

文章编号: 1005-0523(2023)06-0025-07



基于响应曲面法的石膏基复合材料性能研究

陈梦成^{1,2}, 梅祖瑄²

(1. 华东交通大学轨道交通基础设施性能监测与保障国家重点实验室, 江西 南昌 330013;
2. 华东交通大学土木建筑学院, 江西 南昌 330013)

摘要: 基于 Box-Behnken 响应曲面法, 以陶瓷粉掺量 5%~15%、普通硅酸盐水泥掺量 10%~20%、生石灰掺量 5%~15% 为考虑因素, 通过 Design-Expert 8.0.6 软件设计三因素三水平试验, 探究各因素对龄期为 7, 28 d 石膏基复合胶凝材料抗压强度和软化系数的影响。通过二次回归拟合模型方差分析各因素对抗压强度和软化系数的显著性, 确定各因素掺量影响程度大小和最优配合比。结果表明: 陶瓷粉和水泥的掺量对 7, 28 d 抗压强度影响具有极显著性, 生石灰次之; 陶瓷粉掺量对软化系数具有显著性, 生石灰次之, 水泥最次。最优配合比为: 陶瓷粉掺量 10.88%、水泥掺量 15.51%、生石灰 10.65%, 通过试验验证预测误差不超过 10%。研究成果为进一步优化石膏基复合胶凝材料的施工性、自保温性、耐久性提供了试验基础。

关键词: 石膏基复合胶凝材料; 响应曲面法; 陶瓷粉; 最优配合比

中图分类号: TU528; [U25]

文献标志码: A

本文引用格式: 陈梦成, 梅祖瑄. 基于响应曲面法的石膏基复合材料性能研究[J]. 华东交通大学学报, 2023, 40(6): 25-31.

DOI: 10.16749/j.cnki.jecjtu.20230508.007

Study on Properties of Gypsum Matrix Composite Based on Responsive Surface Method

Chen Mengcheng^{1,2}, Mei Zuxuan²

(1. State Key Laboratory of Performance Monitoring and Protection of Rail Transit Infrastructure, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China; 2. School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Based on the Box-Behnken response surface method, a three-factor, three-level test was designed using Design-Expert 8.0.6 software with 5%~15% ceramic powder, 10%~20% ordinary silicate cement and 5%~15% quicklime as the factors considered to investigate the effects of each factor on the compressive strength and softening of gypsum-based composite cementitious materials at 7 d and 28 d ages coefficients at 7 d and 28 d. The effect of each factor on compressive strength and softening coefficient was analyzed by quadratic regression fitted model ANOVA to determine the magnitude of the influence of each factor on admixture and the optimal mix ratio. The results showed that the effects of ceramic powder and cement admixture on 7 d and 28 d compressive strength were highly significant, followed by quicklime; the admixture of ceramic powder on softening coefficient was significant, followed by quicklime, and cement was the most inferior. The optimal ratio is 10.88% of ceramic powder, 15.51% of cement and 10.65% of quicklime, with a prediction error of no more than 10% verified by the test. The research results provide a test basis for further optimization of the constructability, self-warming and durability of gypsum-based composite cementitious materials.

收稿日期: 2023-02-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(52278180)

Key words: gypsum-based composite gel-setting material; response surface method; ceramic powder; optimal fitting ratio

Citation format: CHEN M C, MEI Z X. Study on properties of gypsum matrix composite based on responsive surface method[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2023, 40(6): 25-31.

在工业产品生产的过程中,会产生大量由化学反应生成的工业废渣,工业副产石膏就是其中之一。工业副产石膏的主要成分为硫酸钙,作为固体废物长时间堆放在土壤上,会严重污染周边的环境^[1-5]。工业副产石膏主要有磷石膏、脱硫石膏以及氟石膏,我国每年排放量高达上亿吨,但综合利用率不超过50%。同样,由陶瓷生产过程中产生的陶瓷废料也是工业固体废物^[6-9]。为解决上述问题,国内外已有不少学者将工业副产石膏和陶瓷废料再利用,将工业副产石膏代替天然石膏浇筑成构件,应用在装配式建筑中;将陶瓷废料代替水泥,应用在建筑结构中^[10-14]。周亚超^[15]研究掺入EPS泡沫颗粒的脱硫石膏砌块,结果表明复合石膏砌块不仅能满足力学性能,同时达到墙体自保温效果;Xu等^[16]研究陶瓷粉代替水泥制备出了低碳超高性能混凝土,抗压强度和抗折强度均高于120 MPa和14 MPa;孟刚等^[17]研究出在脱硫石膏中加入硅酸盐水泥制成的石膏复合胶凝材料,其力学性能及耐水性能均优于天然石膏。根据相关文献^[18]可知,陶瓷粉的化学成分接近于粉煤灰的化学组成成分,故将陶瓷粉作为辅助胶凝材料,具有一定的理论依据。

