

DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20220322001

文章编号: 1672-9331(2023)05-0059-08

引用格式: 吕毅刚, 肖百豪, 韩伟威, 等. 激发剂含量及养护温度对偏高岭土基聚物孔溶液 pH 的影响[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2023, 20(5): 59-66.

Citation: LYU Yigang, XIAO Baihao, HAN Weiwei, et al. Effect of activator content and curing temperature on the pH of pore solution of metakaolin-based geopolymer[J]. J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2023, 20(5): 59-66.

# 激发剂含量及养护温度对偏高岭土基 地聚物孔溶液 pH 的影响

吕毅刚<sup>1,2</sup>, 肖百豪<sup>1</sup>, 韩伟威<sup>3</sup>, 王世玉<sup>4</sup>, 彭晖<sup>1</sup>, 乔杰<sup>1</sup>

(1. 长沙理工大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410114; 2. 长沙理工大学 桥梁结构安全控制湖南省工程实验室, 湖南 长沙 410114; 3. 长沙理工大学 交通运输工程学院, 湖南 长沙 410114; 4. 广东华路交通科技有限公司, 广东 广州 510550)

**摘要:**【目的】长期暴露在大气中的地聚物会因碳化导致孔溶液 pH 下降, 进而引起结构钢筋锈蚀。需要对地质聚合反应后体系的孔溶液 pH 进行分析。【方法】本文采用常温和高温两种养护方式, 测试不同激发剂含量下偏高岭土地聚物孔溶液的 pH, 通过反应程度测试、压汞测试 (mercury intrusion porosimetry, MIP)、扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 测试来探究其中的相关性, 分析激发剂含量及养护温度对地聚物孔溶液 pH 的影响。【结果】地聚物孔溶液 pH 和水化反应相关, 养护早期, 反应消耗 OH<sup>-</sup> 离子导致孔溶液 pH 持续下降, 随着养护时间延长, 反应减缓, 孔溶液 pH 趋于稳定。反应程度和微观结构测试表明, 提高激发剂含量, 能促进地聚物原材料的溶解和聚合反应, 使地聚物微观结构得到改善, 但会降低反应后孔溶液的 pH。【结论】采用高温条件养护有利于地聚物的早期固化, 加速原材料在碱性激发剂中的溶解, 但会进一步消耗体系中的 OH<sup>-</sup> 离子, 降低了孔溶液的 pH。

**关键词:** 地聚物; 激发剂含量; 养护温度; 孔溶液; pH; 微观结构

**中图分类号:** TU528

**文献标志码:** A

## 0 引言

硅酸盐水泥作为全世界使用最广泛的工程材料, 其生产过程会排放大量温室气体。研究表明, 生产 1.0 t 水泥熟料会消耗 1.3 t 石灰石, 并产生 0.8~1.2 t 的 CO<sub>2</sub><sup>[1-2]</sup>。目前, 已经有一些低碳绿色的水泥基材料及其生产技术被研发出来, 其中, 地聚物 (geopolymer) 便是一种有潜力替代硅酸盐水泥的新型绿色建材。地聚物是以富含 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的天然矿物或工业固废为原材料, 在碱性溶液激活下发生溶解、聚合, 最终形成的无机聚合材料, 其 N-A-S-H 凝胶体系与硅酸盐水泥的 C-S-H 凝胶不

同, 水化后产物多为类沸石的三维网络结构, 具有轻质早强、低碳环保等优点<sup>[3-5]</sup>。

激发剂含量是影响地聚物合成的重要因素。激发剂含量过低, 原材料颗粒溶解速率缓慢, 从而造成后续聚合反应缓慢, 地聚物难以形成较高的强度<sup>[6]</sup>。NATH 等<sup>[7]</sup>通过试验测试不同质量分数下原材料的水化反应放热速率, 发现随着激发剂含量的增高, 原材料颗粒会快速溶解并释放大量 SiO<sub>4</sub> 和 AlO<sub>4</sub> 四面体单体, 从而促进后续的聚合反应。提高激发剂含量有利于形成更多的凝胶, 但激发剂含量过高反而会阻碍凝胶结构的发展<sup>[8]</sup>。WILLIAMSON 等<sup>[9]</sup>在试验中发现, 过高的激发剂含量一方面会增加溶液的黏性, 限制了 SiO<sub>4</sub> 和

收稿日期: 2022-03-22; 修回日期: 2022-04-18; 接受日期: 2022-04-19

基金项目: 长沙市自然科学基金项目 (kq2202208); 湖南省教育厅科学研究一般项目 (20C0063); 湖南省教育厅科学研究创新平台开放基金项目 (20K005); 长沙理工大学桥梁结构安全控制湖南省工程实验室开放基金资助项目 (14KD13)

