

磷酸钾镁水泥抗 NaCl 侵蚀的效能与机制

赵金光¹, 王亚琦¹, 徐 靖¹, 侯鹏坤¹, 李琴飞^{1,2}, 陈 衡^{1,2}, 卢德华³, 侯铁军⁴, 程 新^{1,2}

(1. 济南大学材料科学与工程学院, 济南 250022; 2. 济南大学, 山东省绿色与智能建筑材料重点实验室, 济南 250022; 3. 中核混凝土股份有限公司, 西安 710000; 4. 青海职业技术大学, 西宁 810003)

摘 要: 磷酸钾镁水泥(MKPC)因其快硬高强与优异黏结性能被广泛用于混凝土快速修补,但在除冰盐等腐蚀介质中的耐久效能与机理仍缺乏统一认识。本工作选取 3 种水胶比($w/b=0.16$ 、 0.22 、 0.24)的 MKPC, 分别在 5%(质量分数)、15% NaCl 溶液中长期浸泡,系统表征其体积稳定性、溶液 pH 值、抗压强度以及物相组成与微观结构规律。结果表明:与纯水相比,NaCl 溶液内的 MKPC 试样在 360 d 浸泡后显著提高强度保持率, $w/b=0.22$ 时强度保持率可达 $\approx 95.67\%$ 。XRD 发现新的物相 hazenite($\text{KNaMg}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$),其含量随 NaCl 浓度与龄期增加而升高,并由针状 struvite-K($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)经 Na^+ 掺入和吸水转化而来。片/簇状 hazenite 使孔隙率下降(约 6%),从而抵消溶胀-溶解带来的不利影响并提升后期强度。该发现明确了 NaCl 环境下 MKPC 的耐久性提升源于“struvite-K $\rightarrow$ hazenite”物相转变驱动的微观结构致密化,为面向除冰盐环境的材料设计与工程应用提供了科学指导。

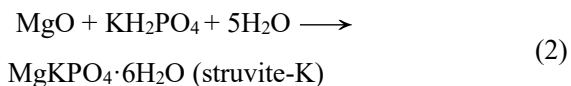
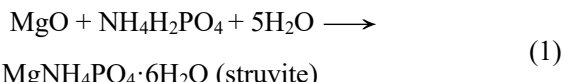
关键词: 磷酸钾镁水泥; 除冰盐; 耐久性; struvite-K; hazenite

中图分类号: TU528; TQ172.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)10-3667-16

网络出版时间: 2026-09-03



磷酸镁水泥(MPC)由重烧氧化镁、可溶性磷酸盐及缓凝剂构成,具有快凝早强、体积收缩率低、与多种基材黏结性能好等特点^[1-3],已用于混凝土结构的快速修补^[3-5]、危险离子固化^[6-8]和生物医用材料^[9-11]等领域。MPC 体系主要包括磷酸铵镁水泥(MAPC)和磷酸钾镁水泥(MKPC)^[10-14],两者的强度主要来源于水化生成的鸟粪石(struvite)或钾型鸟粪石(struvite-K)^[15-18]。此外,近年来围绕原料优化^[19-21]、配合比与制备工艺^[22-24]、拌和与凝结调控^[25-26]、力学与耐久性能以及反应机理^[27-32]等方面的研究取得了长足进展。



尽管取得上述进展,MPC 在复杂环境下的耐久性仍是工程应用推广的瓶颈问题之一^[33-36]。在道路

与桥梁薄层修补等应用中,材料长期暴露于除冰盐介质(Na^+/K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等),而 MPC 对水与腐蚀性离子均较为敏感,易引发性能衰减^[22, 37-39]。已有工作对盐溶液环境下 MPC 性能进行了探索,但结论并不一致:部分研究报道,盐溶液养护试样强度低于空气或去离子水养护^[21, 40-43];也有研究指出,在特定条件下试样强度得以保持甚至提高^[44, 45]。现有文献对离子-基体相互作用路径、微观结构演化及物相转变机理缺乏系统阐释,导致工程环境下配合比优化和服役寿命评估缺乏明确依据。

水胶比(w/b)与外部离子浓度是影响 MKPC 耐久性的两个重要变量^[45-48]。 w/b 决定水化反应程度和孔隙结构演化:偏低的 w/b 可能导致反应不完全,过高的 w/b 则会增加自由水含量和孔隙率,从而削弱材料的力学和耐久性能^[49-52];有研究表明,在 $\text{MgO}:\text{KH}_2\text{PO}_4$ 质量比为 2 时可以获得较高的力学性能, $w/b \approx 0.22$ 有利于形成较稳定的水化产物^[45, 53-55]。另外,在实际服役中 NaCl 浓度会因累积效应和干

收稿日期: 2025-10-31。 修订日期: 2025-12-27。

基金项目: 国家重点研发计划-“政府间国际科技创新合作”重点专项(2023YFE0126000)。

第一作者: 赵金光(1999),男,博士研究生。

通信作者: 侯鹏坤(1983),男,博士,教授。

Received date: 2025-10-31. Revised date: 2025-12-27.

First author: ZHAO Jinguang (1999-), male, Doctoral candidate.

E-mail: 2397789924@qq.com

Correspondent author: HOU Pengkun (1983-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: pkhou@163.com

湿循环而升高,加剧离子的渗透及侵蚀作用强度,从而改变基体的溶解–再沉积–物相转化行为^[53, 56]。因此,有必要阐明不同 w/b 与 NaCl 浓度耦合作用下 MKPC 的宏/微观性能演化规律。这对于提升材料耐久性和优化配合比设计具有重要的工程意义。

本工作以 MKPC 为研究对象。选取 w/b 为 0.16、0.22 和 0.24 的砂浆及净浆试样,在 5%(质量分数)和 15%(质量分数)的 NaCl 溶液中进行长期浸泡,表征其体积稳定性、浸泡溶液 pH 值和抗压强度演变;同时结合定量 X 射线衍射(XRD)、热重分析(TG-DTG)、扫描电镜/能谱(SEM/EDS)和压汞法(MIP)对材料的物相组成和孔结构演化进行分析。本工作旨在厘清不同 w/b 与 NaCl 浓度条件下, MKPC 强度变化与孔隙结构演化之间的关系,并为除冰盐环

境中 MKPC 的配合比优化和服役性能评估提供实验依据与理论支撑。

1 实验

1.1 原材料

重烧氧化镁(MgO)购自辽宁营口(鼎丰冶金科技有限公司), BET 比表面积为 1.089 m²/g, D₅₀ 粒径为 9.972 μm; 其化学成分如表 1 所示, 主要 XRD 衍射峰位置及粒度分布曲线如图 1 所示。磷酸二氢钾(KH₂PO₄, KDP, 纯度>98%)和缓凝剂十水硼砂(Na₂B₄O₇·10H₂O)采购于山东济南(济南滨旭实验设备有限公司)。采用工业级 NaCl 与纯水配制溶液。砂为符合 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》要求的 ISO 标准砂。

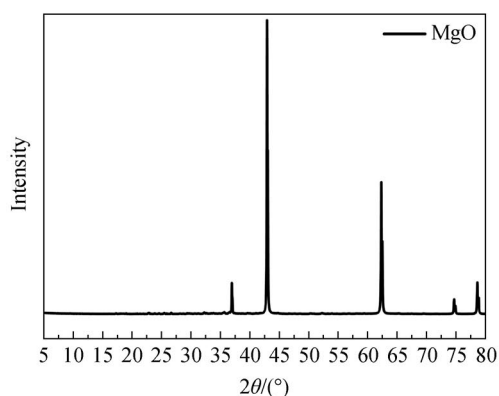
表 1 重烧氧化镁的化学成分分析表

Table 1 The chemical compositions of dead-burnt magnesia

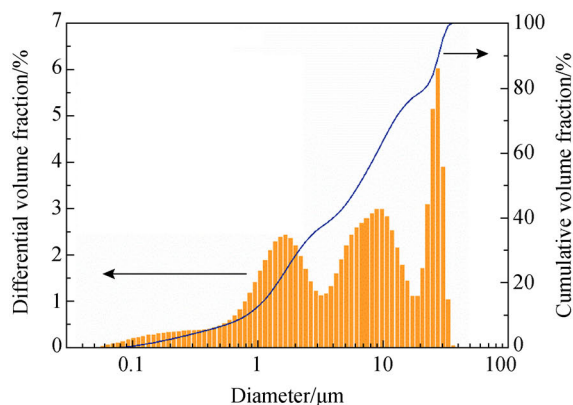
w/%

MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	Other	L.O.I.
90.8	3.39	1.71	1.70	1.26	0.66	0.16	0.14	0.05	0.12	0.84

L.O.I. is loss on ignition; w is mass fraction.



(a) XRD pattern



(b) Particle size distribution curve

图 1 重烧氧化镁的 XRD 谱和粒径分布图

Fig. 1 XRD pattern of MgO and the particle size distribution curves

1.2 实验方法

本工作采用 MgO 和 KH₂PO₄ 质量比为 2.0 的 MKPC 体系。设定 3 种 w/b: 0.16(低)、0.22(中)和 0.24(高), 砂胶比固定为 0.8。添加相当于 MgO 质量 10% 的十水硼砂作为缓凝剂[计算拌合水用量时扣除硼砂中约 47%(质量分数)的结晶水]。拌合时, 先将砂和胶料在 300 r/min 下干拌 1 min, 再加水于 1000 r/min 下湿拌 3 min, 随后迅速浇筑成型。所制备的 40 mm×40 mm×160 mm 砂浆试件在成型后 5 h 脱模; 另外还制备了 25 mm×25 mm×280 mm 砂浆试件用于体积稳定性测试。所有试件在室内标准条件 [(21±1) °C, 相对湿度(65%±5%)] 下养护 3 d, 使试件具有基本强度^[57]。3 d 养护后, 将试件分别置于不

同环境中持续养护: 室内空气环境(AC)、5% NaCl 溶液、15% NaCl 溶液和纯水(DI-W)。液固体积比均为 5:1, 养护至各设定龄期(3、7、28、90、180、360 d)。在浸泡期间, 所有试样每隔 30 d 更换一次溶液(纯水、NaCl)。

MKPC 净浆试样尺寸为 20 mm×20 mm×20 mm, 先在 [(21±1) °C、相对湿度 65%] 养护 3 d, 此后分别转入 5% 和 15% NaCl 溶液、纯水以及室内空气环境继续养护。为终止水化反应, 将试样在异丙醇中浸泡 2 d, 然后真空干燥 2 d, 待后续微观表征。

1.3 测试方法

样品的线性体积变化率(L_x)按式(3)计算^[58]。每组试样平行测量 3 次, 取平均值作为最终结果(标

准偏差小于0.01%)。

$$L_x = \frac{L_0 - L_t}{250} \times 100 \quad (3)$$

式中: L_0 为初始长度, mm; L_t 为 t 时刻长度, mm。

砂浆试样的抗压强度在各龄期按照 GB/T 17671—2021 标准进行测试, 加载速率为 2400 N/s^[59]。每组试样取 6 个试块进行抗压试验, 结果取 6 次测量值的平均值作为代表强度^[60]。

在试样浸泡腐蚀溶液后的第 24 h 进行首次溶液 pH 值测量, 之后每隔 24 h 测一次, 共连续监测 30 d。使用 PHS-3E 型 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司, 中国)记录溶液 pH 值随时间的变化, 每次测量均重复 3 次并取平均值。仪器测量精度为 ± 0.02 , 3 次读数的标准偏差均小于 0.03。

