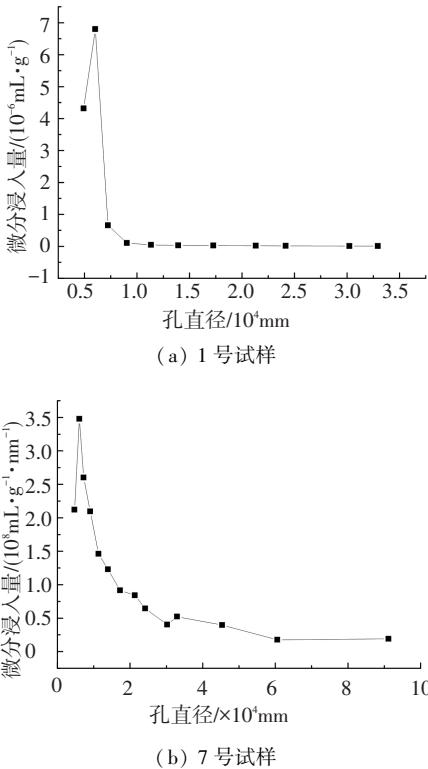


图 3 利用压汞法测试的建筑石膏硬化体最可几孔径

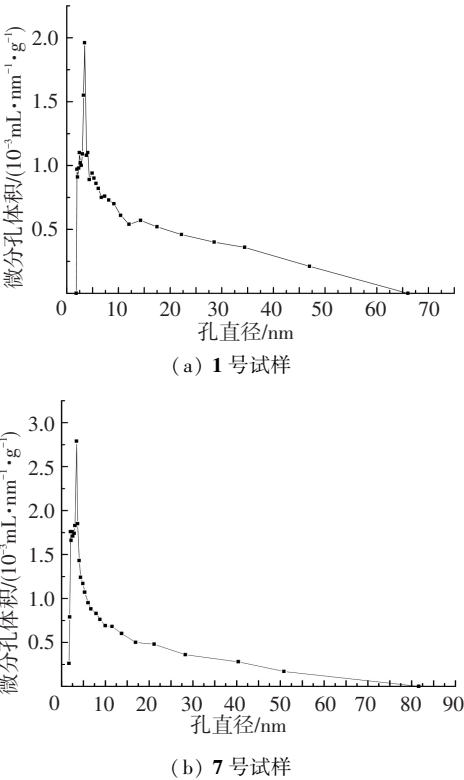
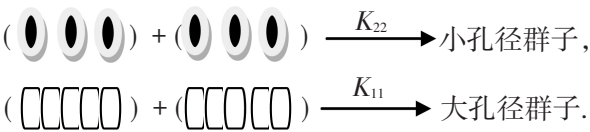


图 4 利用氮吸附法测试的建筑石膏硬化体最可几孔径

4 建筑石膏硬化体孔结构群子论模型求解

从模糊群子论角度分析,石膏硬化体的孔分布实质上是具有不同孔径的多粒子群集合体.其中有的大孔多,有的小孔多.可以将孔径分布看做取决于下列竞争过程^[11].

 $+ \longrightarrow^{K_{22}}$ 小孔径群子, $+ \longrightarrow^{K_{11}}$ 大孔径群子.

在上述竞争过程中,当 K_{11}/K_{22} 很大时,意味着石膏硬化体越趋向于大孔径为主的分布.相反 K_{22}/K_{11} 越大,该体系越趋向于小孔径为主的分布.对建筑石膏硬化体孔径分布而言,用群子统计模型理论的方法,建立如同上述体系的几率表示式,并通过一系列推导可得下列群子模型方程^[12].

$$\frac{d - d_{\min}}{d_{\max} - d} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{r_1 \cdot \frac{[N_1]}{[N_2]}}{r_2 \cdot \frac{[N_2]}{[N_1]}}.$$

表 3 1 号试样参数计算

<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>
0.000	0.000	0.035	0.042	0.110	0.066	0.198	0.111	0.462	0.264
0.006	0.029	0.042	0.046	0.123	0.074	0.221	0.123	0.560	0.336
0.013	0.031	0.055	0.049	0.133	0.079	0.251	0.138	0.635	0.432
0.016	0.035	0.078	0.052	0.146	0.085	0.283	0.157	0.781	0.521
0.022	0.037	0.084	0.058	0.162	0.092	0.322	0.182	0.915	0.711
0.029	0.039	0.090	0.061	0.179	0.101	0.381	0.216	1.000	1.000

