

水泥基材料界面过渡区的压汞法联合 X 射线断层扫描表征

朱 逸^{1,2}, 杨日交^{1,3}, 彭 宇¹, 潘文豪¹, 曾 强¹

(1. 浙江大学建筑工程学院, 杭州 310058; 2. 浙江大学平衡建筑研究中心, 杭州 310058;
3. 浙江大学建筑设计研究院有限公司, 杭州 310028)

摘 要: 水泥基材料基体和骨料之间的界面过渡区是影响材料力学性能和传输性能的薄弱区域, 因此解析骨料周围的界面过渡区一直是混凝土研究的重要专题。由于分辨率的限制, 工业 X 射线断层扫描技术(XCT)通常难以解析界面过渡区的三维形貌。而当过渡区孔隙中充满汞后, 由于汞的高 X 射线吸收系数, 界面过渡区 XCT 图像衬度显著提升。利用这一原理, 提出压汞联合 XCT 的可视化表征方法, 以石英玻璃棒为骨料制备了连通的水泥-骨料界面过渡区样品。结果表明: 压汞后残余汞滴残留在界面过渡区, 对界面过渡区的表征起到了显影增强作用, 解析出了界面过渡区的三维孔隙结构。为探索水泥基多孔材料基体与集料界面过渡区孔隙分布规律提供全新研究思路。

关键词: 界面过渡区; 孔隙分布; 压汞; X 射线断层扫描技术

中图分类号: TU525 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)08-2136-09

网络出版时间: 2022-07-04



Characterization of ITZ in Cement-based Materials by Mercury Intrusion Porosimetry and X-ray Computed Tomography

ZHU Yi^{1,2}, YANG Rijiao^{1,3}, PENG Yu¹, PANG Wenhao¹, ZENG Qiang¹

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

2. Center for Balance Architecture, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

3. The Architectural Design and Research Institute of Zhejiang University Co., Ltd., Hangzhou 310028, China)

Abstract: Interfacial transition zone (ITZ) between cement matrix and aggregate is regarded as a weak phase that affects the mechanical properties and durability performance of concrete. Therefore, resolving ITZ around aggregate has always attracted great attentions in concrete research. Due to the limitation of resolution, using industrial X-ray computed tomography (XCT) to address three-dimensional (3D) morphology of ITZ becomes a challenge. However, the extremely high X-ray attenuation of mercury can greatly increase the contrast of XCT images when the pores of ITZ are filled with mercury. This regime allows visual characterization of ITZ for cement-based materials after mercury intrusion porosimetry (MIP). A glass rod was used as an aggregate to fabricate connected matrix-aggregate ITZs. The results show that the residual mercury droplets in pores after MIP enhance the gray values of ITZ, thus addressing the 3D structure of ITZ. The findings provide a new path to exploring the pore structure of matrix-aggregate ITZ in cement-based materials.

Keywords: interfacial transition zone; pore structure; mercury intrusion porosimetry; X-ray computed tomography

骨料和基体之间的界面过渡区(ITZ)是混凝土最为重要的组成部分之一, 影响混凝土的力学性能

和耐久性。根据混凝土的成型和水化硬化的过程, 可以将 ITZ 的产生原理大致归纳为边壁效应、微区

收稿日期: 2021-12-28。 修订日期: 2022-01-20。

基金项目: 浙江省基础公益研究计划(LQ21E080020); 国家自然科学基金基金(51878602, 52038004); 浙江大学平衡建筑研究中心科研项目。

第一作者: 朱 逸(1999—), 女, 博士研究生。

通信作者: 曾 强(1983—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2021-12-28. Revised date: 2022-01-20.

First author: ZHU Yi (1999—), female, Doctoral candidate.

E-mail: 12112080@zju.edu.cn

Correspondent author: ZENG Qiang (1983—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: cengq14@zju.edu.cn

泌水效应、单边生长效应、絮凝成团作用、离子迁移、沉积和成核作用及浆体收缩效应等^[1]。骨料的性质(类型、形状、表面粗糙度等)、水泥浆体、外加剂、水灰比等都会影响 ITZ 结构和特性。相比于水泥浆基体, ITZ 孔隙率高、孔径大且连通性好、力学强度低, 因此裂缝更容易在 ITZ 产生和扩展, 最终影响混凝土的强度、弹性模量、抗裂性能、收缩性能、传输性能等工程性能^[2-4]。因此, 解析 ITZ 的结构是明确 ITZ 对混凝土材料各项工程性能指标影响的首要前提。

近年来, 国内外学者致力于发展新的测试手段和改性技术以更全面地解析 ITZ 的结构特征及其对混凝土宏观性能的影响。Hosan 等^[5]采用纳米压痕、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线能谱(EDS)技术表征纳米骨料和基体之间 ITZ 区的微观结构, 结果表明, 纳米 CaCO_3 和纳米 SiO_2 的加入提高了大体积矿渣混凝土和矿渣-粉煤灰混凝土 ITZ 区的水化产物模量和硬度, 并降低了 ITZ 的厚度。Akçaoğlu 等^[6]采用压缩试验、拉伸试验、应力应变测量和微观分析等方法研究了骨料粒径和基体水灰比对界面过渡区结构的影响, 发现在低应力水平下, 界面的开裂程度随水灰比的增加呈线性增加。Hussin 等^[7]利用背散射(BSE)技术和图像处理, 解析了 ITZ 的二维结构, 发现骨料类型对混凝土 ITZ 微结构的不均匀性有显著影响, 得到孔隙率和未水化水泥颗粒与骨料距离之间的变化关系。Wei 等^[8]利用纳米压痕技术进行相位识别, 并根据熟料与基体 ITZ 的断裂韧度分布, 提出了一种新的 ITZ 厚度量化方法。Wu 等^[9]根据 BSE 图像确定了 ITZ 的非均匀性, 并系统地评估了 ITZ 对气体渗透率、毛细孔吸水 and 氯离子迁移的相对重要性, 因此证明了 ITZ 能够影响混凝土的传输性能。

压汞法(MIP)^[10-11]作为测量孔隙结构最常用的方法之一, 能够测定水泥基材料孔隙的比表面积、孔容、孔径分布等信息, 测试速度快且操作简单。孔隙分布由每次压力增加时所侵入的汞体积来确定, 而孔隙率则由汞的总侵入体积来确定。MIP 广泛应用于孔径范围在纳米至微米级的材料孔隙结构表征, 但 MIP 方法存在固有局限。首先, MIP 是通过压入材料中汞的体积与所加压力的函数关系来计算孔隙直径和体积, 属于间接数据, 孔隙尺寸很大程度上取决于孔隙的几何形貌假设^[12]; 其次, 由于“墨水瓶”效应, 压汞法得到的孔隙仅是孔喉的尺寸, 因此 MIP 法得到孔隙分布尺寸低估

