

J.I. Alimjonova, A.A. Ismatov

**SILIKAT VA QIYIN
ERIYDIGAN NOMETALL
MATERIALLAR
FIZIK KIMYOSI**

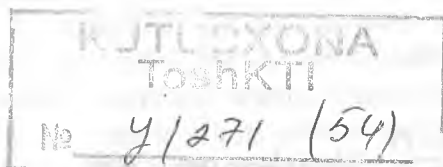


666
A-50

J. I. ALIMJONOVA, A. A. ISMATOV

SILIKAT VA QIYIN ERIYDIGAN NOMETALL MATERIALLAR FIZIK KIMYOSI

*Texnika oliy o'quv yurtlari talabalari
uchun darslik*



„O'QITUVCHI“ NASHRIYOT-MATBAA IJODIY UYI
TOSHKENT — 2009

Ushbu darslikda talabalarga silikat va qiyin eriydigan materiallarning tarkibi, tuzilishi, kristall, suyuq va shishasimon holati, oddiy va yuqori temperatura sharoitidagi xossalari, silikatlar ishtirokidagi 1,2,3,4 va ko'p komponentli sistemalarda fazalar muvozanati qonunlari, ulardagi asosiy birikmalarning xususiyatlari va silikatlar texnologiyasiga oid mavzular keltirilgan.

Darslik oliy o'quv yurtlarining „5522400 — Kimyoviy texnologiya“ yo'nalishining „Keramika va olovbardosh materiallar kimyoviy texnologiyasi“, „Shisha va sitallar kimyoviy texnologiyasi“ va „Bog'lovchi moddalar kimyoviy texnologiyasi“ sohalari talabalari uchun mo'ljallangan bo'lib, undan silikatlar texnologiyasi ixtisosligi bo'yicha faoliyat yurituvchi ilmiy xodimlar, magistr hamda aspirantlar, muhandis va texnik xodimlar ham foydalanishlari mumkin.

Taqrizchilar: texnika fanlari doktori, prof. R.I. ABDULLAYEVA;
kimyo fanlari doktori Z.R. QODIROVA.

A 2803020000—21 Qat'iy buyurtma — 2009
353 (04) — 2009

KIRISH

Silikat va qiyin eriydigan materiallar fizik kimyosi fani barcha turdagi silikatlarini o'rganishda ilmiy asos hisoblanadi. Bu fan nazariy va eksperimental tajribalarga tayanadi. U o'zining rivojlanish davrida chuqur ilmiy axborotni ta'minlab beruvchi turli xil usullar asosida boyib bordi. Bu usullarga *rentgenografiya, elektronografiya, optik va elektron mikroskopiya, differensial - termik tahlil, infraqizil spektroskopiya, yadro magnit rezonansi, elektron paramagnit rezonansi, moddalarning elektr xususiyatlarini aniqlash, radioaktiv izotoplarni qo'llash, kalorimetriya, optika, reologiya* va boshqa usullar kiradi. Hozirda bu fan mustaqil fan hisoblanib, u fazalar muvozanati qonuniyatlari, silikatlarining oddiy va yuqori temperaturadagi tuzilishi hamda xususiyatlari, silikatlarining kristall, shishasimon va suyuq holati, silikatlarining termokimyosi va termodinamikasi, silikat suspenziyalarining struktura-mexanik xususiyatlari, silikatlar va oksidlarda qattiq holat sharoitida boradigan reaksiyalar, silikatlarining pishish, kristallanish hamda rekristallanish jarayonlari, kremniyorganik birikmalar va boshqalarni o'rganadi.

Keyingi vaqtlarda zamonaviy texnikaning turli sohalari uchun noyob va murakkab xossalarga ega bo'lgan yangi materiallarni yaratish asosiy vazifalardan biridir. Bu borada alohida mexanik xususiyatlarga ega bo'lgan va o'zining elastikligi, qattiqligi, mustahkamligi, elektr xususiyatlari, issiqbardoshligi bilan ajralib turadigan materiallar, elektr tokidan himoyalovchi materiallar (izolatorlar), yarimo'tkazgichlar, o'ta o'tkazgichlar, pyezoelektriklar, segnetoelektriklar, antiferromagnetiklar, infraqizil va ultrabinafsha optikasida ishlatiladigan kristallar, kimyoviy bardosh materiallar, turli xildagi sementlar, avtoklav mahsulotlari, turli-tuman shishalar, emallar, yuqori mustahkamlikka ega bo'lgan shisha-kristall moddalar, molekular elaklar va kremniyorganik moddalarning olinishi muhim ahamiyat kasb etadi.

Bunday materiallarni yaratish asosida aynan silikat va qiyin eriydigan materiallar fizik kimyosi fanining rivojlanishi va yutuqlari yotadi.

Fazalar muvozanatini o'rganish „Silikat va qiyin eriydigan no metall materiallar fizik kimyosi“ fanining eng muhim boblaridan biri bo'lib, unda turli faza shaklida mujassamlangan birikmalarning muvozanatda bo'lish sharoiti o'rganiladi. Silikatlar ishtirokidagi sistemalarda fazalar muvozanati qonunlarini o'rganish xossalari avvaldan belgilab berilgan yangi birikmalarni yaratish texnologiyasida ilmiy poydevor vazifasini o'taydi. Ular asosida texnologik jarayonlarning nazariy optimal parametrlari, ularning kechish tezligi, hosil bo'ladigan yangi materiallarning tarkibi va xossalari, texnologik jarayonlarning yurituvchi kuchini aniqlash mumkin. Amalda holat diagrammalaridan foydalanish uchun avvalambor diagrammalar bilan ishlash usullari va qonuniyatlarini o'zlashtirish zarur.

Shu fanga asos solgan M.V. Lomonosov o'zining „Sof fizika“ kitobida shishalarning pishishi, ularning rang olishi, shishasimon tuzilishning vujudga kelishi va shishani qayta qizdirish jarayoni haqida ilk ma'lumotlar bergan.

D. I. Vinogradov M. V. Lomonosov bilan birga chinningning strukturasi asos solib, uning sopolagi ikkita faza — kristall va shishasimon fazalardan iboratligini ma'lum qildilar. 1864- yil D.I. Mendeleev o'zining „Shishasozlik“ nomli asarida shishasimon holatni alohida holat ekanligini ilmiy jihatdan asoslab, uni polimerlanish jarayoni bilan bog'liq ekanligini ta'kidladi. Y.I.Fyodorov 1875- yilda fazoviy simmetriya qonuniyatlarini aniqlab beruvchi fazoviy guruhlar nazariyasini yaratdi.

V. I. Vernadskiy o'zining geokimyoga bag'ishlangan mashhur ilmiy asarlarida silikatlarning yer qobig'idagi ahamiyatiga tavsif bergan. A. E. Fersman o'zining ilmiy tadqiqot ishlarini silikatlarni o'rganish va ularga geokimyoviy jihatdan baho berishga bag'ishlagan. Minerallarni sintez qilish, ularni jamlash va magmalarning kristallanish jarayonini o'rganish F.Y. Levinson-Lessingga taalluqli bo'lib, u silikatlar fizik kimyosi bo'yicha ilmiy maktab yaratdi. Sementning qotishi va termokimyosi bo'yicha ahamiyati katta bo'lgan ishlar hamda o'tga chidamli materiallarning pishish jarayoni nazariyasi A. A. Baykovga taalluqli.

V. S. Grum-Grujmaylo dinasli o'tga chidamli buyumlarda kremnezyom modifikatsiyalarining roli haqidagi ta'limotni yaratgan.

D. S. Belyankinning ilmiy ishlari asosida silikatlar va oksidlarning texnik petrografiya yaratilgan.

N. S. Kurnakov va uning shogirdlari fizik-kimyoviy tahlil va uni amalga oshirishda ishlatiladigan asboblari yaratdilar.

K. K. Gedroys tuproqlarning yutish xususiyati va ulardagi ion almashinish hodisalarini o'rgandi. Bu ma'lumotlardan tuproq suspenziyalarining struktura-mexanik xossalarini tekshirishda foydalaniladi.

I. G. Grebenshikov va A. A. Lebedevlar optik shisha olish texnologiyasining nazariy asosini yaratib, shishaning tuzilishi va xossalari haqida qator muhim ilmiy natijalarga erishdilar. 1921-yili A. A. Lebedev tomonidan shisha tuzilishiga oid kristallit nazariyasi ishlab chiqildi.

Shisha va uning yangi turlarini olish bo'yicha ko'p kimyoviy va fizik-kimyoviy tadqiqotlar I. I. Kitaygorodskiy, K. S. Evstropov, N. M. Pavlushkin, G. T. Petrovskiy, A. A. Appen, P. D. Sarkisov va boshqa olimlarga tegishlidir. Sirt hodisalariga taalluqli chuqur o'rganilgan ilmiy ishlar B. V. Deryagin tomonidan amalga oshirilgan. Tuproqning kolloid kimyoviy, chunonchi, gidrofillik xossalarini F. D. Ovcharenko o'rgangan. N. A. Toropov turli oksidli va silikat sistemalarining fizik kimyosi va petrografiya sistemalarini mukammal o'rgandi va uni amaliyotga tatbiq etdi. Oksidli yuqori o'tga chidamli sistemalarni fizik-kimyoviy jihatdan o'rganish ishlari A. S. Berejnoy tomonidan olib borilgan.

O'zbekiston olimlarining ham bu fanning rivojlanishiga qo'shgan hissalar salmoqlidir. Masalan, F. X. Tojiyev lyoss tuproqlaridagi ion almashinish jarayoni va uning tuproq texnologik xususiyatlariga bo'lgan ta'sirini o'rgangan. Bu izlanishlar natijasida qurilish g'ishti ishlab chiqarish texnologiyasi takomillashtirilib, tayyor mahsulotning sifati oshirilgan. A. A. Ismatov ishlari esa silikatlardagi izomorfizm qonuniyatlarini o'rganish va ular asosida turli xildagi bog'lovchi modda, keramika, shisha va shisha-kristall moddalarni yaratishga bag'ishlangan. Turli xil silikat materiallarni olishda alumosilikat sistemalarni o'rganish

va turli silikat birikmalarni yaratishda N. A. Sirojiddinov va uning shogirdlarining ishlari alohida e'tiborga loyiq. Sementning yangi navlarini yaratishda T. A. Otaqo'ziyev ishlari maqtovg'a sazovordir. Past temperaturali sementlarni olishda B. I. Nudelmanning ilmiy izlanishlari O'zbekistondan tashqarida ham ma'lum. S. S. Qosimova tomonidan qator shishalarning tarkiblarini yaratishning nazariy va texnologik asoslari ishlab chiqilgan.

Mazkur kitobni nashrga tayyorlashda o'zining foydali maslahatlari, tanqidiy fikr-mulohazalarini bildirgan prof. S.M. Turobjonov, kimyo fanlari doktori Z. R. Qodirovalarga mualliflar o'z samimiy minnatdorchiliklarini bildiradilar.

Darslik ilk bor nashr qilinayotganligi sababli ayrim kamchiliklardan xoli bo'lmasligi mumkin. Shu sababli kitob haqidagi barcha fikr va mulohazalarni mualliflar samimiy minnatdorchilik bilan qabul qiladilar.

Fikr va mulohazalaringizni quyidagi manzilga yuborishingizni so'raymiz: *Toshkent, Navoiy ko'chasi, 30, „O'qituvchi“ nashriyot-matbaa ijodiy uyi.*

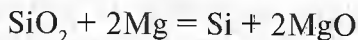
SILIKAT VA QIYIN ERIYDIGAN NOMETALL MATERIALLARNING TARKIBI, TUZILISHI, AGREGAT HOLATLARI VA XOSSALARI

1- BOB. KREMNIY VA UNING BIRIKMALARI

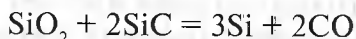
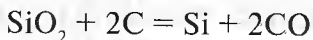
1-§. Kremniy

Kremniy davriy sistemaning 14- elementi bo'lib, tashqi elektron qavatida 4 ta elektroni bor. Tabiatda erkin holda uchramaydi. U birinchi bor 1811- yilda Gey-Lyussak va Tenar tomonidan SiF_4 ni metall holidagi kaliy bilan qaytarish asosida olingan. Yer qobig'ida kremniyning miqdori 27,6 %ni tashkil etib, tarqalishi bo'yicha kisloroddan keyingi o'rinda turadi.

Nisbatan toza kremniy kvarts SiO_2 ni Mg bilan qaytarish orqali olinadi:



Texnik toza kremniy olish uchun kvartsni uglerod yoki karborund bilan qaytariladi:



Bu reaksiya elektr pechlarida 1900°C li temperaturada temir ishtirokida olib boriladi. Kremniyning yirik kristallari 1400°C da quyidagi reaksiya yordamida olinadi:



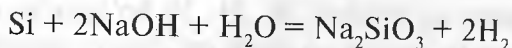
Kremniyning atom og'irligi 28,09. Uning uchta radioaktiv bo'lmagan, atom og'irliklari 28, 29, 30 bo'lgan va uchta sun'iy ravishda olingan radioaktiv va atom og'irliklari tegishli 27, 31, 32 ga teng bo'lgan izotoplari bor, suyuqlanish temperaturasi 1414°C , qaynash temperaturasi 2600°C . Uning elektr o'tkazishga bo'lgan qarshiligi tozaligiga bog'liq. Kremniy kubik singoniyada olmos panjarasi singari kristallanadi. Elementar yacheyka o'qining o'lchami $a=5,43048 \text{ \AA}$ kX , $z=8$, zichligi 2,35—2,49 g/sm³ ga teng. Sindirish koeffitsiyenti $N=3,87$. Panjarada Si—Si

bogʻlari gomeopolyar xususiyatga ega. Kremniyning kam turgʻun boʻlgan geksagonal turi aniqlangan.

Kremniyning eng koʻp ishlatiladigan tarmogʻi uning yarim-oʻtkazgich sifatida qoʻllanishidir. Elektron hisoblash uskunalari, radioelektronika, telemexanika va hokazolar shular jumlasidandir. Uning yarimoʻtkazgichli xususiyati tarkibidagi juda oz miqdordagi kimyoviy aralashmalar va kristall panjarasining nuqsonlariga bogʻliq. Bunda yot aralashmalarning miqdori bir kremniy atomiga 10^{-4} — 10^{-10} atomdan oshmasligi zarur. Yarim-oʻtkazgich sifatida kremniyning monokristallari ishlatiladi. Ularni olish uchun avval kremniyning uchuvchan birikmalari, yaʼni galogenidlar va gidridlar hosil qilinadi. Masalan, SiCl_4 va Zn bugʻlari (qaytaruvchi) 950°C da kvarsli reaktorlardan oʻtkaziladi. Bunda Si shoda-shoda holda tusha boshlaydi. Reaksiya boshida SiCl_4 koʻp marta fraksiyali distillash, rux esa distillash zonali suyuqlantirish yordamida tozalanadi. Agar Zn oʻrniga H_2 ishlatilsa, Si tozaroq holda chiqadi.

Kremniy monokristallarini olish uchun suyuqlantirgan toza kvardan yasalgan tigellardagi Si suyultmasiga monokristallning kesib olingan bir boʻlagi tushiriladi va suyuqlanish temperaturasidan biroz yuqori temperaturagacha qizdiriladi. Soʻng biroz ushlanib, asta-sekin aylantirib, monokristall choʻzib chiqara boshlanadi. Monokristallning oʻlchami diametri boʻyicha 50 mm, uzunligi boʻyicha 450 mm ga yetadi. Undagi yot aralashmalarning konsentratsiyasi $1 \cdot 10^{14} \text{ sm}^{-3}$ dan kam boʻlib, qarshiligi 3 Om · m ga tengdir. Kremniy yana elektr bilan qizdiriladigan karborund sterjenlar ishlab chiqarishda ham ishlatiladi.

Si ftor va azot kislota aralashmalaridan boshqa barcha kislotalarga chidamli, lekin suyuqlantirilgan va eritilgan ishqorlarda erishi mumkin:



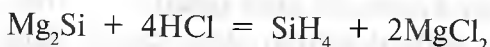
Kremniyning gidroksidlarida biroz kislotali xususiyat bor. Kremniy kuchli qaytaruvchidir, suyuqlangan metallarda eriydi, polimerlanish xususiyatiga ega. Unda amfoterlik xossalari mavjud, lekin kremniyning valent elektronlarini berish xususiyati ularni biriktirib olishidan koʻra kuchliroqdir. Kremniy davriy sistemaning 79 % elementlari bilan birikib, 160 dan ortiq binar birikmalar hosil qiladi.

2- §. Kremniyning vodorod bilan hosil qilgan birikmalari

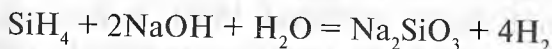
Kremniyning vodorod bilan hosil qilgan birikmalari *kremniy vodorodlar* yoki *silanlar* deyiladi. Silanlarning umumiy formulasi uglevodorodlarning formulasiga o'xshaydi, ya'ni $Si_n H_{2n+2}$:

SiH_4 — monosilan; Si_2H_6 — disilan; Si_3H_8 — trisilan; Si_4H_{10} — tetrasilan; Si_5H_{12} — pentasilan va hokazo $Si_{14}H_{30}$ gacha.

Silanlar parafinlarga qaraganda faolroqdir. Ular toza holda geksasilangacha olingan. Silanlar magniy, kalsiy va litiy silitsidlariga kislota ta'sir ettirib olinadi:



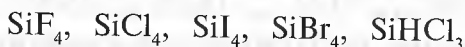
Bunday reaksiya orqali silanlarning aralashmasi hosil bo'ladi. Aralashmani yodning KI dagi 1% li eritmasi bilan yuvib, P_2O_5 ustida quritiladi, keyin — $180^\circ C$ gacha sovitilsa, ularni haydash yo'li bilan ajratib olish mumkin. Silan $88,48^\circ K$ da kristallanadi, $161^\circ K$ dan yuqori temperaturada rangsiz gazga aylanadi. Kremniy atomi sonining ortishi bilan silanlarning mustahkamligi pasayadi. Havosiz joyda SiH_4 $400^\circ C$ temperaturada Si va H_2 ga ajralsa, Si_2H_6 $250^\circ C$ da, polisilanlar esa $0^\circ C$ da ajralib ketadi. Havoda silanlar alanganib, portlaydi. Silanlar kislotalar bilan reaksiyaga kirishmaydi, lekin ishqorlar bilan quyidagicha ta'sirlashadi:



Galogenlar bilan silanlar portlash orqali reaksiyaga kirishadi. Hamma silanlar zaharli moddalardir. Ulardan kremniyorganik moddalarni olishda va qaytaruvchi sifatida foydalaniladi. Silanlar bilan bir qatorda silenlar $(SiH_2)_x$ va silinlar $(SiH)_x$ sifatidagi polimerlar olingan.

3- §. Kremniyning galogenlar bilan hosil qilgan birikmalari

Silanlardagi vodorod qisman yoki to'liq galogenlar bilan almasha, kremniy-galogenlar hosil bo'ladi, masalan:



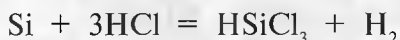
Bu birikmalarning mustahkamligi SiJ_4 dan SiF_4 ga tomon ortib boradi. Ular orasida asosan kovalent va qisman ion bog'lari

mavjud. Uy temperaturasida SiJ_4 qattiq holdagi modda, SiCl_4 va SiB_4 lar suyuqlik, SiF_4 esa o'tkir hidli gazsimon birikmadir. SiF_4 ni olish uchun bariy-silikoftoridni termik usulda parchalash zarur:



SiCl_4 ni olish uchun tarkibida 35—50% Si bo'lgan ferrosilitsiy olinib, 200°C gacha qizdiriladi, keyin uni quruq holdagi xlor yordamida 500°C dan yuqori temperaturada ishlanadi. Bunda 300—350°C da Si_2Cl_6 va Si_3Cl_8 hosil bo'ladi. SiCl_4 ni kremniyni yoki SiO_2 bilan ko'mir aralashmasini xlor yordamida ishlash orqali olish ham mumkin. SiCl_4 suvda ajralib, HCl va kremniy kislotasini hosil qiladi.

SiHCl_3 — silikoxloroform deb ataladi. Uni olish uchun metall holidagi kremniy HCl ta'sirida qizdiriladi:

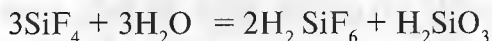


$\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ gacha bo'lgan polixlorosilanlarni olish uchun SiHCl_3 dan kuchsiz elektr razryadi o'tkaziladi. Polixlorosilanlarning $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ gacha bo'lgan vakili olingan. SiBr_4 metall holidagi kremniy bilan gaz holidagi bromning ta'sirlashuvi natijasida hosil bo'ladi, bunda reaksiya qizil cho'g' ostida boradi. SiBr_4 ni SiO_2 bilan C ning qattiq holdagi aralashmasiga bromni ta'sir ettirib ham olish mumkin.

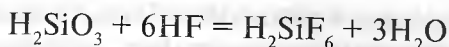
SiF_4 tarkibida ftor bo'lgan kremniyorganik birikmalari va ftor-silikatlarni olishda qo'llanadi. SiCl_4 kremniyorganik birikmalarni sintez qilishda va metallarning silitsidli qoplamalarini olishda ishlatiladi.

4- §. Kremniyning ftor bilan hosil qilgan kompleks birikmalari

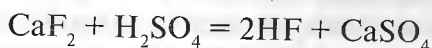
Kremniyning ftor bilan hosil qilgan kompleks birikmalariga H_2SiF_6 va uning tuzlari kiradi. Kremniy-ftor-vodorodli kislota olish uchun suv solingan idishning tubiga simob quyilib, undan naycha orqali gaz holatidagi SiF_4 o'tkaziladi (simob naychanning tiqilib qolishidan saqlaydi):



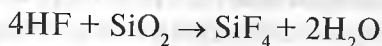
Bunda ftorgidrat $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{F}$ ham ajralib chiqadi. H_2SiF_6 eritmasi filtrlanadi yoki ajralib chiqqan kremniy kislotasi va ftorgidrat HF da eritiladi:



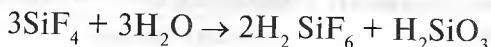
Texnikaviy H_2SiF_6 superfosfat sanoatida tarkibida CaF_2 bo'lgan apatit va fosforitlarni H_2SO_4 bilan ishlash orqali olinadi:



Bunda HF aralashma holdagi SiO_2 bilan reaksiyaga kirishadi:



SiF_4 suv minoralarida to'yinadi, hosil bo'lgan H_2SiF_6 sentrifuga yordamida ajratib olinadi:



H_2SiF_6 kuchli kislota hisoblanib, u faqat suvli eritmalarda barqaror hisoblanadi. Uni natriy gidroksidi bilan titrlansa Na_2SiF_6 , NaF , Na_2SiO_3 va suv hosil bo'ladi.