采用定量 X 射线衍射(QXRD, Mettler Toledo, 瑞士)对晶态与非晶相进行定量。将块体样品研磨并过 75 μm 筛; 测量前将粉末样品(0.4 g)与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.1 g)于无水乙醇中混合 30 min。使用 D8-Advance 衍射仪(Bruker 德国, $\text{Cu-K}\alpha$)进行测试, 2θ 范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$, 步长为 0.02° , 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。利用 TOPAS 软件, 采用 Rietveld 法对矿物物相进行定量分析; 通过控制加权剩余剖面因子(R_{wp}) $< 12\%$ 并进行归一化, 保证 QXRD 分析数据的精度。采用热重分析(TG-DTG)对水化产物进行定量评估。粉末样品在高纯氮气环境中加热, 温度范围为 $30 \sim 1000^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 仪器为 Mettler-1600HT (Mettler Toledo, 瑞士)。

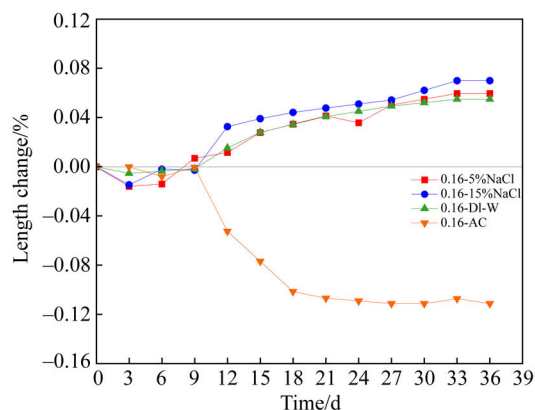
采用 JSM-7610F 扫描电子显微镜(JEOL 日本)观察腐蚀表面, 工作电压为 20 kV。配合能量色散谱(EDS)进行元素面分布观察。为保证结果可靠, EDS 在光滑断面上进行。采用 MicroActive AutoPore V 9600 压汞仪(Micromeritics Instrument Corporation, 美国)对硬化 MKPC 样品(约 3 g, 块状样)孔结构进行测试; 汞的表面张力取 0.48 N/m 。

2 结果与讨论

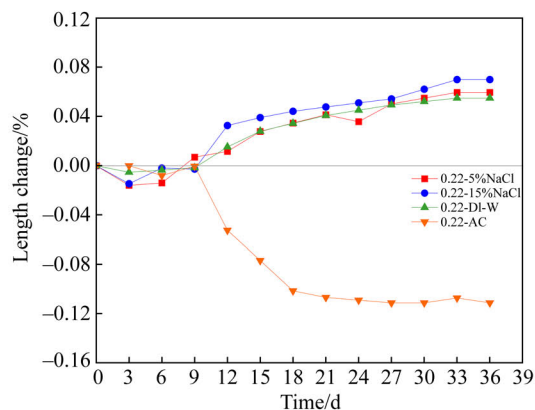
2.1 体积稳定性

图 2 是 MKPC 砂浆试样在空气、NaCl 溶液和纯水环境下的线性体积变化率。可见空气养护时试件出现收缩, 并在 18 d 后稳定于约 0.1%。在 NaCl 溶液与纯水中浸泡时, 试件在 1 周内先发生收缩, 可能归因于反应物的化学收缩^[27, 37, 61]; 随后开始膨胀, 这主要是水化产物持续生成并吸水所致^[27]。此外, NaCl 溶液与纯水养护下的体积膨胀差异较小,

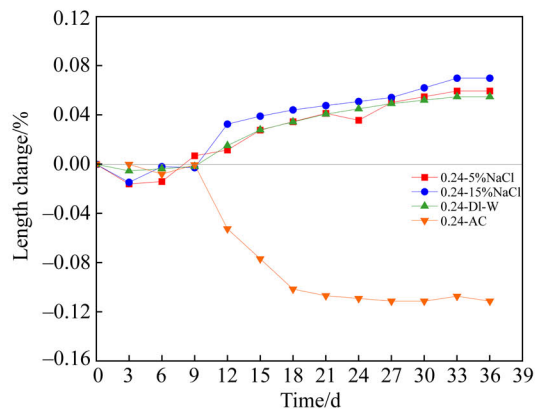
但在 15% NaCl 溶液中可观察到更高的膨胀值, 表明其膨胀机制可能有所不同(详见 3.4 节的讨论)。



(a) $w/b = 0.16$



(b) $w/b = 0.22$



(c) $w/b = 0.24$

图 2 MKPC 砂浆在空气、NaCl 溶液和纯水中的体积稳定性
Fig. 2 Volume stability of MKPC mortars cured in air, NaCl solutions, and DI-water

2.2 pH 值变化趋势

图 3 是 $w/b=0.16$ 、0.22 和 0.24 的 MKPC 试样在 NaCl 溶液与纯水中的 pH 值变化曲线。由图 3 可以看到, 所有 MKPC 试样的 pH 值均大于 7, 这可归因于 MgO 的溶解^[42]。尽管在早期(约 7 d)存在差异, w/b 对 pH 演化没有显著影响, 这可能源于溶解

速率的不同。纯水中样品的 pH 值稳定在约 10.2, 相比之下, NaCl 溶液中样品的 pH 值更低(9.6 vs. 10.2), 表明 NaCl 会阻碍 MgO 的溶解。更高浓度的 NaCl(15% vs. 5%)对应更低的 pH 值也支持该推断。此外, 较高 w/b 的样品表现出更大的 pH 值差值, 说明较高 w/b 会导致更程度的 MgO 溶解。

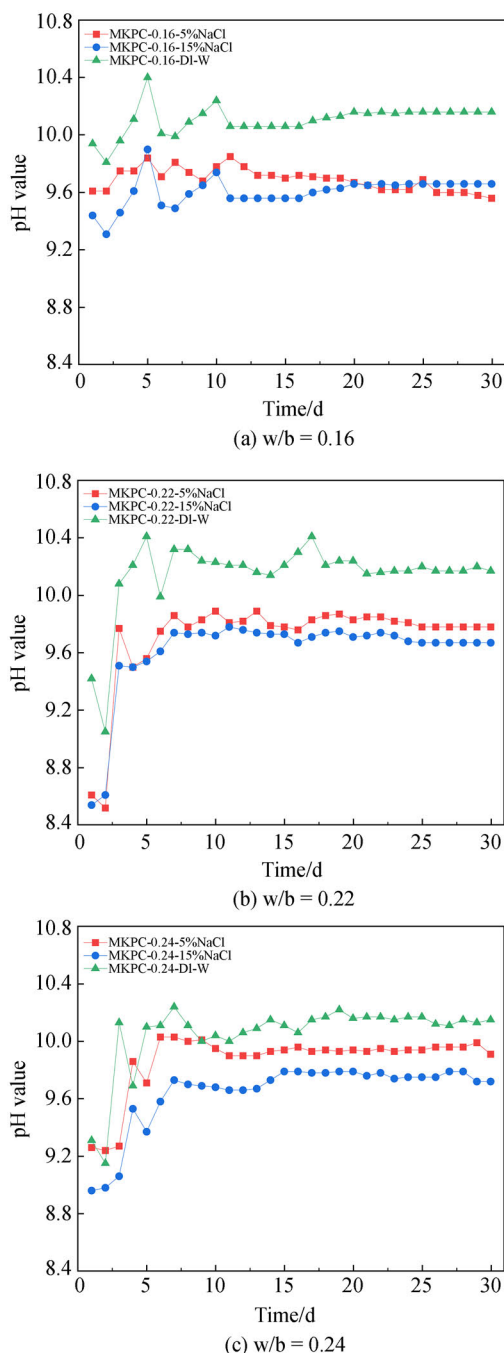


图3 MKPC 砂浆在 NaCl 溶液和纯水中的 pH 值
Fig. 3 pH value of MKPC mortars kept in NaCl solutions, and DI-water

2.3 抗压强度

图4是 w/b=0.16、0.22 和 0.24 的 MKPC 试样

在不同养护条件下的抗压强度。可以看到, 空气养护下样品的强度随龄期增加。对于纯水养护样品, 28 d 浸泡后出现下降趋势, 这可能归因于 MgO 与 struvite-K 的溶解, 相关现象已有广泛报道^[42]。然而, 值得注意的是, NaCl 溶液养护的样品在 28 d 之后强度随时间增加, 显示出与纯水养护样品不同的发展趋势, 这一结果表明在 NaCl 溶液中可能存在不同的反应机制, 具体机理有待进一步研究。

在 NaCl 溶液中, 除后期强度持续增加外, 更高的 NaCl 浓度会带来更高的抗压强度, 这一点在 w/b=0.22 与 0.24 的样品中更为明显: 在 15% NaCl 溶液中, w/b=0.16、0.22 与 0.24 的 360 d 抗压强度分别为 50.99、51.34 MPa 与 50.21 MPa; 而在 5% NaCl 溶液中分别为 50.07、46.22 MPa 与 42.32 MPa。上述结果表明 NaCl 溶液有利于 MKPC 强度发展, 使抗压强度保持率提高至 95.67%(w/b=0.22, 360 d)。

在 w/b=0.16 时, 28~180 d 仍表现出较为明显的强度增长。这主要是因为低水胶比下拌合水不足, 早期水化受自干燥限制, 28 d 时体系中仍保留一定量未完全反应的 MgO/KH₂PO₄ 颗粒及较多毛细孔隙; 随后在长期空气养护过程中, 环境湿度为体系提供缓慢而持续的补水, 残余 MgO 与磷酸盐通过溶解-再结晶过程持续生成 struvite-K, 并逐步填充毛细孔及早期形成的微裂缝, 从而导致后期强度仍有显著提升。相比之下, w/b=0.22 和 0.24 体系早期可利用水分更充足, 水化反应在 28 d 前已较为充分, 因此, 其长期强度增幅相对较小。

2.4 物相演变

图5~图7展示了 w/b=0.16、0.22、0.24 的 MKPC 试样在不同养护条件下的矿物相演化。所有样品中均检测到主要矿物相为 struvite-K 与 MgO; 此外, 在 NaCl 溶液养护的试样中还发现了新生成的矿物相 hazenite。

图5a 与图5b 比较了水与空气养护样品的物相演化。与空气养护相比, 纯水养护使 struvite-K 的衍射峰强度增加, 这可能是由于水中 MgO 与 KDP 持续水化所致^[27]。图5c 与图5d 为 w/b=0.16 样品在 5% 与 15% NaCl 溶液中的 XRD 谱。可以看出, 在这些溶液中形成了新的水化物 hazenite (KNaMg₂(PO₄)₂·14H₂O, PDF 01-072-9830), 其主要特征峰位于 $2\theta=20.620^\circ$ 、 21.199° 、 27.301° 、 33.526° ^[62]。对比 5% 和 15% NaCl 溶液中试样 XRD 谱, 可以发现, 较高浓度 NaCl 下 hazenite 的峰强度更强, 即表明该相含量更高。

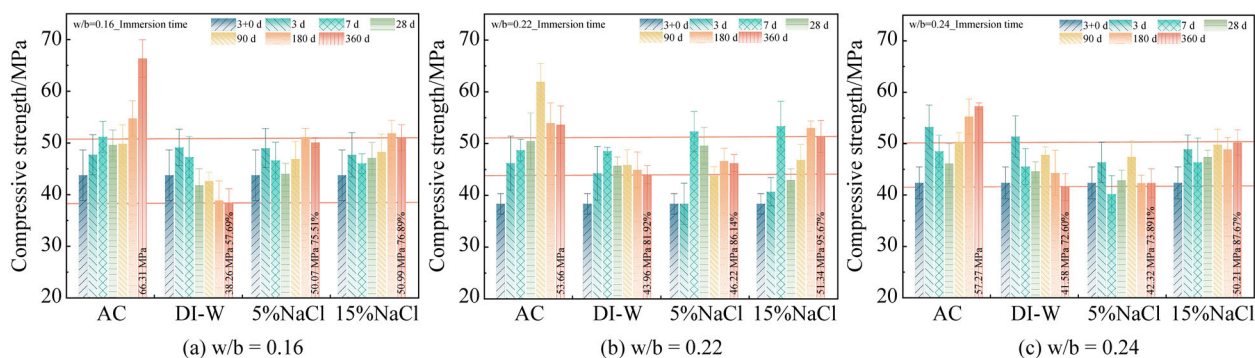


图 4 MKPC 砂浆在不同养护环境下的抗压强度发展趋势(试样预养护 3 d)

