

矿物掺合料对水泥砂浆毛细吸收性能的影响

卢艺菲¹, 王 捷², 梁华明¹, 杨振丽¹, 周春圣¹

(1. 哈尔滨工业大学土木工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 中铁科研院文化遗产保护研究院, 成都 610036)

摘 要: 受水与水泥水化产物间特殊相互作用的影响, 水泥基材料毛细吸水过程呈现逐渐并最终明显偏离多孔介质非饱和和流动理论经典规律的异常特征。矿物掺合料对初始毛细吸水速率的影响已得到广泛研究, 但对它如何影响异常毛细吸水行为及过程的相关研究较为匮乏。以高掺粉煤灰、矿渣及硅灰的白水泥砂浆为研究对象, 测试其长期毛细吸收水与吸收异丙醇的过程, 结合低场磁共振弛豫技术测试结果, 从孔结构特征演化角度, 阐述矿物掺合料影响长期毛细吸收过程的内在机理。结果表明: 毛细吸收异丙醇曲线始终服从时间平方根线性规律, 毛细吸水曲线则会逐渐发生偏离。3 种矿物掺合料的掺入均会降低毛细吸收异丙醇速率, 且粉煤灰降低效果最显著。在毛细吸水初期, 矿渣会明显提高砂浆毛细吸水速率, 硅灰和粉煤灰则显著降低; 在后期, 高掺硅灰明显提高砂浆毛细吸水速率, 高掺矿渣和粉煤灰则显著降低。高掺硅灰会降低水泥基材料的水敏性, 高掺矿渣和粉煤灰则会提高其水敏性, 使毛细吸水过程开始偏离初始线性规律的时间提前, 后期偏离程度提高, 且矿渣的影响更为显著。高掺矿渣和粉煤灰可明显改变水化硅酸钙凝胶的组成和微结构, 显著增强水泥基材料水敏性, 进而提高水泥基材料的抗渗性能及干湿循环条件下的耐久性能。

关键词: 矿物掺合料; 水泥砂浆; 毛细吸收; 水敏性

中图分类号: TQ177.62 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)05-1110-11

网络出版时间: 2024-11-12



水泥基材料的耐久性能与水、CO₂ 等气体以及 Cl⁻ 等离子的传输过程密切相关。水既是离子传输的媒介, 又是气体传输的障碍, 还是冻融损伤等问题的决定性影响因素^[1-2]。实际工程中, 水泥基材料多数处于非饱和状态, 毛细吸水是最常见且高效的水分传输方式。深入分析水泥基材料的毛细吸收性质, 对耐久性能研究具有重要价值。

水泥基材料毛细吸水过程本质上是个非饱和渗透过程, 其驱动力是孔隙内部弯液面导致的毛细压力, 通常采用扩展 Darcy 定律或 Richard 方程来进行量化分析。对于一维毛细吸收工况, 理论分析及试验研究表明, 在一定时间范围内, 单位面积的累积吸收体积与吸收时间的平方根之间呈线性相关性(即时间平方根线性规律), 线性拟合所得斜率称作毛细吸收速率^[3], 常用作定量表征耐久性能的指标。然而, 长期毛细吸水过程会从某时刻开始偏离线性

相关规律, 且最终的偏离程度非常显著。该现象是水泥基材料毛细吸水异常的集中体现, 主要原因在于, 水泥基材料尤其是水化硅酸钙(C-S-H)凝胶与水之间存在某种特殊物理化学相互作用^[4-5]。遗憾的是, 在研究水及其他侵蚀介质的传输时, 毛细吸水异常现象经常被忽略, 这不利于毛细吸水速率指标在定量表征耐久性能时的推广应用。

在实际工程中, 粉煤灰、矿渣和硅灰等矿物掺合料的应用十分广泛。在强碱条件下, 活性矿物掺合料可二次水化并生成 C-S-H 凝胶等^[6]。矿物掺合料的二次水化反应会改变 C-S-H 凝胶的组成和结构, 进而显著影响水泥基材料的力学性能、体积稳定性和耐久性等^[7-9]。作为重要的耐久性能表征指标, 毛细吸水速率受矿物掺合料的影响规律已得到广泛的试验研究^[10-11]。但由于没有充分认识并足够重视毛细吸水过程异常现象, 对矿物掺合料如何影

收稿日期: 2024-08-30。 修订日期: 2024-09-30。

基金项目: 国家自然科学基金(52078172); 《工程建设对岩土文物影响的智能化监测与保护技术研究-A》(中国中铁股份有限公司重点课题 2021-重点-34); 《近现代特色民族工业遗产保护与开发研究》(中国中铁股份有限公司重大课题 2023-重大-02)。

第一作者: 卢艺菲(2002—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 周春圣(1983—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-08-30. Revised date: 2024-09-30.

First author: LU Yifei (2002—), female, Master candidate.

E-mail: lyf1069769593@163.com

Correspondent author: ZHOU Chunsheng (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: C_S_Zhou@hit.edu.cn

响长期毛细吸水过程的相关研究并不完善, 试验结果较离散且结论不明确, 对掺矿物掺合料后水泥基材料毛细吸水过程的认识仍需深化与提高。

为深入揭示矿物掺合料对水泥基材料毛细吸收性能的影响, 以掺粉煤灰、矿渣及硅灰的标养和蒸养水泥砂浆为研究对象, 测试并分析其长期毛细吸收水分与异丙醇(IPA)的过程, 对比掺不同矿物掺合料水泥砂浆毛细吸收过程的差异, 阐明矿物掺合料对水泥砂浆毛细吸收性能的影响机制。

1 毛细吸收理论基础

1.1 多孔介质非饱和流动理论

水泥基材料的毛细吸收过程可利用非饱和流动理论来定量描述。对一维吸收工况而言, 液体传输过程服从扩展 Darcy 定律

$$u = -\nabla K(\theta) \nabla \psi \quad (1)$$

其中: u (m/s) 为液体流速; $K(\theta)$ (s^{-1}) 为非饱和液体渗透率; ψ (m) 为毛细势能。结合质量守恒定律, 式(1)可改写为

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla K(\theta) \nabla \psi \quad (2)$$

其中: t (s) 是毛细吸收时间。为简化计算, 定义液体扩散率 D (m^2/s) 为

$$D = K(d\psi/d\theta) \quad (3)$$

它仅由吸收液体与多孔材料的自身性质决定。联立式(3)与式(2), 可得 Richard 方程

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) \quad (4)$$

其中: x (m) 为液体传输距离。对边界饱和度为定值的半无限多孔材料而言, 在引入 Boltzmann 变量 $\lambda = xt^{-0.5}$ 后^[3, 12], 式(4)可转化为常微分方程, 进一步推导可得单位面积累积吸收体积 V_w (mL/m^2) 为

$$V_w = \int_{\theta_0}^{\theta_s} x d\theta = \sqrt{t} \int_{\theta_0}^{\theta_s} \phi \theta d\theta = S \sqrt{t} \quad (5)$$

由式(5)可知, 单位面积的累积吸收体积 V_w 与吸收时间的平方根 $t^{0.5}$ 始终成正比, 据此可明确定义毛细吸收速率 S ($m/s^{0.5}$), 它刻画了毛细压力驱动下, 液体在多孔材料孔隙结构中传输的难易程度, 表征了水泥基材料近表面的传输能力, 对衡量和评估实际混凝土结构的耐久性能具有重要价值。