为了增加工业固体废物脱硫石膏和陶瓷粉的再生利用率,缓解天然石膏开采困难,陶瓷生产废料资源浪费等问题,将脱硫石膏和陶瓷粉两种工业固体废物与水泥混合制成石膏基复合胶凝材料,采用响应曲面法分析材料的最优配合比,以满足墙体材料的力学性能及耐水性能。

1 实验

1.1 原材料

石膏:标准稠度用水量0.65;初凝时间6 min,终凝时间12 min;2 h抗折强度3.9 MPa,2 h抗压强度9.5 MPa;绝干抗折强度6.1 MPa,绝干抗压强度14.6 MPa。水泥:普通硅酸盐水泥,符合P·O 42.5级水泥技术规格。陶瓷粉:取自陶瓷生产过程中的陶瓷废料,人工将其捣碎,烘干后,借助密封式制样粉碎机研磨,最终制成实验用陶瓷粉,比表面积为761.3 m²/kg。水泥和陶瓷粉的化学组成成分见表1。生石灰:主要成分为CaO,比表面积为865 m²/kg。

1.2 试验方案

通过预试验,确定陶瓷粉、水泥、生石灰的最佳掺量分别为5%~15%,10%~20%,5%~15%。本试验以陶瓷粉掺量(因素A),水泥掺量(因素B),生石灰掺量(因素C)为自变量,各因素取三水平,以石膏基复合胶凝材料7,28 d抗压强度和软化系数为响应值,分别为Y₁,Y₂,Y₃,响应曲面法试验因素-水平见表2所示。

1.3 试件制备

将脱硫建筑石膏、水泥、陶瓷粉、生石灰等胶凝材料以及水(标准稠度用水量)按表3中设计的配合比倒入搅拌机中进行人工搅拌,充分搅拌均匀后,将净浆浇筑到尺寸为40 mm×40 mm×160 mm的标准三联模具中,并将模具抬高10 mm,使其落下,如此重复振动5次,排除浆体中的气泡。24 h后脱模,将试件放在室内室温(20±2)℃的自然环境下进行养护,在龄期7 d和28 d时,分别将试件取出放入到DZF-6050真空干燥箱中,在(40±2)℃的条件下干燥至恒重,取出样品进行试验。

表1 水泥和陶瓷粉的化学组成

Tab.1 Chemical composition of the cement and the ceramic powder

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Loss
Cement	21.23	5.67	4.60	58.78	4.20	0.72	0.06	3.26	2.81
Ceramic powder	62.18	22.72	1.26	6.54	0.65	1.44	0.96	0.07	3.26

表 2 响应曲面法试验因素-水平
Tab.2 Response surface method test factor-level

Level	A	B	C
-1	5	10	5
0	10	15	10
1	15	20	15

表 3 胶凝材料的配合比
Tab.3 Mix ratio of the cemented material

Sample	A/%	B/%	C/%	Gypsum/g	Cement/g	Ceramic powder/g	Quicklime/g	Water/g
1	10	15	10	1 463	338	225	225	2 250
2	5	15	5	1 539	355	118	118	2 368
3	10	10	15	1 463	225	225	338	2 250
4	10	15	10	1 463	338	225	225	2 250
5	15	15	15	1 393	321	321	321	2 143
6	10	20	5	1 463	450	225	113	2 250
7	10	20	15	1 393	429	214	321	2 143
8	5	20	10	1 463	450	113	225	2 250
9	10	15	10	1 463	338	225	225	2 250
10	15	15	5	1 463	338	338	113	2 250
11	10	10	5	1 539	237	237	118	2 368
12	5	10	10	1 539	237	118	237	2 368
13	10	20	10	1 393	429	321	214	2 143
14	5	15	15	1 463	338	113	338	2 250
15	10	15	10	1 463	338	225	225	2 250
16	10	15	10	1 463	338	225	225	2 250
17	15	10	10	1 463	225	338	225	2 250

