

铝盐对磷酸钾镁水泥性能和水化的影响

许碧莞, 张秋实, 赵翊舟

(同济大学土木工程学院, 上海 200092)

摘 要: 铝盐能够延缓磷酸钾镁水泥凝结, 但不同铝盐对其性能和水化的影响差异和机理尚未清晰。通过凝结时间测试、强度测试、水化热实验、X 射线衍射、热重和 Fourier 红外光谱分析、pH 值与电导率测试以及离子浓度测试实验研究了 3 种常见铝盐对磷酸钾镁水泥性能和水化的影响。结果表明: 与等质量掺量的硼酸钠相比, AlCl_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 作用下的净浆凝结时间可分别延长 80%、45%和 25%, 表现相对较好缓凝作用。相比 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 对净浆体积稳定性影响较为明显, 导致体积膨胀与开裂。添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 均会降低净浆早期强度, 其中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 弱化作用主要发生在 3 h 之前, 而 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 主要在 12 h 之前, 与其较好缓凝作用相符; 但二者对净浆后期强度无不利影响。添加 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 能降低水化体系 pH, 延缓水化进程, 降低水化热, 并轻微抑制钾基-鸟粪石生成。铝盐中 Al^{3+} 沉淀为无定型含铝物相, 而 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 在低水灰比下分别沉淀为硝酸钾和硫酸钾, 影响宏观性能。

关键词: 磷酸钾镁水泥; 铝盐; 凝结; 力学性能; 水化

中图分类号: TQ172.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)05-1205-09

网络出版时间: 2025-01-13



磷酸钾镁水泥是一种特种胶凝材料, 通常由重烧氧化镁(MgO)和磷酸二氢钾(KH_2PO_4)组成。其在水拌合后发生化学反应, 生成主要水化产物钾基-鸟粪石($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, K-struvite)。磷酸钾镁水泥因其特有的性能优势, 如凝结快^[1]、早期强度高^[2]、低干燥收缩^[2-3]、与旧硅酸盐水泥混凝土基体粘结性好^[3-4]、较低 pH 值^[5]、生物相容性较好^[6]等, 应用于多个领域, 主要包括受损基建工程的快速修复、废弃物固化与安全处置及生物工程材料制备等。

硼砂和硼酸是磷酸钾镁水泥的传统常规缓凝剂。通常, 磷酸钾镁水泥浆体凝结时间随硼砂(或硼酸)掺量的增大而延长, 但其硬化后早期强度发展却会随之放缓^[1, 7-9]。因此, 为同时兼顾凝结时间和早期强度, 硼砂(或硼酸)掺量通常在磷酸钾镁水泥质量的 10%以内, 常温下所调控凝结时间则通常在 5~40 min^[1, 7-10]。为实现磷酸钾镁水泥凝结时间有效调控及尽量减小对早期强度的不利影响, 近年来, 国内外学者相继开展了探索新型缓凝剂的实验研究, 聚焦了多种化学试剂, 如乙二胺四乙酸二钾^[11]、

乙酸钠^[12]、乳酸钙^[13]、海藻酸钠^[14]、磷酸氢二钠^[15]、硝酸铝^[16]、硫酸铝^[17]、硼砂/蔗糖复合试剂^[10]、硼酸/三乙醇胺复合试剂^[9]等。其中, 文献[16]采用硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)作为粉煤灰/磷酸钾镁水泥复合胶凝材料(镁/磷(M/P)摩尔比=1, 粉煤灰掺量 50% (质量分数), 水灰比 $w/c=0.51$)缓凝剂, 在掺量为磷酸钾镁水泥质量 11.3%时可将复合胶凝材料浆体凝结时间从 1.2 h 延长至 8.0 h。此外, 在文献[17]中, 硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)也表现出对磷酸钾镁水泥浆体(M/P 摩尔比=4, w/c 比=0.25)的缓凝作用, 并提高了硬化浆体 7 d 及之后龄期的抗压强度, 但硫酸铝对硬化浆体早期强度(如 3 h、1 d)的影响却未有报道。硝酸铝和硫酸铝对磷酸钾镁水泥的作用可主要归结于降低了水化体系 pH 值和生成额外水化产物(如无定型含铝水化物相)^[16-17]。然而, 目前关于铝盐对磷酸钾镁水泥性能和水化影响的实验研究和报道还相对较少, 因此, 不同铝盐对磷酸钾镁水泥的作用差异与相关机理还未清晰。

在前期文献报道^[16-17]的基础上, 选取 3 种常见铝盐, 即: 十六水合硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)、九

收稿日期: 2024-10-27。 修订日期: 2024-12-23。

基金项目: 国家自然科学基金(52178242)。

第一作者: 许碧莞(1981—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2024-10-27. Revised date: 2024-12-23.

First author: XU Biwan (1981—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: xubiwan@tongji.edu.cn

水合硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)和六水合氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),将其作为化学外加剂添加至磷酸钾镁水泥浆体中,采用宏微观相结合实验方法,系统对比研究其对凝结时间、力学性能和水化进程的影响差异。镁磷 M/P 摩尔比是影响磷酸钾镁水泥基材料性能与水化的关键因素之一,结合以往应用于土木工程领域的磷酸钾镁水泥基材料研究^[2, 18],选用 M/P 摩尔比=4 制备磷酸钾镁水泥。

1 实验

1.1 原材料和配合比设计

原材料为工业级重烧氧化镁(Magnesia)和磷酸二氢钾(KH_2PO_4),其化学组分如表 1 所示。重烧氧化镁和磷酸二氢钾的平均粒径(d_{50})分别为(58 ± 1) μm

和(258 ± 10) μm 。采用醋酸法^[19]表征的重烧氧化镁活性为 390 s。所用化学试剂分别为十水合四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, General-Reagent[®], 分析纯 AR)、十六水合硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, Aladdin[®], AR)、九水合硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Aladdin[®], AR)和六水合氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aladdin[®], AR)。

表 2 为磷酸钾镁水泥净浆和悬浮液配合比,其中 M/P 摩尔比=4,净浆和悬浮液的 w/c 比分别为 0.27 和 5。将不同铝盐分别溶解于拌合水中,即:在(20 ± 2) $^{\circ}\text{C}$,采用磁力搅拌器在 300 r/min 下进行搅拌直至铝盐完全溶解于拌合水中,其中用于净浆拌制的铝盐溶液[Al]=600 mmol/L,用于悬浮液拌制的铝盐溶液[Al]=32.4 mmol/L。因所添加硼酸钠的量无法完全溶解于拌合水中,故以固体形式掺入。

表 1 原材料化学组分

Table 1 Chemical composition of the raw materials used

w/%

Material	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	NiO	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO
Magnesia	93.89	2.46	0.66	0.83	1.92			0.002	0.01	0.15	0.08
KH ₂ PO ₄	0.45	0.22	0.34	0.05	0.13	47.38	0.37		0.13	50.80	

w is mass fraction.