Fig. 4 Development of compressive strength of MKPC mortars immersed for different curing environments (samples were air-precured for 3 d)

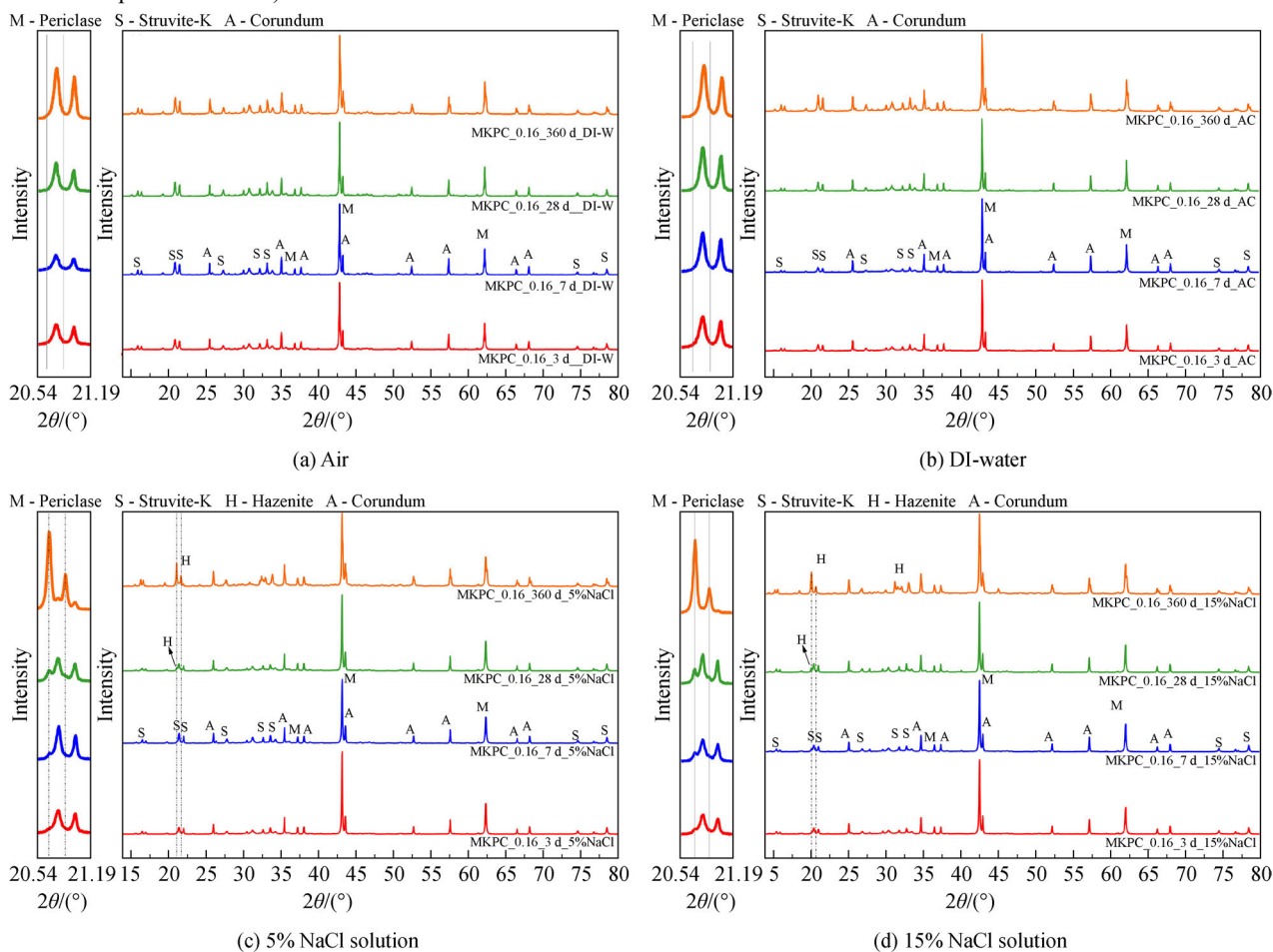


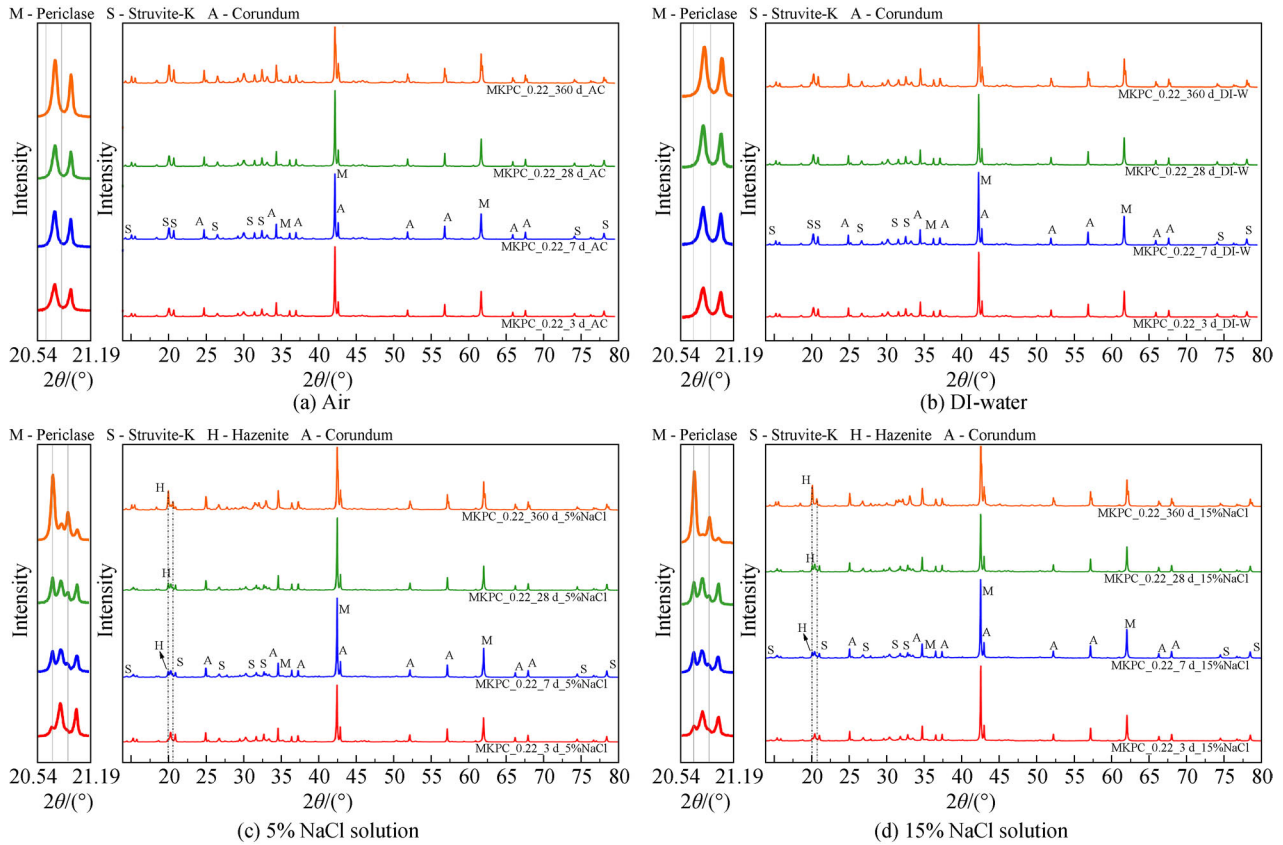
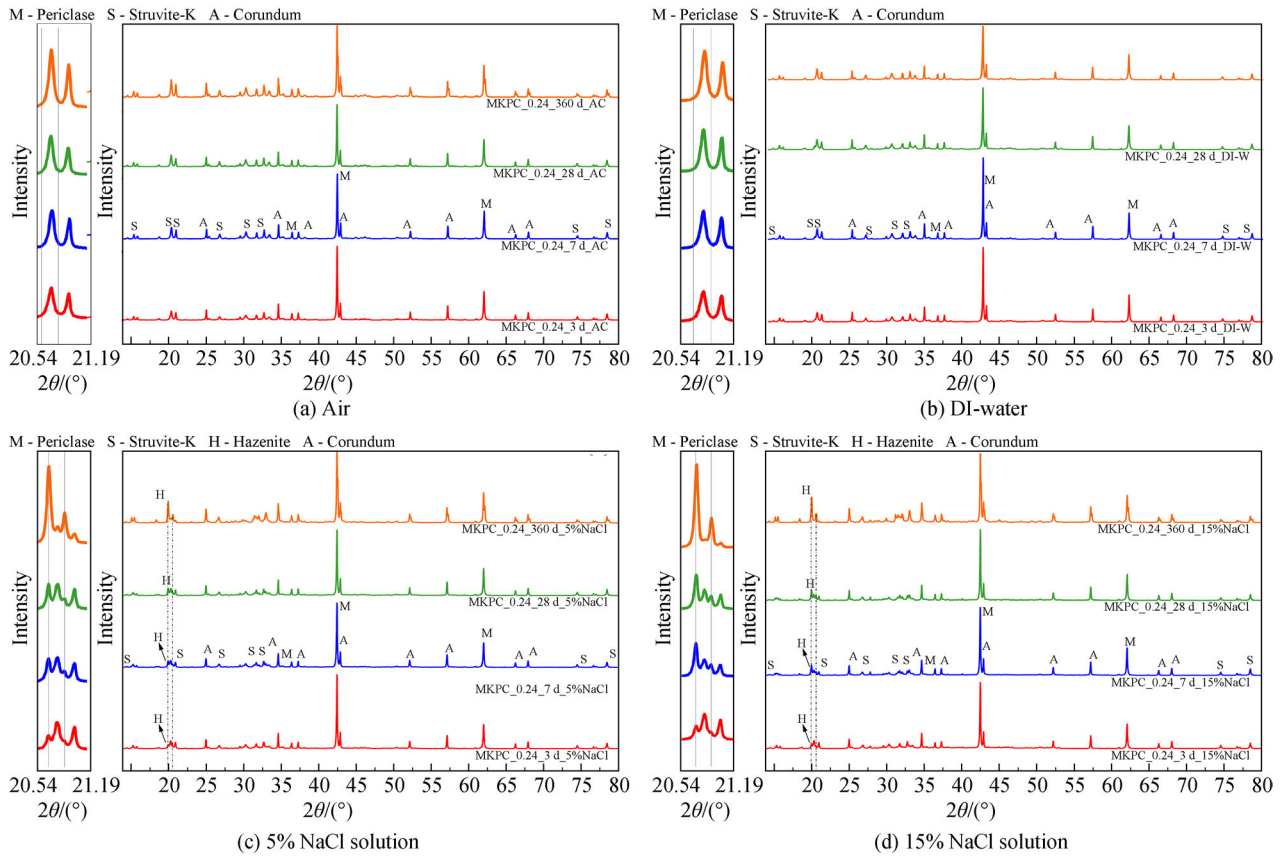
图 5 w/b=0.16 的 MKPC 砂浆在不同养护环境下 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD patterns of MKPC mortars prepared at w/b = 0.16 under different curing environments

