

水泥基材料毛细吸水过程及其速率研究进展

郭鑫志¹, 张 昀¹, 曾 强², 王振地³, 洪舒贤⁴, 王祖琦⁵, 周春圣¹

(1. 哈尔滨工业大学土木工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 浙江大学土木工程学院, 杭州 310058;

3. 中国建筑材料科学研究总院有限公司, 绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100024;

4. 深圳大学土木与交通工程学院, 广东省滨海土木工程耐久性重点实验室, 广东 深圳 518000;

5. 中国建筑科学研究院有限公司, 北京 100013)

摘 要: 水分传输是决定水泥基材料耐久性能与结构服役寿命的关键基础要素。由于实际服役混凝土结构绝大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。深入分析毛细吸水过程及其速率, 对量化研究并提升水泥基材料的耐久性能具有重要意义。针对水泥基材料毛细吸水过程及其速率, 本文系统阐述了毛细吸水理论背景及其关键异常; 归纳了国内外现行毛细吸水速率测试标准, 总结评价各标准对混凝土试件的形状、尺寸、预处理与测试方法的异同; 系统整理并分析相关试验研究所得毛细吸水速率实测数据, 探究混凝土原材料、配合比、养护制度、预处理方式与测试细节等因素对毛细吸水速率的影响; 重点梳理毛细吸水速率与其他宏观性能及耐久性能表征指标的关联, 并对毛细吸水理论研究、毛细吸水速率指标的标准化测试与定量表征耐久性的工程应用等进行展望。

关键词: 耐久性; 介质传输; 毛细吸水; 非饱和流动理论; 水分敏感性

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)05-1369-20

网络出版时间: 2025-03-26



混凝土是土木工程领域应用最为广泛的大宗建筑材料。混凝土耐久性对工程结构的安全性和经济性意义重大。水泥和混凝土的生产应用需要消耗大量资源、能源并排放大量二氧化碳, 给自然环境带来巨大压力。我国大规模基础设施建设仍将持续较长时间, 水泥和混凝土产销量依然将保持高位运行, 在土木工程行业可持续发展尤其是国家双碳战略的要求下, 保障混凝土材料耐久性、延长混凝土结构使用寿命是必然选择。

混凝土耐久性的概念比较笼统。在不同服役环境条件下, 导致混凝土结构耐久性劣化的诱因多种多样, 物理-化学-力学劣化机理和过程非常复杂。但总体上均与混凝土和服役环境之间发生的物质、能量交换密切相关。无论是混凝土碳化和氯盐侵蚀导致的钢筋锈蚀问题, 还是冻融破坏、硫酸盐腐蚀和碱骨料反应等, 都主要受水、气和离子等侵蚀性介质向材料内部的迁移过程控制。混凝土越密实, 则其抵抗水、气和离子传输的能力越强, 耐久性通常

也就越高。材料内部孔隙是介质迁移的主要通道, 它的含水状态直接决定气体和离子的迁移速率与进程。从这个角度来看, 混凝土材料的水分传输性质更为基础且十分关键, 它对混凝土耐久性分析评价具有重要价值。

渗透性是评价混凝土材料耐久性性能的重要指标。在实际工程中, 除水下和水利工程结构等少数工况外, 受水泥水化及其高密实度限制, 混凝土结构材料几乎总是无法达到饱和状态。狭义上, 水分渗透过程指在静水压力梯度驱动下水分通过饱和和多孔材料的过程。由于实际混凝土材料几乎总是处于非饱和状态, 该过程在实际工程中很少发生。对普遍存在的非饱和混凝土材料来说, 由毛细压力驱动的毛细传输过程是传输效率最高的水分传输方式, 这也是干湿循环条件下氯盐侵蚀等环境作用更为严酷的重要原因。

毛细传输是液态水在毛细压力驱动下的非饱和渗透过程, 除与由孔结构决定的渗透性关系密切外,

收稿日期: 2024-11-24。 修订日期: 2024-12-28。

基金项目: 国家自然科学基金(52478243)。

第一作者: 郭鑫志(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 周春圣(1983—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-11-24. Revised date: 2024-12-28.

First author: GUO Xinzhi (1998—), male, Master candidate.

E-mail: 22s033019@stu.hit.edu.cn

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

E-mail: c_s_zhou@hit.edu.cn

还受由含水饱和度决定的毛细压力控制,这使得毛细传输过程比静水压力驱动的饱和渗透过程复杂得多。然而,对初始水分分布均匀的均质多孔材料来说,当它单边接触液态水时,水分被吸入多孔材料内部的一维过程理论上满足根号时间线性规律,即单位面积的吸水体积与吸水时间的算数平方根成正比,对应斜率即为毛细吸水速率,常用变量 S 来表示。在定量表征混凝土耐久性时,毛细吸水速率具有显著优势,它的测定非常简便易行,只需连续监测较薄试件在单面毛细吸水过程中的质量变化即可计算得到,即便最为普通的实验室也均具备相应的测试条件^[1]。此外,毛细吸水速率测试对厚度较薄的钢筋混凝土结构保护层同样适用。作为保护钢筋免受环境作用侵蚀的主要屏障,保护层的传输性能可直接采用毛细吸水速率进行有效评价。显然,在定量分析评价混凝土耐久性优劣时,毛细吸水速率具有很大潜力。

自从发现根号时间线性规律以来,理论界和工程界对砖、石及混凝土等建筑材料的毛细吸水过程及其速率开展了系统广泛的研究,对毛细吸水速率的物理意义及其工程应用取得了重要进展,但在某些方面依然存在显著不足^[2]。值得一提的是,由于水泥水化产物尤其是 C-S-H 凝胶与水之间存在独特的相互作用,导致混凝土材料的毛细吸水过程及其速率呈现出多个非常难以解释的异常现象^[3]。为进一步推动毛细吸水速率在定量分析评价混凝土耐久性方面的应用,本文对水泥基材料毛细吸水过程及其速率相关理论、试验研究及工程应用现状进行总结、评述和展望。

1 毛细吸收过程及其速率的理论背景

1.1 毛细吸收过程的数学描述

本质上,水泥基材料的毛细传输是个非饱和渗透过程,其驱动力是毛细压力。毛细传输性能可利用非常简单的一维毛细吸收试验进行测试。描述该一维毛细吸收过程时,常需做出如下假设:1) 材料为均质多孔材料;2) 初始状态下孔溶液均匀分布;3) 水分传输为一维流动;4) 气态水分扩散传输的贡献可忽略;5) 毛细吸收过程中,材料微观结构不发生变化。当满足上述假设的试件单面接触液体时,依据非饱和流动理论和质量守恒定律,液体被吸入试件的毛细吸收过程可表示为:

$$q = -K(\theta)\nabla P_c(\theta), \frac{\partial \theta}{\partial t} = -\nabla \cdot q \quad (1)$$

其中: q (m/s)、 θ (-)、 K (m/s)、 P_c (m)和 t (s)分别为液体流速、体积含液率、非饱和液体渗透率、毛细压力和毛细吸收时间。对纳米孔含量丰富的水泥基材料来说,毛细压力通常远超重,重力作用对毛细传输的影响可忽略。若将液体扩散率 $D(\theta)$ (m²/s)定义为:

$$D(\theta) = K(\theta) \frac{dP_c(\theta)}{d\theta} \quad (2)$$

则非饱和流动的控制方程式(1)可改写成:

$$q(\theta) = \nabla D(\theta) \nabla \theta \quad (3)$$

尽管上式在数学表达形式上与描述纯分子扩散的控制方程完全一致,但本质上,它描述的是毛细压力梯度驱动的水分渗透过程,并非含水率梯度驱动的扩散过程。对如图 1 所示的一维毛细吸收过程来说,采用水分扩散率可将控制方程式(1)改写成:

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

其中: x (m)是到液体传输距离。与此相对应,边界条件和初始条件可写成:

$$\theta(t > 0, x = 0) = \theta_s, \theta(t = 0, x \rightarrow \infty) = \theta_i \quad (5)$$

其中:下标“i”和“s”分别表示初始状态和毛细饱和状态。若已知多孔材料的液体扩散率 $D(\theta)$,则毛细吸收过程中任意时刻的含液率分布均可通过求解式(4)和式(5)计算得到。

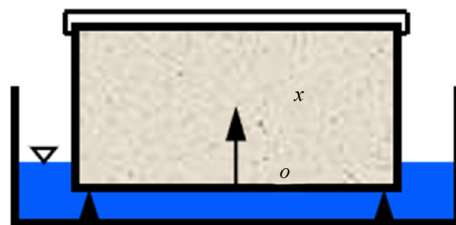


图 1 一维毛细吸收试验

Fig. 1 One-dimensional capillary absorption test

1.2 毛细吸收速率的定义

由式(4)可知,毛细吸收过程的控制方程为偏微分方程,若引入 Boltzmann 变量 λ (m/s^{0.5}):

$$\lambda(\theta) = x / \sqrt{t} \quad (6)$$

则偏微分方程式(4)可简化成常微分方程形式:

$$-\frac{1}{2} \lambda(\theta) = \frac{d}{d\lambda} \left[D(\theta) \frac{d\theta}{d\lambda(\theta)} \right] \quad (7)$$

对应的边界条件式(5)则改写成:

$$\lambda(\theta = \theta_i) = \infty, \lambda(\theta = \theta_s) = 0 \quad (8)$$

由式(6)和式(7)可知,偏微分方程(4)的解可分离

变量并写作:

$$x(\theta, t) = \lambda(\theta)\sqrt{t} \quad (9)$$

也就是说, 含水率剖面 $\theta(x, t)$ 将随根号时间 $\sqrt{t}$ 向前推进, 不同时刻 t 的含水率剖面将统一遵守不随时间发生变化的主曲线 $\lambda(\theta)$, 则在任意 t 时刻, 单位面积的累积吸收体积 $V_w(m)$ 可写作:

$$V_w(t) = \int_{\theta_1}^{\theta_2} x(\theta, t) d\theta = \sqrt{t} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \lambda(\theta) d\theta = S\sqrt{t} \quad (10)$$

其中: 毛细吸收速率 $S(m/s^{0.5})$ 为:

$$S = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \lambda(\theta) d\theta \quad (11)$$

由于主曲线 $\lambda(\theta)$ 在毛细吸收过程中保持不变, 由式(10)可知, 毛细吸收速率 S 是多孔材料传输性能的重要体现。实际测试时, 考虑吸液面处并非理想的一维吸收, 常用下式来计算毛细吸收速率 S ,

$$V_w(t) = S\sqrt{t} + B \quad (12)$$

其中: 截距 $B(m)$ 为反映试件端部效应的拟合系数。对水泥基材料来说, 截距 B 通常大于 0。

1.3 毛细吸收速率的依赖性

依据经典非饱和和流动理论, 多孔材料的毛细吸收速率主要与其孔结构、流体种类及基本性质、初始饱和度等因素决定。由于多孔材料的孔结构及毛细吸水的细微观过程十分复杂, 目前尚缺乏能够描述孔结构与毛细吸收速率相关关系的模型, 本节重点讨论流体种类、初始饱和度与测试温度对毛细吸收速率的影响。

1.3.1 流体种类 根据 Young-Laplace 方程可知, 多孔材料的非饱和和流体传导率 $K(\theta)$ 与流体的动黏滞系数 $\eta(Pa \cdot s)$ 成反比^[4], 且毛细压力 P_c 与接触角 α 的余弦和表面张力 $\sigma(N/m)$ 的乘积成正比。依据毛细吸水速率 S 与毛细压力 P_c 和非饱和流体传导率 $K(\theta)$ 的关系进行严格的理论推导可知^[2], 它对流体性质的依赖性可写作:

$$S = \hat{S} \sqrt{\sigma \cos \alpha / \eta} \quad (13)$$

其中: 本征毛细吸收速率 $\hat{S}$ 是 S 经表面张力 σ 和动黏滞系数 η 归一化处理之后的数值。理论上, 本征毛细吸收速率 $\hat{S}(-)$ 仅由多孔材料的孔结构决定^[5], 与所吸收液体的性质无关, 采用不同液体、在不同温度下进行试验测得的毛细吸收速率 S 与由液体性

质综合决定的变量 $\sqrt{\sigma \cos \alpha / \eta}$ 成正比。

1.3.2 初始饱和度 多孔材料处于非饱和平衡状态时, 弯液面的曲率处处相等, 且与孔壁形成一定的接触角。若初始饱和度不同, 其水分分布状态必然不同, 此时弯液面的曲率半径以及与之对应的毛细压力 P_c 随饱和度发生显著变化。此外, 液体传导率 $K(\theta)$ 也是含液率 θ 的高度非线性函数。结合式(1)和式(10)可知, 毛细吸收速率 S 高度依赖于材料的初始饱和度。

基于试验数据拟合或非饱和流动理论推导, 相关研究已经提出多个用于表征多孔介质毛细吸收速率与初始饱和度关系的数学模型。为更好地分析毛细吸收速率与初始饱和度的联系, 常定义相对毛细吸收速率 $S_r(-)$ 为:

$$S_r = S(\omega_i) / S(\omega_i = 0) \quad (14)$$

其中, $\omega_i(-)$ 为初始饱和度, $S(\omega_i)$ 与 $S(\omega_i = 0)$ 为初始饱和度分别为 ω_i 与 0 时的毛细吸收速率。Philip 基于对土体材料的毛细吸水数据进行分析, 建立了如下经验模型^[6]

$$S_r(\omega_i) = \sqrt{1 - \omega_i} \quad (15)$$

类似地, Yang 等对混凝土材料的毛细吸水速率进行系统测试和拟合分析, 提出的经验模型为^[7]

$$S_r(\omega_i) = 1 - 1.5\omega_i + 0.5\omega_i^2 \quad (16)$$

式(15)和(16)仅包含初始饱和度 ω_i 的影响, 无法考虑具体孔结构特征等关键因素的差异。

基于非饱和流动理论, 假设液体扩散率 D 是饱和度和 ω 的指数函数, 即

$$D(\omega) = D_0 \exp(n\omega) \quad (17)$$

其中: D_0 为饱和度 $\omega=0$ 时的液体扩散率, $n(-)$ 为反映孔隙曲折度等性质影响的形状参数^[8]。对于水泥基材料, 形状参数 n 的典型数值约为 6。基于上述假设和非饱和流动理论分析, Brutsaert^[9]提出了能同时考虑形状参数 n 、孔隙率 ϕ 和初始饱和度 ω_i 影响的模型

$$S_r(\omega_i) = \sqrt{1 - \frac{2n\phi}{2n\phi - 1} \omega_i} \quad (18)$$

类似地, Lockington 等^[10]通过近似解析求解式(4)所得理论模型为

$$S_r(\omega_i) = \sqrt{\frac{\left(\left(2n - 2n\omega_i - \frac{1}{\phi} \right) \exp(n\phi) \right) \exp(n\phi) - \left(n - n\omega_i - \frac{1}{\phi} \right) \exp(n\phi\omega_i)}{(2n - 1/\phi) \exp(n\phi) - n + \frac{1}{\phi}}} \quad (19)$$