毛细吸收速率 S 与多孔材料的孔结构、吸收液体的表面张力 σ (N/m) 和动黏滞系数 η (Pa·s) 有关。理论分析表明, 毛细吸收速率 S 与液体性质 $(\sigma/\eta)^{0.5}$ 成正比^[13], 即

$$S = S_{int} \sqrt{\sigma/\eta} \quad (6)$$

其中, S_{int} ($m^{0.5}$) 为本征毛细吸收速率, 它仅由多孔材料的孔结构和初始体积含液率决定, 而与吸收液体的性质及温度无关。

1.2 毛细吸水异常现象

由非饱和流动理论分析可知, 水泥基材料的毛细吸收过程应服从时间平方根线性规律。然而, 试验研究表明^[14], 对水泥基材料来说, 仅毛细吸收有机液体的过程始终服从该线性规律, 而在毛细吸水过程中, 仅最初几个小时服从, 此后将逐渐发生偏离, 并可能出现第 2 个线性段, 该阶段的毛细吸水速率显著低于初始阶段, 如图 1 所示。当第二线性段趋于稳定时, 可将毛细吸收过程视作长期过程。

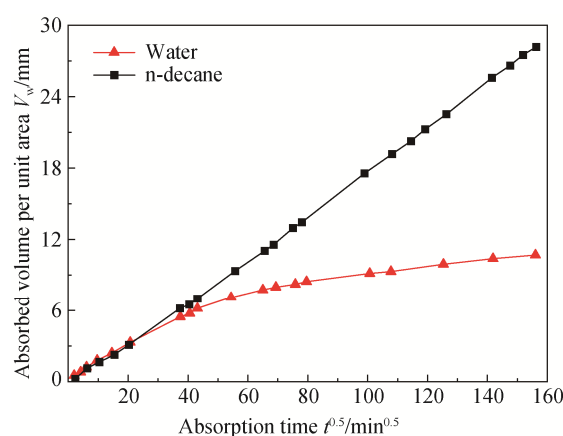


图 1 砂浆长期毛细吸收正癸烷和水的典型过程
Fig.1 Typical process of long-term capillary absorption of n-decane and water into mortars^[14]

部分研究认为, 毛细吸水异常现象由重力效应或材料非均质性造成, 但这无法解释为何有机液体的毛细吸收过程不出现类似偏离现象^[15-16]。其它研究还提出诸如非达西流动、自愈合等导致偏移现象发生的观点^[17-18], 但均难以充分有效地验证。

随着测试技术的进步和研究工作的深入, 越来越多理论与试验研究表明, C-S-H 凝胶与异丙醇接触时, 纳米尺度孔结构几乎不随时间变化; 而当接触水时, C-S-H 凝胶会发生显著膨胀并挤占临近粗孔空间, 导致细孔体积显著增大且粗孔体积显著减小, 整体孔结构明显细化。典型净浆试件低场磁共振(LF-NMR)的测试结果如图 2 所示, 在干燥和湿润过程中, 尽管总孔隙率不变, 但由于 C-S-H 凝胶干缩湿胀, 细孔和粗孔会相互转化^[14]。纳孔结构随含水率变化而变化的特征即为水敏性^[5]。

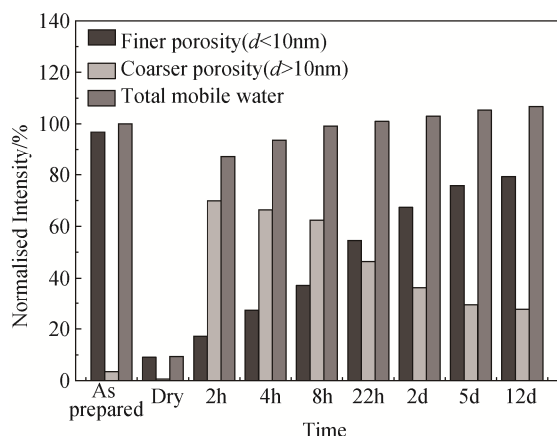


图2 白水泥净浆试件 60 °C 干燥 1 个月后,在浸泡吸水过程中细孔和粗孔内可蒸发水的相对含量(d 为等效直径)

Fig. 2 Evolution of mobile water in finer and coarser porosity for sample dried for 1 month at 60 °C expressed as a percentage of the total mobile water^[14]

在毛细吸水过程中, C-S-H 凝胶膨胀不但使初始阶段的毛细吸水速率降低, 且毛细吸水曲线会在某特征时间后开始偏离线性规律, 出现非线性过渡段。因 C-S-H 凝胶干缩湿胀导致的水敏性特征是水泥基材料毛细吸水异常的根本原因^[5]。

2 实验

2.1 材料与试件制备

为研究矿物掺合料对水泥基材料毛细吸收性能的影响, 选用白色硅酸盐水泥、ISO 标准砂和高炉矿渣(SG)、硅灰(SF)、粉煤灰(FA)来制备砂浆, 水胶比恒为 0.45, 胶砂比恒为 1:3。WM-BLK 基准组不掺加矿物掺合料, WM-SG60 组内掺 60%矿渣, WM-SF10 组高掺 10%硅灰, WM-FA40 组内掺 40%粉煤灰。矿物掺合料掺量较高, 以突出并有效对比分析其影响, 强化不同矿物掺合料试验研究结果的差异性。白水泥及矿物掺合料的化学组成见表 1。

表 1 白水泥与矿物掺合料的化学组成

Table 1 Chemical composition of white cement and supplementary cementitious admixtures w/%

Type	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	R ₂ O
Cement	65.10	22.10	5.00	3.25	2.80	0.45	0.55
SG	38.19	35.00	15.38	2.47	7.06	0.44	1.07
SF	0.35	97.49	0.74	0.24	0.24	0.06	0.88
FA	9.04	42.50	31.80	1.52	0.76	3.78	1.10

R₂O means Na₂O or K₂O. w is mass fraction. SG is slag. SF is silica fume. FA is fly ash.

按照设计配合比称量原材料并在搅拌机中搅拌均匀, 将拌和物浇筑在 100 mm×100 mm×300 mm 的

模具中, 为保证试件成型质量, 覆膜养护 24 h 后脱模, 再放入 20 °C 饱和石灰水中养护。在 28 d 龄期时, 将棱柱体试件取出, 并从其中心部位钻取 24 个尺寸分别为 $\Phi 37\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 与 $\Phi 20\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 的圆柱试件, 前者用于毛细吸收试验, 后者用于低场磁共振测试。

2.2 毛细吸收试验

为考察高温蒸养促进矿物掺合料二次水化及 C-S-H 凝胶老化对毛细吸收性能的影响, 随机取 16 个 $\Phi 37\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 圆柱试件, 平均分成 2 组并分别置入 60 °C 蒸养箱和 20 °C 饱和石灰水中继续养护 14 d, 再一起放入 60 °C 干燥箱中烘干至恒重(每 7 d 相对质量损失 $< 0.1\%$), 然后用环氧树脂将试件侧面完全密封, 使其仅能沿轴向进行毛细吸收。

在完成以上预处理后, 即可开展一维毛细吸收试验, 如图 3 所示。在控温 20 °C 实验室内, 将试件底面部分(3~5 mm)浸入纯净水或异丙醇中, 从与液体开始接触的 0 时刻算起, 在 10 min、20 min、0.5 h、1.0 h、1.5 h 等时间点, 将试件取出、擦干表面自由水后迅速称量试件质量 $m_t(\text{g})$, 单次称量耗时不超过 20 s, 随后立即放回并继续试验直至 10 d, 称重过程中不停止计时^[5]。

