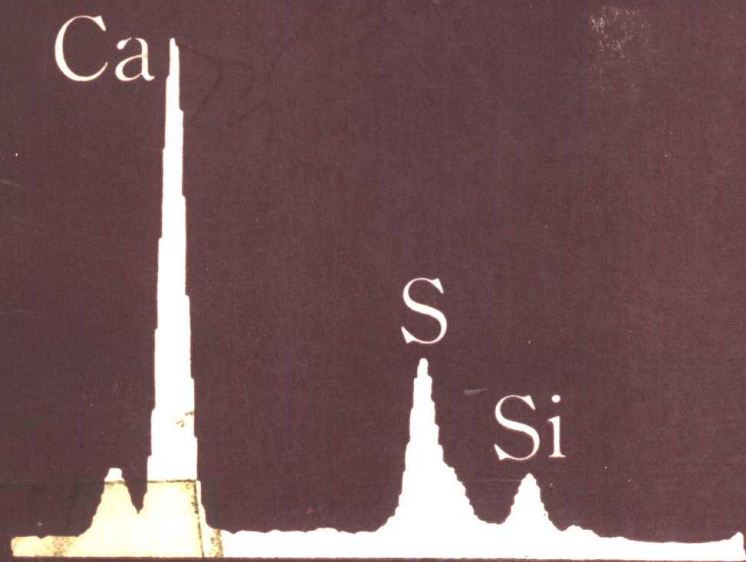


水泥的结构 和性能



[英] P.BARNES 等著
吴兆琦 汪瑞芬 等译校

水泥的结构和性能

[英] P.BARNES 等著

吴兆琦 汪瑞芬 等译校

中国建筑工程出版社

本书汇集了英、美、法等 6 个国家的 18 位学者对当前水泥科学研究的最新成果, 内容包括: 硅酸盐结构及其分析方法, 水泥生产过程中的反应, 未水化水泥的显微研究, 胶凝系统的力学性能及耐久性, 各类特种水泥和使用等。适合于从事水泥生产、研究和使用单位的技术人员阅读参考。

* * *

翻译分工: 孙国匡译第 1 章, 吴兆琦译第 2、4、5 章, 薛君珩、黄成毅译第 3 章, 汪瑞芬译 6~10 章。

Structure and performance of cements

P. BARNES

APPLIED SCIENCE

PUBLISHERS LTD 1983

* * *

水泥的结构和性能

吴兆琦 汪瑞芬 等译校

*

中国建筑工业出版社出版、发行(北京西郊百万庄)

新华书店经销

中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

*

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 167/8 字数: 451千字

1991年4月第一版 1991年4月第一次印刷

印数: 1—2,580册 定价: 12.95元

ISBN7-112-01217-1/TQ·4

(6276)

前 言

水泥已构成了当今世界上第二大制品业。一些国家的水泥年产量已超过一千万吨，因此毫不奇怪，水泥在国民生产总值中占有举足轻重的地位，它的产量总是用作衡量经济状况的一个主要指标。绝大多数人的生活都和水泥紧密相关，他们或者是有赖于混凝土公路，或者是他们的住宅使用了砂浆，或者更为简单，他们的假牙是靠水泥粘结的。花在水泥材料研究方面的总经费与对水泥的总投资相比，所占比例简直少得可怜。尽管如此，本书仍然把将我们对水泥各个方面（包括生产工艺、品种和使用）的知识的新进展汇集起来作为目的。重点放在当前的研究成果上，而不打算搞成一本教科书。本书各章不仅遵循上述宗旨，而且写作的方法将使新手基本上不必阅读参考或背景材料就能了解水泥研究的现状。因此本书应当受到新手和内行的共同欢迎。对于本书作者们为此目的而作的努力，我愿在此向他们致以谢忱。

