

王涛,陈胜利,葛祥坤. 氩离子抛光-扫描电子显微镜法在混凝土微观孔隙结构研究中的应用[J]. 世界核地质科学, 2025, 42 (1): 196-202. doi: 10.3969/j.issn.1672-0636.2025.01.017

WANG Tao, CHEN Shengli, GE Xiangkun. Application of argon ion polishing-scanning electron microscope in the study of concrete microscopic pore structure[J]. World Nuclear Geoscience, 2025, 42 (1): 196-202 (in Chinese).

氩离子抛光-扫描电子显微镜法在混凝土微观孔隙结构研究中的应用

王涛¹, 陈胜利^{2,3}, 葛祥坤¹

1 核工业北京地质研究院 北京 100029

2 中国铁道科学研究院集团有限公司 铁道建筑研究所 北京 100081

3 高速铁路轨道技术国家重点实验室 北京 100081

摘要 微观孔隙结构对混凝土材料研究具有重要意义。传统的核磁共振法、压汞法、光学显微镜法、X射线断层扫描法(X-CT)和氮气吸附等孔隙结构测试法在孔隙形态、纳米级孔隙表征等方面还存在一定局限性。本研究提出采用氩离子抛光-扫描电子显微镜法研究混凝土中微观孔隙结构,制备具有高质量的无机机械损伤表面的混凝土样品,定性研究混凝土中4种类型孔隙结构;采集大面积背散射电子图像,通过ImageJ、Avizo等软件定量分析混凝土中孔隙率、孔隙直径、孔隙形状因子和分级孔隙率等孔隙结构参数。该方法实现了对混凝土微观孔隙结构的定性分析和定量表征,对混凝土材料微观结构的研究分析具有参考意义。

关键词 氩离子抛光;扫描电子显微镜;混凝土;微观孔隙结构

中图分类号 P575.2 文献标志码 A 文章编号 1672-0636(2025)01-0196-07

Application of argon ion polishing-scanning electron microscope in the study of concrete microscopic pore structure

WANG Tao¹, CHEN Shengli^{2,3}, GE Xiangkun¹

1 Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China

2 Railway Engineering Research Institute, China Academy of Railway Sciences Corporation Limited, Beijing 100081, China

3 State Key Laboratory for Track Technology of High-speed Railway, Beijing 100081, China

Abstract: The microscopic pore structure is of great significance to the study of concrete materials. However, the traditional pore structure testing methods, such as nuclear magnetic resonance (NMR), mercury intrusion porosimetry (MIP), optical microscopy, X-ray tomography (X-CT), and nitrogen adsorption, still have some limitations in terms of pore morphology and nanoscale pore characterization. In this study, we proposed to use argon ion polishing-scanning electron microscopy method to study the microscopic pore structure in concrete, prepared concrete samples with high-quality mechanically damage-free surfaces, and qualitatively investigated four types of pore structure in concrete. Large-area backscattered electron images

基金项目: 中国铁道科学研究院集团有限公司国家创新平台开放基金项目(编号: 2022YJ119)资助

收稿日期: 2025-01-01 改回日期: 2025-01-18

第一作者: 王涛, 男, 1992年生, 工程师, 主要从事扫描电镜等微束分析研究。E-mail: 15901029788@163.com

Supported by National Innovation Platform Open Fund Project of China Academy of Railway Sciences Corporation Limited (No. 2022YJ119).

Received date: 2025-01-01 revised date: 2025-01-18

First author: WANG Tao, male, born in 1992, engineer, focusing on microbeam analysis research such as scanning electron microscopy. E-mail: 15901029788@163.com

were collected, and the pore porosity, pore diameter, pore shape factor, and graded porosity of the pore structure were quantified by ImageJ, Avizo, and other software. This method achieves the qualitative analysis and quantitative characterization of concrete microporous structure, which is of reference significance for the research and analysis of the microstructure of concrete materials.