表 2 磷酸钾镁水泥净浆和悬浮液配合比

Table 2 Mix proportion of magnesium potassium phosphate cement paste and suspension

Sample		Mass/g			M/P ^a	w/c ^b	Mass/g					Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O ^c
		Magnesia	KH ₂ PO ₄	Water			Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16H ₂ O ^c		Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O ^c		AlCl ₃ ·6H ₂ O ^c	
							600	32.4	600	32.4	600	
						mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L		
A) Pastes	P4	42.65	36.09	21.26	4	0.27						
	P4-Al ₂ (SO ₄) ₃	41.73	35.30	19.00	4	0.27	3.97					
	P4-Al(NO ₃) ₃	41.52	35.13	18.68	4	0.27			4.66			
	P4-AlCl ₃	41.94	35.48	19.55	4	0.27					3.03	
	P4-Borax-5	41.76	35.33	18.94	4	0.27						3.97
	P4-Borax-6	41.60	35.20	18.53	4	0.27						
B) Suspensions	S4	9.03	7.64	83.33	4	5						
	S4-Al ₂ (SO ₄) ₃	8.99	7.60	82.56	4	5		0.85				
	S4-Al(NO ₃) ₃	8.98	7.59	82.42	4	5				1.01		

Note: ^a: if the magnesia purity (see Table 1) was considered, the actual M/P was 3.75. ^b: w/c=water-to-cement ratio, and cement referred to magnesia plus KH₂PO₄.

^c: the combined water of the aluminum salts and borax were counted in the mixing water. All the aluminum salts were dissolved in water before use. Borax was used as received. In sample names the letters of 'P' and 'S' stand for paste and suspension, respectively, and the number '4' and the followed formulas mean the M/P ratio and the chemicals used. In addition, the numbers of '5' and '6' in samples P4-Borax-5 and P4-Borax-6 inform the borax dosages of 5.15% and 6.08%, by mass of cement, which are same as the dosages of Al₂(SO₄)₃·16H₂O in sample P4-Al₂(SO₄)₃ and of Al(NO₃)₃·9H₂O in sample P4-Al(NO₃)₃, respectively.

1.2 方法

1.2.1 净浆凝结时间 参照 GB/T 1346—2011,采用维卡仪测量新拌磷酸钾镁水泥浆体凝结时间。因磷酸钾镁水泥的初、终凝时间间隔很短,故只测量浆体终凝时间。按照表 2 称取相应比例固体组分,而后倒入拌合水或铝盐溶液,采用手持搅拌机(Kenwood HM520)慢速(速度档 I)搅拌 3 min。采用维卡仪测量新拌磷酸钾镁水泥浆体凝结时间。浆体

拌制和凝结时间测量均在(20 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 进行。

1.2.2 净浆力学性能 采用上述相同搅拌制度制备磷酸钾镁水泥浆体,并将其浇注于 25 mm×25 mm×125 mm 硅胶模具中,在浆体终凝后拆模。样品在(20 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度($60\% \pm 5\%$)条件下养护至测试龄期,即 1 h、3 h 和 1 d、7 d、28 d、90 d 和 400 d。因添加硝酸铝净浆样品(P4-Al(NO₃)₃)在 3 h 内强度发展缓慢,故增加测试 6 h 和 12 h 强度。

采用三点弯曲法测试样品抗折强度, 其中跨距为 75 mm, 加载速率为 10 N/s。将测试完抗折强度的对折样品用于抗压强度测试, 其中接触面积为 25 mm×25 mm, 加载速率为 0.5 kN/s。

1.2.3 净浆水化热 采用等温微量热仪(TAM AIR, TA)测试 20 ℃ 铝盐对磷酸钾镁水泥净浆水化放热影响。由于磷酸钾镁水泥水化反应迅速, 采用内搅拌法, 即: 按照表 2 称取相应比例重烧氧化镁和磷酸二氢钾放入反应玻璃瓶中并混合均匀, 将对应比例去离子水或铝盐溶液吸入贮存到注射器中, 再将反应玻璃瓶、注射器、微型搅拌叶及马达进行组装, 之后放入等温微量热仪中。待仪器内部达到热平衡后, 进行湿搅拌 1 min, 同时进行水化热原位监测。每个配比测试 2 组平行样。

1.2.4 净浆与悬浮液水化产物 在完成抗压强度测试后, 收集样品中心部位碎片, 浸泡于异丙醇中 7 d, 用以终止水化。之后, 将抽滤后的样品碎片放置于烘箱中在 50 ℃ 干燥 15 min, 用以去除残留异丙醇。最后, 将完成终止水化的样品手工研磨成粉并过 61 μm 不锈钢筛。将获得的粉体样品用于 X 射线衍射分析(XRD)、热重分析(TGA)和 Fourier 红外光谱分析(ATR-FTIR)测试。粉体 XRD 测试(SmartLab, 40 kV, 50 mA)所采用测试参数为: 2θ 范围 5°~90°, 扫描步长 0.01 (°)/步, 扫描速率 5 (°)/min。热重分析(Mettler Toledo, TGA/DSC3+)所采用测试参数为: 样品量(30±2) mg, 氮气氛围 30~600 ℃, 升温速率 10 ℃/min。Fourier 红外光谱分析(Thermo Fisher Nicolet™ iS50)所采用测试参数为: 4000~400 cm⁻¹, 扫描 32 次, 分辨率 4.0 cm⁻¹。

1.2.5 悬浮液 pH 值和电导率 采用如文献[19]所述装置, 原位监测磷酸钾镁水泥悬浮液中 pH 值和电导率变化。采用恒温水槽用以提供 25 ℃ 恒定环境温度, 按照表 2 称取去离子水或铝盐溶液放置于夹套玻璃杯中, 待液体温度达到 25 ℃ 后加入重烧氧化镁和磷酸二氢钾混合料。为防止颗粒沉淀, 采用磁力搅拌器连续搅拌直至实验结束, 其中搅拌速率为 500 r/min。采用 pH-电导率仪(Mettler Toledo, SevenExcellence™)原位监测悬浮液中 pH 值和电导率变化, 其中数据采集频率为 1 个/min。为尽量减少测试过程中可能存在的碳化和水汽蒸发, 采用封口膜(PARAFILM®)密封夹套玻璃杯口。