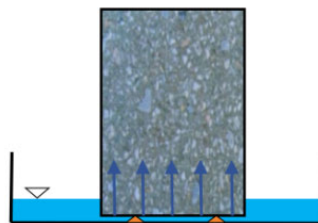


图 3 一维毛细吸收试验示意图

Fig. 3 Schematic diagram of capillary absorption test

实际测试时, 受试件端部并非理想一维毛细吸收情况影响, 由式(5)表达的根号时间线性规律存在非零且通常为正值的截距 b (mm), 即

$$V_w = S\sqrt{t} + b \quad (7)$$

依据后文报道的试验数据可知, 利用式(7)可对水泥砂浆毛细吸收异丙醇的试验数据进行准确拟合, 所得异丙醇的毛细吸收速率记作 S_{IPA} 。水泥砂浆毛细吸水过程仅在初始一段时间内满足式(7), 之后逐渐偏离并进入再次满足式(7)的第二线性段。在对初始线性段的实测数据进行线性拟合时, 在满足相关系数 $R^2 \geq 0.99$ 的条件下, 从前往后尽可能多地选取实测数据点进行拟合, 拟合所得毛细吸水速率记作 S_1 , 该线性段的终点时刻称作偏离时间 $\tau(\text{h})$;

在对第二线性段进行线性拟合时, 同样在满足相关系数 $R^2 \geq 0.99$ 的条件下, 从后往前尽可能多地选取实测数据点, 拟合所得毛细吸水速率记作 S_2 。

2.3 饱和砂浆孔结构测试

在饱水状态下, 白水泥砂浆的孔结构可采用低场磁共振设备进行测试。为避免试件与环境发生水分交换, 测试前需用保鲜膜严密包裹饱水试件。

选用磁共振设备的磁场强度为 0.047 T, 对应主频为 2 MHz, 利用 CPMG(Carr-Purcell-Meiboom-Gill)脉冲序列采集砂浆孔隙水的横向弛豫信号, 相邻两次扫描间隔 15 s, 回波间隔 $\tau_e(s)$ 设置为机器允许的最小值 60 μs , 回波个数 N 取 30 000, 扫描次数取 256, 所得弛豫数据的信噪比高于 120。

按以上参数设置进行 CPMG 测试, 可得脉冲回波序列 $M(t)(t=n\tau_e, n=1, 2, 3, \dots, N)$ 。假设水泥基材料内部孔隙可细分为 J 组, 第 $i(i=1, 2, 3, \dots, J)$ 组孔隙水的横向弛豫时间及体积分数分别为 $T_{2i}(s)$ 和 $f_i(\%)$, 利用连续谱反演算法可得孔隙水的总信号量 $M(\mu V)$ 和各组孔隙水横向弛豫时间谱 $f_i(T_{2i})^{[19-20]}$ 。

按相同的测试方法, 对含水量为 $w(g)$ 的硫酸铜溶液(质量分数为 1%)进行测试, 拟合可得其总信号量 $M_{Cu}(\mu V)$ 。由于横向弛豫总信号量与水分质量成正比^[21], 则砂浆试件的孔隙水含量 $m(g)$ 为

$$m = w \frac{M_0}{M_{Cu}} \quad (8)$$

再利用排水法测得试件总体积 $V(\text{cm}^3)$, 则试件的总孔隙率 $p(\%)$ 为

$$p = \frac{m}{\rho_w V} \quad (9)$$

其中, $\rho_w(\text{g}/\text{cm}^3)$ 为水的密度, 取作 1 g/cm^3 。

此外, 根据快速弛豫理论, 第 i 组孔隙的等效半径 $r_i(\text{nm})$ 与孔隙水横向弛豫时间 T_{2i} 成正比^[19-20]

$$p = \frac{m}{\rho_w V} \quad (10)$$

其中, $\rho_2(\text{nm}/\text{ms})$ 是表面弛豫强度, 可采用 Hahn 脉冲回波法进行测试^[20], 由于同种白水泥制得的砂浆具有相同的表面弛豫强度, 依据前期试验结果^[22-23], 其值可取 $(1.69 \pm 0.26) \text{ nm}/\text{ms}$ 。利用式(10)可将砂浆试件的横向弛豫时间谱 $f_i(T_{2i})$ 转换为孔径分布 $f_i(r_i)$ 。

3 结果与讨论

3.1 孔结构特征

利用低场磁共振弛豫技术, 测试各组砂浆试件孔隙率所得结果如图 4 所示。WM-BLK、WM-SG60、WM-SF10 和 WM-FA40 这 4 组砂浆的孔隙率均值分

别为 16.15%、13.08%、18.38% 和 17.78%, 是否经历 60℃ 蒸养并无显著差异。与空白组 WM-BLK 相比, 仅 WM-SG60 的孔隙率有所降低, 降幅为 19.01%(相对值), WM-SF10 和 WM-FA40 的孔隙率则分别提高 13.81% 与 10.09%。

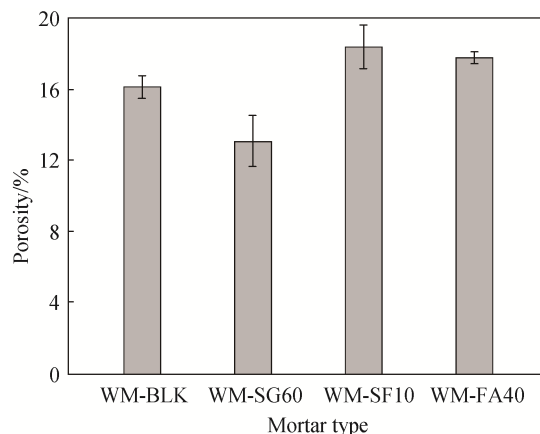


图 4 各组水泥砂浆的孔隙率

Fig. 4 Porosity of cement mortars

实测所得各组砂浆典型孔径分布曲线如图 5 所示, 大致呈双峰形态。具体而言, 水泥砂浆内部孔隙半径 r 在 0.1 nm~10 μm 范围内均有分布, 左峰代表半径在 10 nm 以内的层间孔和凝胶孔^[19-20], 它们的体积占比很高; 半径为 100 nm~10 μm 的毛细孔占比较小。与空白组 WM-BLK 相比, 高掺硅灰和粉煤灰会使水泥砂浆内部 $r < 10 \text{ nm}$ 的孔隙含量增多, 掺入矿渣则恰好相反。这表明, 硅灰和粉煤灰发生的火山灰反应, 生成更多 C-S-H 凝胶, 不单填充较大毛细孔, 同时也形成更多层间孔与凝胶孔; 而矿渣的钙含量较高(见表 1), 自身具备微弱的水硬性, 其二次水化产物的填充效应明显, 不但使孔隙率降低, 且使纳米孔的孔径分布范围变宽, 它与火山灰质材料的影响规律存在明显差异。

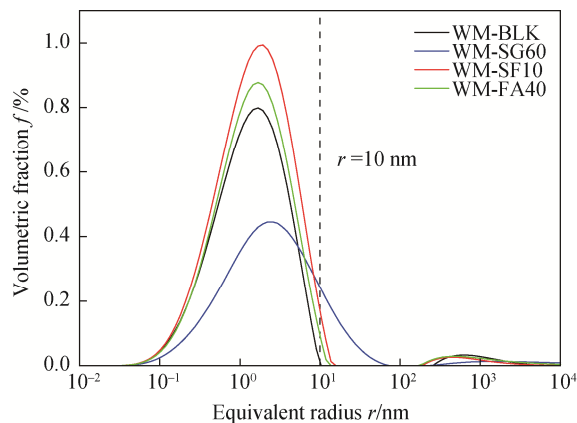


图 5 各组水泥砂浆典型的孔径分布

Fig. 5 Pore size distribution of cement mortars

3.2 毛细吸收异丙醇

各组砂浆试件毛细吸收异丙醇的实测数据如图 6 所示。从图 6 可见, 在长达 10 d 的时间跨度内, 异丙醇的毛细吸收过程始终满足根号时间线性规律。利用式(7)对实测数据进行拟合, 可得各组砂浆毛细吸收异丙醇的速率 S_{IPA} , 具体见表 2。