该模型同样包含 n 、 ϕ 和 ω_i 这 3 个参数。Brutsaert 模型和 Parlange 模型数学表达式较复杂, 能考虑部分关键孔结构特征的影响, 可以客观反映非饱和传输的物理过程。

利用低场磁共振等原状无损测试技术进行的试验研究发现, 水泥基材料纳米尺度孔结构会随含水率发生显著变化^[11], 这是由于 C-S-H 凝胶具有显著的“干缩湿胀”特性^[12]。Ren 等^[11]考虑毛细吸水过程中孔结构的动态变化, 修正毛细吸水速率与水分扩散率、传导率之间的相关关系, 所得考虑孔结构动态变化的解析模型为

$$S_r(\omega_i) = (1 - \omega_i)^{1.5} \sqrt{\frac{\tau(n)}{\tau[n(1 - \omega_i)]}} \quad (20)$$

其中, $\tau(-)$ 是仅由形状参数 n 决定的系数, 且

$$\tau(n) = \exp(-0.1153 - 0.7314n - 0.0069n^2) \quad (21)$$

对文献报道的试验数据进行拟合分析表明, 式(20)对水泥基材料具有良好的适用性。

若形状参数 n 值取典型值 6, 孔隙率取作典型值 0.2, 由式(15)~式(17)、式(19)~式(20)给出的相对毛细吸水速率与初始饱和度的关系见图 2。

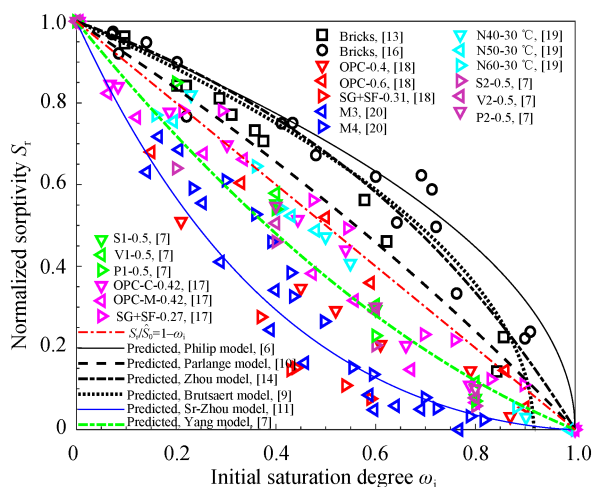


图 2 初始饱和度与相对毛细吸水速率的关系

Fig. 2 Relationship between initial saturation degree and relative sorptivity

从图 2^[6-7, 9-11, 13-20]可见, 基于经典非饱和和流动理论推导所得 Brutsaert 模型式(18)和 Parlange 模型式(19)是凸函数, 二者对烧结黏土砖的毛细吸收速率拟合效果较好, 但与 Philip 经验模型式(15)类似, 均不能有效描述水泥基材料实测数据的变化趋势。而考虑水敏性的 Sr-Zhou 模型式(20)是凹函数, 其与 Yang 经验模型式(16)对水泥基材料实测毛细吸水速率的拟合程度较高。由此可见, 水泥基材料

与砖、石等多孔材料存在显著差异, 适用于前者的数学模型并不适用于后者, 这可能是由于毛细吸水过程中水泥基材料的纳米孔结构会发生显著变化导致。

1.3.3 温度 由于温度会影响液体的表面张力和动黏滞系数, 结合式(13)可知, 它也会影响毛细吸收速率。如果接触角 α 不随温度变化, 且忽略温度对孔结构的影响, 则不同温度 T 下的毛细吸收速率 S 依然由表面张力 σ 和动黏滞系数 η 决定, 即

$$S = \hat{S} \sqrt{\sigma(T) \cos \alpha / \eta(T)} \quad (22)$$

Gummerson 等^[21]在不同温度下进行的毛细吸收试验研究表明, 黏土砖对水和有机液体的毛细吸收速率确实满足式(22)。Taylor 和 Ioannou 等^[22-23]对石灰石也开展了类似的试验研究, 发现它对水和多种有机液体的毛细吸收速率与温度的关系严格服从理论推导所得式(22)。

通常, 液体的动黏滞系数随测试温度的升高而降低, 且其降幅高于表面张力随温度的变化程度, 使得测试温度会对毛细吸收速率产生一定影响。根据式(23), 若温度从 10 °C 上升到 20 °C, 毛细吸水速率将增加约 13%^[21]。

2 毛细吸水过程异常

尽管毛细吸水速率的概念可基于扩展达西定律进行严格数学推导得到, 但实际上, 水泥基材料的非饱和毛细吸水过程在多个方面并不严格遵循式(12), 表现出明显的异常毛细吸水行为^[24]。

2.1 偏离时间平方根定律

依据非饱和和流动理论(见 1.2 节), 均质多孔材料的毛细吸水过程应满足根号时间线性规律。试验研究表明, 大量无机建筑材料在毛细吸收过程中严格遵循该线性规律^[2]。例如, 无论吸收水分还是其他有机液体, 在湿润前锋到达试件顶面前, 石灰石的毛细吸收过程始终遵循该线性规律^[22]。对水泥砂浆来说, 当其毛细吸收正癸烷时, 在长达 16 d 的时间范围内始终遵循该线性规律^[25], 如图 3 所示。然而, 当水泥基材料毛细吸收水分时, 仅在初始几个小时到几十个小时范围内, 根号时间线性规律成立^[26-27], 此后吸水曲线逐渐偏离初始线性规律, 且偏离程度随时间逐渐提高, 后期可能满足其他根号时间线性规律。毛细吸水曲线第二线性段的斜率可定义为二次毛细吸水速率 S_2 , 其数值通常远低于初始毛细吸水速率 S_1 。

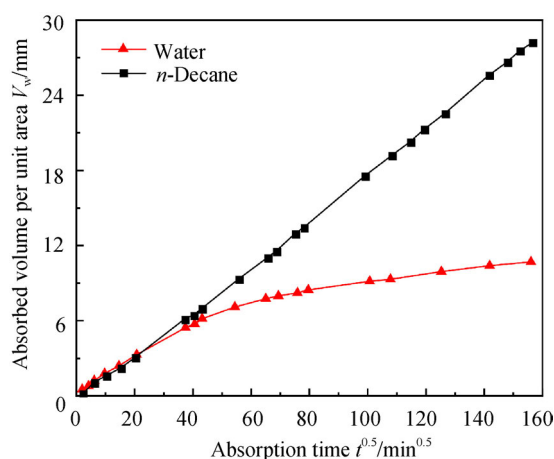


图 3 水泥砂浆长期毛细吸收正癸烷和水的典型过程^[24]
Fig. 3 Long-term capillary absorption of *n*-decane and water into cement mortar specimens^[24]

在应用非饱和流动理论式(4)描述毛细吸水过程并推导根号时间线性规律时,常默认满足 1.1 节所述基本假设。若毛细吸水过程不满足上述基本假设,则会偏离根号时间线性规律。Hall 等^[1]认为,该异常偏离由微观结构不均匀导致,如初始水分分布不均匀和多孔材料匀质性差等。此外,重力作用也可能使毛细吸水过程偏离根号时间线性规律。对含较多粗孔的水泥基材料来说,孔隙的毛细吸力较小,此时若忽略重力和水蒸气扩散的影响,确会导致对偏离根号时间线性规律的偏离^[1, 28]。然而,重力作用与材料非均质性无法解释有机溶剂的毛细吸收过程不发生偏离的现象。部分学者认为,该偏离现象也可能是由未水化水泥颗粒的再次水化引起,这似乎可以解释为何仅有水泥基材料毛细吸水时存在该偏离^[25, 29-31]。然而,有研究发现,即便龄期长达 20 多年的混凝土,在其毛细吸水过程中仍能观测到该偏离现象^[32],此时由于未水化水泥的含量很低,其再次水化的影响十分微弱,显然,它并非导致该偏离现象的根本原因。Zhou 等^[2]利用低场磁共振弛豫技术进行试验研究发现,水泥基材料的纳米孔结构随含水量变化发生显著改变,进而提出 C-S-H 凝胶具有干缩湿胀的水敏性。据此认为,在毛细吸水过程中, C-S-H 凝胶吸水膨胀并使孔结构显著细化, C-S-H 凝胶吸水膨胀的影响在吸水过程早期并不显著,仅局限在靠近吸水面的较小高度范围内发生,尚不足以使毛细吸水过程偏离根号时间线性规律,但依然会使本征毛细吸水速率降低。随着毛细吸水过程的继续进行, C-S-H 凝胶吸水膨胀的影响逐渐累积,使毛细吸水曲线在初始一定时间之后才开始逐渐偏离初始线性阶段。近似考虑孔结

构随含水率的变化并修正非饱和流动理论,所建立的数学模型能准确描述水泥基材料的长期毛细吸水过程,这为水敏性是造成该异常现象的主要原因提供了强有力的支撑。

有部分研究表明,水泥基材料在毛细吸收乙二醇等有机溶液时,后期也会发生些许偏离,并认为这是由于远离吸水面的孔隙缺少溶液供应导致^[33]。但实际上,这依然可能是因为它与水泥水化产物会发生微弱的化学反应并改变水泥基材料的孔隙结构所导致,后续还需深入开展试验研究。乙二醇富含羟基,它会显著改变水泥的水化放热过程,在一定条件下,乙二醇会与 C-S-H 凝胶和氢氧化钙发生某种络合反应,并不能视作完全惰性的有机溶液^[34-35]。

2.2 本征毛细吸水速率异常小

由式(23)可知,在多孔介质毛细吸收水分与有机溶剂的过程中,毛细吸收速率 S 与液体的基本性质 $\sqrt{\sigma(T)/\eta(T)}$ 成正比,理论上,该比例关系与液体种类无关。对水泥基材料来说,其在毛细吸收正癸烷、正十二烷等多种有机溶剂时,都遵循该比例关系,见图 4。然而,当所吸收的液体为水时,毛细吸水速率与水分基本性质的关系与其他有机溶液存在较大差异,毛细吸水速率 S 始终位于多种有机溶液拟合直线的下方,说明本征毛细吸水速率异常小。对于图 4 中的其他多孔材料,其毛细吸水速率并未出现该异常。也就是说,该异常现象主要发生在水泥基材料毛细吸水的过程中^[21],根本原因可能依然在于它们之间存在特殊的物理化学作用。

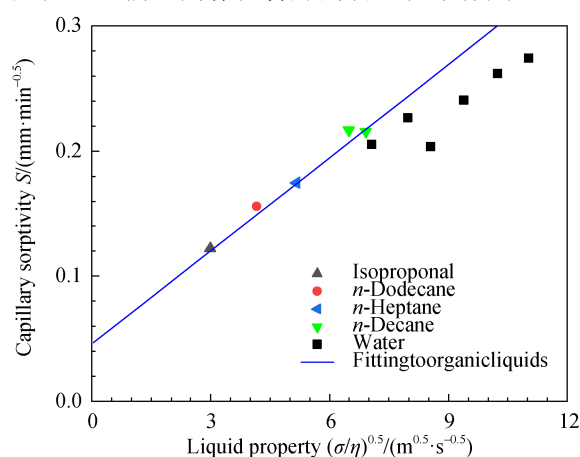


图 4 毛细吸收速率与液体性质 σ/η 的关系^[24]
Fig. 4 Relationship between capillary sorptivity and liquid properties σ/η ^[24]

Reinhardt 等^[29]早期试验研究发现,依据有机溶液拟合直线进行预测所得毛细吸水速率约是实测值

的 1.5~2.0 倍。然而, Yang 等^[36]对高掺典型矿物掺合料砂浆进行的试验研究发现, 异丙醇的本征毛细吸收速率约是本征毛细吸水速率的 1.08 倍左右, 该值显著小于 Reinhardt 的测试结果, 但与考虑水敏性时修正 Richards 模型计算结果与不考虑水敏性时计算结果的比值(1.03~1.09)接近^[37]。这说明, 水敏性也可在很大程度上解释本征毛细吸水速率异常小的现象, 但还需进一步试验验证。

2.3 温度影响异常

温度会影响毛细吸收液体的表面张力 σ 及其动黏滞系数 η , 由式(22)可知, 它进而也会对毛细吸收速率产生一定影响。在常温条件下, 通常可认为多孔材料的孔结构不随温度发生变化, 即本征毛细吸收速率恒定, 则在不同温度条件下实测所得毛细吸收速率 S 应与相应的液体性质 $\sqrt{\sigma/\eta}$ 成正比。

Hall 等^[29]在不同温度条件下, 对水泥基材料毛细吸收水分和多种有机溶液进行了试验研究, 结果如图 5 所示。以 20 °C 时正癸烷的毛细吸收速率 S_h 为基准, 对毛细吸收速率进行标准化后发现, 水泥基材料毛细吸收有机溶液的速率明显遵循式(22), 但毛细吸水速率的数据明显偏离有机溶液的拟合直线, 且表现出较强的离散性。这说明, 水泥基材料毛细吸水时, 本征毛细吸水速率和孔结构随温度不同而发生变化。结合 2.1 节对偏离根号时间线性规律的相关分析可知, 温度影响异常的原因很可能在于, C-S-H 凝胶吸水膨胀导致吸水过程中水泥基材料的孔结构发生改变, 且温度会影响 C-S-H 凝胶的膨胀动力学过程。由于不同组成的 C-S-H 凝胶吸水后的膨胀过程有所差异, 使得温度对本征毛细吸水速率的影响呈现出较强的离散性。