1.2.6 悬浮液离子浓度 在磷酸钾镁水泥悬浮液水化进程中选取反应时间点 15 min、33 min、3 h、1 d 和 7 d 进行液相离子浓度测试。在不同反应时间

点采用 0.22 μm 尼龙针筒过滤器过滤悬浮液获得澄清液。将一部分澄清液用超纯水(18.2 MΩ·cm, 25 ℃)稀释, 并采用离子色谱仪(IC, ECO, Metrohm)测定钾离子(K⁺)、镁离子(Mg²⁺)和磷酸根离子(PO₄³⁻)浓度; 将另一部分澄清液用稀硝酸(2% HNO₃)溶液稀释, 并采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Agilent 5110)测定铝元素(Al)含量。未添加铝盐的基准磷酸钾镁水泥悬浮液不测试铝元素含量。

2 结果与讨论

2.1 净浆凝结时间

图 1 为所研究磷酸钾镁水泥净浆凝结时间结果。基准磷酸钾镁水泥净浆(P4)凝结迅速, 凝结时间仅有 7 min; 添加 5.15% 硼酸钠后净浆凝结时间延长至 19 min, 但提高硼酸钠掺量到 6.08% 对凝结时间无明显延长作用。添加 Al₂(SO₄)₃、Al(NO₃)₃ 和 AlCl₃ 的净浆凝结时间分别为 25、29 min 和 36 min, 与基准净浆(P4)相比, 凝结时间分别延长 2.5、3.1 倍和 5.1 倍, 与掺 6.08% 硼酸钠的净浆(P4-Borax-6)相比, 则分别延长 25%、45% 和 80%, 表现了相对较好的缓凝作用。在相同 Al³⁺ 浓度下, 铝盐阴离子对净浆凝结时间存在一定影响, 由强到弱可排序为 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻。

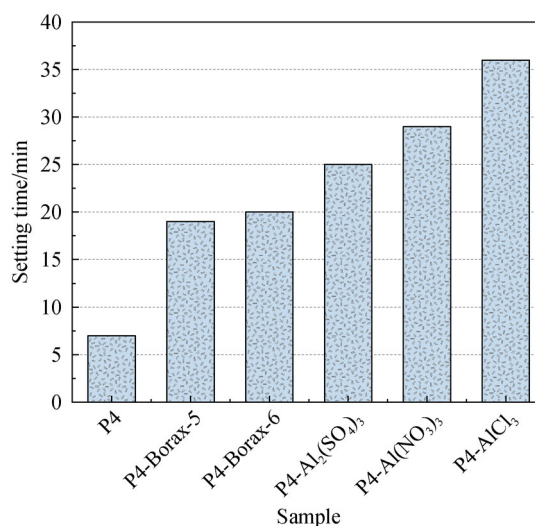


图 1 硼酸钠和不同铝盐对磷酸钾镁水泥净浆凝结时间影响
Fig. 1 Effect of borax and different aluminum salts on final setting time of the magnesium potassium phosphate cement pastes

2.2 净浆表观形貌与力学性能

图 2 为硬化 1 d 后磷酸钾镁水泥净浆样品表观形貌。与基准磷酸钾镁水泥净浆样品(P4)相比, 添

加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 未引起明显表观形貌变化, 但添加 AlCl_3 导致样品表面出现如图 2 箭头所示局部膨胀和明显开裂, 表明相较 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 对磷酸钾镁水泥基体的体积稳定性影响较大。虽然 AlCl_3 具有相对较好缓凝作用, 但考虑其对硬化基体体积稳定性的不利影响, 本工作后续实验研究仅集中于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 。

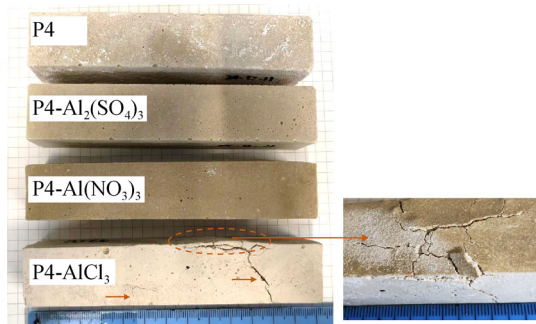
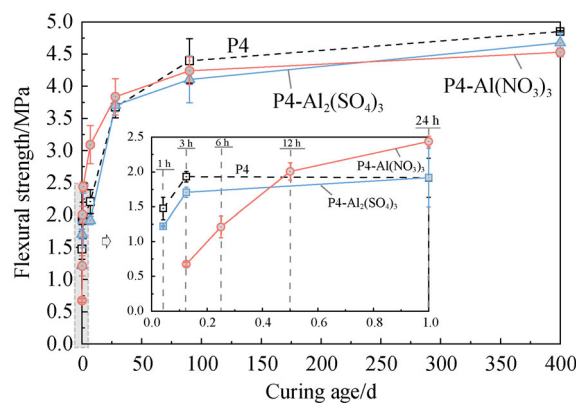


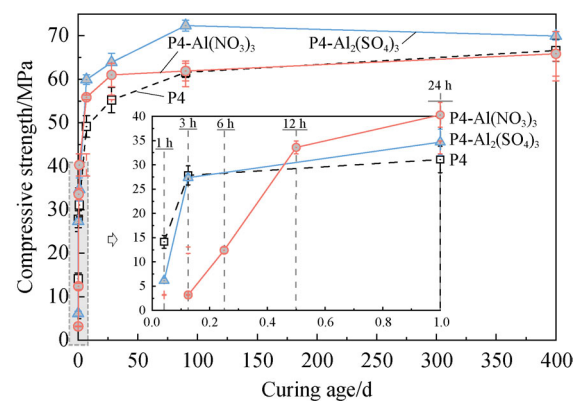
图 2 在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $(60\% \pm 5\%)$ 下基准和添加铝盐的磷酸钾镁水泥净浆样品 1 d 表观形貌

Fig. 2 Surface appearance of the magnesium potassium phosphate cement pastes without / with the aluminum salts after 1 d curing at $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ and relative humidity of $(60\% \pm 5\%)$