在水泥工艺方面遇到的结构问题，最初似乎以为只须将结晶学技术直接应用于另一种工业材料就可解决。但是一经检查，发现往往却是相反的一方面——正是水泥主要结构秘密的难以理解——导致深入研究的。人们总是能期望把一种新的科学进展恰当地应用于水泥。为此本书第一章将水泥置于结构的而不是化学的范围，并回顾了最新的“结构探索”，这有可能成为将来的标准工具。这章也反映了我本人对水泥的观点和提倡——将一般结晶学应用于具有挑战性的结构问题。

最后，我想对那些一直给予本书编辑工作以帮助的作者们的工作致以敬礼，并感谢来自各方面的帮助和支持。本书作者都是他们所在各领域的国际性权威，因此能成为由这么多知名人物撰

写的本书的编辑真是一种荣幸。不少从前的学生、现在的同事，系里和学院的各种设施，研究院和水泥公司基金会以及出版商都支持过本书的写作。我相信他们会原谅我没有在此逐个提到他们的名字。但我想在此向我的妻子Desirée致意，因为她在本书写作的各个关键步骤都给予了帮助和理解。

P. Barnes

本书采用标准水泥化学的符号

$C = \text{CaO}$	$F = \text{Fe}_2\text{O}_3$	$N = \text{Na}_2\text{O}$
$P = \text{P}_2\text{O}_5$	$A = \text{Al}_2\text{O}_3$	$M = \text{MgO}$
$K = \text{K}_2\text{O}$	$f = \text{FeO}$	$S = \text{SiO}_2$
$H = \text{H}_2\text{O}$	$L = \text{Li}_2\text{O}$	$T = \text{TiO}_2$
$\overline{S} = \text{SO}_3$	$\overline{C} = \text{CO}_2$	$C-S-H$ (代表一种可变的成分)

目 录

前言

符号

第一章 硅酸盐结构及其分析方法

[英]J. Klinowski, A.L.Mackay..... 1

第二章 水泥生产过程中的反应

[英]F.P.Glasser67

第三章 波特兰水泥各熟料相的晶体化学

[法] M. Regourd..... 103

第四章 未水化波特兰水泥的显微研究

[英]P.Barnes, and A.Ghose 133

第五章 波特兰水泥的制造

[英]C.P.Kerton, and R.J. Murray..... 197

第六章 波特兰水泥的水化

[美]I.Jawed, J.Skalny, J.F.Young227

第七章 胶凝系统的力学性能

[加拿大]S. Mindess 307

第八章 胶凝系统的耐久性

[南非]R.E.Oberhoster, J.H.P.Van Aardt,
M.P.Brandt.....350

第九章 工业高铝水泥

[法]C. M. George..... 400

第十章 特种水泥

[波兰]W.Kurdowski, [法]F.Sorrentino.....453

第一章

硅酸盐结构及其分析方法

J. Klinowski 英国剑桥大学物理化学系

A. L. Mackay 英国伦敦大学Birbeck学院结晶学系

1. 硅酸盐结构概论

1.1 构造的层次

水泥的性质最终取决于组成中原子之间的键。核所处的层次低于原子以及原子组合，其性质与原子排列无关，但对分析极为重要。原子通过化学键（作用范围仅1—3 Å的近程力）和其近邻结合成局域组合，在有机材料中，原子组合为分子，而在无机（主要是离子型的）材料中，其组合为配位多面体。这些配位多面体表面的原子又和其它原子结合。无机结构化学中的一些规则是由Pauling^[1]在本世纪20年代阐述的，通常称为Pauling规则：

1. “在每一个正离子周围形成负离子的配位多面体。正离子和负离子之间的距离取决于半径之和，而正离子的配位数取决于半径比。”（配位多面体中负离子的数目称为配位数 N ）