Keywords: argon-ion milling; scanning electron microscope; concrete; microscopic pore structure

混凝土具有生产施工简单、价格低、强度高和耐久性好等优点,是一种重要的土木工程材料,被广泛应用于工程领域^[1]。混凝土是通过水泥作为胶凝材料将骨料胶结成整体而制成,在整个制备和成型过程中伴随着孔隙的产生,其孔隙形态多样,分布复杂,孔径尺寸跨越微观、细观和宏观尺度,孔隙结构不仅影响混凝土宏观力学性能,而且对其耐久性也有重要影响,因此孔隙结构的表征对混凝土材料研究具有重要意义^[2-4]。同时,由于混凝土孔隙结构的特点,在对其进行表征时,既要保证检测的样品能够尽可能客观、真实地反映混凝土孔隙结构,也要保证检测仪器能够从微观到宏观尺度进行表征。

常用的混凝土微观结构研究方法有核磁共振法、压汞法、光学显微镜法、扫描电子显微镜法(SEM)、X射线断层扫描法(X-CT)和氮气吸附法等^[5-7]。其中核磁共振法、压汞法和氮气吸附法都是通过间接方法测试得到样品内部孔隙不同孔径分级特征,无法直观观察孔隙形态和分布。光学显微镜法和X射线断层扫描法(X-CT)由于其图像分辨率限制,对于纳米级孔隙的表征存在一定局限性。扫描电子显微镜法(SEM)具有从毫米至纳米尺度较大的观测范围,能够直观地反映样品形貌和结构特征等优点,被广泛应用于材料、岩石等样品的孔隙结构研究^[8-9]。常规的机械抛光样品制备方法会对样品表面造成机械损伤,从而改变样品原有的孔隙结构,同时抛光产生的碎屑会堵塞孔隙,影响孔隙结构的表征。氩离子抛光技术是利用高压电场使得氩气在离子枪中电离

产生离子束,离子束在加速电压的作用下高速轰击样品表面,对样品表面进行剥蚀,进而达到表面抛光的效果。抛光过程中,剥蚀掉的样品被真空抽走,不会堵塞样品孔隙,同时在抛光过程中不产生机械应力,不会对样品表面结构造成损伤,能够最大限度地保留样品表面的真实结构^[10]。

本研究提出基于氩离子抛光和扫描电子显微镜技术分析混凝土中孔隙结构的方法。该方法首先制备表面无机械损伤的高质量分析样品,利用扫描电子显微镜的二次电子和背散射电子图像定性研究混凝土中孔隙类型,进而采集大面积背散射电子图像,利用图像分析软件定量分析混凝土中孔隙结构,直观地得到混凝土孔隙率、孔隙直径、分级孔隙率和孔隙形状因子等孔隙结构参数。

1 样品准备和测试

1.1 样品准备

使用白云岩机制砂石,制备成型尺寸为150 mm×150 mm×150 mm的立方体C60强度等级的混凝土试块。混凝土试块制备的主要材料包括,P·O 42.5硅酸盐水泥,F类II级粉煤灰,粗骨料采用5~10 mm,10~20 mm粒级的白云岩碎石,细骨料为白云岩二区中砂,减水剂为聚羧酸高效减水剂,引气剂为ZH-YQ型引气剂。混凝土配制原料比例见表1。试块成型后采用塑料薄膜覆盖表面,并在温度为20±5℃室内养护24 h,之后拆除模具,将混凝土试件放入相对湿度大于95%、温度20±2℃的标准养护室中养护14 d。

表 1 混凝土配合比/(kg·m⁻³)

Table 1 Mix proportion of concrete/(kg·m⁻³)

编号	水泥	粉煤灰	细骨料	碎石(5~10 mm)	碎石(10~20 mm)	减水剂	水	引气剂
BY	400	80	723	770	333	5.74	134	4.78

1.2 树脂镶嵌

混凝土试块养护龄期达到 14 d 后,将试块切开,取内部块状体切割成 20 mm×20 mm×5 mm 的小块,放入无水乙醇中浸泡 5 d,每天更换新的无水乙醇,以终止水泥水化反应。之后置于干燥箱中烘干,用砂纸预打磨样品,得到一个平面。

采用真空法对样品进行树脂镶嵌。首先在塑料模具内侧表面涂抹脱模剂,并将样品放入模具中,再将模具和按照比例配制并搅拌至澄清透明的树脂放入真空箱中,然后抽真空,待箱内真空稳定且树脂中气泡被排出后,将树脂倒入塑料模具中没过样品表面,保持一定时间后放气使真空箱恢复正常大气压,取出样品并在室温放置 24 h 固化后脱模。

