

# 第六届水泥化学及测试方法 学术会议论文集

PROCEEDINGS OF THE SIXTH  
SYMPOSIUM ON CEMENT CHEMISTRY  
AND ANALYSIS TECHNIQUES

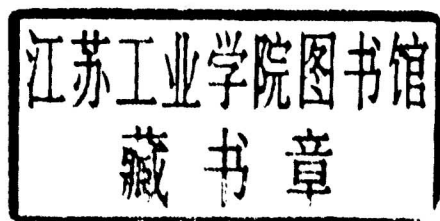
一九九四年十月 郑州  
OCT. 1994 ZHENGZHOU

# 第六届水泥化学及测试方法 学术会议

(1994年10月, 郑州)

水泥专业委员会水泥化学及测试方法学组主办

承办单位: 南京化工学院材料科学与工程系  
河南省建筑材料研究设计院  
中国长城铝业公司水泥厂



论文集编辑: 方永浩 王晓钧

论文集印刷: 南京化工学院印刷厂

# 第六届水泥化学及测试方法学术会议论文集

PROCEEDINGS OF THE SIXTH SYMPOSIUM ON CEMENT CHEMISTRY AND ANALYSIS TECHNIQUES

## 目 次

|                                                                          |                                 |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 3CaO · 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SrSO <sub>4</sub> 晶体结构的研究       | 冯修吉 童大懋 程 新 沈今川 宓锦校 ( 1 )       |
| Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2-x</sub> Al <sub>x</sub> O <sub>5</sub> 的量子化学研究 | 程 新 童大懋 冯修吉 ( 6 )               |
| 硅酸二钙的新用途 —— 陶瓷增韧剂                                                        | 陶顺衍 杨南如 陆天长 ( 12 )              |
| 3C <sub>2</sub> S · 3CaSO <sub>4</sub> · CaF <sub>2</sub> 的形成动力学         | 徐玲玲 楼宗汉 ( 19 )                  |
| 铁硫酸钙形成动力学                                                                | 陈益民 ( 25 )                      |
| 掺杂Mg <sup>2+</sup> 、Ba <sup>2+</sup> 、F <sup>-</sup> 等复合离子与阿利特形成速度关系的研究  | 徐先宇 杨利群 ( 33 )                  |
| 在CaO-C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> A-MgO-CaCl <sub>2</sub> 系统中矿物形成的研究  | 任祥泰 嵇 琳 苏慕珍 ( 40 )              |
| 高强高碱熟料和高硫煤煅烧高强熟料的研究                                                      | 李培铨 刘长发 苏慕珍 卢保山 李光明 葛文敏 ( 44 )  |
| 高抗硫D级水泥的研究                                                               | 丁树修 ( 50 )                      |
| 熟料的率值与某些操系数对新型干法窑熟料质量的影响                                                 | 吴亚文 董 玲 杨晓雁 喇华璞 ( 59 )          |
| 生料均匀性与熟料饱和比和强度的关系                                                        | 唐坚刚 喇华璞 ( 65 )                  |
| JK-4混凝土快速修补剂的研制及其性能研究                                                    | 孙光萍 缪昌文 薛建新 ( 71 )              |
| 道路水泥微膨胀耐磨硅酸盐水泥快硬水泥和无收缩快硬水泥生产技术                                           | 李培铨 ( 79 )                      |
| 高掺量矿渣沸石复合硅酸盐水泥的研究                                                        | 芦令超 张德成 丁 铸 ( 85 )              |
| 用石灰石矿渣生产复合水泥的研究                                                          | 高培伟 李东旭 付兴华 吴学权 杨祥和 ( 94 )      |
| 石灰石、外加剂对普通水泥性能的影响                                                        | 李东旭 高培伟 吴学权 张连庚 高洪生 杨祥和 ( 100 ) |
| 固硫渣双掺复合硅酸盐水泥的强度复合效应                                                      | 廉慧珍 刘爱明 ( 106 )                 |
| 颗粒级配对水泥性能影响的研究                                                           | 王爱勤 张承志 ( 112 )                 |
| CGM灌浆料的水化性能                                                              | 钟白茜 杨南如 仲晓林 孙跃生 沈华峰 ( 122 )     |
| 铁硫酸钙在不同条件下的水化及其机理                                                        | 陈益民 史立萍 ( 130 )                 |
| 蔗糖KOH对水泥熟料早期水化时水化硫铝酸钙形成的影响                                               | 王培铭 夏佩芬 黄少华 ( 138 )             |
| C <sub>3</sub> A <sub>3</sub> · CaSO <sub>4</sub> 的水化与膨胀机理               | 阎培如 杨文言 ( 146 )                 |
| 氯对阿利尼特水泥水化性能的影响                                                          | 嵇 琳 任祥泰 苏慕珍 ( 150 )             |
| 含氯相的水化研究                                                                 | 嵇 琳 任祥泰 苏慕珍 ( 156 )             |
| 阿利特硫铝酸钙水泥的水化机理                                                           | 范家骏 ( 163 )                     |
| 低水灰比条件下碱矿渣水泥的水化硬化                                                        | 芦令超 沈晓冬 严 生 吴学权 ( 172 )         |

|                                                                                                                                     |                                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Cs <sup>+</sup> 和Sr <sup>2+</sup> 在碱矿渣水泥放射性固化体中的固化机理                                                                                | 严 生 沈晓冬 芦令超 吴学权 温英惠 (179)                     |
| 高放废液碱矿渣水泥固化体中矿渣反应程度研究                                                                                                               | 沈晓冬 严 生 吴学权 唐明述 (185)                         |
| 磨细钢渣作泵送混凝土掺合料的性能及机理研究                                                                                                               | 仲晓林 孙跃生 官武伦 (190)                             |
| 硫铝酸盐水泥的水化产物——铝胶                                                                                                                     | 吴宗道 (196)                                     |
| 粉煤灰—石灰—水系统反应机理的探讨                                                                                                                   | 王晓钧 杨南如 钟白茜 (202)                             |
| 固-固相反应合成钙矾石                                                                                                                         | 龙世宗 邬燕容 王俊春 (209)                             |
| 粉煤灰掺量对硬化水泥浆体空隙率的影响                                                                                                                  | 沈 洋 廖一民 (215)                                 |
| 游离氧化钙对硬化水泥浆体体积膨胀的影响机制                                                                                                               | 施惠生 (221)                                     |
| A Role of The Metal Ions in The Macro-defect-free Cementitious Materials Made with Ordinary Portland Cement                         | CHOON-KEUN PARK DONG-WON CHO HEE-GAP OH (226) |
| 钢筋在混凝土模拟孔溶液及水泥净浆中的腐蚀电化学行为                                                                                                           | 储 炜 史苑蓂 魏宝明 (237)                             |
| 磷酸对镁水泥抗水性影响的研究                                                                                                                      | 俞国英 李郑辉 (244)                                 |
| MgO-MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O系统中5.1.8相与3.1.8相稳定和转化条件研究                                                                    | 徐先宇 杨利群 (253)                                 |
| 铝硅酸溶胶—MgSiF <sub>6</sub> —H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 系统的 <sup>27</sup> Al、 <sup>29</sup> Si、 <sup>31</sup> P NMR和XRD研究          | 方永浩 杨南如 冈田能彦 增田嗣也 高田 みのり (259)                |
| TMS-GC法和 <sup>31</sup> P、 <sup>29</sup> Si-NMR法研究CaO-SiO <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -H <sub>2</sub> O系统中CBC材料的水化特性 | 冯秀平 杨南如 (266)                                 |
| 白水泥熟料的相分析研究                                                                                                                         | 吴宗道 陈益民 周福征 李 芳 (274)                         |
| 油井水泥浆体中盐(NaCl)结晶分布及形态研究                                                                                                             | 周兴山 谭震球 林 鲜 霍明江 张 颖 (283)                     |
| 水泥水化体中凝胶物的测定                                                                                                                        | 史立萍 陈益民 (292)                                 |
| SH-R道路水泥的水泥石结构初探                                                                                                                    | 沈支全 丁建华 徐兴宝 (297)                             |
| 硬化水泥浆体微结构的定量分析及其与抗压强度的关系                                                                                                            | 廉慧珍 王智敏 李兆仲 杨人和 (305)                         |
| 关于用SEM研究水泥浆体原始断面应注意的问题                                                                                                              | 王培铭 (312)                                     |
| 用EDS研究水泥浆体原始断面的局限性                                                                                                                  | 王培铭 (318)                                     |
| 电导法快速测定水泥中三氧化硫                                                                                                                      | 于京华 王秀芳 马 勇 陆 勇 (323)                         |
| 对乙酰氮氯磷光度法测定含铬水泥中铬(VI)含量                                                                                                             | 王秀芳 于京华 凌永萍 (326)                             |
| 苛性白云石氯氧镁水泥的特性                                                                                                                       | 张 颖 余学飞 (329)                                 |

