

# 两种新型水化磷酸盐的组成及结构<sup>\*</sup>

冯秀平

杨南如

( 河海大学土木工程学院 南京 210098 ) ( 南京化工大学材料系 南京 210009 )

**摘 要** 利用 XRD、固体核磁共振( NMR )和扫描电镜-能谱分析( SEM-EDS )等测试技术对 CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O 系统中 CBC 材料水化过程进行了研究 ,发现有两种新型的水化磷酸盐 :C<sub>7</sub>P<sub>3</sub>Hx 和 C<sub>6</sub>PHy .前者是一种大片状的晶体 ,三强线为 11.209 Å ( 100 ) 11.821 Å ( 56 ) 11.309 Å ( 41 ) ;后者呈连续的大小不等的圆形小颗粒 ,是一种凝胶相 .在两者中 ,至少有一种以双聚体 [ P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ]<sup>2-</sup> 形式存在 ,而以 C<sub>6</sub>PHy 的可能性更大 .

**关键词** CBC 材料 ,水化磷酸盐 ,新型矿物

**中图号** TQ172.1

CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O 系统中的 CBC 材料是一种早期强度较高的新型无机胶凝材料<sup>[1~4]</sup> . D. M. Roy 和 R. A. Steinke 等人采用 XRD 和 EPMA 等测试方法对该材料短龄期的水化产物进行了研究 .笔者<sup>[5]</sup>对此系统中的 CBC 材料也做了一些探索工作 ,对水化试样进行了中长期养护 ,并利用 XRD ,<sup>31</sup>P-NMR 和 SEM-EDS 等测试技术对水化产物的组成和结构进行了观察分析 .在观察过程中发现 ,中长期水化试样的产物组成和结构明显不同于短龄期试样 ,在此报道的是在水化试样中发现的两种新型水化磷酸盐的可能组成和结构 .

## 1 实 验

以 Ca( NO<sub>3</sub> )<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O ,H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和硅溶胶为原料 ,三者配比为 CaO:SiO<sub>2</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 58.1:12.3:29.5 ,采用溶胶-凝胶技术进行合成 .将合成的粉末材料磨至全部通过 45 μm 筛后 ,在 280 MPa 成型压力 ,0.18 水固比下压制成 Ø12.7 mm × ( 5 ~ 8 ) mm 圆柱体试块 .将试块置于 293 K 水中养护至一定龄期 ,取出 ,用无水乙醇终止水化 .部分试块磨细成粉末 ,在 343 K 烘干 2 h 后 ,放入干燥器中 ,进行 XRD 和<sup>31</sup>P-NMR 测试 ;另一部分试块浸泡于无水乙醇中 ,留作显微结构观察和能谱分析 .

XRD 实验采用日本理学 ( 株 ) 生产的 GX3 型 X 射线衍射仪 .测定条件 :Cu 靶 Kα 线 ,管电压 40 kV ,管电流 40 mA ,步进扫描 4°/min .<sup>31</sup>P-NMR 谱采用 Bruker MSL 300 超导核磁共振波谱仪测定 ,用 MASGNN 法 ,观测频率为 109.36 MHz ,<sup>1</sup>H 照射频率 270 MHz ,脉冲宽度 6 μs ,样品旋转速度 4 kHz ,射频场强度 69 kHz ,射频激发角度 30° ,重复采样时间 15 s ,以 wt85% 磷酸为标准化合物和参照样 .在 SEM-EDS 实验中 ,采用环氧树脂包埋试样的制样方法 ,对试样进行抛光后喷涂导电层 ,进行观察分析 .实验仪器 :KYKY—1000B 型扫描电子显微镜 ;TN-SERIES II 型 X 射线能谱仪 .