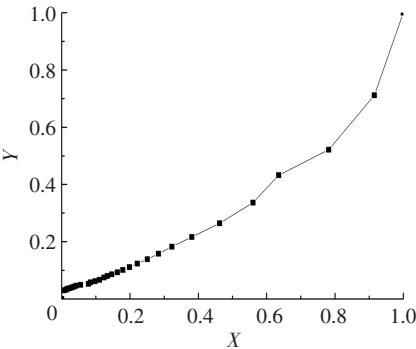


图 5 1 号试样 *x/y* 关系归一化

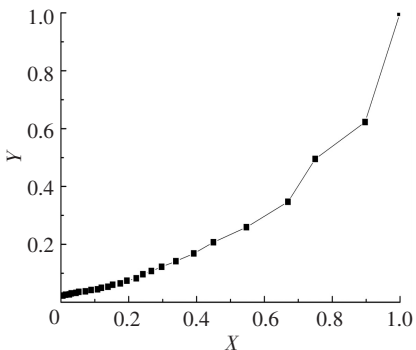


图 6 7 号试样 *x/y* 关系归一化

表 4 1 号和 7 号试样竞争参数 r_1 、 r_2 及比值

方法	编号	r_1	r_2	r_2/r_1
压汞测孔法	1	0.131	1.358	10.37
	7	0.024	1.321	55.04
氮吸附测孔法	1	0.399	0.659	1.65
	7	0.456	1.018	2.23

式中: r_1, r_2 分别反映着石膏硬化体系是倾向于大孔径还是小孔径分布的趋势; d 为孔径, 当 $d_{\min} \rightarrow 0$ 时, 上式可得

$$\frac{y}{1 - y} = K \frac{1 + r_1 \cdot \frac{x}{1 - x}}{1 + r_2 \cdot \frac{1 - x}{x}}.$$

其中: $y = \frac{\bar{n}}{\bar{n}_{\max}} = \frac{d}{d_{\max}}$; x, y 为归一化后的累积分数.

将不同测孔方法中的孔径分布数据进行归一化处理^[12], 可计算出 1 号试样的 x, y 值和 y 分布曲线 分别见表 3、图 5; 同理计算出 7 号试样 y 分布曲线 见图 6(具体计算过程略). 求解结果见表 4.

从表 4 求解结果看, 不论采取何种测孔方法, 水膏比大的 1 号石膏试样的 r_2/r_1 小于水膏比小的 7 号石膏试样, 表明 7 号试样中小孔径的含量比 1 号试样多且占主导地位. 由此可知, 采用模糊群子论方法, 一方面, 可以从量化的角度, 对不同水膏比下的石膏试样进行孔径大小的比较, 为不同孔径对多孔材料的性能影响提供科学依据; 另一方面, 对于孔隙含量受用水量影响的材料, 选用一种测孔方法就可以了解该用水量下大小孔径竞争参数, 对于不同湿度环境下, 为量化研究孔的吸湿性与水膏比及孔径变化提供了理论基础^[13-16].

建筑石膏硬化体孔结构也影响其力学性能, 同时热力学性能的影响也值得关注^[17], 为了满足工程应用需要, 根据建筑石膏强度试验方法, 本文采用抗折和抗压试验机和热流式导热仪分别进行了石膏硬化体强度和导热系数测试, 测试结果见表 5.

表 5 建筑石膏力学指标及热工指标

编号	表观密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	抗折强度/ MPa	抗压强度/ MPa	导热系数/ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
1	1.12	0.45	0.94	0.235
2	0.94	0.67	0.90	0.108
3	1.05	0.90	1.23	0.186
4	1.08	1.07	1.50	0.207
5	1.09	1.10	1.90	0.214
6	1.18	1.77	4.10	0.278
7	1.37	2.90	8.53	0.413

从表中看出, 除 1 号试样外, 石膏硬化体强度

均随表观密度增大而增加,通过拟合得到

$$f_z = 1.02\rho^{3.59} - 0.22, \quad R^2 = 0.978\ 43;$$

$$f_a = 1.79\rho^{5.26} - 0.76, \quad R^2 = 0.969\ 13.$$

式中: f_z 、 f_a 分别为抗折、抗压强度, MPa; ρ 为表观密度, g/cm^3 .