图 3 为空气养护下基准与添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的磷酸钾镁水泥净浆力学强度发展。由图 3a 可见, 与基准净浆(P4)相比, 添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 均降低了净浆 12 h 之前抗折强度, 其中以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的弱化作用尤为明显, 与图 1 凝结时间结果相符。但在 12 h 之后, 添加 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 净浆(P4- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)抗折强度增长较快, 故具有相对较高 7 d 抗折强度, 但随龄期延长不同净浆间抗折强度差别缩小, 在 28 d 及之后无明显差别。与图 3a 结果相似, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 同样降低了净浆早期抗压强度, 其中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的弱化作用主要发生在 3 h 之前, 而 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的弱化作用持续时间更长, 主要在 12 h 之前, 其 3 h 和 6 h 抗压强度为 3.1 MPa 和 12.4 MPa, 仅为基准净浆 3 h 强度的 11% 和 45%。之后, 添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 净浆抗压强度增加较快, 故在 28 d 具有相对较高强度值。在 28 d 之后, 添加 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 净浆(P4- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)抗压强度增长减慢, 在 90 d 及之后强度与基准净浆基本持平; 而添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 净浆(P4- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)抗压强度增长持续到 90 d, 在 400 d 时较基准净浆强度略有提升。综合上述强度发展结果可知, 在相同 Al^{3+} 浓度下, SO_4^{2-} 较 NO_3^- 更有利于磷酸钾镁水泥基体早、后期强度发展。



(a) Flexural strength



(b) Compressive strength

Note: 1 h strengths of sample P4- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ were not obtained, due to the strengths below the machine detection limit.

图 3 空气养护下基准和添加铝盐的磷酸钾镁水泥净浆强度发展

Fig. 3 Strength development of the magnesium potassium phosphate cement pastes without/with the aluminum salts in air

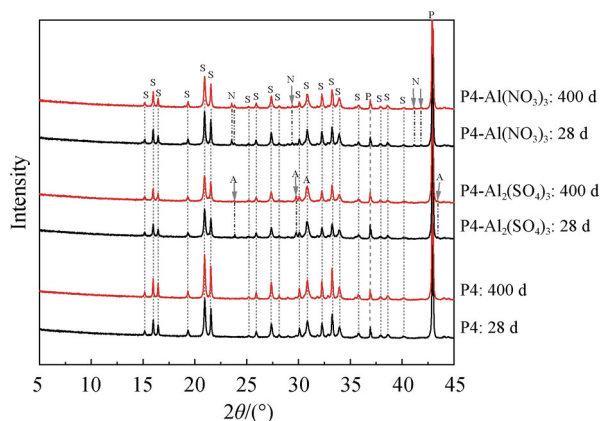
2.3 净浆水化热

图 4 为基准和添加铝盐的磷酸钾镁水泥净浆 24 h 水化放热结果。可以看到, 所有净浆样品反应迅速且放热集中, 主要反应发生在水化进程前 4 h。从图 4a 热流曲线可以看到, 基准净浆(P4)拥有 2 个明显放热主峰, 但在添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 后, 第 1 放热主峰峰值减弱, 第 2 个放热主峰消失, 且该现象以添加 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 净浆样品(P4- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)更为明显, 表明铝盐的添加改变了磷酸钾镁水泥水化进程。图 4b 累积热量曲线结果进一步表明, 添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 能有效减缓水化进程并降低 24 h 累积放热量。与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 相比, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的作用效果更为明显, 与图 1 凝结时间结果相符, 都表明在相同 Al^{3+} 浓度下, NO_3^- 较 SO_4^{2-} 更有助延缓磷酸钾镁水泥水化。

2.4 净浆水化物相

图 5 为空气养护下基准和添加铝盐的磷酸钾镁

水泥净浆 28 d 和 400 d 的 XRD 谱。与基准净浆(P4)相比,添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 未改变主要水化物相, 仍为钾基-鸟粪石(K-struvite), 与文献[17]结果一致, 同时引入生成额外晶态物相, 即: K_2SO_4 或 KNO_3 。若假定所用铝盐的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 均分别全部沉淀为 K_2SO_4 和 KNO_3 , 根据表 2 中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的掺量计算, 理论生成的晶态 KNO_3 体积为 K_2SO_4 的 2.9 倍。虽然适量晶态 KNO_3 和 K_2SO_4 的生成能够起到填充孔隙、密实基体作用, 但若孔隙中存在过多晶态物相析出则势必产生结晶压力, 导致基体变形甚至破坏^[20]。因此, 当铝盐掺量较大时应关注其对硬化基体体积稳定性的影响。此外, KNO_3 和 K_2SO_4 均属于易溶解物相, 故当添加铝盐的磷酸钾镁水泥基材料与水充分接触时, 则可能发生物相溶解, 导致基体孔隙增大, 影响力学和耐久性能^[21]。虽然 Al^{3+} 能快速反应生成沉淀物相, 但因其生成量较小且为非晶态, 故未能在 XRD 谱中找到相应信息。文献[17]综合 XRD、TGA、 ^{31}P NMR 和热力学模拟结果的分析表明, 铝盐中 Al^{3+} 除生成



A=Arcanite (K_2SO_4), N=Niter (KNO_3), P=Periclase (MgO), S=K-struvite ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

图 5 空气养护下基准和添加铝盐的磷酸钾镁水泥净浆水化 28 d 和 400 d XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of the magnesium potassium phosphate cement pastes without/with the aluminum salts after 28 d and 400 d in air

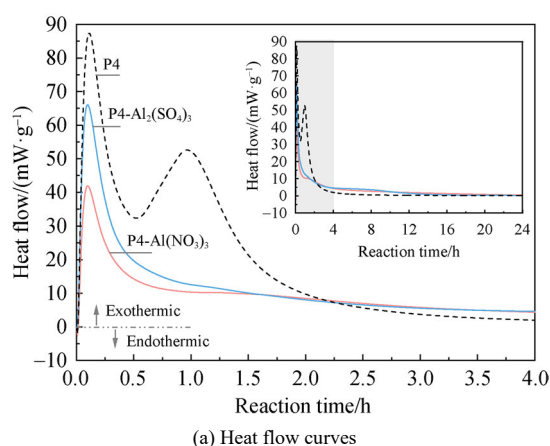
无定型磷酸铝外, 还可能存在于含磷水滑石 (Layered double hydroxide, LDH) 或类水磷铝钾石 (Minyulite-like phase) 物相中。

图 6 所示 TG/DTG 结果进一步验证了主要水化产物 K-struvite 和少量 KNO_3 的生成。此外, 添加 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的净浆样品(P4- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)在约 375 °C 存在微小吸热峰, 示意微量氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)生成。与基准净浆(P4)相比, 添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 轻微抑制了 K-struvite 生成, 与图 4 水化热结果相符。对基准和添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的净浆样品而言, 延长养护龄期对 K-struvite 生成量无明显影响, 但对添加 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 净浆样品却能促进 K-struvite 进一步生成, 表明仍有微弱水化反应持续进行。