2. 对每一配位负离子的静电键强度，被定义为 $S = Z/N$ ，其中 Z 为正离子的电子电荷。因而，在一个稳定的离子化合物结构中，每一负离子的电价等于或近乎等于从邻近的正离子至该负离子的各静电键强度的总和，即

$$\xi_i = \sum_j S_{ij} = \sum_j Z_j / N_{ij}$$

ξ_i 为负离子的电荷。该负离子在若干个正离子配位多面体中

都形成一个角。求和号包括了所有这些正离子”。这意味着由Maxwell阐述的老式静电力线图示的概念中，这些正负电荷之间的力线具有最短的距离。

3. “在配位结构中出现公共棱边，特别是公共面时，结构的稳定性会降低。对高价、低配位数的正离子，此效应显著。”

4. “在含有不同正离子的晶体中，那些具有高价、低配位数的正离子之间趋向于不互相共有配位多面体中的元素。”

配位场理论^[2]大大发展了对配位数以及对规则配位多面体扭曲的认识。为纪念Pauling规则发表50周年汇编的专著^[3(4)]中可以看到最近关于键的观点。X射线所做的第一个晶体结构分析(W. H. Bragg 和 W. L. Bragg测定氯化钠的结构)发现NaCl中不存在分子。这对正统的化学思想是一大冲击。然而，配位多面体的概念经得起时间的考验。事实上，配位多面体学说如此成功，以致离子排列的动态性质有时有被遗忘的危险。作用在一公里长的管道上的水压力或是作用在一公里长的导线上的拉伸力这样的远程力，都是由原子范围的力通过变化的配位多面体相联结而结合起来的。如果局部的配位多面体结构在三维重复(周期在2.5~3.5 Å的范围内)，那么总的结构就具有晶体排列。

在原子层次和工程结构层次之间，有着决定物体物理和化学性质的结构层次。化学反应所涉及的是原子键的变化，它发生在配位多面体的层次，但是反应物的进入则可能取决于更大的结构以及通过位错机理、晶界等在结构中的扩散。

紧接着配位多面体层次的上一层次，是配位多面体结合的层次。就水泥中的硅酸盐和铝酸盐结构而论，有两个特点：(1) 硅酸盐四面体聚合成更大的基团、成对、有限基团、链、片、薄膜和骨架。(以硅酸盐四面体为主的配位多面体，其硅原子和四个氧原子形成四个相等的 sp^3 杂化键，其中Si-O距离在1.60 Å到1.63 Å之间，四面体的棱边长为2.65 Å)。(2) 氧原子在钙离子或其它可能出现的正离子周围形成配位多面体。

此两特点相互影响(以及正离子的有序取代或统计取代)，

使硅酸盐结构具有独特的复杂性。硅酸盐结构以硅酸盐和其它正离子多面体的共聚物而存在，它们两者之间只能以某种方式匹配。

在水泥中，虽然晶体化合物占有重要地位，但是其它型式的化合物则更为重要。这包括“无定形”相，凝胶体，液相，玻璃相，液-类晶相，进入织构的微晶集合，无序晶体，位错晶体，周期调制晶体（通常与点阵周期不相适应）等等——实际上包括了从液体或玻璃体到完整晶体的整个范围。需要指出，在微晶尺寸上有一转折点。在 $10 \times 10 \times 10$ 个晶胞这样大小的晶体中，约有一半的晶胞在微晶体以外。因而，在小于它的微晶体中，物质的大部分可以与外界相互作用，而大于它的微晶体中，物质的大部分被封在晶界以内。

对水泥物质的研究中，晶体物质的研究占了主要的地位，这是因为：（1）晶体物质确定存在于水泥中，因而可以作为晶体来观察。（2）观察相邻原子之间的相互排列，主要要通过对晶体物质的观察。在多数情况下，单晶X射线结构分析中所用的晶体，其大小和工业材料中的不同，因而不具有代表性。为了进行分析，通常的方法是获得结晶完好的天然矿物或人工合成晶体（水热合成或熔融法合成），用它们来进行单晶X射线分析，并通过X射线粉末照相来证实这些相在水泥材料中是存在的。