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 XRD 分析结果

图 1 是水化不同龄期试样的 XRD 谱图 ,水化 28 d 至 180 d 时的 XRD 谱图基本相似 ,存在的晶相有 OHAp [ 分子式为 Ca<sub>10</sub>( PO<sub>4</sub> )<sub>6</sub>( OH )<sub>2</sub> ] ,β-C<sub>3</sub>P ,β-C<sub>2</sub>S 和 Ca( OH )<sub>2</sub> .水化 365 d 的试样的 XRD 谱图明显区别于水化前期 . ( a ) 衍射线的基线较高 ,说明体系中有较多的凝胶类物质 . ( b ) 出现了 CaCO<sub>3</sub> 衍射线 ,β-C<sub>2</sub>S 和 β-C<sub>3</sub>P 的衍射线

收稿日期 :1997-10-06

第一作者简介 :冯秀平 ,女 ,副教授 ,博士 ,无机非金属材料专业 ,主要从事水泥混凝土的物理化学研究 .

<sup>\*</sup> 河海大学青年科学基金资助项目 .

均消失,体系的主晶相是OHAp.但仔细对比可发现,在0.209 2 nm的衍射线既不属于OHAp,也不属于CaCO<sub>3</sub>;而且有些属于OHAp的衍射线的相对强度远高于由JCPDS卡片所提供的OHAp相应衍射线的相对强度,OHAp的三强线的相对强度却吻合较好.表1中列出综合分析结果, $\Delta(I/I_0)$ 为实际谱线的相对强度与标准矿物的相对强度之差,最后一栏的折合值是将0.209 2 nm 衍射线的相对强度作为100 对其它衍射线的  $\Delta(I/I_0)$  进行折合的结果(如图1中画\*的衍射线).将  $d$  值与折合( $I/I_0$ )对应来看,可以推测有一种新矿物出现.在JCPDS卡片中未能找到相应矿物,因此可以认为是在水化过程中生成了一种新矿物,但还需要用其它方法证明该矿物的存在.

2.2 <sup>31</sup>P-NMR 谱图

图2给出水化不同龄期试样的<sup>31</sup>P-NMR谱图.水化180 d之前试样的谱图相差不大,都在 $3.4 \times 10^{-6}$ 附近有一个共振吸收峰,说明其中的磷都以孤立的[PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>四面体形式存在<sup>[6]</sup>.此外,在 $-6.7 \times 10^{-6} \sim -8.0 \times 10^{-6}$ 之间有一极宽极弱的共振吸收峰,这是由Q<sup>1</sup>结构,即双聚态的[P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>阴离子产生的.这表明,在水化180 d之前[PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>四面体的聚合状态基本不随水化而发生变化.但在水化365 d试样的谱图中,除有Q<sup>0</sup>吸收峰外,在 $-6.7 \times 10^{-6} \sim -8.0 \times 10^{-6}$ 间出现了两个相毗连的吸收峰,其强度明显高于前几个龄期的试样.结合XRD结果可知,具有这种[P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>结构的物相可能与XRD谱图中出现的那种新型矿物有关.