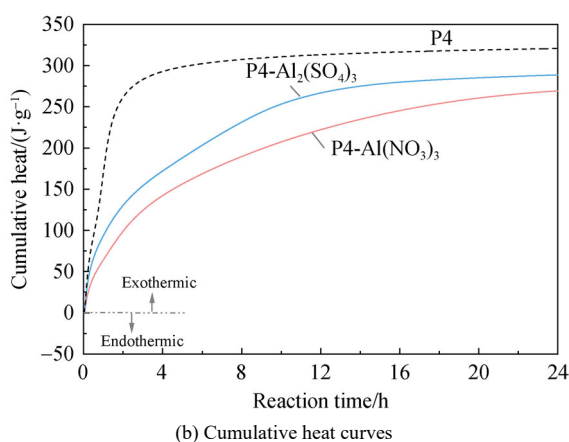
图 7 为基准和添加铝盐的磷酸钾镁水泥净浆水化 400 d 的 Fourier 红外(FTIR)分析结果。可以观察到, 这些净浆样品存在多个共同红外吸收峰, 分别分布于约 2881 cm^{-1} (H—O—H 伸缩振动^[22])、1590 cm^{-1} (H—O—H 弯曲振动^[22])、980 cm^{-1} ($\nu_3 \text{PO}_4$ 不对称伸缩振动^[22])、733 cm^{-1} 和 684 cm^{-1} (O—H 弯曲振动^[22])及 563 cm^{-1} 和 425 cm^{-1} ($\nu_2 \text{PO}_4$ 对称弯曲振动和 Mg—O 振动^[22])。此外, 添加 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的净浆样品在约 1378 cm^{-1} 产生了新红外吸收峰, 可归于 $\nu_3 \text{NO}_3$ ^[23] 或 $\nu_3 \text{SO}_4$ ^[24] 伸缩振动, 表明存在含 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 物相, 与图 5 XRD 检测到的 KNO_3 和 K_2SO_4 结果相符。然而, 含铝水化物相的相关信息还无法从 FTIR 结果中获得。

2.5 液相分析

2.5.1 悬浮液 pH 值和电导率 磷酸钾镁水泥反



(a) Heat flow curves



(b) Cumulative heat curves

图 4 基准和添加铝盐的磷酸钾镁水泥净浆 24 h 水化热
Fig. 4 Hydration heat of the magnesium potassium phosphate cement pastes without/with the aluminum salts up to 24 h

应迅速且在低水灰比下难以原位监测孔溶液 pH 值和电导率发展, 因此, 采用常规水泥悬浮液方法^[16–17]研究其液相变化。图 8 为基准和添加铝盐的磷酸钾镁水泥悬浮液 pH 值和电导率随时间变化。由图 8a 可以看到, 添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 未改变悬浮液 pH 曲线特征, 即: 同样存在 2 个特征峰 P1 和 P2, 但铝盐的添加降低了整个水化进程 pH 值, 并推迟了 pH 特征峰的出现, 与前述净浆凝结时间(图 1)和水化热(图 4)结果相符。与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 相比, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 对悬浮液体系 pH 的降低作用更为明显, 表明体系

中存在更多 H^+ , 该部分 H^+ 所带正电荷量能够参与平衡体系中因较大 NO_3^- 浓度所带来的较高负电荷量。图 8b 所示悬浮液电导率变化趋势与前述 pH 值结果相对应, 即: 曲线拐点 T1 和 T2 分别对应 P1 和 P2。与基准悬浮液(S4)相比, 添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 减缓了电导率下降速率, 尤其以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的作用更为明显, 表明水化产物沉淀速率降低, 水化反应放缓。此外, 在主反应结束之后, 添加铝盐的悬浮液样品均具有较高电导率, 表明在较高 w/c 比=5 下 NO_3^- 或 SO_4^{2-} 尚处于游离状态, 未参与沉淀反应。

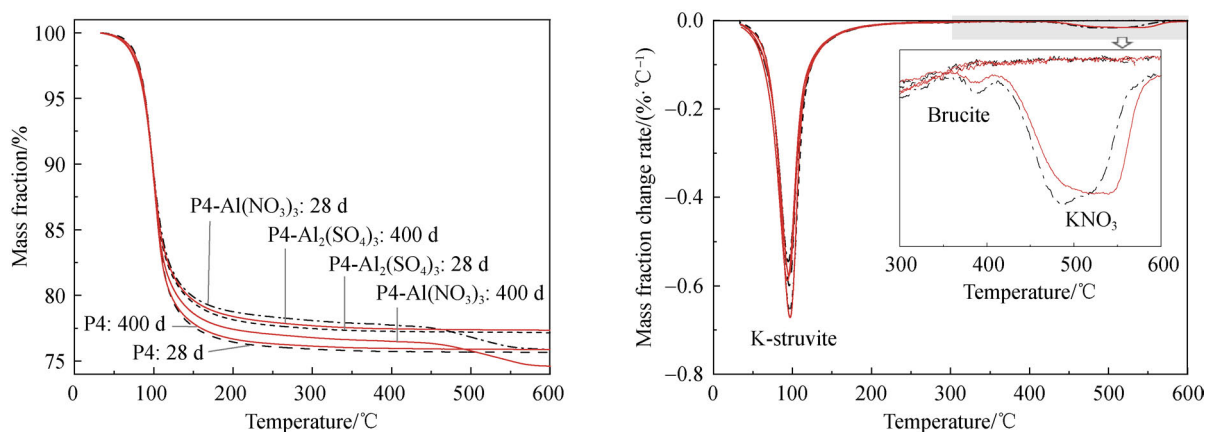


图 6 空气养护下基准和添加铝盐的磷酸钾镁水泥净浆水化 28 d 和 400 d 热重曲线

Fig. 6 TG/DTG curves of the magnesium potassium phosphate cement pastes without / with the aluminum salts after 28 d and 400 d in air

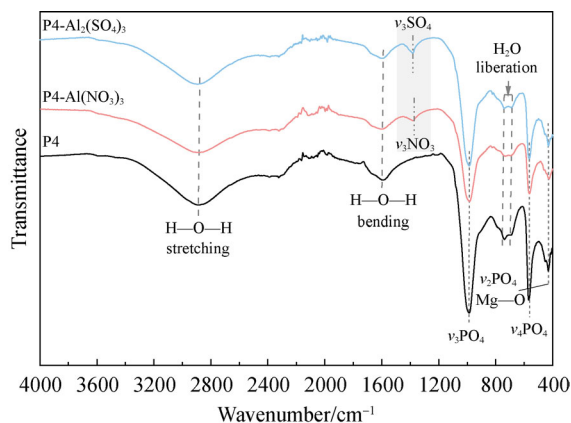


图 7 空气养护下基准和添加铝盐的磷酸钾镁水泥净浆水化 400 d FTIR 谱

Fig. 7 FTIR curves of the magnesium potassium phosphate cement pastes without/with the aluminum salts after 400 days in air