表 2 各组砂浆毛细吸收过程的相关特征参数
Table 2 Capillary absorption characteristics of mortars

Mortars	Temperature/°C	Sorptivity/(mm·h ^{-0.5})			τ/h	S_1/S_2
		S_1	S_2	S_{IPA}		
WM-BLK	20	1.023	0.083	0.426	38.5	12.3
		1.031	0.096	0.430	38.5	10.8
	60	1.084	0.171	0.396	30.5	6.4
WM-SG60	20	0.878	0.104	0.365	30.5	8.4
		1.114	0.024	0.369	6.5	46.0
	60	1.159	0.024	0.376	6.5	48.1
WM-SF10	20	0.853	0.042	0.319	6.5	24.1
		0.828	0.063	0.296	6.5	13.1
	60	0.657	0.134	0.287	74.5	4.9
WM-FA40	20	0.617	0.108	0.318	62.5	5.7
		0.793	0.116	0.187	38.5	6.8
	60	0.626	0.129	0.215	74.5	4.8
WM-SF10	20	0.652	0.035	0.258	6.5	18.6
		0.654	0.020	0.243	6.5	33.4
	60	0.549	0.023	0.212	6.5	20.2
WM-SF10	60	0.527	0.036	0.195	6.5	14.5

由图 6 和表 2 可知, 在 20 °C 标准养护时, 空白组 WM-BLK 毛细吸收 IPA 的速率最高, 为 0.428 mm/h^{0.5}, 其后依次是 WM-SG60、WM-SF10 和 WM-FA40, 3 种矿物掺合料均会显著降低砂浆毛细吸收 IPA 的速率。与 WM-BLK 相比, 尽管 WM-SG60 组的孔隙率降幅最大(见图 4), 但毛细吸收异丙醇的速率 S_{IPA} 只稍微降低 13.32%(相对值); 虽然 WM-SF10 组的孔隙率有所增大, S_{IPA} 却明显降低 29.23%; WM-FA40 的孔隙率增幅比 WM-SF10 稍低, 但其 S_{IPA} 的降低程度最为显著, 达 41.71%。这表明, 孔径分布对毛细吸收异丙醇的速率 S_{IPA} 的影响程度明显高于孔隙率。由于不同种类矿物掺合料在改变 C-S-H 凝胶的钙硅比等组成与孔结构特征的同时, 必然也会改变干燥预处理导致纳米孔隙整体的粗化程度, 进而显著改变干燥后测试所得毛细吸收异丙醇的速率。换句话说, 掺加不同种类矿物掺合料后, 水泥砂浆的水敏性程度差异明显。

在经历 60 °C 蒸养后, 各组砂浆毛细吸收 IPA 曲

线的整体变化趋势与 20 °C 水养类似。此时, 与空白组 WM-BLK 相比, WM-SG60、WM-SF10 和 WM-FA40 的 S_{IPA} 分别降低 28.66%、52.87% 和 52.43%。相较于 20 °C 水养时, WM-SG60、WM-SF10 和 WM-FA40 的 S_{IPA} 分别降低 13.32%、29.23% 和 41.70%, 在 60 °C 蒸养后, 各组砂浆试件毛细吸收 IPA 速率的降幅更大。此外, 在 60 °C 蒸养后, 各组砂浆毛细吸收 IPA 的速率均低于 20 °C 水养时的相应数值。显然, 高温养护进一步激发矿物掺合料的活性, 提高水泥及矿物掺合料的水化程度, 对砂浆孔结构的影响程度提高, 使毛细吸收 IPA 的速率降幅更大。

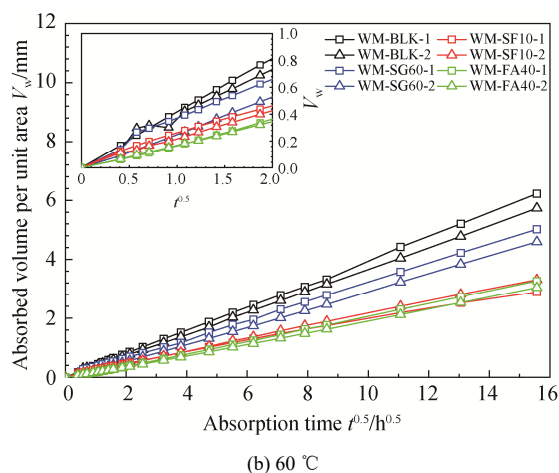
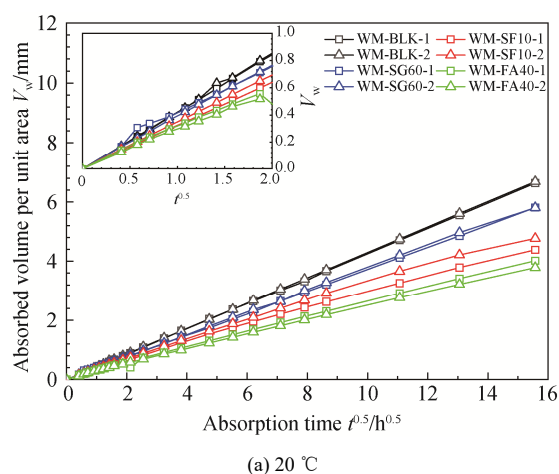


图 6 不同温度下养护水泥砂浆毛细吸收异丙醇数据
Fig. 6 Capillary absorption of isopropanol into cement mortars curing at different temperature

3.3 毛细吸收水分

各组砂浆试件毛细吸水的实测数据见图 7。在长达 10 d 的吸水过程中, 所有砂浆试件毛细吸水曲线在一定时间后均显著偏离根号时间线性规律, 且均可观察到第 2 线性段。利用式(7)进行拟合, 可得

各组砂浆毛细吸水速率 S_1 和 S_2 , 结果见表 2。

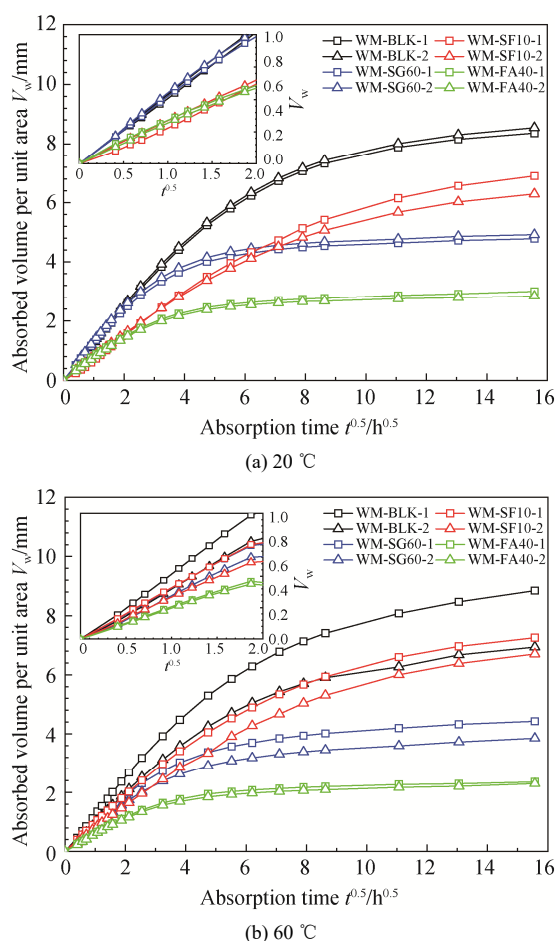


图 7 不同温度养护下水泥砂浆的毛细吸收水数据

Fig. 7 Capillary absorption of water into cement mortars curing at different temperature