了实际材料的孔隙尺寸^[10, 12-13]; 最后, 汞通过外部高压才能侵入水泥基材料的孔隙中, 过高的孔隙压力会对材料内部的孔隙结构造成破坏^[10, 14]。尽管 MIP 能够间接表征 ITZ 的孔结构, 但无法提供 ITZ 孔隙的空间信息^[15]。

X 射线断层扫描技术(XCT)^[16-17]是一种可用于表征材料微观结构的无损检测技术, 测试速度快, 对样品几乎不需要预处理。根据不同物相具有不同 X 射线吸收系数的特点, X 射线扫描可以得到不同物相的投影图像; 对大量的投影图像进行重构, 可以计算物相的空间信息和尺寸。XCT 克服了传统的孔隙表征技术制样困难、有损检测及二维数据的难点, 通过对投影图像的解析和重建, 可以重构出样品的三维图像。常用的 XCT 测试可以获得样品的孔隙率、物相分布、孔隙和裂缝尺寸等数据, 因此近年来越来越多地用在水泥基材料孔隙结构和物相的无损表征^[18-20]。

杨彬^[1]利用高分辨率 XCT 以及数字图像处理技术定量表征了理想砂子碳棒样品、水泥粉小球样品以及水泥粉平板样品的边壁效应, 发现 ITZ 的宽度与初始凝胶材料粒子的体积平均直径相关; Korat 等^[21]通过 XCT 和 MIP 研究了在硅灰中加入产生液相的粉煤灰和发泡剂 SiC 的发泡过程, 得出该材料在不同温度和停留时间下孔隙的发展规律。然而, 由于常用工业 XCT 的空间分辨率的限制, 使用微米级别工业 XCT 图像分析直接解析出 ITZ 的微结构信息并不容易; 而使用高原子序数元素作为 X 射线测量的显影剂有助于实现水泥基材料孔隙结构的解析。基于此原理, Zeng 等^[22]利用压汞后孔隙内部残留的汞作为 X 射线显影增强剂, 研究了压汞残留对孔隙结构表征的重要作用。随后, Qi 等^[23]结合 MIP 和 XCT 解析了汞在水泥浆体孔隙中的动态侵入过程。

基于上述研究的启示, 提出了结合 XCT 和 MIP 的 ITZ 三维结构可视化表征方法。通过对特别设计的水泥-玻璃棒骨料样品压汞前后进行两次 XCT 扫描, 研究了该样品 ITZ 孔隙分布规律; 利用汞的 X 射线显影增强作用, 成功地解析出 ITZ 三维孔隙结构。

1 实验

1.1 材料及样品制备

使用 PO 52.5 普通硅酸盐水泥制备水灰比为 0.6 的水泥净浆。为了得到便于表征的 ITZ 并形成对外连通的 ITZ 形式, 选择直径 2 mm 的石英玻璃

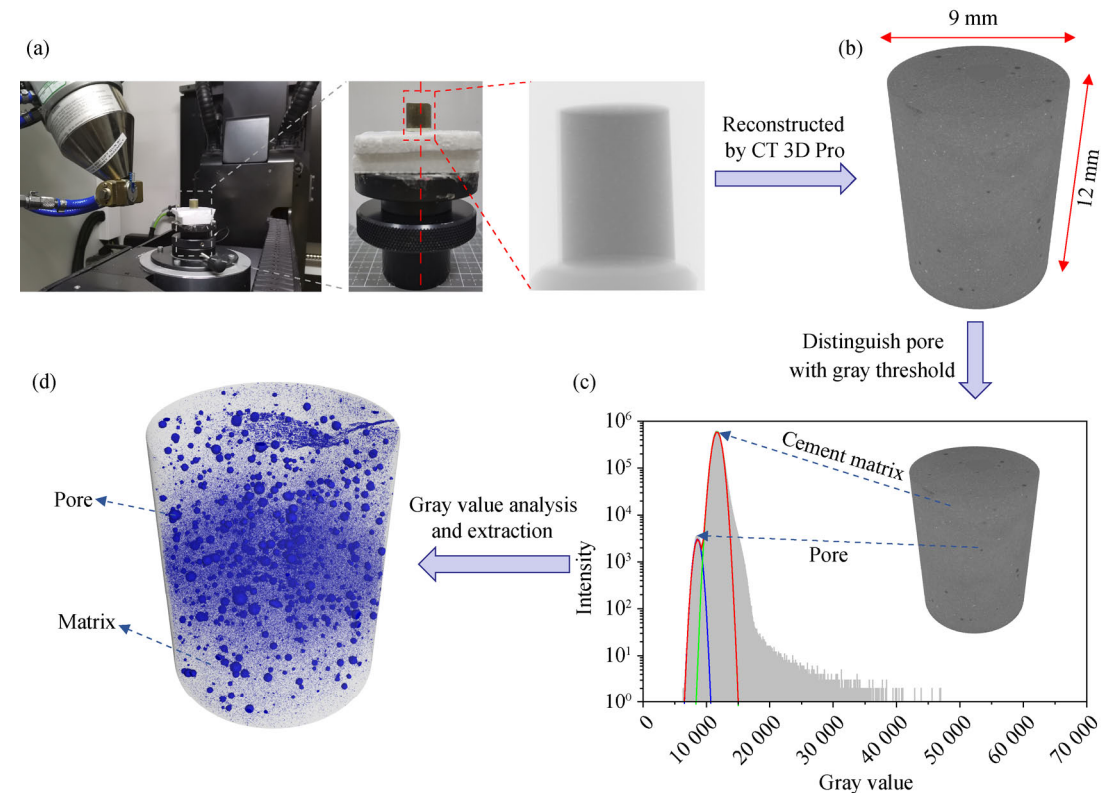
棒模拟石英砂骨料制作成单面进汞的样品。将充分搅拌后的水泥净浆注入直径 10 mm 的离心管模具中, 插入表面已均匀涂抹水泥净浆的玻璃棒, 24 h 后脱模。随后将试件置于标准养护室[温度(20±1) °C, 相对湿度≥95%]中养护 28 d。切割试件使上表面平整, 置于 50 °C 烘箱中恒温干燥 48 h 以充分排出孔隙中的水分。将干燥后的试件放入已涂抹脱模剂的直径 11 mm 的离心管内, 置于真空泵中, 在真空状态下浇筑一定配比的环氧树脂至完全密封试件。1 d 后脱模, 切割得到高约(10±2) mm 的单面进汞试件。将切割后的样品置于 50 °C 烘箱中再次干燥 24 h, 烘干样品内部水分。