1.3 样品机械抛光

混凝土样品中骨料和水泥水化产物硬度相差较大,为避免抛光后的样品“浮凸”现象影响后续测试,需要对镶嵌样品进行磨平和抛光。依次使用 240[#]、600[#]和 1 000[#]金刚石砂纸

对样品进行表面打磨,之后使用粒度为 6、3 和 0.5 μm 金刚石砂纸对样品进行抛光。样品抛光后使用超声波清洗表面并干燥。

1.4 样品氩离子抛光

为尽量减小机械抛光时磨料对混凝土样品的机械损伤,避免对孔隙结构的影响,使用 Leica EM TIC 3X 型氩离子抛光仪对机械抛光后的样品进行氩离子抛光。仪器设定参数为:电压 5 kV,样品倾斜角度 4.5°,抛光 1 h 后得到测试样品。

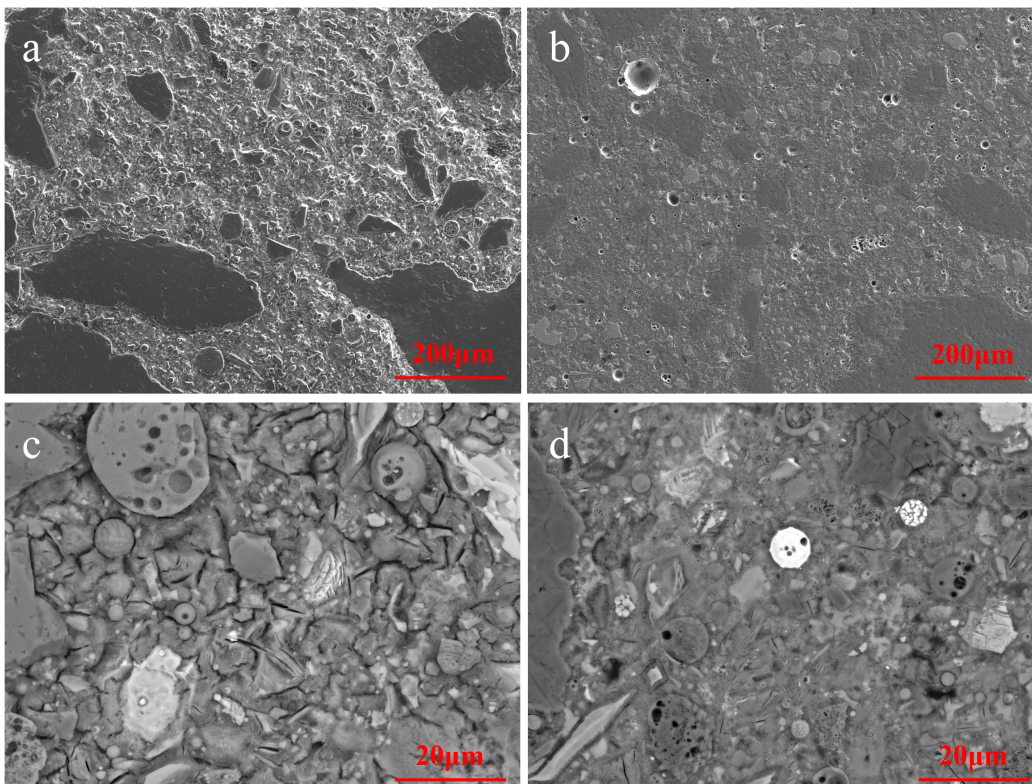
1.5 样品测试

样品经过超声波清洗、干燥和镀碳后使用 Tescan GAIA 3 型热场发射扫描电子显微镜和搭载 AMICS 系统的 Zessis Sigma 300 型热场发射扫描电子显微镜拍摄二次电子和背散射电子图像。

2 试验结果与分析

2.1 不同抛光方式对样品孔隙结构影响

如图 1 所示,分别为机械抛光后和氩离子



a—机械抛光后 SE 图像; b—氩离子抛光后 SE 图像; c—机械抛光后 BSE 图像; d—氩离子抛光后 BSE 图像。

a—SE image after mechanical polishing; b—SE image after argon ion polishing; c—BSE image after mechanical polishing; d—BSE image after argon ion polishing.