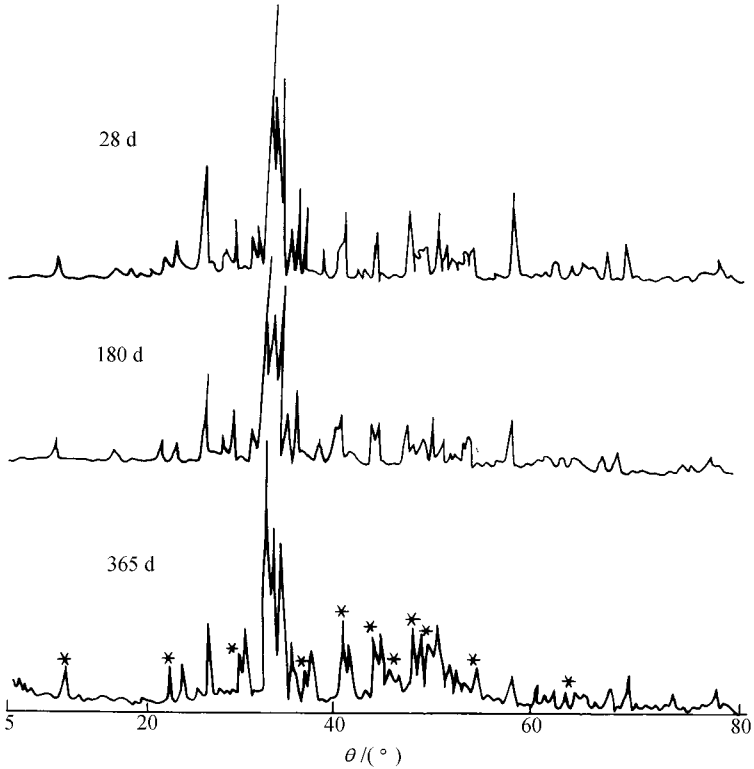


图1 水化不同龄期试样的XRD谱  
Fig.1 XRD patterns of the hydration samples

表1 水化365 d试样的XRD谱图解析

|                 | <i>d</i> | 0.2815 | 0.2779 | 0.2719 | 0.2092 | 0.8216 | 0.3091 | 0.2528 | 0.2262 | 0.4077 | 0.1889 | 0.1778 | 0.2065 | 0.1542 | 0.1944 |
|-----------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 理论 $I/I_0$      |          | 100    | 60     | 60     | 0      | 11     | 17     | 5      | 20     | 9      | 15     | 11     | 7      | 5      | 30     |
| 实际 $I/I_0$      |          | 100    | 60     | 59     | 17     | 21     | 24     | 11     | 25     | 14     | 19     | 15     | 11     | 8      | 32     |
| $\Delta(I/I_0)$ |          | 0      | 0      | -1     | 17     | 10     | 7      | 6      | 5      | 5      | 4      | 4      | 4      | 3      | 2      |
| 折合 $I/I_0$      |          | 0      | 0      | 0      | 100    | 56     | 41     | 35     | 29     | 29     | 24     | 24     | 24     | 18     | 12     |

2.3 水化试样的显微结构

图3是水化不同龄期试样抛光表面的显微结构.结合表2的EDS分析结果可发现,在水化试样中都出现了两种不知名的水化磷酸盐.其中一种P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量高于CaO,另一种则低于CaO.按实验值推算,其理论化学组成应为7CaO·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和6CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.由于这两种矿物都是在水化过程中形成的,必然会含有结晶水,因此可用7CaO·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O(简写为C<sub>7</sub>P<sub>3</sub>H<sub>x</sub>)和6CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·yH<sub>2</sub>O(简写为C<sub>6</sub>PH<sub>y</sub>)来分别表示这两种水化物.从水化28 d(图3(a))的试样中很难看出这两种磷酸盐的形貌;当水化至180 d(图3(b))时,二者的形貌仍不清晰;水化至365 d时,C<sub>7</sub>P<sub>3</sub>H<sub>x</sub>长成较大的板片,形状不太规则,可近似认为是一种晶体(图3(c)).结合前面的XRD结果可知,在XRD谱图中出现的不知归属的衍射线可能就是该矿物产生的;而C<sub>6</sub>PH<sub>y</sub>发育成连续的大小不等的圆形小颗粒,边界模糊不清,相互之间连成一片,更像是一种凝胶相(图3(d)).

综合上述实验结果,可以认为:在材料的水化过程中,确实出现了两种新型的水化磷酸盐,其分子式可近似表示为  $C_7P_3H_x$  和  $C_6PH_y$ .从形貌上看,前者发育较好,呈大块的板片状,但形状不很规则,可看成是一种晶体,而后者是一种凝胶相.在 XRD 谱图中出现的不知归属的衍射线可能就是由该矿物引起的.另外,有关两种矿物中  $[PO_4]^{3-}$  的聚合程度问题,从  $^{31}P$ -NMR 谱图看,只在水化 365 d 的试样中出现了双聚态的  $[P_2O_7]^{4-}$  阴离子;而从 SEM-EDS 分析看,水化 28 d 至 365 d 试样中均有 OHAp,  $C_7P_3H_x$  和  $C_6PH_y$  三种磷酸盐矿物存在. OHAp 结构中的磷已被确认是以孤立的  $[PO_4]^{3-}$  四面体形式存在.也就是说,在  $C_7P_3H_x$  和  $C_6PH_y$  中至少有一种矿物含有  $[P_2O_7]^{4-}$  基团.基于对 C-S-H 凝胶结构的了解,可以认为  $C_6PH_y$  中的磷以双聚体形式存在的可能性更大.在水化 180 d 之前,由于该物相量较少,因而在 NMR 谱图中未能出现明显的  $[P_2O_7]^{4-}$  吸收峰.