2.5.2 悬浮液离子浓度 图 9 为基准和添加铝盐的磷酸钾镁水泥悬浮液中离子浓度随时间变化。由图 9a 阳离子浓度结果可以看到, 添加铝盐的悬浮液中 Al^{3+} 浓度在水化 15 min 后就已低于 1 mmol/L, 远小于初始浓度(32.4 mmol/L), 表明 Al^{3+} 迅速参与反

应, 形成沉淀物相。与基准悬浮液(S4)相比, 添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 对悬浮液中 K^+ 浓度无明显影响, 但对 Mg^{2+} 浓度有一定影响。具体表现为: 在基准悬浮液(S4)中 Mg^{2+} 浓度随时间延长快速下降, 于 3 h 基本趋于稳定, 与前述图 1, 图 4 和图 8 所反映的较快水化速率相符; 而在添加 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 悬浮液(S4- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)中, Mg^{2+} 浓度在前 30 min 与基准悬浮液基本相当, 但此后 Mg^{2+} 浓度无明显变化, 基本维持在 2 mmol/L 左右; 较之前两者, 在添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 悬浮液(S4- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)中, Mg^{2+} 浓度在前 3 h 的下降速率较为缓慢, 维持在相对较高水平, 但此后 Mg^{2+} 浓度持续降低, 并在 7 d 时与样品 S4- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 相当。与基准悬浮液相比, 水化体系中相对较高的 Mg^{2+} 浓度与图 6 结果相符, 反映了添加铝盐对磷酸镁水化产物的抑制。此外, 在所有悬浮液中都检测到 Na^+ , 这主要来源于原材料磷酸二氢钾(如表 1 所示)。 Na^+ 浓度随时间变化不明显, 表明在高 w/c 比=5 下, Na^+ 稳定存在, 未被水化产物吸附或被化学结合。

从图 9b 悬浮液阴离子浓度随时间变化可以看

到, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度随时间变化不明显, 基本维持在各自初始浓度左右, 表明在高 w/c 比=5 下, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 未被水化产物吸附或被化学结合, 与图 8b 结果相符。在基准悬浮液(S4)中, PO_4^{3-} 浓度在 3 h 内快速降低, 与图 9a 中 Mg^{2+} 浓度变化相对应, 反映了磷酸镁水化产物的快速生成。与基准悬浮液相比, 添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 降低了 15 min 时

PO_4^{3-} 浓度, 与 Al^{3+} 浓度(见图 9a)快速降低相对应, 反映无定型磷酸铝或其它含铝水化物相的沉淀生成^[16-17]; 此后, PO_4^{3-} 浓度随水化时间延长持续降低, 在 3 h 时已低于 1 mmol/L, 明显小于相应基准悬浮液, 表明体系中 PO_4^{3-} 被充分固化, 结合图 6 的 TG/DTG 结果可知, 除磷酸镁水化产物外, 尚存在其它磷酸盐沉淀, 如前述无定型磷酸铝等物相^[16-17]。

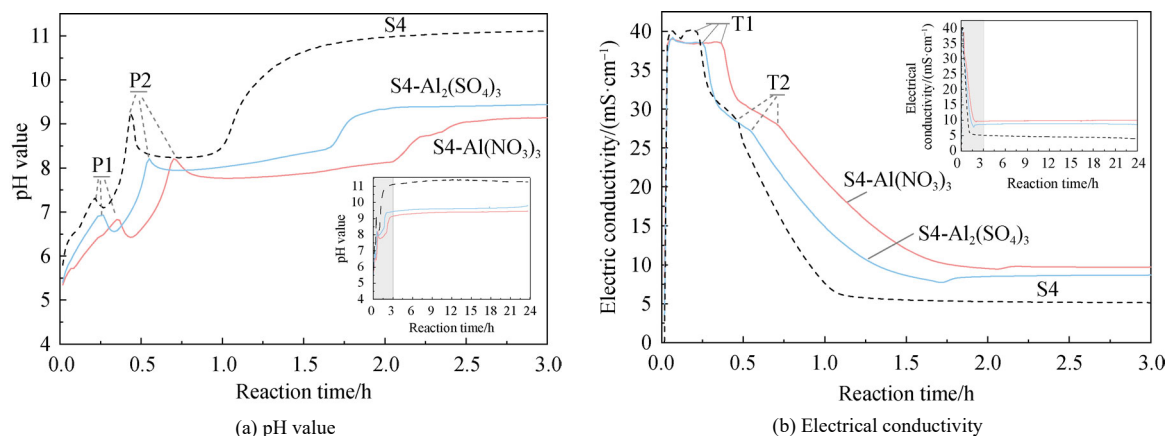


图 8 水化 24 h 基准和添加铝盐的磷酸钾镁水泥悬浮液

Fig. 8 Hydrated magnesium potassium phosphate cement suspensions without/with the aluminum salts within the first 24 h

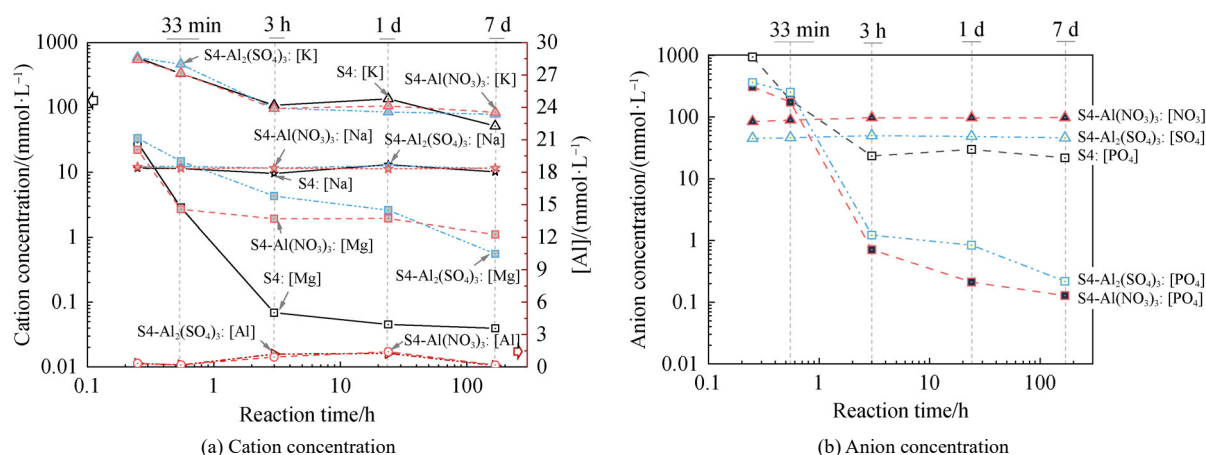


图 9 基准和添加铝盐磷酸钾镁水泥悬浮液中离子浓度随水化时间变化

Fig. 9 Ion concentration of the hydrated magnesium potassium phosphate cement suspensions without/with the aluminum salts with time