图 1 不同抛光方式后样品扫描电镜图像

Fig. 1 Scanning electron microscope images of samples after different polishing methods

抛光后的二次电子图像(SE)和背散射电子图像(BSE)。SE图像能够比较明显地反映样品表面的平整度,由图1 a和b可以看到,在较小倍数下能够观察到混凝土中的骨料和水泥基体,由于骨料和水泥基体硬度差别较大,机械抛光后的样品骨料颗粒明显“凸起”,与水泥基体不在同一平面,表面不平整;相比之下,氩离子抛光后的样品表面更加平整。同时,机械抛光时产生的机械损伤也会影响混凝土中的孔隙结构。如图1 c和d可以看到,机械抛光后的混凝土样品中细小颗粒周围均有较多裂隙,而氩离子抛光后的样品中可以看到细小颗粒之间被水泥水化产物紧密结合,水化产物中分布较小孔隙,更加符合混凝土的真实结构。

2.2 混凝土中孔隙类型及形态特征

研究人员通常将混凝土等凝胶材料的孔隙结构划分为凝胶孔隙、毛细管孔隙、气孔和骨料孔隙四种孔隙类型^[11]。

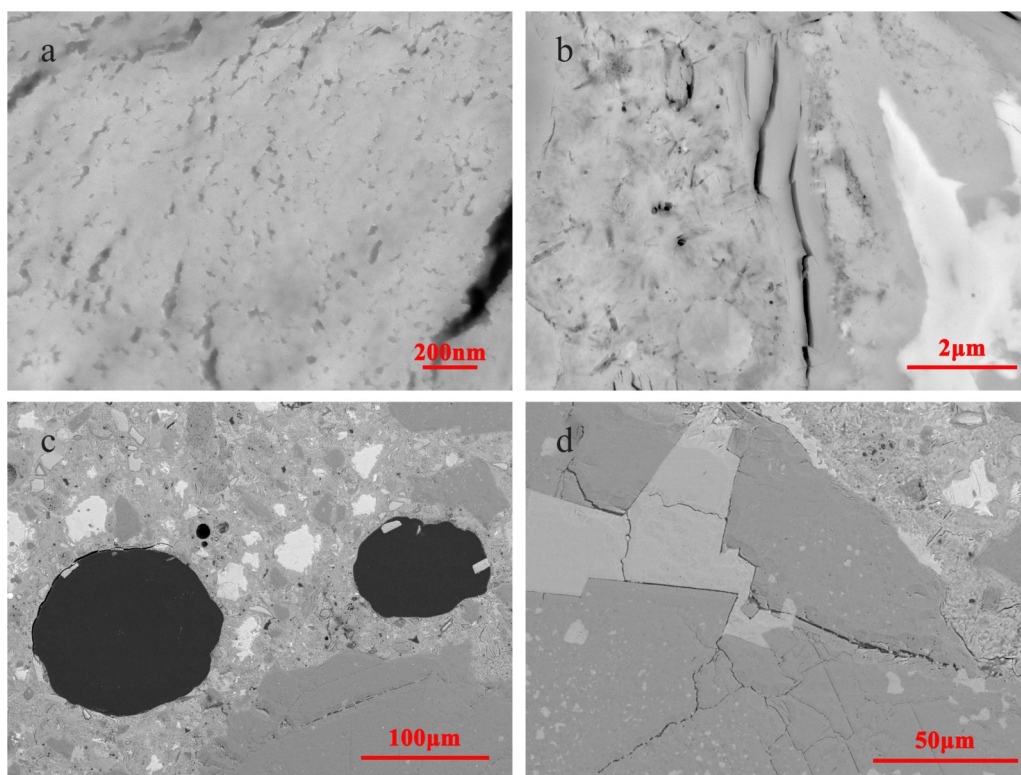
1)凝胶孔隙是混凝土中水泥发生水化反应时,在形成水化产物凝胶过程中形成的孔隙

(图2 a)。凝胶孔隙是混凝土中最小的孔,也是所占比例最大的孔,孔径一般小于4 nm,对混凝土宏观强度性能影响较小。

2)毛细管孔隙尺寸分布较大,孔径一般大于20 nm,最大可至10 μm(图2 b)。毛细管孔隙是水泥基体中出现的未被填充的空隙^[12],主要来源于水泥颗粒之间或水泥颗粒与细小骨料之间的间隙,以及混凝土中过量的水分蒸发形成的孔隙。由于毛细管孔隙尺寸较大,且分布在混凝土的整个区域,具有连通性,其对混凝土的渗透性和宏观强度性能有显著影响。