从表 2 和图 7 可见, 20 °C 标养时, WM-SG60 砂浆的初始毛细吸水速率 S_1 最大, 为 $1.137 \text{ mm/h}^{0.5}$, 其后依次是 WM-BLK、WM-SF10 和 WM-FA40 组。与空白组 WM-BLK 相比, WM-SG60 的 S_1 有所增大, 增幅为 10.61%; WM-SF10 和 WM-FA40 的 S_1 分别降低 37.96%、36.42%, 降幅很接近。此外, WM-SF10 偏离时间 τ 最长, 达 68.5 h, 其后依次是 WM-BLK、WM-SG60 和 WM-FA10。与空白组 WM-BLK 相比, WM-SF10 的偏离时间 τ 有所增大, 增幅为 77.92%; WM-SG60 和 WM-FA40 的偏离时间 τ 显著降低, 且降幅均为 83.12%。与偏离时间 τ 的排序类似, WM-SF10 的 2 次毛细吸水速率 S_2 最大, 其后依次是 WM-BLK、WM-SG60 和 WM-FA40。与 WM-BLK 相比, WM-SF10 的 S_2 明显增大, 增幅为 35.79%; WM-SG60 和 WM-FA40 组的 S_2 均显著降低, 降幅分别为 72.87%、69.27%。

60 °C 蒸养时, 各组砂浆毛细吸水曲线整体趋势

与 20 °C 标养一致。WM-BLK 与 WM-SF10 的初始线性阶段和过渡阶段持续时间较长, 而 WM-SG60 和 WM-FA40 的偏离时间均相对较早, 且过渡阶段持续时间较短。矿物掺合料的掺加对砂浆毛细吸水过程产生了显著影响, 主要表现为初始毛细吸水速率 S_1 、偏离时间 τ 和 2 次毛细吸水速率 S_2 发生变化, 根源在于各组砂浆的水敏性程度有差异。

3.4 本征毛细吸收速率

多孔材料毛细吸收液体的速率与所吸收液体的性质有关, 而本征毛细吸收速率则与液体性质无关。为横向对比分析水泥砂浆对 IPA 和水的毛细吸收性能, 根据式(6)计算各组砂浆试件初始阶段的本征毛细吸水速率 $S_{\text{int,w}}$ 和本征毛细吸收 IPA 的速率 $S_{\text{int,IPA}}$, 结果见表 3 和图 8。20 °C 时, 水和异丙醇的表面张力 σ 分别取 72.82 mN/m 和 21.44 mN/m , 动黏滞系数 η 分别取 $1.01 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 和 $2.40 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

表 3 各组砂浆的本征毛细吸收速率

Table 3 Intrinsic sorptivity of mortars absorbing IPA and water

Mortar	Temperature/°C	Intrinsic sorptivity Initial stage / $\text{mm}^{0.5}$		$S_{\text{int,IPA}}/S_{\text{int,w}}$
		$S_{\text{int,w}}$	$S_{\text{int,IPA}}$	
WM-BLK	20	6.343	7.513	1.184
		6.395	7.594	1.188
		6.721	6.994	1.041
WM-SG60	20	5.448	6.375	1.170
		6.908	6.486	0.939
		7.187	6.613	0.920
WM-SF10	20	5.289	5.561	1.051
		5.136	5.220	1.016
		4.078	5.079	1.246
WM-FA40	20	3.828	5.616	1.467
		3.306	4.917	1.487
		3.881	3.815	0.983
WM-SG60	60	4.045	4.542	1.123
		4.056	4.267	1.052
		3.404	3.741	1.099
WM-SF10	60	3.269	3.448	1.055

在 20 °C 标养时, 空白组 WM-BLK 的本征毛细吸收速率 $S_{\text{int,w}}$ 和 $S_{\text{int,IPA}}$ 分别为 $6.37 \text{ mm}^{0.5}$ 和 $7.55 \text{ mm}^{0.5}$ 。与 WM-BLK 的 $S_{\text{int,w}}$ 和 $S_{\text{int,IPA}}$ 相比, WM-SF10 分别降低 37.93% 和 29.21%; WM-FA40 分别降低 36.39% 和 41.69%; WM-SG60 的 $S_{\text{int,w}}$ 升高 10.66%, WM-SG60 的 $S_{\text{int,IPA}}$ 降低 13.29%。对比分析各组砂浆本征毛细吸收速率 $S_{\text{int,IPA}}$ 与 $S_{\text{int,w}}$ 的比值可知, WM-SF10 的 $S_{\text{int,IPA}}/S_{\text{int,w}}$ 最大达 1.36, 其后依次是 WM-BLK、WM-FA40 和 WM-SG60。60 °C 蒸养后,

各组砂浆试件的本征毛细吸收速率降幅均比 20 °C 标养更大。

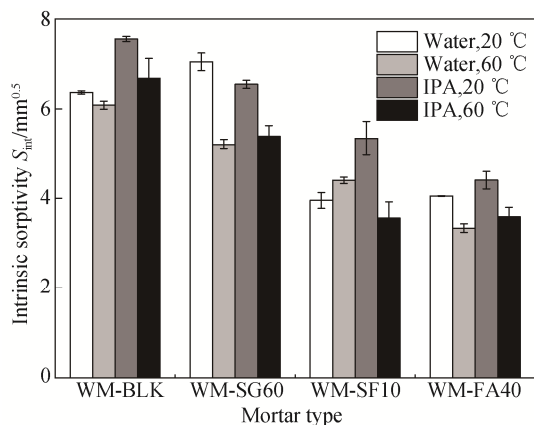


图 8 各组砂浆的本征毛细吸收速率

Fig. 8 Intrinsic sorptivity of different mortars

4 毛细吸水异常程度分析

4.1 毛细吸收过程异常的表征方法

依据多孔介质非饱和和流动理论可知，如果液体的毛细吸收过程仅由毛细压力驱动，则单位面积的累积吸收体积与吸收时间的算数平方根成正比。然而，从前述试验结果可见，该线性关系仅在毛细吸收异丙醇时成立，毛细吸水过程则或早或晚将发生偏离。高掺不同矿物掺合料后，砂浆的毛细吸水曲线存在显著差异，偏离时间 τ 、偏离程度 S_1/S_2 和本征毛细吸收速率的比值 $S_{int,IPA}/S_{int,w}$ 均发生不同程度的变化。

依据 C-S-H 凝胶干缩湿胀导致纳米孔结构变化的水敏性内涵^[5]可知，由于 C-S-H 凝胶与水一接触就开始膨胀，初始阶段毛细吸水过程主要由干燥预处理后、已经明显粗化的孔结构控制。毛细吸水初期，C-S-H 凝胶膨胀但空间充裕，毛细吸水过程依然满足根号时间线性规律，但受水敏性影响，水的本征毛细吸收速率相比异丙醇有所降低。也就是说，若 C-S-H 凝胶的水敏性越强，则本征毛细吸收速率比值 $S_{int,IPA}/S_{int,w}$ 越大。在吸水一定时间后，浸润表层的 C-S-H 凝胶膨胀显著，浸润层的渗透率显著降低，进而阻碍毛细吸水进程，毛细吸水过程进入过渡段。若 C-S-H 凝胶吸水膨胀越快，则毛细吸水过程将越早偏离根号时间线性规律，偏离时间 τ 越小。在毛细吸水过程的后期，表层 C-S-H 凝胶膨胀接近完成，表层的孔结构明显细化，其水分渗透率可能降低 2~3 个数量级^[24–25]，此时通过毛细作用吸收的水分必须透过表层才能进入试件内部，毛细吸收速