Konsentratsiyasi 1 n bo'lgan H_2SiF_6 25°C da 53% miqdorda 2H^+ va $(\text{SiF}_6)^{-2}$ ga dissotsilanadi. H_2SiF_6 uning tuzlarini olishda dezinfeksiyalovchi modda sifatida, galvanoplastik vannalar tayyorlashda ishlatiladi. Uning Na, K, Rb, Cs, NH_4 , Cu, Ag, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Zn, Mn, Ni, Co, Ce, Al, Fe, Cr, Sn, Pb va V lar bilan tuzlari mavjud. Kremniy floridlardan $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$, $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SiF}_6)_3$ va $\text{Cr}_2(\text{SiF}_6)_3$ lar suvda yaxshi eriydi. Kremniy florid kislotasining tuzlari o'yuvchi hisoblanadi va karbon ishqorlarda parchalanadi.

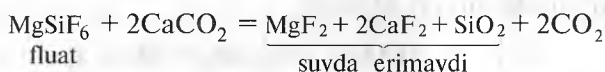
K_2SiF_6 ni olish uchun kuchsiz kislotali muhitda H_2SiF_6 ga KCl ning konsentrlangan eritmasi ta'sir ettiriladi:



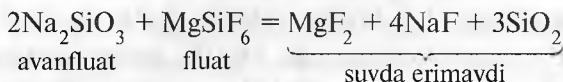
Na_2SiF_6 ni olish uchun xuddi shu yo'l bilan NaCl eritmasi ta'sir ettiriladi. Cho'kmaga tushgan pag'a-pag'a Na_2SiF_6 ni yuvilib, sentrifugadan o'tkaziladi. Na_2SiF_6 mikrokimyoviy tahlilda Na ni topish, K_2SiF_6 esa kaliyni topish uchun ishlatiladi.

Na_2SiF_6 tiniq bo'lmagan shishalar, sirlar, emal va tish sementi olishda ishlatiladi. U antiseptik xususiyatga ega bo'lib, insektofungitsid sifatida va daraxtlarga shimdirish, shuningdek, kislotaga chidamli suyuq shisha asosidagi qorishmalarning qotish muddatini oshirish maqsadida ham ishlatiladi. BaSiF_6 suvda va spirtida erimasligi tufayli, Ba^{2+} yoki $(\text{SiF}_6)^{-2}$ ni analitik usulda aniqlashda ishlatiladi.

Suvda eriydigan kremniyftoridlar *fluatlash* jarayonida ishlatiladi. Fluatlar qurilish materiallari yuzasiga surtilsa, ularning tashqi muhit (namlik) ta'siriga bo'lgan bardoshliligi ortadi. Ma'lumki, qurilish materiallari tarkibidagi ohak atmosfera va shamol ta'sirida $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ni ajratib chiqarib, ularni yemirilib, uvalanib tushishiga sabab bo'ladi. Material sirtiga flyuat surtilganda reaksiyaga bo'lgan aktivligi pasayadi, chunki uning yuzasida suvda erimaydigan, atmosfera ta'siriga bardoshli va mexanik mustahkamligi yuqori bo'lgan qoplama hosil bo'ladi:



Agar qurilish materiallari tarkibida ohak bo'lmasa, unga avval avanflyuat surtiladi.

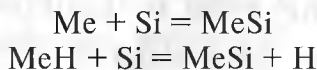


Qurilish materiallarini fluatlashda asosan magniyli, aluminoyli va ruxli fluatlar ishlatiladi.

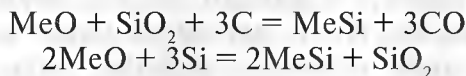
5- §. Kremniyning metallar bilan hosil qilgan birikmalari

Kremniyning metallar bilan hosil qilgan birikmalari *silitsidlar* deb ataladi. Silitsidlar quyidagi reaksiyalar yordamida olinadi.

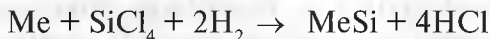
1. Metall va ular gidridlarining Si bilan o'zaro ta'sirlashuvi orqali:



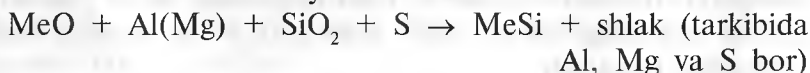
2. Qaytarilish reaksiyalari orqali:



3. Almashinish reaksiyalari orqali:



4. Alumotermik reaksiyalar shaklida:



Silitsidlarning hosil bo'lishida Mg bilan reaksiyalar 600°C da, Zr bilan 940°C da, Pt bilan 1000°C dan pastroq temperaturada boshlanadi. IV, V va VI gruppada elementlarining silitsidlari $1600\text{--}1800^{\circ}\text{C}$ da 700 Pa atmosfera bosimi ostida olinadi. Gidridlar metallarga ko'ra osonroq reaksiyaga kirishadi. Laboratoriya sharoitida silitsidlar grafitli, Al_2O_3 va BeO dan yasalgan tigellarda argon muhiti yoki vakuumda olinadi.

Silitsidlardagi Me—Si bog'lari metallik xarakterga ega. Silitsidlarga suv ta'sir etmaydi, HF dan boshqa kislotalar ularga kuchsiz ta'sir etadi xolos, suyuqlantirilgan o'yuvchi ishqorlar havoda kislorodni yutib, silitsidlarni oksidlaydi va silikatlariga aylantiradi.

Mg_2Si — magniyning disilitsidi, kubik singoniyada, CaF_2 panjarasi kabi kristallanadi, suyuqlanish temperaturasi 1085°C . $1000^{\circ}\text{C}\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ da Mg ning parchalanishi bilan ajraladi. Yuqori elektr qarshilikka ega; Mg va Al qotishmalari texnologiyasida ishlatiladi, duraluminiyning tarkibiga kiradi va uning qattiqligini oshiradi, silanlar olishda ishlatiladi.

Kalsiyning silitsidi qaytaruvchi sifatida po'lat olishda, undan oltingugurt va fosforni chiqarib tashlashda, TiO_2 dan Ti ni qaytarishda ishlatiladi.

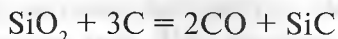
Si va Al ning qotishmasi silumin va po'lat olishda ishlatiladi.

Zr_5Si_3 — o'tga chidamli material bo'lib, 2250°C da suyuqlanadi.

MoSi_2 — tetragonal singoniyada kristallanib, 2030°C da suyuqlanadi. Uning elektr tokiga qarshiligi temperatura ko'tarilishi bilan ortadi, u havoda va kislorodda yuqori temperaturaga bardoshli. Sababi shishasimon SiO_2 dan iborat himoya qobig'i oksidlanishga to'sqinlik qiladi. MoSi_2 dan elektr qizdiruvchi asboblarda 1700°C da ishlaydigan sterjenlar ishlanadi, o'tga chidamli material olishda foydalaniladi. U molibdenni oksidlanishdan himoya qiluvchi qoplam sifatida xizmat qiladi. Fe, Mn, W, V ning silitsidlari po'lat tarkibiga va qotishmalariga qo'shish uchun ishlatiladi. Temir silitsidi metallurgiyada po'latning tarkibidagi FeO ni metall holigacha qaytarib, SiO_2 ni shlakka chiqarish uchun ishlatiladi. Tarkibida 9—17% kremniy bo'lgan ferrosilitsiy domna pechlarida, 43—50%, 72—78% va 87—95% kremniy bo'lgan ferrosilitsiyalar temir bo'lakchalaridan, koksdan va kvarsitlardan elektr pechlarida olinadi. Po'lat olishda silikomarganes ham ishlatilib, uning tarkibida 14—20% Si, 60—65% Mn va 15—20% Fe bo'ladi.

6- §. Kremniyning uglerod bilan hosil qilgan birikmasi

Kremniyning uglerod bilan hosil qilgan birikmasi *karborund* yoki *kremniy karbidi* deb ataladi. Karborund texnikada 2000—2200°C li elektr pechlarida kvarts bilan koks yoki termoantratsitning aralashmasidan olinadi:



Aralashmaga yog'och qipig'i va NaCl qo'shilsa, u g'ovaklanib tarkibidagi qo'shimcha moddalar FeCl_3 va AlCl_3 shaklida uchib chiqib ketadi. 1200°C dan reaksiya asta-sekin boshlanadi. Avval amorf holatdagi karborund deb ataluvchi SiC ning maydamayda kristallari bilan amorf moddaning yig'indisidan iborat aralashma hosil bo'ladi. 1820—2000°C da 25—35 soat davomida u kristallarga aylanadi, ularning tarkibida tozalangandan keyin 98—99,5% SiC bo'ladi.

Kukun holidagi kremniy va koks 1150°C dan past temperaturada ta'sirlasha boshlaydi. 1220—1340°C da ushbu ekzotermik reaksiya tezlashadi.

Karborundning kristallari olti qirrali tugmacha shaklida bo'lib, o'ta qattiqdir (qattiqligi 9,5—9,75), olmosday yarqirab, kamalak kabi jilolanib turadi.

SiC ning 2 ta kristall modifikatsiyasi mavjud:

— kubsimon — β - SiC (olmos kabi panjaraga ega, $a = 4,352 \text{ \AA}$);

— geksagonal — α - SiC, u kubsimon β - SiC dan 2100°C da monotrop tarzda hosil bo'ladi ($a = 3,079$ va $c = 10,254 \text{ \AA}$).

SiC ning zichligi 3,21 g/sm³. α = SiC ning sindirish ko'rsatkichi $n_e = 2,627$ va $n_o = 2,654$.

α = SiC ning 18 ta shakli aniqlangan bo'lib, ularda elementlar yacheykadagi SiC molekularining soni $z = 4$ dan 393 gacha oshib boradi, c ning qiymati esa 10,254 dan 987,61 Å gacha o'zgaradi, bunda a ning qiymati deyarli o'zgarmaydi (3,07—3,082 Å). Texnik SiC ushbu shakllardan ba'zilarining aralashmasidan iborat.

SiC panjarasida kremniyning har bir atomi to'rtta uglerod atomidan iborat bo'lgan tetraedrning ichida joylashgan va, aksincha, har bir uglerod atomi to'rt kremniy atomidan tashkil topgan tetraedrning ichida bo'lib, natijada sharlardan iborat

zich taxlanish vujudga keladi (1-rasm). Karborund 1730°C dan yuqori temperaturada sekin-asta ucha boshlaydi, 2000°C da uchish tezlashadi. 2700°C da karborund parchalanadi. SiC ning presslangan kukuni 1800 — 1900°C dan boshlab rekristallizatsiyaga uchraydi.

Ishqor bilan ishlangan va ortiqcha kremniy atomlarini eritadigan kimyoviy toza SiC elektr tokini o'tkazmaydi, undagi Fe^{3+} va Cr^{+3} ning aralashmalari elektr toki qarshiligini pasaytiradi. Karborund va undan tayyorlangan buyumlar qayroqtoshlar, yuqori issiqlikni o'tkazuvchi olovbardoshlar, qarshilik sterjenlari (silit, globar), elektr yordamida qizdiruvchi asboblarda metallarni suyuqlantirish uchun tigellar sifatida ishlatiladi. Karborund bilan bornitrid, Si, Al_4C_3 , C, steatit qo'shili-shidan hosil bo'lgan tarkiblar asosida o'tga chidamli materiallar olingan.

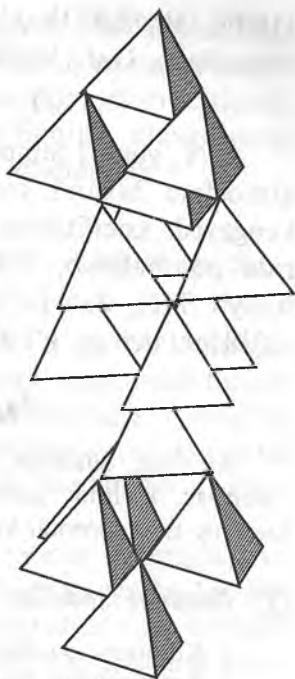
SiC ni 1300—1800°C da olish jarayonida siloksikonlar — Si_2C_2O va Si_4C_4O hosil bo'ladi, ular xossalariga ko'ra SiC ga juda yaqin.

7- §. Kremniyning bor va azot bilan hosil qilgan birikmalari

Kremniy boridlar (B_3Si va B_6Si) bor bilan kremniy aralashmasini elektr toki yordamida suyuqlantirish orqali olinadi. Kremniy boridlarining qattiqligi yuqori va kimyoviy jihatdan mustahkam. Ular 2000°C atrofida suyuqlanadi, sekin-asta va faqat yuqori temperaturada oksidlanadi.

Qaynab turgan nitrat kislota da faqat B_6Si eriydi. U maxsus turdagi yuqori o'tga chidamli materiallar olishda ishlatiladi.

Kremniyning azot bilan hosil qilgan ko'p birikmalari mavjud. Dispers holdagi kremniyning azot oqimidagi reaksiyasi



1- rasm. N.V. Belov bo'yicha SiC strukturasi.

1100°C atrofida boshlanadi. Kremniy nitridlaridan Si_3N_4 ko'p o'rganilgan. Uni 15000°C da quyidagi reaksiya yordamida olinadi.



Si_3N_4 yuqori temperaturada havoda oksidlanishga bardoshli, atmosfera bosimi ostida 1900°C da bug'lanadi, issiqlikdan kengayish koeffitsiyenti kichkina. Suyuqlangan ishqorlar ta'sirida parchalanib, NH_3 ni ajratib chiqaradi. Issiqbardoshligi tufayli Si_3N_4 dan po'latning temperaturasini o'lchovchi termoflamlar uchun g'iloflar yasaladi.

Tayanch so'z va iboralar

Kremniy, silikatlar, nitridlar, silitsidlar, karbidlar, kremnevodorod (silan)lar, kremniy galogenlar, ferrosilitsiy, monokristall, polikristall, kremniy-florvodorodli kislota, avanfluat, karborund, boridlar.

② *Nazorat savollari*

1. Kremniy qanday yo'llar bilan olinadi?
2. Kremniyning fizik-kimyoviy xossalari haqida nimalarni bilasiz?
3. Kremniy qayerlarda va nima maqsadda ishlatiladi?
4. Kremniyning monokristallari qanday usulda olinadi?
5. Kremniyning vodorod bilan hosil qilgan qanday birikmalarini bilasiz?
6. Kremniy galogenlar bilan qanday birikmalar hosil qiladi?
7. Fluatlash reaksiyasi deb qanday reaksiyaga aytiladi?
8. Silitsidlarning olinishi va ishlatilishi haqida nimalarni bilasiz?
9. Karborundning olinishi, xossalari va ishlatilishi haqida nimalarni bilasiz?
10. Kremniy bor va azot bilan qanday birikmalar hosil qiladi?

2- BOB. SILIKAT VA QIYIN ERIYDIGAN NOMETALL MATERIALLARDA KIMYOVIY BOG'LAR

8- §. Atomlarning elektron tuzilishi.

Plank nazariyasi

Atom tuzilishi. Kimyoviy elementlarning spektrlariga oid ma'lumotlar atom tuzilishi nazariyasining eksperimental poydevori bo'lib xizmat qiladi.

Qizdirilgan jismlar spektrlarida energiyaning taqsimlanish xususiyatlarini 1900- yilda Plank tomonidan yaratilgan nazariya

yaxshi tushuntirib beradi. Bu nazariyaga ko'ra atomlardan energiya uzluksiz ravishda emas, balki alohida-alohida kichik bo'linmas porsiyalar, ya'ni kvantlar holida ajralib chiqadi. Kvantlar miqdori nurlanayotgan yorug'likning chastotasiga bog'liq bo'lib, u Plank tenglamasi orqali aniqlanadi:

$$E = h \cdot \nu,$$

bu yerda: E — kvant (fonon)ning energiyasi; ν — tebranish chastotasi; h — Plank doimiysi.

Demak, jismning energiyasi faqat $h \cdot \nu$ ga bo'linadigan qiymatlar bo'yicha o'zgarishi mumkin. Plank tenglamasi tabiatning muhim qonunlaridan biridir. Plank doimiysi yorug'lik tezligi va elektr zaryadi kabi qandaydir boshqa — undan ortiq parametrlar orqali ifodalana olmaydigan fundamental konstantalar qatoriga kiradi.

Har bir spektral chiziq ma'lum bir to'liq uzunligiga va shundan kelib chiqqan holda ma'lum chastotaga ega bo'lganligi sababli, atomlar faqatgina ma'lum energiyaga ega bo'lgan kvantlarni nurlantirib chiqara oladi, ushbu energiyaning miqdori har bir spektr chizig'i uchun Plank tenglamasi yordamida topiladi. Masalan, H atomi uchun $E = 3,03 \cdot 10^{-12}$ erg, ya'ni yorug'lik kvantining energiyasi uncha katta bo'lmagan miqdordir.

Atom bir kvant yorug'ligini chiqarib, bir energetik holatdan ikkinchisiga o'tadi. Bundan spektr termalarining fizik mohiyati ayon bo'ladi, ya'ni termalar atomlardagi elektron energiyalarining sathlarini xarakterlab beradi. Demak, atomlardagi elektronlar qat'iy bir energiya kattaligiga ega bo'lib, u butun sonlar qatori bilan o'lchanadi. Atomdagi elektronning energiyasi har vaqt noldan kichik bo'ladi va ko'pincha elektron-voltda ifodalanadi. *Elektron-volt deb, elektr maydoni ta'sirida potentsiallar farqi 1 Voltga teng bo'lgan maydonda tezlantirilgan elektron egallagan energiyaga aytiladi:*

$$1 \text{ eV} = 1,6027 \cdot 10^{-12} \text{ erg.}$$

Agar, Bor nazariyasiga binoan, elektron atomning atrofida faqat ma'lum bir orbita bo'ylab harakatlansa, kvant mexanikasi nazariyasi bo'yicha elektron atomning ixtiyoriy nuqtasida bo'la oladi, lekin uning u yoki bu maydonda harakat qilish ehtimoli bir xil emas. Agar biz atom ichidagi elektron harakatini kuzata

olsak, unda elektron atomning bir nuqtasida ko'proq ushlanib qolishini, boshqa nuqtasida esa kamroq bo'lishini ko'rgan bo'lar edik.

Hozirgi zamon faniga kvant mexanikasiga asoslangan „elektron buluti“ tushunchasi kiritilgan. U atom ichidagi elektronlar holatini tasvirlab beradigan maydonni ifodalaydi. Elektron bulutining zichligi hamma joyda ham bir xil emas, chunki u elektronning u yoki bu nuqtada bo'lish ehtimoli bilan o'lchanadi. Shunga ko'ra, hozirgi fan doirasida „orbita“ termini o'rniga „orbital“ termini ishlatiladi. Bu termin atomdagi elektronlar tutgan holatning majmuasini anglatadi. Har bir orbitalga o'zining to'liqin funksiyasi to'g'ri keladi. Zarrachaning to'liqin funksiyasi doim o'lchovsiz parametrlarni saqlaydi, ular bir qator butun sonlar bilan belgilanadi. Ushbu kattaliklar *kvant sonlari* deb ataladi va n , l va m harflari bilan belgilanadi. Bu sonlar quyidagi miqdorlarni egallashi mumkin:

$$\left. \begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, \dots, \infty \\ l &= 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1) \\ m &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l \end{aligned} \right\}$$

Elektronning atomdagi holatini aniqlash uchun quyidagi belgilashlar qabul qilinadi: n kvant soni sonlar bilan, l kvant soni esa kichik harflar bilan belgilanadi:

n	0	1	2	3	4	5
l	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>

Kvant sonlarini bilish moddaning xossalarini va kimyoviy bog'larning tabiatini tushunish uchun muhimdir.

n , l va m kvant sonlari elektron bulutining geometrik xususiyatlarini aniqlab beradi. Ular yana elektron harakatining fizik xarakteristikallari bilan ham bog'liqdir.

n kvant soni orbitaldagi tugunli yuzalar soniga teng. Tugunli yuzaga deganda to'liqin funksiyasining qiymati nolga teng bo'lgan nuqtalarning geometrik o'rni tushuniladi. Tugunli yuzada elektron bulutining zichligi nolga teng bo'ladi.

l kvant soni elektron to'liqin funksiyasining nechta tugunli yuzasi yadro orqali o'tganini ko'rsatadi.

Yuqorida aytib o'tganimizdek, kvant mexanikasiga ko'ra, atomdagi elektron yadrodan ixtiyoriy masofada bo'lishi mum-

kin, lekin uning turli joyda bo'lish ehtimoli bir xil emas. Atomdagi elektron zichligini taqsimlanish xarakterini bilgan holda, elektronning yadrodan hosil qilgan o'rtacha masofasini hisoblab topish mumkin, bu esa orbitalning o'lchami haqida ma'lumot beradi. Elektronning yadroga nisbatan hosil qilgan o'rtacha masofasi taxminan n^2 ga proporsional, bundan n kvant soni elektron orbitalining o'lchamini aniqlaydi, degan xulosa kelib chiqadi. Vodorod atomidagi elektronning energiyasi faqat n ning qiymatiga bog'liq. Shu sababdan n kvant soni bosh kvant son deb ataladi.

l kvant soni esa orbital kvant soni deyiladi. U elektron harakat miqdorining orbital momenti qiymatini aniqlab beradi.