## $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrSO}_4$ 晶体结构的研究

冯修吉 童大魁 程 新 沈今川 廖锦校  
(武汉工业大学) (中国地质大学)

### 摘 要

用 $\text{PbCl}_2$ 作为助熔剂,制成了尺寸60-120微米的 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrSO}_4$ 单晶。经结构解析获得其全套结构参数为:空间群, $I\bar{4}3m$ ;晶胞参数, $a=b=c=9.210(4)\text{\AA}$   $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ;晶胞体积 $781.23\text{\AA}^3$ ;密度为 $2.8\text{g/cm}^3$ 。并测得了各原子坐标,键长及键角等数据。另外,还发现了一种 $3\text{CA} \cdot \text{SrSO}_4$ 的超结构。

关键词:单晶; $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrSO}_4$ ;晶胞参数

### 一. 前 言

$3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrSO}_4$ (以下简为 $3\text{CA} \cdot \text{SrSO}_4$ )是水化活性高于 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 的胶凝矿物,具有较高的水化强度<sup>[1][2]</sup>。关于 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 的研究已经很多<sup>[3]</sup>,其结构也已通过单晶X-射线分析精确测定<sup>[3]</sup>。而 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrSO}_4$ 的研究所见不多,也没有见到其单晶结构的数据。本文试图用助熔剂法来合成其单晶,为它的结构分析以及其构效关系的研究创造条件。助熔剂法是将含晶体成分的物质在高温下熔融于低熔点助熔剂熔体内,形成均匀饱和溶液,然后通过缓慢降温法或其它方法形成过饱和溶液,使晶体析出。本文选择 $\text{PbCl}_2$ 作为助熔剂,制成了尺寸60-120微米的 $3\text{CA} \cdot \text{SrSO}_4$ 单晶并解析出其结构。

### 二. 单晶制备

#### 1. 实验用原材料

用分析纯 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrSO}_4$ 作原料,用分析纯 $\text{PbCl}_2$ 作助熔剂。

#### 2. 单晶烧制

将各原料分别磨细(过200目筛)后按摩尔比 $\text{CaCO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SrSO}_4=3:3:1$ 配料,混匀后制成 $\phi 20 \times 5 \pm 1\text{mm}$ 的试饼,装于刚玉坩锅中置于硅碳棒高温炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率烧至 $1350^\circ\text{C}$ ,保温140分钟后取出风冷至室温,磨细后置于干燥器中备用。经XRD分析为 $3\text{CA} \cdot \text{SrSO}_4$ 粉晶。

把烧制的 $3\text{CA} \cdot \text{SrSO}_4$ 粉晶和 $\text{PbCl}_2$ ,按重量比 $3\text{CA} \cdot \text{SrSO}_4:\text{PbCl}_2=1:25$ 混合均匀,放于加热的铂金坩锅中,在硅碳棒高温炉中加热至 $850^\circ\text{C}$ ,保温24小时,然后升至 $950^\circ\text{C}$ ,再保温12小时,

最后升至1020℃，保温36小时后取出冷至室温，制得的样品在单偏光镜下观察，发现大部分晶体颗粒尺寸为60-120微米，这些单晶在正交镜下全消光，用油浸法测其折射率为1.573，在立体显微镜下观察，它们是有规则的菱形十二面体，半透明，有微弱的暗黄色。

### 三. 晶体结构解析

#### 1. 强度收集条件与晶胞参数测定

在双目镜下选择具有完好的菱形十二面体的单晶颗粒供测定用，颗粒体积约为 $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ 。测试仪器为理学RSA-5RP强功率转靶四圆单晶衍射仪，X光源为 $\text{MoK}\alpha_1$  ( $\lambda = 0.70926 \times 10^{-10}$ )，石墨单色器，电压/电流为50KV/mA，狭缝 $H=3/4^\circ$ ， $V=3/4^\circ$ ，准直器 $\phi=1 \text{ mm}$ ，扫描速度为 $4^\circ/\text{分}$ ，强度数据的收集范围为 $0-70^\circ$  ( $\sin\theta/\lambda=0.81$ )，设置消光条件为 $h+k+l \neq 2n$  (体心格子)，采用最小独立衍射区收集强度数据： $h=0 \sim 14, k=0 \sim 14, l=0 \sim 14, |k| > |l| > |h|$ 。总共收集到130个 $F > F(\sigma)$ 的独立衍射点，最终参予计算的 $F > 5F(\sigma)$ 的独立衍射点有47个，R因子为0.07。晶胞参数由25个反射点进行最小二乘法修正获得。其值为 $a=b=c=9.210(4)\text{\AA}$   $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，晶胞体积 $781.23\text{\AA}^3$ ，密度为 $2.8\text{g/cm}^3$ 。

#### 2. 空间群的测定

根据消光规律和衍射强度数据统计得到衍射群为 $m\bar{3}m$ ，其可能的空间群为 $I432$ (No. 211)， $I43m$ (No. 217)， $I\bar{m}\bar{3}m$ (No. 229)。强度数据统计处理得到归一结构因子 $E_h$ 分布如表1所示， $\langle |E_h - 1| \rangle$ 值小于非中心对称理论值0.736，表明晶体没有对称中心。由于单位晶胞中 $z=2$ ，

表1 归一结构因子 $E_h$ 分布

|                             |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\sin(\theta)/\lambda$      | 0.00 | 0.07 | 0.14 | 0.21 | 0.28 | 0.35 | 0.42 | 0.49 | 0.56 | 0.63 | 0.70 |
| R.M.S. ( $E_h$ )            | 0.00 | 0.27 | 0.69 | 0.80 | 0.84 | 0.89 | 1.05 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| $\langle  E_h - 1  \rangle$ | 0.00 | 0.92 | 0.51 | 0.59 | 0.71 | 0.60 | 0.60 | 0.65 | 0.48 | 0.53 | 0.47 |

因此有8个Ca。根据空间群的点群对称Ca在 $I43m$ 和 $I432$ 两个空间群中只能占据c套Wyckoff位置( $x, x, x$ )和 $(1/4, 1/4, 1/4)$ 。这两种位置的区别是： $I43m$ 中的c位置在立方晶胞的体对角线上，是可变的；而 $I432$ 中的c位置是固定的。在结构分析中，试用这两个空间群，表明选用 $I43m$ 更为合理。

#### 3. 结构解析

根据晶体化学空间群对称考虑，S原子应占据原点(0, 0, 0)位置，Al原子占据 $(1/4, 1/2, 0)$ 位置，通过差值富里叶法分别确定Ca(Sr)<sub>1</sub>, O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>的位置，在富里叶图上，除了Ca(Sr)<sub>1</sub>位置外，在(0.224, 0.224, 0.224)处出现一个较大的峰，这个位置放Al或放S原子都不合适。我们考虑，这是部分Ca(Sr)原子占据的位置，称它为Ca(Sr)<sub>2</sub>。Ca(Sr)在Ca(Sr)<sub>1</sub>和Ca(Sr)<sub>2</sub>的位置上是随机分布的。有58%的Ca和51%的Sr占据Ca(Sr)<sub>1</sub>的位置，其余的42%的Ca和49% Sr占据Ca