图 6 与图 7 是 w/b=0.22 与 0.24 样品的 XRD 谱。可以发现, 相比 w/b=0.16 样品, hazenite 的衍射峰更强且出现更早, 表明更高的 w/b 更有利于 hazenite 的形成。对于 NaCl 溶液养护的样品(图 6c 和图 6d), hazenite 随龄期延长而含量增加, 而 struvite-K 的衍射峰强度则逐渐降低, 360 d 时已显著减弱甚至趋于消失。这一现象表明 struvite-K 可能发生了向 hazenite 的逐步转化(详见下文 3.5 节

的讨论)。

图 8 是不同 w/b 的 MKPC 各龄期 QXRD 结果。Hazenite 在 w/b 较高时于更早期(3 d)即被检测到(0.16-7 d-3%, 0.22-3 d-6%, 0.24-3 d-8%); 同时, 较高 NaCl 浓度对应更高的 hazenite 含量; 与之对应, struvite-K 含量降低, 显示其向 hazenite 的转化。这一物相转变(struvite-K 向 hazenite 的转变)似乎有助于提高试样后期的抗压强度。

图6 $w/b=0.22$ 的 MKPC 砂浆在不同养护环境下 X 射线衍射谱Fig. 6 XRD of MKPC mortars prepared at $w/b = 0.22$ under different curing environments图7 $w/b=0.24$ 的 MKPC 砂浆在不同养护环境下 X 射线衍射谱Fig. 7 XRD patterns of MKPC mortars prepared at $w/b = 0.24$ under different curing environments

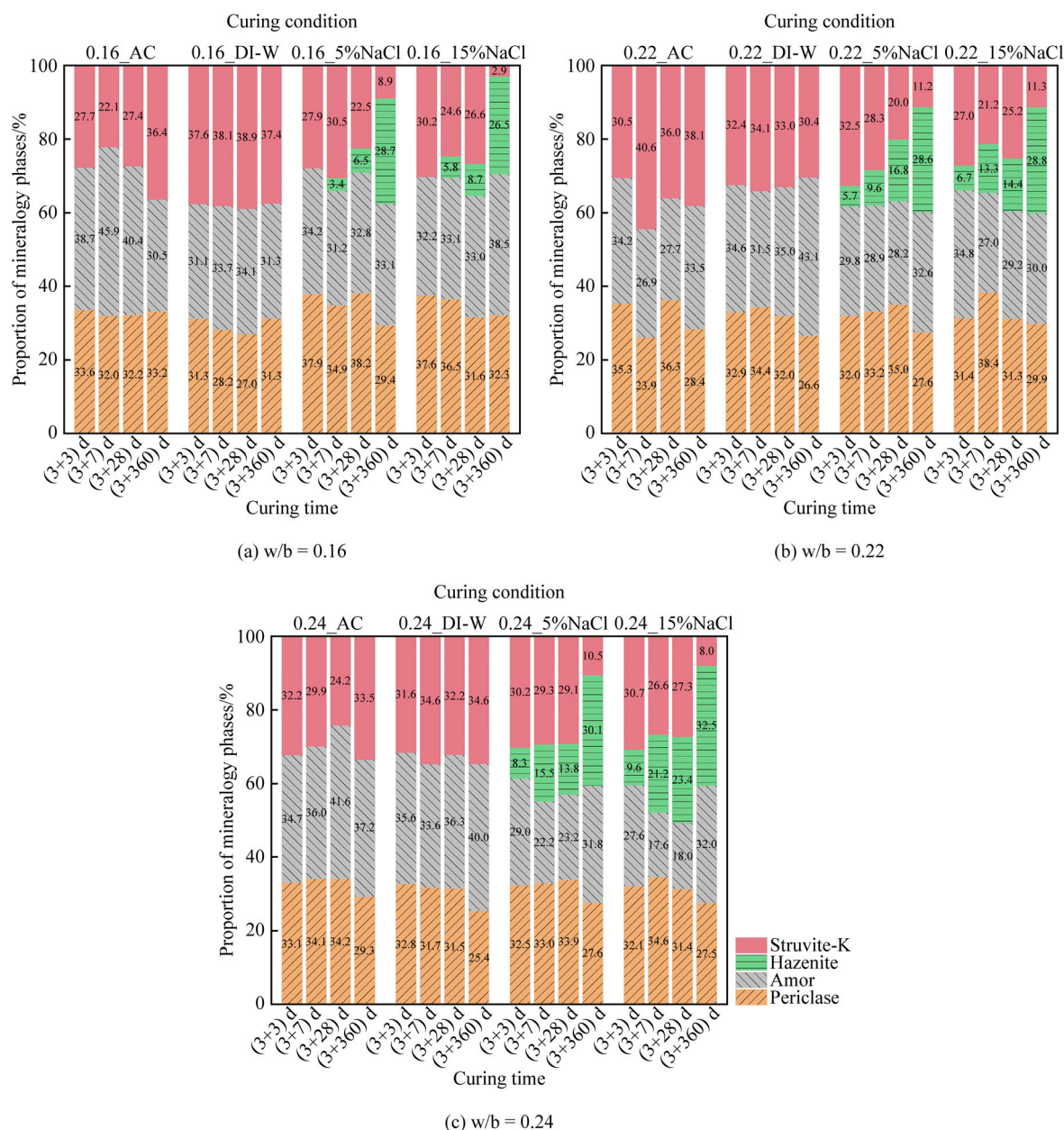


图 8 MKPC 砂浆在不同养护环境下定量分析结果

Fig. 8 Quantitative analysis results of MKPC mortars subjected to corrosion in different environments

对于空气养护样品， $w/b = 0.16$ 的试样中 struvite-K 在 3 d 至 7 d 含量下降，归因于部分晶体水化产物转变为非晶相。此外，这一非晶相化过程似乎与 w/b 有关； w/b 越高，此转化过程会被延长，其具体机理尚不明确。相反，纯水养护样品中的 struvite-K 含量变化不显著。上述 QXRD 结果与图 5~图 7 一致。

QXRD 中得到的无定形物相主要由 MgO 与 KH_2PO_4 反应生成的 $Mg-K-P$ 凝胶以及结晶度较低的晚期水化/碳酸化产物构成。由于 MKPC 体系在低 w/b 、快速硬化条件下大量水化产物以凝胶/亚微

晶形态析出，难以形成清晰衍射峰，因而在 QXRD 定量中表现为较高的无定形相含量。

图 9~图 11 为 $w/b = 0.16$ 、0.22、0.24 样品在 3 d 与 28 d 的 TG-DTG 曲线。所有样品均出现对应 struvite-K 分解的单一失重峰，约在 $109\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow MgKPO_4 + 6H_2O \uparrow$)^[27, 42]。然而，曲线中未出现 hazenite 清晰的分解峰，可能因为 hazenite 由 struvite-K 转化并具有相近晶体结构，导致其脱水温度相近，难以区分两者的热分解峰^[63, 64]。尽管如此，在 $w/b = 0.22$ 与 0.24 中可观察到略低的分解温度，这暗示 hazenite 的热分解峰可能位于约

95 °C附近。浸泡于溶液中的样品失重更大(图 9~图 11), 主要由于溶液中水化反应持续进行, 生成更多水化产物。高水灰比时, 3 d 时 NaCl 溶液组失

重低于水养护组, 而到 28 d 则相反。这可归因于水化产物的结构差异: struvite-K 含 6 分子水, 而 hazenite 含 14 分子水, 当 hazenite 占优时失重更大。