Ma'lumki, harakat miqdorining momenti vektor hisoblanadi, uning yo'nalishini m kvant soni aniqlab beradi, boshqacha aytganda, m orbitalning fazodagi holatini tasvirlaydi. Vektorning yo'nalishi ma'lum bir o'qqa tushirilgan proyeksiyaning qiymati bilan beriladi. m kvant soni magnit kvant soni deyiladi, chunki elektron orbital magnit momentining proyeksiyasi unga bog'liq bo'ladi.

n , l va m kvant sonlari atomdagi elektronning harakatini to'liq ifodalab berolmaydi. Tajribalarning ko'rsatishicha, elektron to'rtinchi erkinlik darajasiga ham ega, ya'ni u o'zining o'qi atrofida ham aylanadi. Elektronning ushbu harakati *spin* deb ataladi va elektronda harakat miqdorining xususiy momenti mavjudligini bildiradi. Spin elektronning zaryadi va massasi kabi uning fundamental xossasi hisoblanadi. Tajribalarning ko'rsatishicha elektron harakat miqdorining xususiy momenti faqat ikkita qiymatni, ya'ni $+\frac{1}{2}\hbar$ va $-\frac{1}{2}\hbar$ ni egallashi mumkin, musbat va manfiy ishoralar elektron harakatining turli yo'nalishlarini bildiradi. Demak, spin kvant soni s faqat ikkita qiymatga $+\frac{1}{2}$ va $-\frac{1}{2}$ ga ega bo'lib, boshqa kvant sonlar kabi bir-biridan birga farq qilar ekan.

To'rtta kvant son n , l , m va s lar atomdagi elektronning harakatini to'liq ifodalab beradi, ulardan tashqari bu harakatni aniqlab beruvchi boshqa kattaliklar mavjud emas.

Vodorod atomidagi elektronning energiyasini faqat n kvant soni aniqlab berganligi sababli bir xil energiyaga ega bo'lgan

elektronning bir necha holatlari mavjud bo'lishi mumkin. Ushbu holatlar **tug'iltirilgan holatlar** deb ataladi. Atomdagi elektronga tashqi elektr va magnit maydoni ta'sir etsa, tug'iltirish yo'qoladi. Bir xil n , lekin turicha l , m yoki s sonlariga ega bo'lgan elektron tashqi maydon bilan turlicha ta'sirlashadi, natijada ushbu holatlarning energiyasi bir xil bo'lmay qoladi.

Ko'p elektronli atomlarda elektron faqat yadro maydonida emas, balki boshqa elektronlar maydonida ham harakat qiladi. Shu sababdan, bir xil n ga, lekin turlicha l ga ega bo'lgan elektronlarning energiyasi har xil bo'lib qoladi, natijada ko'p elektronli atomlardagi elektronlarning energiyasi ikkita kvant soni, ya'ni n va l larning qiymati bilan belgilanadi. Energiyaning miqdori n va l larning qiymatlari ortishi bilan ko'payadi. Bunda atom qancha ko'p elektronga ega bo'lsa, energiyaning l ga bog'liqligi n ga bog'liqligidan ko'ra ko'proq yuzaga chiqadi. Umumiy holda, ko'p elektronli atomlarda energetik sathlar quyidagi qonuniyatlarga bo'ysunadi: ns , $(n-1)d$ va $(n-2)f$ sathlari energiya bo'yicha bir-biridan katta farq qilmaydi va hamma vaqt np sathdan ko'ra kam energiyaga ega bo'ladi. Energiya sathlari energiyaning ortib borishi bo'yicha quyidagi ketma-ketlikda yozilishlari mumkin:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p$$

Ko'p elektronli atomlarda elektronlarning holati har vaqt Pauli tomonidan ta'riflab berilgan kvant mexanikasi qonuniga bo'ysunadi. Ushbu qonunga binoan ixtiyoriy atom yoki molekular tizimda to'rtta kvant soni bir xil bo'lgan ikkita elektronning bo'lishi mumkin emas. Pauli prinsipi atomda ma'lum bir n soniga ega bo'lgan elektronlar sonini chegaralaydi. $n=1$ va $n=2$ bo'lgan hollar uchun elektronlar sonini aniqlaymiz. Agar $n=1$ bo'lsa, l va m larning qiymati faqat nolga teng bo'ladi. Shunga ko'ra elektronlar bir-biri bilan spin sonlari orqali farqlanadi. Demak, bu holda bosh kvant son $n=1$ uchun atomda faqat 2 ta elektron bo'ladi:

	n	l	m	s
1- elektron	1	0	0 +	$+\frac{1}{2}$
2- elektron	1	0	0 -	$-\frac{1}{2}$

$n = 2$ bo'lganda esa, to'rtta kvant sonlari bir xil bo'lmagan 8 ta elektron bo'lishi mumkin:

n	l	m	s
2	0	0	$+\frac{1}{2}$
2	0	0	$-\frac{1}{2}$
2	1	-1	$+\frac{1}{2}$
2	1	-1	$-\frac{1}{2}$
2	1	0	$+\frac{1}{2}$
2	1	0	$-\frac{1}{2}$
2	1	+1	$+\frac{1}{2}$
2	1	+1	$-\frac{1}{2}$

Xuddi shu singari, $n = 3$ bo'lganda elektronlarning maksimal soni 18 ga, $n = 4$ bo'lganda 32 ga teng bo'ladi. Umumiy holda, atomda ma'lum bir n soniga ega bo'lgan elektronlarning maksimal soni $2n^2$ ga teng bo'ladi. n soni elektronning yadrodan hosil qilgan o'rtacha masofasini aniqlab bergani sababli, atomdagi bir xil n soniga ega bo'lgan elektronlar majmuasi **elektron qavati** deb ataladi. Elektron qavatlarini quyidagi sxema bo'yicha katta harflar orqali ifodalanadi:

n	1	2	3	4	5	6	7
qavatning belgilanishi	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>

Bir xil l soniga ega bo'lgan elektronlar majmuasi esa **elektron qobig'i** deb ataladi: s - qobig'i, p - qobig'i va h.k. lar mavjud. Elektron qavatidagi elektronlar soni $2n^2$ dan oshmasligi kerak, demak 1- qavatda 2 ta elektron, 2- qavatda 8 ta elektron va h.k. bo'ladi. Elektron qobig'idagi elektronlarning maksimal soni $2(2l + 1)$ ga teng. Agarda s - qobig'ida faqat 2 ta elektron bo'lsa, p - qobig'ida 6 ta elektron bo'ladi va h.k.

9- §. Kimyoviy bog'larning turlari

Kimyoviy bog'lar nazariyasini birinchi bor XIX asrning boshida Bergman va Bertolle yaratganlar. Ular ikkita zarracha orasida o'zaro ta'sirlanish butun olam tortilish qonuni asosida boradi deb tushuntirishgan, lekin keyinchalik molekuladagi tortilish kuchi atomlarning massasiga proporsional emasligi aniqlangan. Masalan, simob atomining og'irligi vodorodnikidan 200 barobar katta bo'lishiga qaramay, suvning mustahkamligi simob oksidining mustahkamligidan beqiyos kattadir. Bundan tashqari, bu nazariya kimyoviy bog'ning yo'nalishi, to'yinishini va o'ziga xos xususiyatlarini tushuntirib bera olmagan va shu sababdan tezda e'tibordan qoldi.

Ikkinchi nazariyani Bersellius yaratgan bo'lib, u elektrokimyoz nazariyasi deb ataladi, unga ko'ra har bir atom 2 ta qutbga, ya'ni musbat va manfiy qutbga egadir. Ba'zi atomlarda musbat qutb ko'proq rivojlangan bo'lib, ba'zilarida manfiy qutb ortiqcha namoyon bo'ladi. Bu nazariyaga ko'ra elektromusbat magniyning elektromanfiy kislorod bilan birikishi ulardagi ortiqcha rivojlangan qutblarning tortilishi natijasida ro'y beradi. Bu nazariya ham uzoq yashamadi. Chunki u bir xil qutbli atomlardan tuzilgan, yuqori mustahkamlikka ega bo'lgan molekulalarning tuzilishini tushuntirib bera olmaydi (masalan, H_2 va Cl_2).

Keyinchalik fransuz kimyogarlari Dyuma va Jerarlar tomondan yaratilgan tiplar nazariyasi ham inqirozga uchradi.

1852- yili ingliz olimi Frankland ba'zi bir metallorganik birikmalarni o'rganishi asosida fanga valentlik degan tushunchani kiritdi. *Valentlik ma'lum bir element atomining boshqa elementning ma'lum bir atomlar soni bilan birikmaga kirishish xususiyatini ifodalovchi son bo'lib, vodorod uchun u birga teng qilib olindi.* Boshqa elementlarning valentligi esa ularning atomlari nechta vodorod atomi bilan birikishini ko'rsatuvchi songa teng, deb qabul qilindi.

Valentlik soni berilgan elementning holati, u bilan birikayotgan elementning tabiati va birikish sharoitlariga bog'liq bo'ladi. Barcha elementlarni valentligi bo'yicha ikkita turga bo'lish mumkin: birinchisi o'zgarmas valentlikka ega elementlar (masalan, natriy), ikkinchisi o'zgaruvchan valentlikka ega elementlar (fosfor, oltingugurt va boshqalar).

1861-yili Butlerov o'zining kimyoviy tuzilish nazariyasini yaratdi. Uning asosiy mohiyati quyidagicha:

- a) atomlar molekulaga ma'lum bir tartibda birikadi;
- b) atomlarning birikishi ularning valentligi asosida boradi;
- d) hosil bo'lgan molekula yoki moddaning xossasi undagi atomlarning tabiatiga va miqdorigagina emas, balki molekulaning kimyoviy tuzilishiga ham bog'liq. Bu nazariya molekuladagi atomlarning o'zaro ta'sirlashish tushunchasini vujudga keltiradi.

Chunonchi, molekulada faqat bir-biri bilan birikkan atomlarga ta'sirlashib qolmay, balki mavjud bo'lgan barcha atomlar orasida o'zaro ta'sirlashish mavjud ekanligi aniqlandi. Kimyoviy bog'ning asosiy xarakteristikasiga bog'ning uzunligi, yo'nalishi va mustahkamligi kiradi. Kimyoviy bog'ning uzunligi deganda birikkan atomlarning yadrolari orasidagi masofa tushuniladi. Kimyoviy bog'ning yo'nalishi deb, atom markazlarini birlashtiruvchi va bog'ning yo'nalishi bo'yicha chizilgan chiziq asosida hosil bo'lgan burchaklarga aytiladi. Kimyoviy bog'ning mustahkamligi — bu bog'ning energiyasidir. Molekulani to'liq xarakterlash uchun bundan tashqari ularda yana elektron zichligining taqsimlanishini va elektronlarning holatini bilish zarurdir.

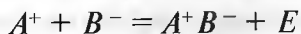
Kimyoviy bog'larning asosiy turi ion va kovalent bog'lanish hisoblanadi. Ta'sirlashayotgan A va B atomlar o'z elektro-manfiyligi bo'yicha bir-biridan kuchli farq qilgan holda, elektronlarning o'tishi bu atomlarni qarama-qarshi zaryadlangan ionlarga aylantiradi:

$$A = A^+ + e + I_A$$

$$B + e = B^- - E_B$$

bu yerda: I_A va E_B — A atomining ionizatsiyalanish energiyasi va B atomining elektron o'xshashligi

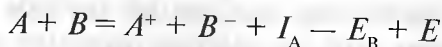
A va B orasida yuzaga kelgan elektrostatik tortilish hisobiga molekula hosil bo'ladi:



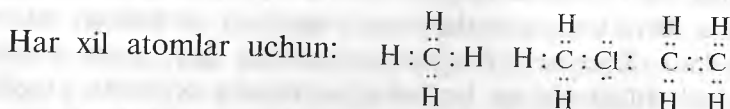
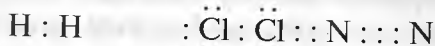
bu yerda: E — energetik effekt.

Birikish natijasida ionlar shunday bir masofaga joylashib oladilarki, unda tortilish kuchlari itarilish kuchlarini muvozanatlaydi. Natijada **ion bog'lanish** hosil bo'lib, u yana *elektro-*

valent yoki *geteropolyar bog'lanish* deb ham ataladi. Demak, ion bog'lanishning reaksiyasi quyidagicha yoziladi:



Lekin bu bog'lanishda bir atomning elektroni ikkinchi atomga batamom o'tib keta olmaydi yoki bo'lmasa 100 % li ion bog'lanish mavjud emas. Agarda birikayotgan ikkita atom elektromanfiyligi bo'yicha bir-biridan ko'p farq qilmasa yoki barobar bo'lsa, u holda birikish elektronlar jufti yordamida hosil bo'ladi va ***gemeopolyar*** yoki ***kovalent birikish*** deb ataladi. Masalan, bir xil atomlar — vodorod, xlor, azot uchun:



Agar molekula turli xildagi atomlardan hosil bo'lsa, u holda elektronlar jufti atomlarning biriga nisbatan biroz surilib qoladi, chunki atomlarning elektromanfiyligi bir xil emas. Ana shunday bog'lanish ***polyar kovalent bog'lanish*** deyiladi.

10- §. Si — O va Si — O — Si kimyoviy bog'lari

Silikatlar tuzilishining asosida himoyalangan yoki bir-biri bilan kislorod atomi yordamida birikkan kremniy kislorodli tetraedr gruppasi $[SiO_4]^{4-}$ yotadi. Ularda Si — O va Si — O — Si bog'lari mavjud bo'lib, Si — O — Si bog'i ***siloksan bog'i*** deb ataladi.

Avvallari Si — O bog'i toza holda ion bog'iga tegishli deb qaralar edi. Shu sababdan, silikatlar $[SiO_4]^{4-}$ kompleks ioni asosida hosil bo'lgan ionli birikmalar deb tushunilar edi. Hozirgi zamon talqiniga ko'ra, Si — O bog'i ***kovalent-ion bog'*** deb qaraladi, bundan tashqari, unda kovalent bog'ining ulushi ko'proq, deb qabul qilingan. Poling bo'yicha SiO_2 da ion bog'lanishning ulushi 35 % ga teng. Si—O bog'ida ko'proq kovalentlik borligini qumtuproqdagi va ba'zi bir silikatlardagi kremniy va kislorod atomlarining tajribaviy va nazariy hisoblashlar asosida topilgan effektiv zaryadlari isbotlab beradi. Bun-

dan tashqari, elektron zichligining taqsimlanishi haqidagi ma'lumotlar, termokimyoviy izlanishlar, SiO_2 ning kristall modifikatsiyalari va kvars shishasida, hattoki suyuqlanish temperaturasidan ham yuqori sharoitda elektr o'tkazuvchanlikning sezilarli darajada mavjud emasligi va ion bog'lanish darajasining ba'zi bir kvant-mexanik hisoblashlar ham kovalent bog'lanishning ustunligini ko'rsatadi.

14-element — kremniy atomining normal holatdagi elektron tuzilishi $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, qo'zg'atilgan holatda esa $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$ bo'ladi, ya'ni qo'zg'atilgan holatda 4 ta juftlanmagan elektronlarga ega bo'lib, ulardan bittasi $3s$ orbitalida, uchtasi esa $3p$ orbitalida joylashadi. Bog'lar hosil bo'lganda kremniy atomi uchun ushbu orbitallarning sp^3 - gibridlanishi xos bo'lib, bunda fazoda to'g'ri tetraedrning to'rtta uchiga $109^\circ 28'$ burchak ostida yo'naltirilgan to'rtta bir xil gibridli sp^3 orbitallari hosil bo'ladi. Bundan tashqari, kremniy atomining uchinchi elektron qavatida ($n=3$, elektronlarning maksimal soni $2n^2=18$) barcha $3d$ orbitallari bo'sh qoladi.

Kislorod atomidagi $2s$ va $2p$ -orbitallarining energetik sathlari bir-biriga yaqinligi ularning gibridlanishiga sabab bo'ladi. Bunda orbitallarning sp^3 , sp^2 va sp -gibridlanishi kuzatiladi, bog'larning hosil bo'lishida tashqi ikkinchi elektron qavatining barcha oltita elektroni ishtirok etishi mumkin. Ushbu qavatda 2 ta juftlanmagan elektronlar (ular almashinish mexanizmi bo'yicha bog'lar hosil qilishi mumkin) va 2 ta juftlangan elektronlar mavjud. Juftlangan elektronlar donor-akseptor mexanizmi bo'yicha bog' hosil qilishi mumkin, lekin buning uchun bog'lanayotgan atomda kislorod atomining juftlangan elektronlarini qabul qiluvchi bo'sh orbitallar mavjud bo'lishi shart. Kremniy atomidagi bo'sh $3d$ - orbitallari esa ana shunday orbitallar bo'lib xizmat qiladi.

Kislorod bilan bog' hosil qilganda kremniy atomi fazoda tetraedrik tarzda joylashgan 4 gibridli sp^3 - orbitaldan foydalanadi. Ushbu orbitallarning kislorod atomining juftlanmagan elektronli ikkita $2p$ - orbitallaridan biri bilan tutashib ketishi hisobiga to'rtta barobar qiymatga ega bo'lgan yakka σ bog'lari vujudga keladi, ya'ni $\text{Si} - \text{O}$ bog' burchagi $109^\circ 28'$ bo'lgan tetraedrik

guruh $[\text{SiO}_4]^{4-}$ hosil bo'ladi. Bunda har bir kislorod atomi ushbu bog' uchun $2p$ - orbitalidagi juftlanmagan elektronlardan birini sarflaydi.

Si — O — Si bog'larining hosil bo'lishida, ya'ni $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedrik guruhlari bir-biri bilan umumiy kislorod atomi orqali birikkanda, kislorod atomi ikkinchi kremniy atomi bilan bog'lanish uchun avvalambor $2p$ - orbitalidagi o'zining ikkinchi juftlanmagan elektronini beradi. Turli p - orbitallari fazoda bir-biriga nisbatan 90° burchak ostida joylashgani sababli, Si — O — Si bog'larining burchagi bu holda to'g'ri bo'lishi kerak.

Lekin, ko'p sonli rentgenografiya va neytronografiya tadqiqotlarining natijalariga ko'ra, Si — O — Si bog'larining burchagi 90° ga teng emas, u qumtuproqning turli modifikatsiyalarida hamda kristall va shishasimon holatdagi silikatlarda ancha keng chegarada — 120 dan 180° gacha o'zgaradi (1- jadval).

1- jadval

Qumtuproqning turli modifikatsiyalarida Si — O — Si bog'larining o'lchamlari

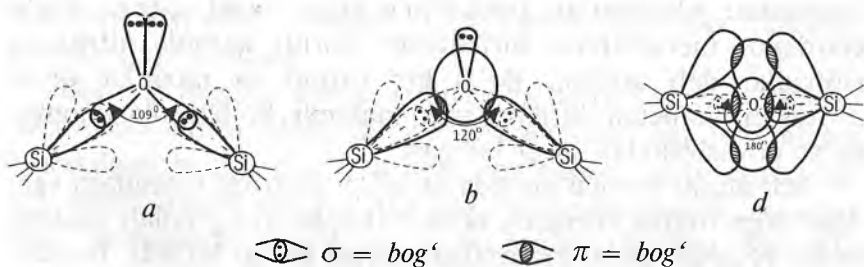
Modifikatsiya	Si - O yadrolari orasidagi masofa, nm	Si - O - Si bog'larining burchagi, grad
β - kvars (past temperaturali)	0, 159...1,61	143...147
α - kvars (yuqori temperaturali)	0,162	146...155
β - kristobalit (past temperaturali)	0,159...0,162	147...150
α - kristobalit (yuqori temperaturali)	0,154...0,169	152...180
Shishasimon qumtuproq	0,162	120...180

Ushbu holat juda muhim hisoblanadi, chunki bog'lar burchagi $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedrik gruppalarining fazodagi o'zaro

joylashishini aniqlab beradi va shu tariqa turli silikatlarining strukturasi va xossalarini belgilaydi.

Kislorod atomining ikkita kremniy atomi bilan 90° dan farqlanuvchi burchak ostida bog'lanish holatini kislorod atomi orbitallarini turli variantda gibridlanish hodisasi bilan tushuntirish mumkin (2- rasm).

Kislorod atomi orbitallarining sp^3 -gibridlanishida bitta $2s$ va uchta $2p$ orbitallari aralashib, to'rtta gibridli sp^3 - orbitallarini hosil qiladi. Ular bir-biriga nisbatan tetraedrik yo'nalishda $109^\circ 28'$ burchagini hosil qiladi. Ushbu to'rtta gibridli orbitallarning ikkitasida bittadan juftlanmagan elektron mavjud bo'ladi. Bu orbitallar kremniyning ikkita atomi vositasida har bir kremniy atomining bittadan sp^3 - orbitali bilan qoplanishi hisobiga ikkita σ - bog'ini hosil qiladi (Si — O — Si bog'larining burchagi $109^\circ 28'$). Kislorod atomining juftlangan elektronlar joylashgan qolgan ikkita gibridli sp^3 - orbitali bog'larning hosil bo'lishida ishtirok etmaydi (2- rasm, a).



2- rasm. Kislorod orbitallarining turlicha gibridlanishida Si — O — Si bog'larining sxemasi:
 a — sp^3 - gibridlanish, b — sp^2 - gibridlanish, d — sp - gibridlanish.

Kislorod atomi orbitallarining sp^2 gibridlanishida $2s$ va ikkita juftlanmagan elektronlari bo'lgan $2p$ - orbitallari aralashib, bitta tekislikda yotuvchi va to'g'ri uchburchakning uchiga bir-biriga nisbatan 120° burchak ostida yo'nalgan uchta gibridli orbitallarni hosil qiladi. Ushbu juftlanmagan elektroni bo'lgan gibridli orbitallarning ikkitasi har bir kremniy atomi bilan sp^3 - orbitalarining qoplanishi hisobiga bittadan σ - bog'larini vujudga keltiradi (Si — O — Si bog'larining burchagi 120°). Kislorod

atomining juftlangan elektroni bo'lgan uchinchi gibridli orbitali bog' hosil qilishda qatnashmaydi. Kislorod atomining juftlangan elektroni bo'lgan gibridlanmagan orbitali (2- rasm *b*, *d* da uning proyeksiyasi aylana shaklida berilgan) kremniy atomi erkin *d*- orbitallarining qoplanishi hisobiga **donor -akseptorli** $\pi p - \pi d$ - bog'larini hosil qilishda ishtirok etadi. Ma'lumki, π - bog'lari lokalizatsiyalanmagan gibridlanmagan *p*- elektronlar, ya'ni konkret atomga taalluqli bo'lmagan elektronlar hisobiga hosil bo'ladi. Ushbu holda kislorod atomining bitta $2p$ - orbitalidagi juftlangan gibridlanmagan elektronlari ikkita kremniy atomi bilan lokalizatsiyalanmagan π - bog'ini hosil qiladi. Shunday qilib, kislorod atomi orbitallarining sp^2 - gibridlanishi ikkita kremniy atomi bilan ikkita σ - bog'larini va bitta π ($\pi p - \pi d$) bog'ining hosil bo'lishini ta'minlaydi (2- rasm, *b*).