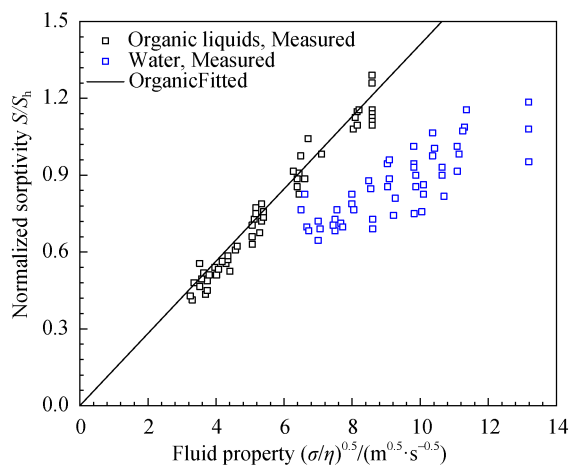


图 5 标准化毛细吸收速率 S/S_h 与液体性质的关系^[29]

Fig. 5 Relationship between the standardized capillary sorptivity S/S_h and the properties of liquids^[29]

2.4 初始饱和度影响异常

毛细吸水过程是毛细压力驱动下的非饱和水分渗透过程, 由于含水饱和度对毛细压力与非饱和水分渗透率的影响十分显著, 显然, 它也会影响毛细吸水速率。结合前文 1.3.2 节, 若将不考虑孔结构动态变化的 Philip 模型式(15)、Brutsaert 模型式(18)和 Parlange 模型式(19)中的孔隙率、形状参数分别取为典型值 0.2 和 6.0 时, 以上模型计算所得相对毛细吸水速率 $S_r(\theta)$ 理论曲线及多组黏土砖、不同水泥基材料的实测数据如上图 2 所示。

从图 2 可见, 若采用静态孔结构假设, 各经典理论模型的预测值虽然存在一定差异, 但定性地看, 他们都在对角线 $S/S_0=1-\omega_i$ 上方, 为凸曲线; 然而, 水泥基材料实测非饱和毛细吸水速率的数据点都位于对角线下方, 且随饱和度变化的过程近似符合凹曲线规律, 即先随饱和度快速下降, 随后下降速度放缓直至达到毛细饱和^[11]。若近似考虑水敏性对毛细吸水过程的影响时, Ren 等建立的非饱和毛细吸水速率模型式(20)能近似描述水泥基材料毛细吸水速率随饱和度的变化趋势, 通过调整形状参数等, 可准确逼近水泥基材料的实测数据。也就是说, 初始饱和度对水泥基材料毛细吸水速率的影响异常, 也可近似采用水敏性理论来定量解释。

2.5 校正项

在利用式(10)对实测毛细吸水数据进行线性拟合时, 通常需额外引入校正项 B , 进而利用式(12)才能适用于混凝土和岩石等多孔材料^[2]。部分学者认为, 校正项源于吸水时间无法精准确定^[38]、试件表层密度低于内部、吸水面附近非理想一维水分流动等原因^[1, 38]。

在实验室进行毛细吸水试验时, 虽然整个过程一般耗时较长(多个小时到多天), 考虑到计时器的计时准确性较高, 计时不准确对校正项的影响很小, 甚至可忽略。若试件端部侧面的密封效果欠佳, 当吸水面接触液态水时, 也会通过侧面迅速吸收水分^[1, 38]; 当吸水面上存在部分大孔时, 即便它自身的毛细吸力可忽略, 但因实际吸水面积有所增大, 也会使初始毛细吸水量偏高, 导致产生数值为正的校正项^[23]。此外, 受边壁效应、表层碳化或养护措施等影响, 试件表层可能与内部存在一定差异, 也可能产生校正项。当表层相对更致密、毛细吸水更慢时, 校正项为负值^[21], 反之则为正值。在文献报道的实际测试中, 拟合所得校正项通常为正值^[2], 这主要受表面并非理想一维吸水情况影响; 仅有极少数文献报

道拟合所得校正项为负值^[5, 23, 29]，收集到的实测数据如图 6^[5, 39-41]所示。Sabir 等^[39]设计并利用计算机实时监测混凝土试件吸水质量的设备，所得结果也出现负校正项，尽管该研究尽量控制试件没入水中的深度恒定，但浮力依然会随吸水的进行而逐渐减小，进而可能导致负校正项的产生。Taha 等^[40]测试了多种黏土砖和混凝土的毛细吸水过程，后者的校正项全为正值，而前者偶尔出现负值，这是由于黏土砖熔融并产生了相对更为致密的表面薄层。Hall 等^[5]测试了多种混凝土的毛细吸水过程，发现普通混凝土试件的校正项均为正值，而掺石灰石粉和掺减水剂的混凝土偶尔出现负校正项。Chen 等^[41]同样测试了不掺与掺 4%石灰石粉混凝土的毛细吸水过程，发现也有少数试件出现负校正项，而掺 8%石灰石粉的混凝土则从未出现该情况。进一步分析发现，Chen 的测试数据拟合所得校正项的负值较小，这可能是由测试过程中存在的偶然误差导致。综上，毛细吸水试验中，校正项常为正值，若出现负校正项情况，则十分有可能是由于试件表面碳化、读数不准确等因素造成的，需重新评估试验结果的可靠性。

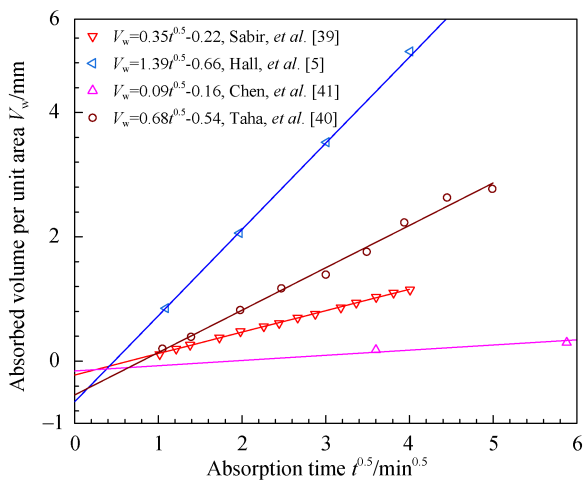


图 6 校正项 $B < 0$ 的毛细吸水曲线

Fig. 6 Capillary absorption curves with correction term $B < 0$

绝大多数情况下，水泥基材料毛细吸水试验拟合所得校正项均为正值，若出现 $B < 0$ 的情况，很大概率是因为存在致密表层，应引起重视。

3 混凝土毛细吸水速率测试方法

尽管存在多个异常现象，水泥基材料的毛细吸水过程通常呈现出 2 个线性段夹中间过渡段的良好规律性，据此可定义两阶段毛细吸水速率，其作为表征水泥基材料的基本传输性能指标，可用于定量表征耐久性能。相应地，国际上已经建立实验室用

的多种标准测量方法。现场测量时，由于无法严格保证一维吸水条件，且难以排除初始含水率差异的影响，导致现场测量难度很大。本节重点总结分析毛细吸水速率的实验室测量方法。

表 1 总结了当前常用标准测量方法的关键特征和参数。不同测试方法标准采用的试件尺寸、预处理方式、测量时长等方面存在差异。

表 1 相关国际标准对毛细吸水速率的试验要求
Table 1 The requirements of testing capillary sorptivity in relevant international standards

Reference	Sample size	Precondition	Test duration
NT Build 368-1991 ^[43]	100 mm in diameter, 20 mm in thick, MSA=16 mm.	40 °C drying to constant weight.	4 d
RILEM TC 116 ^[44]	150 mm in diameter, 50 mm in thick, MSA=20 mm.	50 °C drying to target weight, redistribution for 14 d.	1 d
BS EN 1015-18:2002 ^[45]	Mortar prism of 40 mm×40 mm×160 mm, MSA=5 mm.	60 °C oven drying to constant mass.	90 min
ASTM C1585-20 ^[46]	100 mm diameter, 50 mm in thick, MSA=20 mm.	50 °C and 80%RH drying for 72 h, redistribution at 23 °C for 15 d.	8 d
ISO 15148: 2002 ^[47]	Sectional area $\geq 50 \text{ cm}^2$, Width $\geq 10\text{MSA}$, Thickness $\geq 5\text{MSA}$.	18-28 °C and 40%-60% RH drying to constant weight.	1 d
South African Method ^[48]	150 mm in diameter, 50 mm in thick, MSA=26.5 mm.	Drying at 50 °C for 7 d.	25 min

MSA: Maximum aggregate size; RH: Relative humidity.

3.1 试件尺寸

混凝土是种典型非均质多相复合多孔材料，在确定其抗压强度和毛细吸水速率等宏观性能时，需引入代表性体积单元(RVE)的概念^[42]。为有效反映混凝土材料的宏观性能，试件尺寸不宜过小；考虑到混凝土的非均质性测试操作的简便性，试件尺寸也不宜过大。由于混凝土主要靠浆体内部孔隙吸水，试件吸水面上的浆骨面积比应尽量接近混凝土的浆骨体积比，且沿吸水高度方向的骨料分布通常要求具有足够的代表性。

从表 1^[43-48]可见，当前主要标准测量方法所采用试件的截面尺寸(直径或边长)普遍选为最大骨料粒径(MSA)的 5~10 倍，该尺寸可以反映粗细骨料、过渡区乃至潜在微裂纹的随机分布。此外，不同测

量标准选用的试件厚度在 1.2~5.0 倍最大骨料粒径的较大范围内变化。部分学者测量了不同厚度试件的毛细吸水速率,发现改变厚度既影响毛细吸水速率的测量值,也影响毛细吸水曲线的偏离程度,表现出一定的尺寸效应^[2, 49],这可能与湿润前锋孔隙内部气体的压缩和渗透对毛细吸水过程的反作用有关。此外,试件厚度过大会提高试件干燥和平衡所需预处理时间;若试件厚度过小,除可能导致湿润前锋过早到达顶面外,还可能因试件浇筑或切割加工等操作,影响毛细吸水速率测试结果的准确性。均衡考虑前述影响,建议将试件厚度折衷选为 2~3 倍最大骨料粒径为宜。

3.2 干燥预处理

时间平方根线性规律仅适用于初始水分分布均匀的均质多孔材料的一维毛细吸收过程。干燥预处理最重要的目的是使试件完全干燥,或部分干燥但孔隙水分布均匀。由于水泥基材料非常密实,水分重分布非常耗时,往往采用先升温烘干再进行平衡处理的方式,来对试件进行预处理。从微结构特征角度来看,干燥温度过高往往会导致细孔坍塌并引入干燥微裂纹,进而提高水泥基材料的毛细吸水速率,影响结果的准确性和代表性^[50]。此外,烘干处理对未水化水泥颗粒的再次水化的促进作用等因素也在一定程度上影响毛细吸水测试结果。确定干燥预处理制度时,应综合考虑并权衡预处理所需时间和水分重分布的均衡效果,以降低升温干燥造成的微裂纹与加速水化对试验结果的影响。

干燥温度越高和湿度越低时,试件失水和水分重分布的速率越快,但开裂损伤风险及其程度越高。石膏和钙矾石脱水分解温度分别为 65 °C 和 70 °C 左右,现行测试标准多采用 40~60 °C 干燥温度,只有北欧标准采用 105 °C 高温干燥的预处理方式,此时试件表面能观测到较多微裂纹,损伤程度明显高于 50 °C 干燥^[51–52]。尽管 50~60 °C 干燥处理并不能完全规避干燥微裂纹,Fagerlund 等^[53]认为其对毛细吸水速率的影响并非不可接受。

此外,利用乙醇、异丙醇等挥发性强且表面张力小的有机溶液先完全置换孔隙水、再抽真空去除有机溶液的置换法也被众多学者采用^[52]。与干燥平衡法相比,置换法对水泥基材料孔结构的破坏较小,无需高温烘干也使试件的微裂纹损伤较小,常用于终止水泥水化。但是,有机溶液扩散慢使得置换过程非常耗时,且置换所需时间近似与试件最小尺寸的平方成正比^[54]。有研究表明,厚度为 10 mm 的试

件需要近 3 周的时间才能基本完成置换^[55–56]。对于尺寸较大的试件,所需置换时间可能长到无法接受。Mukadam 等^[57]对比分析了有机溶液置换法与烘箱干燥法对水泥基材料传输性能的影响,认为虽然有机溶液置换对水泥基材料微结构的影响更小,但其干燥效果不稳定,实际效果不如升温烘干法。综合考虑可以认为,升温至 60 °C 的烘干效果最好,这也是相关标准广泛采用的干燥温度。

需要注意的是,乙醇等有机溶剂会与水泥水化产物发生物理化学作用^[34],进而影响水泥基材料的组成及孔结构等,通常认为异丙醇对水泥基材料的影响最小,更适宜采用。

3.3 测试时长

由 1.2.3 节可知,水泥基材料的毛细吸水曲线常在数小时至数十小时内发生偏离,而进入第二线性段的时间通常在 1~3 d,二次毛细吸水速率大幅减小。若只测试第一阶段毛细吸水速率 S_1 ,只需连续监测试件在数小时内的吸水质量即可,试验时间不必过长。同时,毛细吸水时间较短时,毛细水上升的高度较小,能准确反映水泥基材料表层小范围内的传输性能。结合水敏性理论可知,初始毛细吸水速率主要由干燥状态下的孔结构决定,它主要反应干燥状态下的水分传输性能^[57]。二次毛细吸水速率主要由毛细饱和、C-S-H 凝胶膨胀后细化的孔结构决定,可有效反应饱和时的水分传输性能,且探测深度较大^[58–59]。综合早期初始毛细吸水速率和长期的二次毛细吸水速率,可为介质传输和耐久性性能分析提供更多信息^[26]。

从表 1 可见,现行毛细吸水速率测试标准的测试时间从 25 min 到 8 d 不等。毛细吸水过程初始线性段的持续时间通常不超过 24 h;在长达 7 d 的时间内,可能依然无法观测到第二线性段,此时还需延长毛细吸水试验时间。两阶段毛细吸水速率的数值及其持续时长与水泥基材料的组成、初始含水率和预处理方法等有关^[60],需要小心确定。