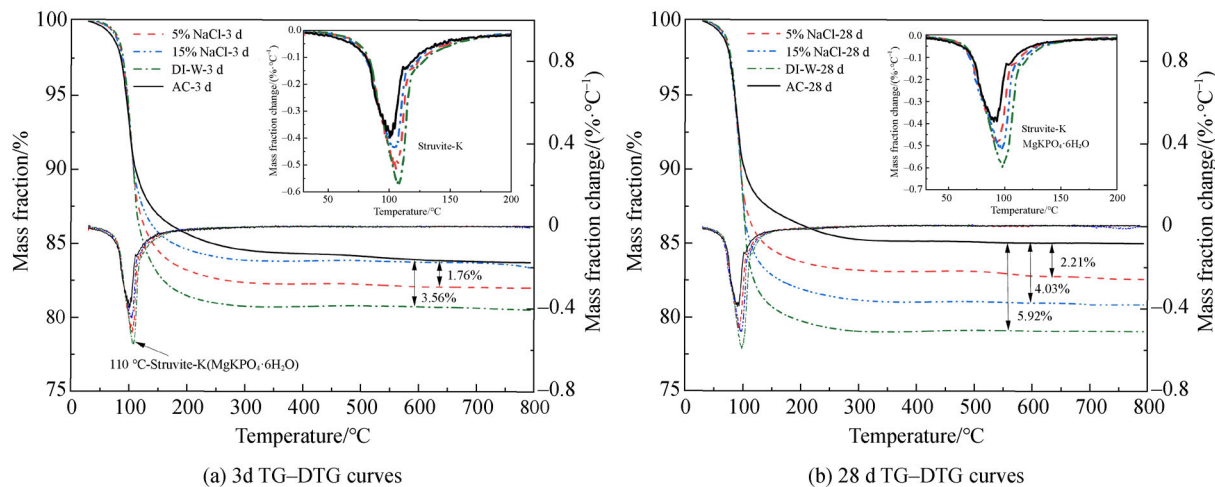


图 9 w/b=0.16 的 MKPC 试样在 3 d 和 28 d 的 TG-DTG 曲线

Fig. 9 TG-DTG curves of MKPC-0.16 samples at 3 d and 28 d

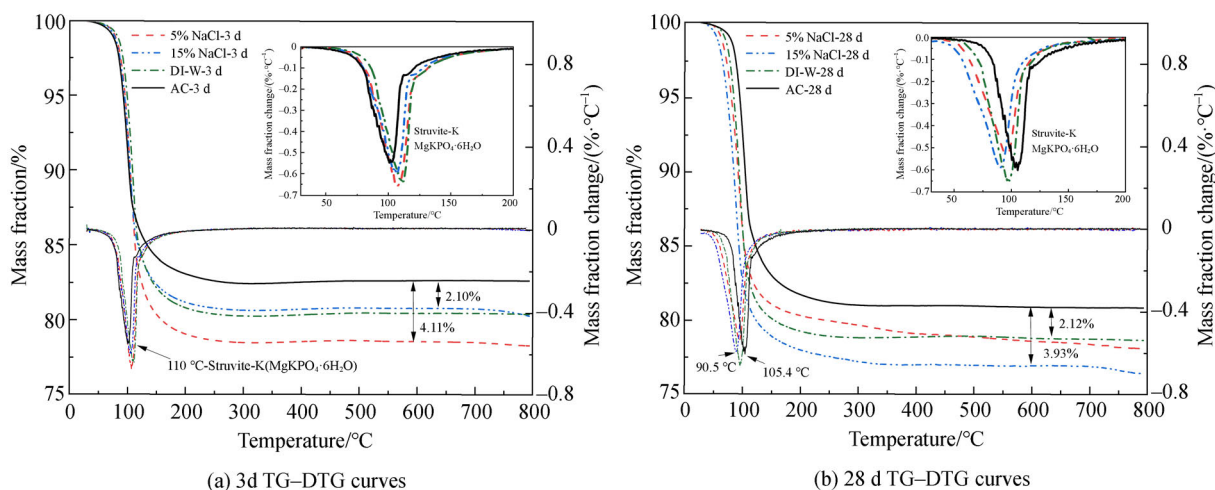


图 10 w/b=0.22 的 MKPC 试样在 3 d 和 28 d 的 TG-DTG 曲线

Fig. 10 TG-DTG curves of MKPC-0.22 samples at 3 d and 28 d

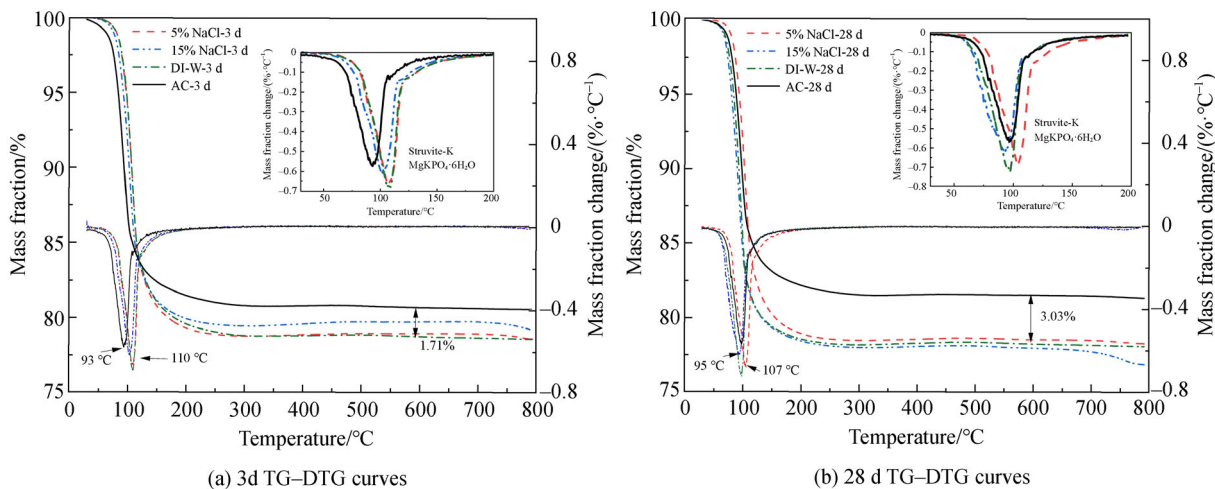


图 11 w/b=0.24 的 MKPC 试样在 3 d 和 28 d 的 TG-DTG 曲线

Fig. 11 TG-DTG curves of MKPC-0.24 samples at 3 d and 28 d

QXRD 结果证实 NaCl 溶液中水化产物 (struvite-K 与 hazenite) 总量更高, 解释了 28 d 更大的失重; 而 3 d 差异可能与 hazenite 形成过程中无定形相减少有关(表 2)。此外, 在 $w/b=0.16$ 时, hazenite 形成更晚(图 5), 因此其趋势与其他 w/b 不同。图 9~图 11 还表明, NaCl 溶液中的样品随 w/b 增大而失重增加, 且在更高 NaCl 浓度下更为明显, 可归因于水化产物含量更高, 这与 QXRD 结果一致。

表 2 MKPC 的 3 d 和 28 d 样品中无定形相的含水量

Table 2 Water content of amorphous phase in the 3 d and 28 d MKPC samples

w/b	Water content/%			
	5% NaCl	15% NaCl	DI-W	AC
0.16_3 d	6.75	4.45	4.30	5.13
0.22_3 d	5.96	5.71	6.50	5.04
0.24_3 d	5.81	5.21	6.95	5.33
0.16_28 d	5.42	5.23	5.26	4.01
0.22_28 d	6.12	6.80	7.98	4.58
0.24_28 d	5.15	5.15	7.17	4.79

DI-W is purified water; AC is indoor air environment.

依据[式(4)]用 TG 测得的总失重减去 QXRD 定量得到的 struvite-K 与 hazenite 所对应的水分, 得到无定形相所含水分^[14, 27]:

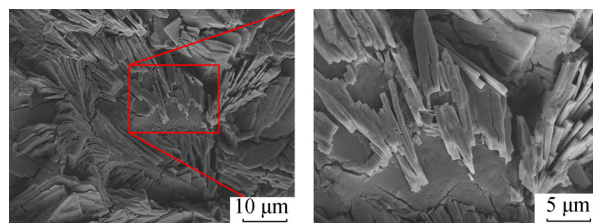
$$\Delta M_{\text{Amor.}} = \Delta M_{\text{TGA}} - \Delta M_{\text{QXRD}(\text{struvite-K})} - \Delta M_{\text{QXRD}(\text{hazenite})} \quad (4)$$

表 2 为了不同溶液下 3 d 与 28 d 样品无定形相含水量。结果表明, NaCl 养护样品的无定形相含水量低于纯水养护而高于空气养护, 这可能与 struvite-K 向 hazenite 的转化有关。该转化每形成一单位 hazenite 需消耗 14 个水分子, 从而需要更多水分; 在纯水中不发生 hazenite 形成, 因此无定形相含水量较高。在 15% NaCl 溶液中, 发生更多 hazenite 转化, 需水量更大, 导致样品含水量下降。

2.5 结构演化

图 12~图 15 是在不同养护条件下 MKPC 试样 28 d 的 SEM 照片。图 12 显示, 空气养护样品中可观察到大量致密排列的片状 struvite-K; 同时可以看到许多细微裂缝, 这是试样在养护过程中受到应力和收缩作用所产生的。图 13 显示, 纯水浸泡样品的水化产物主要呈针状形貌, 这可能是由于在水环境中晶体择优取向生长, 导致 struvite-K 呈针状形貌。

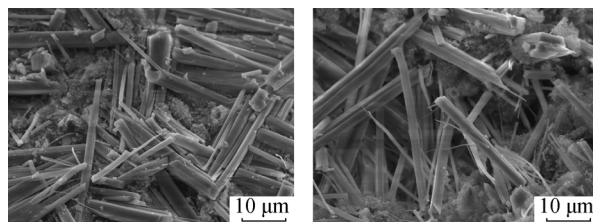
图 14 与图 15 表明, 样品表面上堆积的立方体结构为 NaCl 晶体。经 NaCl 溶液腐蚀 28 d 后, 样品的水化产物呈致密堆积的片状形貌。EDS 分析



(a) Low-magnification image (b) High-magnification image

图 12 空气养护的 $w/b=0.22$ MKPC 的 SEM 照片

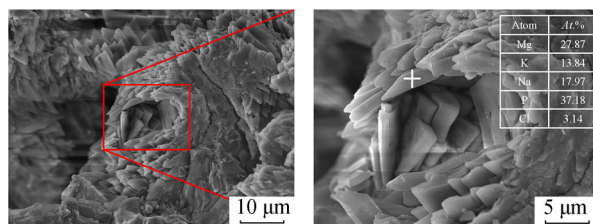
Fig. 12 SEM images of MKPC-0.22 samples in AC



(a) Representative morphology I (b) Representative morphology II

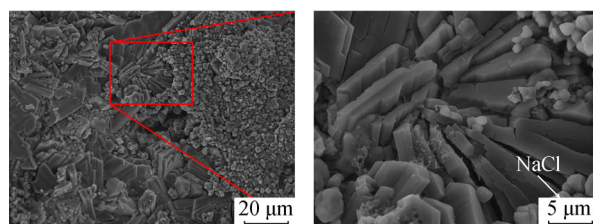
图 13 纯水养护的 $w/b=0.22$ MKPC 的 SEM 照片

Fig. 13 SEM images of MKPC-0.22 samples in DI-water



(a) Low-magnification image (b) High-magnification image

图 14 5% NaCl 溶液养护的 $w/b=0.22$ MKPC 的 SEM 照片
Fig. 14 SEM images of MKPC-0.22 samples in 5% NaCl solution



(a) Low-magnification image (b) High-magnification image

图 15 15% NaCl 溶液养护的 $w/b=0.22$ MKPC 的 SEM 照片
Fig. 15 SEM images of MKPC-0.22 samples in 15% NaCl solution

(图 14)显示 K:Na 约为 1:1, 证实这些片状水化产物为 hazenite 晶体。可以看出, hazenite 晶体的尺寸要大于先前空气养护试样中生成的 struvite-K 晶体(图 14 与图 12)。且这些 hazenite 优先在原有毛细孔和界面区域中析出与长大, 对大孔和微裂缝起到填充、桥联作用, 有利于提高后期抗压强度。

图 16~图 17 是 MKPC 试样在 3 d 与 28 d 时的 MIP 结果。空气与纯水养护组孔隙率高于 NaCl 组,

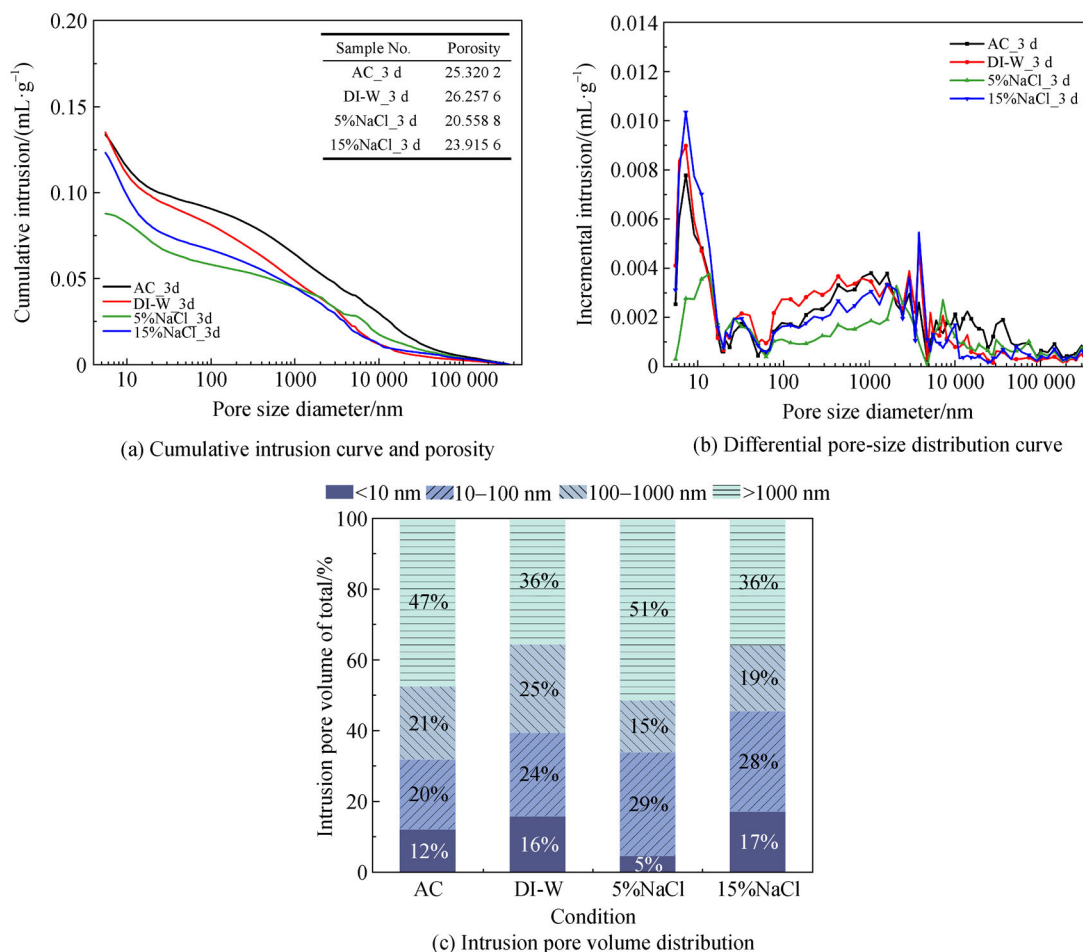


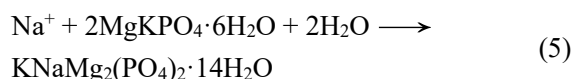
图 16 w/b=0.22 的 MKPC 试样在 3 d 时微分布曲线和孔隙率、累积分布曲线和侵入孔体积总量