11- §. Qiyin eriydigan borid, karbid, nitrid va silitsidlarda kimyoviy bog'lanishlar

Bor, uglerod, azot va kremniyning, asosan, kuchli elektromusbat elementlar (metallar) bilan hosil qilgan qiyin eriydigan metallsimon birikmalari borid, karbid, nitrid va silitsidlar deb ataladi. Ba'zi bir karbid va nitridlar qiyin eriydigan nometall birikmalarga taalluqli bo'lib, ular nometallar qovushishidan hosil bo'lgan.

Bor atomi normal holatda $1s^2 2s^2 2p^1$ elektron formulaga ega. Agar unga ozgina energetik ta'sir o'tkazilsa $s \rightarrow p$ holati vujudga kelib, $1s^2 2s^1 2p^2$ elektron konfiguratsiyasi paydo bo'ladi. Bunday holatda bor atomi $2s$ - va $2p$ - orbitallariga elektronlar qabul qilishi, ya'ni elektronlar akseptori bo'lib xizmat qilishi mumkin. Natijada B—B bog'lanishi bilan bir qatorda B — Me va Me — Me (Me — metall) bog'lanishlari paydo bo'ladi.

Xulosa qilib aytganda, boridlar uchun kovalent- metalli bog'lanishga ega bo'lgan geterodesmik strukturalar mavjud bo'lib, Me — B, Me — Me va B—B larning o'zaro nisbati metall atomlarining donor - akseptorlik xususiyatiga bog'liq.

Agar metallar (masalan, lantanoidlar va aktinoidlar) ning donorlik xususiyati yuqori bo'lsa, tarkibida ko'p miqdorda bor bo'lgan boridlar hosil bo'ladi: MeB_4 , MeB_6 , MeB_{12} va boshqalar. Ulardan tetraborid MeB_4 va gekaborid MeB_6 lar har tomonlama tekshirilgan.

MeB_6 ga oid panjara o'lchamlari va qiyin suyuqlanuvchanlikni quyidagi raqamlar orqali ko'rishimiz mumkin:

Kubli geksaboridlar	Panjara o'lchamlari, nm	Erish temperaturasi, °C
CaB_6	0,4145	2235
SrB_6	0,419	2235
BaB_6	0,428	2270
LaB_6	0,4145	2210
CeB_6	0,4129	2190
ThB_6	0,415	2195

Boridlar qiyin suyuqlanuvchan birikmalar bo'lib, o'rtacha va yuqori temperaturalarda metall tipli elektr o'tkazuvchanligi bilan ajralib turadi. Shuning uchun ulardan qalin plyonkali rezistiv pastalarning elektr o'tkazuvchi komponenti sifatida foydalaniladi. Lantan geksaboridi LaB_6 monokristall va polikristall holatlarda yaxshi termoemission material hisoblanadi. Shu xususiyati tufayli ulardan elektron pushkalar va elektron lampalarning katodlari yasaladi. Ular elektr isitgichlar yasashda ham keng qo'llaniladi.

Borning magniy, kalsiy, stronsiy va bariy bilan hosil qilgan birikmalari ichida MeB_6 tarkibli geksaboridlar har tomonlama tekshirilgan bo'lib, ular kimyoviy bog'lanishi, qiyin eruvchanligi, elektr tokini yaxshi o'tkazishi va termoemission xossalari bilan lantanoidli boridlarga yaqin turadi. Ularda Me—Me kovalent bog'lar hissasi kam bo'lib, valentli elektronlarning asosiy qismi bor atomlari B—B dan hosil bo'ladigan kovalent bog'langan struktura elementlari hosil qilishga sarflanadi.

Metallarning donorlik xususiyati kamayishi, jumladan davriy sistemaning II va III gruppasidan IV va, nihoyat, V hamda VI (VII va VIII) gruppalarga o'tilganda Me—Me bog'lanish kuchayadi va metall atomlari elektronlarining B—B bog'lariga o'tishi susayadi. Natijada ba'zi bir metallar bor atomlariga nisbatan akseptorlik vazifasini o'taydi.

Natijada tarkibida bo'ri kam bo'lgan boridlar — Me_3B , Me_2B va hokazo hosil bo'ladi. Bunday boridlarda bor atomlari bir-birlari bilan tutashmaydi, ularni kuchli metall bog'lari Me — Me ajratib turadi.

Yuqoridagilar ichida borning volfram bilan hosil qilgan birikmalari — W_2B , WB , WB_2 muhim bo'lib, ularning erish nuqtalari $3000^\circ K$ dan yuqori. Uchala birikma yuqori qattiqligi va kimyoviy turg'unligi bilan boshqalaridan farqlanadi. Titanli boridlar ham yuqori fizik-texnik xususiyatlarga ega. Issiqbardoshligi va turg'unligi tufayli titan va volfram asosida olingan boridlardan gaz turbinalarining yuqori temperaturaga chidamli uzellari, reaktiv dvigatellar, ishqalanishga chidamli yopmalar yasaladi. Ularning qattiqligi o'ta yuqori bo'lganligi tufayli, abraziv sifatida ishlatishga ham tavsiya berilgan.

Karbidlar — Be_2C , B_4C , VC , WC , HfC , SiC , NbC , TaC , TiC , Cr_3C_2 , ZrC va boshqalar hosil bo'lishida normal holatda $1s^22s^22p^2$ elektron konfiguratsiyasiga ega bo'lgan uglerod atomlari bir elektronli o'tish $s \rightarrow p$ orqali energetik stabil konfiguratsiya $1s^22s^12p^3$ holatiga o'tib, uglerod uchun xos bo'lgan sp^3 — gibridizatsiya hosil qiladi. Ba'zan konfiguratsiya o'zgarishi ham mumkin: $sp^3 \rightleftharpoons sp^2 + p$.

Karbidlar tarkibiga kiruvchi metallar (masalan, valentligi o'zgaruvchan elementlar), agar kuchli donorlik xususiyatiga ega bo'lsa, uglerodning valentli elektronlariga oid sp^3 — konfiguratsiya stabillashadi va kovalent bog'li $C - C$ hosil bo'ladi.

Umumlashtirib aytilganda, karbidlar uchun kovalent — metalli, kovalent — ionli yoki kovalent bog'lanishlar mavjud bo'lib, metall turi, konsentratsiyasi va xossalariga qarab tez o'zgarib turadi.

Kovalent tipli kimyoviy bog'lanishga ega bo'lgan karbidlarga Be_2C mansubligini ko'rsatish mumkin. U yadro keramikasida neytronlarni susaytirgichlarni yasashda, avia- va raketa sanoatida yengil konstruksion material sifatida ishlatiladi.

Karbid vakillari ichida B_4C birikmasi ham o'ta muhim sun'iy birikma hisoblanadi. U olmos kabi o'ta yuqori qattqlik (mikroqattqligi $5 \cdot 10^4$ MPa), yuqori erish nuqtasi, juda yuqori kimyoviy turg'unlikka ega. Undan atom reaktorlarining sterjenlari, ko'p sonli abraziv buyumlari yasaladi.

Gafniy va tantalli birikmalar HfC va TaC asosida eng qiyin eruvchan sun'iy karbidli materiallar olinadi. Bu jihatdan $Ta_{0,8}Hf_{0,2}C$ bunday xususiyati bo'yicha barcha materiallar ichida birinchi o'rinda, HfC — esa ikkinchi o'rinda turadi. Yuqori mikroqattqligi $2,7 \cdot 10^4$ MPa atrofida bo'lib, kimyoviy turg'unligi o'ta yuqori.

Kremniy karbidi SiC da ham kuchli kovalent kimyoviy bog'lanish mavjudligi tufayli u o'ta yuqori qattqlik, qiyin eruvchanlik va yarim o'tkazuvchanlik xususiyatlariga ega. Undan oksidlanish muhitida ishlovchi elektr isitgichlar, turli dvigatel-larning yuqori temperaturaga chidamli qismlari, abraziv ku-kunlari va asboblar yasashda foydalaniladi.

Titan karbidi TiC da xuddi WC va HfC dagidek metalli kimyoviy bog'lanish mavjud. Shuning uchun u kobalt, nikel va volfram metalli bog'lovchilarga ega bo'lgan kermetlar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi. Bundan tashqari titan karbidi volframsiz qattiq qotishmalar, ishqalanishga bardoshli va olovbardosh qoplamalar yasashda ham keng ishlatiladi.

Toriy karbidlari ThC va ThC₂ ning erish nuqtalari yuqori, ya'ni 2930° K atrofida bo'lib, asosiy xossalari sirkoniy va gafniy karbidlariga o'xshash. Birikmadagi toriyning radioaktivligi tufayli ularni ishlab chiqarish va ishlatishda bir qator muammolar mavjud. Boshqa karbidlarga oid erish nuqtalari quyidagicha: TaC va HfC — 4160°K, ZrC — 3805°K, NbC — 3770°K, xuddi shu vaqtda metallar uchun ushbu parametr Ta — 3300°K, Hf — 1700°K, Nb — 2770°K va Zr — 2130°K. Yuqorida keltirilgan karbidlar qattqligi mineralogik shkala bo'yicha 8 — 9 bo'lib, Ta, Nb va Zr metallari uchun 5 — 6 ga teng.

Uran karbidlari UC va UC₂ qiyin eruvchan (2600 K atrofida) birikmalar bo'lib, hozirgi vaqtda yadro yoqilg'isi sifatida keng qo'llaniladi. Ularda dioksid uranga nisbatan hajm birligida metall miqdori ko'p.

Qiyin eriydigan nitridlar azot bilan yuqori elektr musbat elementlar hosil qilgan birikmalar hisoblanadi. Nitridlarni hosil qiluvchi elementlar o'rtasidagi kimyoviy bog'lanish turlariga qarab, ular nometall yoki metallarga o'xshash birikmalar holida olinadi. Nometall nitridlar — aluminiiy nitridi AlN, bor nitridi BN, kremniy nitridi Si₃N₄, odatda, yuqori temperaturada eruvchan, kimyoviy va termoturg'un bo'ladi. Ular yaxshi dielektriklar hisoblanadi.

Metallsimon nitridlar — titan nitridi, sirkoniy nitridi, tantal nitridi va boshqalarga xos xususiyatlarga, jumladan qattqligi yuqori, kimyoviy turg'un va metall tipidagi elektr o'tkazuvchan.

Nitridlar tarkibiga kiruvchi azot, odatda, 1s²2s²2p³ elektron konfiguratsiyasiga ega. Azot atomi nitridlarda s²p³ → sp⁴ → sp³ + p sxema bo'yicha elektronlar donori yoki uch

elektronni biriktirib olgan s^2p^6 konfiguratsiya hosil qiluvchi akseptor rolini o'ynashi mumkin. Birinchi imkoniyat azot elektronlar akseptori — atomlari bilan bog'langanida, ikkinchi imkoniyat esa elektronlar donori bo'lgan atomlar bilan birikanda ro'yobga oshadi.

Nitridlarda ko'pincha ikkala imkoniyat bir vaqtning o'zida amalga oshadi. Natijada ularda kovalent — metalli kimyoviy bog'lanish ro'yobga chiqadi. Me — N bog'larida Me — C bog'lariga nisbatan kamroq metall bo'ladi.

Nitridlar, yuqorida aytganimizdek, kimyoviy bog'lanish turlariga qarab, o'ziga xos xususiyatlarga ega bo'ladi va ishlatiladi. Nometall nitridlar elektr izolatsion keramika, kesuvchi buyumlar, podshipniklar, ishqalanishga chidamli detallar, yuqori temperaturali dvigatel elementlari yasashda keng qo'llaniladi. Ikkinchi tur nitridlar, masalan, titan nitridi TiN esa elektr kimyoviy texnologiyalar uchun elektrodlar yasashda, kimyoviy sanoat qoplamalari va o'ta zich texnik detallar olishda keng qo'llaniladi.

Tabiatda uchraydigan va sintez yo'li bilan olinadigan silitsidlarda kimyoviy bog'lanish masalasiga kelsak ular ko'p jihatdan karbid va nitridlarga o'xshab ketadi. Kremniy uchun sp^3 konfiguratsiyasi xos bo'lib, yuqori kvant soni ($n = 3$) tufayli Me — Me bog'larining kuchayishi qayd etiladi.

Silitsidlar qiyin eruvchanligi jihatdan karbid, nitrid va boridlardan ustun emas, ammo mineral kislotalarga nisbatan o'ta yuqori kimyoviy turg'unligi bilan ajralib turadi. Silitsidlar ichida niobiy, tantal va volfram silitsidlar yuqori erish nuqtalariga ega.

Molibden disilitsidi $MoSi_2$ dan $1900^\circ K$ gacha bardosh beradigan elektr qizdirgichlar yasaladi. Silitsidlardan yana termojuftlik qobiqlari, tigellar, rezistiv keramika to'ldirgichlari, qalin plyonkalar tayyorlashda keng foydalaniladi.

Ba'zi silitsidlar — kobalt silitsidi, marganes silitsidi va boshqalar yarimo'tkazuvchanlik xossalariga ega. Shuning uchun ular yuqori temperaturali termoelektr keramika buyumlari tayyorlashda qo'l keladi.

Borid, karbid, nitrid va silitsidlarni taqqoslash orqali quyidagilarni qayd etish mumkin:

— kimyoviy bog'lar hosil bo'lishida borning sp^3 — orbitasi va sp^2 — gibrid orbitali ishtirok etishi ularda qattqlik va mo'rtlik kabi xususiyatlarning kuchayishiga olib keldi. Ammo

ularning qattiqligi va mo'rtligi karbidlarga solishtirilganda an-chagina kam;

— karbidlarda sp^3 — gibrirlanishning bo'lishi bilan o'ta yuqori qattqlik paydo bo'ladi. Ularda kimyoviy bog'lanmagan elektronlarning bo'lishi erish temperaturasining pasayishiga sabab bo'lishi mumkin;

— ko'pchilik nitridlarda kovalent — metall bog'lanish mavjud. Metall — metall bog'lanishning kuchayishi eruvchanlik va kimyoviy turg'unlikning pasayishiga olib keladi;

— silitsidlarda kremniy atomi sp^3 — konfiguratsiyasining susayishi Me — Me kimyoviy bog'lanishning kuchayishiga va natijada ularning karbid va nitridlarga nisbatan metalli fazaga aylanishiga olib keladi.

Tayanch so'z va iboralar

Kimyoviy bog', atom tuzilishi, kimyoviy element spektrlari, Plank tenglamasi, Bor nazariyasi, kvant, orbital, kvant sonlari, Pauli prinsipi, kimyoviy bog'lar nazariyasi, ion bog'lanish, kovalent bog'lanish, Si—O va Si—O—Si bog'lari, gibrirlanish, metalli bog'lanish, kovalent — metalli bog'lanish, donor — akseptorlik xususiyati.

② *Nazorat savollari*

1. Atomlarning elektron tuzilishi haqida nimalarni bilasiz?
2. Plank tenglamasini yozing va izohlang.
3. Kvant sonlari va ularning mohiyati nimadan iborat?
4. Pauli tomonidan ta'riflab berilgan kvant mexanikasi qonunining asosiy prinsipi nimadan iborat?
5. Kimyoviy bog'larning qanday turlarini bilasiz?
6. Ion bog'lanish deb qanday bog'lanish turiga aytiladi?
7. Kovalent bog'lanish va uning xususiyatlari qanday?
8. Metall bog'lanish deganda qanday bog'lanish tushuniladi?
9. Si — O va Si — O — Si kimyoviy bog'larining mohiyati nimadan iborat?
10. Qumtuproqning turli modifikatsiyalaridagi Si — O — Si bog'lar qanday o'lchamlarga ega?
11. Qiyin eriydigan borid, karbid, nitrid va silitsidlarda kimyoviy bog'lanishlarning o'ziga xos xususiyatlari qanday?

3-BOB. SILIKAT VA QIYIN ERIYDIGAN NOMETALL MODDALARNING KRISTALL HOLATI

12- §. Moddalarning agregat holati

Yer qobig'i (litosfera)ning 86,5% i qumtuproq va silikatlardan iborat bo'lib, ularning 55,0% i dala shpati, 15,0% i meta- va ortosilikatlar, 12,0% kvars, opal va xalsedonga to'g'ri keladi. A.P. Vinogradov ma'lumotlari bo'yicha yer qobig'ida kremniyning miqdori 27,6%, aluminiyniki 8,8% ga teng. Silikat va qiyin eriydigan nometall materiallar ko'pgina texnik jihatdan muhim bo'lgan mahsulot va buyumlarning asosini tashkil etadi. Bu buyumlarda ular kristall yoki amorf, shishasimon va yuqori dispers holatda bo'ladi. Ko'pincha, silikat materiallarni sintez qilish jarayonida yuqori temperaturada silikat suyuqlanmalari hosil bo'ladi. Silikatlarining agregat holati ularning xossalariga katta ta'sir ko'rsatadi.

Moddalarning 3 ta agregat holati mavjud: qattiq, suyuq va gazsimon. *Qattiq moddalar* o'zining shakli va hajmini saqlaydi. *Suyuqliklar* esa shakl tarangligi bo'lmaganda faqat hajmini saqlaydi. *Gazsimon moddalarning* shakli ham, hajmi ham bo'lmaydi, ularda faqat siqilishga qarshilik kuzatiladi, xolos.

Qattiq holatning 2 ta shakli mavjud: kristall va amorf. Har qanday qattiq moddaning o'zi suyuqlikning sovishi natijasida vujudga keladi. Suyuqlikning sovish jarayonida uning oquvchanligi yo'qolib, qovushqoqligi orta boradi va u qattiq holatga o'tadi. Suyuqlikning qattiq holatga o'tish jarayoni ikki yo'l bilan kechishi mumkin:

1) suyuqlik qotishi davrida modda kristallanadi. Bunda suyuqlik sovishi bilan unda mayda-mayda kristallar hosil bo'ladi. So'ng ular yuzasiga yangi zarrachalarning qo'shilib borishi natijasida kristallanish hajmi to'lib boradi va natijada kristall modda hosil bo'ladi. *Sovish jarayonining boshida hosil bo'lgan mayda kristallar kristallanish markazlari deb ataladi;*

2) suyuqlikning sovishi jarayonida uning qovushqoqligi keskin oshib ketadi. Bu turdagi qotish jarayoni o'z holicha ikki turda namoyon bo'lishi mumkin:

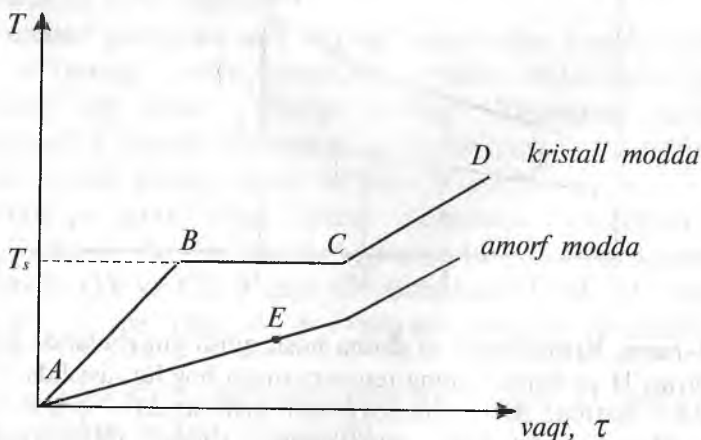
— ba'zi bir suyuqliklar qotishi davrida kristallanish jarayoni umuman ro'y bermaydi, qotish natijasida amorf modda hosil bo'ladi;

— ba'zi bir suyuqliklarning qotish jarayonida ularda kristallanish xususiyati mavjud bo'lsa-da, qovushqoqlikning keskin o'sib ketishi kristallanishga to'sqinlik qiladi, chunki yuqori darajadagi qovushqoqlik kristallarning vujudga kelishi va o'sishi uchun zarur bo'lgan molekularning siljishini qiyinlashtirib qo'yadi. Natijada suyuq modda kristallanish jarayoni ro'y bergunga qadar qotib qolishi mumkin. Hosil bo'lgan qattiq modda *shishasimon holatdagi modda* deb ataladi.

Odatda, amorf moddalarning qovushqoqligini juda yuqori bo'lgan suyuq moddalarga o'xshatiladi. Ular o'z tuzilishiga ko'ra kristallarga nisbatan suyuq moddalarga yaqin.

Kristall va amorf moddalar orasidagi asosiy farq nimada? Kristall moddalarda atom, ion va molekularning fazoviy joylashishi tartibli bo'ladi. Natijada ma'lum bir turdagi kristall panjara vujudga keladi. Kristall moddaning xossalari har xil yo'nalishda turlicha bo'ladi. Bu ularning *anizotrop xususiyati* deyiladi. Amorf moddalarda esa, struktura elementlari, ya'ni ion, atom va molekular betartib joylashadi. Shuning uchun amorf modda kristall panjara hosil qilmaydi. Amorf moddaning xossalari turli yo'nalishlarda bir xil bo'ladi. Bu uning *izotrop xususiyati* deyiladi.

Endi kristall va amorf moddalarning energiya kattaligi bo'yicha bir-biridan farqini ko'rib chiqamiz. Buning uchun qizdirish yoki sovitish grafiklaridan foydalaniladi (3- rasm). Agar biror-bir kristall moddani olib, uni qizdira boshlasak, ma'lum bir temperatura T_s ga yetgach, qattiq modda suyuqlanadi.