(Sr)<sub>2</sub>的位置。

全部原子坐标见表2, 对参数进行全矩阵最小二乘法修正, 经各向同性温度因子修正得偏差因子R=0.07。所有计算均在微机上利用SHELEX76结构解析软件包上进行。

表2 原子坐标, 占位度和各向同性温度因子

| 原子              | X/A        | Y/B        | Z/C        | K          | U11         |
|-----------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| S               | 0.0000(0)  | 0.0000(0)  | 0.0000(0)  | 0.0417(0)  | 0.1057(161) |
| Al              | 0.2500(0)  | 0.5000(0)  | 0.0000(0)  | 0.2500(0)  | 0.0142(36)  |
| CA <sub>1</sub> | 0.1900(17) | 0.1900(17) | 0.1900(17) | 0.0721(26) | 0.0048(39)  |
| SR <sub>1</sub> | 0.1900(17) | 0.1900(17) | 0.1900(17) | 0.0213(9)  | 0.0048(39)  |
| CA <sub>2</sub> | 0.2237(27) | 0.2237(27) | 0.2237(27) | 0.0529(26) | 0.0568(135) |
| SR <sub>2</sub> | 0.2237(27) | 0.2237(27) | 0.2237(27) | 0.0204(9)  | 0.0568(135) |
| O <sub>1</sub>  | 0.3988(49) | 0.3988(49) | 0.3988(49) | 0.1667(0)  | 0.1849(201) |
| O <sub>2</sub>  | 0.1547(17) | 0.1547(17) | 0.4519(22) | 0.5000(0)  | 0.0268(78)  |

另外, 我们还发现了3CA·SrSO<sub>4</sub>的一种超结构, 属斜方晶系, 晶胞参数为a' = 28.25Å, b' = 37.14Å, c' = 13.06Å。

#### 四. 结构描述

3CA·SrSO<sub>4</sub>中Al-O四面体供角相连接, 构成笼子状的Al-O架状骨干(见图1), 六个[AlO<sub>4</sub>]组成的四元环(每两个分别平行于[1 0 0], [0 1 0], [0 0 1])和八个[AlO<sub>4</sub>]组成的六元环

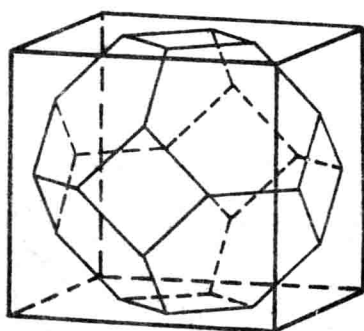


图1. 四元环和六元环组成的Al-O架状结构

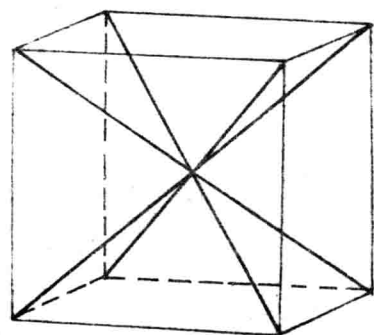


图2. 孔道位置

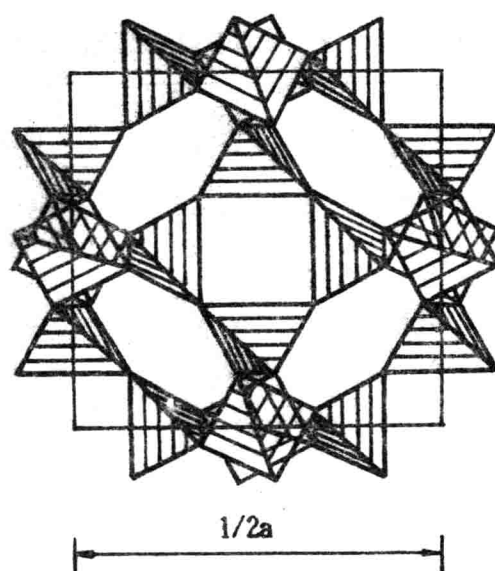


图3. 笼状结构沿  $c$  轴投影 (中间孔洞为  $[SO_4]$ )

(每两个分别平行于  $[1\ 1\ 1]$ ,  $[\bar{1}\ 1\ 1]$ ,  $[1\ \bar{1}\ 1]$ ,  $[1\ 1\ \bar{1}]$ ) 构成了它的主体结构。这些笼子按八次配位堆积, 每个六元环为两个笼子共有, 沿六元环法线方向确定了一套孔道位置 (图2), 它们平行于  $L^3$ , 并相交于单位晶胞的角顶和中心, 从而形成了一个大的“洞穴”, “洞穴”中间由  $[SO_4]$  四面体占据 (图3), 在单位晶胞的体对角线上, 分布着  $Ca(Sr)_1$  和  $Ca(Sr)_2$  原子。主要的键长和键角数据见表3和表4, 从表中可以看出, Al、S原子都与氧原子成四配位, 形成铝氧四面体和硫氧四面体。Ca和Sr的配位很不规则,  $Ca(Sr)_1$  为九配位, 而  $Ca(Sr)_2$  为七配位, 构成了复杂的配位多面体。

表3 主要键长 (Å)

|                      |         |                      |         |                |         |
|----------------------|---------|----------------------|---------|----------------|---------|
| $Ca(Sr)_1 - O_{47}$  | 2.45553 | $Ca(Sr)_2 - O_{47}$  | 2.28581 | $Al - O_{190}$ | 1.73108 |
| $Ca(Sr)_1 - O_{43}$  | 2.45553 | $Ca(Sr)_2 - O_{43}$  | 2.28581 | $Al - O_{47}$  | 1.73108 |
| $Ca(Sr)_1 - O_{39}$  | 2.45553 | $Ca(Sr)_2 - O_{39}$  | 2.28581 | $Al - O_{161}$ | 1.73108 |
| $Ca(Sr)_1 - O_{215}$ | 2.92072 | $Ca(Sr)_2 - O_{63}$  | 2.79323 | $Al - O_{54}$  | 1.73108 |
| $Ca(Sr)_1 - O_{211}$ | 2.92072 | $Ca(Sr)_2 - O_{172}$ | 2.96225 | $S - O_{215}$  | 1.61436 |
| $Ca(Sr)_1 - O_{207}$ | 2.92072 | $Ca(Sr)_2 - O_{161}$ | 2.96225 | $S - O_{211}$  | 1.61436 |
| $Ca(Sr)_1 - O_{150}$ | 2.98335 | $Ca(Sr)_2 - O_{150}$ | 2.96225 | $S - O_{207}$  | 1.61436 |
| $Ca(Sr)_1 - O_{172}$ | 2.98335 |                      |         | $S - O_{197}$  | 1.61436 |
| $Ca(Sr)_1 - O_{161}$ | 2.98335 |                      |         |                |         |