通信作者: 韩伟威 (1983—) (ORCID: 0009-0003-4407-0617), 女, 讲师, 主要从事地聚物混凝土耐久性能和混凝土结构长期性能研究。E-mail: vv@csust.edu.cn

$\text{AlO}_4$ 四面体单体的释放,另一方面造成局部反应过快,快速形成的凝胶覆盖住原材料颗粒,阻碍了原材料的溶解。想要获得理想的激发剂含量,需要进一步地深入研究。

需要注意的是,激发剂含量并不是影响地聚物性能的单一因素,是否采用高温条件来养护地聚物也是众多学者研究的内容<sup>[10-13]</sup>。在水化反应早期采用高温养护地聚物可以有效地加快地聚物的溶解速率和反应速率,极大地缩短地聚物早期的固化时间,但高温养护往往伴随着地聚物水分的快速流失,采用长时间的高温养护或过高的温度也会造成凝胶体系的破坏<sup>[10-12]</sup>,也有学者提出在高温养护前进行室温条件下的预养护有利于改善地聚物凝胶的匀质性<sup>[13]</sup>。如今,地聚物力学性能方面的研究已取得一定的成果,但耐久性的研究还比较缺乏,孔溶液 pH 下降所引起的钢筋锈蚀又是研究耐久性的一大关键问题<sup>[14-15]</sup>,因此需要明确地聚物水化反应过程中孔溶液 pH 的变化规律。

本研究以激发剂含量和养护温度这两大影响因素作为变量,通过 pH 测试、反应程度测试、压汞测试(mercury intrusion porosimetry, MIP)、扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)测试,分析不同碱性激发剂含量和养护温度对地聚物性能的影响,以此探究其相关性。

## 1 试验原材料

试验选择来自内蒙古乌兰察布市的经过煅烧粉磨处理的偏高岭土细料。使用 X 射线荧光光谱仪(X-ray fluorescence spectrometer, XRF)对高岭土的各种物质成分进行了质量分数测定。结果表明,二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )的质量分数为 54.5%,氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )的质量分数为 43.0%,其他物质的质量分数详见表 1。偏高岭土细料的物理参数为:平均粒径为 3  $\mu\text{m}$ ,比表面积为 15  $\text{cm}^2/\text{g}$ 。

表 1 偏高岭土化学组分表

Table 1 Chemical composition of metakaolin

化学成分	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	其他
质量分数/%	54.5	43.0	1.0	0.8	0.1	0.4	0.2

利用 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)分析偏高岭土的物相组成,测试范围在 5~80°之间。结果如图 1 所示,证明其为活性较高的无定形结构。

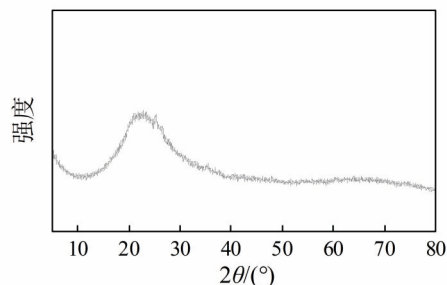


图 1 偏高岭土 XRD 图

Fig. 1 XRD test of metakaolin

本试验选用的激发剂为工业水玻璃、片状固体氢氧化钠和去离子水共同制备而成的改性水玻璃,其中,工业水玻璃模数( $\text{SiO}_2$ 与 $\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比) $M=3.28$ , $\text{SiO}_2$ 的质量分数为 26.54%, $\text{Na}_2\text{O}$ 的质量分数为 8.35%。试验前将固体氢氧化钠(99.5%纯度)加入工业水玻璃中调制出 $M=1.0$ 的改性水玻璃,加去离子水调制出 $\text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}$ 的质量分数 $C$ 为 15%、20%、25%、30%、35%的 5 种碱性激发剂,激发剂调制完需搅拌静置至恢复到常温后使用。

## 2 试验设计

### 2.1 试件制备方法

称取偏高岭土粉末倒入水泥胶砂搅拌机内进行预搅拌,使其颗粒均匀分散后匀速倒入碱性激发剂,低速搅拌 2 min,再快速搅拌 3 min,最后将混合搅拌好的浆体注入直径为 50 mm、高为 50 mm 的圆柱形模具中,在振动台上振动 3 min 以排出浆体中气泡。试件养护温度分为两组,一组放入 20 °C 常温(LA)环境的标准养护箱内养护 24 h 后脱模,然后再继续养护到测试龄期;另一组放入 60 °C 高温(HA)环境中养护 24 h 后脱模。期间使用塑料膜密封以防止试件水分的大量快速流失,脱模后将试件转入 20 °C 环境的标准养护箱内继续养护到设定龄期。