率主要由水分流过表层的速率控制，即由吸水后显著细化的孔结构和明显降低的水分渗透率控制，并可能进入第 2 线性段，进而可以定义 2 次毛细吸水速率。若 C-S-H 凝胶的水敏性越强，则初始和二次毛细吸水速率的差异越明显，比值 S_1/S_2 越大，可以用来表示毛细吸水过程的偏离程度。

根据对水敏性如何影响毛细吸水过程的定性分析可知，若本征毛细吸收速率的比值 $S_{int,IPA}/S_{int,w}$ 越大、偏离时间 τ 越小、偏离程度 S_1/S_2 越大，则 C-S-H 凝胶或水泥基材料水敏性程度或湿胀速度越高。这 3 个参数分别通过对 C-S-H 凝胶湿胀的初始阶段膨胀影响程度、膨胀影响速度及吸水前后期膨胀影响差异这 3 个不同角度来综合表征水敏性。

4.2 矿物掺合料影响水敏性的程度

水敏性程度与 C-S-H 凝胶的组成和结构密切相关。因矿物掺合料的种类和掺量不同，水泥砂浆的水敏性程度不一。以偏离时间 τ 、偏离程度 S_1/S_2 和本征毛细吸收速率的比值 $S_{int,IPA}/S_{int,w}$ 作为水敏性程度的表征指标，将各标养砂浆材料的指标值按顺序排列，见表 4。

表 4 不同温度养护砂浆材料水敏性程度的表征指标
Table 4 Indicators of water sensitivity for standard-cured and heat-treated mortars

Parameter	Temperatur/°C	WM-SF10	WM-BLK	WM-FA40	WM-SG60
τ/h	20	68.50	38.50	6.50	6.50
	60	56.50	30.50	6.50	6.50
S_1/S_2	20	5.32	11.54	25.97	47.04
	60	5.83	7.39	17.36	18.60
$S_{int,IPA}/S_{int,w}$	20	1.36	1.19	1.09	0.93
	60	1.23	1.11	1.08	1.03

表 4 可见，无论标养还是经历 60 °C 蒸养条件后，WM-SF10、WM-BLK、WM-FA40 和 WM-SG60 的偏离时间 τ 近似依次减小，且偏离程度 S_1/S_2 依次增大，这均说明他们的水敏性程度依次提高；但本征毛细吸收速率的比值 $S_{int,IPA}/S_{int,w}$ 却依次减小，这与水敏性逐渐增强不符。此外，本研究测试所得比值 $S_{int,IPA}/S_{int,w}$ 显著小于文献[26]报道的 1.5~2.0，反而与数值模拟计算^[19–20]所得 1.12 左右比较吻合。值得注意的是，在 20 °C 标养时，高掺矿渣砂浆的比值 $S_{int,IPA}/S_{int,w}$ 均小于 1，类似的试验现象在其他研究^[27–29]中也有所报道，但均未能给出合理解释。这可能是由于干燥预处理时，高掺矿渣砂浆会产生明显的微裂纹损伤等，导致初始毛细吸水速率及其本征值 $S_{int,w}$ 明显偏大，后续有待进一步研究。

实际上,在计算本征毛细吸水速率时,也默认采用了孔结构不随吸水过程发生变化的假设。若 C-S-H 凝胶具有的水敏性特征导致孔结构在接触水分后随即开始发生显著变化,理论上毛细吸水率就不应该再与吸水时间平方根成正比。但实际上,水泥基材料在或长或短的初始阶段依然服从根号时间线性规律(见图 7),这可能与 C-S-H 凝胶遇水膨胀的动力学过程有关,图 2 的测试结果表明,该膨胀过程持续时间很长,相关机理有待研究发掘。

依据实测毛细吸水曲线,总是可以定义偏离时间 τ 和偏离程度 S_1/S_2 。这 2 个指标随矿物掺合料的变化规律说明,硅灰会显著降低砂浆的水敏性,而高掺矿渣和粉煤灰则强化砂浆的水敏性,且矿渣的强化程度更为显著。结合表 1 所列各胶凝材料的化学组成可知,硅灰以 SiO_2 为主,其 2 次水化产物的 Ca/Si 比可能低至 1^[30],进而拉低 C-S-H 凝胶的平均 Ca/Si 比,并导致水敏性降低,这可能是因为低 Ca/Si 比的 C-S-H 凝胶具有较低的水敏性^[31]。此外,粉煤灰的 SiO_2 含量相对较低,且含一定量 CaO,高掺粉煤灰虽然也会拉低 C-S-H 凝胶的平均 Ca/Si 比,但降低幅度较小^[32],且 C-S-H 凝胶的含量会增加,进而强化水敏性。矿渣的 CaO 含量更高,此时高掺矿渣砂浆的 C-S-H 凝胶含量和 Ca/Si 比均较高,其水敏性也最为显著。这也就是说,水泥基材料的水敏性程度与其 C-S-H 凝胶的含量及其 Ca/Si 比正相关。

4.3 干湿循环条件下矿物掺合料对耐久性能的影响

依据水敏性可知,C-S-H 凝胶吸水膨胀,导致水泥基材料孔结构细化,水分渗透率和毛细吸水速率显著降低,这与自密封效应(Self-sealing effect)类似^[33]。若砂浆的水敏性程度越高,则毛细吸水时的自密封效应越显著,其在干湿循环条件下的耐久性则越好。

结合图 4 所示孔隙率和表 2 所列毛细吸水速率 $S_{1,2}$ 可知,掺硅灰并不能提升砂浆的密实度,同时显著降低其水敏性,虽然 S_1 降低显著,但 S_2 依然较高,这对干湿循环条件下的耐久性能不利^[34]。高掺粉煤灰对砂浆密实度和 S_1 的影响与硅灰类似,但由于它能提高砂浆水敏性,使得 S_2 远比高掺硅灰砂浆小。相关试验研究表明^[35-36],随粉煤灰掺量的增加,孔结构逐渐细化,表观氯离子扩散系数随着暴露时间延长而迅速降低。说明粉煤灰比硅灰更适用于干湿循环条件下的氯盐环境等^[37-38]。此外,高掺矿渣虽能显著提高砂浆的密实度,但高掺矿渣后砂浆的 S_1 值甚至会有些许提高,接触液态水时会快速吸收水分,这

对耐久性不利;然而,因高掺矿渣会显著提升水敏性,导致 S_2 的数值显著降低且明显低于高掺粉煤灰组,使初期快速吸收水分的影响范围较小,且后期继续吸水的速率很低,这对耐久性又十分有利^[39-41]。部分试验研究还发现,在合理掺量范围内,矿渣的掺入有利于减缓氯离子扩散作用,且养护温度的升高和暴露时间的延长均会减小其有效扩散系数^[42-43]。