表4 主要键角(°)

|                                                               |           |                                                               |           |
|---------------------------------------------------------------|-----------|---------------------------------------------------------------|-----------|
| (215) O <sub>1</sub> - S - (211) O <sub>1</sub>               | 109.47120 | (215) O <sub>1</sub> - Ca <sub>1</sub> - (207) O <sub>1</sub> | 53.65417  |
| (215) O <sub>1</sub> - S - (207) O <sub>1</sub>               | 109.47120 | (215) O <sub>1</sub> - Ca <sub>1</sub> - (150) O <sub>2</sub> | 111.63310 |
| (215) O <sub>1</sub> - S - (197) O <sub>1</sub>               | 109.47120 | (215) O <sub>1</sub> - Ca <sub>1</sub> - (172) O <sub>2</sub> | 66.01746  |
| (211) O <sub>1</sub> - S - (207) O <sub>1</sub>               | 109.47120 | (215) O <sub>1</sub> - Ca <sub>1</sub> - (161) O <sub>2</sub> | 111.63310 |
| (211) O <sub>1</sub> - S - (197) O <sub>1</sub>               | 109.47120 | (211) O <sub>1</sub> - Ca <sub>1</sub> - (207) O <sub>1</sub> | 53.65417  |
| (207) O <sub>1</sub> - S - (197) O <sub>1</sub>               | 109.47120 | (211) O <sub>1</sub> - Ca <sub>1</sub> - (150) O <sub>2</sub> | 111.63310 |
|                                                               |           | (211) O <sub>1</sub> - Ca <sub>1</sub> - (172) O <sub>2</sub> | 111.63310 |
| (190) O <sub>2</sub> - Al - (47) O <sub>2</sub>               | 119.06740 | (211) O <sub>1</sub> - Ca <sub>1</sub> - (161) O <sub>2</sub> | 66.01746  |
| (190) O <sub>2</sub> - Al - (161) O <sub>2</sub>              | 104.89690 | (207) O <sub>1</sub> - Ca <sub>1</sub> - (150) O <sub>2</sub> | 66.01746  |
| (190) O <sub>2</sub> - Al - (54) O <sub>2</sub>               | 104.89690 | (207) O <sub>1</sub> - Ca <sub>1</sub> - (172) O <sub>2</sub> | 111.63310 |
| (47) O <sub>2</sub> - Al - (161) O <sub>2</sub>               | 104.89690 | (207) O <sub>1</sub> - Ca <sub>1</sub> - (161) O <sub>2</sub> | 111.63310 |
| (47) O <sub>2</sub> - Al - (54) O <sub>2</sub>                | 104.89690 | (150) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (172) O <sub>2</sub> | 118.35630 |
| (161) O <sub>2</sub> - Al - (54) O <sub>2</sub>               | 119.06740 | (150) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (161) O <sub>2</sub> | 118.35630 |
|                                                               |           | (172) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (161) O <sub>2</sub> | 118.35630 |
| (47) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (43) O <sub>2</sub>   | 104.03930 | (47) O <sub>2</sub> - Ca <sub>2</sub> - (43) O <sub>2</sub>   | 115.71900 |
| (47) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (39) O <sub>2</sub>   | 104.03930 | (47) O <sub>2</sub> - Ca <sub>2</sub> - (39) O <sub>2</sub>   | 115.71900 |
| (47) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (215) O <sub>1</sub>  | 96.68511  | (47) O <sub>2</sub> - Ca <sub>2</sub> - (63) O <sub>1</sub>   | 77.88767  |
| (47) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (211) O <sub>1</sub>  | 96.68511  | (47) O <sub>2</sub> - Ca <sub>2</sub> - (172) O <sub>2</sub>  | 61.48088  |
| (47) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (207) O <sub>1</sub>  | 145.87960 | (47) O <sub>2</sub> - Ca <sub>2</sub> - (161) O <sub>2</sub>  | 61.48088  |
| (47) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (150) O <sub>2</sub>  | 148.10290 | (47) O <sub>2</sub> - Ca <sub>2</sub> - (150) O <sub>2</sub>  | 170.83050 |
| (47) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (172) O <sub>2</sub>  | 59.68224  | (43) O <sub>2</sub> - Ca <sub>2</sub> - (39) O <sub>2</sub>   | 115.71900 |
| (47) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (161) O <sub>2</sub>  | 59.68224  | (43) O <sub>2</sub> - Ca <sub>2</sub> - (63) O <sub>1</sub>   | 77.88768  |
| (43) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (39) O <sub>2</sub>   | 104.03930 | (43) O <sub>2</sub> - Ca <sub>2</sub> - (172) O <sub>2</sub>  | 170.83050 |
| (43) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (215) O <sub>1</sub>  | 145.87960 | (43) O <sub>2</sub> - Ca <sub>2</sub> - (161) O <sub>2</sub>  | 61.48087  |
| (43) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (211) O <sub>1</sub>  | 96.68511  | (43) O <sub>2</sub> - Ca <sub>2</sub> - (150) O <sub>2</sub>  | 61.48088  |
| (43) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (207) O <sub>1</sub>  | 96.68511  | (39) O <sub>2</sub> - Ca <sub>2</sub> - (63) O <sub>1</sub>   | 77.88767  |
| (43) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (150) O <sub>2</sub>  | 59.68225  | (39) O <sub>2</sub> - Ca <sub>2</sub> - (172) O <sub>2</sub>  | 61.48087  |
| (43) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (172) O <sub>2</sub>  | 148.10290 | (39) O <sub>2</sub> - Ca <sub>2</sub> - (161) O <sub>2</sub>  | 170.83050 |
| (43) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (161) O <sub>2</sub>  | 59.68224  | (39) O <sub>2</sub> - Ca <sub>2</sub> - (150) O <sub>2</sub>  | 61.48087  |
| (39) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (215) O <sub>1</sub>  | 96.68511  | (63) O <sub>1</sub> - Ca <sub>2</sub> - (172) O <sub>2</sub>  | 92.94278  |
| (39) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (211) O <sub>1</sub>  | 145.87960 | (63) O <sub>1</sub> - Ca <sub>2</sub> - (161) O <sub>2</sub>  | 92.94278  |
| (39) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (207) O <sub>1</sub>  | 96.68511  | (63) O <sub>1</sub> - Ca <sub>2</sub> - (150) O <sub>2</sub>  | 92.94278  |
| (39) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (150) O <sub>2</sub>  | 59.68224  | (172) O <sub>2</sub> - Ca <sub>2</sub> - (161) O <sub>2</sub> | 119.73880 |
| (39) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (172) O <sub>2</sub>  | 59.68224  | (172) O <sub>2</sub> - Ca <sub>2</sub> - (150) O <sub>2</sub> | 119.73880 |
| (39) O <sub>2</sub> - Ca <sub>1</sub> - (161) O <sub>2</sub>  | 148.10290 | (161) O <sub>2</sub> - Ca <sub>2</sub> - (150) O <sub>2</sub> | 119.73880 |
| (215) O <sub>1</sub> - Ca <sub>1</sub> - (211) O <sub>1</sub> | 53.65416  |                                                               |           |

## 五. 结 语

1. 选择PbCl<sub>2</sub>作助熔剂成功地烧制了60-120μm的3CA·SrSO<sub>4</sub>单晶。
2. 经结构解析获得3CA·SrSO<sub>4</sub>的单晶结构数据为：空间群，I4<sub>3</sub>m；晶胞参数，a=b=c=9.210(4)Å α=β=γ=90°；晶胞体积781.23Å<sup>3</sup>；密度为2.8g/cm<sup>3</sup>。并测得了各原子坐标，键长及键角等数据。为3CA·SrSO<sub>4</sub>的构效关系的研究提供了条件。
3. 发现了一种3CA·SrSO<sub>4</sub>的超结构，属斜方晶系，晶胞参数为a'=28.25Å，b'=37.14Å，c'=13.06Å。

## 参考文献

- [1] I.Teoreanu, et al., Il Cemento, 1,1986
- [2] I.Teoreanu, M. Georgescu. Il Cemento, 4,1986
- [3] 冯修吉, 廖广林. 武汉工业大学学报, 3(1988)1

## $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ 的计算量子化学研究

程 新 童大懋 冯修吉  
(武汉工业大学)

### 摘 要

用最近发展起来的量子化学的SCC-DV- $X\alpha$  计算方法对 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ 中的 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  (即 $\text{C}_2\text{F}$ )和 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ 进行了计算分析。认为 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ 系统中水化活性随Al的增加而提高的本质原因是: (1)Al的引入取代Fe后, Al的净电荷比Fe高, 易吸收水分子的孤对电子; (2)Al-O键比Fe-O键弱, 易断裂而容易反应。

关键词 量子化学; SCC-DV- $X\alpha$ ;  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$