### 2.2 试验测试方法

试验采用测试孔溶液 pH 的方法为固液萃取

法<sup>[16-17]</sup>。将达到设定龄期的试件压碎,通过200目(颗粒粒径小于0.074 mm)方孔筛过筛后,收集粉末用无水乙醇浸泡,然后在65℃条件下烘干,待冷却后取定量粉末用去离子水浸泡5 h以上,取5 mL上层清液然后通过瑞士万通848 Titrino Plus自动电位滴定仪测得其所含OH<sup>-</sup>离子的总量,并通过式(1)计算pH。

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{a(\text{OH}^-)}{5} \quad (1)$$

式中: $a$ 表示OH<sup>-</sup>的物质的量,单位以mol计。

彭晖等<sup>[18]</sup>通过XRF、XRD和傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)测试等方法对偏高岭土原料及偏高岭土地聚物无法被盐酸溶解的残余物进行分析,发现原料颗粒在pH=0的盐酸溶液中几乎不溶解,而偏高岭土地基聚物在pH=0和pH=2的盐酸溶液中的溶解率几乎相等,认为pH=0~2时的盐酸不溶物即是原料颗粒,从而可根据不溶物质量得出偏高岭土的地质聚合反应程度。为检测不同激发剂含量下偏高岭土原料的反应程度,试验取一定质量的地聚物粉末置于锥形瓶中,加入去离子水和浓盐酸充分搅拌,搅拌过程中逐滴滴加浓盐酸,并通过电位滴定仪监测溶液的pH变化,待到pH稳定在0时,对混合溶液进行抽滤,将滤渣烘干后得到不溶于盐酸的固体质量,通过式(2)计算偏高岭土原料的反应程度。

$$\beta_{\text{MK}} = \frac{C_{\text{MK}} \times m - m'}{C_{\text{MK}} \times m} \quad (2)$$

式中: $\beta_{\text{MK}}$ 为地质聚合反应程度; $C_{\text{MK}}$ 为粉末混合料中偏高岭土的质量分数; $m$ 为地聚物粉末的质量; $m'$ 为盐酸不溶物质量。

对压碎后的试件碎片采用康塔仪器公司PoreMaster 33型全自动孔径分析仪进行MIP测试,测得孔隙率、最可几孔径和孔径分布等孔隙参数。采用蔡司仪器公司生产的EVO MA 25型高分辨率扫描电子显微镜进行SEM测试。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 激发剂含量对孔溶液pH的影响

研究采用的激发剂质量分数 $C$ 有15%、20%、25%、30%、35%的5种。在实际的试验中,低激发

剂含量下的偏高岭土反应缓慢;15%和20%的两组试件脱模时没有固化。这可能是由于激发剂含量较低使地聚物原料得不到充分溶解造成的,混合物中SiO<sub>4</sub>和AlO<sub>4</sub>四面体单体含量较低,后续的聚合反应形成凝胶减少,即使在高温环境下,也难以形成合理强度的凝胶体系<sup>[6]</sup>。图2给出了激发剂质量分数 $C$ 为25%、30%、35%时孔溶液pH随龄期的变化规律。

在地聚物的整个反应过程中,首先是处于强碱条件下的原料颗粒开始发生溶解,经过Al—O和Si—O化学键的断裂可溶出SiO<sub>4</sub>和AlO<sub>4</sub>四面体单体,溶解出来的硅铝四面体单体在碱激发的作用下发生聚合反应,重新形成短链,当达到一定含量时短链聚合成三维网络结构,最终浆体固化<sup>[19-21]</sup>。这个过程会消耗大量的OH<sup>-</sup>,未反应完而残留下来的OH<sup>-</sup>决定了最终材料的pH。从图2可以看出,地聚物孔溶液的pH随激发剂含量的增加而减少。这是因为随着激发剂含量的增高,在搅拌过程中加快了偏高岭土颗粒的溶解,同时也加快了后续溶液中的聚合,OH<sup>-</sup>离子的消耗量增多,OH<sup>-</sup>离子的残余量减少,从而激发剂质量分数为35%的试件测得的初始pH最低。激发剂含量低的试件由于溶解速率较慢,能有更多的OH<sup>-</sup>离子剩余维持自身的高pH<sup>[22]</sup>。