4 混凝土毛细吸水速率的影响规律

4.1 原材料和配合比

4.1.1 骨料 天然岩石骨料的吸水能力通常可忽略不计,水泥浆体是毛细吸水的主角,且骨料与浆体的界面过渡区对总体吸水性能也有较大贡献。界面过渡区的薄弱程度受骨料最大粒径、水灰比、胶凝材料组成等因素影响,最大骨料粒径与砂率等因素会影响毛细吸水速率测量结果。随着混凝土产业

的发展,再生骨料等吸水性骨料的应用逐渐增多,则会显著提高混凝土的毛细吸水速率。

Yang 等^[7]试验研究表明,随着粗骨料体积分数的增加,混凝土毛细吸水速率逐渐降低,这主要归因于浆体体积的相对减少。Shen 等^[61]研究发现,骨料总体积含量相同时,粗骨料含量提高将使总孔隙率和最可几孔径增大,毛细传输加快,这主要是受相对薄弱界面过渡区的影响。此外,Wu 等^[51]在控制骨料含量、浆骨比和水灰比恒定条件下,对最大骨料粒径不同的混凝土经 3 种不同干燥方法预处理后进行毛细吸水试验,结果如图 3 所示。在室温和 55% RH 干燥时,混凝土毛细吸水速率随最大骨料粒径的增大而稍微增大,反应了界面过渡区弱化的影响;在 50 °C、7% RH 干燥时,毛细吸水速率随最大骨料粒径增大而逐渐减小,当 $MSA \geq 10$ mm 基本稳定;在 105 °C 高温干燥时,受微裂纹损伤等影响,毛细吸水速率在一定范围内波动,与高温干燥时初始饱和度较低的影响相叠加,升温干燥预处理试件的毛细吸水速率显著高于常温干燥试件。这表明,在骨料含量一定时,骨料粒径本身对毛细吸水速率测试结果的影响十分微弱,主要体现在较高温度烘干时,大粒径骨料会加剧微裂纹损伤。

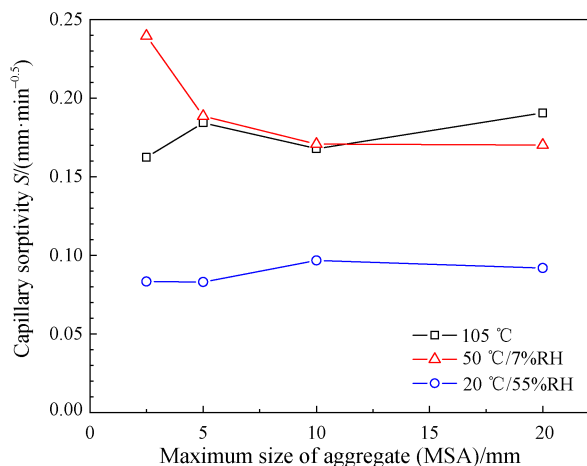


图 7 骨料最大粒径和干燥制度对毛细吸水速率的影响^[51]
Fig. 7 Effects of MSA and drying on capillary sorptivity^[51]

4.1.2 水泥用量 在设计混凝土配合比时,水泥用量是个关键因素,直接影响混凝土力学性能、体积稳定性和耐久性等。水泥浆体是传输水分的主角,水泥用量在很大程度上决定浆体含量,进而显著影响混凝土的毛细吸水过程及其速率。

Shen 等^[61]采用控制单方混凝土粗骨料含量恒定、调节细骨料含量和水泥用量的方法,在水灰比一定的条件下,研究单方水泥用量对毛细吸水速率

的影响。结果见图 8。从图 8 可见,4 组混凝土的毛细吸水过程存在显著差异,水泥用量越高时,混凝土的毛细吸水速率也越大。相较于水泥用量为 300 kg/m³ 的混凝土,450 kg/m³ 用量混凝土的毛细吸水速率高出 40% 左右。Shen 等对水灰比、水泥用量、毛细孔隙含量之间的关系进行建模分析,结果也证明了在水灰比一定时,水泥用量越大则毛细吸收速率越高这一结论。

从图 8 还可以明显看出,4 组混凝土试件几乎在相同时刻开始偏离初始线性规律,说明毛细吸水过程中初始线性段的持续时长与水泥用量关系不大。水泥品种相同但用量不同时,C-S-H 凝胶吸水膨胀持续时间的相对长短及其快慢差别较小。

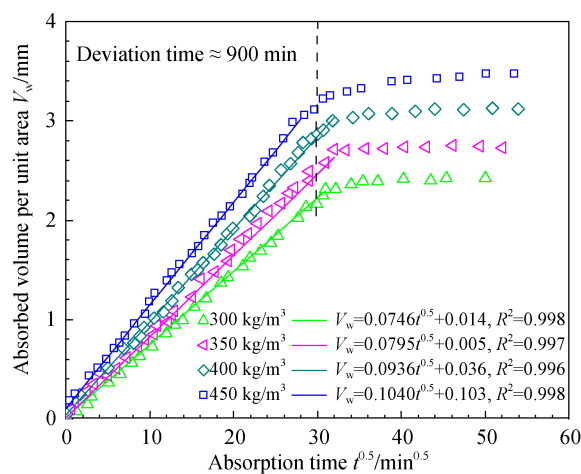


图 8 水泥用量对毛细吸水过程的影响^[61]
Fig. 8 Effect of cement content on capillary water absorption process^[61]

4.1.3 水灰比 水灰比对水泥基材料的细观结构和宏观性能往往具有决定性影响。当水灰比变化时,水泥基材料的孔隙率、孔隙尺寸及连通度、曲折度等关键特征随之改变,进而显著影响毛细吸水过程及其速率。Alexander 在对 Buenfeld 的研究内容总结讨论时提出,当给定胶凝材料种类和水胶比时,不同混凝土的毛细吸水速率大致相等^[62-63]。

考虑到水灰比影响的重要性,探索水灰比对水泥基材料毛细吸水速率影响的相关研究较多,代表性结果如图 9^[7, 28, 61, 64-66]所示。通常认为,随水灰比增大,毛细吸水速率也随之增大,二者成正相关,但若定量分析水灰比的影响程度,不同学者所得试验结果存在较大差异。Chan 等^[64]研究油页岩灰(OSA)对毛细吸水性能影响的空白对照组结果表明,毛细吸水速率随水灰比增加而明显增加,Yang 等^[7]对普通混凝土的研究也得到了类似结果。然而,

采用常温预处理, Hall 等^[28]对水灰比和毛细吸水速率的关系进行系统试验测量的结果却显示, 0.4 水灰比的混凝土毛细吸水速率显著高于其他水灰比试件。Castro 等^[65]在不同平衡湿度条件下的试验结果也显示, 湿度对毛细吸水速率和水灰比的关系产生了明显影响。这表明, 水灰比与毛细吸水速率的相关关系会受到预处理温湿度的影响。

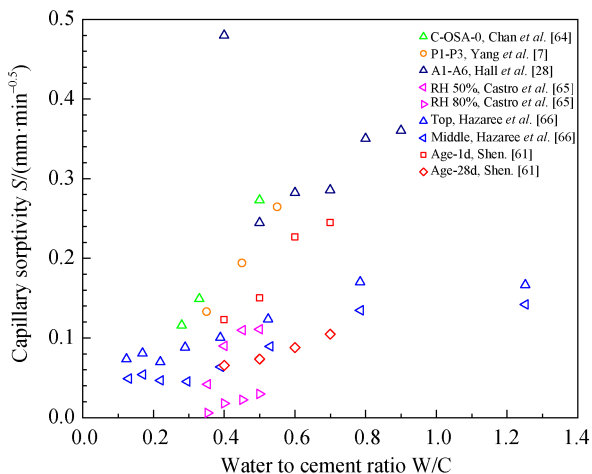
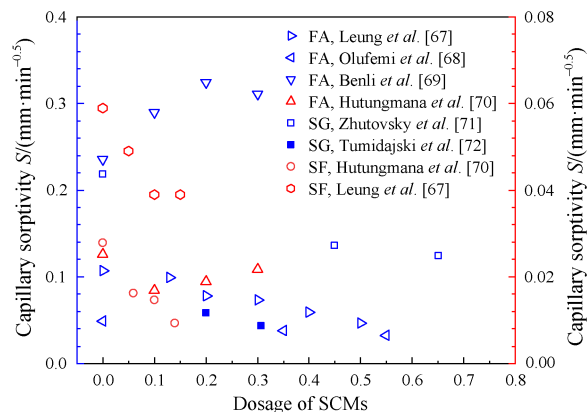


图9 水灰比影响毛细吸水速率的典型实测数据
Fig. 9 Effect of water-cement ratio on capillary sorptivity

Shen^[61]对 105 °C 烘干处理的混凝土试件进行测试的结果表明, 当水灰比从 0.4 增至 0.7 时, 刚拆模混凝土毛细吸水速率的增幅达 2 倍以上, 而养护 28 d 后的混凝土在该水灰比变化条件下, 毛细吸水速率增幅仅为 30% 左右。水灰比对毛细吸水速率的影响程度随龄期增大逐渐减弱。Hazaree 等^[66]系统测试并分析了水灰比对碾压混凝土毛细吸水速率的影响, 分别测试了表层与芯样试件, 采用 50 °C 烘干 3 d 的方式, 结果发现水养 14 d 的表层与芯样混凝土表现出一致的规律: 若水灰比小于 0.3, 毛细吸水速率随水灰比增大而减小, 且水灰比为 0.3 时取得最小值, 此后随水灰比增大而继续提高。这可能与养护效果和干燥预处理时产生的微裂纹损伤等有关^[57]。

4.1.4 辅助胶凝材料 辅助胶凝材料(SCMs)在混凝土中广泛应用, 常用品种主要包括粉煤灰(FA)、高炉矿渣(SG)、硅灰(SF)、偏高岭土(MK)和石灰粉(LF)等, 其中又以前 3 种最为典型。他们影响混凝土毛细吸水速率的典型试验结果见图 10^[67–72]。

粉煤灰主要通过火山灰反应, 改变水泥基材料的组成和微结构, 进而影响混凝土的力学性能和传输性能等。Leung 等^[67]研究了单掺粉煤灰自密实混凝土(SCC)的毛细吸水速率, 发现它随粉煤灰掺量增加而降低; 类似的, Olufemi 的试验结果表明, 粉



FA is fly ash. SG is slag. SF is silica fume.

图 10 辅助胶凝材料对毛细吸水速率的影响
Fig. 10 Effect of supplementary cementitious materials (SCMs) on capillary sorptivity

煤灰的掺入能使毛细吸水速率显著下降^[68]。然而, Benli 等^[69]对不同粉煤灰掺量的自密实砂浆进行的试验研究说明, 随粉煤灰掺量增加, 毛细吸水速率先增大后减小。Hatungimana 等^[70]同样以不同粉煤灰掺量的砂浆为研究对象, 发现其毛细吸水速率随粉煤灰掺量增加而先降低、后增加。Gopalan 等^[73]研究了不同养护条件(Dry: 25 °C、50% RH; Fog: 25 °C、95% RH)与龄期对单掺粉煤灰混凝土的影响, 如图 11 所示。随着粉煤灰掺量的增加, 标养 28 d 时毛细吸水速率先增加后降低, 标养 90 d 时持续降低, 标养 180 d 时则变化幅度很低。综合以上结果可见, 粉煤灰对混凝土毛细吸水速率的影响十分复杂, 受矿物组成、养护条件、龄期及火山灰活性等因素的影响十分显著。

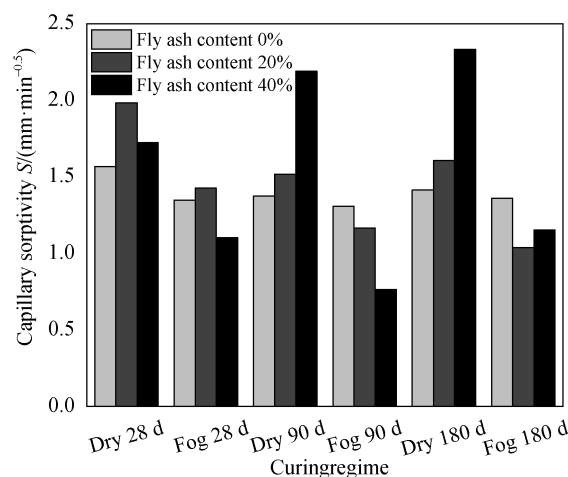


图 11 粉煤灰对毛细吸水速率的影响^[73]
Fig. 11 Effect of FA on capillary sorptivity^[73]

硅灰具有很高的细度和火山灰活性, 能显著改善硬化水泥浆体和过渡区的微结构, 降低混凝土毛

细吸水速率的效果显著。Hatungimana 等研究了不同硅灰取代率水泥砂浆的毛细吸水速率, 发现当掺 15 % 硅灰时, 毛细吸水速率的降幅超 80 %^[70]。Leung 等^[67]以复掺矿物掺合料的自密实混凝土为研究对象, 测试硅灰掺量不同、粉煤灰掺量固定的混凝土毛细吸水速率, 发现在粉煤灰降低混凝土毛细吸水速率的基础上, 复掺硅灰还能使其进一步大幅降低, 且降幅与硅灰掺量呈现出明显的正相关关系, 原因硅灰参与火山灰反应进一步细化孔结构。

Zhutovsky 等^[71]研究了不同预处理方式下矿渣对水泥砂浆毛细吸水速率的影响, 发现它随矿渣掺量增加而显著降低。Tumidajski 等^[72]研究了掺矿渣混凝土暴露 1 年后的毛细吸水速率, 发现当矿渣取代率在 20% 以内时, 其毛细吸水速率相对于空白组混凝土几乎无变化, 但当取代率达 30% 时, 毛细吸水速率降低约 30%。

Lu 等^[74]系统测试了高掺 3 种典型矿物掺合料砂浆的长期毛细吸水过程, 发现掺 60% 矿渣会显著提高砂浆的初始毛细吸水速率, 掺 40% 粉煤灰和 10% 硅灰则均使其显著降低, 结合他们对孔结构的测试结果, 粉煤灰与硅灰发生的火山灰反应促进了 C-S-H 凝胶的产生, 使这 2 组试件吸水孔隙细化效果更为显著, 初始毛细吸水速率下降。而矿渣则与之相反, C-S-H 凝胶含量低于对照组, 初始毛细吸水速率提高; 在毛细吸水后期, 硅灰则显著提高二次毛细吸水速率, 高掺矿渣和粉煤灰则使其显著降低, 且会明显强化初始和二次毛细吸水速率之间的差异。试验结果还说明, 高掺硅灰会降低水泥基材料的水敏性, 而高掺矿渣和粉煤灰则会提高水敏性, 使毛细吸水过程偏离初始线性规律的时间提前, 且后期偏离程度更为显著。