### 一. 前 言

量子化学是将量子力学的原理应用到化学中的一门新的学科, 经过化学家们的努力, 其计算方法在近几十年里取得了很大的发展。因它能定性和定量地阐明许多分子、原子和电子尺度级的问题而日益受到重视, 已在化学、固体物理、生物和材料科学中得到广泛的应用, 取得了一批极富理论和实践意义的成果。特别是近几十年来, 由于电子计算机技术的飞速发展和普及, 量子化学计算变得更快速和更方便, 可以预言, 在不久的将来, 计算量子化学将在所涉及领域发挥越来越重要的作用。正如1966年诺贝尔化学奖获得者Mulliken所预言的: “一个计算化学家的时代正在到来”。

冯修吉、陶从喜、闵新民等<sup>[1]</sup>首次将计算量子化学引入到水泥化学领域, 对 $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$ 和 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 等矿物进行了量子化学计算, 得出了 $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ 的活性高于 $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$ 的本质原因是 $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ 中的Ca-O键比 $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$ 的Ca-O键弱。余其俊、冯修吉<sup>[2]</sup>等也用此法对 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ 进行了量子化学计算, 认为 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ 的水化活性高于 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 。

$\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ 是硅酸盐水泥矿物中铁相固溶体的部分组成, 一般认为其活性随矿物中铝含量的增加而提高<sup>[3]</sup>, 本文用最新发展起来的SCC-DV- $X\alpha$  方法<sup>[3]</sup>对 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ 中的 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  (即 $\text{C}_2\text{F}$ )和 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ 进行计算量子化学研究, 试图以此两矿物为例从原子的层次来说明该系统活性差异的原因。

### 二. 量子化学计算方法简介<sup>[3]</sup>

#### 1. 从头算法(ab initio)

从头算法<sup>[5]</sup>是以三个近似为出发点: (1)采用非相对论的量子理论, 即从Schrodinger 方程出发; (2)使用Born-Oppenheimer近似; (3)轨道近似, 即单粒子函数的近似。除这些近似外, 它不借助于任何经验参数, 所以称为从头算法。从头算法实质上是以分子轨道为基础的, 它以Hartree-Fock-Roothaan方程作为出发点, 适当地选取基函数后, 计算各种所需要的积分, 然后进行自洽求解。

## 2. CNDO法(Complete Neglecting Differential Overlap)

从头计算法的主要困难在于多中心积分,特别是电子排斥积分的计算,而这些积分的数值都很小,作为一种近似,可以忽略这类积分,这样只剩下单中心积分和双中心积分,同时只考虑价电子而把内层电子和原子核一起看作一个不变的原子实。这就是CNDO法的基本思想。

CNDO有两套参量化手续,一套为CNDO/1,后来Pople<sup>[6]</sup>[7]等提出第二套参量化方法,称为CNDO/2法,它广泛的应用于分子的几何构型和电荷分布等方面的计算。

## 3. EHMO法(Extended Huckel Molecular Orbital)

EHMO法是由R.Hoffmann在HMO法的基础上再进一步近似而发展起来的一种近似方法,所以被称为扩展的HMO法。它的主要特点是计算工作量小,对较大分子体系定性结论基本可靠。

## 4. X $\alpha$ 方法

X $\alpha$  计算方法<sup>[8]</sup>[9]是Slater在1951年首先提出的,通过将电子交换作用能用其统计平均来近似,代入Hartree-Fock方程,得到X $\alpha$  方程

$$[-\nabla^2 + V_c(1) + V_{x\alpha}]U_k(1) = E_k U_k$$

式中,  $\nabla^2$ 为Laplace算符,  $V_c(1)$ 为Coulomb作用势能,  $U_k$ 为空间自旋轨道,  $E_k$ 为轨道能量。

本文所采用的电荷自洽离散变分X $\alpha$  方法(Self-Consistent-Charge Discrete Variational X $\alpha$ , 简称SCC-DV-X $\alpha$ ), 是D.Ellis等<sup>[10]</sup>于1976年提出并发展的,它是通过在位形空间中选择一组离散的取样点,用相应的单粒子方程的近似解确定误差函数,通过对尝试函数中的适当函数求积分,使误差函数对所有取样点求极小值,从而得到久期方程,写成矩阵形式为

$$HC = \epsilon SC$$

式中,  $H$ 是哈密顿矩阵元,  $S$ 是重叠矩阵元,久期方程用常规方程求解,矩阵元用离散变分法进行计算,从而可使计算大大简化。

# 三. $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ 的量子化学计算

计算所用程序是由四川大学从美国西北大学引进,并发展成可计算 17 个点群。计算是在CYBER-930小型机上进行的。其计算要输入与分子模型有关的及与结构中原子属性有关的数据。

## 1. $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ 的结构描述

$\text{Ca}_2\text{F}$ 的计算分子模型是根据Jan Berggren<sup>[11]</sup>所测定的晶体结构数据。其结构参数为:空间群Pnma;  $a=5.4253 \pm 0.0005\text{\AA}$ ,  $b=14.7687 \pm 0.0017\text{\AA}$ ;  $c=5.5980 \pm 0.0005\text{\AA}$ 。其原子坐标,主要键长和键角分别示于表1和表2。 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ 的计算分子模型是根据 Colville 和 Geller<sup>[12]</sup>所测定的晶体结构数据。其结构参数为:空间群Ibm2;  $a=5.588 \pm 0.005\text{\AA}$ ,  $b=14.61 \pm 0.02\text{\AA}$ ,  $c=5.380 \pm 0.005\text{\AA}$ 。其原子坐标,主要键长和键角分别示于表3和表4。由于引入的Al同Fe是一个位置, Ca的位置基本不变,因此在选取模型时只考虑Fe(Al)和氧的配合情况,能反映两种矿物的结构差异。图1是两种矿物的[Fe,Al]-O结构示意图。

表1.  $\text{Ca}_2\text{F}$ 的原子坐标

| 原子              | X/A        | Y/B        | Z/C        |
|-----------------|------------|------------|------------|
| Ca              | 0.4817(2)  | 0.1080(1)  | 0.0231(2)  |
| Fe <sub>1</sub> | 0          | 0          | 0          |
| Fe <sub>2</sub> | -0.0541(2) | 1/4        | -0.0659(2) |
| O <sub>1</sub>  | 0.2623(7)  | -0.0154(3) | 0.2377(6)  |
| O <sub>2</sub>  | 0.0224(8)  | 0.1406(3)  | 0.0715(6)  |
| O <sub>3</sub>  | 0.5981(10) | 1/4        | -0.1243(8) |

表2.  $C_{2}F$ 的主要键长( $\text{\AA}$ )和键角( $^{\circ}$ )

| 键长               |          | 键角                            |            |
|------------------|----------|-------------------------------|------------|
| $Fe_1 - O_1(1)$  | 1.961(4) | $O_1(1) - Fe_1(1) - O_1(2)$   | 92.53(3)   |
| $Fe_1 - O_1(2)$  | 1.968(4) | $O_1(1) - Fe_1(1) - O_2(1)$   | 86.80(16)  |
| $Fe_1 - O_2(1)$  | 2.118(4) | $O_1(2) - Fe_1(1) - O_2(1)$   | 89.41(16)  |
| $Fe_2 - O_2(1)$  | 1.837(4) | $O_2(1) - Fe_2(1) - O_1(9)$   | 123.19(24) |
| $Fe_2 - O_3(10)$ | 1.915(5) | $O_2(1) - Fe_2(1) - O_3(10)$  | 107.11(14) |
| $Fe_2 - O_3(11)$ | 1.921(5) | $O_2(1) - Fe_2(1) - O_3(11)$  | 106.30(14) |
|                  |          | $O_3(10) - Fe_2(1) - O_3(11)$ | 105.62(14) |

表3.  $Ca_2Fe_{1.43}Al_{0.57}O_5$ 的原子坐标

| 原子           | X/A       | Y/B       | Z/C       |
|--------------|-----------|-----------|-----------|
| Ca           | 0.0270(1) | 0.1084(1) | 0.4910(3) |
| $[Fe, Al]_1$ | 0         | 0         | 0         |
| $[Fe, Al]_2$ | 0.9293(2) | 1/4       | 0.9516(4) |
| $O_1$        | 0.2533(8) | 0.9856(2) | 0.2520(8) |
| $O_2$        | 0.0687(6) | 0.1429(2) | 0.0269(8) |
| $O_3$        | 0.8688(8) | 1/4       | 0.6147(9) |