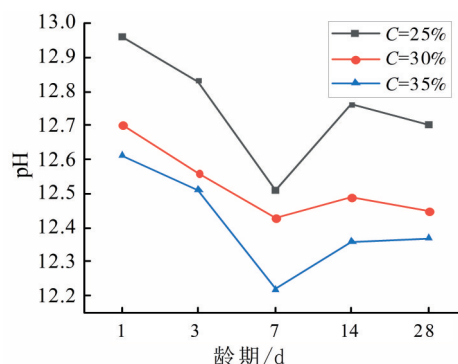


图2 pH随龄期和激发剂质量分数的变化

Fig. 2 The change of the pH with age and mass fraction of activator

从搅拌后养护到7 d龄期内,浆体内部持续进行着聚合反应,同时不断地消耗OH<sup>-</sup>离子,试件pH自浇筑之后到7 d龄期也不断下降,14 d龄期后测得的pH有所回升,这可能是由于体系内聚合反应减缓,体系微观结构开始趋于稳定,凝胶表面吸附的OH<sup>-</sup>离子也被释放,自由的OH<sup>-</sup>离子游离于孔溶



液中并在试件内部重新分布,使得pH的测定结果有一定程度的增加。14~28 d期间,试件内部孔溶液体系开始稳定,所测得的pH相对养护前期变化很小,由此可以推测,28 d后的试件内部反应基本完成,孔溶液中的pH开始达到平衡状态。

激发剂含量对结构的致密程度影响较大,已有研究表明,随着激发剂含量的升高,水用量的减少,结构变得越来越密实<sup>[23]</sup>。当激发剂含量较低的时候,结构比较疏松,在使用固液萃取法进行pH的测定中附着在孔隙内部的OH<sup>-</sup>离子很容易被水浸泡出来,随着其含量的增高,结构逐渐密实,附着在孔隙内部的OH<sup>-</sup>离子越来越难被水浸泡出来,从图2也可以看出,质量分数为35%的试件,14 d后pH变化起伏最小,随激发剂含量的增高,试件内部孔溶液的pH可以更快地达到稳定的数值。这里需要提出的一点是,由于孔结构致密性和渗透率的影响,采用固液萃取法仅能反应孔溶液pH的变化趋势,其测定的pH可能比实际孔溶液的pH偏小。

### 3.2 养护温度对孔溶液pH的影响

SINDHUNATA等<sup>[24]</sup>的研究表明,提高反应温度可以增加反应初期地聚物原料(主要是铝和硅)的溶解程度,当溶出的硅铝四面体单体达到饱和时,聚合反应成为地聚物内部主要的化学反应,一些碱性离子被固定到凝胶网络之中,导致孔溶液pH下降。

从表2可以看出,早期高温养护会使得孔溶液pH降低,因为高温养护会增加原材料早期的反应速率。对比常温养护的试件,高温养护的试件消耗更多的OH<sup>-</sup>离子,故高温养护的试件的pH早期比常温养护的低。随着养护时间的延长,7 d后孔溶液pH达到最低水平,14~28 d期间试件内部的孔溶液pH开始趋于稳定,这与pH随激发剂含量和时间的变化一致。

表2 常温和高温下养护的地聚物孔溶液pH

Table 2 The pH of geopolymer pore solution cured at room temperature and high temperature

组号	温度/℃	激发剂质量分数/%	模数	养护时间的pH				
				1	3	7	14	28
LA	20	35	1.0	12.45	12.41	12.16	12.29	12.30
HA	60	35	1.0	12.34	12.28	12.10	12.20	12.13

### 3.3 不同激发剂含量下反应程度分析

对于普通混凝土,水化产物主要为Ca(OH)<sub>2</sub>和C-S-H凝胶;地聚物水化后主要产物为无定形的N-A-S-H凝胶。有研究证明,在pH=6的条件下,Ca(OH)<sub>2</sub>完全溶解,钙矾石、C-S-H等开始部分溶解,当pH=3时,可以认为C-S-H等已经大部分被溶解<sup>[25]</sup>。偏高岭土的钙含量较低,碱激发偏高岭土的反应产物几乎不含Ca(OH)<sub>2</sub>和C-S-H凝胶,在pH=0时其反应产物溶解在盐酸之中,酸腐蚀后的残留物只含有未与碱溶液发生反应的原材料的一部分<sup>[26]</sup>。

从表3可以看出,为证明孔溶液pH受地聚物反应程度影响,本试验测试了激发剂质量分数为25%、30%和35%的三组试件的反应程度数据。激发剂含量的改变会显著影响偏高岭土的反应程度,当激发剂质量分数为25%时,偏高岭土的反应程度为45.2%,当激发剂其质量分数增加到35%时,偏高岭土的反应程度提升到64.5%,这是因为含量的升高意味着激发剂中OH<sup>-</sup>离子和Na<sup>+</sup>离子含量也在不断升高,OH<sup>-</sup>含量的升高将加速偏高岭土中SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的溶解,而Na<sup>+</sup>离子含量的升高将促进SiO<sub>4</sub>和AlO<sub>4</sub>四面体单体聚合成N-A-S-H凝胶,所以增加激发剂的含量会提升偏高岭土的反应程度,这也证实了前面孔溶液pH随激发剂含量升高而降低的结论。