随着不同类型辅助胶凝材料的加入, 胶凝材料的水化动力学过程、水化产物及水泥基材料的孔结构特征会发生显著改变, 进而显著影响毛细吸水过程及其速率, 其影响程度和规律与辅助胶凝材料的品种、用量、养护条件和龄期等密切相关。

4.2 材料制备与养护

4.2.1 振捣

Gonen 等^[75]对不同振捣条件下混凝土的毛细吸水速率进行了研究, 结果表明, 振捣作用对毛细吸水速率的影响显著, 未振捣混凝土的毛细吸水速率比振捣密实混凝土高出 60% 以上, 充分说明振捣作用的影响十分显著。换言之, 毛细吸水速率的测试结果能有效反映振捣效果的优劣。

4.2.2 温湿度养护条件

养护条件和龄期对水泥

及辅助胶凝材料的水化过程影响显著^[76], 进而显著影响其内部孔结构及毛细吸水性能。

利用不同养护方法制备的混凝土, 其毛细吸水性能存在显著差异^[77], 典型结果如图 12。Tasdemir 等研究了 3 种制度 (Regime A—Regime C) 养护含不同矿物掺合料混凝土的毛细吸水速率, 结果表明, 对于同种混凝土, 尽管不同养护条件下的抗压强度十分接近, 但毛细吸水速率的差异十分明显^[78]。在这 3 种养护方式中, 饱和石灰水养护混凝土的毛细吸水速率最低, 而空气养护混凝土的毛细吸水速率显著高于另外 2 种养护制度。类似地, 从图 11 可见, Gopalan 测试了高湿度条件与干燥条件养护的掺粉煤灰混凝土的毛细吸水速率, 结果同样表明, 干燥条件下毛细吸水速率显著高于高湿度养护条件, 当粉煤灰取代率为 40% 时, 前者比后者高出近 2 倍, 充分说明养护温湿度的重要性^[73]。

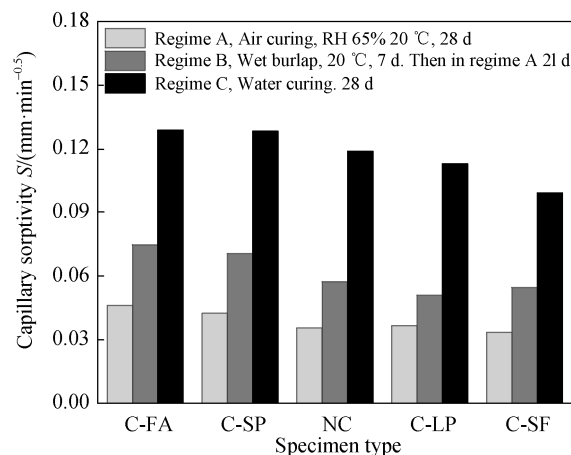


图 12 养护制度对毛细吸水速率的影响^[78]

Fig. 12 Effect of curing methods on capillary sorptivity^[78]

4.2.3 养护龄期

养护龄期显著影响水泥基材料的毛细吸水速率, 典型试验数据如图 13^[73, 79-82]所示。通常在 3 个月龄期内, 水泥基材料的毛细吸水速率随龄期增长而降低的趋势十分明显。Bai 等^[79]对不同水养龄期的矿渣混凝土进行测试, 发现毛细吸水速率从 28 d 到 540 d 的养护过程中都在发生下降, 且在 28 d 到 120 d 内的降幅显著高于水养后期降幅。Dias^[80]在早龄期测试也得到了前期毛细吸水速率下降更快的结果。Gopalan^[73]测试在 RH≈50% 干燥养护与标养的混凝土试件的毛细吸水速率, 发现干燥条件下毛细吸水速率随龄期增加而快速降低, 但标养试件反而在一定范围内波动, 这可能与后续预处理有关。Khatib 等对水养 1 d 至 90 d 的偏高岭土混凝土进行试验研究, 他们特别测试了龄期为 1、7、14 d 的试件的吸水过程。结果显示, 虽然

试验数据受预处理制度影响呈现较强的离散性，但前 14 d 毛细吸水速率依然明显地大幅降低^[80]。Li 等^[82]研究了蒸汽养护砂浆的毛细吸水速率随龄期的变化，发现直至 100 d，毛细吸水速率仍有下降趋势。综上，毛细吸水速率测试不宜在过早龄期进行，以 28 d 以上为宜，以降低测试过程中未水化水泥颗粒再次水化的影响。

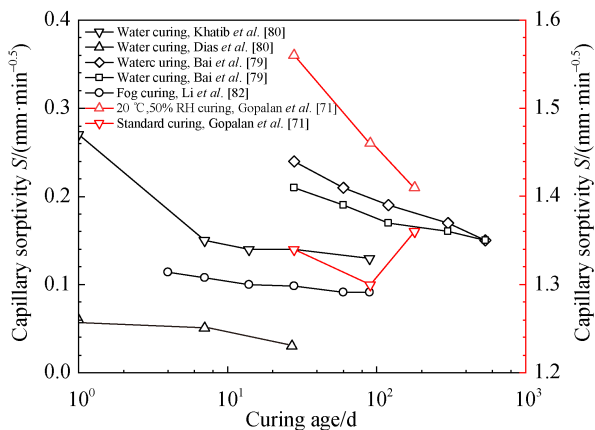


图 13 养护龄期对毛细吸水速率的影响

Fig. 13 Effect of curing ages on capillary sorptivity

4.3 干燥预处理

在开展毛细吸水试验前，需要对试件进行干燥预处理使其完全干燥，或达到均匀含水的非饱和状态。在实验室开展试验研究时，通常采用操作简便的烘箱干燥法，干燥温度从室温到 105 °C 均有采用。在细节上，预处理方法大致可分为升温干燥至质量恒定与升温干燥数天后再密封进行平衡这两种方法，二者各有优劣，且测试结果存在明显差异。Zhutovsky 等^[71]的研究结果表明，105 °C 干燥时，毛细吸水速率大幅增大，与常温干燥处理相比，其值可能增大 3~5 倍。类似地，如图 10 所示，组成相近但采用不同预处理制度的试件，其毛细吸水速率测量值可能相差 10 倍以上。依据前文 1.3.2 可知，造成该现象的主要原因是不同预处理制度导致的初始饱和度不同。此外，高温或低湿度条件下，水泥材料微观结构会发生损伤，这也是差异悬殊的原因^[50]。

为探究不同干燥预处理制度对毛细吸水速率的影响，Wu 等^[51]研究了不同干燥温湿度预处理混凝土试件的毛细吸水过程。结果如图 14 所示。

Wu 等的研究表明对于同种混凝土，不同预处理制度对毛细吸水过程的影响显著。105 °C 与 50 °C 处理试件的毛细吸水过程较为接近，但毛细吸水速率与毛细吸水量都比 21 °C、55 % RH 处理的试件高出近 1 倍。进一步地，Wu 等利用荧光成像观察预

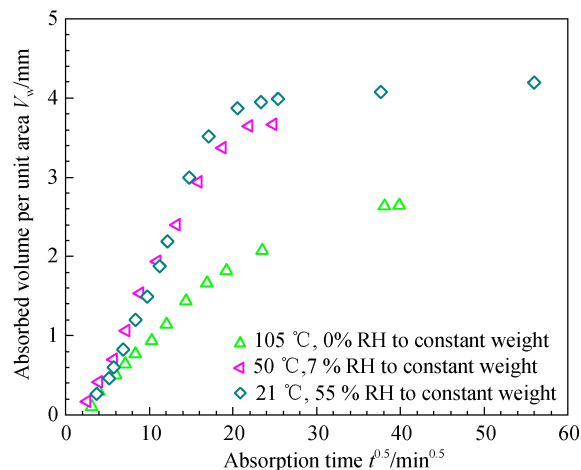


图 14 预处理制度对毛细吸水过程的影响^[51]

Fig. 14 Effect of pretreatment regime on capillary water absorption process^[51]

处理后的试件微观结构，发现 21 °C、55 % RH 处理的试件仅有数条微裂纹，而 55 °C 与 105 °C 处理的试件存在大量微裂纹，且 105 °C 处理试件的裂纹更宽更密。干燥温湿度及初始饱和度显著影响毛细吸水速率的试验结果。故试验前，选取干燥效果好、干燥时长可接受的干燥制度尤为重要。

5 与其他宏观性能的相关性

5.1 抗压强度

抗压强度是混凝土结构材料最基本、最重要的性能指标。孔结构对抗压强度及毛细吸水速率的影响均非常显著^[75, 83]，但影响方式与规律存在差异。文献对混凝土抗压强度与毛细吸水速率同时开展试验研究的成果较多，典型结果如图 15^[61, 78, 80, 84–85]所示。

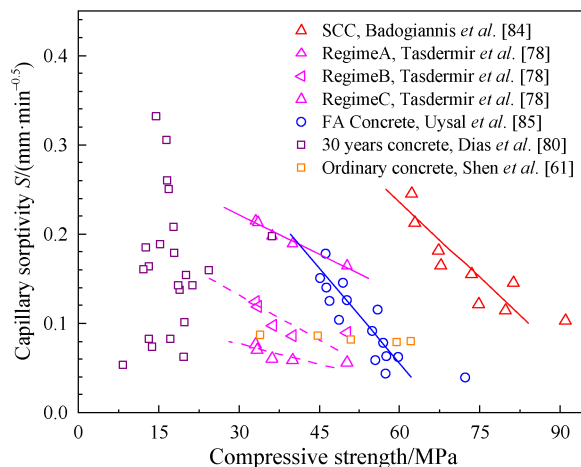


图 15 混凝土抗压强度和毛细吸水速率的关系

Fig. 15 Relationship between compressive strength and sorptivity of concrete

Badogiannis 等^[84]对掺偏高岭土的自密实混凝土进行试验研究,发现毛细吸水速率与抗压强度高度相关。在不同养护制度下,Tasdemir 等也发现混凝土的毛细吸水性能与抗压强度具有较高的线性相关性^[78]。Uysal 等^[85]试验研究发现,二者线性相关的程度比较高,相关系数能达到 0.7 以上。此外,Dias 对服役 30 年的多种混凝土材料进行取样测试发现,尽管抗压强度均在 20 MPa 左右,但毛细吸水速率却在很大范围内变化^[80],说明对长时间服役的混凝土,毛细吸水速率与强度相互独立。

毛细吸水速率与抗压强度呈现出的唯象相关性,在配合比类似或同类混凝土貌似存在,但本质上并不相关。究其原因在于,不同尺度孔隙对抗压强度和毛细吸水速率的影响规律和程度存在明显差异,如宏观孔隙显著削弱抗压强度,但由于其毛细吸力较小,它对毛细吸水速率的影响要相对小很多。毛细吸水速率主要取决于孔隙数量、尺寸、连通性及曲折度等关键特征。

5.2 介质传输性能

混凝土材料的耐久性与其抵抗水、气和离子迁移的能力密切相关。本质上,各相侵蚀介质只能通过孔隙网络进行传输,其传输性能均主要由孔结构决定,不同介质的传输性能之间必然隐含着一定相关性。但由于多尺度孔结构极为复杂且各相介质传输机理不同,难以建立不同介质传输性能指标间的显式相关关系。在试验研究及工程应用中,常综合多种侵蚀介质的传输性能指标,来综合评价混凝土材料的耐久性能。从利用毛细吸水速率协同构建耐久性表征指标体系角度来看,有必要分析毛细吸水速率与其他传输性能指标之间的区别和联系。

5.2.1 渗透率 渗透率表征压力梯度驱动流体通过多孔介质的速率。对现代混凝土材料来说,水分渗透率通常比气体渗透率低 2~4 个数量级。前者的测试难度更高,相关试验广泛采用气体进行渗透率测试。需要说明的是,在测试水分渗透率时,试件处于饱水状态;而在气体渗透率测试前,需要对试件进行干燥处理,它对气体渗透率的影响非常显著。

系统测试水泥基材料毛细吸水速率和水分渗透率的相关报道较少。Chen 等^[41]对水灰比和石灰石粉掺量不同的多种混凝土进行试验研究,发现毛细吸水速率与水分渗透率近似正相关,这可能是由于它们都是水分传输性能的代表指标,只是驱动力不同。此外,毛细吸水速率对孔隙率变化的敏感程度显著低于水分渗透率。

对混凝土毛细吸水速率与气体渗透率同时进行试验研究的相关报道较多,代表性测试结果见图 16^[86-91]。Dinku 等以不同配合比、养护龄期的混凝土为测试对象,尽管采用 105 °C 高温干燥制度,测试所得毛细吸水速率依然与气体渗透率 $K_g(\text{m}^2)$ 高度线性相关^[86],Han、Gesoglu 与 Tsivilis 等^[87-89]试验结果也呈现类似相关规律,但离散性相对较大。当利用南非标准中的降压法测得氧气渗透率(量纲为 m/s)的负对数 OPI (oxygen permeability index)来表征气体渗透性能时,它与毛细吸水速率也近似线性相关,如图 17^[32, 57, 92]所示。然而,Austin 和 Gesoglu 等对养护一年以上混凝土进行试验所得结果表明^[88, 91],尽管毛细吸水速率在 $0.10\sim 0.35 \text{ mm/min}^{0.5}$ 的较小范围内变化,但气体渗透率却在 $0.5\times 10^{-17}\sim 250\times 10^{-17} \text{ m}^2$ 之间波动,变化范围非常大,二者不相关,其毛细吸水速率面对暴露环境条件、配合比等因素表现出的稳定性显著高于气体渗透率。概念上,气体渗透与毛细吸水均只能在试件内部空孔中进行,它们之间的关系应更为密切。然而,试件在干燥预处理时不可避免会产生微裂缝,它对毛细吸水速率的影响程度远低于气体渗透率^[93],毛细吸水速率的测试结果对干燥预处理的敏感性较低,稳定性相对更好。