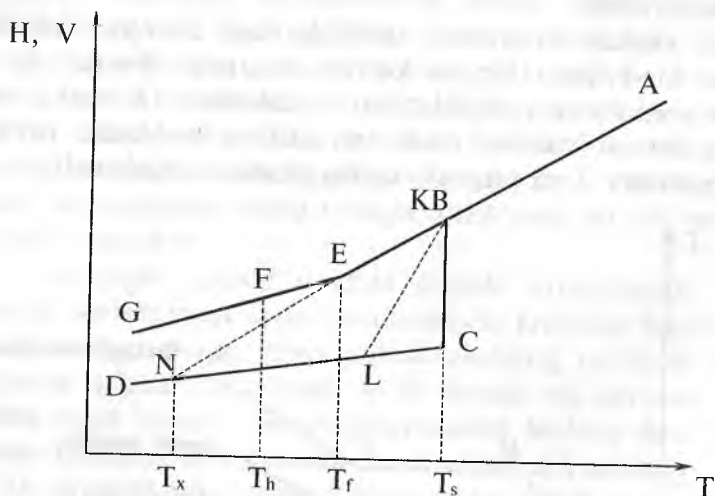


3-rasm. Kristall va amorf moddalarning qizdirilishiga oid grafigi.

Grafikda T_s temperaturadan boshlab, gorizontal to'xtalish qayd qilinadi ($B-C$) va moddaga tashqaridan issiqlik berilsa ham uning temperaturasi ko'tarilmaydi. Amorf moddalarni qizdirish jarayonida esa suyuqlanish temperaturasi qayd etilmaydi, ya'ni gorizontal to'xtalish kuzatilmaydi.

Grafikdagi $B-C$ sohada kristall modda suyuqlanadi. Bunda moddaning temperaturasi ko'tarila borgach, kristall panjara tugunlarida joylashgan ion, atom yoki molekularning harakati tezlashib, ular o'z tugunlaridan uzilib chiqadi va kristallar yuzasi tomon harakatlanib, suyuq faza maydoniga o'ta boshlaydi. Ana shu jarayonning ketishi uchun ma'lum miqdorda issiqlik energiyasi sarf bo'ladi. Shuning uchun sistemaga tashqaridan issiqlik berilsa ham, uning temperaturasi oshmaydi va gorizontal to'xtalish yuz beradi. Demak, massa birligidagi moddaning ichki energiyasi suyuq holati paytida qattiq holatga nisbatan yuqori bo'ladi. Bu ikki holatdagi ichki energiyalar orasidagi ayirma *yashirin suyuqlanish issiqligi* deb ataladi.

Teskari jarayonning borishi, ya'ni suyuq moddaning kristallanishi uchun sistemadan ana shu yashirin suyuqlanish



4- rasm. Kristallanish va shisha hosil qilish jarayonlarida jism entalpiyasi H va hajmi V ning temperaturaga bog'liq ravishda o'zgarishi: AB — eritma; BE — o'ta sovutilgan eritma; EF — o'tish sohasi; FG — shisha; EN — stabillashgan shisha; CD — kristall; KL — eritma + kristall.

issiqligiga teng miqdordagi energiyani olib tashlash zarur bo'ladi. Sovitish grafigi $D - C$ va $C - B$ chizig'i bo'ylab boradi.

Amorf modda qizdirilganda asta-sekin yumshab suyuq holatga o'tadi, bunda aniq namoyon bo'ladigan suyuqlanish temperaturasi kuzatilmaydi. Shartli ravishda burilish nuqtasi belgilab olinib, unga to'g'ri kelgan temperatura *suyuqlanish temperaturasi* deb qabul qilinadi.

Amorf modda bu nuqtaga yetgach, uning qovushqoqligi asta-sekin pasayadi, oquvchanligi asta oshib boradi. Demak, amorf moddaning ichki energiyasi (entalpiyasi H) kristall moddaning ichki energiyasidan har doim katta bo'ladi (4-rasm). Shuning uchun amorf modda turg'un emas. Amorf moddaning reaksiyalarga kirishish faolligi kristall moddanikidan yuqori bo'ladi.

13- §. Kristall panjara va uning parametrlari

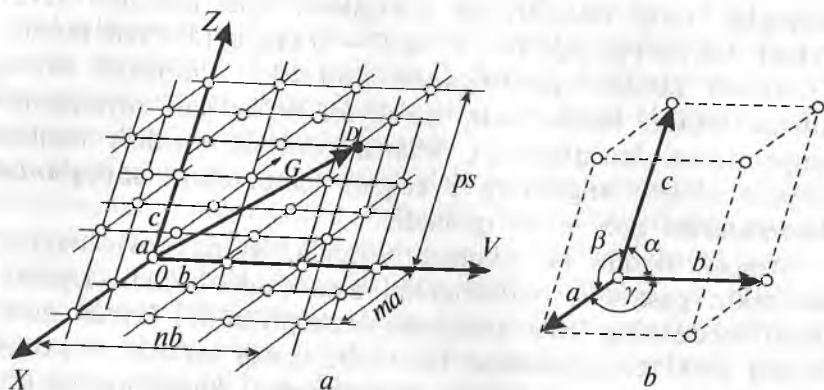
Kristall panjara fazoviy to'rni hosil qilib, uning tugunlarida struktura elementlari bo'lmish ion, atom yoki molekular joylashadi. Kristall panjaraning asosida elementar yacheyka yotadi. Elementar yacheykaning atomlari shu kristall panjaraga muvofiq ravishda joylashib parallelopipedni hosil qiladi. Agar biz ko'p miqdordagi elementar yacheykalarni olib, ularning qirralari va tomonlari orasidagi parallellikni saqlagan holda ma'lum bir hajmga zich qilib joylashtirsak, unda ideal holda tuzilgan monokristallni hosil qilamiz.

Elementar yacheyka deb, kristall panjaradan xayolan ajratib olingan va uning barcha xossalarini o'zida mujassamlantirgan panjaraning eng kichik bo'lagiga aytiladi. Elementar yacheykalarining uchta koordinata o'qlari bo'yicha cheksiz takrorlanishi natijasida kristall panjara hosil bo'ladi (5-rasm).

Kristall panjarani olish uchun elementar yacheykani OX o'qi bo'yicha $a, 2a, 3a...$ ma ta kesmalar bo'yicha takrorlaymiz va shu holda OY va OZ o'qlari bo'yicha ham $b, 2b, 3b ...nb$ va $s, 2s, 3s ...$, ps (m, n, p — butun sonlar) kesmalarini ajratamiz.

Bunda kristall panjaradagi ixtiyoriy, ya'ni D nuqtaning holatini quyidagi vektor belgilaydi:

$$r = ma + nb + pc,$$

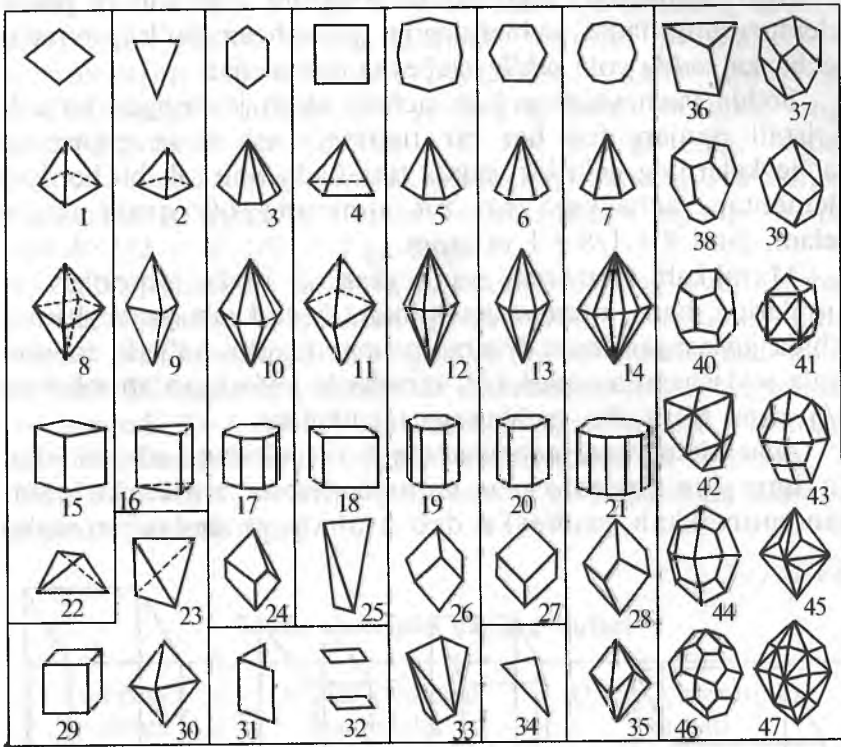


5-rasm. Oddiy uch o'lchamli panjara (a) va elementar yacheyka (b).

Bunda a , b , s — vektorlari eng kichik takrorlanish vektorlari deb ataladi. Uning sonli qiymatlari esa kamaytirilish davrlari yoki o'qlari deb ataladi. a , b , s vektorlaridan qurilgan eng kichik parallelepiped **elementar yacheyka** deyiladi.

Kristall panjaralarni hosil qiluvchi hamma elementar yacheykalarining shakli va o'lchamlari bir xil bo'ladi. Ularning uchlarida bir xil turdagi zarrachalar joylashadi, shuning uchun yacheykaning barcha uchlari bir-biriga ekvivalentdir. Sodda elementar yacheykani ifodalash uchun oltita o'lcham, ya'ni uchta tomoni (a , b , c) va shu tomonlar orasidagi burchaklar (α, β, γ) berilishi shart. Ana shu oltita o'lcham **kristall panjaralarning parametrlari** deb ataladi.

Elementar yacheyka va kristall panjaralarning muhim geometrik xossalariga ularning ma'lum yo'nalishi (o'qlar) va tekisliklarga nisbatan simmetriyasi kiradi. Fransuz kristallshunosi O. Brave 1848- yilda kristallar strukturasiining geometrik nazariyasiga asos solib, elementar kristall yacheyka tomonlari o'lchamlarining nisbati va o'zaro oriyentatsiyasiga ko'ra 14 turdagi kristall panjaralarning mavjud ekanini aniqladi. Ular **Brave panjaralari** deb nom olgan. Brave panjaralari sodda va murakkab, ya'ni asos bo'yicha markazlashgan, hajm bo'yicha markazlashgan va tomoni bo'yicha markazlashgan bo'lishi mumkin (6-rasm).



6-rasm. Kristallarning oddiy shakllari:

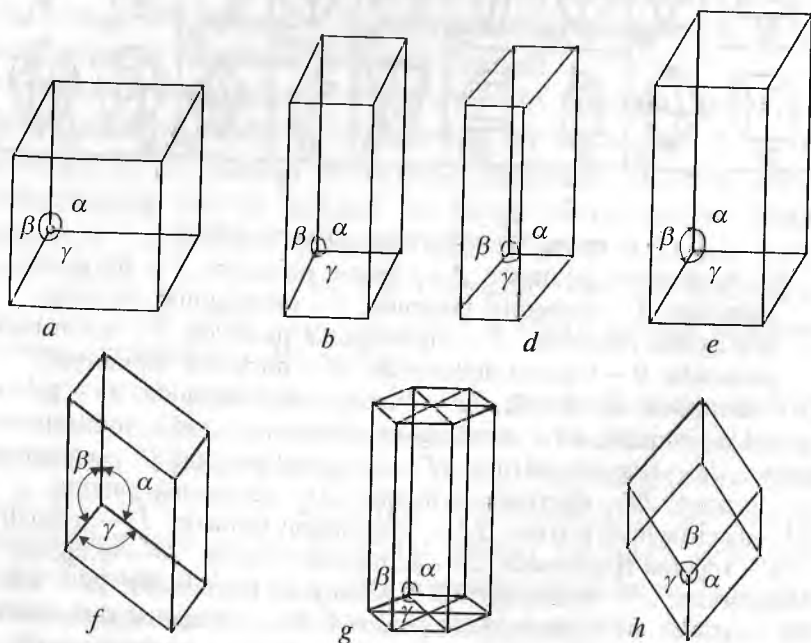
1 — rombsimon piramida; 2 — trigonal piramida; 3 — ditrigonal piramida; 4 — tetragonal piramida; 5 — ditetragonal piramida; 6 — geksagonal piramida; 7 — digeksagonal piramida; 8 — rombsimon piramida; 9 — trigonal dipiramida; 10 — ditrigonal dipiramida; 11 — tetragonal dipiramida; 12 — ditetragonal dipiramida; 13 — geksagonal dipiramida; 14 — digeksagonal dipiramida; 15 — rombsimon prizma; 16 — trigonal prizma; 17 — ditrigonal prizma; 18 — tetragonal prizma; 19 — ditetragonal prizma; 20 — geksagonal prizma; 21 — digeksagonal prizma; 22 — rombsimon tetraedr; 23 — tetraedr; 24 — trigonal trapetsoedr; 25 — tetragonal tetraedr; 26 — tetragonal trapetsoedr; 27 — romboedr; 28 — geksagonal trapetsoedr; 29 — kub; 30 — oktaedr; 31 — diedr; 32 — pinakoid; 33 — tetragonal skalenoedr; 34 — monoedr; 35 — ditrigonal skalenoedr; 36 — trigon tritrahedr; 37 — tetragontri tetrahedr; 38 — pentagon tritrahedr; 39 — rombododekaedr; 40 — pentagon tiptetraedr; 41 — tetrageksaedr; 42 — geksatetraedr; 43 — didodekaedr; 44 — tetragonal trioktaedr; 45 — trigon trioktaedr; 46 — pentagon trioktaedr; 47 — geksaoctaedr.

Agar elementar yacheykada struktura elementlari paralelepipedning faqat uchlaridagina joylashgan bo'lsa, bunday yacheyka **sodda** yoki **oddiy** yacheyka deb ataladi.

Sodda yacheykaning 8 ta uchida atom joylashgan bo'ladi. Kristall panjaraning har bir tugunida esa 8 ta elementar yacheykalarining uchi bir vaqtda tutashadi. Shu sababli berilgan elementar yacheykaga har bir atomning $1/8$ qismi to'g'ri keladi, jami $8 + 1/8 = 1$ ta atom.

Murakkab elementar yacheykaning ichki tomonlari va qirralarida ham atomlar joylashadi. Murakkab yacheykaning ichida joylashgan atom batamom unga tegishli bo'ladi, tomonlarda joylashgan atomlar $1/2$, qirralarda joylashgan atomlar esa $1/4$ qismi bilan shu yacheykaga taalluqlidir.

Agar elementar yacheykaning 8 ta uchidan tashqari ichida ham ion joylashsa, u hajm bo'yicha markazlashtirilgan murakkab yacheyka deb ataladi va undagi atomlar



7-rasm. Fazoviy panjara turlarining ko'rinishi:
a — kubik singoniyali; *b* — tetragonal singoniyali; *d* — rombik singoniyali; *e* — monoklin singoniyali; *f* — triklin singoniyali; *g* — geksagonal singoniyali; *h* — trigonal singoniyali.

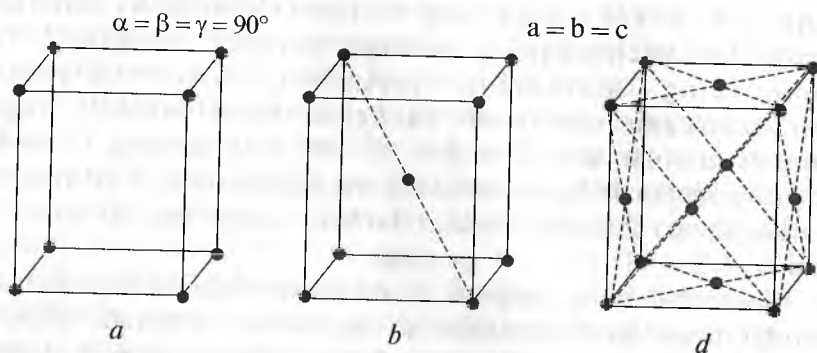
soni $1 + 8 \cdot 1/8 = 2$ ga teng bo'ladi. Qo'shimcha atomlar elementar yacheykaning asosiga parallel bo'lgan 2 ta tomonining markazida joylashsa, asos bo'yicha markazlashgan murakkab yacheyka hosil bo'ladi, unga qarashli atomlar soni $2 \cdot 1/2 + 8 \cdot 1/8 = 2$ ga teng. Tomon bo'yicha markazlashgan murakkab yacheykalarining 6 ta tomoni markazida qo'shimcha atomlar bo'ladi, ularga tegishli atomlar soni $6 \cdot 1/2 + 8 \cdot 1/8 = 4$ ga teng.

Yacheykalarining turiga a, b, c tomonlarining o'zaro nisbati va ular orasidagi burchaklari qiymati ta'sir ko'rsatadi. Shular asosida yetti kristallografik singoniya (bir xil simmetriyali komplekslar bilan xarakterlanuvchi simmetriya turlari yig'indisi) lar mavjud: 1) kubik, 2) geksagonal, 3) tetragonal, 4) trigonal yoki romboedrik, 5) rombik, 6) monoklin va 7) triklin. 7-rasmda yacheyka turlarining ko'rinishi va 2-jadvalda ularning parametrlari keltirilgan.

2-jadval

Sodda elementar panjara turlari

Yacheyka turlari	O'qlar orasidagi burchaklar	O'q o'lchovlarining nisbati
Triklin	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
Monoklin	$\alpha = \gamma \neq 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
Rombik	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
Trigonal	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b = c$
Geksagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$a = b \neq c$
Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$
Kubik	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$



8- rasm. Sodda (a), hajm bo'yicha markazlashgan (b), tomon bo'yicha markazlashgan (d) kubik singoniyali panjaralar.

Kubik singoniyali kristallarda sodda, hajm bo'yicha markazlashgan va tomon bo'yicha markazlashgan panjaralar bo'ladi (8- rasm).

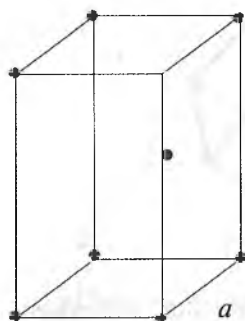
Bu singoniyada elementar yacheykalarining burchaklari to'g'ri bo'lib, tomonlari bir-biriga teng. Hajm bo'yicha markazlashgan kubik panjarani ikkita bir xil sodda turdagi kubik panjaraning qo'shilishidan tashkil topgan tizim deb qarash mumkin. Unda panjaralardan birining uchi ikkinchi kubning markazida joylashadi. Tomon bo'yicha markazlashgan panjaralar 4 ta bir xil sodda kub panjaralarning qo'shimchasidan hosil bo'lib, ular bir-biriga nisbatan ma'lum bir o'rinni egallaydi.

Shu kungacha ma'lum bo'lgan minerallarning 8 %i kubik sistemada kristallanadi. Bunday minerallarga granatlar: pirop $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$, almandin $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$, slesartin $Mu_3Al_2(SiO_4)_3$, uvarovit $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$, grassulyan $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ va andradit $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$, flyuorit CaF_2 , osh tuzi $NaCl$, silvin KCl , galenit PbS , sfalerat $\beta-ZnS$, temir Fe , mis Cu , kumush Ag , oltin Au , olmos C , leysit KSi_2AlO_6 va boshqalar kiradi.

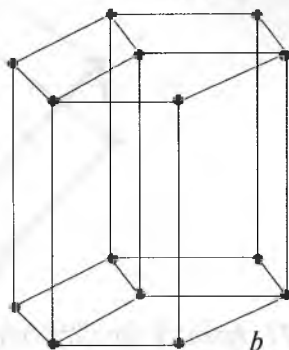
Geksagonal sistemadagi elementar yacheykalar asosida burchaklari 60° va 120° ga teng bo'lgan rombsimon joylashgan to'g'ri prizmadan iboratdir (9-rasm).

Yacheyka o'qlari orasidagi 2 ta burchak to'g'ri bo'lib, uchinchi $120^\circ C$ ga teng. Elementar prizmaning bo'yi romb tomonlariga teng emas. Uchta shunday yacheyka geksagonal prizmani hosil qiladi. Prizma sodda yacheykaga qaraganda simmetriya elementlari bilan ko'proq darajada uzviy bog'langan.

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$



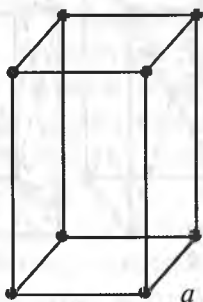
$$a = b \neq c$$



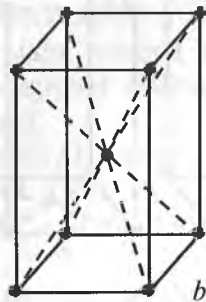
9-rasm. Geksagonal sistemadagi elementar yacheykalar:
a— elementar yacheyka; *b*— uch elementar yacheykadan tashkil topgan olti qirrali prizma.

Geksagonal sistemada berill $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{13})$, apatitlar $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ va $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, kvars SiO_2 va boshqalar kristallanadi. Tetrogonal singoniyadagi oddiy yacheyka to'g'ri burchakli parallelepipeddan iborat bo'lib, uning asosida kvadrat yotadi (10-rasm). Bu singoniyada 2 xil panjara, ya'ni sodda va hajm bo'yicha markazlashgan panjara kuzatiladi. Ular kubik singoniyadan *a* va *s* tomonlarining teng emasligi bilan farqlanadi. Gelenit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_4$, okermanit $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, gardis-tonit $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, kassiterit SnO_2 , rutil $\alpha\text{-TiO}_2$, sheyelit CaWO_4 tetrogonal sistemaga ega.