表3 不同激发剂质量分数下地聚物的反应程度

Table 3 The reaction degree of geopolymer under different activator mass fractions

组号	激发剂质量分数/%	模数	反应程度/%
C25	25	1.0	45.2
C30	30	1.0	57.8
C35	35	1.0	64.5

### 3.4 激发剂质量分数变化下的孔结构分析

图3为不同激发剂含量下的地聚物孔结构变化图。由图3可见,随着激发剂含量的增大,最可几孔径和孔隙率逐渐减小,激发剂含量的增加使孔隙结构得到明显改善。当C=25%时,孔隙直径范围处于100~1 000 nm之间;当C=30%时,孔隙直径主要处于30~50 nm之间;当C=35%时,孔隙直径范围下降到10~30 nm之间,体现出良好的规律性。SANKAR<sup>[27]</sup>试验证明,偏高岭土的碱激发反应可以很好地降低混凝土的孔隙率和孔径,较高

的碱激发反应速率对混凝土孔结构起到细化的作用,有效地改善混凝土孔隙结构。李一聪等<sup>[28]</sup>和LAM等<sup>[29]</sup>在地聚物的反应机理上有提出相关解释,原材料在强碱条件下溶解, $\text{SiO}_4$ 和 $\text{AlO}_4$ 四面体单体聚合,最终形成凝胶,将周围未反应的原料颗粒黏结起来,密度较低的反应产物在孔隙填充方面拥有良好的效果。

前述试验有提到激发剂含量的提高加快了地聚物溶解和聚合的反应速率,高含量的激发剂使得反应速率加快,反应程度提高,生成了更多的

N-A-S-H凝胶,填充在孔隙内部。地聚物反应程度的提高,同时也说明 $\text{OH}^-$ 离子的消耗量在增大,从而孔溶液pH降低,因此最可几孔径对孔溶液pH的变化规律也起到一定的表征效果,即随着激发剂含量的增大,孔隙率和最可几孔径均降低显著,含量对孔结构的影响对应了前述相关结论。以上结果说明微观结构与孔溶液pH具有良好的相关性,地聚物反应程度越高,微观结构越致密,孔隙率和最可几孔径越小,随着消耗的 $\text{OH}^-$ 离子增多,测得的孔溶液pH也会减小。