表 4 试块力学性能试验结果
Tab.4 Test results of test block

Sample	A	B	C	Compressive strength/MPa		Softening coefficient
				7 d	28 d	
1	0	0	0	9.55	12.01	0.86
2	-1	0	-1	5.24	9.21	0.59
3	0	-1	1	7.70	10.77	0.79
4	0	0	0	9.65	12.20	0.87
5	1	0	1	8.01	11.60	0.69
6	0	1	-1	8.13	11.45	0.73
7	0	1	1	7.49	10.87	0.62
8	-1	1	0	7.86	10.55	0.68
9	0	0	0	9.50	12.36	0.87
10	1	0	-1	7.65	11	0.84
11	0	-1	-1	5.34	8.28	0.60
12	-1	-1	0	5.52	8.30	0.55
13	1	1	0	6.98	10.36	0.73
14	-1	0	1	7.20	10.88	0.79
15	0	0	0	9.70	12.27	0.88
16	0	0	0	9.60	12.55	0.89
17	1	-1	0	6.35	9.38	0.79

1.4 试验过程

力学性能:试块的表观密度、抗压强度按《建筑石膏力学性能的测定》(GB/T 17669.3—1999)进行测试;软化系数和吸水率按《建筑石膏》(GB/T 9776—2008)进行测试。

2 结果与讨论

2.1 响应曲面分析

通过 Box-Behnken 试验设计了 17 组试验,试验设计及石膏基复合胶凝材料力学性能试验结果见表 4,其中 5 组为零点反复实验组,目的是减小试验误差。

采用 Design Expert 8.0.6 对试验结果进行二次回归拟合得到石膏基复合胶凝材料 7,28 d 抗压强度的拟合方程和软化系数的拟合方程如表 5 所示。

由表 5 可知,3 个模型的相关系数 R^2 分别为 0.961 9,0.983 0,0.977 5,说明 3 个模型的拟合方程与实际方程相关程度达到 96.19%,98.30%,97.75%,即拟合可靠度较高,试验误差较小;变异系数 CV 分别是 5.84%,2.48%,3.41%,均小于 10%,说明试验

结果精度高;模型 1 具有显著性($P<0.05$),模型 2、3 具有极显著性($P<0.000 1$)。

由表 6 可知,7 d 抗压强度拟合模型方差分析中变异来源单因素项(A、B、C)均具有显著性,其显著程度是 $B>A>C$ 。28 d 抗压强度拟合模型方差分析中变异来源 A、B 具有极显著性($P<0.000 1$),变异来源 C 具有显著性($P<0.05$),其显著程度是 $A=B>C$ 。软化系数拟合模型方差分析中变异来源 A 具有显著性($P<0.05$),即软化系数主要取决于陶瓷粉掺量。其中 F 值的大小表示各因素对抗压强度的影响程度大小, F 值越大则其因素对结果影响越大。故 A、B、C 因素对 7,28 d 抗压强度影响程度为 $B>A>C$,对软化系数的影响程度为 $A>C>B$ 。综上所述,水泥对石膏基复合胶凝材料 7,28 d 抗压强度影响程度最大,陶瓷粉次之,生石灰最小。陶瓷粉对石膏基复合胶凝材料软化系数影响程度最大,生石灰次之,水泥最小。这是因为水泥发生水化反应生成 C-S-H 凝胶,包裹石膏晶体周围,同时未水化的水泥填充石膏基体孔隙使复合胶凝材料更为致密。表 6 中 CA 代表陶瓷粉;PC 代表水泥;CAO 代表生石灰。

表 5 石膏基复合胶凝材料力学性能拟合模型

Tab.5 Fitting model of the mechanical properties of gypsum-based composite cemented materials

Model	Fitting the equation	R^2	CV/%	F	P
1	$Y_1=-25.77+1.72A+2.28B+1.55C-0.017AB-0.016AC-0.03BC-0.061A^2-0.056B^2-0.042C^2$	0.961 9	5.84	19.61	0.000 4
2	$Y_2=-19.38+1.30A+2.37B+1.04C-0.013AB-0.011AC-0.031BC-0.046A^2-0.059B^2-0.019C^2$	0.983 0	2.48	44.96	<0.000 1
3	$Y_3=0.87+0.06A+3.75\times 10^{-3}B+0.016C-0.047AB-0.09AC-0.075BC-0.072A^2-0.11B^2-0.075C^2$	0.977 5	3.41	33.85	<0.000 1