在毛细吸水过程中(见图 6 和表 2),高掺矿渣和粉煤灰的水泥砂浆在吸水后期表现出更低的毛细吸水速率,这与 C-S-H 凝胶吸水膨胀导致的自密封效应有关。考虑到水分渗透率、毛细吸水速率和侵蚀性离子的对流扩散传输速率成正相关,结合孔结构在干湿过程中的变化规律可知,这种自密封效应能够降低湿润后期水分及侵蚀性离子继续透过表层向内部迁移的速率与进程^[44],也能抑制干燥过程中水泥基材料水分和离子的迁移,最终综合降低水泥基材料水分及离子分布对干湿循环作用的响应。从这个角度定性地看,高掺矿渣和粉煤灰均有利于提升干湿循环条件下的耐久性能,且复掺矿渣和粉煤灰将具有更加优越的耐久性能。

5 结论

通过测试高掺硅灰、矿渣和粉煤灰水泥砂浆毛细吸水与吸收异丙醇过程,结合低场磁共振技术测孔结果,明确了矿物掺合料对砂浆毛细吸收过程的影响,并从孔结构变化角度分析其内在机理,为耐久性分析评价提供指导。主要结论如下:

1) 3 种矿物掺合料的掺入均会降低毛细吸收异丙醇速率,且粉煤灰降低效果最显著;在毛细吸水初期,矿渣显著提高砂浆毛细吸水速率,硅灰与粉煤灰则表现出减缓作用;在后期,硅灰显著提高砂浆毛细吸水速率,矿渣和粉煤灰则均降低其毛细吸水速率。矿渣和粉煤灰的掺入均会明显增大初期和后期毛细吸水速率的差异。

2) 高掺硅灰会降低水泥基材料的水敏性,高掺矿渣和粉煤灰则会提高水敏性。使毛细吸水过程偏离根号时间线性规律的时间提前,且偏离程度加剧。高掺矿渣对水敏性的提高程度最为显著,高温蒸养会稍微降低水敏性,但对高掺硅灰和粉煤灰砂浆的水敏性几乎无影响。

参考文献:

- [1] ZHOU C S, ZHANG X Y, WANG Z D, et al. Water sensitivity of cement-based materials[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(9): 4279-4296.

- [2] 李春秋, 李克非. 干湿交替下层混凝土中氯离子传输: 原理、试验和模拟[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(4): 581–589.
LI Chunqiu, LI Kefei. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(4): 581–589.
- [3] HALL C. Water sorptivity of mortars and concretes: A review[J]. Mag Concr Res, 1989, 41(147): 51–61.
- [4] HALL C, HOFF W D. Water transport in brick, Stone & Concr [M]. 2012, 75: 398–412.
- [5] 周春圣. 水泥基材料水分敏感性理论——低场磁共振技术创新应用[M]. 2024.
- [4] HALL C, HOFF W D. Water Transport in Brick, Stone and Concrete[M]. London: CRC Press, 2021.
- [6] SKIBSTED J, SNELLINGS R. Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends[J]. Cem Concr Res, 2019, 124: 105799.
- [7] CYR M. Influence of supplementary cementitious materials (SCMs) on concrete durability[M]//Eco-Efficient Concrete. Amsterdam: Elsevier, 2013: 153–197.
- [8] ELAHI A, BASHEER P A M, NANUKUTTAN S V, et al. Mechanical and durability properties of high performance concretes containing supplementary cementitious materials[J]. Constr Build Mater, 2010, 24(3): 292–299.
- [9] TOUTANJI H, DELATTE N, AGGOUN S, et al. Effect of supplementary cementitious materials on the compressive strength and durability of short-term cured concrete[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(2): 311–319.
- [10] TASDEMIR C. Combined effects of mineral admixtures and curing conditions on the sorptivity coefficient of concrete[J]. Cem Concr Res, 2003, 33(10): 1637–1642.
- [11] ALDERETE N, VILLAGRÁN ZACCARDI Y A, DE BELIE N. Insight into the secondary imbibition rate of concrete and its relationship with curing time[J]. RILEM Tech Lett, 2020, 5: 123–130.
- [12] LOCKINGTON D, PARLANGE J Y, DUX P. Sorptivity and the estimation of water penetration into unsaturated concrete[J]. Mater Struct, 1999, 32(5): 342–347.
- [13] FISCHER N, HAERDTL R, McDONALD P J. Observation of the redistribution of nanoscale water filled porosity in cement based materials during wetting[J]. Cem Concr Res, 2015, 68: 148–155.
- [14] GAJEWICZ A M, GARTNER E, KANG K, et al. A ^1H NMR relaxometry investigation of gel-pore drying shrinkage in cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2016, 86: 12–19.
- [15] HALL C. Anomalous diffusion in unsaturated flow: Fact or fiction?[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(3): 378–385.
- [16] PARROTT L J. Water absorption in cover concrete[J]. Mater Struct, 1992, 25(5): 284–292.
- [17] HALL C, HOFF W D, TAYLOR S C, et al. Water anomaly in capillary liquid absorption by cement-based materials[J]. J Mater Sci Lett, 1995, 14(17): 1178–1181.
- [18] KAUFMANN J, STUDER W. One-dimensional water transport in covercrete—Application of non-destructive methods[J]. Mater Struct, 1995, 28(2): 115–124.
- [19] ZHOU C S, REN F Z, ZENG Q, et al. Pore-size resolved water vapor adsorption kinetics of white cement mortars as viewed from proton NMR relaxation[J]. Cem Concr Res, 2018, 105: 31–43.
- [20] ZHOU C S, REN F Z, WANG Z D, et al. Why permeability to water is anomalously lower than that to many other fluids for cement-based material?[J]. Cem Concr Res, 2017, 100: 373–384.
- [21] HALPERIN W P, JEHNG J Y, SONG Y Q. Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distributions in a hydrating cement paste[J]. Magn Reson Imaging, 1994, 12(2): 169–173.
- [22] 谢恩慧, 周春圣. 利用低场磁共振弛豫测孔技术预测水泥基材料的水分渗透率[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(11): 1808–1816.
XIE Enhui, ZHOU Chunsheng. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(11): 1808–1816.
- [23] 梁华明, 张笑与, 郭鑫志, 等. 掺膨胀剂水泥净浆膨胀变形的低场磁共振原状解析[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(8): 1–8.
LIANG Huaming, ZHANG Xiaoyu, GUO Xinzhi, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(8): 1–8.
- [24] HEARN N. Comparison of water and propan-2-ol permeability in mortar specimens[J]. Adv Cem Res, 1996, 8(30): 81–86.
- [25] LOOSVELDT H, LAFHAJ Z, SKOCZYLAS F. Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar[J]. Cem Concr Res, 2002, 32(9): 1357–1363.
- [26] HANŽIČ L, KOSEC L, ANŽEL I. Capillary absorption in concrete and the Lucas–Washburn equation[J]. Cem Concr Compos, 2010, 32(1): 84–91.
- [27] ZHANG Z D, ANGST U. Different anomalies of two-stage water absorption in carbonated and non-carbonated cement-based materials[J]. Cem Concr Res, 2024, 183: 107560.
- [28] ZDZIENICKA A, JAŃCZUK B. Wettability of quartz by aqueous solution of cationic surfactants and short chain alcohols mixtures[J]. Mater Chem Phys, 2010, 124(1): 569–574.
- [29] ZDZIENICKA A, JAŃCZUK B. Wettability of quartz in presence of nonionic surfactants and short chain alcohols mixtures[J]. J Colloid Interface Sci, 2010, 343(2): 594–601.
- [30] AIRCIN P C., Condensed silica fume, faculté de sciences appliquées[M]. 1983.
- [31] GABOREAU S, GRANGEON S, CLARET F, et al. Hydration properties and interlayer organization in synthetic C-S-H[J]. Langmuir, 2020, 36(32): 9449–9464.
- [32] Samuel O. Sorptivity of cement combination concretes containing Portland cement, fly ash and metakaolin[J]. Cem Concr Res, 2012, 2(5): 1953–1959.
- [33] HEARN N. Self-sealing, autogenous healing and continued hydration: What is the difference?[J]. Mater Struct, 1998, 31(8): 563–567.
- [34] XU G, LI Y P, SU Y B, et al. Chloride ion transport mechanism in concrete due to wetting and drying cycles[J]. Struct Concr, 2015, 16(2): 289–296.
- [35] 卢剑雄, 余红发, 冯滔滔, 等. 粉煤灰混凝土在海洋环境中的氯离子扩散系数演变规律[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(7): 1731–1735.
LU Jianxiong, YU Hongfa, FENG Taotao, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2015, 34(7): 1731–1735.
- [36] JI Y J, CAHYADI J H. Effects of densified silica fume on microstructure and compressive strength of blended cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2003, 33(10): 1543–1548.
- [37] LUO D M, LI F, NIU D T. Study on the deterioration of concrete performance in saline soil area under the combined effect of high low temperatures, chloride and sulfate salts[J]. Cem Concr Compos, 2024, 150: 105531.
- [38] JIANG G H, MIN X B, KE Y, et al. Solidification/stabilization of highly toxic arsenic-alkali residue by MSWI fly ash-based cementitious material containing Friedel’s salt: Efficiency and mechanism[J]. J Hazard Mater, 2022, 425: 127992.