3)气孔是在混凝土制备过程中由外部引入的空气以气泡的形式遗留在混凝土内部而形成(图2 c),其孔径一般大于10 μm,离散分布在混凝土内部,会影响混凝土的抗冻性和强度。

4)骨料孔隙是混凝土中粗细骨料自身包含的孔隙和裂隙(图2 d),这部分孔隙会对骨料的强度产生影响,从而影响混凝土的强度。



a—凝胶孔; b—毛细孔; c—气孔; d—骨料孔隙。

a-Gel pores; b-Capillary pores; c-Air pores; d-Aggregate pores.

图2 混凝土不同孔隙结构类型BSE图像

Fig. 2 BSE images of different pore structure types of concrete

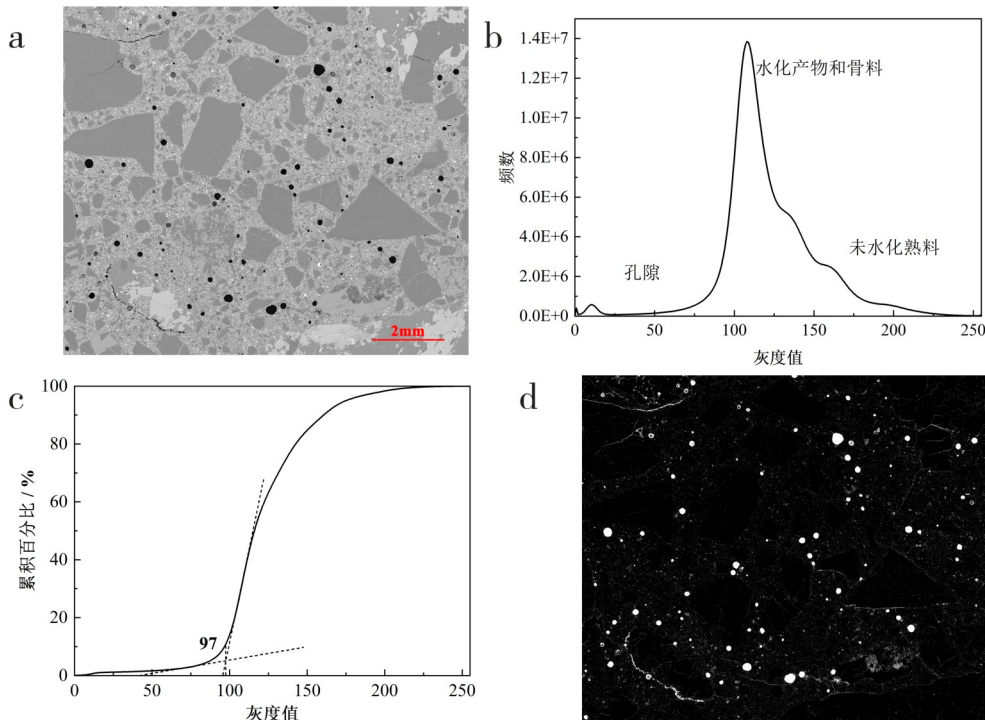
2.3 孔隙结构定量表征

为了保证定量统计结果更具有代表性,本研究使用 Zeiss Sigma 300 型热场发射扫描电子显微镜采集大面积混凝土 BSE 图像(11 mm × 9 mm)。工作条件:加速电压 15 kV,工作距离 10 mm,采集图像分辨率为 0.45 μm/pixel。共采集 800 张 BSE 图像,经过 AMICS 软件自动拼接得到大面积 BSE 图像。使用 ImageJ 和 Avizo 软件提取孔隙结构并计算孔隙结构参数,实现混凝土孔隙结构的定量评价。孔隙结构定量表征过程分为:1)孔隙提取;2)孔隙直径,分级孔隙率和孔隙形状定量表征。