当然,上述结果并不能从根本上说明这两种水化磷酸盐的组成和结构形式.本文所介绍的只是初步研究结果.在今后的工作中,笔者将重点探讨其形成过程及分子结构,并尝试采用其它方法(如水热合成法)来合成这两种矿物,更深入地对其进行研究.

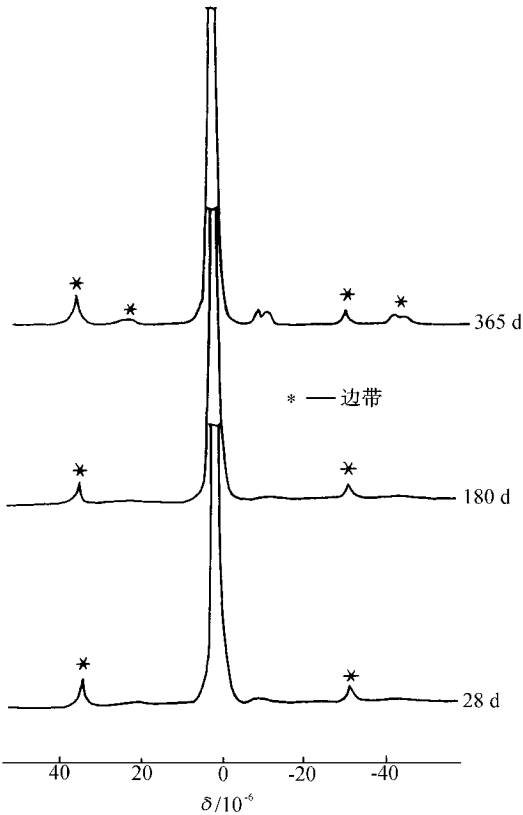
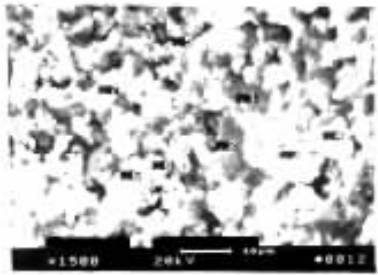


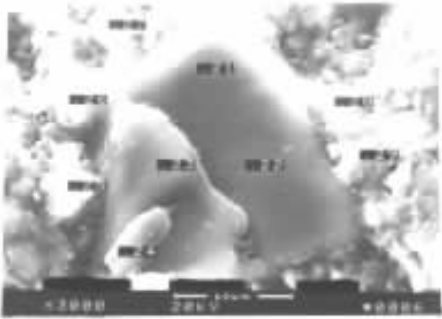
图2 水化试样的 $^{31}P$ -NMR 谱  
Fig.2  $^{31}P$ -NMR spectra of the hydration samples



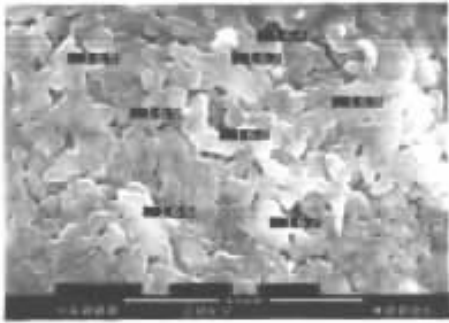
(a) 水化 28 d



(b) 水化 180 d



(c)  $C_7P_3H_x$



(d)  $C_6PH_y$

图3 水化试样的显微结构  
Fig.3 Microstructure of the samples

表 2 EDS 分析位置及结果( wt% )  
Table 2 Results of the EDS analysis( wt% )