1.2 测试方法

对同一柱状玻璃棒模拟石英骨料水泥净浆样品设计了 2 次 XCT 扫描。在样品 MIP 测试前, 进行第 1 次 XCT 扫描(图 1a)。由于汞的高挥发性和毒性, 在 MIP 测试完成后, 立即将样品放入玻璃瓶中, 并用事先准备好的环氧树脂完全密封。确认安全后, 将树脂密封的样品进行第 2 次 XCT 扫描(图 2a)。为了保证样品在 XCT 扫描时获得最佳分辨率, 扫描时要保证容器和样品的中心线与样品台的中心线重合。

压汞实验所用仪器为 AutoPore IV 9510 型压汞仪, 为使 ITZ 进汞深度高于水泥基体, 设定最高进汞压力为约 13.8 MPa, 平衡时间为 10 s。根据 Washburn 公式^[24], 设定汞的表面张力为 0.485 N/m, 汞与孔壁的接触角为 130°, 则在该压力下热力学平衡状态汞滴的直径约为 90 nm。这说明在 13.8 MPa 压力下, 汞无法侵入 90 nm 以下微毛细孔和凝胶孔, 但有可能侵入界面过渡区。

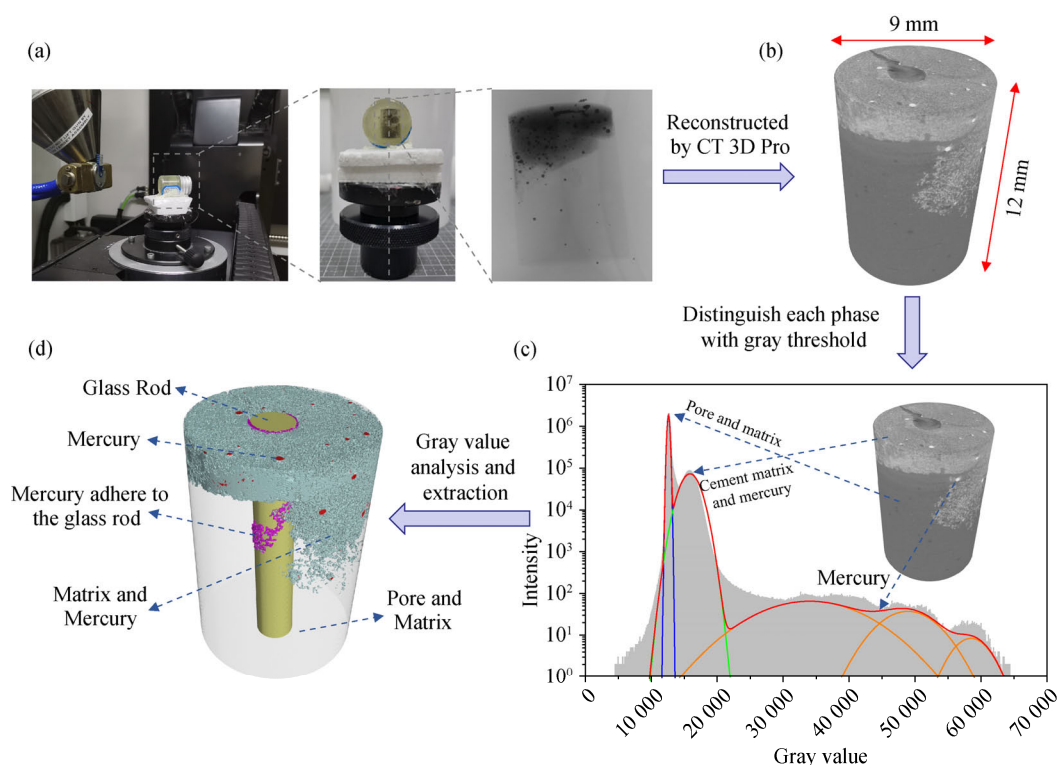
XCT 实验所用仪器为 Nikon XTH320Lc 型工业 XCT 扫描装置, 设置样品台的旋转速率为 12 (°)/min, 确保能够得到高质量的 X 射线投影图像, 在 30 min 内完成 1 次 360°环扫, 共生成 2 500 张投影图。在 MIP 测试前后的 XCT 扫描过程中, 分别施加 120 kV 和 180 kV 加速电压, 将 X 射线束穿透样品; 为了进一步滤除能量较低的 X 射线并减少束硬化伪影, 分别将 0.25 mm 和 2.00 mm 厚的铜滤片放置在 X 射线源和样品之间。实际测试结果显示, 若使用相同数值的加速电压和厚度的铜滤片, 压汞后扫描得到的 X 射线投影图像衬度不足。穿透样品的 X 射线由高灵敏度探测器在样品背面同步探测。2 次 XCT 测试保证 X 射线源和样品与探测板的位置基本相同, 以获得相同的分辨率。



(a) XCT scans; (b) image stacked in 3D pro; (c) phase recognition with gray value threshold; (d) 3D structure reconstruction and analysis.

图 1 MIP 前 XCT 测试和处理过程

Fig. 1 Test and data processing by XCT before MIP



(a) XCT scans; (b) image stacked in 3D pro; (c) phase recognition with gray value threshold; (d) 3D structure reconstruction and analysis.

图 2 MIP 后 XCT 测试和处理过程

Fig. 2 Test and data processing by XCT after MIP

1.3 数据处理

将 MIP 测试前后 XCT 扫描得到的 2 500 张图片导入 3D Pro 软件, 经过进一步噪声滤波和 X 射线衰减校正以提高图像质量, 重构出高质量、无伪影且清晰的样品图像(图 1b 和图 2b)。此时, 物相以不同的灰度值显示在数字图像中。随后, 将得到的样品数字图像信息导入到 VG Studio 中, 根据灰度值可判断体积中的各相组成, 以进一步分析样品的微结构信息。对灰度峰使用高斯拟合区分物相的灰度划分阈值(图 1c 和图 2c), 相比于传统的交叉阈值法能够实现更可靠的阈值分割^[25]。对于 MIP 测试前样品, 整体灰度值曲线显现出 2 个明显的峰, 较小灰度峰表示的物相为孔隙, 较大灰度峰表示的物相为水泥基体(图 1c)。提取后的孔隙 3 维结构图像见图 1d。对 MIP 测试后样品采用类似的 XCT 处理和分析操作过程(图 2)。需要注意的是, 图 2c 中的灰度值曲线也出现了 2 个较明显的峰值, 但 MIP 测试前后灰度峰表示的物相发生了翻转: MIP 测试前灰度较小的孔隙由于 MIP 测试后汞滴的残留从而导致孔隙灰度较水泥基体更高。压汞后样品灰度阈值划分后可区分出较大的汞滴、界面过渡区汞残留、汞侵入水泥基体和未侵入水泥基体