2.3.1 孔隙提取

BSE 图像为灰度图像(图 3 a),图像中每一个像素点都有一个灰度值,划分为 0~255 共 256 个级别,其中 0 代表黑色,255 代表白色。

BSE 图像中的明暗衬度和样品表面物相的平均原子序数相关,平均原子序数越大的区域其灰度值越大,呈现出较亮的灰度^[13]。在混凝土样品中,灰度值由暗至亮依次为孔隙、水化产物和骨料、未水化熟料。采用“溢出法”^[14]确定孔隙的灰度阈值范围。首先使用 ImageJ 软件得到 BSE 图像对应的灰度分布图(图 3 b),进而在 Origin 软件中计算得到灰度面积累积分布曲线。由于当灰度值由孔隙向水化产物变化时,灰度累积值会大幅度增加,因此可以做出两条曲线的线性趋势线,通过交点确认孔隙的灰度阈值(图 3 c)。最后通过 Avizo 软件,使用确定好的孔隙阈值范围提取孔隙结构,得到孔隙的二值化图像(图 3 d),图像中亮色部分为提取出的孔隙,灰度值为“1”,其他部分均为暗色,灰度值为“0”。



a—原始 BSE 图像; b—图像灰度分布图; c—灰度面积累积分布曲线; d—孔隙二值化图像。

a—Original BSE image; b—Gray histogram of BSE image; c—Cumulative distribution curve; d—Pore binarization image.

图 3 BSE 图像孔隙提取

Fig. 3 BSE image pore extraction

2.3.2 孔隙结构定量表征

采用 Avizo 软件对孔隙二值化图像的孔隙率、孔隙孔径和孔隙形状因子等结构参数开展计算。其中孔径是混凝土中孔隙的等效直径,孔隙形状因子反映孔隙的形状,当其值接近“1”时,其孔隙

的形态接近标准球体,当其值越大时表示孔隙形状不规则程度越高,可能存在裂隙^[15]。孔隙率、孔径和孔隙形状因子的计算公式^[16]为:

$$P = \frac{Area_p}{Area_T} \times 100\% \quad (1)$$

$$E_q D = \sqrt{\frac{4 \times Area}{\pi}} \quad (2)$$

$$S = \frac{Perimeter^2}{4 \times \pi \times Area} \quad (3)$$

式(1)~(3)中: P —孔隙率, %; $Area_p$ —孔隙面积, μm^2 ; $Area_T$ —图像总面积, μm^2 ; $E_q D$ —二维

孔隙等效直径, μm ; $Area$ —孔隙面积, μm^2 ; S —二维孔隙形状因子; $Perimeter$ —孔隙周长, μm 。计算得到的孔隙结构参数如表 2 所示。由计算结果可知, 混凝土中孔隙孔径尺寸分布较大, 但是其平均孔隙直径较小, 仅为 $1.75 \mu\text{m}$, 表明混凝土中小尺寸孔隙占比较大。