表 6 拟合模型方差分析

Tab.6 Fitting model variance analysis

Source	7 d		28 d		Softening coefficient	
	F	P	F	P	F	P
A-CA	50.660 0	0.000 2	82.270 0	< 0.000 1	36.870 0	0.000 5
B-PC	59.740 0	0.000 1	183.450 0	< 0.000 1	0.170 0	0.691 3
C-CAO	40.890 0	0.000 4	52.050 0	0.000 2	3.220 0	0.115 9
AB	3.590 0	0.100 0	5.610 0	0.049 7	13.750 0	0.007 6
AC	3.140 0	0.119 6	3.980 0	0.086 2	46.650 0	0.000 2
BC	11.050 0	0.012 7	32.780 0	0.000 7	34.280 0	0.000 6
A2	48.480 0	0.000 2	77.510 0	< 0.000 1	33.250 0	0.000 7
B2	40.020 0	0.000 4	128.360 0	< 0.000 1	84.090 0	< 0.000 1
C2	22.520 0	0.002 1	12.140 0	0.010 2	35.600 0	0.000 6

2.2 两因素交互作用对石膏基复合胶凝材料抗压强度的影响

当生石灰掺量(因素 C)取中心值 10%固定不变时,陶瓷粉-水泥两因素交互作用对 7,28 d 抗压强度影响的等高线图如图 1 所示。由图 1(a),图(b)可知,当生石灰掺量不变时,7,28 d 抗压强度随着陶瓷粉和水泥掺量的增加先增大后减小,当陶瓷粉掺量在 10%左右,水泥掺量在 15%左右时,抗压强度达到峰值;等高线中线区域呈椭圆形,表示陶瓷粉与水泥之间交互作用显著,且椭圆的曲率越大,说明两因素交互作用对响应值的影响越大;图 1(b)中心区域椭圆相较于图 1(a)中心区域椭圆曲率更大,说明陶瓷粉-水泥交互作用对 28 d 抗压强度影响程度较大,7 d 抗压强度次之。

当水泥掺量(因素 B)取中心值 15%固定不变时,陶瓷粉-生石灰对 7,28 d 抗压强度影响的等高线图如图 1 所示。由图 1(c),图(d)可知,当水泥

掺量不变时,7,28 d 抗压强度随着陶瓷粉和生石灰的掺量的增加先增大后减小,当陶瓷粉在 10%左右,生石灰掺量在 10%左右时,抗压强度达到峰值;等高线中心区域呈椭圆形,表示水泥与生石灰之间交互作用显著,且图 1(c)中心区域椭圆相较于图 1(d)中心区域椭圆更大,说明陶瓷粉-生石灰交互作用对 28 d 抗压强度影响程度较大,7 d 抗压强度次之。

2.3 两因素交互作用对石膏基复合胶凝材料软化系数的影响

三个因素中某一因素固定时,另外两个因素对石膏基复合胶凝材料软化系数影响的等高线图如图 2 所示。由图 2 可知,等高线中心区域均呈现椭圆形,表示 AB,AC,BC 两两因素之间的相互作用具有显著性;其中图 2(b)中心区域椭圆曲率最大,图 2(a)次之,图 2(c)最小,说明陶瓷粉-生石灰交互作用对软化系数影响最大,陶瓷粉-水泥次之,陶瓷粉-生石灰最小;当水泥掺量在 11%~15%,生石