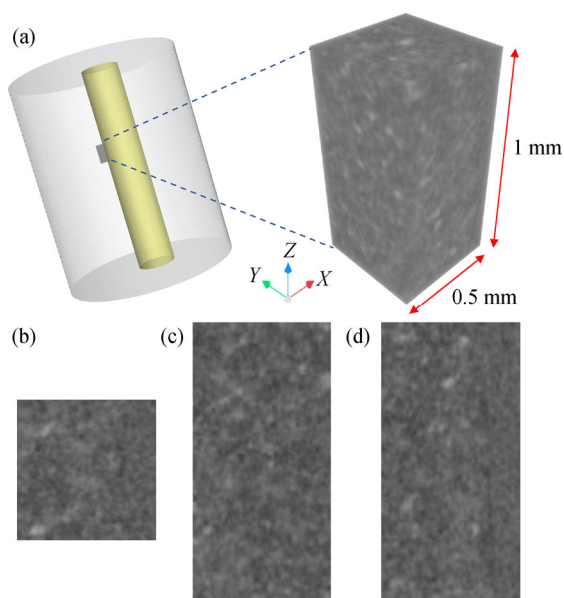
(图 2d)。

为了更准确地对比不同位置的各相分布情况, 选取样品中不同区域的感兴趣体积单元(VOI)加以进一步分析。VOI 可以根据实验实际需求将整个材料中的任一大小、形状的感兴趣部分独立出来, 对该特定区域进行信息处理。使用 VG Studio Max3.1 软件分割 VOI 并进行物相分析。进一步, 通过调整体积在坐标系中的位置, 选取 2 次 XCT 扫描同一位置的感兴趣区域面单元(ROI), 将其导入 ImageJ 软件进行局部物相分析。

尽管 MIP 测试前整个样品的灰度值曲线中可以看出大致划分孔隙和水泥基体, 但当分析包含 ITZ 的局部 VOI 时(图 3a), 水泥基体骨架、孔隙和石英玻璃棒骨料均无法通过灰度区分(图 3b~图 3d)。

MIP 测试后样品的局部 VOI 的 XCT 图像处理过程与 MIP 测试前样品相同(图 4a)。但是由于汞的压入和“墨水瓶”效应使得汞残留在孔隙中, 汞极高的 X 射线衰减系数^[14]使得孔隙分析和 ITZ 分析更容易。为了更全面的展示 MIP 测试后样品内部的三维结构, 选取了 4 个 VOI: 汞侵入水泥基体区 1 (VOI-1, 图 4b), 汞未侵入水泥基体区(VOI-2,

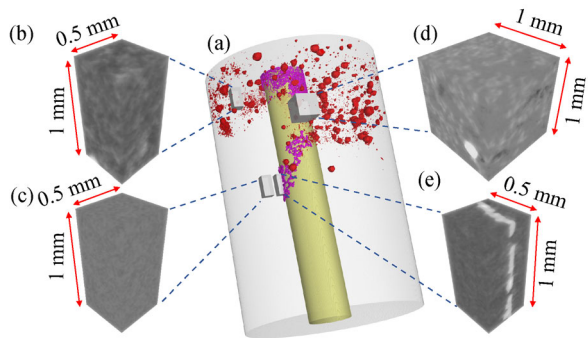
图 4c), 汞侵入水泥基体区 2 (VOI-3, 图 4d), 以及仅有汞侵入 ITZ 的水泥基体-骨料多相区 (VOI-4, 图 4e)。其中 VOI-2 与 VOI-4 位于样品的同一高度, 但由于 ITZ 的进汞深度高于水泥基体, VOI-4 中的 ITZ 区域会存在残余汞。



(a) 3D structure; (b) X-Y; (c) Y-Z; (d) X-Z.

图 3 MIP 前 VOI 选取

Fig. 3 VOI selection of the sample before MIP



(a) Perspective view of the sample; (b) mercury intruded cement matrix area 1 (VOI-1); (c) Cement matrix area without mercury intrusion (VOI-2); (d) Mercury intruded cement matrix area 2 (VOI-3); (e) Cement matrix-aggregate multiphase zone with mercury filled ITZ (VOI-4).

图 4 MIP 后 VOI 选取

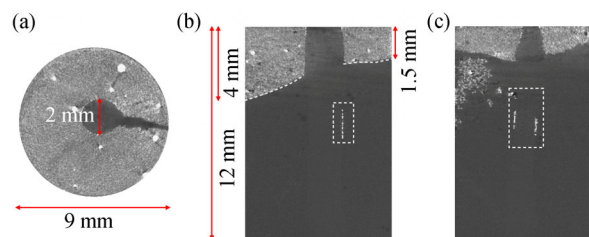
Fig. 4 VOI selection of the sample after MIP

2 结果与讨论

2.1 进汞分析

图 5 为 13.8 MPa 压力下 MIP 测试后样品的 X-Y 横向切面 (竖向高度 11.5 mm, 图 5a)、Y-Z 竖向切面 (图 5b) 和 X-Z 竖向切面 (图 5c) 的 XCT 二维图像, 其中上部较亮的区域即为液态汞侵入的水

泥基体, 下部较暗的区域即为未侵入汞的水泥浆体。由于玻璃棒为密实固体, 汞不会侵入玻璃棒中, 因此玻璃棒在样品上部和下部显示相同的亮度, 而水泥基体上部由于汞的侵入在 XCT 图中显得更亮 (图 5b 和图 5c)。通过亮度变化可以清晰地观测到汞的侵入深度。从图 5 可以看出, 最大侵入深度为 4 mm, 仅为整个样品高度的 1/3 左右; 而最小侵入深度不足 1.5 mm。这表明 13.8 MPa 最大汞压力和 10 s 平衡时间不能使汞充分侵入水泥浆体的基体中。在深度 5~8 mm 的玻璃棒周围出现了较亮的区域 (虚线范围内, 图 5b 和图 5c), 这些区域即为多孔 ITZ 区域内部的汞滴残留。这表明界面过渡区比水泥浆体基体的孔隙尺寸更大; 同时, 由于设计的玻璃棒模拟骨料与压入面连通, 即界面过渡区也与外界连通, 因此, 汞更容易侵入界面过渡区。图 5 的结果直接验证了界面过渡区孔隙的高连通性。



(a) X-Y (height 11.5 mm); (b) Y-Z; (c) X-Z.