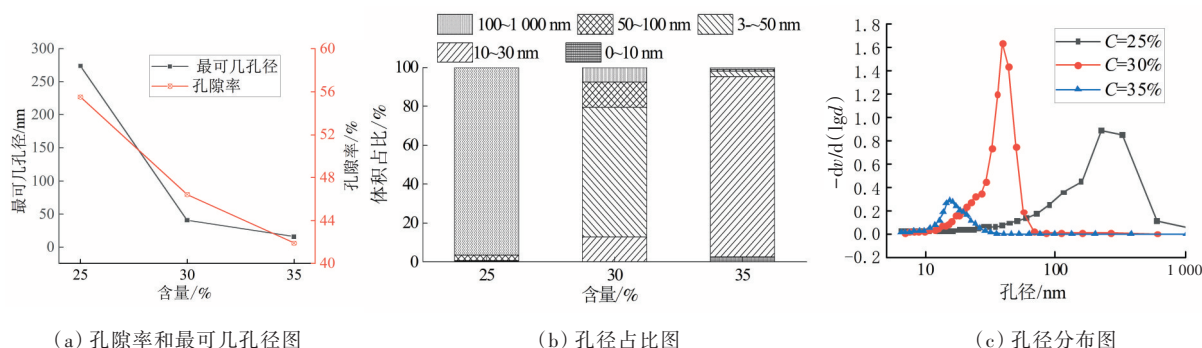


图3 不同激发剂含量下孔结构变化图

Fig. 3 Pore structure change diagram under different activator content

### 3.5 SEM图

不同激发剂质量分数和养护温度下试件碎片放大2 000倍的微观形貌如图4所示。

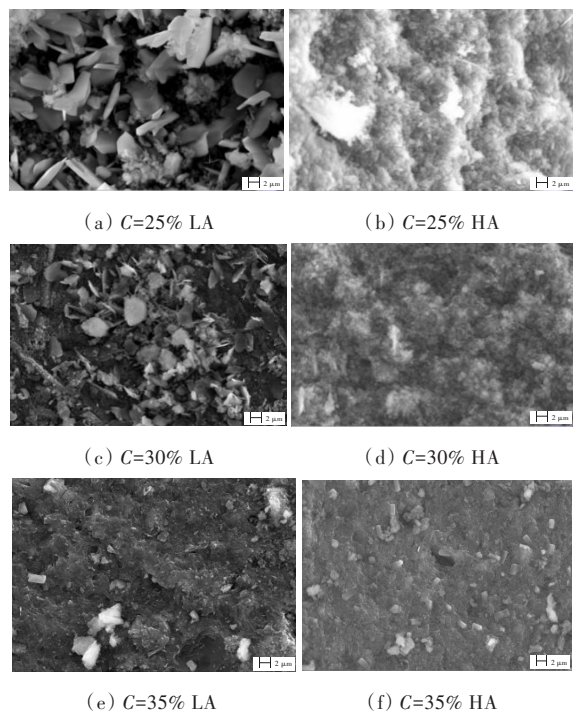


图4 不同激发剂质量分数和养护温度下地聚物SEM图  
Fig. 4 The SEM of geopolymer under different concentration and curing temperature

微观形貌随着激发剂含量的增大越来越致密,这与激发剂质量分数的增大有利于孔隙结构的细化是一致的。激发剂含量对微观结构的形貌有很大的影响,在 $C=25\%$ 的试件中,可以明显地观察到试件含有大量分散的片状颗粒,而随着其含量的增加,试件微观结构展现出由匀质的凝胶和分散的颗粒组成,凝胶对未反应的偏高岭土颗粒起到了很好的黏结效果。当采用高温养护时,反应速率加快,升高养护温度,能改善偏高岭土原材料颗粒的反应程度,常温养护时,试件表面有很多未反应的物质,升高养护温度后,试件表面已经生成了很多凝胶,只有少量未反应的物质覆盖在凝胶上面。

MUÑIZ-VILLARREAL等<sup>[30]</sup>认为,在高温条件下,地聚物反应过程中水分会快速蒸发,水分的流动与散失导致孔隙率增大。从图4可以看出,在高温养护下 $C=30\%$ 和 $C=35\%$ 的试件并未发现孔隙明显增大的现象,在高温养护下 $C=25\%$ 的试件虽然残余的未反应物质较少,但其微观结构相对于高激发剂含量试件的更加松散,水用量的增加使得试件在高温养护下的微观结构产生了很大的差异。从反应程度方面来说,碱激发剂含量和养护

温度的提高增加了试件反应程度,OH<sup>-</sup>离子的进一步消耗使孔溶液pH降低,但微观结构得到了很好的改善。

## 4 结论

本试验研究了地聚物体系的碱激发剂含量、养护温度对孔溶液pH的影响,从反应程度和微观结构方面证实了碱激发剂含量及养护温度与地聚物孔溶液pH的一些相关性,得到以下结论:

1) 地聚物在养护初期孔溶液拥有较高的pH,养护7 d内孔溶液pH随龄期不断下降,在养护14 d后趋于稳定。

2) 随着激发剂含量的增大,pH降低,这主要是因为原材料反应速率加快,使得反应程度提高,OH<sup>-</sup>离子的消耗量增多,残余的OH<sup>-</sup>离子数量减少,从而孔溶液pH下降。

3) 采用60℃高温养护将会降低早期孔溶液pH,这主要是因为高温养护的试件溶解速率比常温养护的高,SiO<sub>4</sub>和AlO<sub>4</sub>四面体单体的快速饱和使聚合反应及OH<sup>-</sup>离子消耗加快。