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



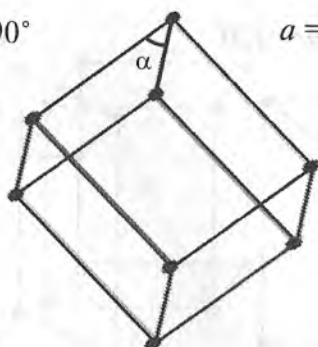
$$a = b \neq c$$



10-rasm. Tetrogonal sistema va uning panjaralari:
a— oddiy, *b*— hajmiy markazlashgan.

$$\alpha = \beta \neq 90^\circ$$

$$a = b \neq c$$



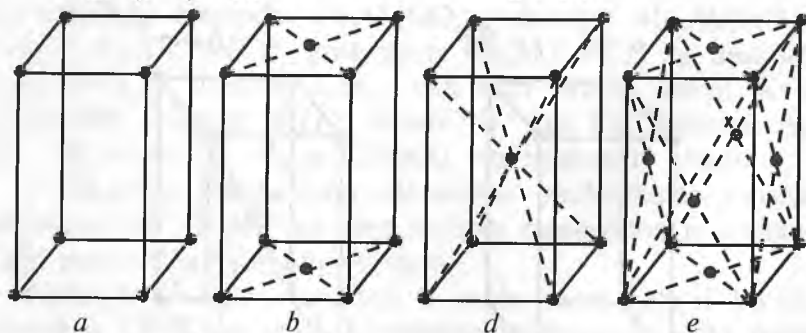
11-rasm. Trigonal sistemaning elementar yacheykasi.

Trigonal sistemada elementar yacheyka romboedrdan iborat bo'lib (11-rasm), bunday sistemada kalsit CaCO_3 , kvars — SiO_2 , kinovar HgS , turmalin $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$, karborund SiC kabilar kristallangan.

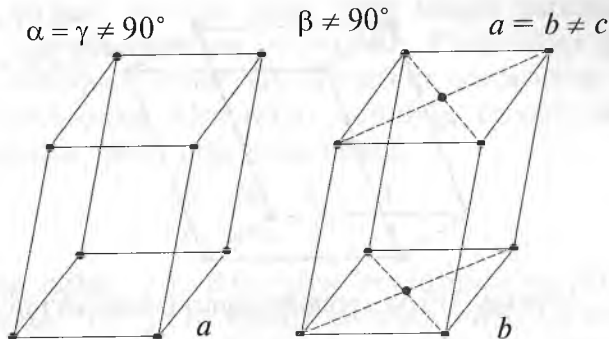
Rombik singoniyanning elementar yacheykasi tomonlari har xil bo'lgan to'g'ri burchakli parallelepipedlardan iborat. Unda sodda, asos bo'yicha markazlashgan, tomon bo'yicha markazlashgan va hajm bo'yicha markazlashgan panjaralar bo'ladi (13-rasm). Bunday sistemada 28 % ga yaqin minerallar kristallangan bo'lib, ular qatoriga oltingugurt S, yod I, kalsiy karbidi CaC_2 , kumush nitridi AgN_3 , α -tridimit SiO_2 , tellurit TeO_2 , enstatit MgSiO_3 , brukit $\gamma\text{-TiO}_2$, kalsiy aluminati

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$a \neq c \neq b$$



12-rasm. Rombik singoniyanning elementar yacheykalari: *a* — oddiy, *b* — asos bo'yicha markazlashgan, *d* — hajm bo'yicha markazlashgan, *e* — tomonlari bo'yicha markazlashgan.



13-rasm. Monoklin singoniyaning panjaralari:

a — oddiy, *b* — markazlashgan bazisli asos bo'yicha markazlashgan

CaAl_2O_4 , braunmillerit $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, kalsiy xromiti CaCr_2O_4 , aragonit CaCO_3 , stronsianit SrCO_3 , viterit BaCO_3 , serussit PbCO_3 va boshqalar kristallanadi.

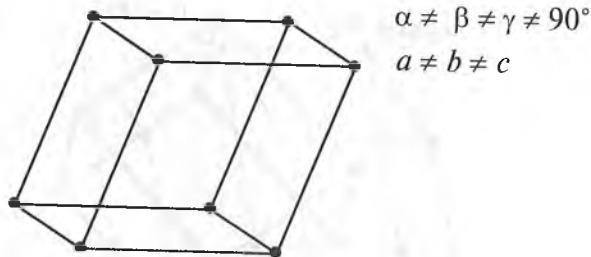
Monoklin singoniya esa elementar yacheyka og'ma parallelepipeddan tashkil topib, uning ikki juft tomoni to'g'ri burchakli va bir juft tomoni parallelogrammdan iborat bo'ladi. Yacheyka qirralaridan biri boshqa 2 tasiga perpendikular bo'ladi. Ushbu singoniyada sodda va asos bo'yicha markazlashgan panjaralar uchraydi (13- rasm).

Bunday sistemada hozirgacha ma'lum bo'lgan mineral-larning 42 % i kristallanadi. Petalit $\text{LiSi}_4\text{AlO}_{10}$, sanidin va adulyar KSi_3AlO_8 , barberit $\text{NaSi}_3\text{AlO}_8$, selzian $\text{BaSi}_2\text{AlO}_8$, krizotil $\text{Mg}_6(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$, talk $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, minnesotait $\text{Fe}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, pirofillit $\text{AlOHSi}_2\text{O}_5$, klinoenstatit MgSiO_3 , dionsid $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, gedenbergit $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$, iogansenit $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$, akmit $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$, jadeit $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, spodumen $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ va boshqalar shular jumlasidandir.

Triklin singoniyada fazoviy panjara hamma tomonlari va burchaklari turlicha bo'lgan parallelepiped holdagi elementar yacheykadan tashkil topadi (14-rasm).

Albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, mikroclin KAlSi_3O_8 , anortit $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, rodonit $\text{CaMn}_4\text{Si}_5\text{O}_{15}$, bustomit $\text{Ca}_3\text{Mn}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$, pektolit $\text{HNaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, psevdovollastonit $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ kabi birikmalar triklin sistemasiga mansub.

Kristallarning murakkab strukturalari bir-birining ichiga joylashtirilgan bir nechta Brave panjaralarining yig'indisidan iborat deb qaraladi. Bunday struktura sodda elementlarning



14-rasm. Triklin sistemasi panjarasining ko'rinishi.

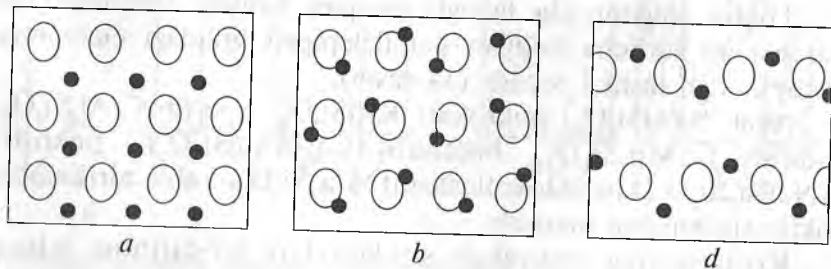
kristallariga ham, murakkab kimyoviy tarkibga ega bo'lgan kristallarga ham tegislidir.

1867-yili rus muhandisi va kristallshunosi A.V. Gadolin simmetrik elementlarning 32 turdagi kombinatsiyasi mavjudligini topgan, ular **simmetriya sinflari** deb ataladi. 1881-yili rus kristallshunosi E.S. Fyodorov barcha kristall zarrachalarning xayolan joylashish imkoniyatlarini o'rganib, 32 simmetriya sinflarini 230 turdagi fazoviy guruhlar, ya'ni kristallarda atomlarning 230 turdagi geometrik joylashish usullari borligini aniqlagan. Keyinchalik, nemis matematigi A. Shenflis ham bu fikrni tasdiqladi.

14- §. Panjaralarning sinflari

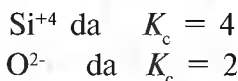
Panjaralar tuzilishida uchta: koordinatsion, murakkab va qavat-qavat sinf mavjud (15- rasm).

1. Koordinatsion panjaralar zaryadlangan yoki zaryadlanmagan, bir xil yoki har xil struktura elementlaridan tuziladi. Turli elementlardan tuzilgan panjaralarda har bir ion yoki atom qarama-qarshii zaryadlangan ion yoki atom bilan



15- rasm. Panjaralar:
a — koordinatsion; *b* — murakkab; *d* — qavat-qavat.

qurshalgan bo'ladi. Ma'lum ionni o'rab turgan qarama-qarshi ionlar soni **koordinatsion son** deb ataladi. Panjaradagi qarama-qarshi zaryadlangan ionlar koordinatsion sonlarining nisbati modda formulasidagi elementlar sonining teskari nisbatiga tengdir. Masalan, SiO_2 ning panjarasida:



Ularning nisbat: 2:1. SiO_2 ning formulasida esa Si^{+4} bilan O^{2-} ning nisbati 1:2, ya'ni teskari ravishda namoyon bo'lyapti.

2. Murakkab panjaralarning tugunlarida molekular yoki kompleks ionlar joylashgan bo'ladi.

3. Qavat-qavat panjaralarda bir tomonlama qutblanish hodisasi ro'y bergan holat vujudga kelib, bunda ionlar orasidagi masofa turli yo'nalishlarda bir xil bo'lmay qoladi. Qavat-qavat silikatlarda qutblanuvchi anionlar (O^{2-}) ichida joylashgan qutblovchi kationlardan (masalan, Si^{4+} yoki Al^{3+}) tashkil topgan uchlamchi paketlar hosil bo'ladi. Paketlar tekislik bo'ylab, cheksiz davom etishi mumkin. Bunda tekis qavatlar, ya'ni molekula ichida valent kuchlari ta'sir etsa, qavatlar orasida esa Van-der-Vals kuchlari vujudga kelib, ular kristallning birikishiga sabab bo'ladi.

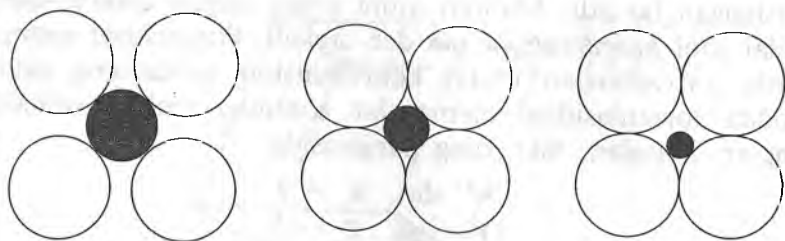
Silikatlarning panjaralari ionli, koordinatsion va murakkab sinflar oralig'idagi ko'chish turida bo'lib, kompleks anionlar asosida hosil bo'ladi. Ular o'zlarida koordinatsion tuzilishni saqlasalar-da, markazida kationi bo'lgan va bir-biri bilan qo'shib, kompleks hosil qiluvchi simmetrik anionli guruhlardan tashkil topadi. Qavat-qavat tuzilishga ega silikat panjaralarning tuzilishida esa 3 ta sinfnng belgilari saqlanib qoladi.

15- §. Kristallar kimyosining asosiy qonuni.

Koordinatsion son va ko'pyoqlilar

V.M. Goldshmidt tomonidan aniqlangan bu qonun kristall kimyosining asosiy qonuni hisoblanib, unga ko'ra, kristallarning tuzilishi strukturadagi atom, ion yoki atomlar guruhining sonlari va o'lchamlarining nisbati hamda ularning qutblanish xususiyatlari bilan aniqlanadi.

Panjaraning potensial energiyasi qancha minimal qiymatga ega bo'lsa, kation va anionlarni panjarada joylashishi shuncha



16-rasm. Turli barqarorlik darajasiga ega bo'lgan strukturalarning sxemasi. *a* — barqaror; *b* — unchalik barqaror emas; *d* — beqaror.

barqaror bo'ladi, bunda har xil zaryadlangan ionlarning sferasiga bir-biri bilan tutashadi (16- rasm).

Agar strukturada anionlarning sferasi ham bir-biriga tutashib ketsa, uning barqarorligi kamayadi. Strukturadagi bir xil zaryadlangan ionlarning sferasi tutashib, anion bilan kationning sferasi bir-biri bilan tutashmay qolsa, unda struktura beqaror bo'lib, buzilib ketadi.

3- jadvalda koordinatsion soni 6 ga teng bo'lgan holat uchun elementlarning ion radiuslari keltirilgan. Koordinatsion son 6 dan 4 ga o'zgarsa, keltirilgan qiymatlar 6% ga kamayadi, koordinatsion son 8 ga teng bo'lganda, ular 3% ga oshadi.

V.M. Goldshmidt elementlarning ion radiuslarini hisoblashda asos qilib ftor (1,33 Å) va kislorod (1,32 Å) ionlari radiuslarini olgan L. Poling hisoblarida kislorod ionining radiusi 1,40 Å. N.V. Belov va G.B. Bokiylar tomonidan esa kislorod ionining radiusi 1,36 Å deb olingan va shu tariqa boshqa elementlarning ion radiuslari qiymati topilgan. Ularni qiyoslash natijalarini 17- rasmdan yaqqol ko'rish mumkin.

Ikki komponentli birikmalar uchun kation radiusining anion radiusiga bo'lgan nisbatining qiymati koordinatsion son haqida ma'lumotlar berishi mumkin.

Agar

$$r_k \setminus r_a = 0,15 - 0,22 \text{ bo'lsa, } K_c = 3$$

$$r_k \setminus r_a = 0,22 - 0,41 \text{ bo'lsa, } K_c = 4$$

$$r_k \setminus r_a = 0,41 - 0,73 \text{ bo'lsa, } K_c = 6$$

$$r_k \setminus r_a = 0,73 \text{ bo'lsa, } K_c = 8 \text{ bo'ladi.}$$

	I		II		III		IV		V		VI		VII	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
	1 ⁺	1 ⁺	2 ⁺	2 ⁺	3 ⁺	3 ⁺	4 ⁺	4 ⁺	5 ⁺	5 ⁺	6 ⁺	6 ⁺	7 ⁺	7 ⁺
I														
II	(Li)		Be	○					O	N				(H)
III	(Na)		(Mg)					B						(F)
IV	(K)		(Ca)					Al				(O)		(Cl)
V	(Rb)		(Sr)					Si				(S)		(Br)
VI	(Cs)		(Ba)					Ge				(Se)		(J)
VII			(Ra)					Pb				(Te)		(Re)
	(Ca)	(Pr)	(Nd)	Pm	(Sm)	(Eu)	(Cd)	(Tb)	(Dy)	(Ho)	(Er)	(Tu)	(Tb)	(La)
	(Th)	(Pa)	(U)	(Np)	(Pu)	(Am)								

17- rasm. Kimyoviy elementlar radiuslarining ion nisbiy qiymatlari.

Ushbu koordinatsion sonlar uchburchak, tetraedr, oktaedr, kub va kbooktaedr shaklidagi strukturalarni hosil qiladi (18-rasm). r_k/r_a qiymatining ortishi anionlarning ikki tomonga qarab surilishiga olib keladi. Bu esa kation atrofida ko'p sonli anionlardan tashkil topgan anionli ko'pyoqlikni vujudga keltirib, kation koordinatsion sonining ortishiga sabab bo'ladi.

Misol tariqasida SiO_2 ning tuzilishini ko'rib chiqamiz. $r_{\text{Si}}^{4+} = 0,39 \text{ \AA}$, $r_{\text{O}}^{2-} = 1,36 \text{ \AA}$ ga teng. $r_k/r_a = 0,39 / 1,36$, $\text{\AA} = 0,29$, ya'ni $K_s = 4$, bu qiymat Si^{4+} ni tetraedr shaklidagi qurshovda bo'lishini ko'rsatadi. Agar Al_2O_3 ni olsak, $r_{\text{Al}}^{3+} = 0,57 \text{ \AA}$ ga teng.

$$r_k/r_a = 0,57 / 1,36 = 0,419, \quad K_s = 6.$$

Bunda oktaedr ko'rinishidagi struktura vujudga keladi. Koordinatsion son ortishi bilan markaziy kationning uncha katta bo'lmagan qutblanish darajasi kamayadi. Qutblanish

D.I. Mendeleevning kimyoviy elementlar davriy sistemasiga kirgan ionlarning radiuslari

Davrlar	Gruppachalar									
	I _a	II _a	III _a	IV _a	V _a	VI _a	VII _a	VIII _a		
2	Li 1 ⁺ 0,68	Be 2 ⁺ 0,34								
3	Na 1 ⁺ 0,98	Mg 2 ⁺ 0,74								
4	K 1 ⁺ 1,33	Ca 2 ⁺ 1,04	Se 3 ⁺ 0,83	Ti 2 ⁺ 0,78 3 ⁺ 0,69 4 ⁺ 0,64	V 2 ⁺ 0,72 3 ⁺ 0,67 4 ⁺ 0,61	Cr 2 ⁺ 0,83 3 ⁺ 0,64 6 ⁺ 0,35	Mn 2 ⁺ 0,91 3 ⁺ 0,70 4 ⁺ 0,52	Fe 2 ⁺ 0,80 3 ⁺ 0,67	Co 2 ⁺ 0,78 3 ⁺ 0,64	
5	Rb 1 ⁺ 1,49	Sr 2 ⁺ 1,20	Y 3 ⁺ 0,97	Zr 4 ⁺ 0,82	Nb 4 ⁺ 0,67 5 ⁺ 0,66	Mo 4 ⁺ 0,68 6 ⁺ 0,65	Te	Ru 4 ⁺ 0,62	Rh 3 ⁺ 0,75 4 ⁺ 0,65	
6	Cs 1 ⁺ 1,65	Ba 2 ⁺ 1,38	La 3 ⁺ 1,04 4 ⁺ 0,90	Hf 4 ⁺ 0,82	Ta 5 ⁺ (0,66)	W 4 ⁺ 0,68 6 ⁺ 0,65	Re 6 ⁺ 0,52	Os 4 ⁺ 0,65	Ir 4 ⁺ 0,65	
7	Fr	Ra 2 ⁺ 1,44	Ac 3 ⁺ 1,11	Ku						

Lantanoidlar

Ge 3 ⁺ 1,02 4 ⁺ 0,88	Pr 3 ⁺ 1,00	Nd 3 ⁺ 0,99
Pm 3 ⁺ (0,98)	Sm 3 ⁺ 0,97	Eu 0 ⁺ 0,97

Aktinoidlar

Th 3 ⁺ 1,08 4 ⁺ 0,95	Pa 3 ⁺ 1,06 4 ⁺ 0,91	U 3 ⁺ 1,04 4 ⁺ 0,89
Np 3 ⁺ 1,902 4 ⁺ 0,88	Pu 3 ⁺ 1,01 4 ⁺ 0,86	Am 3 ⁺ 1,00 4 ⁺ 0,85

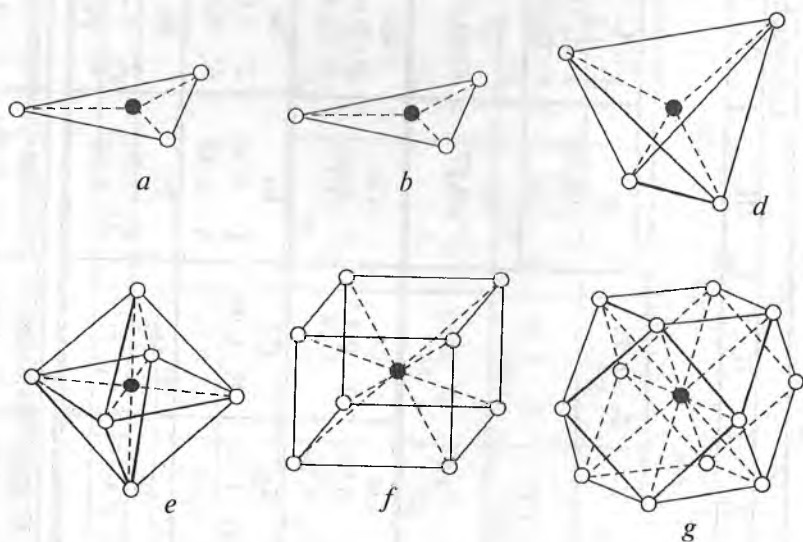
Davomi

Gruppachalar								
VIII _b	I _b	II _b	III _b	IV _b	V _b	VI _b	VII _b	VIII _b
							H 1 ⁺ 1,36 1 ⁺ 0,00	Be 0 1,22
			B 3 ⁺ (0,20)	C 4 ⁺ 0,2 4 ⁺ (0,15) 4 ⁺ (2,60)	N 3 ⁺ 5 ⁺ 0,15 3 ⁻ 1,48	O 2 ⁻ 1,36	F 1 ⁻ 1,33	Ne 0 1,60
			B 3 ⁺ 0,57	Si 4 ⁺ 0,39	P 3 ⁺ 5 ⁺ 0,35 3 ⁻ 1,86	S 2 ⁻ 1,82 6 ⁺ (0,29)	Cl 1 ⁻ 1,81 7 ⁺ (0,26)	Ar 0 1,92
Ni 2 ⁺ 0,74	Ge 1 ⁺ 0,98 2 ⁺ 0,80	Zn 2 ⁺ 0,83	Ga 3 ⁺ 0,62	Ge 2 ⁺ 0,65 4 ⁺ 0,44	As 3 ⁺ 0,69 5 ⁺ (0,47) 3 ⁻ 1,91	Se 2 ⁻ 1,93 4 ⁺ 0,69 6 ⁺ 0,35	Br 1 ⁺ 1,96 7 ⁺ (0,39)	Kr 0 1,98
Pd 4 ⁺ 0,64	Ag 1 ⁺ 1,13	Cd 2 ⁺ 0,99	In 1 ⁺ 1,30 3 ⁺ 0,92	Sn 2 ⁺ 1,02 4 ⁺ 0,67	Sb 3 ⁺ 0,90 5 ⁺ 0,62 3 ⁻ 2,08	Te 2 ⁻ 2,11 4 ⁺ 0,89 6 ⁺ (0,56)	J 1 ⁻ 2,20 7 ⁺ (0,50)	Xe 1 2,18
Pt 4 ⁺ 0,64	Au 1 ⁺ (1,37)	Hg 2 ⁺ 1,12	Tl 1 ⁺ 1,36 3 ⁺ 1,05	Pb 2 ⁺ 1,26 4 ⁺ 0,76	Bi 3 ⁺ 1,20 5 ⁺ (0,74) 3 ⁻ 2,13	Po	At	Rn
Gd 3 ⁺ 0,94	Tb 3 ⁺ 0,89	Dy 3 ⁺ 0,88	Ho 3 ⁺ 0,86	Er 3 ⁺ 0,85	Tu 3 ⁺ 0,85	Yb 3 ⁺ 0,81	Lu 3 ⁺ 0,80	

natijasida ionlarning shakli o'zgaradi, ularning radiusi va ionlar orasidagi masofa kamayadi. Ana shu masofa ma'lum bir miqdorga yetganda koordinatsion son sakrab kamayadi va yangi sinfli panjara, masalan qavat-qavat panjara hosil bo'ladi.