3 结论

1) 3 种铝盐都能起到延缓磷酸钾镁水泥凝结作用, 其作用顺序为 AlCl_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。与等质量掺量的硼酸钠相比, AlCl_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 作用下的净浆凝结时间可分别延长 80%、45%和 25%, 表现了相对较好缓凝作用。相比 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 对硬化磷酸钾镁水泥基体的体积稳定性影响较为明显, 产生体积膨胀和局部明显开裂。

2) 添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 均会降低磷酸钾镁水泥净浆早期强度, 其中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的强度弱化作用主要发生在 3 h 之前, 而 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的弱化作用持续时间更长, 主要在 12 h 之前, 与其较好缓凝效果相符。添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 净浆 3 h 抗压强度与基准净浆相当, 添加 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 净浆 3 h 抗压强度则仅为基准净浆的 11%。但添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 对磷酸钾镁水泥净浆后期强度影响较小, 甚至添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 能够轻微提高净浆后期强度。

3) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 均能降低磷酸钾镁水泥

水化体系 pH 值, 延缓水化进程和降低水化放热, 并轻微抑制主要水化产物钾基-鸟粪石(K-struvite)生成, 起到延缓凝结作用。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 能够引入生成少量无定型含铝水化产物与晶态 KNO_3 和 K_2SO_4 , 起到影响净浆性能作用。在相同 Al^{3+} 浓度下, NO_3^- 浓度明显高于 SO_4^{2-} , 故 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 对磷酸钾镁水泥水化进程的影响相对明显。

参考文献:

- [1] QIAO F, CHAU C K, LI Z. Setting and strength development of magnesium phosphate cement paste[J]. *Adv Cem Res*, 2009, 21(4): 175–180.
- [2] QIN J H, QIAN J S, DAI X B, et al. Effect of water content on microstructure and properties of magnesium potassium phosphate cement pastes with different magnesia-to-phosphate ratios[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(6): 2799–2819.
- [3] QIAO F, CHAU C K, LI Z. Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material[J]. *Constr Build Mater*, 2010, 24(5): 695–700.
- [4] MA S L, CAO Z, WEI C, et al. Red mud-modified magnesium potassium phosphate cement used as rapid repair materials: Durability, bonding property, volume stability and environment performance optimization[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 415: 135144.
- [5] LAHALLE H, CAU DIT COUMES C, MERCIER C, et al. Influence of the w/c ratio on the hydration process of a magnesium phosphate cement and on its retardation by boric acid[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 109: 159–174.
- [6] WEKWEJT M, JESIOŁKIEWICZ R, MIELEWCZYK-GRYŃ A, et al. Injectable bone cement based on magnesium potassium phosphate and cross-linked alginate hydrogel designed for minimally invasive orthopedic procedures[J]. *Sci Rep*, 2024, 14(1): 20279.
- [7] 尤超. 磷酸镁水泥水化硬化及水化产物稳定性[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
YOU Chao. Hydration hardening of magnesium phosphate cement and stability of hydration products[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
- [8] 秦继辉, 钱觉时, 宋庆, 等. 磷酸镁水泥的研究进展与应用[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(6): 1592–1606.
QIN Jihui, QIAN Jueshi, SONG Qing, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(6): 1592–1606.
- [9] WEI X, LIN L M, ZHANG X Z, et al. Effect of boric acid and triethanolamine compound on early hydration properties of magnesium potassium phosphate cement[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 449: 138364.
- [10] 肖家发, 赵志远, 陈衡, 等. 硼砂与蔗糖对磷酸钾镁水泥性能的影响及作用机制[J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(3): 793–801.
XIAO Jiafa, ZHAO Zhiyuan, CHEN Heng, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2023, 42(3): 793–801.
- [11] 任建国, 张鑫, 刘巧玲, 等. 乙二胺四乙酸二钾对磷酸钾镁水泥性能的影响[J]. *新型建筑材料*, 2021, 48(12): 133–137.
REN Jianguo, ZHANG Xin, LIU Qiaoling, et al. *N Build Mater*, 2021, 48(12): 133–137.
- [12] 戴俊, 钱春香, 陈竞, 等. 无水乙酸钠对磷酸钾镁水泥水化性能和微观形貌的影响[J]. *材料导报*, 2020, 34(3): 6066–6074.
DAI J, QIAN C, CHEN J, et al. *Mater Rep*, 2020, 34(3): 6066–6074.
- [13] LI Y, WANG Q A, SUN J, et al. Properties and reaction mechanism of magnesium phosphate cement modified by calcium lactate[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 419: 135565.
- [14] YANG Y Q, FANG B D, ZHANG G H, et al. Hydration performance of magnesium potassium phosphate cement using sodium alginate as a candidate retarder[J]. *Materials*, 2022, 15(3): 943.
- [15] QIAN C X, YANG J M. Effect of disodium hydrogen phosphate on hydration and hardening of magnesium potassium phosphate cement[J]. *J Mater Civ Eng*, 2011, 23(10): 1405–1411.
- [16] CAU DIT COUMES C, ROUSSELET A, XU B W, et al. Investigation of aluminum nitrate as a set retarder of magnesium potassium phosphate cement: Mechanisms involved in diluted suspension[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 150: 106608.
- [17] XU B W, WINNEFELD F, MA B, et al. Influence of aluminum sulfate on properties and hydration of magnesium potassium phosphate cements[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 156: 106788.
- [18] MA H Y, XU B W, LIU J, et al. Effects of water content, magnesia-to-phosphate molar ratio and age on pore structure, strength and permeability of magnesium potassium phosphate cement paste[J]. *Mater Des*, 2014, 64: 497–502.
- [19] XU B W, COUMES C C D, LAMBERTIN D, et al. Compressive strength and hydrate assemblages of wollastonite-blended magnesium potassium phosphate cements exposed to different pH conditions[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 143: 105255.
- [20] 张泽, 杨进波, 张宇. 硬化水泥浆体微米孔内氯化钠结晶压力作用数值模拟[J]. *硅酸盐学报*, 2025, 53(2): 313–324.
ZHANG Z, YANG J, ZHANG Y. *J Chin Ceram Soc*, 2025, 53(2), 313–324.
- [21] YAN T, LAI Z Y, WANG Y Y, et al. Hydration process and microstructure of magnesium potassium phosphate cement with nitrate solution[J]. *Sci Total Environ*, 2020, 703: 134686.
- [22] LOTHEBACH B, XU B W, WINNEFELD F. Thermodynamic data for magnesium (potassium) phosphates[J]. *Appl Geochem*, 2019, 111: 104450.
- [23] LIU J H, ZHANG Y H, WANG L Y, et al. Drawing out the structural information of the first layer of hydrated ions: ATR-FTIR spectroscopic studies on aqueous NH_4NO_3 , NaNO_3 , and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ solutions[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2005, 61(5): 893–899.
- [24] HÖPPE H A, KAZMIERCZAK K, ROMANO E, et al. A structural and vibrational study on the first condensed borosulfate $\text{K}_5[\text{B}(\text{SO}_4)_4]$ by using the FTIR-Raman spectra and DFT calculations[J]. *J Mol Struct*, 2013, 1037: 294–300.