图 5 MIP 后样品二维切片图像

Fig. 5 Two-dimensional slice images of the sample after MIP

为了进一步分析部分汞侵入对水泥浆体 XCT 图像灰度的影响, 利用 VG Studio 的灰度值分析模块, 对 MIP 前后样品的 Z 轴灰度分布定向变异性进行分析计算, 将所得的数据绘制成以灰度值为横坐标, 切片位置为纵坐标的折线图 (图 6)。可以发现, MIP 测试前样品的 Y-Z 切面二维图像较为均匀, 能够粗略分辨出中心位置的玻璃棒, 但由于玻璃棒和水泥水化产物的 X 射线衰减系数相近, 玻璃棒和水泥基体之间没有显著的亮度变化 (图 6a); 沿 Z 轴方向切片平均灰度值没有较大变化, 近乎为一条直线 (图 6b); 最大灰度出现无规律波动, 其中高灰度峰可能是由于水泥中未水化的颗粒引起的^[23]。MIP 测试后, 不仅 Y-Z 切面二维图像发生了显著变化, 沿 Z 轴方向平均灰度值和最大灰度值均产生显著改变。平均灰度随高度的变化呈现缓慢降低的趋势, 但最大灰度值出现了两阶段高灰度区域, 第一阶高灰度区域即表示汞在水泥基体中的侵入, 第二阶高灰度区域对应界面过渡区的汞滴残留。

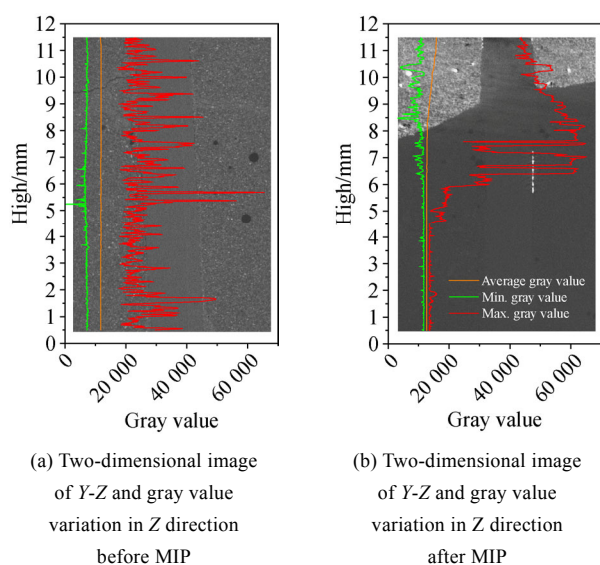


图 6 MIP 前后灰度值的定向变异性对比
Fig. 6 Comparison between gray value distributions before and after MIP

2.2 进汞前后 XCT 图像特征变化

选取进汞前后样品同一高度截面上同一位置的 ROI 进行局部图像对比分析(图 7)。图 7a 和图 7d 比较了 MIP 测试前后样品的同一断面图像(截

取高度为 11 mm)。可以发现, MIP 测试前水泥浆体中大小不等的圆形暗点即为气泡(图 7a 和图 7b), 灰度分析显示, 水泥水化产物的平均灰度值为 95/255, 气泡的平均灰度值为 87/255, 而未水化水泥颗粒的平均灰度值为 112/255 (图 7c)。这表明对于正常未受到汞侵入的水泥基体, 气泡和水泥水化产物的灰度差异并不显著, 这也是微米级 XCT 难以检测尺寸更小的毛细孔的原因。而在 MIP 测试后, 这些暗点转变成亮点(图 7d 和图 7e)。这是因为残留在气泡中的汞具有很强的 X 射线衰减系数, 导致了气泡在 XCT 图像中亮度反转^[22]。灰度分析显示, 由于毛细孔中也残留了部分汞, 导致水泥浆体的整体灰度提升到 110/255, 而充满汞滴的气泡平均灰度接近 240/255, 这说明汞残留能提高气孔和水泥基体的对比度。此外, 图 7 的结果还表明, 气泡并不是完全密闭的空间, 毛细孔与气泡一起在水泥浆体中形成连通的孔隙网络。Diamond 认为连通气泡的毛细孔在 200 nm 左右^[10]。测试结构表明, 连通气泡的毛细孔应高于 90 nm (对应于 13.8 MPa 的最大进汞压力), 与 Diamond 的结论相符。