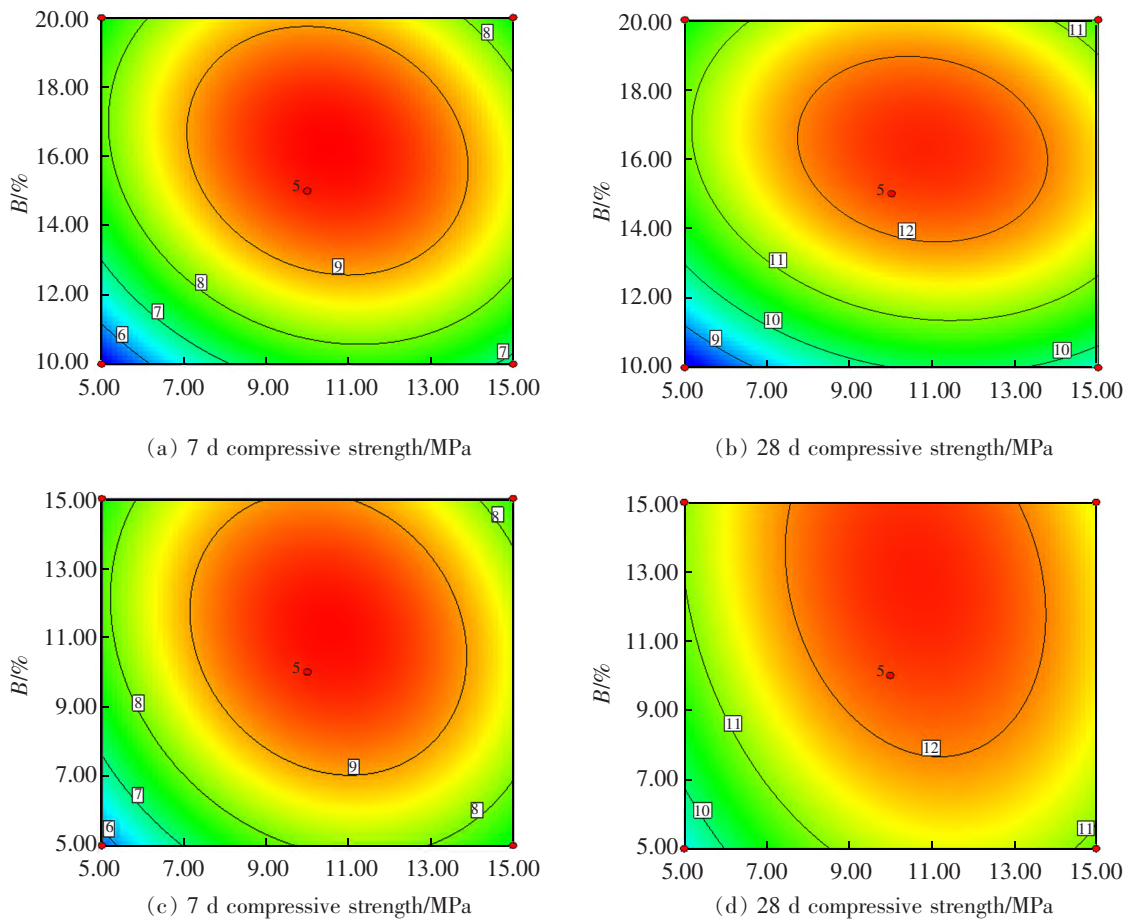


图 1 两因素交互作用对抗压强度的影响等高线图
Fig.1 The effect of two-factor interaction on compressive strength