- [39] SONG H W, SARASWATHY V. Studies on the corrosion resistance of reinforced steel in concrete with ground granulated blast-furnace slag: An overview[J]. *J Hazard Mater*, 2006, 138(2): 226–233.
- [40] ÖZBAY E, ERDEMİR M, DURMUŞ H İ. Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties—A review[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 105: 423–434.
- [41] MANGAT P S, KHATIB J M. Influence of fly ash, silica fume, and slag on sulfate resistance of concrete[J]. *ACI Mater J*, 1993, 92(5): 542–552.
- [42] 王思吉. 干湿循环下含矿物掺合料混凝土中氯离子的传输实验与模拟研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2022.
- WANG Siji. Experimental and simulation study on chloride ion transport in mineral admixture concrete under wet dry cycle [D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2022.
- [43] PETCHERDCHOO A. Closed-form solutions for modeling chloride transport in unsaturated concrete under wet-dry cycles of chloride attack[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 176: 638–651.
- [44] MORENO J D, BONILLA M, ADAM J M, et al. Determining corrosion levels in the reinforcement rebars of buildings in coastal areas. A case study in the mediterranean coastline[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 100: 11–21.

Influence of Supplementary Cementitious Materials on Capillary Absorption Properties of Cement Mortars

LU Yifei¹, WANG Jie², LIANG Huaming¹, YANG Zhenli¹, ZHOU Chunsheng¹

(1. School of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

2. Cultural Heritage Rehabilitation Institute of China Railway Academy, Chengdu 610036, China)

Extended Abstract

The capillary water absorption behavior of cement-based materials deviates progressively from the classical unsaturated flow theories due to specific interactions between water and cement hydrates. Although the impact of supplementary cementitious materials on the initial capillary sorptivity has been widely investigated, their influence on anomalous capillary absorption behavior need further exploration. By taking the technical advantage of low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR), this study investigates the long-term capillary absorption of water and isopropanol (IPA) into white cement mortars with high content of fly ash, slag, and silica fume.

Introduction The durability of cement-based materials is significantly influenced by the transport processes of water, gases such as CO₂, and ions like Cl⁻. Water transport, particularly capillary water absorption, is crucial for durability performance. In most engineering practices, cement-based materials are non-saturated, making capillary water absorption the primary mode of water transport. This process is driven by capillary pressure arising from the meniscus within pores and is governed by the extended Darcy's law or the Richard's equation. In one-dimensional capillary absorption scenarios, theoretically there exists a linear relationship between the cumulative absorbed volume per unit area and the square root of absorption time, which is known as the square root of time linear law. The slope obtained from linear fitting is defined as the capillary sorptivity, which serves as a quantitative indicator of durability. However, long-term capillary water absorption often deviates from this linear law due to specific physicochemical interactions between water and cement hydrates, especially calcium silicate hydrate (C-S-H) gel. The widespread use of supplementary cementitious materials such as fly ash, slag, and silica fume alters the composition and micro-structure of C-S-H gel through secondary hydration reactions, significantly impacting the properties of cement-based materials. Although the capillary sorptivity has been well recognized as a durability indicator, the anomalous phenomena observed during long-term capillary water absorption are frequently overlooked, leading to incomplete research and inconclusive findings. This study focuses on the long-term capillary absorption processes of water and IPA into cement mortars with representative supplementary cementitious materials, including fly ash, slag, and silica fume. The aim is to elucidate the influence mechanisms of supplementary cementitious materials on the capillary absorption properties of cement mortars.

Methods The experimental section focused on investigating the impact of supplementary cementitious materials on the capillary absorption behavior of cement mortars. Samples were prepared with sands, white cement and high contents of fly ash, slag, and silica fume. These specimens were subjected to both standard curing at 20 °C and accelerated curing at 60 °C to assess the influence of curing temperature. Testing methods encompassed capillary absorption tests using IPA and water, along with low-field magnetic resonance relaxation technique to analyze pore structure evolution. The capillary sorptivity were determined by fitting the experimental data to a square root of time linear law, and deviations from this law were analyzed to characterize water sensitivity. Data analysis involved examining changes in capillary sorptivity, deviation times, and pore structure characteristics to elucidate the mechanisms by which supplementary cementitious materials affect the capillary absorption properties of cement mortar.

Results and discussion The incorporation of fly ash, slag, and silica fume significantly alters the capillary sorptivity of both IPA and water into cement mortar. Specifically, all three supplementary cementitious materials reduce the capillary sorptivity of IPA, with fly ash exhibiting the most pronounced effect. During the initial stage of capillary absorption of water, slag increases the sorptivity, while silica fume and fly ash decrease it. In the later stage, high silica fume content notably enhances the sorptivity, whereas high slag

and fly ash contents decrease it. The water sensitivity of cement-based materials is also affected. High slag and fly ash increases the water sensitivity of cement mortars, leading to earlier deviation from the initial linear law and higher degrees of deviation in later stages. These findings indicate that supplementary cementitious materials modify the composition and microstructure of C-S-H gel, thereby affecting the water sensitivity and durability of cement-based materials.

Conclusions The addition of three supplementary cementitious materials will reduce the capillary sorptivity of isopropanol, and the reduction effect of fly ash is most significant. In the initial stage of capillary absorption of water, slag significantly increases the initial sorptivity of mortar, while silica fume and fly ash show inhibiting effects. In the later stage, silica fume significantly increases the secondary sorptivity of water into mortar, while slag and fly ash both decrease their secondary sorptivity. The addition of slag and fly ash will significantly increase the difference between the initial and secondary capillary sorptivity. High content of silica fume can reduce the water sensitivity of cement-based materials, while high content of slag and fly ash can improve the water sensitivity, so as to advance the deviation of capillary absorption of water from the square root of time linear law and to increase the degree of deviation. The improvement of water sensitivity is the most significant for the mortar with high slag substitution. Curing at high temperature slightly reduces the water sensitivity of mortar with high slag content, but almost has no effect on the water sensitivity of mortars with high silica fume and fly ash contents.

Keywords supplementary cementitious materials; cement mortar; capillary absorption; water sensitivity