现在已经有以下一些直接测定孤立多面体尺寸的方法。这些方法所获得的结果，对水泥化学有重要意义。（1）EXAFS-扩展X射线吸收精细结构法。此方法可采用从同步加速器中得到的高强可调X射线。它可提供特定元素局域环境的信息。（2）溶液中子衍射。此法使用一系列同位素并用 D_2O 置换 H_2O 以确定溶液中特定元素的平均配位数。例如，确定溶液中铁离子周围的氯离子如何排列。（3）溶液X射线衍射和电子衍射^[3(6)]。（4）核磁共振法（将在第四节中叙述）。

由于高分辨透射电镜（HRTEM）的改进，现在已经可以得到配位多面体之间的连结，以及组分变化和位错结构之间关系

的详尽信息。一般来说,目前的特点是将各种方法配合起来: X射线单晶结构分析可以得到原子的“理想”晶体排列(包括键长的准确估计); HRTEM提供位错和缺陷的细节; X射线粉末衍射法(XPD)可识别细分散相并可证实结构的相变(特别是使用Guinier-Lennè高温粉末照相机)。最近,由于采用了计算机技术,粉末法被用来精化结构参数(包括颗粒大小和形状,晶胞尺寸和原子位置等),使它们和中子或X射线粉末衍射曲线提供的整个散射曲线相吻合。此方法称为Rietveld法。透射电镜或扫描电镜检验的样品中所发射出来的X射线,可以用来对局域元素成分作定量分析。计算机设备的完善,促成了Rietveld分析法,并可调整原子参数来平衡配位多面体内的距离,以达到预先设想的数值(距离最小二乘法精化)如Meier^[4]研制的方法。现在已经可以从开始就算出设想的晶体结构的能量,但迄今还不能作预测。

本节将首先讨论硅酸盐和铝酸盐的晶体结构。这些结构在一定程度上是实际水泥结构的理想化。已经收集了大量关于结构的数据(第7节),以便用结构来阐明原理。本文将不介绍单晶X射线或中子衍射法测定原子排列。这方面的内容是人们熟悉的,也可以找到许多资料。

测定第一个硅酸盐结构是在本世纪20年代初期。从那时到现在,人们在不同程度上知道的结构已有数百个。Bragg^[25]被公认是分析硅酸盐结构的奠基人。他和Machatschki、Náray-szabó还是以硅酸盐四面体拓扑结构为基础的常用分类系统的创始人。后来Liebau^[5]作了有条理的现代说明。Bragg系统在大的方面可分为孤立基团,带,片和骨架。如果四面体没有或者只有一个共用顶角,则生成孤立的 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 或 $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ 离子。如果共用两个顶角,则生成链和环,前者是带,后者是孤立基团。要生成片,须有三个共用顶角,而形成骨架则须有四个共用顶角。Belov^[6]认为Bragg系统所涉及的主要是天然矿物中常见的小的正离子(Mg, Fe, Al)硅酸盐。他称这个系统为

“硅酸盐化学的第一章”。Belov^[6]自己的学派 1948 年以来对含大正离子的硅酸盐（合成的和天然的）作鉴定时，发现了许多硅酸盐负离子的构造（形状）和构型（拓扑结构）。这些大正离子是 Ca, Zr, Ti, Nb, Ta 和稀土元素。Belov 把这些含大正