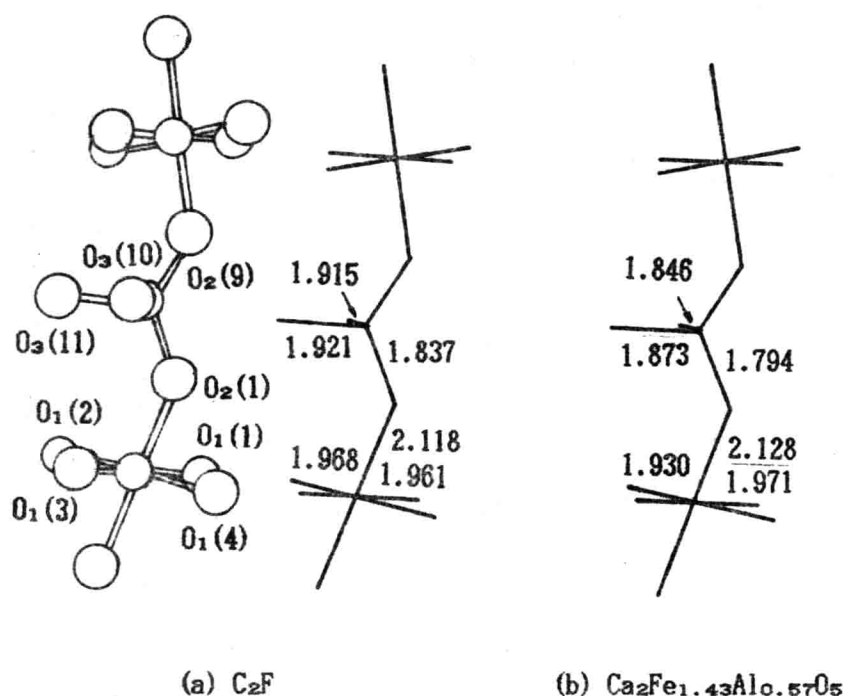
图1.  $[Fe, Al]-O$ 结构示意图  
(小圆表示 $[Fe, Al]$ , 大圆表示 $O$ )

表4.  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$  的主要键长(Å)和键角(°)

| 键长                                          |          |  | 键角                                                              |          |  |
|---------------------------------------------|----------|--|-----------------------------------------------------------------|----------|--|
| $[\text{Fe}, \text{Al}]_1 - \text{O}_1(1)$  | 1.971(5) |  | $\text{O}_1(1) - [\text{Fe}, \text{Al}]_1(1) - \text{O}_1(2)$   | 93.1(3)  |  |
| $[\text{Fe}, \text{Al}]_1 - \text{O}_1(2)$  | 1.930(5) |  | $\text{O}_1(1) - [\text{Fe}, \text{Al}]_1(1) - \text{O}_2(1)$   | 85.9(1)  |  |
| $[\text{Fe}, \text{Al}]_1 - \text{O}_2(1)$  | 2.128(5) |  | $\text{O}_1(2) - [\text{Fe}, \text{Al}]_1(1) - \text{O}_2(1)$   | 89.7(1)  |  |
| $[\text{Fe}, \text{Al}]_2 - \text{O}_2(1)$  | 1.794(4) |  | $\text{O}_2(1) - [\text{Fe}, \text{Al}]_2(1) - \text{O}_1(9)$   | 121.3(2) |  |
| $[\text{Fe}, \text{Al}]_2 - \text{O}_3(10)$ | 1.846(6) |  | $\text{O}_2(1) - [\text{Fe}, \text{Al}]_2(1) - \text{O}_3(10)$  | 107.7(7) |  |
| $[\text{Fe}, \text{Al}]_2 - \text{O}_3(11)$ | 1.873(6) |  | $\text{O}_2(1) - [\text{Fe}, \text{Al}]_2(1) - \text{O}_3(11)$  | 106.1(1) |  |
|                                             |          |  | $\text{O}_3(10) - [\text{Fe}, \text{Al}]_2(1) - \text{O}_3(11)$ | 107.0(2) |  |

## 2. 模型的选取

由于整个晶胞所含原子种类及数目很多, 不可能全部考虑进行计算, 要利用结构中的局部对称性来选取计算模型。从结构图(图1)上看, 两矿物均含有 $[\text{Al}, \text{Fe}]$ -O四面体和八面体, 但都较正四、八面体有偏移。在计算中将其近似处理成 $\text{C}_2\text{V}$ 对称型, 并利用Watson原理, 在其八面体结构周围补充三个钙原子和一个铁原子, 在其四面体结构周围补充一个钙原子和一个铁原子, 以保持电中性平衡。计算模型示意图2, 计算坐标示于表5至表8。

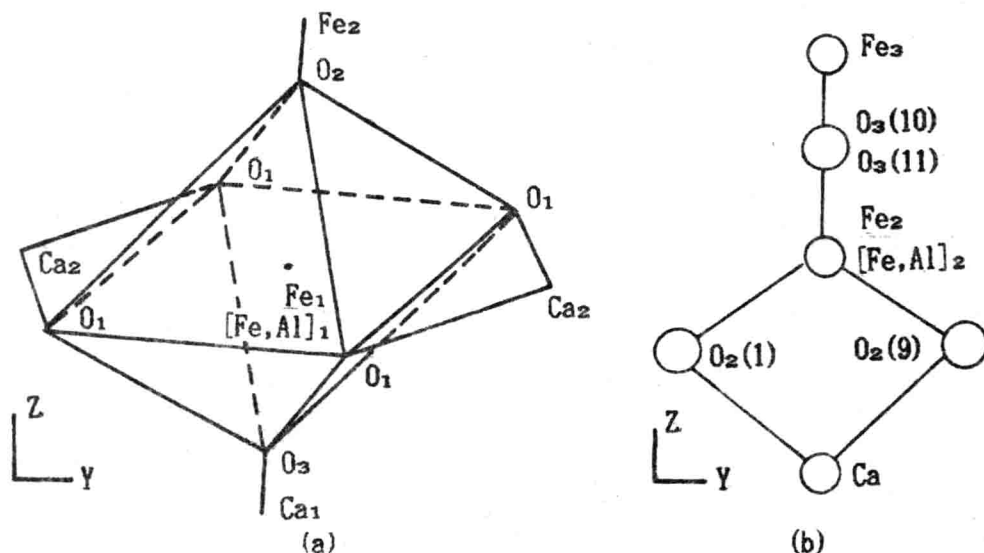


图2. 计算所用模型 (a)-八面体 (b)-四面体

表5.  $\text{C}_2\text{F}$ 中八面体  
的计算坐标(原子单位)

| 原子            | x     | y     | z      |
|---------------|-------|-------|--------|
| $\text{Fe}_1$ | 0     | 0     | 0      |
| $\text{O}_1$  | 2.626 | 2.626 | 0      |
| $\text{O}_2$  | 0     | 0     | 4.004  |
| $\text{O}_3$  | 0     | 0     | -4.004 |
| $\text{Fe}_2$ | 0     | 0     | 6.999  |
| $\text{Ca}_1$ | 0     | 0     | -5.999 |
| $\text{Ca}_2$ | 0     | 5.490 | 0      |

表6.  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ 中  
八面体的计算坐标(原子单位)

| 原子                         | x     | y     | z      |
|----------------------------|-------|-------|--------|
| $[\text{Fe}, \text{Al}]_1$ | 0     | 0     | 0      |
| $\text{O}_1$               | 2.626 | 2.626 | 0      |
| $\text{O}_2$               | 0     | 0     | 4.004  |
| $\text{O}_3$               | 0     | 0     | -4.004 |
| $\text{Fe}_2$              | 0     | 0     | 6.999  |
| $\text{Ca}_1$              | 0     | 0     | -5.999 |
| $\text{Ca}_2$              | 0     | 5.490 | 0      |