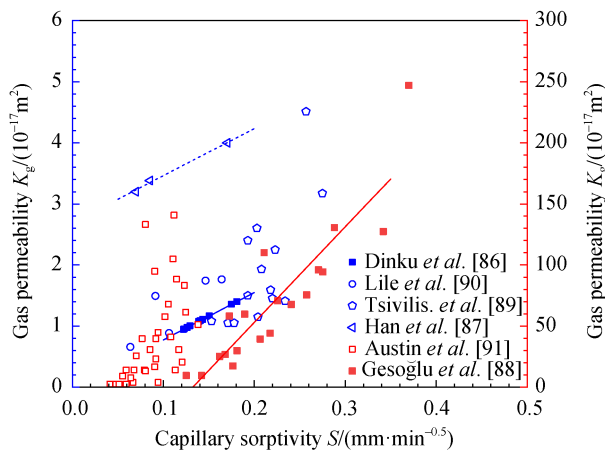


图 16 气体渗透率和毛细吸水速率的关系

Fig. 16 Relationship between gas permeability and sorptivity

为评估已建成的 15 栋已服役 20~30 年的混凝土结构的耐久性能,Lampacher 等^[32]对其进行钻芯取样,并开展毛细吸水速率与气体渗透率测试,结果见图 17。尽管对实验室标养 180 d 的混凝土试件来说,气体渗透指数与毛细吸水速率之间高度相关^[32],但混凝土表层和内部芯样的测试结果存在明显差异。总体来看,无论是表层还是内部芯样,毛细吸水速率与气体渗透指数的相关性都不强,且离散性非常

显著。Mukadam 与 Alexandar 等^[57, 93]现场取样的试验结果呈类似规律。总体上, 表层混凝土的毛细吸水速率高于核心混凝土, 但气体渗透指数与核心混凝土差异不明显。受浇筑振捣、养护温湿度及服役期间环境作用的影响, 有理由相信, 实验室标养、表层和核心混凝土材料的孔结构和传输性能存在一定差异。毛细吸水速率指标能有效反映该差异, 而气体渗透指数能反映标养与服役混凝土间存在的明显区别, 但难以区分表层和核心混凝土。这表明, 在评价服役混凝土结构材料的耐久性能时, 毛细吸水速率相对更为适用, 且采用表层混凝土试样进行测试更为合适。

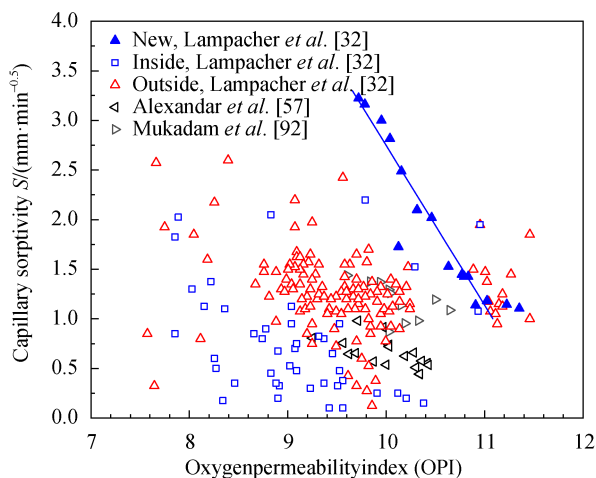


图 17 气体渗透率系数和毛细吸水速率的关系

Fig. 17 Relationship between OPI and capillary sorptivity

5.2.2 快速氯离子迁移系数 氯离子侵入混凝土的物理化学过程复杂, 传输速率受对流、扩散、电迁移和化学吸附等因素影响显著。毛细吸水过程本质是个非饱和渗透过程, 它与氯离子对流传输关系密切。氯离子迁移系数与毛细吸水速率受孔隙多少、尺寸、曲折度等的影响均十分显著, 二者之间隐含一定的相关关系。

Zhutovsky 等^[72]利用 2 种干燥–平衡方法对不同水灰比与矿物掺合料掺量的砂浆试件进行预处理, 并测试其毛细吸水速率与氯离子迁移系数, 发现二者存在较好的相关性, 如图 18^[72, 84, 94–95]所示。随着水灰比增大, 砂浆毛细吸水速率和氯离子迁移系数的增幅十分接近。类似地, Badogiannis 等^[84]研究了分别掺偏高岭土与石灰石粉的 2 种自密实混凝土, 发现他们的毛细吸水速率与氯离子迁移系数也均存在较好的相关关系。Kubissa 等^[94]对不同水灰比与粉煤灰掺量的混凝土进行试验研究发现, 粉煤灰的掺入与水灰比的降低均显著降低混凝土氯离子传输

系数, 但对毛细吸水速率影响较小。由此可见, 相较于毛细吸水速率, 氯离子传输系数对配合比的变化更为敏感。与之类似, Liu 等^[95]研究了不同轻骨料含量的水泥基材料的毛细吸水与氯离子传输过程, 发现高水灰比普通混凝土的毛细吸水速率与轻骨料混凝土(LWAC)类似, 但其氯离子传输性能显著高于后者。对砂浆试件来说, 其氯离子传输性能与轻骨料混凝土接近, 但毛细吸水速率显著高于混凝土。从整体上看, 尽管实测数据的离散性较大, 且对骨料类型、矿物掺合料等因素的敏感程度存在一定的差异, 但毛细吸水速率与氯离子迁移系数存在较好的一致性, 均可用于评价混凝土材料耐久性能的相对优劣。

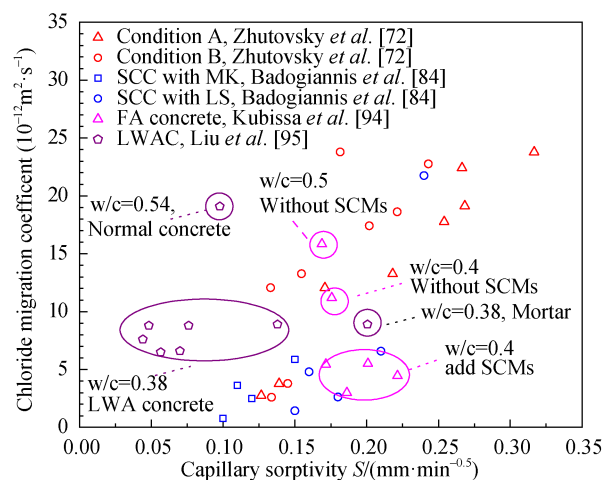


图 18 快速氯离子迁移系数和毛细吸水速率的关系

Fig. 18 Relationship between rapid chloride migration coefficient and capillary sorptivity

5.2.3 电通量 电通量也常用于评价混凝土材料抵抗氯盐迁移的性能, 据文献报道, 它与毛细吸水速率的典型实测结果如图 19^[72, 76, 88, 96–99]所示。

Zhutovsky 等^[72]实测了 2 种干燥–平衡方法处理的砂浆材料的电通量及毛细吸水速率, 发现 60 °C 干燥预处理后实测所得毛细吸水速率与电通量之间具有较高的相关性, 但当采用 50 °C 干燥预处理时, 二者的相关程度显著降低。Gesoglu 等^[88]对掺高龄土与硅灰的混凝土进行测试, 也发现二者的相关程度较高。Nath 等^[96]对粉煤灰掺量不同的多组高强混凝土进行测试发现, 尽管其毛细吸水速率变化不大, 但电通量变化显著。Lo 等^[97]测试了高掺矿物掺合料混凝土和轻骨料混凝土的传输性能指标, 发现他们的毛细吸水速率几乎不发生变化, 但电通量随轻骨料含量提高而大幅增加。Liu 与 Çelik 等^[76, 98]对掺粉煤灰自密实混凝土的测试也得到了近似结果。然而,

Siddique 等^[99]测试了掺煤底灰的自密实混凝土, 所得结果却相反, 其毛细吸水速率随掺量增加而变化明显, 但氯离子扩散系数却始终保持在很低水平。从图 19 所示试验数据的整体变化趋势上来看, 当毛细吸水速率取 $0 \sim 0.35 \text{ mm/min}^{0.5}$ 的较低值时, 电通量在 $200 \sim 12\,000 \text{ C}$ 的大范围内均有分布。由此可见, 毛细吸水速率与电通量反应了混凝土材料传输性能的不同方面, 二者之间存在明显的区别与联系。

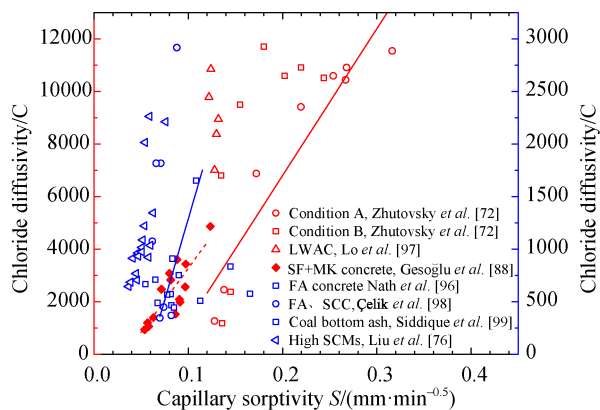


图 19 毛细吸水速率与电通量的相关关系

Fig. 19 Relationship between electric flux and capillary sorptivity

5.3 耐久性能

渗透率等介质传输性能常用来表征耐久性能的相对优劣, 在评价具体服役环境条件下的耐久性能时, 还常采用在模拟环境作用下的耐久性能试验来有针对性地进行评价。以一般碳化环境、冻融环境和硫酸盐侵蚀环境为例, 通过分析毛细吸水速率与碳化速率、抗冻融和抗硫酸盐侵蚀性能的相关关系, 可进一步验证毛细吸水速率的表征能力。

5.3.1 抗碳化能力 在一般大气环境条件下, 混凝土结构材料普遍面临碳化问题。碳化过程十分复杂, 且物理、化学各方面的影响因素众多。本质上, 除与环境中 CO_2 浓度密切相关外, 碳化速率受混凝土的孔结构特征与内部含水状态的影响显著。作为重要的传输性能指标, 毛细吸水速率受孔结构及含水量的影响同样非常显著, 在概念上, 混凝土毛细吸水性能与其抗碳化能力应存在相关关系。

对混凝土碳化深度、碳化速率与其毛细吸水速率同时开展试验研究的相关报道较多, 代表性结果如图 20^[79-80, 86, 91, 100-101]所示。Shah 等^[100]对不同掺量矿物掺合料的混凝土的传输性能进行测试, 并采用加速碳化法测试其抗碳化性能, 发现毛细吸水速率与碳化速率呈较强的正相关关系。Austin 等^[91]对在自然环境中暴露一年的混凝土进行耐久性测试, 发现其碳化速率随毛细吸水速率增加而快速增加,

线性相关性明显。Dias 等^[80]、Dinku 等^[86]和 Bentur 等^[101]的试验结果也呈现出类似的较高相关性。然而, Bai 等^[79]对掺入多种辅助胶凝材料的混凝土进行了大量试验研究, 结果表明, 此时毛细吸水速率与碳化速率呈现出较大的离散性, 这可能与掺不同辅助胶凝材料混凝土的 CH 含量及抗碳化能力不同有关, 而毛细吸水速率不能反映这方面因素的影响。当胶凝材料品种、用量和养护制度等比较接近时, 其碳化速率与毛细吸水速率呈现出较高的线性相关关系, 这从二者的量纲一致也可见一斑。通过测量毛细吸水速率, 可有效评价一般大气环境条件下的抗碳化性能。

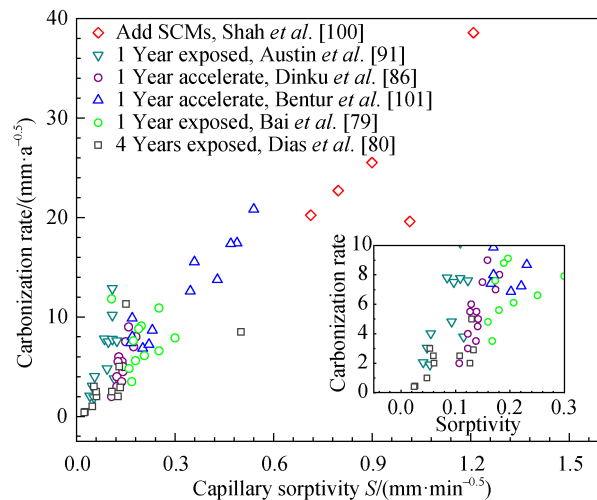


图 20 碳化速率和毛细吸水速率的关系

Fig. 20 Relationship between carbonization rate and capillary sorptivity

5.3.2 抗冻性能 冻融损伤劣化看起来是混凝土因能量交换导致的耐久性问题, 但实际上, 混凝土冻融损伤过程伴随着含水率或饱和度的提高, 可采用达到临界饱和度的时间来评价混凝土的抗冻性。换句话说, 混凝土的抗冻性与冻融循环条件下水分逐渐进入材料内部的速率有关。在除冰盐环境中, 氯离子等有害介质的侵入往往会显著加剧冻融破坏, 这也与介质传输性能息息相关。由此可见, 抗冻性能与毛细吸水速率必然潜在相关。

为快速衡量混凝土抗冻融循环作用的能力, 常利用快冻法进行测试, 并采用抗冻耐久性指数 DF 来进行定量评价,

$$DF = (P \times N) / M \quad (23)$$

其中: M 为最大冻融循环次数; N 为最大冻融循环次数与达到最大动弹性模量损失的循环次数的较小者; P 为 N 次冻融循环时的相对动弹性模量。文献中报道的抗冻耐久性指数 DF 与毛细吸水速率的典