Silikatlarning kristall panjarasida kationlarni kislotodli anion guruhlarini o'rab turadi. Bunda katta zaryadga ega bo'lgan kichik kationlarning koordinatsion sonlari hamma strukturalarda bir xil bo'ladi. Boshqa kationlar esa turli panjaralarda uchtdan ortiq bo'lmagan koordinatsion songa ega bo'lishi mumkin. Katta ion radiuslariga ega bo'lgan ko'p kationlarning koordinatsion soni 8; 10, o'rtacha radiusda 12; 6 va eng kichik radiusda 4 va 3 bo'ladi. Kation qancha yirik bo'lsa, uning koordinatsion sonlari shuncha katta bo'ladi (4- jadval).

Demak, koordinatsion sonning qiymati r_k/r_a nisbati, kationning qutblanish darajasi, birikmaning kimyosi, temperatura, bosim, kristallanish jarayonidagi muhitning kislotali yoki ishqorli bo'lishi bilan aniqlanadi. Kation koordinatsion



18- rasm. Koordinatsion ko'pyoqliklar:

- a*— gantel (koordinatsion soni — 2); *b*— uchburchak (koordinatsion soni — 3); *d*— tetraedr (koordinatsion soni — 4); *e*— oktaedr (koordinatsion soni — 6); *f*— kub (koordinatsion soni — 8); *g*— kubooktaedr (koordinatsion soni — 12).

sonining oshishi bilan kristallarning sindirish ko'rsatkichi va zichligi ortib boradi.

Masalan, aluminiy silikatining polimorb shakllaridan ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) sillimanitda Al^{3+} ioni yarmining koordinatsion soni 4 ga teng, yarmi 6 ga teng, uning zichligi $3,25 \text{ g/sm}^3$, $N_m=1,658$. Kianitda esa barcha Al^{3+} ionlarining koordinatsion soni 6 ga teng, uning zichligi $3,60 \text{ g/sm}^3$ va $N_m=1,722$.

4- jadval

Silikat strukturasiidagi ba'zi kationlarning koordinatsion sonlari

Kation-lar	Guruhlar		Koordinatsion son	Struktura turlariga misollar
B^{3+}	uchbur-chak tetraedr	$\{\text{BO}_3\}$	3	Gambergit
		$\{\text{BO}_4\}$	4	Danburit, borasit
Be^{2+}	tetraedr	$\{\text{BeO}_4\}$	4	Be ning hamma birikmalari
Si^{4+}	tetraedr	$\{\text{SiO}_4\}$	4	Hamma silikatlar, SiO_2 ning modifikatsiyalari, silikat shishalari
Al^{3+}	tetraedr	$\{\text{AlO}_4\}$	4	Sillimanit guruhi, qisman alumosilikatlar
	oktaedr oktaedr	$\{\text{AlO}_3\}$	5	Andaluzit Korund, kaolinit, berill, granatlar, kianit
		$\{\text{AlO}_6\}$	6	
Ti^{4+}	oktaedr	$\{\text{TiO}_6\}$	6	Rutil, anataz, titanit
Fe^{3+}	tetraedr	$\{\text{FeO}_4\}$	4	Temirli ortaklaz, odatda ushbu guruhda Fe^{3+} , Al^{3+} almashinadi
	oktaedr	$\{\text{FeO}_6\}$	6	Temir-magniyli birikmalar

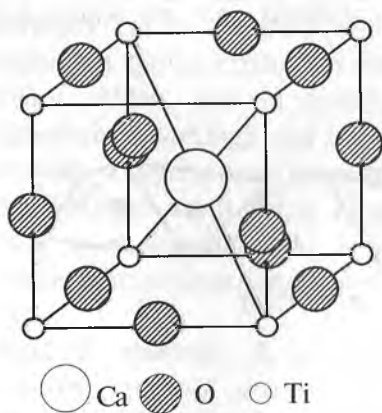
Mg^{2+}	tetraedr	MgO_4	4	Shinel, melilit, granat	
	deyarli to'g'ri oktaedrlar	$\{MgO_6\}$	6	Olivin, piroksen, amfibol	
		$\{MgO_8\}$	8	Pirop	
Fe^{2+}		$\{FeO_4\}$	4	Stravrolit, shpinel Ko'pchilik silikatlar Almandin	
		$\{FeO_6\}$	6		
		$\{FeO_8\}$	8		
Zr^{4+}		$\{ZrO_6\}$	6	Lovenit Sirkon (lovozerit)	
		$\{ZrO_8\}$	8		
Na^{2+}		$\{NaO_6\}$	6	Analsim, natrolit, lovenit	
		$\{NaO_8\}$	8	Ishqoriy piroksenlar, albit, lovozerit	
Ca^{2+}		$\{CaO_6\}$	6	Montichellit, vollastonit, lovenit, kalsiyning gidrosilikatlari	
		$\{CaO_7\}$	7		Titanit, skolesit
		$\{CaO_8\}$	8		Piroksen, amfibollar, anortit
Ba^{2+}		$\{BaO_6\}$	6	Benitoit, Benitoit, $6O^{2-}$ boshqa $6O^{2-}$ lardan ancha katta masofada joylashgan	
		$\{BaO_{12}\}$	12		

16- §. Ionli panjaralarning tuzilish qoidalari

Kristall panjaraning ichki potensial energiyasi L.J. Poling qoidalarining asosiy negizi bo'lib hisoblanadi. U qancha kam bo'lsa, struktura shuncha barqaror bo'ladi. Poling ionli kristallarning struktura tuzilishi haqidaga 5 ta qoidani yaratgan va ularni ta'riflab bergan:

1-qoida. Panjarada har bir kation ko'p qirrali poliedrning uchlarida joylashgan anionlar bilan qurshalgan holda bo'ladi. Kation va anionlar markazlari orasidagi masofa ularning ion radiuslari yig'indisiga teng. Kationning koordinatsion soni poliedr uchlarining soniga teng va r_k/r_a nisbat bilan belgilanadi. Silikatlarning tuzilishi murakkab bo'lganligi va katta kationlardan Na^+ , K^+ va Ca^{2+} lar turlicha koordinatsion songa ega bo'lganligi sababli, ularda r_k/r_a nisbat bilan koordinatsion son orasidagi muvofiqlik biroz buzilgan bo'ladi. Bundan tashqari, silikatlarning strukturasi ichida kation bo'lmagan poliedrlar ham uchraydi.

2-qoida. Elektrostatik valentlik qoidasi. Barqaror ionli strukturada anionni bog'lab turgan barcha kationlarning elektrostatik bog'lanish kuchlarining yig'indisi shu anionning zaryadini qoplashga harakat qiladi. Kation zaryadining uni o'rab turgan anionlar soniga bo'lgan nisbati **bog'lanish kuchi** deb ataladi, koordinatsion sonning o'zgarishi bilan u ham o'zgaradi. Masalan, perovskit CaTiO_3 strukturasi (19- rasm) Ca^{2+} ning koordinatsion soni 12 ga teng, demak bog'lanish kuchi $1/6$ bo'ladi. Ti^{4+} ning koordinatsion soni 6 ga teng, uning bog'lanish kuchi esa $2/3$ bo'ladi. Har bir kislorod atomi 4 ta kalsiy ioni va 2 ta titan bilan o'ralgan, unda elektrostatik bog'lanish kuchlarining yig'indisi:



19- rasm. Perovskit CaTiO_3 ning kristall panjarasi.

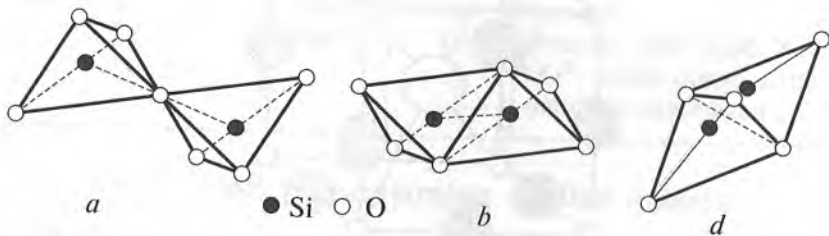
$$4 \cdot 1/6 + 2 \cdot 2/3 = 2$$

ga, ya'ni kislorodning zaryadiga tengdir. O'ta murakkab strukturalarda elektrostatik valentlik qoidasi aniq bajarilmaydi. Elektrostatik bog'lanish kuchlarining yig'indisi bilan valentlik orasidagi farq $1/6$ dan oshib ketganda struktura beqaror bo'lib qoladi.

3- qoida. *Qo'shni poliedrlarda umumiy qirraning va, ayniqsa, umumiy tomonning bo'lishi strukturaning barqarorligini kamaytiradi.* Ushbu qoida, ayniqsa, yuqori zaryadli va kichik koordinatsion songa ega Si^{4+} kabi kationlar uchun muhim ahamiyat kasb etadi. Masalan: SiO_4 tetraedlari bir-biri bilan uchlari orqali birikkani holda, Si^{4+} ionlari orasidagi masofani birga teng deb qabul qilsak, tetraedrlar qirralari bilan birikkan sharoitda ushbu masofa $0,58 \text{ \AA}$ gacha kamayadi. Birikish tomonlari orqali sodir bo'lsa, u yana ham kichrayib, $0,33 \text{ \AA}$ ga teng bo'ladi (20-rasm). Ko'p zaryadli kationlar yaqinlashishi natijasida itarilish kuchlari osha borib, struktura beqaror bo'lib qoladi. Yuqori koordinatsion sonli strukturalarda esa umumiy qirra va tomonlarning bo'lishi kationlar orasidagi masofaga katta ta'sir ko'rsata olmaydi.

4- qoida. *Agar strukturada kationlarning bir necha turi mavjud bo'lsa, kichik koordinatsion son va yuqori zaryadga ega bo'lgan kationlar umumiy uchlari mumkin qadar kam bo'lgan poliedrlarning ichiga joylashib olishga harakat qiladi.*

5- qoida. *Iqtisodiyot qoidasi. Kimyoviy jihatdan o'xshash ionlar strukturada, odatda, bir xil koordinatsion songa ega bo'ladi.*



20- rasm. Kremniy — kislorod tetraedrlarining turli usulda birikishi:
a — uchlari bilan (barqaror); *b* — qirralari bilan;
d — tomonlari bilan (beqaror).

17- §. Izomorfizm

Qattiq eritmalar deb, ikkita va undan ortiq komponentlardan tashkil topgan va o'zgaruvchan tarkibga ega bo'lgan bir jinsli sistemalariga aytiladi. Qattiq eritmalar kimyoviy birikmalardan shunisi bilan farq qiladiki, kimyoviy birikmalarning kristall panjarasida atomlar ma'lum bir qonun asosida joylashsa, ularda bir-birini almashayotgan atomlar bir-biriga nisbatan statistik tartibsiz ravishda joylashadi. Kimyoviy birikmalarning tarkibi o'zgarib bo'lsa, qattiq eritmalarining tarkibi keng miqyosda o'zgaruvchan bo'ladi. Qattiq eritmalar 3 turda bo'ladi:

1. Kristall panjaraning tugunida joylashgan bir komponentning atomlari (ionlari) ikkinchi komponentning atomlari (ionlari) bilan almashinishi natijasida almashinish qattiq eritmasi hosil bo'ladi.

2. Biror-bir moddaning atomlari (ionlari) boshqa bir moddaning kristall panjarasidagi tugunlararo maydoniga kirib olsa, suqilib kirib olish qattiq eritmasi hosil bo'ladi.

3. Kristall panjarada bir yoki ikkala komponentning atom (ionlari) joylashib turadigan ba'zi bir o'rinlar bo'sh qolsa, ayirish qattiq eritmasi hosil bo'ladi.

Almashinish qattiq eritmaları. Izomorfizm. Almashinish qattiq eritmalarida bir komponentning zarrachalari (atom, ionlari) kristall panjaraning tugunlarida joylashgan boshqa komponentning zarrachalari (atom, ionlar) bilan statistik usulda almashinadi. Almashinish qattiq eritmaları **birinchi jinsli qattiq eritmalar** deb ataladi. Atom, ion va molekullarning kristall strukturalarda o'zgaruvchan tarkibga ega bo'lgan gomogen faza hosil qilib almashinish xususiyatiga **izomorfizm** deb aytiladi. Agar bir atomning ikkinchi atom bilan almashinishi ixtiyoriy miqdorda ro'y bersa, u *mukammal* yoki *to'liq izomorfizm* deb, agar chekli miqdorda almashinsa, *mukammal bo'lmagan izomorfizm* deb ataladi.

Agar strukturada B atomlari A atomlarining oz soniga almasha, B atomlari *izomorf aralashmalar* yoki *izomorf qo'shimchalar* deb ataladi. A atomlarining ko'pchiligi B atomlariga almashgan holda aralash kristallar yoki **qattiq eritmalar** hosil bo'ladi.

Ba'zi hollarda, yuqori temperatura sharoitida ikkita birikma bir-biri bilan qattiq eritmalarning uzluksiz qatorini hosil qiladi, oddiy temperaturada esa ular parchalanib ketadi. Bunday holat natriyli va kaliyli dona shpatlari (albit va ortoklaz) orasida kuzatilib, yuqori temperaturada ular qattiq eritmani (anortoklazni) hosil qiladi, past temperaturada esa ushbu qattiq eritma har bir komponentning mayda kristallariga parchalanib ketadi.

Izomorfizm sodir bo'lishi uchun birikmalardagi atomlarning koordinatsion soni bir xil bo'lishi shart. Kovalent bog'li birikmalarda esa bog'ning konfiguratsiyasi o'xshash bo'lishi kerak. Bundan tashqari, qo'shimcha shartlar qatoriga almashayotgan ionlar o'lchamidagi yaqinlik, bir xil qutblanuvchanlik va elektron qobiqlarning bir xil tuzilishi kiradi.

Mukammal izomorfizm borishi uchun asosiy va qo'shilayotgan komponentlarning ion radiuslari orasidagi farq 15% dan oshmasligi kerak. Aks holda almashinish to'liq bo'lmay qoladi yoki yuqori temperatura sharoitidagina ro'y beradi. Masalan, natriy va kalsiy ionlarining radiusi bir-biriga yaqin bo'lib, $0,98 \cdot 10^{-10}$ m ga teng, shu sababdan ular qattiq eritmalarning uzluksiz qatorini hosil qiladi. Natriy va kaliy ionlarining radiuslari orasidagi farq 15% dan oshadi ($0,98 \cdot 10^{-10}$ va $1,33 \cdot 10^{-10}$ m), shunga ko'ra, ular qattiq eritmalarni faqat yuqori temperatura sharoitida hosil qiladilar, oddiy temperaturada ular parchalanib ketadi.

Ion radiuslari bir-biriga yaqin bo'lishiga qaramay, elektron qobig'ining tuzilishi har xil bo'lgan ionlar orasida izomorfizm hodisasi sodir bo'lmaydi. Masalan, Na^+ va Cu^+ ionlarining ion radiuslari bir xil, lekin elektron qobig'ining tuzilishi Na^+ da s^2p^6 , Cu^+ da $s^2p^6d^{10}$ shaklida namoyon bo'ladi. Shu sababdan mis hech qachon natriyga almashinmaydi. Silikatlarda barcha temperaturalardagi mukammal izomorfizm kation radiuslari orasidagi farq 0 dan 4—8% gacha bo'lgan hollarda uchraydi (masalan, olivinlardagi $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ almashinishlar); ushbu farq 4—8 dan 10—15% gacha bo'lganda (granatlardagi $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ almashinishlar) o'rta va yuqori temperaturalardagi izomorfizm; bu farq 15 dan 25—30% gacha bo'lgan hollarda (evdialitdagi Zr^{4+} va Ti^{4+} almashinishlar) mukammal bo'lmagan izomorfizm va farq 30% dan katta bo'lgan hollarda ($\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$) o'ta mukammal bo'lmagan izomorfizm uchraydi.

Almashinish qattiq eritmalarning hosil bo'lishi uchun atomlarning absolut o'lchamlaridan tashqari elementar yacheykalarining tuzilishi va o'lchamlarida ham o'xshashlik bo'lishi kerak. Masalan, oddiy birikmalarda (LiCl) Na^+ ioni Li^+ ionini almasha olmaydi, chunki ularning radius o'lchamlarida ($\text{Na}^+ = 0,098 \text{ nm}$, $\text{Li}^+ = 0,068 \text{ nm}$) katta farq bor, bu farq oddiy birikmalarning elementar yacheyka o'lchamiga katta ta'sir ko'rsatadi. Lekin ushbu kationlar murakkab birikmalarda (masalan, LiMnPO_4 va NaMnPO_4) ma'lum bir chegarada bir-birini almasha oladi, chunki bunda elementar yacheyka o'lchamining o'zgarishi nisbatan katta bo'lmaydi. Qutblanish xususiyati bir-biridan jiddiy farqlanadigan bir xil o'lchamli ionlar ham har doim ham bir-birini almasha olmaydi, masalan K^+ bilan R_B^{2+} va boshqalar. Kuchli kovalent bog'ga ega birikmalarda valent bog'lari konfiguratsiyasi mos tushmasa izomorfizmning kechishi juda qiyinlashadi.

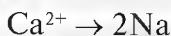
Shu sababdan, bir-birini ion bog'lanishli birikmalarda almasha oladigan kationlar (masalan, Zn^{2+} va Fe^{2+} karbonatlardagi kovalent bog'lanishli birikmalarda izomorf ravishda almashina olmaydi yoki faqat bir yo'nalish bo'ylab almashinadi (ZnS da Fe^{2+} Zn^{2+} ni almashadi, lekin FeS da Zn^{2+} Fe^{2+} ni almashmaydi). Qattiq eritmalarning hosil bo'lish shartlaridan yana biri shundan iboratki, izomorf almashinishlar jarayonida panjaraning elektroneytralligi saqlanib qolishi kerak.

Izomorfizmning izovalent va geterovalent turlari mavjud. Izovalent izomorfizm da bir xil zaryadga ega ionlar almashinadi. Masalan, olivinlardagi Mg^{2+} ning Fe^{2+} ga almashinishi, granatlardagi (R_3^{2+} R_2^{3+} $[\text{SiO}_4]_3$ Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} bilan Al^{3+} Fe^{3+} , Cr^{3+}) ionlarning o'zaro almashuvi misol bo'ladi. Geterovalent izomorfizm da esa har xil zaryadga ega ionlar almashadi. Masalan, alumosilikatlardagi Si^{4+} ning B^{3+} bilan almashinishini, Na^+ ning Ca^{2+} ga, Mg^{2+} ning Al^{3+} ga almashinishi geterovalent izomorfizm turiga kiradi. Bunda musbat zaryadlar sonining yig'indisi manfiy zaryadlar sonining yig'indisiga teng bo'lishi kerak. Si^{4+} va Al^{3+} almashinishi radikalda manfiy zaryadlar sonining bittaga ortib ketishiga olib keladi: $([\text{SiO}_4]^{4-}$

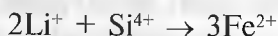
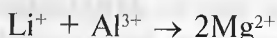
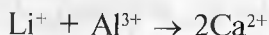
[AlO₄]⁵⁻⁻). Ortiqcha zaryadning qoplanishi uchun boshqa kationlar orasida ham almashuv yuz beradi. Masalan, plagioklazlarda, ya'ni albit Na[AlSi₃O₈] va anortit Ca[Al₂Si₂O₈] asosida hosil bo'lgan qattiq eritmalarda bir vaqtning o'zida Na⁺ va Si⁴⁺ lar Ca²⁺ va Al³⁺ ga almashinadi. Almashuvchi ionlar zaryadlarining yig'indisi:



Katta bo'shliqlarga ega bo'lgan strukturalarda, masalan, seolitlarda bitta ikki zaryadli ion ikkita bir zaryadli ionga almashinishi mumkin:



Silikatlarda ko'p uchraydigan o'zaro almashinuvchi ion juftlariga quyidagilar kiradi:



Qattiq eritmalar hosil bo'lish davrida elektroneytrallikning saqlanib qolishi asosiy modda panjarasida vakansiyalarning yuzaga kelishi hisobiga ham sodir bo'lishi mumkin. Masalan, shpinelda (MgO·Al₂O₃). Al₂O₃ ning qattiq eritmasi hosil bo'lganida uchta Mg²⁺ kationi ikkita Al³⁺ kationi bilan almashinadi, panjaraning bitta kationli tuguni esa bo'sh qoladi:



bu yerda \square^{mq} — magniy kationiga tegishli bo'lgan vakansiyali tugun.

Ko'pgina qavat-qavat tuproq minerallarida Si⁴⁺ Al³⁺ ga yoki Al³⁺ Mg²⁺ ga yoki Mg Fe³⁺ ga almashinganda vujudga kelgan ortiqcha manfiy zaryad zarrachalarning sirtiga va qavatlar orasiga adsorbsiyalanadigan ionlar hisobiga qoplanadi. Ko'pincha geterovalent izomorfizmida zaryad elektron-teshikli markazlarning hosil bo'lishi hisobiga ham qoplanadi.

Li 0,078	Be 0,034	B				
Na 0,098	Mg 0,078	Al 0,057	Si			
K 0,133	Ca 0,106	Sc 0,083	Ti 0,064	V		
Rb 0,149	Cr 0,127	V 0,106	Zr 0,087	Nb	Mo	
Cs 0,165	Ba 0,143	Lantan- oidlar 0,122- 0,099	Hf 0,086	Ta	W	Re
	Ra	Ac	Th-U 0,110			

21- rasm. A.E. Fersman diagonal qatorlari.