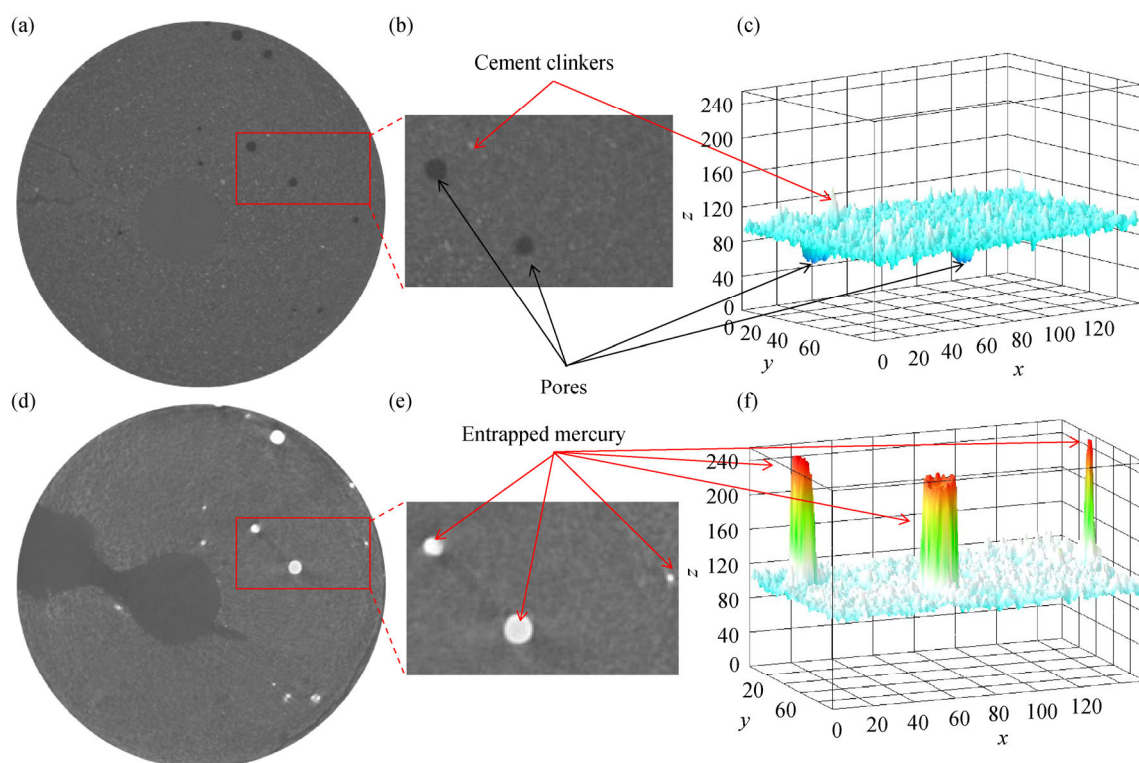


图 7 样品在 MIP 前(a、b、c)和在 MIP 后(d、e、f)的灰度值变化: 选择的 X-Y 切面图像(高度 11 mm) (a、d)、局部感兴趣平面(b、e)以及灰度值的表面图(c、f)

Fig. 7 Gray value changes of the sample (a, b and c) before and (d, e, and f) after MIP test: the selected horizontal sectional XCT images (height 11 mm) (a and d), local ROIs (b and e) and the surface plots of gray values (c and f)

图 8 为 VOI-3 汞侵入水泥基体区 2 (图 4d) 三维结构和切面图像, 物相划分后汞滴和孔隙分别用红色和蓝色显示。根据图 7 的分析, 图 8a 和图 8b 中高亮区域代表残留的汞滴, 而较暗的区域即为孔隙。不难发现: 1) 压汞后, 孔隙并没有完全被汞滴侵占, 仅有部分体积残留了汞; 2) 孔隙中的汞滴接近球形, 而孔隙的几何形貌较为复杂 (图 8b 和图 8d)。分析结果显示, 对于该 VOI 内汞占整个孔隙体积的 45.75%, 汞滴的球形度为 0.57, 而剩余孔隙的球形度为 0.47。由于汞极高的表面能 (0.485 N/m), 汞在孔隙中趋向于形成球形的液滴。Qi 等^[23]也观察到压汞残留对水泥浆体孔隙的部分填充。

2.3 界面过渡区三维结构分析

根据前述分析, 汞滴残留可以作为标记物表征孔隙特征, VOI 的选取见图 4。对于 VOI-1, 可区分出水泥基体和残余汞滴 (图 9a~图 9c); 对于 VOI-4, 可重构出水泥基体、残余汞滴和石英玻璃棒 (图 9d~图 9f); 而对于 VOI-2, 由于灰度分布仅呈现出单峰的高斯分布, 因此无法区分物相 (图 9g 和图 9h)。由于水泥基体的灰度和玻璃棒的灰度相近, 因此没有汞侵入的界面过渡区也无法通过 XCT 图像来表征。对比 VOI-1 和 VOI-4 区域内的汞滴

残留空间分布, 可以发现两者的形态和分布有较大不同。在形态和分布上, 水泥基体中的残余汞滴分布大多是分散的 (图 9b 和图 9c), 而界面过渡区附近的残余汞滴沿着圆柱体玻璃棒周围连续分布, 形成一片包围玻璃棒的汞滴残留环 (图 9e 和图 9f)。

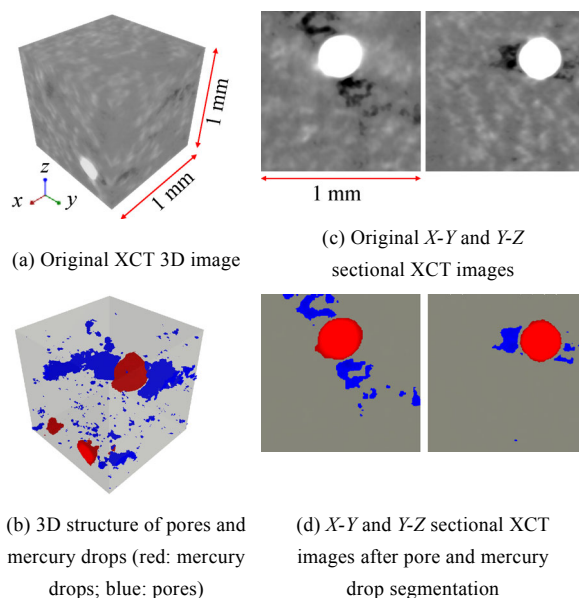


图 8 MIP 测试汞侵入水泥基体区 2 (图 4d) VOI 的 XCT 图像
Fig. 8 XCT VOI images of mercury intruded cement matrix area 2 (Fig. 4d)

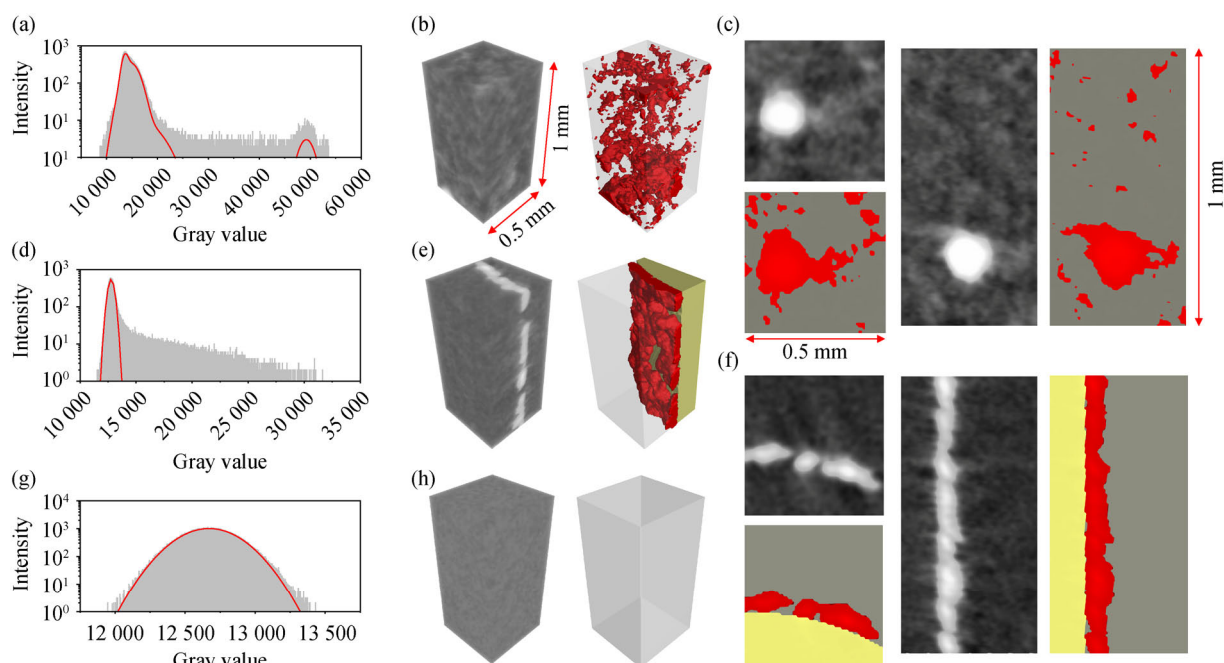
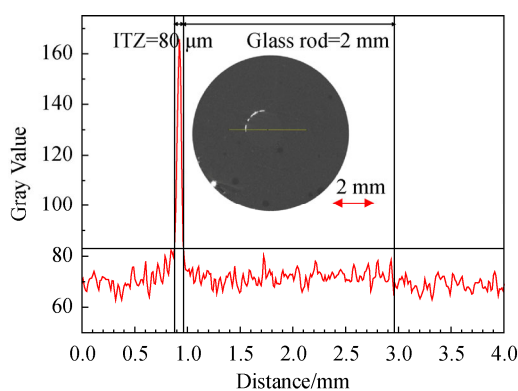