从石膏硬化体表观密度与强度的关系式看出,两者之间呈现幂函数关系,相关系数较高.分析认为,尽管 1 号试样表观密度较大,由于其内大孔数量较多,削弱了受力面影响了强度;同理,石膏硬化体表观密度与导热系数的关系为

$$\lambda = 0.74\rho - 0.60, \quad R^2 = 0.987\ 82.$$

式中: λ 为导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; ρ 为表观密度, g/cm^3 .

可以看出,随着表观密度增加,导热系数随之提高,两者之间符合线性关系,值得提出的是,石膏比 1:1 对应的 1 号试样,因为大孔数量较多,空气对流所产生的作用不容忽略.试验进一步表明,石膏硬化体各种性能指标变化与孔结构关系的研究,需要一种数学模糊理论予以分析和评价.

5 结 论

1) 对于未添加任何外加剂的建筑石膏硬化体,其孔隙率与水膏比关系并非确定的线性关系,当水膏(质量)比为 0.4~0.9 时,其孔隙率与表观密度表现为良好的线性关系,但水膏比取值为 1 时.由于硬化后大孔径数量明显增多,力学指标降低,为发挥石膏良好调湿调温性,实际应用中可根据环境湿度要求选择适宜的水膏比.

2) 建筑石膏硬化体的孔结构存在着不确定性,通过模糊群子论模型,计算不同水膏比下石膏硬化体孔径大小竞争参数,从而达到量化表征多孔材料孔径复杂性对性能影响的目的,弥补了氮吸附法主要针对小孔径和压汞法主要针对大孔径测试的片面性.

3) 建筑石膏作为内墙多孔材料,兼具有保温和调湿的双重功效,以往只是针对具体比例形成的制品进行性能测试,利用模糊群子论能够解决多孔材料不确定性,并能计算和评估不同水膏比下硬化体孔径大小参数,为进一步研究发挥石膏硬化体吸湿和传热功能提供了理论依据.

参考文献

[1] 童明伟,吴中正,胡鹏,等.石膏不同组份对孔隙率的

影响[J].重庆大学学报,2011,34(10):97-102.

- [2] ROSSLER M, ODLER I. Relations hips between pore structure and strength of set gypsum plasters, part I: influence of water/gypsum ratio and temperature[J]. ZKG International, 1989, 42(2):96-100.
- [3] 彭家惠,瞿金东,张建新,等.FDN 减水剂对建筑石膏水化和硬化体结构的影响[J].建筑材料学报,2007,10(1):15-19.
- [4] 张高科,谢毅,朱瀛波,等.减水剂对石膏微观结构及性能的影响[J].非金属矿,2003,26(5):6-7.
- [5] 刘进超,彭家惠,李美,等.聚羧酸减水剂对 α -半水脱硫石膏的水化进程及其硬化体微结构的影响[J].硅酸盐通报,2012,31(4):939-942.
- [6] 彭家惠,张建新,陈明凤,等.减水剂对建筑石膏的助磨作用和性能的影响[J].建筑材料学报,2003,6(4):436-440.
- [7] 刘培生.多孔材料引论[M].北京:清华大学出版社,2004.
- [8] CEROLINI S, D'ORAZIOAM, DIPERNAC, et al. Moisture buffering capacity of highly absorbing materials[J]. Energy and Buildings,2009,41(2):164-168.
- [9] GB/T 21650.2—2008.压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [10] 窦智峰,于文辉,冯玉红.多孔材料比表面积与孔径分布测量不确定度评价[J].海南大学学报:自然科学版.2009,27(4):353-357.
- [11] 金日光.模糊群子论[M].哈尔滨:黑龙江科学技术出版社,1985.
- [12] 金日光,贺子如.应力一应变的群子统计理论模型及对实验结果的分析[J].北京化工学院学报,1994,21(1):27-34.
- [13] 杨瑞,邓跃全,解忠雷,等.川西磷石膏保温、调湿功能属性研究[J].非金属矿,2009,32(3):64-69.
- [14] 陈作义.建筑节能中调湿材料的应用及研究进展[J].化工新型材料,2010,38(7):20-22.
- [15] 闫杰,马斌齐,岳鹏,等.调湿建筑材料调湿性能试验研究[J].建筑科学,2009,125(16):61-64.
- [16] 侯国艳,冀志江,王静,等.调湿材料的国内外研究概况[J].材料导报,2008,22(8):78-82.
- [17] TOPPI T, MAZZARELLA L. Gypsum based composite materials with micro-encapsulated PCM: Experimental correlations for thermal properties estimation on the basis of the composition[J].Energy and Buildings,2013,57,:227-236.

(编辑 魏希柱)