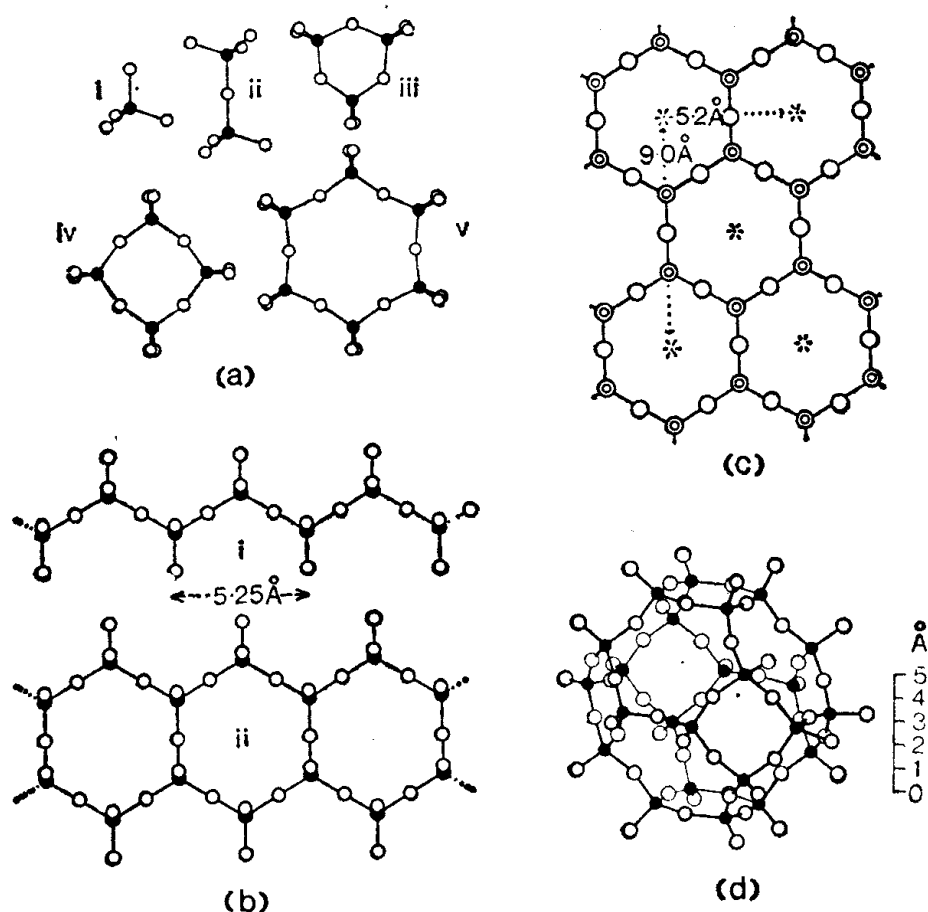


图 1 传统 'Bragg' 硅酸盐负离子。^[25]

- (a) 孤立基团：(I) $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ；(II) $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ ；(III) $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ ；
 (IV) $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$ ；(V) $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ 。
 (b) 辉石链 (I) $(\text{SiO}_3)_n^{2-}$ 和闪石带 (II) $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6-}$ 。
 (c) 云母 (或高岭石) 层 $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2-}$ 。
 (d) 群青 $(\text{SiAlO}_4)_n^-$ 的三维 (方钠石) 网络。

① 原文有误，译文作了更正，——评者

离子硅酸盐的晶体化学称为“硅酸盐化学的第二章”。大部分硅酸钙属这一类（图1、图2）。

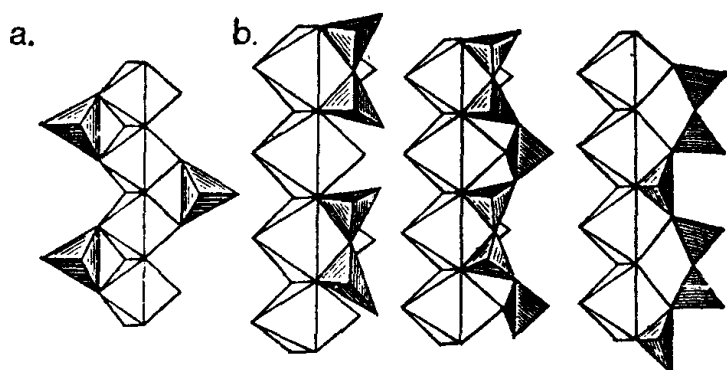


图2 (a) 单个 SiO_4 四面体可以和在小的正离子周围形成的氧原子的八面体共聚。这类结构构成Belov的‘硅酸盐化学的第一章’。(b) 较大的正离子八面体需要双四面体(Si_2O_7)⁶⁻或硅灰石链(SiO_3)²⁻（辉石链，在构造中每三个四面体重复一次），以延伸较长的距离。这些是Belov的“硅酸盐化学第二章”的例子。