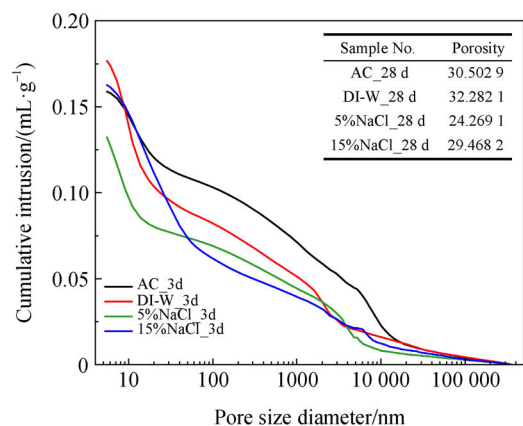
Fig. 16 Differential distribution curve and porosity, cumulative distribution curve and intrusion pore volume of total of MKPC-0.22-3 d

原因在于 NaCl 条件下生成的 struvite-K 与 hazenite 填充孔隙, 使结构致密; 而纯水组因 MgO 与 struvite-K 溶解而孔隙率上升。28 d 时, 纯水组孔隙率最高(32.28%), NaCl 组相对较低(图 16a、图 17a)。纯水与 15% NaCl 条件下过渡孔与凝胶孔显著增加; 5% NaCl 则相反, 过渡孔与凝胶孔占比下降与 hazenite 的生成填充大孔以及无定形相向晶体相转化相一致(参见图 8)。溶液养护样品中, struvite-K/hazenite 的形成使微孔(<100 nm)增多, 大孔(>100 nm)减少(图 16b、图 17b), 填充大孔的效应在图 17c 尤为明显。纯水养护中孔隙率增加对强度的负面作用大于水化增强的正效应; 而在 NaCl 环境下, hazenite 的积极效应占优, 尤其在 15% NaCl 中更为突出, 因而总体强度提高并可抵消微孔增加的不利影响。NaCl 诱导的 struvite-K 向 hazenite 物相转变, 通过细化孔结构、降低连通大孔, 使试样在长期浸泡后仍能保持较高的抗压强度。

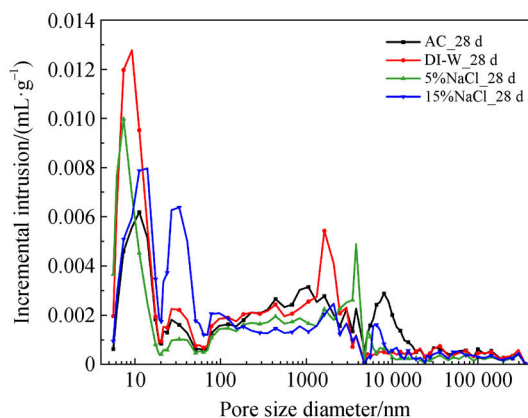
2.6 Hazenite 物相

Hazenite 在 MKPC 抗 NaCl 侵蚀性能的提升中起到了关键作用。这种矿物相是 Na⁺与 struvite-K 反应生成的产物[见式(5)], 其形成实质上是 Na⁺进入 struvite-K 晶体结构并取代其中的 K⁺所致。Hazenite 与其他两类磷酸镁水化产物(struvite-K 与 struvite)同属 struvite 族。表 3 比较了 struvite 族中不同矿物的晶体参数, 可以看出 hazenite 的密度和硬度都略高于 struvite-K, 晶胞体积也更大^[64–68]。由图 18a 的 XRD 谱可见, 2θ 在 20.54°和 21.19°处出现了 hazenite 的特征衍射峰, 这与 struvite-K 的衍射峰位置完全不同; 两种矿物的晶体结构示意图见图 18b。图 19 为 NaCl 养护 28 d 试样中 hazenite 的 SEM 照片, 可以看出 hazenite 晶体的尺寸明显大于对应龄期 struvite-K 晶体。

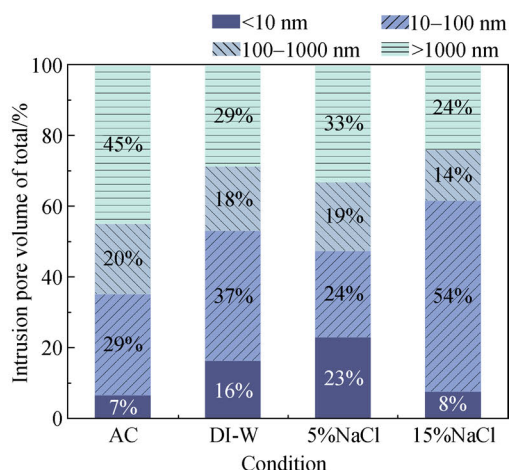




(a) Cumulative intrusion curve and porosity



(b) Differential pore-size distribution curve



(c) Intrusion pore volume distribution

图 17 $w/b=0.22$ 的 MKPC 试样在 28 d 时微分布曲线和孔隙率、累积分布曲线和侵入孔体积总量

Fig. 17 Differential distribution curve and porosity, cumulative distribution curve and intrusion pore volume of total of MKPC-0.22-28 d

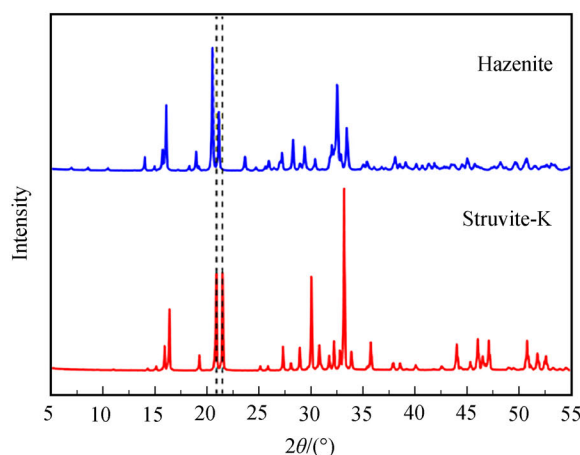
2.7 机理分析

如图 20 所示, NaCl 环境下 MKPC 的性能提升可概括为离子取代-物相转变-致密结构-性能提升过程。预养护阶段体系以针/片状 struvite-K 为主,

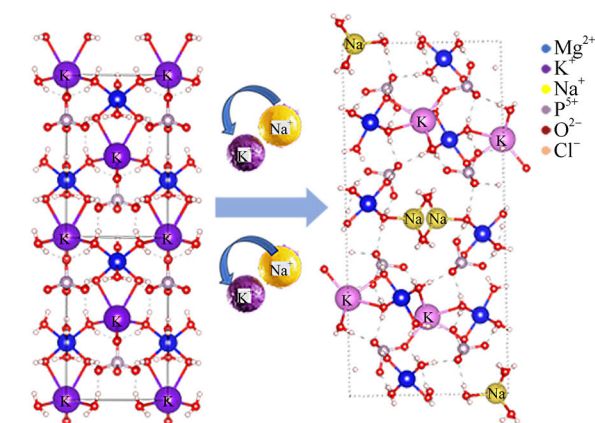
表 3 Struvite 族的矿物结构比较^[67, 69, 70]Table 3 Comparison of struvite mineral structures^[67, 69, 70]

Phase	Crystal system	Density/g/cm ³	Cell parameters	Hardness
Struvite	Orthorhombic <i>Pnm21</i>	1.711	$a = 6.955 \text{ \AA}$	1.5–2.0
			$b = 6.142 \text{ \AA}$	
			$c = 11.218 \text{ \AA}$	
Struvite-K	Orthorhombic <i>Pnm21</i>	1.864	$a = 6.873 \text{ \AA}$	1.5–2.0
			$b = 6.160 \text{ \AA}$	
			$c = 11.087 \text{ \AA}$	
Hazenite	Orthorhombic <i>Pnm21</i>	1.913	$a = 6.9349 \text{ \AA}$	2.0–2.5
			$b = 25.174 \text{ \AA}$	
			$c = 11.2195 \text{ \AA}$	

搭建起基本骨架, 但仍存在毛细孔和界面缺陷。浸入 NaCl 溶液后, Na^+ 通过孔溶液迁移并进入 struvite-K 晶格, 部分取代 K^+ , 诱导生成含 Na 的 hazenite, 对应 XRD 中 hazenite 峰增强、struvite-K 峰减弱。SEM 可见片状 hazenite 与残留 struvite-K 交错堆砌, 使孔径分布向细小孔尺度转移, 总孔隙率和连通大孔降低。



(a) XRD patterns of hazenite and struvite-K

Struvite-K: $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Hazenite: $\text{KNaMg}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

(b) Crystal structures of struvite-K and hazenite

图 18 Hazenite 和 struvite-K 物相的 XRD 谱和结构图
Fig. 18 XRD patterns and structure of hazenite and struvite-K phases

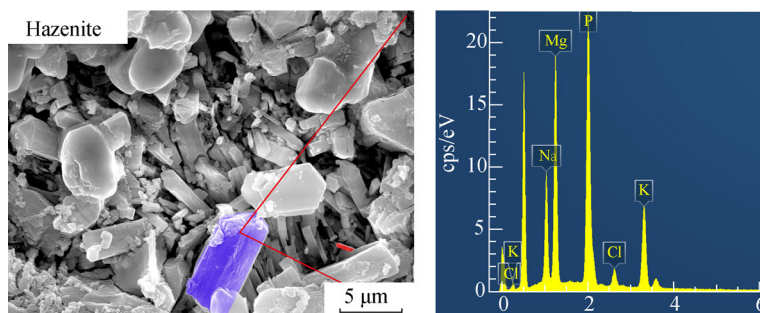


图 19 Hazenite 的 SEM 照片(w/b=0.22 的 MKPC 试样养护在 15% NaCl 溶液中 28 d)

Fig. 19 SEM images of hazenite (specimens with w/b=0.22, cured in 15% NaCl solution for 28 d)

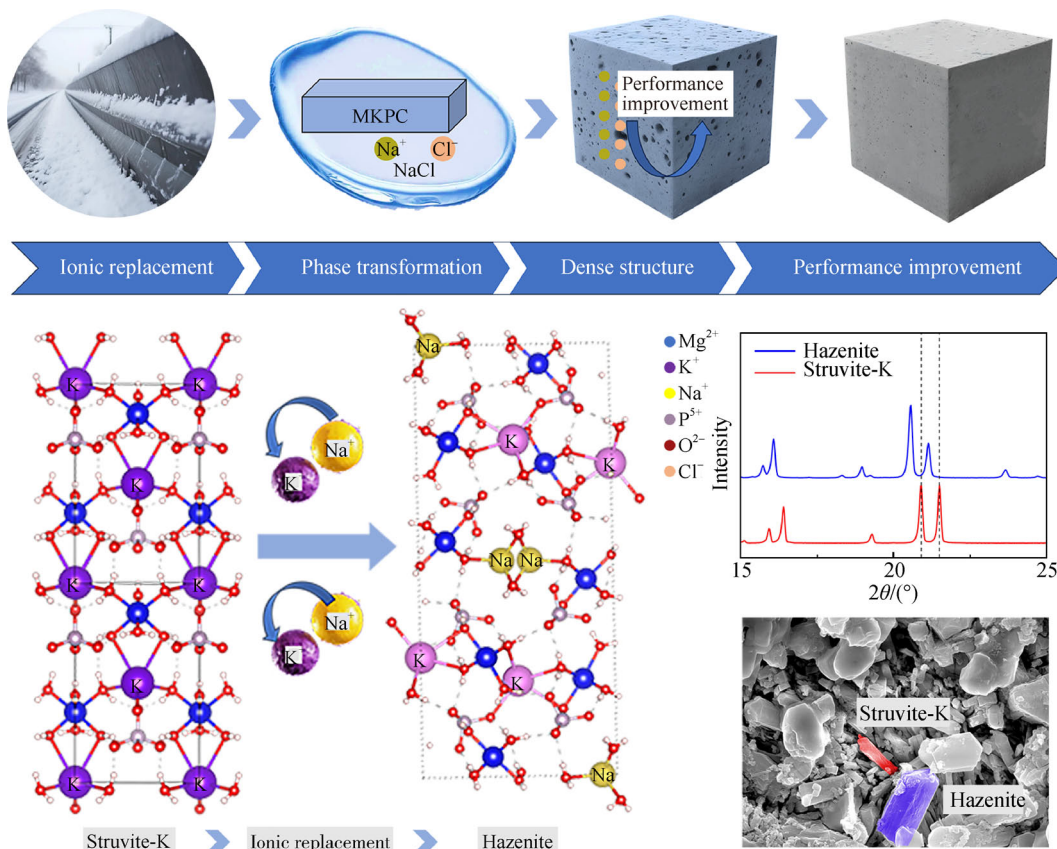


图 20 NaCl 环境下 MKPC 强度保持机理示意图

Fig. 20 Schematic mechanism of strength retention of MKPC in NaCl solutions

3 结论

本工作考察了不同浓度 NaCl 溶液对磷酸钾镁水泥体积稳定性、pH 值与强度发展, 以及物相与结构演化的影响。主要结论如下:

1) 空气养护的试样发生体积收缩, 而 NaCl 溶液中的试样以体积膨胀为主。浸泡溶液最终稳定的 pH 值依次为纯水(10.2) > 5%NaCl(9.9) > 15%NaCl(9.6); 更高的 pH 值表明侵蚀更为严重, 但在 NaCl 环境下的物相转变致密化提高了抗 NaCl 侵蚀性能。

2) NaCl 溶液会诱导 MKPC 试样发生部分溶解,

使抗压强度在初期略有波动, 而在 28 d 以后持续增长并在后期趋于稳定。在 15%NaCl 溶液浸泡 360 d 后, 砂浆试样强度保留率最高可达 95.67%; 且 NaCl 浓度越高, 强度保留率越高; 而水中浸泡的试样强度仅约 70%。不同 w/b(0.16、0.24、0.22)之间的强度劣化规律存在差异, 其中 w/b=0.22 的试样在 15%NaCl 中浸泡 360 d 后强度最高。

3) 在 MKPC 中首次报道新物相 hazenite ($\text{KNaMg}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), 其由 struvite-K 与 Na^+ 反应生成; Hazenite 与 struvite-K 的分解温度无显著差异。Hazenite 的生成显著提高了 NaCl 溶液(尤其是高浓

度)中的力学强度,其增强效应超过了溶液中水分存在所带来的不利影响;更高的水化程度对应更高比例的 struvite-K $\rightarrow$ hazenite 转化。

4) 纯水中浸泡的试样以针状形貌为主;在 NaCl 溶液腐蚀 28 d 后转变为致密团簇与片状形貌,与空气和纯水环境的试样相比,其孔隙率更低。

参考文献:

- [1] SARKAR A K. Hydration/dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining to magnesium ammonium phosphate cement systems[J]. *J Mater Sci*, 1991, 26(9): 2514–2518.
- [2] VIANI A, GUALTIERI A F. Preparation of magnesium phosphate cement by recycling the product of thermal transformation of asbestos containing wastes[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 58: 56–66.
- [3] RAMLOGAN M V, ROUFF A A. An investigation of the thermal behavior of magnesium ammonium phosphate hexahydrate[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2016, 123(1): 145–152.
- [4] LI Y, SUN J, CHEN B. Experimental study of magnesia and M/P ratio influencing properties of magnesium phosphate cement[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 65: 177–183.
- [5] TAN Y S, YU H F, LI Y, et al. Magnesium potassium phosphate cement prepared by the byproduct of magnesium oxide after producing Li₂CO₃ from salt lakes[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(8): 13543–13551.
- [6] 赖振宇, 钱觉时, 卢忠远, 等. 磷酸镁水泥固化模拟放射性焚烧灰[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(2): 221–225.
LAI Zhenyu, QIAN Jueshi, LU Zhongyuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2012, 40(2): 221–225.
- [7] 傅明娇, 杨海林, 吴传明, 等. 温度对含模拟 α -高放核废液的磷酸镁水泥固化体性能的影响[J]. *材料导报*, 2017, 31(24): 86–90.
FU Mingjiao, YANG Hailin, WU Chuanming, et al. *Mater Rev*, 2017, 31(24): 86–90.
- [8] QIN J H, QIAN J S, YOU C, et al. Bond behavior and interfacial micro-characteristics of magnesium phosphate cement onto old concrete substrate[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 167: 166–176.
- [9] 付文浩. 3D 打印磷酸镁陶瓷骨修复支架的制备和改性研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2024.
FU Wenhao. Preparation and modification of 3D printed magnesium phosphate ceramic bone repair scaffolds[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2024.
- [10] 何鹏. 载壳聚糖及 rhBMP-2 镁基骨水泥的制备及性能研究[D]. 南京: 南京医科大学, 2024.
HE Peng. Construction of doped chitosan and rhBMP-2 into magnesium phosphate bone cement for bone defects and its properties in vitro and in vivo experimental study[D]. Nanjing: Nanjing Medical University, 2024.
- [11] 徐晨. 可塑形生物活性钙硅基组织修复材料的制备及性能研究[D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2018.
XU Chen. Study on the moldable and bioactive calcium silicate-based materials for tissue repair[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [12] CHAU C K, QIAO F, LI Z J. Microstructure of magnesium potassium phosphate cement[J]. *Constr Build Mater*, 2011, 25(6): 2911–2917.
- [13] 范英儒, 秦继辉, 汪宏涛, 等. 磷酸盐对磷酸镁水泥粘结性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(2): 218–225.
FAN Yingru, QIN Jihui, WANG Hongtao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(2): 218–225.
- [14] 杨建明, 史才军, 常远, 等. 掺复合缓凝剂的磷酸钾镁水泥浆体的水化硬化特性[J]. *建筑材料学报*, 2013, 16(1): 43–49.
YANG Jianming, SHI Caijun, CHANG Yuan, et al. *J Build Mater*, 2013, 16(1): 43–49.
- [15] 谭永山, 余红发, 李颖, 等. 利用盐湖提锂副产含硼氧化镁制备粉煤灰磷酸钾镁水泥[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(11): 1362–1369.
TAN Yongshan, YU Hongfa, LI Ying, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2014, 42(11): 1362–1369.
- [16] MA H Y, XU B W, LI Z J. Magnesium potassium phosphate cement paste: Degree of reaction, porosity and pore structure[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 65: 96–104.
- [17] GARDNER L J, BERNAL S A, WALLING S A, et al. Characterisation of magnesium potassium phosphate cements blended with fly ash and ground granulated blast furnace slag[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 74: 78–87.
- [18] MORALES M, FORMOSA J, XURIGUERA E, et al. Elastic modulus of a chemically bonded phosphate ceramic formulated with low-grade magnesium oxide determined by Nanoindentation[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(9): 12137–12146.
- [19] XU B W, MA H Y, LI Z J. Influence of magnesia-to-phosphate molar ratio on microstructures, mechanical properties and thermal conductivity of magnesium potassium phosphate cement paste with large water-to-solid ratio[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 68: 1–9.
- [20] LU Z Y, HOU D S, MA H Y, et al. Effects of graphene oxide on the properties and microstructures of the magnesium potassium phosphate cement paste[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 119: 107–112.
- [21] 戴丰乐, 汪宏涛, 丁建华, 等. 氧化镁与磷酸盐质量比对磷酸镁水泥水化历程的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(8): 1144–1152.
DAI Fengle, WANG Hongtao, DING Jianhua, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(8): 1144–1152.
- [22] ZHENG D D, JI T, WANG C Q, et al. Effect of the combination of fly ash and silica fume on water resistance of Magnesium-Potassium Phosphate Cement[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 106: 415–421.
- [23] TAN Y S, YU H F, LI Y, et al. The effect of slag on the properties of magnesium potassium phosphate cement[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 126: 313–320.
- [24] QIN J H, DAI F M, MA H Y, et al. Development and characterization of magnesium phosphate cement based ultra-high performance concrete[J]. *Compos Part B Eng*, 2022, 234: 109694.
- [25] 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.
- [26] VIANI A, PERÉZ-ESTÉBANEZ M, POLLASTRI S, et al. *In situ* synchrotron powder diffraction study of the setting reaction kinetics of magnesium-potassium phosphate cements[J]. *Cem Concr Res*, 2016, 79: 344–352.
- [27] SHI J, ZHAO J G, CHEN H, et al. Sulfuric acid-resistance performances of magnesium phosphate cements: Macro-properties, mineralogy and microstructure evolutions[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 157: 106830.
- [28] RIBEIRO D V, MORELLI M R. Influence of the addition of grinding dust to a magnesium phosphate cement matrix[J]. *Constr Build Mater*, 2009, 23(9): 3094–3102.
- [29] 冷迪飞, 李相国, 吕阳, 等. 磷酸氢二钾提高硅酸镁水泥早期强度的机理[J]. *硅酸盐学报*, 2025, 53(3): 531–538.