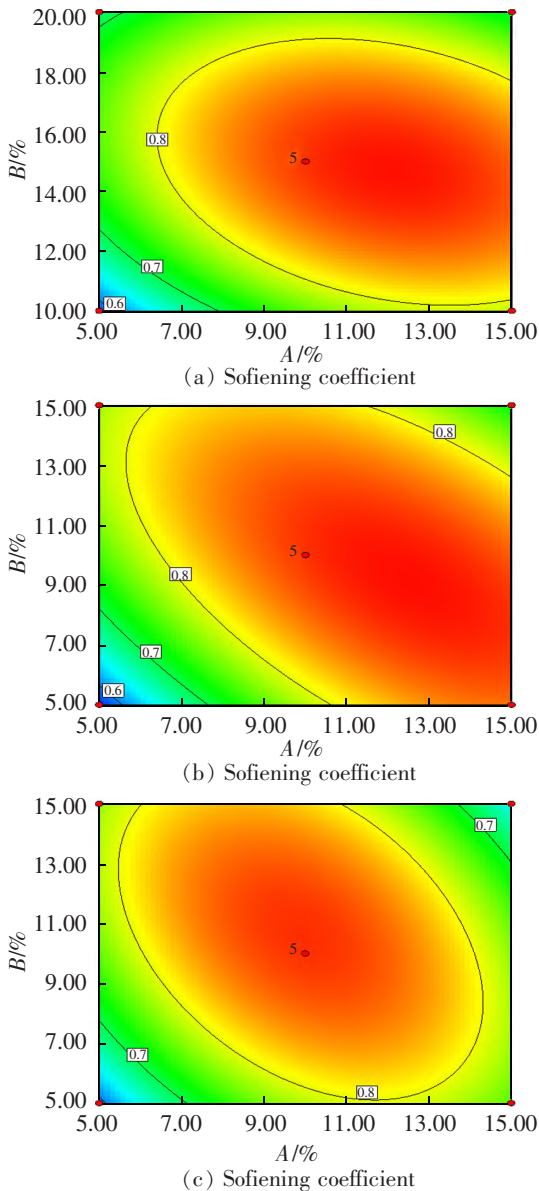


图2 两因素交互作用对软化系数的影响等高曲线图
Fig.2 The effect of two-factor interaction on softening coefficient

灰掺量 5%~12%时,软化系数随着陶瓷粉掺量的增加而增加;软化系数随着水泥和生石灰的掺量增加先增大而减小。

2.4 响应曲面法结果验证

根据 Design-Expert8.0.6 软件分析石膏基复合胶凝材料最优配合比为:陶瓷粉掺量 10.88%、水泥掺量 15.51%、生石灰掺量 10.65%,预测 7 d 抗压强度为 9.7 MPa,28 d 抗压强度为 12.42 MPa,软化系数为 0.88。因此,以软件预测的最优配合比作为优化参数进行验证试验,结果得到实测值 7 d 抗压强

度为 9.26 MPa,预测误差为 4.54%;28 d 抗压强度为 13.1 MPa,预测误差为 5.48%,软化系数为 0.86,预测误差为 2.27%,预测误差均在 10%以下,验证了预测模型回归方程的可靠性。石膏基复合胶凝材料最佳配合比优化后,7,28 d 抗压强度和软化系数分别提高了 76.72%,58.21%,45.76%。根据相关文献^[21]可知,由水泥-粉煤灰-石灰制成的 GFL 胶凝材料 7,28 d 抗压强度分别为 8.96,12.02 MPa,石膏基复合胶凝材料相较于 GFL 胶凝材料,7,28 d 抗压强度分别提高了 3.35%和 8.99%。

3 结论

1) 采用 Box-Behnken 设计试验,通过建立回归二元方程来拟合陶瓷粉、水泥、生石灰掺量因素与石膏基复合胶凝材料的 7,28 d 抗压强度以及软化系数响应值之间的函数关系,分别对 3 个拟合模型作方差分析,结果可得 7,28 d 抗压强度中陶瓷粉和水泥掺量因素项具有极显著性,生石灰掺量因素项具有显著性;软化系数中陶瓷粉具有显著性,说明拟合模型具有可靠性。

2) 当某一因素固定不变时,通过两因素交互作用等高曲线图可以分析出其它因素对响应值的影响程度。通过两因素交互作用对抗压强度和软化系数影响等高曲线图,可知两因素之间交互作用显著,其中 28 d 抗压强度受到陶瓷粉-水泥交互作用和陶瓷粉-生石灰交互作用的影响程度,相较于 7 d 抗压强度受到的影响程度更大,陶瓷粉-生石灰交互作用对软化系数影响程度最大,陶瓷粉-水泥次之,陶瓷粉-生石灰最小。

3) 通过响应曲面法分析出石膏基复合胶凝材料的最优配合比为:陶瓷粉掺量 10.88%,水泥掺量 15.51%,生石灰 10.65%,其 7,28 d 抗压强度和软化系数实测值与预测值误差不超过 10%,证明了回归拟合模型精度高。

参考文献:

- [1] 王韩,曹晓润,王治. 脱硫石膏空心砌块制备、性能与养护制度[J]. 河南科学,2021,39(6):986-990.
WANG H,CAO X R,WANG Z. Preparation,performance and maintenance system of desulfurized gypsum hollow block[J]. Henan Science,2021,39(6):986-990.