1.2 主要组成

硅酸盐结构的主要组分是硅原子，其中每个硅原子和四个氧原子配位形成规则的 SiO_4 四面体。四个键是相同的 sp^3 杂化键。平均尺寸： $\text{Si}-\text{O}$ 距离为 $1.62\text{\AA}$ ， $\text{O}-\text{O}$ 距离为 $2.65\text{\AA}$ ，相应的 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 键为规则四面体的夹角， 109.47° 。

自发现斯英石（stishovite，一种含八面体配位硅的二氧化硅，具有金红石型的结构）。以来，又发现了一些八面体配位的结构，如硅灰石膏， $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{CO}_3$ 。^[7] 硅氟化物也具有八面体配位，Hazen和Finger^[8(9)]发现有一系列硅酸盐在高压下由四面体配位转变为八面体配位。例如，以硅灰石形式存在的 CaSiO_3 在160千巴下转变为钙钛矿（ CaTiO_3 ）型的结构， $\text{Si}-\text{O}$ 的距离由 $1.59\text{\AA}$ 松弛为 $1.630\text{\AA}$ ，同时其四面体骨架发生破坏。

以冰为例，四面体配位是最敞开的低密度结构。按照Lechatelier原理，压缩会使配位数提高。Hazen和Finger^[8(9)]计

算,四面体向八面体转化多发生在Si—O键被压缩到1.59Å时。键长的改变关系到宏观的压缩性。这里不拟进一步讨论八面体配位,但可以预料它会出现更多矿物中,特别是存在强电负性离子的情况下。

从SiO₄四面体种类繁多的配合中可以看到硅酸盐结构的复杂性。这些四面体通过共用其顶角的氧原子而形成更大的单元。曾报导过一个特例,¹⁸⁽⁶⁾SiO₄四面体共用棱边生成纤维状的SiO₂。

电子衍射发现^[9],单独在蒸气中, Si—O键(六甲基二硅烷中)的键长为 $1.631 \pm 0.003 \text{ Å}$,其Si—O—Si夹角为 $148 \pm 3^\circ$ Ba-ur^[10]综合了大量SiO₄四面体的测定数据,用多元线性回归分析,得到Si—O距离的表达式为:

$$(\text{Si—O})_{\text{平均}} = 1.615 - 0.0047NC + 0.0054CNM$$

其中NC为每个四面体的桥氧原子数(共用的氧原子数可能是0, 1, 2, 3, 4个); CNM为所有构成四面体的氧原子的平均配位数。Newton^[11]对Si—O—Si键作了详尽的理论研究。Gibbs等^[12]将许多实验测定与理论作了对比。他们证实,焦硅酸盐基团(Si₂O₇)⁶⁻的桥角是可变的。他们还证实,(H₅SiAlO₇)⁻和(H₅Si₂O₇)的性质,就其势能随桥角的变化而言,是类似的,即Al置换Si后并不给基团的柔顺性带来什么差别。还证实,分离的分子团‘定量说明了有关的晶体材料’,因而可以认为硅酸盐结构确实是由各个部分——配位多面体——所构成,与分子晶体很相似。

Si(OH)₄基团中, Si—OH键长的平均值为1.654Å, O—H键长为0.981Å, O—Si—O夹角为107.1°和114.2°^[12],因而它们不具备四面体的全对称性。