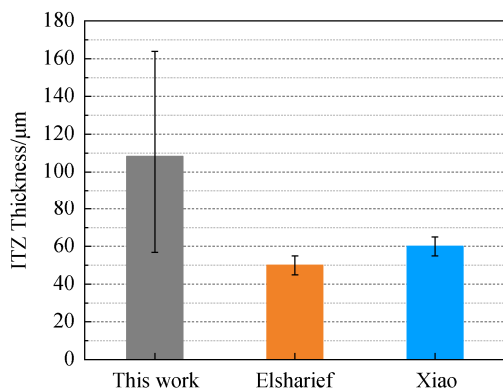
图 9 MIP 后汞侵入水泥基体区 1 (VOI-1) (a、b、c), 仅有汞侵入 ITZ 的水泥基体-骨料多相区 (VOI-4) (d、e、f), 以及汞未侵入水泥基体区 (VOI-2) (g、h) 的灰度分布曲线, 三维物相分析和二维切面分析

Fig. 9 Gray distribution histogram, 3D phase analysis, and 2D sectional analysis of the cement matrix area 1 with mercury intrusion (VOI-1) (a, b and c), the cement matrix-aggregate multiphase are with mercury intruded ITZ (VOI-4) (d, e and f), and the cement matrix area without mercury intrusion (VOI-2) (g and h)

对 VOI-4 中的切面进行量化分析,通过灰度变化,测量玻璃棒周围残留汞滴的厚度以确定 ITZ 的尺寸。图 10a 展示了灰度划分计算汞滴残留厚度的过程。以图中一条水平线的灰度数据为例,以灰度值 83 为参考线,高于 83 的部分认为是残留在 ITZ 中汞,通过设置标定像素尺寸可以得到汞的厚度为 $80\text{ }\mu\text{m}$,该厚度可等效为 ITZ 的尺寸。统计 10 条灰度分析线,并计算其 ITZ 厚度平均值绘制在图 10b 中,得出 0.6 水灰比玻璃棒周围 ITZ 的平均宽度为 $108\text{ }\mu\text{m}$ 。Elsharief 等^[26]利用背散射技术测量骨料尺寸为 $2.36\sim 4.75\text{ mm}$ 的混凝土 ITZ 厚度约为 $50\text{ }\mu\text{m}$;Xiao 等^[27]基于纳米压痕测量的再生骨料混凝土 ITZ 厚度在 $55\sim 65\text{ }\mu\text{m}$ 之间(图 10b)。



(a) Evaluation of the mercury drop thickness by gray value segmentation



(b) Average ITZ thickness and the comparison with the data in the literature.

图 10 ITZ 厚度

Fig. 10 ITZ thickness

图 10b 结果表明基于压汞残余计算得到的玻璃棒 ITZ 厚度高于文献^[26-27]得到的 ITZ 厚度。本研究中 ITZ 的高估是由以下因素造成的。1) 使用的水灰比较高(水灰比=0.6),因此更容易形成多孔的界面区域;已有研究也表明水灰比越大,ITZ 厚度越大^[26]。2) 设计使用的骨料为直径 2 mm 的

玻璃棒,其表面相较于普通岩石骨料更光滑,不利于微米级的水泥颗粒在近表面堆积,降低微观结构的致密性^[28]。3) 界面过渡区在高汞压力下可能发生结构破坏,在 13.8 MPa 压力下,汞的进入造成了原 ITZ 区域向外扩展,导致 XCT 观察到的滞留汞数量偏多,ITZ 的厚度偏大。王小虎等^[14]证实了压汞后水泥基材料孔隙粗化和 MIP 对水泥基材料孔隙结构的破坏作用。4) 汞过高的 X 射线衰减系数造成 XCT 测试的金属伪影(Metal Artifact)^[29],使汞附近的水泥基体亮度偏高、灰度值偏大,从而造成 ITZ 厚度比实际值偏大。金属伪影也是造成钢纤维混凝土中纤维空间结构 XCT 测试结果偏移的重要原因^[30]。

3 结论

1) 设计了玻璃棒模拟石英骨料,并采用单边进汞的试件制作方法,使汞定向地进入样品 ITZ 区域。采用对 MIP 前后同一样品 2 次 XCT 测试的实验制度,追踪汞在水泥基体和界面过渡区的侵入过程。

2) 13.8 MPa 最大压力下,汞仅能侵入 $1.5\sim 4\text{ mm}$ 的水泥基体,但能侵入深度达 8 mm 的界面过渡区。汞的侵入使得压汞后样品的平均灰度在高度方向出现梯度,最大灰度值与汞侵入深度有关。

3) 压汞测试后残余在样品内的汞滴导致 XCT 图像灰度发生翻转,使得滞留汞滴的孔隙灰度显著高于水泥基体,从而提升 XCT 图像的衬度,有利于 XCT 物相分析和表征。

4) 借助于滞留在 ITZ 中汞滴的高 X 射线衰减系数,成功地解析出界面过渡区的三维形貌,测量出 ITZ 的厚度约为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。高水灰比、光滑的玻璃棒表面性质、高压下孔隙结构的破坏和汞对 X 射线的金属伪影效应导致了 ITZ 测量值偏大。

综上所述,利用特殊设计的样品以及借助 MIP 和 XCT 组合方法提升了普通微米级工业 XCT 的物相分析能力,成功地解析出 ITZ 的三维结构。研究结果有望进一步加深对水泥基体-骨料界面过渡区的科学认识,并扩展到其他多孔材料微结构的表征。

参考文献:

- [1] 杨彬. 基于高分辨 X-CT 的水泥基材料界面微结构研究[D]. 南京: 东南大学, 2018.
YANG B. Study on Interface Microstructure of Cement-based Materials Based on High Resolution X-CT[in Chinese, dissertation].