- [2] 伍勇华,祝婷,姚源,等. 外加剂对脱硫石膏-粉煤灰胶凝体系性能的影响[J]. 非金属矿,2020,43(5):103-106.
WU Y H,ZHU T,YAO Y,et al. Effect of admixture on the properties of desulphurized gypsum-fly ash cement system [J]. Non-metallic Mine,2020,43(5):103-106.
- [3] 张少杰,李辉,陈畅. 化学外加剂对轻质脱硫石膏砌块性能的影响[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版),2021,53(4):602-610.
ZHANG S J,LI H,CHEN C. Effect of chemical admixtures on the properties of light desulphurized gypsum blocks[J]. Journal of Xi'an University of Architecture and Technology(Natural Science Edition),2021,53(4):602-610.
- [4] VILLORIA S P,MERINO M,SORRENTION M. Mechanical characterization of gypsum composites containing inert and insulation materials from construction and demolition waste and further application as a gypsum block[J]. Materials,2020,13(1):193.
- [5] SAIZ P,CORTINA M,MARTINE F. Comparative study of three types of fine recycled aggregates from construction and demolition waste(CDW),and their use in masonry mortar fabrication[J]. Clean Prod,2016,118,162-169.
- [6] PINA C,MERINE M,ARREBOLA M. Analysis of the mechanical behaviour of the cement mortars with additives of mineral wool fibres from recycling of CDW[J]. Constr Build Mater,2019,210,56-62.
- [7] MORALES M J,RUBIO P,PEREZ G F. Composite mortars produced with wood waste from demolition: Assessment of new compounds with enhanced thermal properties[J]. Journal of Materials in Civil Engineering,2018,30(2):04017273.
- [8] MOHAMED A,BASSAM A. Effect of using mineral admixtures and ceramic wastes as coarse aggregates on properties of ultrahigh-performance concrete[J]. Journal of Cleaner Production,2020,273:123073.
- [9] 彭红,吕忠,骆文进. 脱硫建筑石膏的耐水性能研究[J]. 中国建材科技,2021,30(1):50-51.
PENG H,LU ZH,LUO W J. Study on the water resistance energy of desulfurized building gypsum[J]. China Building Materials Technology,2021,30(1):50-51.
- [10] ZHU C,ZHANG J,PENG J. Physical and mechanical properties of gypsum-based composites reinforced with PVA and PP fibers[J]. Construction and Building Materials,2018,163:695-705.
- [11] HOST M,VARVIN N,LONG V. Mechanical proper-ties of the gypsum composite reinforcement with wooden fibers[J]. International Review of Applied Sciences and Engineering,2019(10):15-21.
- [12] IUOCO F,LIGU B,PAOLO A,et al. Evaluation of biodegummed hemp fibers as reinforcement in gypsum plaster[J]. Composites Part B,2018,138:149-156.
- [13] 何强. 轻质耐水石膏墙体材料制备与性能研究[J]. 黑龙江科学,2022,13(4):40-41.
HE Q. Study on the preparation and properties of light and water-resistant gypsum wall materials[J]. Heilongjiang Science,2022,13(4):40-41.
- [14] 陈畅,邓逸豪,王绪富,等. 含氢硅油乳液对脱硫石膏砌块耐水性能影响[J]. 非金属矿,2021,44(5):15-18.
CHEN C,DENG Y H,WANG X F,et al. Effect of hydrogen-containing silicone oil emulsion on the water resistance energy of desulfurized gypsum block[J]. Non-metal,2021,44(5):15-18.
- [15] 周亚超. EPS/石膏轻质保温墙体材料的制备与性能研究[D]. 开封:河南大学,2020.
ZHOU Y C. Preparation and performance study of EPS/gypsum light insulation wall material[D]. Kaifeng:Henan University,2020.
- [16] 孟刚,张凯峰,赵建敏,等. 复合硅酸盐水泥对石膏基复合胶凝材料的改性研究[J]. 商品混凝土,2014(1):40-42.
MENG G,ZHANG K F,ZHAO J M,et al. Modification of composite Portland cement[J]. Commercial Concrete,2014(1):40-42.
- [17] XU K C,HUANG W Y,ZHANG L Q,et al. Mechanical properties of low-carbon ultrahigh-performance concrete with ceramic tile waste powder[J]. Construction and Building Materials,2021,287:123036.
- [18] 李乐. 陶瓷粉水泥基复合材料的孔隙结构和力学性能[J]. 材料科学与工程学报,2021,39(5):707-715.
LI L. Pore structure and mechanical properties of ceramic powder cement-based composites[J]. Journal of Materials Science and Engineering,2021,39(5):707-715.



通信作者:陈梦成(1962—),男,二级教授,博士,博士生导师,研究方向为工程结构材料耐久性,组合结构。E-mail:531782112@qq.com。

(责任编辑:姜红贵)