Influence of Aluminum Salts on Properties and Hydration of Magnesium Potassium Phosphate Cements

XU Biwan, ZHANG Qiushi, ZHAO Yizhou

(College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Extended Abstract

Introduction Magnesium potassium phosphate (MKP) cements are normally composed of dead-burnt magnesia and monopotassium phosphate (KH_2PO_4), which react in water and yield the main hydrate of K-struvite ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). MKP cements have been frequently used as rapid repair materials in the field of civil engineering and as solidification/stabilization agents in the field of waste managements, due to the unique properties, such as fast setting, high early strength, low drying shrinkage, strong bonding to old Portland cement concrete substrates, low pH value, and so on. Boron compounds are the de facto standard retarders of MKP cements. Normally the increase of boron compound dosage could prolong MKP cement setting, but result in slower strength development, especially at early ages. Therefore, in order to obtain sufficient setting time and early strength at the same time, research attempts on seeking new retarders have been carrying out in recent years. Aluminum salts, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, were among those reported chemicals, showing promising retardation effect, especially at low M/P molar ratios. However, influence of aluminum salts on properties and hydration of MKP cements are yet to be explored, as several important aspects remain unclear, such as their impact differences on MKP cement early and late strengths, roles of Al^{3+} and of different anions on governing the hydration. Therefore, in this work influence of three common aluminum salts, AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, on properties and hydration of MKP cements at magnesium-to-phosphate (M/P) molar ratio of 4 and water-to-cement (w/c) ratios of 0.27 and 5.00 was studied.

Methods The raw materials for the preparation of MKP cements were industrial-grade dead-burnt magnesia and KH_2PO_4 . The chemicals in analytical grade were borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, and $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The MKP cement pastes and suspensions were prepared at same M/P molar ratio of 4, and at w/c ratios of 0.27 and 5.00. The aluminum salts were dissolved in the portioned mixing water before use, and the Al concentrations for the pastes and the suspensions were 600 mmol/L and 32.4 mmol/L, respectively. For comparison purpose, borax was used as reference, of which the dosages were 5.15% and 6.08%, by weight of cement, equal to the dosages of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, respectively. Vicat needle test was used to determine the paste final setting time. Flexural and compressive strengths of the pastes with the dimensions of 25 mm $\times$ 25 mm $\times$ 125 mm were measured after 1, 3 h, 1, 7, 28, 90 d and 400 d. Additional strength measurements were carried out after 6 h and 12 h for the paste with $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, due to the low strengths within the first 3 h. Hydration heat of the pastes up to 24 h was measured using an isothermal calorimeter (TAM) at 20 $^\circ\text{C}$, using internal mixing method. Moreover, hydrate assemblages of the pastes after 28 d and 400 d were analyzed using XRD, TGA and FTIR methods. To track the aqueous evolution, pH and electrical conductivity of the MKP cement suspensions were continuously monitored up to 24 h at 25 $^\circ\text{C}$. Also the aqueous compositions were determined using ion chromatography and inductively coupled plasma after 15, 33 min, 3 h, 1 d and 7 d.

Results and discussion Compared to the reference paste, the additions of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and AlCl_3 could extend the setting time by around 2.5, 3.1 times and 5.1 times, respectively, corresponding to around 25%, 45% and 80% increases as compared to borax at 6.08%. It indicates better retardation effect of the aluminum salts and the anions taking effect in the order of Cl^- , NO_3^- , and SO_4^{2-} . In contrast to $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 leads to clear sample expansion and cracks, suggesting its unsuitable use in MKP cement-based materials. Moreover, compared to the reference paste, both $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ lower the early strengths. The strength weakening effect of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ mainly occur within the first 3 h, and of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ is more pronounced and lasts longer up to around 12 h. However, thereafter, the strengths of the pastes with $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ gain fast, leading consequently to similar or even slightly higher strengths at late ages compared to the reference paste.

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ shows better effects on slowing down hydration heat release and on decreasing cumulative heat up to 24 h, compared to $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, in agreement with the setting time results. Both $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ do not change the main hydrate, which remains K-struvite, but slightly decrease the formation contents. Compared to $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ lowers more the system pH value and extends hydration stages to later reaction times, consistent with the results of setting time and calorimetry, revealing stronger effect of NO_3^- than SO_4^{2-} under same Al^{3+} concentration. The aqueous composition results suggest well that Al^{3+} is precipitated rapidly at the beginning of reaction, leading to certain amorphous Al-containing phases. At low w/c of 0.27 the anions of NO_3^- and SO_4^{2-} are precipitated as crystalline KNO_3 and K_2SO_4 , filling micro-pores in hardened paste matrices, which indicates attention required on matrix volume stability as high dosages of these aluminum salts are used.

Conclusions The main findings of this work are concluded as follows. All the investigated aluminum salts (AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) could retard MKP cement setting. Furthermore, they show better retardation effect than borax at the same dosage. In contrast to $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 could lead to sample expansion and cracks, indicating its unsuitable use in MKP cement-based materials. Moreover, both $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ could lower the cement early strengths, which occurs within the first 3 h and 12 h, respectively, consistent with their retardation effects. But they show no adverse impacts on the paste strengths at late ages, compared to the reference paste. Compared to $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ is more effective on reducing system pH, extending hydration stage, slowing down hydration heat release, and on inhibiting slightly K-struvite precipitation, which contribute to better retardation effect. In addition to K-struvite, small contents of amorphous Al-containing hydrates and of crystalline KNO_3 and K_2SO_4 are precipitated in the hydrated matrices, affecting the paste properties.

Keywords magnesium potassium phosphate cement; aluminum salts; setting; mechanical properties; hydration