型数据如图 21^[64, 85, 102]所示。

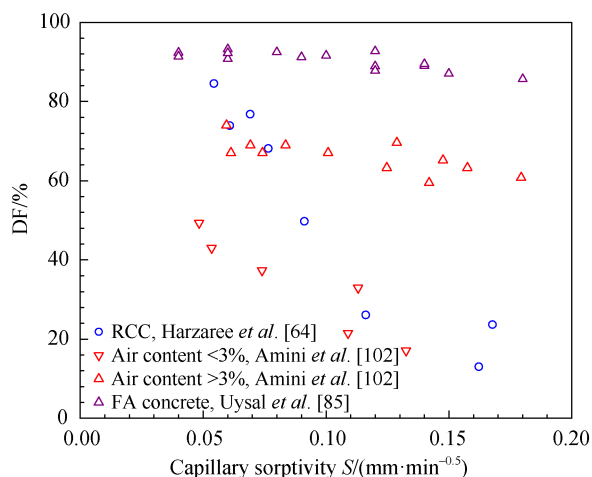


图 21 抗冻耐久性指数 DF 和毛细吸水速率的关系

Fig. 21 Relationship between durability factor (DF) and capillary sorptivity

Harzaree 等^[66]对碾压混凝土的抗冻性与毛细吸水速率进行的试验研究发现,随毛细吸水速率增加,混凝土抗冻融耐久性明显下降。毛细吸水速率达 $0.17 \text{ mm/min}^{0.5}$ 左右的混凝土材料,其抗冻耐久性指数 DF 已降至 20% 以下。Uysal 等^[85]对粉煤灰种类与掺量不同的多种混凝土进行测试,发现当毛细吸水速率在 $0 \sim 0.2 \text{ mm/min}^{0.5}$ 范围内时,指数 DF 始终处于较高水平。Amini 等^[102]对不同含气量与矿渣掺量混凝土进行试验研究,结果表明,含气量低于 3% 的砂浆试件,其 DF 值与毛细吸水速率的相关关系明显区别与含气量高于 3% 的砂浆试件。

综合以上试验结果可知,对原材料组成与配合比类似的普通混凝土材料来说,当毛细吸水速率较低时,其抗冻性能较好,二者密切相关,且相关规律会受引气与施工工艺等因素的影响。

5.3.3 抗硫酸盐腐蚀能力 硫酸盐腐蚀作为常见的耐久性问题,硫酸盐侵入的方式主要有 2 种:一是由离子浓度梯度驱动的扩散传输;二是由毛细吸力驱动的水分对流传输。由于服役混凝土多数处于非饱和状态,毛细吸水速率对硫酸盐传输效率具有重要影响,它与混凝土抗硫酸盐侵蚀能力间存在必然联系。

同时开展混凝土抗硫酸盐腐蚀与毛细吸水速率测试的相关研究较为稀缺,文献中报道的代表性结果见图 22^[103–104]。Majhi 等^[103]对不同矿渣掺量的再生骨料混凝土进行研究,测试其毛细吸水速率与硫酸盐侵蚀 90 d 后的质量和强度损失,发现尽管离散性较大,但无论是从质量损失还是强度损失角度,

硫酸盐侵蚀劣化与毛细吸水速率之间均具有一定的相关性。Mududi 等^[104]也对再生骨料混凝土进行了硫酸盐腐蚀与毛细吸水性能测试,发现二者同样具有一定的正相关关系,尤其是毛细吸水速率与 90 d 的强度损失率近似线性相关,但此时硫酸盐侵蚀劣化程度随毛细吸水速率的变化低于 Majhi 等的研究结果。大体来看,毛细吸水速率与混凝土抗硫酸盐侵蚀能力正相关,该相关关系随硫酸盐浓度与混凝土种类变化而变化。毛细吸水速率对混凝土抗硫酸盐侵蚀能力具有较强的表征能力。

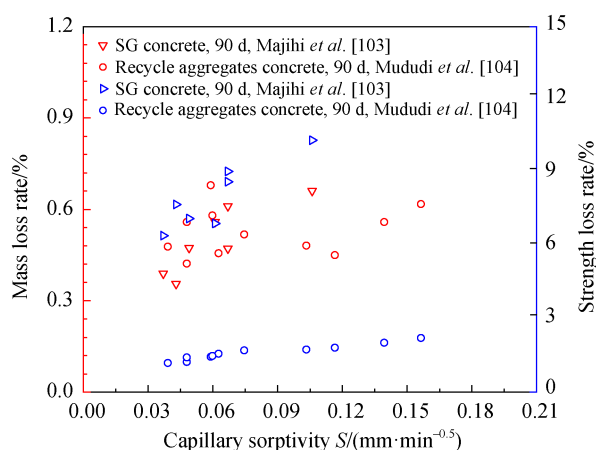


图 22 硫酸盐侵蚀后质量损失率、强度损失率和毛细吸水速率的关系

Fig. 22 Relationship between mass loss rate and strength loss rate after sulfate attack and capillary sorptivity

6 结论与展望

作为最常见的水分传输方式,水泥基材料的毛细吸水过程及其速率的相关理论与试验研究成果丰富,通过系统地总结梳理,主要结论如下:

1) 由于水泥基材料具有水敏性,它与水之间存在特殊的物理化学作用,当前对毛细吸水过程的认识和定量描述有待深化,需结合理论与工程实践,进一步明确两阶段毛细吸水速率的意义。尤其是二次毛细吸水速率,其物理意义可能更为明确且工程应用价值可能更为突出,需深入挖掘。

2) 毛细吸水速率指标的测试简单,但测试结果容易受预处理温湿度、初始饱和度等众多因素影响。虽然国际上已经发布多个测试标准,但考虑到毛细吸水过程及其速率存在多个重要异常,亟需研编更科学实用的测试方法标准。在此基础上,建立基于毛细吸水速率的混凝土质量评估方法。

3) 混凝土原材料组成和配合比等多种因素均会显著影响毛细吸水速率的测量结果,尤其是水泥

和辅助胶凝材料的种类和用量、水灰比、养护温湿度和龄期及干燥预处理制度。需深入研究毛细吸水速率与材料组成间的相关关系,建立基于毛细吸水速率指标的材料组成优化设计方法。

4) 毛细吸水速率与混凝土结构材料的力学性能、其他介质传输性能指标和耐久性能加速试验结果之间存在一定的相关性,但相关程度的高低有所差异。总体来看,毛细吸水速率具有独特的工程应用潜力,能与目前其他常用指标一起,共同有效表征混凝土材料的耐久性能优劣,协助评价和预测混凝土结构的使用寿命,具体测试和工程应用尚有待进一步开展理论与试验研究和工程实践。

参考文献:

- [1] HALL C. Water sorptivity of mortars and concretes: A review[J]. *Mag Concr Res*, 1989, 41(147): 51–61.
- [2] HALL C, HOFF W D. *Water Transport in Brick, Stone and Concrete*[M]. 3rd Ed. London: CRC Press, 2021.
- [3] 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.
- [4] REINHARDT H E. *Penetration and permeability of concrete: Barriers to organic and contaminating liquids*[M]. London: Routledge, 2004.
- [5] HALL C, TSE T K. Water movement in porous building materials: VII. The sorptivity of mortars[J]. *Build Environ*, 1986, 21(2): 113–118.
- [6] PHILIP J R. The theory of infiltration[J]. *Soil Sci*, 84(3): 257–264.
- [7] YANG L, LIU G J, GAO D Y, et al. Experimental study on water absorption of unsaturated concrete: w/c ratio, coarse aggregate and saturation degree[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 272: 121945.
- [8] ZHOU C S. Predicting water permeability and relative gas permeability of unsaturated cement-based material from hydraulic diffusivity[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 58: 143–151.
- [9] BRUTSAERT W. The concise formulation of diffusive sorption of water in a dry soil[J]. *Water Resour Res*, 1976, 12(6): 1118–1124.
- [10] 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.
- [11] REN F Z, ZHOU C S, LI L, et al. Modeling the dependence of capillary sorptivity on initial water content for cement-based materials in view of water sensitivity[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 168: 107158.
- [12] 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.
- [13] HALL C, HOFF W D, SKELDON M. The sorptivity of brick: Dependence on the initial water content[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 1983, 16(10): 1875–1880.
- [14] ZHOU C S, CHEN W, WANG W, et al. Indirect assessment of hydraulic diffusivity and permeability for unsaturated cement-based material from sorptivity[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 82: 117–129.
- [15] WATKINS C M, BUTTERWORTH B. The absorption of water by clay building bricks and some related properties[J]. *Trans Ceram Soc*, 1933, 33:444–478.
- [16] BUTTERWORTH B. The rate of absorption of water by partly saturated bricks[J]. *Trans Br Ceram Soc*, 1947, 46: 72–76.
- [17] DESOUZA S J. *Test methods for the evaluation of the durability of covercrete*[D]. Toronto, Canada: University of Toronto, 1996.
- [18] NOKKEN M R, HOOTON R D. Dependence of rate of absorption on degree of saturation of concrete[J]. *Cem Concr Aggreg*, 2002, 24(1): 20–24.
- [19] WONG S F, WEE T H, SWADDIWUDHIPONG S, et al. Study of water movement in concrete[J]. *Mag Concr Res*, 2001, 53(3): 205–220.
- [20] REN F Z, ZHOU C S, ZENG Q, et al. The dependence of capillary sorptivity and gas permeability on initial water content for unsaturated cement mortars[J]. *Cem Concr Compos*, 2019, 104: 103356.
- [21] GUMMERSON R J, HALL C, HOFF W D. The suction rate and the sorptivity of bricks[J]. *Transac J British Ceramic Soc*, 1981, 80(5): 150–152.
- [22] TAYLOR S C, HALL C, HOFF W D, et al. Partial wetting in capillary liquid absorption by limestones[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 224(2): 351–357.
- [23] IOANNOU I, HALL C, WILSON M A, et al. Direct measurement of the wetting front capillary pressure in a clay brick ceramic[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2003, 36(24): 3176–3182.
- [24] 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]. 北京: 科学出版社, 2024.
- [25] TAYLOR S C, HOFF W D, WILSON M A, et al. Anomalous water transport properties of Portland and blended cement-based materials[J]. *J Mater Sci Lett*, 1999, 18(23): 1925–1927.
- [26] MARTYS N S, FERRARIS C F. Capillary transport in mortars and concrete[J]. *Cem Concr Res*, 1997, 27(5): 747–760.
- [27] HALL C. Anomalous diffusion in unsaturated flow: Fact or fiction?[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(3): 378–385.
- [28] HALL C, RAYMOND YAU M H. Water movement in porous building materials: IX. The water absorption and sorptivity of concretes[J]. *Build Environ*, 1987, 22(1): 77–82.
- [29] 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.
- [30] KRUS M, HANSEN K K, KÜNZEL H M. Porosity and liquid absorption of cement paste[J]. *Mater Struct*, 1997, 30(7): 394–398.
- [31] HANŽIČ L, ILIĆ R. Relationship between liquid sorptivity and capillarity in concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2003, 33(9): 1385–1388.
- [32] LAMPACHER B J, BLIGHT G E. Permeability and sorption properties of mature near-surface concrete[J]. *J Mater Civ Eng*, 1998, 10(1): 21–25.
- [33] HANŽIČ L, KOSEC L, ANŽEL I. Capillary absorption in concrete and the Lucas–washburn equation[J]. *Cem Concr Compos*, 2010, 32(1): 84–91.
- [34] BEAUDOIN J J, GU P, MARCHAND J, et al. Solvent replacement studies of hydrated Portland cement systems: The role of calcium hydroxide[J]. *Adv Cem Based Mater*, 1998, 8(2): 56–65.
- [35] TAMTSIA B T, BEAUDOIN J J. Effect of solvent exchange on length change and creep of D-dried hydrated C₃S paste[J]. *Adv Cem Res*, 2001, 13(1): 1–9.
- [36] YANG Zhenli. *Investigations into the effects of several factors affecting the water sensitivity of cement-based materials* [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022.
- [37] REN F Z, ZHOU C S, ZENG Q, et al. Quantifying the anomalous water absorption behavior of cement mortar in view of its physical sensitivity to water[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 143: 106395.
- [38] WILSON M A, CARTER M A, HOFF W D. British standard and