表7.  $\text{Ca}_2\text{F}$ 中四面体  
的计算坐标(原子单位)

| 原子            | x     | y     | z      |
|---------------|-------|-------|--------|
| $\text{Fe}_2$ | 0     | 0     | 0      |
| $\text{O}_2$  | 0     | 3.055 | -1.652 |
| $\text{O}_3$  | 2.888 | 0     | 2.191  |
| Ca            | 0     | 0     | -4.110 |
| $\text{Fe}_3$ | 0     | 0     | 4.382  |

表8.  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ 中  
四面体的计算坐标(原子单位)

| 原子                         | x     | y     | z      |
|----------------------------|-------|-------|--------|
| $[\text{Fe}, \text{Al}]_2$ | 0     | 0     | 0      |
| $\text{O}_2$               | 0     | 2.956 | -1.662 |
| $\text{O}_3$               | 2.826 | 0     | 2.091  |
| Ca                         | 0     | 0     | -4.110 |
| $\text{Fe}_3$              | 0     | 0     | 4.282  |

### 3. 量子化学计算结果

按程序要求输入上述计算坐标及与原子属性有关的参数进行计算, 迭代40次收敛。

#### (1) Fermi能级

$\text{Ca}_2\text{F}$ 中八面体(Oct.)和四面体(Tetra.)的Fermi能级分别为:

$$E_F(\text{O}) = -9.76\text{eV} \quad E_F(\text{T}) = -2.34\text{eV}$$

$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ 中八面体(Oct.)和四面体(Tetra.)的Fermi能级分别为:

$$E_F(\text{O}) = -10.65\text{eV} \quad E_F(\text{T}) = -3.40\text{eV}$$

#### (2) 键级(Bond Order), 集居数(Population)和原子净电荷(Net Charge)

表9和表10分别列出了 $\text{Ca}_2\text{F}$ 和 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ 八面体模型的键级, 集居数和原子净电荷。

表11和表12分别列出了 $\text{Ca}_2\text{F}$ 和 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ 四面体模型的键级, 集居数和原子净电荷。

表9  $\text{Ca}_2\text{F}$ 八面体模型的键级,  
集居数和原子净电荷

| 原子              | 键级     | 集居数    | 原子净电荷   |
|-----------------|--------|--------|---------|
| $\text{Fe}_1$   | 1.6137 | 2.4105 | 0.5895  |
| $\text{O}_1$    | 0.8165 | 2.5291 | -0.5291 |
| $\text{O}_2$    | 0.9393 | 2.3396 | -0.3396 |
| $\text{O}_3$    | 0.1700 | 2.8110 | -0.8110 |
| $\text{Fe}_2$   | —      | 2.3953 | 0.6047  |
| Ca <sub>1</sub> | —      | 0.6607 | 1.3393  |
| Ca <sub>2</sub> | —      | 0.6350 | 1.3650  |

表10  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ 八面体  
模型的键级, 集居数和原子净电荷

| 原子                         | 键级     | 集居数    | 原子净电荷   |
|----------------------------|--------|--------|---------|
| $[\text{Fe}, \text{Al}]_1$ | 0.9180 | 2.1427 | 0.8573  |
| $\text{O}_1$               | 0.7429 | 2.5516 | -0.5516 |
| $\text{O}_2$               | 1.0773 | 2.5310 | -0.5310 |
| $\text{O}_3$               | 0.0610 | 2.7214 | -0.7214 |
| $[\text{Fe}, \text{Al}]_2$ | —      | 2.3558 | 0.6442  |
| Ca <sub>1</sub>            | —      | 0.7230 | 1.2770  |
| Ca <sub>2</sub>            | —      | 0.6601 | 1.3399  |

表11  $\text{Ca}_2\text{F}$ 四面体模型的键级,  
集居数和原子净电荷

| 原子            | 键级     | 集居数    | 原子净电荷   |
|---------------|--------|--------|---------|
| $\text{Fe}_2$ | 1.1252 | 2.7814 | 0.2186  |
| $\text{O}_2$  | 0.5147 | 2.5336 | -0.5336 |
| $\text{O}_3$  | 0.6705 | 2.3792 | -0.3792 |
| Ca            | —      | 0.8238 | 1.1762  |
| $\text{Fe}_3$ | —      | 2.5674 | 0.4326  |

表12  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ 四面体  
模型的键级, 集居数和原子净电荷

| 原子                         | 键级     | 集居数    | 原子净电荷   |
|----------------------------|--------|--------|---------|
| $[\text{Fe}, \text{Al}]_2$ | 1.1252 | 2.7814 | 0.2186  |
| $\text{O}_2$               | 0.5147 | 2.5336 | -0.5336 |
| $\text{O}_3$               | 0.6705 | 2.3792 | -0.3792 |
| Ca                         | —      | 0.8238 | 1.1762  |
| $[\text{Fe}, \text{Al}]_3$ | —      | 2.5674 | 0.4326  |

### (3) 共价键级

表13给出了 $\text{C}_2\text{F}$ 八面体和四面体Fe-O键的共价键级,表14给出了 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ 四面体和八面体Al-O键的共价键级。

表13  $\text{C}_2\text{F}$ 中Fe-O键的共价键级

| 八面体               |        | 四面体               |        |
|-------------------|--------|-------------------|--------|
| Fe-O <sub>1</sub> | 0.5320 | Fe-O <sub>2</sub> | 0.7773 |
| Fe-O <sub>2</sub> | 0.1447 | Fe-O <sub>3</sub> | 0.4644 |
| Fe-O <sub>3</sub> | 0.5320 |                   |        |
| 平均                | 0.4187 | 平均                | 0.6209 |

表14  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ 中Fe-O键的共价键级

| 八面体               |        | 四面体               |        |
|-------------------|--------|-------------------|--------|
| Al-O <sub>1</sub> | 0.4465 | Al-O <sub>2</sub> | 0.7773 |
| Al-O <sub>2</sub> | 0.3245 | Al-O <sub>3</sub> | 0.4644 |
| Al-O <sub>3</sub> | 0.0337 |                   |        |
| 平均                | 0.3574 | 平均                | 0.4936 |

## 四. 构效关系的探讨

从Fermi能级看, $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ 的八面体和四面体的Fermi能级分别为-10.65和-3.40eV,低于 $\text{C}_2\text{F}$ 的-9.76和-2.34eV,其最低空分子轨道能量也低,越容易接收水分子的孤对电子。

从净电荷来看(表9-12), $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ 的八面体和四面体的净电荷为0.8573和0.4319,而 $\text{C}_2\text{F}$ 的为0.5895和0.2186。净电荷越高越容易吸收水分子的孤对电子而发生水化反应。

从共价键级来看(表13-14), $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ 的八面体和四面体的Al-O平均共价键级为0.3574和0.4936,均低于 $\text{C}_2\text{F}$ 中Fe-O键的0.4187和0.6209, $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ 的Al-O键比 $\text{C}_2\text{F}$ 的Fe-O键弱,从而使其在水化反应时易断裂。

## 五. 结 论

通过对 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ 的计算量子化学研究,可以认为 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ 体系中随着Al的增加,其水化活性提高的本质原因是:(1)分子中Al比Fe的净电荷高易吸收水分子的孤对电子;(2)分子中Al-O键比Fe-O键弱,易断裂而容易反应。

### 参考文献

- [1] 冯修吉,陶从喜,闵新民. 武汉工业大学学报(待发表)
- [2] 余其俊. 武汉工业大学博士论文,1993
- [3] 沈威,黄文熙,闵盘荣. <<水泥工艺学>>, 中国建筑工业出版社, 1986
- [4] 程新,陈亚明, 山东建材学院学报, 2(1994)1
- [5] 唐敬庆, <<量子化学>>, 科学出版社, 1982, p295
- [6] J.A.Pople, G.A.Segal. J.Chem.Phys., 44(1966)3289
- [7] J.A.Pople, Approximate Molecular Orbital Theory, McCraw-Hill, New York, 1970
- [8] 肖慎修等, <<量子化学中的离散变分 $X_\alpha$ 方法及计算程序>>, 四川大学出版社, 1986
- [9] 潘毓刚等, << $X_\alpha$ 方法的理论和应用>>, 科学出版社, 1987
- [10] D.E.Ellis, et al, Phys. Rev., B20(1979)1198
- [11] Jan Berggren Acta.Chem.Scand., 25(1971)3616
- [12] A.A.Colville Acta. Cryst., B28(1972)3196