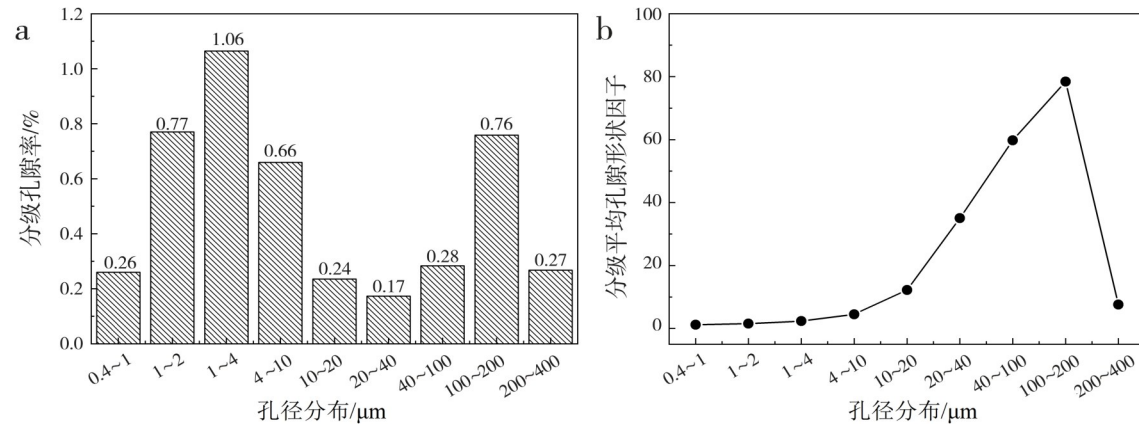
表 2 混凝土孔隙结构参数

Table 2 Pore structure parameters of concrete

编号	孔隙直径/ μm	平均孔隙直径/ μm	孔隙面积/ μm^2	孔隙率/%	平均孔隙形状因子
BY	0.45~300	1.75	4 794 940.62	4.47	1.71

为进一步研究混凝土中不同尺寸孔径孔隙结构, 对孔隙根据孔径大小进行分级, 分别计算混凝土分级孔隙率及孔隙形状因子等参数, 其结果如图 4 所示。由图 4 a 和 b 可知, 当孔隙直径较小时, 混凝土中孔隙率随孔径增大而增大, 在 $2 \sim 4 \mu\text{m}$ 孔径范围内孔隙率达到最高; 同时随着孔径的增大, 孔隙平均形状因子随之升高, 孔隙形状逐渐变得“不规则”; 整体

上, 小于 $10 \mu\text{m}$ 且形状较规则的孔隙所占比例较高, 这有利于提高混凝土强度^[5]。值得注意的是, 随着孔隙直径增大, $100 \sim 200 \mu\text{m}$ 孔径孔隙率再次升高, 对比 BSE 图像和平均孔隙形状因子可知, 主要是由于混凝土中分布着较多气孔和“狭长”的裂隙导致。当孔隙孔径进一步增大, 孔隙类型主要为形状较均匀的气孔, 对应平均孔隙形状因子较小。



a—分级孔隙率; b—分级平均孔隙形状因子。

a-Graded porosity; b-Graded average pore shape factor.

图 4 混凝土分级孔隙率和分级平均孔隙形状因子

Fig. 4 Concrete graded porosity and graded average pore shape factor

3 结 论

本文利用氩离子抛光-扫描电子显微镜法对制备的混凝土样品进行孔隙结构分析, 结果表明: 该方法能够在尽可能避免样品表面机械损伤的情况下获得混凝土内部孔隙的真实形貌结构, 同时借助 ImageJ 和 Avizo 等图像分析软件, 实现混凝土孔隙结构定性描述和定量表征。相较于传统的混凝土微观结构分析方法, 具有以下技术优势:

1) 通过氩离子抛光后的混凝土样品, 尽可能

地避免制样过程中的机械损伤对孔隙结构的影响, 还原样品内部最真实的孔隙结构, 能够直观、清晰地观察混凝土中的纳米级孔隙。

2) 利用场发射扫描电子显微镜较好的图像分辨能力, 配合背散射电子探测器, 对各种尺度的孔隙进行识别和观察, 根据孔隙的大小、形态以及其周边物相的成分信息, 能够快速、直观地判断孔隙类型, 实现混凝土孔隙结构定性分析。