4) 高温养护和高激发剂含量下的地聚物孔溶液pH有所降低,但孔隙率和微观结构都有很大的改善,低激发剂含量下的地聚物微观结构受高温影响较大。

### [参考文献]

- [1] ZHENG C Y, ZHANG H R, CAI X R, et al. Haracteristics of CO<sub>2</sub> and atmospheric pollutant emissions from China's cement industry: a life-cycle perspective [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 282: 124533. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124533.
- [2] MADDALENA R, ROBERTS J J, HAMILTON A. Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 186: 933-942. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.02.138.
- [3] AYENI O, ONWUALU A P, BOAKYE E. Characterization and mechanical performance of metakaolin-based geopolymer for sustainable building applications [J]. Construction and Building Materials, 2021, 272: 121938. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121938.
- [4] AMRAN M, DEBBARMA S, OZBAKKALOGLU T. Fly ash-based eco-friendly geopolymer concrete: a critical review of the long-term durability properties [J]. Construction and Building Materials, 2021, 270: 121857. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121857.
- [5] ZHAO R D, YUAN Y, CHENG Z Q, et al. Freeze-thaw resistance of Class F fly ash-based geopolymer concrete [J]. Construction and Building Materials, 2019, 222: 474-483. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.166.
- [6] LEE W H, WANG J H, DING Y C, et al. A study on the characteristics and microstructures of GGBS/FA based geopolymer paste and concrete [J]. Construction and Building Materials, 2019, 211: 807-813. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.291.
- [7] NATH S K, KUMAR S. Role of alkali concentration on reaction kinetics of fly ash geopolymerization [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 505: 241-251. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.11.007.
- [8] GÖRHAN G, KÜRKLÜ G. The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures [J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 58: 371-377. DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.10.082.
- [9] WILLIAMSON T, JUENGER M C G. The role of activating solution concentration on alkali-silica reaction in alkali-activated fly ash concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2016, 83: 124-130. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.02.008.
- [10] AYGÖRMEZ Y, CANPOLAT O, AL-MASHHADANI M M. A survey on one year strength performance of reinforced geopolymer composites [J]. Construction and Building Materials, 2020, 264: 120267. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120267.
- [11] VAN JAARSVELD J G S, VAN DEVENTER J S J, LUKEY G C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers [J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 89 (1/2/3): 63-73. DOI: 10.1016/S1385-8947(02)00025-6.
- [12] DURAK U, KARAHAN O, UZAL B, et al. Influence of nano SiO<sub>2</sub> and nano CaCO<sub>3</sub> particles on strength, workability, and microstructural properties of fly ash-based geopolymer [J]. Structural Concrete, 2021, 22 (sup 1): 352-367. DOI: 10.1002/suco.201900479.
- [13] DURAK U, İLKENTAPAR S, KARAHAN O, et al. A new parameter influencing the reaction kinetics and properties of fly ash based geopolymers: a pre-rest period before heat curing [J]. Journal of Building Engineering, 2021, 35: 102023. DOI: 10.1016/j.jobe.2020.102023.
- [14] 彭建新, 邵旭东, 张建仁. 考虑气候变化的受碳化腐蚀先张预应力混凝土梁时变可靠性评估 [J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2010, 7(2): 33-42. DOI: 10.3969/j.issn.1672-9331.2010.02.006.



- PENG Jianxin, SHAO Xudong, ZHANG Jianren. Time-dependent reliability of pretensioned prestressed concrete bridge girders subject to carbonation-induced corrosion considering climate change [J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2010, 7 (2): 33-42. DOI: 10.3969/j.issn.1672-9331.2010.02.006
- [15] QIU Q W. A state-of-the-art review on the carbonation process in cementitious materials: fundamentals and characterization techniques [J]. Construction and Building Materials, 2020, 247: 118503. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118503.
- [16] RIVARD P, BÉRUBÉ M A, OLLIVIER J P, et al. Decrease of pore solution alkalinity in concrete tested for alkali-silica reaction [J]. Materials and Structures, 2007, 40(9): 909-921. DOI: 10.1617/s11527-006-9191-z.
- [17] RÄSÄNEN V, PENTTALA V. The pH measurement of concrete and smoothing mortar using a concrete powder suspension [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34 (5): 813-820. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.09.017.
- [18] 彭晖, 李一聪, 罗冬, 等. 碱激发偏高岭土/矿渣复合胶凝体系反应水平及影响因素分析 [J]. 建筑材料学报, 2020, 23 (6): 1390-1397. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9629.2020.06.018.
- PENG Hui, LI Yicong, LUO Dong, et al. Analysis of reaction level and factors of alkali activated metakaolin/GGBFS [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(6): 1390-1397. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9629.2020.06.018.
- [19] DUXSON P, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, PROVIS J L, et al. Geopolymer technology: the current state of the art [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42 (9): 2917-2933. DOI: 10.1007/s10853-006-0637-z.
- [20] 施惠生, 胡文佩, 郭晓璐, 等. 地质聚合物的早期反应过程及表征技术 [J]. 硅酸盐学报, 2015, 43 (2): 174-183. DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.2015.02.07.
- SHI Huisheng, HU Wenpei, GUO Xiaolu, et al. Geopolymerization process during early age and its characterization [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 43 (2): 174-183. DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.2015.02.07.
- [21] XU H, VAN DEVENTER J S J. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals [J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 59 (3): 247-266. DOI: 10.1016/S0301-7516(99)00074-5.
- [22] 彭晖, 崔潮, 蔡春声, 等. 激发剂浓度对偏高岭土基地质物性能的影响机制 [J]. 复合材料学报, 2016, 33 (12): 2952-2960.
- PENG Hui, CUI Chao, CAI Chunsheng, et al. Mechanism of activator concentration influencing properties of metakaolin-based geopolymer [J]. Acta Materialia Composita Sinica, 2016, 33 (12): 2952-2960.
- [23] OKADA K, OYAMA A, ISOBE T, et al. Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29 (10): 1917-1923. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.006.
- [24] SINDHUNATA, VAN DEVENTER J S J, LUKEY G C, et al. Effect of curing temperature and silicate concentration on fly-ash-based geopolymerization [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45 (10): 3559-3568. DOI: 10.1021/ie051251p.
- [25] 郭晓璐, 施惠生, 林茂松. 梯度酸溶法区分地质聚合物与水泥水化产物 [J]. 同济大学学报(自然科学版), 2013, 41 (4): 547-550. DOI: 10.3969/j.issn.0253-374x.2013.04.011.
- GUO Xiaolu, SHI Huisheng, LIN Maosong. Gradient acid dissolving test study and identification of geopolymer and cement hydration products [J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2013, 41 (4): 547-550. DOI: 10.3969/j.issn.0253-374x.2013.04.011.
- [26] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A, DE LA TORRE A G, PALOMO A, et al. Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: degree of reaction [J]. Fuel, 2006, 85 (14/15): 1960-1969. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.04.006.
- [27] SANKAR K, STYNOSKI P, AL-CHAAR G K, et al. Sodium silicate activated slag-fly ash binders: part I - processing, microstructure, and mechanical properties [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101 (6): 2228-2244. DOI: 10.1111/jace.15391.
- [28] 李一聪, 王世玉, 钟卿瑜, 等. 偏高岭土基地质物配合比对力学性能的影响研究 [J]. 交通科学与工程, 2020, 36 (2): 35-39. DOI: 10.3969/j.issn.1674-599X.2020.02.006.
- LI Yicong, WANG Shiyu, ZHONG Qingyu, et al. Study on the effect of raw material composition on the mechanical properties of metakaolin-based geopolymer [J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2020, 36 (2): 35-39. DOI: 10.3969/j.issn.1674-599X.2020.02.006.
- [29] LAM L, WONG Y L, POON C S. Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30 (5): 747-756. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00213-1.
- [30] MUÑOZ-VILLARREAL M S, MANZANO-RAMÍREZ A, SAMPIERI - BULBARELA S, et al. The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer [J]. Materials Letters, 2011, 65 (6): 995-998. DOI: 10.1016/j.matlet.2010.12.049.