硅酸盐的特点之一是,铝可以置换SiO₄四面体中的硅,并可在结构的其它部分中以八面体配位出现。Jones^[13]发现在硅酸盐骨架中,随着Si被Al置换,平均键长呈线性增长,由1.603Å(SiO₄)增加到1.716Å(AlO₄)。由于Al³⁺离子比Si⁴⁺

离子少一电荷, AlO_4 四面体的电荷为 5^- 。多出的电荷需要用结构中其它正离子的电荷来平衡。这样,在四面体配位中, $\text{Al}-\text{O}$ 的距离为 $1.716\text{\AA}$,但在八面体配位时为 $1.90\text{\AA}$ 。相应的 $\text{O}-\text{O}$ 距离为 2.80 和 $2.69\text{\AA}$ 。P 置换 Si 时, 电荷改变的方向相反, 在 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 基团中 $\text{P}-\text{O}$ 的距离为 $1.50\sim 1.54\text{\AA}$ 。

1.2.1 钙氧多面体

Ca^{2+} 离子不同于 Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni 等有两种价态的过渡金属离子, 是球对称的。它有几几种配位数 (6, 7, 8, 9), 其配位多面体常常是非常不规则的。在同一结构中 Ca 也经常以几种不相同的配位数出现。 $\text{Ca}-\text{O}$ 间距通常是 $2.35\pm 0.1\text{\AA}$, 其最低值比最高值更为确切。如果 Ca 与 O 形成八面体配位, $\text{O}-\text{O}$ 间距为 $3.32\text{\AA}$, 这样, 表面就过于开放, 原子间将不接触。羟钙石, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中的 Ca 为八面体配位, $\text{O}-\text{O}$ 间距为 a 轴参数的间距, 即 $3.58\text{\AA}$ 。常见的配位数为 7, 多余的一个氧原子被推进八面体的一个面中。

较小的正离子 Al, Mg, Ti, Fe^{3+} , Mn 构成的八面体配位多面体, 其棱边长为 $2.7\sim 2.8\text{\AA}$ 。而较大的正离子 Ca, Na, K, Ba, Nb, Zr 和稀土元素构成八面体时, 其棱边长为 $3.8\text{\AA}$ 。在最后一组中 Ca 属于较小者。在较小的正离子硅酸盐中有一极限值, 其正离子多面体的棱边长约为 $2.7\text{\AA}$, 正好可以和硅酸盐四面体的棱边 (约为 $2.65\text{\AA}$) 相配合。较大的正离子的配位多面体的 $\text{O}-\text{O}$ 棱边较长, 需要有 Si_2O_7 这样的二个以上 SiO_4 四面体的基团, 才能和它配合。这使“硅酸盐的第二章”不同于第一章。在差别很小的情况下, 可以通过扭曲来调节。卷曲的片状纤蛇纹石 (温石棉) 就是一例^[14]。此例表明, 高分辨电子显微镜在原子层次上直接观察结构所具有的能力。这种方法比过去通过 X 射线衍射花样的条纹和精细特征来推论要好。

Brown 和 Shannon^[15] 以现代 Pauling 规则研究了正离子—氧键长的全部范围。他们用 417 个结构的数据绘出每个主要正离子的键长与键强度的关系曲线。有了经验关系以后, 就可以

反过来在分析很不规则的多面体的键系统时，分配静电力线。它们亦可用来预测氢原子的位置以及识别不同的氧化态。Brown和Shannon^[15]还证明，这个键强概念也适用于主要是共价键的情况。因此，在讨论硅酸盐结构的几何学时，不必先确定它们是离子型还是共价型的。

所得到的曲线还可以用来测定Born指数——实际上也就是原子的电子云“硬度”——其结果和微观弹性常数的测定结果很一致。因此，完全有根据把物理性质上的各向异性和键在原子层次上的各向异性联系起来。^[16]