## 硅酸二钙的新用途 ——陶瓷增韧剂

陶顺衍 杨南如 陆天长  
(南京化工学院)

### 摘 要

硅酸二钙作为硅酸盐水泥熟料四大组成矿物之一, 由于其形成热低、耐蚀性好、后期强度发展潜力大等优点, 早已为广大水泥材料研究工作者所重视, 但是, 将硅酸二钙引入陶瓷领域则是近年来才开始的新尝试。笔者根据硅酸二钙  $\beta \rightarrow \gamma$  转变过程中伴有12%的体积膨胀这一与 $ZrO_2$ 四方 $\rightarrow$ 单斜转变相似的特性, 探索将 $C_2S$ 用作 $CaZrO_3$ 陶瓷的增韧剂。研究结果表明, 当向 $CaZrO_3$ 瓷中引入适量的 $C_2S$ 时, 此类复合陶瓷在抗弯强度和断裂韧性等方面比纯 $CaZrO_3$ 瓷有较大幅度的提高。本文首先探讨了 $CaZrO_3$ 和 $C_2S$ 粉料起始粒度对材料性能的影响, 同时以XRD、SEM对 $C_2S$ 在 $CaZrO_3$ 基体中的存在形态作了观察, 并研究了 $CaZrO_3$ 基体中 $C_2S$ 的水化活性, 最后, 对 $C_2S$ 的增韧机制进行了探讨。

关键词: 硅酸二钙、锆酸钙、增韧

### 引 言

无机非金属材料属典型的脆性材料, 断裂韧性差使之成为在使用上的一大障碍。近十多年来利用 $ZrO_2$ 马氏体相变特性, 开辟了无机非金属材料领域以相变增韧的新途径。

硅酸二钙( $Ca_2SiO_4$ , 缩写为 $C_2S$ )作为硅酸盐水泥熟料的四大组成矿物之一, 由于其形成热低、耐蚀性好、后期强度发展潜力大, 因而引起了许多研究者的兴趣。其中大多数研究着重于它的晶型转变, 尤其是为获得稳定的 $\beta$ 相, 不使其向 $\gamma$ 相转变的研究报道较多。根据X射线衍射和热分析结果, 其多晶转变可总结成图1<sup>[1]</sup>。由图1可以看出, 硅酸二

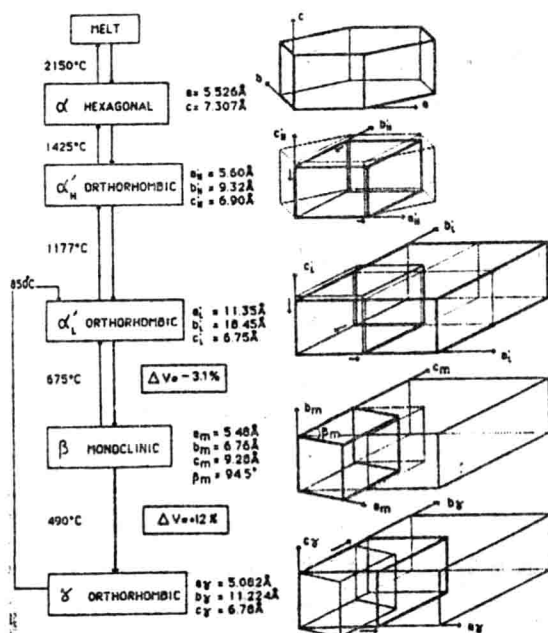


图1, 硅酸二钙的多晶转变

钙在  $\beta \rightarrow \gamma$  转变过程中伴有12%的体积膨胀。在普通硅酸盐水泥中总尽量防止这一相变的发生, 以避免质量的降低。可是, 近年来, 国内外学者<sup>[2~4]</sup>在对  $ZrO_2$  和  $C_2S$  晶型转变对比的基础上, 见表1, 将  $C_2S$  用作  $CaZrO_3$  陶瓷的增韧剂。并取得了较好的效果。关于  $C_2S$  增韧陶瓷以及增韧机理已有综述<sup>[1, 2]</sup>

本研究的目的是有三: 一是以  $ZrO_2$ 、 $CaO$ 、 $CaCO_3$  和  $SiO_2$  为原料, 预先合成  $CaZrO_3$  和  $C_2S$  粉料, 再以此配料制备陶瓷, 观察增韧效果; 二是观察  $C_2S$  在陶瓷基体中的存在形态及水化活性; 三是对  $C_2S$  的增韧机制作进一步的探讨。

表1. 比较  $ZrO_2$  的  $t \rightarrow m$  转变和  $C_2S$  的  $\beta \rightarrow \gamma$  转变

|                                      | $ZrO_2$                                          | $Ca_2SiO_4$                                                                                                                                                                                                                               |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 结构变化                                 | 四方 $\rightarrow$ 单斜<br>高一级晶系 $\rightarrow$ 低一级晶系 | 单斜 $\rightarrow$ 斜方<br>低一级晶系 $\rightarrow$ 高一级晶系                                                                                                                                                                                          |
| 转变的可逆性                               | 可逆*                                              | 不可逆                                                                                                                                                                                                                                       |
| 相变温度 $M_s$ ( $^{\circ}C$ )           | 950                                              | 490                                                                                                                                                                                                                                       |
| 体积变化 (%)                             | +4.9                                             | +11.8                                                                                                                                                                                                                                     |
| 配位数变化                                | 8 $\rightarrow$ 7                                | <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <math>Ca(I) = 7</math><br/> <math>Ca(II) = 8</math> </div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> <math>\rightarrow 6</math> </div> |
| 晶胞形状变化 $\Delta \beta$ ( $^{\circ}$ ) | 9                                                | 4.6                                                                                                                                                                                                                                       |
| 临界颗粒尺寸 ( $\mu m$ )                   | 0.1 ~ 1                                          | 4 ~ 7                                                                                                                                                                                                                                     |
| 化学稳定剂                                | $MgO$ 、 $CaO$ 、 $Y_2O_3$                         | $B_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $BaO$                                                                                                                                                                                                              |
| 双晶情形                                 | 相变动后产生双晶                                         | 相变前即为双晶状态                                                                                                                                                                                                                                 |
| 研磨诱导相变                               | 可行                                               | 可行                                                                                                                                                                                                                                        |

注: \*  $ZrO_2$  于  $950^{\circ}C$  发生  $t \rightarrow m$  转变, 但在  $1170^{\circ}C$  才发生  $m \rightarrow t$  转变

## 一、实验方案

### 1. 试样制备

#### 1.1. 锆酸钙和硅酸二钙粉料的合成

##### 1.1.1. $CaZrO_3$ 的制备

(1) 原料: 化学纯化学试剂  $ZrO_2$  和分析纯化学试剂  $CaCO_3$ 。

(2) 制备过程: 将  $ZrO_2$  和  $CaCO_3$  按化学计量配比混匀, 在  $1400^{\circ}C$  煅烧3h, 随炉冷却, 要求合成料中  $f_{cao}$  含量小于1wt%, 将所得产物破碎、球磨, 过200目筛后, 储存备用

##### 1.1.2. 水热合成法制备 $C_2S$

所用原料及制备过程参见文献[5], 得粉料甲。

##### 1.1.3. 高温固相反应法制备 $C_2S$

(1) 原料: 分析纯化学试剂  $SiO_2$ , 分析纯化学试剂  $CaCO_3$ , 按化学计量配比混匀。