- Nanjing: Southeast University, 2018.
- [2] WU K, SHI H S, XU L L, et al. Microstructural characterization of ITZ in blended cement concretes and its relation to transport properties[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 79: 243–256.
- [3] VARGAS P, RESTREPO-BAENA O, TOBÓN J I. Microstructural analysis of interfacial transition zone (ITZ) and its impact on the compressive strength of lightweight concretes[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 137: 381–389.
- [4] XIAO J Z, LI W G, CORR D J, et al. Effects of interfacial transition zones on the stress–strain behavior of modeled recycled aggregate concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 52: 82–99.
- [5] HOSAN A, SHAIKH F U A, SARKER P, et al. Nano- and micro-scale characterisation of interfacial transition zone (ITZ) of high volume slag and slag-fly ash blended concretes containing nano SiO_2 and nano CaCO_3 [J]. *Constr Build Mater*, 2020, 269: 121311.
- [6] AKÇAOĞLU T, TOKYAY M, ÇELİK T. Assessing the ITZ microcracking *via* scanning electron microscope and its effect on the failure behavior of concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 35(2): 358–363.
- [7] HUSSIN A, POOLE C. Petrography evidence of the interfacial transition zone (ITZ) in the normal strength concrete containing granitic and limestone aggregates[J]. *Constr Build Mater*, 2010, 25(5): 2298–2303.
- [8] WEI Y, KONG W K, WANG Y Q, et al. Multifunctional application of nanoscratch technique to characterize cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 140: 106318.
- [9] WU K, HAN H, LI H X, et al. Experimental study on concurrent factors influencing the ITZ effect on mass transport in concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 123: 104215.
- [10] DIAMOND S. Mercury porosimetry: an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(10): 1517–1525.
- [11] KUMAR R, BHATTACHARJEE B. Study on some factors affecting the results in the use of MIP method in concrete research[J]. *Cem Concr Res*, 2003, 33(3): 417–424.
- [12] ZHOU J, YE G, BREUGEL K V. Characterization of pore structure in cement-based materials using pressurization–depressurization cycling mercury intrusion porosimetry (PDC-MIP) [J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(7): 1120–1128.
- [13] ZHANG Y, YANG B, YANG Z X, et al. Ink-bottle effect and pore size distribution of cementitious materials identified by pressurization–depressurization cycling mercury intrusion porosimetry[J]. *Materials*, 2019, 12(9): 1454.
- [14] 王小虎, 彭宇, 吉克尼都, 等. 压汞后水泥基材料的孔隙结构变化[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(11): 1521–1526.
- WANG X H, PENG Y, JIKE N D, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(11): 1521–1526.
- [15] TOGNON G P, CANGIANO S. Interface phenomena and durability of concrete[C]//7th international congress on the chemistry of cement, Pairs, 1980. 133–138.
- [16] BRISARD S, SERDAR M, MONTEIRO P J M. Multiscale X-ray tomography of cementitious materials: A review[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 128: 105824.
- [17] ANTON P, BABATUNDE J O, WILLIAM P B, et al. Simple and fast porosity analysis of concrete using X-ray computed tomography[J]. *Mater Struct*, 2016, 49(1): 553–562.
- [18] GALLUCCI E, SCRIVENER K, GROSO A, et al. 3D experimental investigation of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography (μCT) [J]. *Cem Concr Res*, 2006, 37(3): 360–368.
- [19] WANG Y S, DAI J G. X-ray computed tomography for pore-related characterization and simulation of cement mortar matrix[J]. *NDT E Int*, 2017, 86: 28–35.
- [20] ZOU C, L G C, ZENG X H, et al. Hydration and multiscale pore structure characterization of steam-cured cement paste investigated by X-ray CT[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 282: 122629.
- [21] KORAT L, DUCMAN V, LEGAT A, et al. Characterisation of the pore-forming process in lightweight aggregate based on silica sludge by means of X-ray micro-tomography (micro-CT) and mercury intrusion porosimetry (MIP)[J]. *Ceram Int*, 2013, 39(6): 6997–7005.
- [22] ZENG Q, WANG X H, YANG P C, et al. Tracing mercury entrapment in porous cement paste after mercury intrusion test by X-ray computed tomography and implications for pore structure characterization[J]. *Mater Charact*, 2019, 151: 203–215.
- [23] QI Y X, LIU K X, PENG Y, et al. Visualization of mercury percolation in porous hardened cement paste by means of X-ray computed tomography[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 122: 104111.
- [24] WASHBURN E W. Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material[J]. *Proc Nat Acad Sci USA*, 1921, 7: 115–116.
- [25] WONG H S, HEAD M K, BUENFELD R. Pore segmentation of cement-based materials from backscattered electron images[J]. *Cem Concr Res*, 2006, 36: 1083–1090.
- [26] ELSHARIEFI A, COHEN M D, OLEK J. Influence of aggregate size, water cement ratio and age on the microstructure of the interfacial transition zone[J]. *Cem Concr Res*, 2003, 33(11): 1837–1849.
- [27] XIAO J Z, LI W G, SUN Z H, et al. Properties of interfacial transition zones in recycled aggregate concrete tested by nanoindentation[J]. *Cem Concr Compos*, 2013, 37: 276–292.
- [28] QUDOOS A, REHMAN A, KIM H G, et al. Influence of the surface roughness of crushed natural aggregates on the microhardness of the interfacial transition zone of concrete with mineral admixtures and polymer latex[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 168: 946–957.
- [29] TAN Y Q, OHTAKE Y, SUZUKI H. Scan angle selection and volume fusion for reducing metal artifacts by multiple X-ray CT scanning[J]. *Precision Eng*, 2022, 74: 384–395.
- [30] RÍOS J D, LEIVA C, ARIZA M P, et al. Analysis of the tensile fracture properties of ultra-high-strength fiber-reinforced concrete with different types of steel fibers by X-ray tomography[J]. *Mater Design*, 2019, 165: 107582.