## Effect of activator content and curing temperature on the pH of pore solution of metakaolin-based geopolymer

LYU Yigang<sup>1,2</sup>, XIAO Baihao<sup>1</sup>, HAN Weiwei<sup>3</sup>, WANG Shiyu<sup>4</sup>, PENG Hui<sup>1</sup>, QIAO Jie<sup>1</sup>

(1. School of Civil Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China;  
2. Hunan Province Engineering Laboratory for Bridge Structure Safety Control, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China; 3. School of Traffic and Transportation Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China; 4. Guangdong Hualu Communications Technology Co., Ltd., Guangzhou 510550, China)

**Abstract:** [Purposes] Due to long-term exposure to the atmosphere, the pH of the pore solution of geopolymers decreases induced by the carbonation, which leads to corrosion of structural steel. It is necessary to analyze the pH of the pore solution of the system after geopolymerization. [Methods] Considering both normal temperature and high temperature curing methods, the pH of pore solution under different contents of activators were measured. The correlation was explored by reaction degree test, mercury intrusion porosimetry test (MIP) and scanning electron microscope test (SEM). The effect of activator content and curing temperature on pH of pore solution analyzed. [Findings] The pH of geopolymer pore solution was related to the hydration reaction. At the early stage of curing, the  $\text{OH}^-$  was consumed in reaction process, resulting in the continuous decrease of pH of pore solution. With the extension of curing time, the reaction slowed down, and the pH values of pore solution tended to be stable. The test of reaction degree and microstructure indicated that the dissolution and polymerization of metakaolin can be promoted by increasing the content of activator, which improves the microstructure of geopolymer, and reduces the pH of pore solution after reaction. [Conclusions] Curing at high temperature is beneficial to the early solidifying of geopolymer. The dissolution of raw materials in alkaline activators will be accelerated. However, the  $\text{OH}^-$  ions will be further consumed in the system, reducing the pH of the pore solution.

**Key Words:** geopolymer; activator content; curing temperature; pore solution; pH; microstructure

**Manuscript received:** 2022-03-22; **revised:** 2022-04-18; **accepted:** 2022-04-19

**Foundation item:** Project (kq2202208) supported by Natural Science Foundation of Changsha; Project (20C0063) supported by General Scientific Research Project of the Education Department of Hunan Province; Project (20K005) supported by Open Fund of Scientific Research and Innovation Platform of the Education Department of Hunan Province; Project (14KD13) supported by Open Fund of Engineering Laboratory of Bridge Structure of Hunan Province, Changsha University of Science & Technology

**Corresponding author:** HAN Weiwei (1983—) (ORCID: 0009-0003-4407-0617), female, lecturer, research interest: durability of geopolymer concrete and long-term performance of concrete structures. E-mail: vv@csust.edu.cn

(责任编辑:赵冰;校对:刘平;英文编辑:陈璐)