- LENG Difei, LI Xiangguo, LV Yang, et al. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(3): 531–538.
- [30] SHI Y B, YU L, GONG C T, et al. A bioactive magnesium phosphate cement incorporating chondroitin sulfate for bone regeneration[J]. Biomed Mater, 2021, 16(3): 035034.
- [31] BUJ I, TORRAS J, CASELLAS D, et al. Effect of heavy metals and water content on the strength of magnesium phosphate cements[J]. J Hazard Mater, 2009, 170(1): 345–350.
- [32] ABDELRAZIG B E I, SHARP J H, EL-JAZAIRI B. The microstructure and mechanical properties of mortars made from magnesia-phosphate cement[J]. Cem Concr Res, 1989, 19(2): 247–258.
- [33] YANG Q B, ZHU B R, ZHANG S Q, et al. Properties and applications of magnesia-phosphate cement mortar for rapid repair of concrete[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(11): 1807–1813.
- [34] MO L W, LV L M, DENG M, et al. Influence of fly ash and metakaolin on the microstructure and compressive strength of magnesium potassium phosphate cement paste[J]. Cem Concr Res, 2018, 111: 116–129.
- [35] XU B W, LOTHENBACH B, MA H Y. Properties of fly ash blended magnesium potassium phosphate mortars: Effect of the ratio between fly ash and magnesia[J]. Cem Concr Compos, 2018, 90: 169–177.
- [36] LE ROUZIC M, CHAUSSADENT T, STEFAN L, et al. On the influence of Mg/P ratio on the properties and durability of magnesium potassium phosphate cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2017, 96: 27–41.
- [37] LAHALLE H, CAU DIT COUMES C, MESBAH A, et al. Investigation of magnesium phosphate cement hydration in diluted suspension and its retardation by boric acid[J]. Cem Concr Res, 2016, 87: 77–86.
- [38] LE ROUZIC M, CHAUSSADENT T, PLATRET G, et al. Mechanisms of k-struvite formation in magnesium phosphate cements[J]. Cem Concr Res, 2017, 91: 117–122.
- [39] 侯宇颖, 杨建明, 徐晓晖, 等. 溶液全浸泡的磷酸钾镁水泥浆体中的硫酸盐侵蚀行为研究[J]. 硅酸盐通报, 2025, 44(1): 31–39.
- HOU Yuying, YANG Jianming, XU Xiaohui, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2025, 44(1): 31–39.
- [40] YANG Q, ZHU B, WU X. Characteristics and durability test of magnesium phosphate cement-based material for rapid repair of concrete[J]. Mater Struct, 2000, 33(4): 229–234.
- [41] SHI C J, YANG J M, YANG N, et al. Effect of waterglass on water stability of potassium magnesium phosphate cement paste[J]. Cem Concr Compos, 2014, 53: 83–87.
- [42] CHONG L L, SHI C J, YANG J M, et al. Effect of limestone powder on the water stability of magnesium phosphate cement-based materials[J]. Constr Build Mater, 2017, 148: 590–598.
- [43] ZHANG T, CHEN H S, LI X Y, et al. Hydration behavior of magnesium potassium phosphate cement and stability analysis of its hydration products through thermodynamic modeling[J]. Cem Concr Res, 2017, 98: 101–110.
- [44] BASSUONI M T, NEHDI M L. Resistance of self-consolidating concrete to sulfuric acid attack with consecutive pH reduction[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(7): 1070–1084.
- [45] XU B W, LOTHENBACH B, LI Z J. Properties and hydrates of seawater-mixed magnesium potassium phosphate cements with high magnesium-to-phosphate ratio[J]. Cem Concr Compos, 2022, 134: 104807.
- [46] 李涛, 张继文, 姜海楼, 等. 高流动性磷酸铵镁水泥硬化浆体耐盐腐蚀性能试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(3): 750–757.
- LI Tao, ZHANG Jiwen, JIANG Hailou, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2021, 40(3): 750–757.
- [47] 韩超, 杨建明, 单春明, 等. 不同溶液长期浸泡下大流动性磷酸钾镁水泥基防腐涂层的性能[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(1): 48–54.
- HAN Chao, YANG Jianming, SHAN Chunming, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2021, 40(1): 48–54.
- [48] LI Y, CHEN B. Factors that affect the properties of magnesium phosphate cement[J]. Constr Build Mater, 2013, 47: 977–983.
- [49] WALLING S A, PROVIS J L. Magnesia-based cements: A journey of 150 years, and cements for the future [J]. Chem Rev, 2016, 116(7): 4170–4204.
- [50] 张爱莲, 张林春, 俞金艳, 等. 磷酸镁水泥基材料力学性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(2): 422–427.
- ZHANG Ailian, ZHANG Linchun, YU Jinyan, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2020, 39(2): 422–427.
- [51] 纪荣健, 杨建明, 吴庆, 等. 水玻璃对大流动度的磷酸铵镁水泥浆体性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(1): 28–33.
- JI Rongjian, YANG Jianming, WU Qing, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2020, 39(1): 28–33.
- [52] 吴发红, 崔磊, 杨建明, 等. 磷酸钾镁水泥净浆抗盐冻性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(2): 686–694.
- WU Fahong, CUI Lei, YANG Jianming, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2018, 37(2): 686–694.
- [53] 种霖霖. 磷酸钾镁水泥基材料水腐蚀行为及改性机理研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2019.
- CHONG Linlin. Water corrosion behavior and modification mechanism of magnesium potassium phosphate cement-based materials[D]. Changsha: Hunan University, 2019.
- [54] 赵思懿, 晏华, 李云涛, 等. 磷酸镁水泥研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(10): 3303–3310.
- ZHAO Sixie, YAN Hua, LI Yuntao, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2017, 36(10): 3303–3310.
- [55] XU B W, LOTHENBACH B, LI Z J. Properties and hydrates of seawater-mixed magnesium potassium phosphate cements with high magnesium-to-phosphate ratio[J]. Cem Concr Compos, 2022, 134: 104807.
- [56] YANG Y Q, LIU J, WANG B M, et al. Properties of fly ash blended magnesium potassium phosphate cement cured in presence of sulfuric acid[J]. Constr Build Mater, 2020, 244: 118349.
- [57] 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 and hardening of magnesium phosphate cement and stability of hydration products[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
- [58] WANG A J, YUAN Z L, ZHANG J, et al. Effect of raw material ratios on the compressive strength of magnesium potassium phosphate chemically bonded ceramics[J]. Mater Sci Eng C, 2013, 33(8): 5058–5063.
- [59] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. JC/T 603—2004 水泥胶砂干缩试验方法[S]. 2004.
- [60] 国家市场监督管理总局; 国家标准化管理委员会. GB/T 17671—2021 水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)[S]. 2021.
- [61] SNELLINGS R, BAZZONI A, SCRIVENER K. The existence of amorphous phase in Portland cements: Physical factors affecting Rietveld quantitative phase analysis[J]. Cem Concr Res, 2014, 59: 139–146.
- [62] SHAND M, AL-TABBAA A, QIAN J S, et al. Magnesia Cements: From Formulation to Application[M]. Oxford: Elsevier, 2020.

- [63] QIAO F. Reaction Mechanisms of Magnesium Potassium Phosphate Cement and Its Application[D]. Hong Kong: The Hong Kong University of Science and Technology, 2010.
- [64] YANG H, SUN H J, DOWNS R T. Hazenite, $\text{KNaMg}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, a new biologically related phosphate mineral, from Mono Lake, California, U.S.A[J]. *Am Mineral*, 2011, 96(4): 675–681.
- [65] GILLEN P. Notes on mineral evolution: Life, sentience, and the anthropocene[J]. *Environ Humanit*, 2016, 8(2): 215–234.
- [66] YANG H, MARTINELLI L, TASSO F, et al. A new biogenic, struvite-related phosphate, the ammonium-analog of hazenite, $(\text{NH}_4)\text{NaMg}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Am Mineral*, 2014, 99(8–9): 1761–1765.
- [67] WATSON C, CLEMENS J, WICHERN F. Hazenite: A new secondary phosphorus, potassium and magnesium fertiliser[J]. *Plant Soil Environ*, 2020, 66(1): 1–6.
- [68] LAPINKANGAS S, RAUTIO L, KAUPPINEN T, et al. Precipitation of potassium as hazenite from washing water of spent alkaline batteries[J]. *Chem Eng J Adv*, 2022, 12: 100426.
- [69] ZHAO J G. Effect of NaCl solution on phase structure development of magnesium phosphate cement hydration products[J]. *Ceram Silikaty*, 2024: 181–194.
- [70] ZHANG Y, GUO Y J, DAI J Y, et al. Fabrication of hazenite conversion coating on AZ31 Mg alloy[J]. *Surf Coat Technol*, 2022, 435: 128249.

作者贡献声明：

赵金光：论文构思、设计研究方法和实验方案、调查研究、数据管理、分析/综合数据并推导结论、绘制图表、撰写初稿、审阅与修订
王亚琦：数据管理、验证、绘制图表
徐 靖：数据管理、验证、绘制图表
侯鹏坤：论文构思、设计研究方法和实验方案、监督指导、项目管理、获取资助、审阅与修订
李琴飞：监督指导、审阅与修订
陈 衡：监督指导、审阅与修订
卢德华：监督指导、审阅与修订
侯铁军：监督指导、审阅与修订
程 新：监督指导、审阅与修订

Evolution of Magnesium Potassium Phosphate Cement under NaCl Solutions

ZHAO Jinguang¹, WANG Yaqi¹, XU Jing¹, HOU Pengkun¹, LI Qinfei^{1,2}, CHEN Heng^{1,2}, LU Dehua³, HOU Tiejun⁴, CHENG Xin^{1,2}
 (1. School of Materials Science & Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China; 2. Shandong Provincial Key Laboratory of Green and Intelligent Building Materials, University of Jinan, Jinan 250022, China; 3. China Nuclear Concrete Co., Ltd., Xi'an 710000, China; 4. Qinghai Vocational and Technical University, Xining 810003, China)

Extended Abstract

Introduction Magnesium potassium phosphate cement (MKPC) exhibits rapid setting and hardening, high early strength, and excellent bonding performance, making it a promising material for the rapid repair of concrete structures. It is increasingly utilized in cold regions and deicing-salt environments (NaCl). However, the long-term performance of MKPC in NaCl environments remains unclear. Reported results differ regarding the performance evolution of MKPC in NaCl solutions. While some researchers reported that NaCl exposure increases material degradation, others have observed that, under specific conditions, the late-age strength can be maintained or even improved. This study aims to address the existing knowledge gap regarding the long-term performance of MKPC in NaCl environments.

Among the many factors affecting the durability of MKPC, the water-to-binder ratio (w/b) and NaCl concentration are particularly important. The w/b determines the extent of early reactions and the amount of unreacted residual particles, whereas the NaCl concentration controls ion migration and dissolution processes. In this study, the long-term evolution of MKPC with different w/b values at different NaCl concentrations was investigated.

Methods In this study, the MKPC system was prepared with an $\text{MgO}/\text{KH}_2\text{PO}_4$ mass ratio of 2. Three w/b ratios (0.16, 0.22, and 0.24) were investigated, while the sand-to-binder ratio was kept constant at 0.8. Borax decahydrate was added as a retarder at 10% (mass fraction) of the MgO mass. After casting, the specimens were precured for 3 d and then cured for up to 360 d in air, DI water, 5% NaCl solution, and 15% NaCl solution, respectively.

To evaluate the long-term durability and volume stability, the linear dimensional change and compressive strength development were measured in different environments. Quantitative X-ray diffraction (QXRD) using the Rietveld method and thermogravimetric analysis (TG-DTG) were used to quantify the transformation of crystalline phases, amorphous content, and hydration products. The transition in hydration-product morphology and elemental distribution was observed by scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive spectroscopy (EDS). Finally, mercury intrusion porosimetry (MIP) was employed to analyze the pore structure evolution.

Results and discussion The volume stability results showed that the air-cured specimens underwent shrinkage and gradually stabilized after about 18 d, whereas the specimens immersed in pure water and NaCl solutions exhibited an initial shrinkage followed by expansion. The expansion in the 15% NaCl solution was slightly higher than that in 5% NaCl and DI water. The pH results showed that all immersion solutions remained above 7, indicating that MgO kept dissolving. However, the stable pH followed the order of DI water (10.2) > 5% NaCl (9.9) > 15% NaCl (9.6), suggesting that NaCl altered the reaction process.

The compressive strength of MKPC varied markedly under different conditions. For specimens cured in pure water, a decreasing

trend is observed after 28 d of immersion, which is primarily attributed to the gradual dissolution of MgO and struvite-K. Conversely, specimens immersed in NaCl solutions continue to gain strength even after 28 d, indicating that the presence of NaCl promotes strength development of MKPC. After 360 d of immersion, specimens in the 15% NaCl solution reached compressive strengths ranging from 50.99 MPa to 51.34 MPa, higher than those in the 5% NaCl solution (42.32–50.07 MPa). Notably, the w/b = 0.22 specimen achieved the highest strength retention of 95.67% in the 15% NaCl environment.

QXRD analysis showed that struvite-K and MgO were the major mineral phases in all samples. Notably, a new hydrate, hazenite ($\text{KNaMg}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), was detected only in specimens cured in NaCl solutions, while it was absent in air- and DI-water-cured samples. With increasing curing age and NaCl concentration, the content of hazenite increased whereas the struvite-K content decreased, indicating a phase transformation from struvite-K to hazenite in the NaCl environment.

SEM observations showed that the air-cured specimens were mainly composed of relatively dense plate-like struvite-K, whereas the products in the DI-water-cured specimens were more needle-like. After curing for 28 d in NaCl solutions, plate/cluster-like crystals were formed. EDS results showed that the K:Na ratio in these crystals was approximately 1:1 (hazenite). Compared with the struvite-K, hazenite crystals were larger and filled pores. MIP results further showed that the porosity of the NaCl-cured samples was significantly lower than that of the DI-water-cured samples, and the pore structure was densified at later ages, with the porosity decreasing by about 6%.

Conclusions The main conclusions of this paper are summarized as follows. The strength retention of the MKPC mortar samples increased from ~81% (in pure water) to about 95% at a w/b of 0.22 after storage in 15% NaCl solution for 360 d. A new phase, hazenite ($\text{KNaMg}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), increased with NaCl concentration and curing time. XRD/SEM results showed that hazenite (cluster/plate-like configuration) stemmed from struvite-K (needle-like shape) after incorporating Na^+ and water, which contributed to a reduction in porosity (6%), leading to higher retention of compressive strength.

Keywords magnesium potassium phosphate cement; deicing salt; durability; struvite-K; hazenite