- RILEM water absorption tests: A critical evaluation[J]. *Mater Struct*, 1999, 32(8): 571–578.
- [39] SABIR B B, WILD S, O'FARRELL M. A water sorptivity test for mortar and concrete[J]. *Mater Struct*, 1998, 31(8): 568–574.
- [40] RADA TAHA M M, EL-DIEB A S, SHRIVE N G. Sorptivity: A reliable measurement for surface absorption of masonry brick units[J]. *Mater Struct*, 2001, 34(7): 438–445.
- [41] CHEN J J, KWAN A K H, JIANG Y. Adding limestone fines as cement paste replacement to reduce water permeability and sorptivity of concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 56: 87–93.
- [42] GITMAN I M, ASKES H, SLUYS L J. Representative volume: Existence and size determination[J]. *Eng Fract Mech*, 2007, 74(16): 2518–2534.
- [43] Build N T. 368-1991. Concrete, repair materials: Capillary absorption[S]. Espoo, Nordtest, 1991.
- [44] RILEM TC 116-PCD-1999. Concrete Durability- An Approach Towards performance Testing, in Materials and Structures [S]. Copenhagen, 1999.
- [45] Methods of test for mortar for masonry - Part 18: Determination of water absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar: DS/EN 1015-18: 2003[S]. Danish Standards[ds], 2003.
- [46] Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes: ASTM C1585-20[S]. ASTM International, 2020.
- [47] ISO 15148:2002. Hygrothermal performance of building materials and products. Determination of water absorption coefficient by partial immersion[S]. European Committee for Standardization, 2002.
- [48] Department of Civil Engineering, Durability Index Testing Procedure Manual[S]. University of Cape Town, 2009.
- [49] LIU Z C, HANSEN W. Pore damage in cementitious binders caused by deicer salt frost exposure[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 98: 204–216.
- [50] WONG H S, ZOBEL M, BUENFELD N R, et al. Influence of the interfacial transition zone and microcracking on the diffusivity, permeability and sorptivity of cement-based materials after drying[J]. *Mag Concr Res*, 2009, 61(8): 571–589.
- [51] WU Z, WONG H S, BUENFELD N R. Influence of drying-induced microcracking and related size effects on mass transport properties of concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 68: 35–48.
- [52] PIGEON M, GARNIER F, PLEAU R, et al. Influence of drying on the chloride ion permeability of hpc[J]. *Concr Int*, 1993, 15: 65–69.
- [53] FAGERLUND G. The critical degree of saturation method of assessing the freeze/thaw resistance of concrete[J]. *Matériaux Constr*, 1977, 10(4): 217–229.
- [54] KONECNY L, NAQVIS J. The effect of different drying techniques on the pore size distribution of blended cement mortars[J]. *Cem Concr Res*, 1993, 23(5): 1223–1228.
- [55] ZHANG Z D, SCHERER G W. Physical and chemical effects of isopropanol exchange in cement-based materials[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 145: 106461.
- [56] GRAN H C, HANSEN E W. Exchange rates of ethanol with water in water-saturated cement pastes probed by NMR[J]. *Adv Cem Based Mater*, 1998, 8(3–4): 108–117.
- [57] MUKADAM Z, ALEXANDER M G, BEUSHAUSEN H D. The effect of drying preconditioning on the South African durability index tests[J]. *Cem Concr Compos*, 2016, 69: 1–8.
- [58] REN F Z, ZHOU C S, ZENG Q, et al. Numerical investigations into the physical significance of sorptivity for cement-based materials considering water sensitivity[J]. *J Build Eng*, 2023, 66: 105952.
- [59] 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.
- [60] DIAS W P S. Influence of drying on concrete sorptivity[J]. *Mag Concr Res*, 2004, 56(9): 537–543.
- [61] SHEN Chunhua. Researches on The Moisture Transport of Cement-Based Materials [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2007.
- [62] BUENFELD N R, OKUNDI E. Effect of cement content on transport in concrete[J]. *Mag Concr Res*, 1998, 50(4): 339–351.
- [63] BUENFELD N R, OKUNDI E, ALEXANDER M G, et al. Discussion: Effect of cement content on transport in concrete[J]. *Mag Concr Res*, 2000, 52(1): 73–76.
- [64] CHAN S Y N, JI X H. Water sorptivity and chloride diffusivity of oil shale ash concrete[J]. *Constr Build Mater*, 1998, 12(4): 177–183.
- [65] CASTRO J, BENTZ D, WEISS J. Effect of sample conditioning on the water absorption of concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2011, 33(8): 805–813.
- [66] HAZAREE C, WANG K J, CEYLAN H, et al. Capillary transport in RCC: Water-to-cement ratio, strength, and freeze-thaw resistance[J]. *J Mater Civ Eng*, 2011, 23(8): 1181–1191.
- [67] LEUNG H Y, KIM J, NADEEM A, et al. Sorptivity of self-compacting concrete containing fly ash and silica fume[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 113: 369–375.
- [68] FOLAGBADE S O. Sorptivity of cement combination concretes containing portland cement, fly ash and metakaolin[J]. *Inter J Eng Res Appl ISSN*, 2012: 2248–9622.
- [69] BENLI A, KARATAŞ M, BAKIR Y. An experimental study of different curing regimes on the mechanical properties and sorptivity of self-compacting mortars with fly ash and silica fume[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 144: 552–562.
- [70] HATUNGIMANA D, TAŞKÖPRÜ C, MUTLU İ, et al. Compressive strength, water absorption, water sorptivity and surface radon exhalation rate of silica fume and fly ash based mortar[J]. *J Build Eng*, 2019, 23: 369–376.
- [71] ZHUTOVSKY S, DOUGLAS HOOTON R. Role of sample conditioning in water absorption tests[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 215: 918–924.
- [72] TUMIDAJSKI P J. Effect of slag, silica fume, and finishing on the sorptivities of field concrete[J]. *Can J Civ Eng*, 2006, 33(8): 1022–1026.
- [73] GOPALAN M K. Sorptivity of fly ash concretes[J]. *Cem Concr Res*, 1996, 26(8): 1189–1197.
- [74] 卢艺菲, 王捷, 梁华明, 等. 矿物掺合料对水泥砂浆毛细吸收性能的影响[J/OL]. *硅酸盐学报*, 2025. (2024–11–22). <https://link.cnki.net/urlid/11.2310.TQ.20241122.1307.002>
- LU Yifei, WANG Jie, LIANG Huaming, et al. China Ind Econ, 2025. (2024–11–22). <https://link.cnki.net/urlid/11.2310.TQ.20241122.1307.002>.
- [75] GONEN T, YAZICIOGLU S. The influence of compaction pores on sorptivity and carbonation of concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2007, 21(5): 1040–1045.
- [76] LIU B J, LUO G, XIE Y J. Effect of curing conditions on the permeability of concrete with high volume mineral admixtures[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 167: 359–371.
- [77] KELHAM S. A water absorption test for concrete[J]. *Mag Concr Res*, 1988, 40(143): 106–110.
- [78] 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.
- [79] BAI J, WILD S, SABIR B B. Sorptivity and strength of air-cured and water-cured PC–PFA–MK concrete and the influence of binder composition on carbonation depth[J]. *Cem Concr Res*, 2002, 32(11): 1813–1821.
- [80] DIAS W P S. Reduction of concrete sorptivity with age through carbonation[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(8): 1255–1261.
- [81] KHATIB J M, CLAY R M. Absorption characteristics of metakaolin concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(1): 19–29.
- [82] LI Hongma, PAN Zhihua, CHEN Yangyi, et al. Research on the factors influencing water transport in cement-based materials[J]. *Concrete*, 2015(9): 97–100.
- [83] 梁华明, 乔晶, 卢艺菲, 等. 水泥砂浆抗压强度与其饱水孔结构特征关系模型[J]. *硅酸盐学报*, 2025, 53(2): 304–312.
- LIANG Huaming, QIAO Jing, LU Yifei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2025, 53(2): 304–312.
- [84] BADOIANNIS E G, SFIKAS I P, VOUKIA D V, et al. Durability of metakaolin self-compacting concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 82: 133–141.
- [85] UYSAL M, AKYUNCU V. Durability performance of concrete incorporating Class F and Class C fly ashes[J]. *Constr Build Mater*, 2012, 34: 170–178.
- [86] DINKU A, REINHARDT H W. Gas permeability coefficient of cover concrete as a performance control[J]. *Mater Struct*, 1997, 30(7): 387–393.
- [87] HAN B G, YANG Z X, SHI X M, et al. Transport properties of carbon-nanotube/cement composites[J]. *J Mater Eng Perform*, 2013, 22(1): 184–189.
- [88] GESOĞLU M, GÜNEYISI E, ALI B, et al. Strength and transport properties of steam cured and water cured lightweight aggregate concretes[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 49: 417–424.
- [89] TSIVILIS S, CHANIOTAKIS E, BATIS G, et al. The effect of clinker and limestone quality on the gas permeability, water absorption and pore structure of limestone cement concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 1999, 21(2): 139–146.
- [90] LI L, LIU W F, YOU Q X, et al. Relationships between microstructure and transport properties in mortar containing recycled ceramic powder[J]. *J Clean Prod*, 2020, 263: 121384.
- [91] AUSTIN S A, AL-KINDY A A. Air permeability versus sorptivity: Effects of field curing on cover concrete after one year of field exposure[J]. *Mag Concr Res*, 2000, 52(1): 17–24.
- [92] ALEXANDER M G, MAGEE B J. Durability performance of concrete containing condensed silica fume[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(6): 917–922.
- [93] KARAGIANNIS N, KAROGLOU M, BAKOLAS A, et al. Effect of temperature on water capillary rise coefficient of building materials[J]. *Build Environ*, 2016, 106: 402–408.
- [94] KUBISSA W, PACEWSKA B, WILIŃSKA I. Comparative investigations of some properties related to durability of cement concretes containing different fly ashes[J]. *Adv Mater Res*, 2014, 1054: 154–161.
- [95] LIU X M, CHIA K S, ZHANG M H. Water absorption, permeability, and resistance to chloride-ion penetration of lightweight aggregate concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2011, 25(1): 335–343.
- [96] NATH P, SARKER P. Effect of fly ash on the durability properties of high strength concrete[J]. *Procedia Eng*, 2011, 14: 1149–1156.
- [97] LO T Y, CUI H Z, NADEEM A, et al. The effects of air content on permeability of lightweight concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2006, 36(10): 1874–1878.
- [98] ÇELİK Z, BİNGÖL A F, AĞSU A S. Fresh, mechanical, sorptivity and rapid chloride permeability properties of self-compacting concrete with silica fume and fly ash[J]. *Iran J Sci Technol Trans Civ Eng*, 2022, 46(2): 789–799.
- [99] SIDDIQUE R. Compressive strength, water absorption, sorptivity, abrasion resistance and permeability of self-compacting concrete containing coal bottom ash[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 47: 1444–1450.
- [100] SHAH V, MACKECHNIE J, SCOTT A. Determination of carbonation resistance of concrete through a combination of cement content and tortuosity[J]. *J Build Eng*, 2022, 60: 105176.
- [101] BENTUR A, JAEGERMANN C. Effect of curing and composition on the properties of the outer skin of concrete[J]. *J Mater Civ Eng*, 1991, 3(4): 252–262.
- [102] AMINI K, VOSOUGHI P, CEYLAN H, et al. Effect of mixture proportions on concrete performance[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 212: 77–84.
- [103] MAJHI R K, NAYAK A N. Bond, durability and microstructural characteristics of ground granulated blast furnace slag based recycled aggregate concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 212: 578–595.
- [104] MUDULI R, MUKHARJEE B B. Performance assessment of concrete incorporating recycled coarse aggregates and metakaolin: A systematic approach[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 233: 117223.

A Review on the Physics of Capillary Absorption and on the Significance of Capillary Sorptivity for Cement-Based Materials

GUO Xinzh¹, ZHANG Yun¹, ZENG Qiang², WANG Zhendi³, HONG Shuxian⁴, WANG Zuqi⁵, ZHOU Chunsheng¹

(1. School of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. School of Civil Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 3. State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China; 4. Guangdong Provincial Key Laboratory of Durability for Marine Civil Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangzhou, China; 5. China Academy of Building Research, Beijing 100013, China)

Extended Abstract

From the initiation of hydration when water is added to cement until the end of service life of cement-based materials, the influence of water permeates almost the entire lifecycle, comprehensively affecting both the development and degradation of their properties. Water transport is a critical fundamental factor determining the durability of cement-based materials (CBMs) and service

life of structures. Since most concrete structures under service are unsaturated, capillary water absorption is the primary and efficient mechanism for water transport in concrete. An in-depth analysis of capillary water absorption process and sorptivity is of great significance for quantitatively studying and improving the durability of CBMs.

This study systematically investigates the capillary water absorption process and its anomalies in CBMs. While existing theories attribute sorptivity anomalies to factors such as gravitational effects, material heterogeneity, and secondary hydration of unhydrated cement particles, certain experimental phenomena remain inadequately explained. Through macro- and micro-scale testing combined with theoretical modeling, it is hypothesized that the unique physicochemical interactions between water and C-S-H gel may underpin these critical anomalies.

Although sorptivity testing is operationally simple, its results are highly sensitive to experimental conditions (*e.g.*, temperature, humidity, and initial saturation). The moisture state of specimens plays a decisive role in sorptivity measurements, while inconsistencies in testing protocols can lead to disparate outcomes. Consequently, adopting a scientifically rigorous and practical testing methodology is imperative. This paper reviews international standards for sorptivity testing, including the widely recognized and scientifically reliable ASTM C1585—20 and ISO 15148:2002. However, these standards exhibit limitations, such as short testing durations that overlook the significance of secondary sorptivity. Given the anomalous long-term absorption behavior of CBMs, a systematic consideration of the two-stage sorptivity process is essential. Furthermore, China urgently requires the development of a national testing standard tailored to its specific material and environmental conditions.

To elucidate the influencing factors of sorptivity, this study compiles and analyzes experimental data from diverse studies. The results reveal that cement content, water-to-cement ratio, and the dosage of supplementary cementitious materials profoundly alter hydration kinetics, hydration products, and pore structure, thereby significantly affecting sorptivity. Beyond material composition, variations in pretreatment methods (*e.g.*, drying protocols) also induce substantial discrepancies in test results due to differing moisture states. Moreover, the coupling effects of these factors further complicate the interpretation of sorptivity behavior. Therefore, during the sorptivity test, it is crucial to adopt a scientific pretreatment protocol to minimize the impact of drying, equilibration, and moisture content on the test results.

The study also explores correlations between sorptivity and other macroscopic performance indicators. Sorptivity demonstrates strong linkages with transport properties such as permeability and electrical flux, as these metrics are fundamentally governed by pore structure. Additionally, sorptivity exhibits predictive potential for mechanical properties and durability outcomes, including carbonation resistance, freeze-thaw durability, and sulfate attack resistance. Compared to other durability indicators, sorptivity not only boasts a relatively straightforward testing process, but its primary advantage lies in its high sensitivity to durability changes in long-age concrete. It also provides highly accurate assessments of the carbonation resistance of cement-based materials. Furthermore, it contributes effectively to evaluating frost resistance and sulfate erosion resistance. When used in conjunction with other durability indicators, sorptivity enables a comprehensive assessment of the durability performance of cement-based materials. As a durability indicator, sorptivity shows promise in forecasting the service life of cement-based materials.

In conclusion, this work underscores the need for refined theoretical models, standardized testing protocols, and comprehensive investigations into the coupling mechanisms governing sorptivity. Addressing these challenges will enhance the reliability of sorptivity as a critical parameter for optimizing material design and durability assessment in cement-based systems.

Summary and prospects Cement-based materials exhibit water sensitivity due to their unique physicochemical interactions with water. Current understanding and quantitative characterization of capillary water absorption (sorptivity) require further refinement through integrated theoretical and practical studies. Notably, the two-stage sorptivity mechanism, particularly the physical significance and engineering implications of the secondary sorptivity, demands deeper exploration to enhance its practical application.

Critical anomalies observed in sorptivity evolution highlight the urgent need to develop more scientifically robust testing protocols. A standardized framework for evaluating concrete quality based on sorptivity should subsequently be established.

The measured sorptivity is significantly influenced by material composition and mix design parameters, including cement type, supplementary cementitious materials, water-to-binder ratio, curing conditions (temperature and humidity), aging, and drying pretreatment. Systematic investigations into the correlations between sorptivity and material composition are essential to optimize mix designs for improved durability.

Although sorptivity demonstrates varying degrees of correlation with mechanical properties, other transport indices (*e.g.*, chloride diffusion), and accelerated durability test results, it exhibits unique potential as a complementary indicator for assessing concrete durability. Integrating sorptivity with conventional metrics could enhance the accuracy of service life prediction models for concrete structures. However, further theoretical, experimental, and field studies are imperative to validate its application in engineering practice.

In summary, advancing research—spanning mechanistic interpretation, standardized testing, material optimization, and durability assessment—will provide critical insights into the performance and longevity of cement-based materials in real-world environments.

Keywords durability; mass transport; capillary absorption; unsaturated flow theory; water sensitivity