| 照片号   | 分析位置 | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CaO   | 照片号   | 分析位置 | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CaO   |
|-------|------|------------------|-------------------------------|-------|-------|------|------------------|-------------------------------|-------|
| ( a ) | 1    | 37.65            |                               | 62.42 | ( c ) | 21   | 0.00             | 52.53                         | 47.89 |
|       | 2    | 0.03             | 53.99                         | 46.23 |       | 22   | 0.00             | 51.48                         | 48.34 |
|       | 3    | 0.00             | 54.57                         | 45.64 |       | 23   | 1.24             | 51.39                         | 46.73 |
|       | 4    | 1.24             | 28.26                         | 69.59 |       | 24   | 0.51             | 54.24                         | 45.22 |
|       | 5    | 1.08             | 29.68                         | 69.26 | ( d ) | 162  | 5.09             | 26.62                         | 68.30 |
| ( b ) | 7    | 1.83             | 43.23                         | 55.18 |       | 163  | 4.43             | 31.28                         | 64.30 |
|       | 71   | 2.60             | 41.20                         | 56.44 |       | 164  | 2.39             | 30.31                         | 67.31 |
|       | 72   | 0.87             | 52.08                         | 47.05 |       | 165  | 4.83             | 27.52                         | 67.66 |
|       | 73   | 1.49             | 54.10                         | 44.43 |       | 166  | 6.64             | 27.04                         | 66.33 |
|       | 74   | 1.63             | 52.42                         | 44.02 |       | 167  | 3.52             | 25.85                         | 70.65 |
|       | 75   | 2.59             | 28.69                         | 68.73 |       | 168  | 3.95             | 27.85                         | 68.19 |
|       | 76   | 1.03             | 29.85                         | 69.13 |       | 169  | 4.46             | 25.65                         | 69.90 |

3 结 论

- a. 在材料的水化过程中出现两种不知名的水化磷酸盐  $C_7P_3H_x$  和  $C_6PH_y$ . 前者是一种大片状的晶体 , 三强线为  $0.209 \text{ \AA} (100)$   $0.821 \text{ \AA} (56)$   $0.309 \text{ \AA} (41)$  ; 后者呈连续的大小不等的圆形小颗粒 , 是一种凝胶相.
- b. 在两种水化磷酸盐中 , 至少有一种以双聚体  $[P_2O_7]^{4-}$  形式存在 , 而以  $C_6PH_y$  的可能性更大.

参 考 文 献

1 Steinke R A ,Slisbee M R ,Roy R. Development of chemically bonded ceramics in the CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O system. CCR ,1991 21( 1 ) :66 ~ 74

2 Steinke R A ,Roy D M. Reactions and bonding of sol-gel derived chemically bonded ceramics in the system CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> . In :Roy D M eds. Proceeding of the MRS Meeting on Advanced Materials , Vol 13. New York :MRS ,1988. 229 ~ 236

3 Jiasan H ,Roy D M. Studies of strength mechanism in newly developed chemically bonded ceramics in the system CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O. CCR ,1988 18( 1 ) :103 ~ 109

4 Jiasan H ,Agrawal G K ,Roy R. Investigation of hydration phases in the system CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O. J Mat Res ,1988 3( 4 ) :772 ~ 781

5 冯秀平 . CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O 系统中化学结合胶凝材料( CBC 材料 ) 的研究 [ 学位论文 ]. 南京 :南京化工大学 ,1995

6 林繁信 ,中田真一 . 材料の固体 NMR. 东京 :讲谈社サイエンティウイク ,1993. 60 ~ 86

Composition and Structure of Two Kinds of New Phosphate-hydrates

Feng Xiuping

( College of Civil Engineering ,Hohai Univ . ,Nanjing 210098 )

Yang Nanru

( Dept . of Materials Science and Engineering ,Nanjing University of Chemical Technology ,Nanjing 210009 )

**Abstract** XRD ,NMR and SEM-EDS techniques have been used to investigate the hydration of CBC materials developed in the CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O system. Two kinds of new phosphate-hydrates are found during the hydration processes. Their compositions can be expressed as  $7CaO \cdot 3P_2O_5 \cdot xH_2O$  and  $6CaO \cdot P_2O_5 \cdot yH_2O$ . The former exists as crystals with bigger flats whose three strongest peaks are  $0.209 \text{ \AA} (100)$   $0.821 \text{ \AA} (56)$   $0.309 \text{ \AA} (41)$  respectively ;the latter exists as gel with continuous tiny particles. One of the two hydrates must be in the  $[P_2O_7]^{4-}$  form ,especially  $C_6PH_y$ .

**Key words** CBC materials ;phosphate hydrates ;new minerals