1.2.2 描述Ca—O多面体的方法

描述不规则多面体的方法尚不能令人满意。I. D. Brown(个人通信, 1973)指出，可以将键系统当作网络，用Kirchhoff电流定律来处理通量守恒，但需外加一条件。此条件不是伏特定律，而是在每一特定的多面体中的键和键应该尽可能是相等的。

通常，配位多面体是用模型或立体图来描述的，可以直观地看到它们的形状。已有人提出了更完善的方法，例如分解为球谐函数或表示为键角的矩阵。即使那些由对称性最高的多面体扭曲而得到的多面体，也不容易精确描述。Murray-Ruot等^[17]表明，可以用对称坐标来描述 MX_4 （四面体）基团的扭曲，但是更复杂的多面体的代数学是很困难的。计算机用图解来表达结构，使人们更易于理解，但是作抽象的代数分析则不很成功。在这方面还有许多待改进的地方（第六节）。

1.2.2.1 液相中的尺寸

水溶液中，液相的相应原子基团资料日益增多。这些资料来自X射线、电子和中子散射。Caminiti和Radnai^[18]报导，水在 Al^{3+} 周围形成八面体配位时，铝—水的距离为 $1.87 \pm 0.15 \text{ \AA}$ （下一层水的12个水分子的距离是 $3.99 \pm 0.25 \text{ \AA}$ ）。与此相似， Mg^{2+} 有六个水分子在 $2.12 \pm 0.04 \text{ \AA}$ 处。甚至锂也是八面体配位的。 Ca^{2+} 有六个水分子在 $2.42 \text{ \AA}$ ^[19,20]。中子衍射表明，在4.49M的 $CaCl_2$ 水溶液中，配位数为 5.8 ± 0.2 ，其Ca—O距离为

$2.40 \pm 0.03 \text{ \AA}^3$ 。(21)

1.2.2.2 比容

根据 CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O (C, A, S, H)化合物的晶胞数据和组成, 可以算出结晶相的X射线密度。这样就得到结构体积和组成之间的关系。分析了83个化合物, (22)其体积用最小二乘法拟合。密度的观察值和完全按组成计算的值之间的总

均方根偏差为10.3%。所得到的比容为: $\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$ —— $23.2 \text{ \AA}^3$,

CaO —— $28.9 \text{ \AA}^3$, SiO_2 —— $38.0 \text{ \AA}^3$ $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ —— $11.5 \text{ \AA}^3$ 。

这表明, 四面体配位的硅所要求的开放结构对体积的贡献最大。然而, 如将截项包括进去, 且所有10项中体积均按下式计算(其中 n_1 是 $\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$ 的分子式数, n_2 是 CaO 的分子式数, ...):

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 + n_3 V_3 + n_4 V_4 + \frac{n_1 n_2}{\sum n_i} V_{12} + \frac{n_1 n_3}{\sum n_i} V_{13} + \dots$$

则比容为: $\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$ ——22.8, CaO ——28.8, SiO_2 ——

40.6, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ——14.3。相互作用项为 $V(\text{Al}/\text{Ca}) = +39.6$,

$V(\text{Al}/\text{Si}) = -19.6$, $V(\text{Al}/\text{H}) = 26.6$, $V(\text{Ca}/\text{Si}) = -24$,

$V(\text{Ca}/\text{H}) = -21$, $V(\text{Si}/\text{H}) = 2.7$ 。均方根误差约为7.7%。这

表明, 如果 Al_2O_3 和 CaO 两者同时存在, 体积会反常增大, 即堆砌不如预期的致密。但是, 如果混有其它物质时, 堆砌会得到改善。这很可能是因为无水铝酸钙中, 铝会填充更多的四面体位置(与生成八面体相比较)。将观察密度和计算密度作详细比较, 引起了人们对反常现象的注意。堆砌体积是Dent Glasser(23)讨论过的碱度对铝配位数影响的另一侧面。

1.3 聚合作用和共聚作用

1.3.1 硅酸盐离子