3) 使用 ImageJ 和 Avizo 软件处理大范围 BSE 图像, 能够对混凝土孔隙结构进行定量表

征,进而获得孔隙直径、孔隙率和孔隙形状因子等结构参数,为混凝土微观结构研究提供基础资料,为宏观性能研究提供微观证据。

参考文献

- 陈茹梦. 人造骨料特性对混凝土界面过渡区的影响研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2021.
CHEN Rumeng. Effect of artificial aggregate on the interfacial transition zone in concrete[D]. Changsha: Hunan University, 2021(in Chinese).
- 胡曙光, 袁盼, 王发洲, 等. 背散射电子图像分析法在水泥基材料孔结构研究中的应用[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(2): 316-320.
HU Shuguang, YUAN Pan, WANG Fazhou, et al. Application of backscattered electron imaging and analysis in the research of pore structure of cement-based materials [J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(2): 316-320(in Chinese).
- AFANDI M, et al. Concrete-to-concrete bond strength: A review [J]. Construction and Building Materials, 2023, 363: 129820.
- YANG H, JIA Y, SHAO J F, PONTIROLI C. Numerical analysis of concrete under a wide range of stress and with different saturation condition [J]. Materials and Structures, 2015, 48(1/2): 295-306.
- 高辉, 张雄, 张永娟. 混凝土气孔结构对其强度及界面过渡区的影响[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2014, 42(5): 751-756.
GAO Hui, ZHANG Xiong, ZHANG Yongjuan. Effect of air void structure on strength and interfacial transition zone of concrete [J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2014, 42(5): 751-756(in Chinese).
- 高翔. 水泥基材料微观表征技术的研究及应用[D]. 南京: 东南大学, 2018.
GAO Xiang. Investigation and application of micro characterization methods for cementitious materials [D]. Nanjing Southeast University, 2018(in Chinese).
- 陈杰, 周改英, 赵喜亮, 等. 储层岩石孔隙结构特征研究方法综述[J]. 特种油气藏, 2005, 12(4): 11-5.
CHEN Jie, ZHOU Gaiying, ZHAO Xiliang, et al. A review of methods for characterizing the pore structure of reservoir rocks [J]. Special Oil and Gas Reservoirs, 2005, 12(4): 11-15(in Chinese).
- 陈一鸣, 魏秀丽, 徐欢. 北美页岩气储层孔隙类型研究的启示[J]. 复杂油气藏, 2012, 5(2): 19-22.
CHEN Yiming, WEI Xiuli, XU Huan. Suggestions from the research of pore types of shale gas reservoir in North America [J]. Complex Hydrocarbon Reservoirs, 2012, 5(2): 19-22(in Chinese).
- XU T, ZANGARI G, METZGER R M. Periodic holes with 10 nm diameter produced by grazing Ar⁺ milling of the barrier layer in hexagonally ordered nanoporous alumina [J]. Nano Letters, 2002, 2(1): 37-41.
- 王羽, 金婵, 汪丽华, 等. 应用氩离子抛光-扫描电镜方法研究四川九老洞组页岩微观孔隙特征[J]. 岩矿测试, 2015, 34(3): 278-285.
WANG Yu, JIN Chan, WANG Lihua, et al. Characterization of pore structures of Jiulaodong formation shale in the Sichuan basin by SEM with Ar-ion milling [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(3): 278-285(in Chinese).
- XIAO J, LV Z, DUAN Z, et al. Pore structure characteristics, modulation and its effect on concrete properties: A review [J]. Construction and Building Materials, 2023, 397: 132430.
- POWERS T C, HELMUTH R A. Theory of volume changes in hardened portland cement paste during freezing [J]. Highway Research Board Proceedings, 1953, 32: 285-297.
- 邓刘敏, 葛祥坤, 范光, 等. 基于扫描电镜-能谱仪的矿物定量分析——以 AMICS 为例 [J]. 世界核地质科学, 2023, 40(1): 98-105.
DENG Liumin, GE Xiangkun, FAN Guang, et al. Quantitative analysis of minerals based on scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry: A case study of AMICS [J]. World Nuclear Geoscience, 2023, 40(1): 98-105(in Chinese).
- WONG H S, HEAD M K, BUENFELD N R. Pore segmentation of cement-based materials from back-scattered electron images [J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(6): 1083-1090.
- 周晋辉, 郭晓阳, 赵博, 等. 煤岩体系微观组分及孔隙结构对甲烷吸附的影响研究 [J]. 矿业安全与环保, 2024, 51(1): 51-60.
ZHOU Jinhui, GUO Xiaoyang, ZHAO Bo, et al. Study on the influence of microscopic components and pore structure of coal-rock system on methane adsorption [J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2024, 51(1): 51-60(in Chinese).
- YU F, GUO J, LIU J, et al. A review of the pore structure of pervious concrete: analyzing method, characterization parameters and the effect on performance [J]. Construction and Building Materials, 2023, 365: 129971.