Geterovalent almashinish anionlarga ham xosdir, masalan kislorod F^- yoki Cl^- ionlari bilan almashinadi. Silikatlardagi izomorfizm hodisasini o'rganish jarayonida A.E Fersman geterovalent izomorfizmga davriy sistemaning chap tepa burchagidan pastki o'ng burchagiga qarab diagonal bo'ylab joylashgan elementlar uchrashishi haqidagi qonuniyatni kuzatgan. Ushbu ionlar deyarli bir xil o'lchamga egadir. Ushbu hodisa, **Fersmanning diagonal qatorlar qoidasi** deb nom olgan (21- rasm).

Kristall panjaraning parametri kimyoviy tarkibning funksiyasi bo'lib, qattiq eritma tarkibining o'zgarishi bilan u ham to'g'ri chiziq bo'ylab o'zgaradi. Bu qoida **Vegard qoidasi** deb ataladi. Bu qoidaga bo'ysunmaslik bir necha foizdan oshmaydi, ko'pincha qattiq eritma panjarasining parametrlari to'g'ri chiziq qonuniyatidan biroz kichikroq bo'ladi. Izomorf atomlarning siqilish koeffitsiyenti nolga teng bo'lganda yoki ular bir xil bo'lganda Vegard qoidasi to'liq amal qiladi.

Qattiq eritmalarining ko'pgina fizik xossalari jumladan zichligi va optik xossalari ham tarkibning funksiyasi hisoblanadi.

Shundan kelib chiqqan holda, plagioklazlarning tarkibi sindirish ko'rsatkichi bo'yicha aniqlanishi mumkin (albit uchun $N=1,536$; anortit uchun $N=1,589$; oraliq tarkiblarniki esa shular o'rtasida bo'ladi).

Minerallarda izomorf almashinishlar ayniqsa, silikat minerallarda juda ko'p uchraydi. Silikatlar kamdan-kam oddiy kimyoviy birikmaning ideal tarkibiga ega bo'ladi. Tabiiy va texnik mahsulotlar tarkibida uchraydigan silikatlarning o'ziga xos xususiyatlaridan biri — ular tarkibining murakkabligidir. Ushbu xususiyat aynan izomorf almashinishlar bilan chambarchas bog'liq.

5-jadvalda silikat va boshqa qiyin eriydigan birikmalardagi mavjud izomorf almashinish holatlari keltirilgan. Izomorf almashinishlar, ayniqsa, qavat-qavat va sinchli strukturaga ega silikatlar uchun xosdir.

5-jadval

Silikat va qiyin eriydigan nometall moddalarda izomorf almashinishga oid misollar

Kationlarning izomorf juftliklari	Kationlarning radiusi, (r_1 va r_2), nm	$\left(\frac{r_1 - r_2}{r_2}\right) \cdot 100\%$	Izomorf almashinuv ro'y beradigan minerallar	Izomorfizm tabiati
1	2	3	4	5
Al^{3+} Si^{4+}	0,057 0,039	46	Dala shpatlari, shoh aldamchisi va boshqalar	Nomukammal
Ca^{2+} Na^+	0,104 0,098	6	Plagioklazlar	Mukammal
Fe^{2+} Mg^{2+}	0,080 0,074	8	Olivinlar, piroksenlar, biotit, shoh aldamchisi, shpinellar	Mukammal
Fe^{3+} Al^{3+}	0,067 0,057	18	Granatlar	Nomukammal
Ca^{2+} Mn^{2+}	0,104 0,091	14	Bollastonit, granatlar, rodonit $MnO \cdot SiO_2$	Nomukammal

Mg ²⁺ Ni ²⁺	0,074 0,074	0	Olivinlar	Mukam- mal
Zr ⁴⁺ Hf ⁴⁺	0,082 0,082	0	Sirkon ZrO ₂ ·SiO ₂	Mukam- mal
Ca ²⁺ Fe ²⁺	0,104 0,080	30	Granatlar	Nomu- kammal
Ca ²⁺ Mg ²⁺	0,104 0,074	41	Granatlar	Nomu- kammal
Mn ²⁺ Fe ²⁺	0,091 0,080	14	Tefroit 2 MnO · SiO ₂ rodonit	Mukam- mal
Rb ⁺ K ⁺	0,149 0,133	12	Mikroklin, muskovit, biotit	Mukam- mal
Fe ²⁺ Li ⁺	0,080 0,068	18	Sludalar	Mukam- mal
K ⁺ Na ⁺	0,133 0,098	36	Kaliy-natriyli dala shpatlari	Nomu- kammal
Sr ²⁺ Ca ²⁺	0,120 0,104	15	Mervinit	Mukam- mal
Ba ²⁺ Sr ²⁺	0,138 0,120	15	Barit BaSO ₄	Mukam- mal
Zr ⁴⁺ Ti ⁴⁺	0,082 0,064	28	Perovskit CaO·TiO ₂	Nomu- kammal
W ⁶⁺ Mo ⁶⁺	0,065 0,065	0	Sheyelit CaO·WO ₃	Mukam- mal
Nb ⁵⁺ Ti ⁴⁺	0,066 0,064	3	Rutil, sfen CaO·TiO ₂ ·SiO ₂ , provckit, ilmenit	Mukam- mal
Fe ³⁺ Cr ³⁺	0,067 0,064	5	Xromit FeO·CrO ₃	Mukam- mal
Mg ²⁺ Li ⁺	0,074 0,068	9	Sludalar, amfi- bollar, pirok- senlar, granatlar	Mukam- mal
Ti ³⁺ Al ³⁺	0,076 0,051	33	Kiamit Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	Nomu- kammal

Suqilib kirib olish qattiq eritmasi. Suqilib kirib olish qattiq eritmalarida bir komponentning zarrachalari (atom, molekula ionlari) ikkinchi komponentning kristall panjarasidagi tugunlar orasidagi joyga suqilib kirib oladi.

Suqilib kirib olish qattiq eritmalari **ikkinchi jinsli qattiq eritmalar** deb ataladi. Ularda bir elementning atomlari ikkinchi elementning atomlariga almashinmaydi, balki ular orasidagi joyni egallaydi. Shu sababli, suqilib kirib oluvchi atomlarning o'lchami kichik bo'lishi, ya'ni strukturadagi bo'shliqlarning o'lchamiga yaqin bo'lishi kerak. Ko'pincha H ($0,46 \cdot 10^{-10}$ m), N ($0,71 \cdot 10^{-10}$ m) va C ($0,77 \cdot 10^{-10}$ m) lar shunday atomlar sifatida namoyon bo'ladi. Po'lat suqilib kirib olish qattiq eritmasiga eng yaqqol misol bo'la oladi. U temirning panjarasiga uglerodning suqilib kirib olishidan hosil bo'lgan qattiq eritmadir.

Suqilib kirib olish qattiq eritmalarining hosil bo'lish shartlari almashinish qattiq eritmalarining hosil bo'lish shartlariga ko'p jihatdan qarama-qarshi. Avvalambor, suqilib kirayotgan atomlarning o'lchami eritma hosil qilayotgan moddaning tugunlari orasidagi bo'shliqlar hajmiga to'g'ri kelishi kerak. Masalan, zich taxlangan strukturalarda u asosiy atomning o'lchamidan kichik bo'lishi kerak, chunki faqat shu holdagina u tugunlar orasiga sig'ishi mumkin. Metallarning zich taxlangan kubsimon va geksagonal strukturalarida suqilib kirib olish qattiq eritmalari $r_x/r_{me} < 0,59$ shart bajarilgandagina sodir bo'lishi mumkin (r_x va r_{me} — nometall va metall atomlarining radiusi). Agar bu nisbat 0,41 dan kichik bo'lsa, nometall atomlari metallning zich taxlangan strukturasidagi tetraedrik bo'shliqlarda joylashadi, agarda 0,41 dan katta bo'lsa, oktaedrik bo'shliqlardan joy oladi. Odatda, tetraedrik yoki oktaedrik bo'shliqlar, ba'zan ularning ikkalasi ham to'lishi mumkin. Mavjud bo'lgan barcha tetraedrik bo'shliqlar to'lganda hosil bo'lgan qattiq eritmaning formulasi MeX_2 — metall va nometall, barcha oktaedrik bo'shliqlar to'lganda esa MeX shaklida yoziladi. Umumiy holda suqilib kirib olish qattiq eritmalari $MeX <_1$ va $MeX <_2$ shaklida yoziladi, bu esa quyidagi formulalarga to'g'ri keladi: Me_4X , Me_2X , MeX , MeX_2 .

Almashinish qattiq eritmalaridan farqli ravishda, suqilib kirib olish qattiq eritmalarida suqilib kirayotgan moddaning atomlari asosiy moddaning atomlaridan elektron tuzilishi, qutblanishi va kimyoviy bog'larining turi bilan farq qilishi mumkin. Shuning uchun bunday moddalarga kovalent-metall bog'ining geterodesmetik (aralash) turi xosdir, har birining ulushi esa ta'sirlanayotgan atomlarning elektron tuzilishi va kristallarining tuzilish xususiyatlariga bog'liq.

Suqilib kirib olish qattiq eritmalarida ham asosiy shartlardan biri, bu — panjaraning elektroneytralligini saqlab qolishdir. Bu vazifa vakansiyalarning hosil bo'lishi, bir vaqtning o'zida almashinish qattiq eritmalarining yuzaga kelishi yoki atomlarning elektron strukturasiidagi o'zgarishlar hisobiga bajariladi. Suqilib kirib olish qattiq eritmaları almashinish qattiq eritmalaridan farqli ravishda faqat chegarali bo'lishi mumkin. Ularning ko'p xususiyatlari masalan, qattiqligi va qiyin erishi metallarnikidan yuqori bo'lib, bu metall va nometall orasidagi *d*-elektronlar ishtirokida yuzaga keladigan mustahkam kovalent bog'lar hisobiga ro'y beradi. Atomlar orasida metall bog'lari mavjud bo'lsa, bunday moddalarda metallarga xos yaltiroqlik yuqori darajada elektr o'tkazuvchanlik, absolut nol temperaturoda o'ta o'tkazuvchanlik namoyon bo'ladi.

Suqilib kirib olish qattiq eritmaları faqat metall tizimlarida shuningdek, qavat-qavat strukturaga ega bo'lgan boshqa ko'pgina moddalar, jumladan, seolitlarda ham uchraydi. Seolitlarning strukturasiida seolitning o'zi erituvchi, struktura bo'shliqlarida joylashgan suv esa erigan modda bo'lib xizmat qiladi. Shuningdek, grafit ham ishqoriy metallar, ftor va hatto kislota va tuzlar bilan qattiq eritmalar hosil qiladi. Bu eruvchi moddalar grafitning kristall panjarasiidagi uglerod atomlarining qavati orasidagi joyni egallaydi. Montmorillonit tuproqlari ham suvni va boshqa ba'zi bir moddalarni adsorbsiya qilish xususiyatiga ega. Ularning bu xususiyatidan benzin, kerosin va boshqa neft mahsulotlarini tozalashda foydalaniladi.

Ayirish qattiq eritmaları. Ayrim qattiq eritmalarda aralash kristallarning hosil bo'lish jarayonida to'lmay qolgan struktura pozitsiyalari saqlanib qoladi. Ayirish qattiq eritmaları faqat kimyoviy birikmalar asosida hosil bo'ladi, xolos. Komponentlardan birining miqdori stexiometrik tarkibga to'g'ri kelmaydigan ko'p moddalar ma'lum. Bunday moddalarda atomlar yoki

ionlar bilan to'lmay qolgan struktura o'rinlari mavjud bo'ladi. Nostexnometrik birikmalarning paydo bo'lishiga sabab berilgan kristall faza bilan atrof-muhit yoki boshqa fazalar orasida ro'y beradigan modda almashuvining termodinamik nuqtayi nazardan muqarrarligidir.

Stexiometriyadan chetlanishlar avvalambor birikmaning fizik-kimyoviy tabiatiga bog'liq bo'lib, turli birikmalar uchun turlicha. Ko'p birikmalarda, masalan o'zgaruvchan valentlikka ega bo'lgan o'tkinchi metallarning oksidlarida qiyin eruvchi boridlar, karbidlar, nitridlar va silitsidlarda stexiometriyadan yuqori darajada chetlanishlar kuzatiladi.

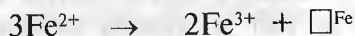
Nostexiometriya nuqsonlarini ikkita oksid FeO va TiO misolida ko'rib chiqamiz. Vyustit FeO ning nostexiometriya chegarasi 1000°C da FeO ning o'zgarishigacha boradi. FeO tarkibiga javob beradigan birikma beqaror bo'lib, oddiy sharoitda mavjud bo'lmaydi. Shunday qilib, vyustit panjarasida stexiometrik tarkibga qaraganda temir atomlari yetishmaydi. Struktura nuqtayi nazardan vyustit ayrim qattiq eritmaga taalluqlidir. Uning panjarasida kislorod atomi anionli panjara bo'lagidagi barcha tugunlarni egallagan, kationli panjara bo'lagida esa ba'zi bir tugunlar temir atomi bilan egallanmagan, ya'ni bo'sh bo'lgan bo'ladi. Vyustitning umumiy formulasini qo'yidagicha ifodalash mumkin:



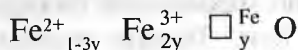
\square^{Fe} — temirli panjara bo'lagiga tegishli bo'lgan vakansiya tuguni.

Masalan, $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$ uchun $y=0,11$ va temir oksidining formulasi $\text{Fe}_{0,89} \square_{0,11}^{\text{Fe}} \text{O}$ ko'rinishda namoyon bo'ladi. Bundan panjaraning temirga qarashli tugunlaridan 11% i bo'sh bo'lishi kelib chiqadi.

Vyustit panjarasida Fe^{2+} ionlari yetishmasa, uning elektroneytralligi bir qism ikki zaryadli Fe^{2+} kationlarining uch zaryadli Fe^{3+} ga o'tishi hisobiga qoplanadi:



Buni e'tiborga olgan holda vyustitning umumiy formulasini quyidagicha ifodalash mumkin:



Demak, vyustitda temir Fe (II) va Fe(III) holida bo'ladi, shu sababdan bunday nostexiometrik tarkibni Fe₂O₃ ning FeO dagi almashinish qattiq eritmasi deb qarash mumkin. Unda Fe ning uchta kationi Fe³⁺ ning ikkita kationi bilan almashadi va har bir shunday almashinuvda kationli vakansiya hosil bo'ladi. Vyustitda uch valentli temir kationlari vakansiyalar yonida paydo bo'ladi, degan taxmin bor. Bunda ko'p o'lchamli [Fe³⁺ □^{Fe}]_n tipidagi murakkab komplekslar paydo bo'ladi. (n ning qiymati 10...13 gacha yetishi mumkin.)

Ayirish qattiq eritmalariga yana nefelin Na [AlSiO₄] va kvars SiO₂ asosida hosil bo'lgan tizim ham kiradi. Tetraedrlardan tuzilgan karkas ikkala moddaning struktura motivi bo'lib hisoblanadi. Unda tetraedrlar bir-biri bilan uchlari orqali birikadi. Nefelinning struktura bo'shliqlarida tetraedrlar orasida Na ionlari joylashadi. Qattiq eritmaning kristall strukturasi esa Na⁺ kationlari bilan to'lmay qolgan bo'shliqlar bo'ladi. Bunday qattiq eritmaning elektroneytralligi shubha tug'dirmaydi. Panjarasi barqaror holatda bo'lgan tarkiblarning chegarasi **nostexiometriya intervali** deb ataladi. O'zgarmas zaryadli kationga ega bo'lgan stabil oksidlarning stexiometrik chegarasi juda tor bo'lib, ularda kuzatiladigan chetlanishlar yot aralashmalarga bog'liq. Kationlari kichik ionizatsion potensialga ega bo'lgan oksidlarning nostexiometrik chegarasi juda keng. Nostexiometrik jismlarning tarkibi atrofda gaz muhiti va temperaturaga qarab o'zgaradi.

Nostexiometrik nuqsonlar kristall moddalarning ko'p xos-salariga, chunonchi elektr o'tkazuvchanligiga jiddiy ta'sir ko'rsatadi. Ko'pgina binar kristall birikmalarining tarkibi stexiometrik tarkibdan chetlashganda elektr o'tkazuvchanlik ortadi, chunki bunday birikmalarda turlicha valent holatida bo'lgan ionlar mavjud. Masalan, vyustitda Fe³⁺ ionlarining ba'zi bir Fe²⁺ ionlari o'rnida bo'lishini quyidagicha ifodalash mumkin:



Demak, bu yerda nostexiometriya nuqsoni erkin holdagi yoki bo'sh bog'langan elektronlarning manbai bo'lib, potensiallar ayirmasi berilganida ular hisobiga elektr o'tkazuvchanlik ortadi.

Qattiq eritmalarning individual kimyoviy birikmalardan farqi. Tasavvur qilaylik, ikki turdagi atomlardan (A va B)

tashkil topgan individual kimyoviy birikma va xuddi shunday atomlardan tuzilgan, va xuddi shunday tarkibga ega bo'lgan almashinish qattiq eritmasi berilgan.

Individual kimyoviy birikmani qattiq eritmadan ajratib olishning yagona yo'li — bu kristallarning nafis strukturasiidagi farqni anglay olishdir. Individual kimyoviy birikmada A va B atomlari qat'iy bir tartib asosida o'zlariga tegishli bo'lgan tugunlarda joylashadi. Bunday strukturadan go'yoki ikkita panjarachani ajratib olish mumkin. Ularning biridagi tugunlarda faqat A atomlari joylashadi, B atomlari esa u yerda bo'lmaydi va aksincha, ikkinchisidagi tugunlar faqat B atomlari bilan to'lgan bo'ladi, u yerda A atomlar bo'lmaydi. Qattiq eritmalarda esa A va B atomlari panjaraning tugunlarida joylashada, ularning bir-biriga nisbatan joylashishi statistika nuqtayi nazardan tartibsiz bo'ladi, ya'ni panjaraning berilgan nuqtasida A atomlari ham, B atomlari ham joylasha oladi.

Har bir atomning panjaraning ixtiyoriy nuqtasida bo'lish ehtimoli shu atomning qattiq eritmadagi atom ulushiga mutanosibdir. Masalan, agar qattiq eritma tarkibida A atomlardan 70% i va B atomlardan 30% i bo'lsa, unda berilgan panjara tugunini A atomlar bilan to'lish ehtimolligi 0,7 ga, B atomlar bilan to'lish ehtimolligi 0,3 ga teng. Qattiq eritmalarning bunday strukturasi izomorfizmning kristallografik mohiyatidan kelib chiqadi.

Yuqorida aytib o'tganimizdek, ko'pgina silikatlarining kremniy-kislorodli motivida kremniy aluminiyga almashina oladi. Avval kremniy bilan aluminiyning strukturada hech ajratib bo'lmaydi, deb hisoblanilar edi, chunki rentgen nurlari ostida bu kationlarning tarqalish xususiyati bir-biriga yaqin bo'lib, Si va Al ning tarqalish xarakteri haqida hech qanday ma'lumot bo'lmagan. Shunga ko'ra, u yoki bu silikatni kimyoviy birikmaga yoki qattiq eritmaga kiritish ko'pincha shartli ravishda bajarilgan keyinchalik, dala shpatlarini o'rganish jarayonida Al^{3+} kationlarini kremniy-kislorodli motivdagi tartibli darajasi aniqlangan. Bunday ma'lumot $[AlO_4]^{5-}$ gruppasi $[SiO_4]^{4-}$ gruppasiga qaraganda birmuncha katta hajmga ega ekanligi asosida olingan. Natijada kaliyli dala shpatining turli shakllari $(K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2)$ bir-biridan tetraedrik pozitsiyalarda joylashgan Si va Al larning tartiblanish darajasi bilan kuchli

farqlanishi aniqlangan. Ortoklazda tartiblanish darajasi qisman bo'lsa, mikroklinda Si va Al larning taqsimlanishi to'liq tartiblangan holda bo'ladi. Si va Al larning hamda Na va Ca larning turli tartiblanish darajasi plagioklazlarda (anortit $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ va albit $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ning bir-biri bilan hosil qilgan qattiq eritmasi) ham mavjuddir.

Keltirilgan misollar struktura elementlarining tartiblanish darajasini kristall faza tarkibiga bog'liq ekanligini va bu mavzu oxirigacha o'rganilmaganligini ko'rsatadi.

Stabil qattiq eritmalar hosil bo'lishining termodinamik sabablari. O'z-o'zidan boradigan ixtiyoriy bir jarayon kabi, stabil qattiq eritmalarining hosil bo'lishi Gibbs energiyasining kamayishi bilan boradi, bunda tizim energiya jihatidan yutadi. Erituvchi strukturasi eruvchi komponentning oz miqdorda kirishi, ya'ni qattiq eritmaning hosil bo'lishi entropiyaning (S) keskin ortishiga olib keladi, chunki bunda erituvchining tartibli strukturasi eruvchi moddaning atom va ionlari tartibsiz taqsimlanadi, tartibli strukturaning tartibsizga aylanishi bilan entropiya ortadi. Demak, qattiq eritmalar hosil bo'lganda ΔS har vaqt noldan katta bo'ladi, unda $\Delta G < 0$, ya'ni qattiq eritmaning yuzaga kelishi sistema uchun energiya nuqtayi nazardan afzal, chunki Gibbs energiyasi kamayadi. Bundan shunday xulosa kelib chiqadi, ya'ni qattiq eritmalarining o'z-o'zidan hosil bo'lishiga yagona sabab — bu entropiyaning ortishidir.

Shunday qilib, ixtiyoriy tartiblangan kristall jism o'zining strukturasi ma'lum miqdordagi yot qo'shimchalarni kiritib olishga harakat qiladi, yot qo'shimchalarning atomlari strukturada tartibsiz joylashadi, chunki shundagina tartiblangan strukturaning stabilligi oshadi. Shu sababdan bir-birida absolut erimaydigan moddalarning o'zi bo'lmaydi. Shu sababli, yuqori darajada toza bo'lgan moddalarni olish juda murakkab vazifa hisoblanadi.

18- §. Polimorfizm

Fizika, mineralogiya va kimyoda tashqi ta'sir (harorat, bosim va boshqa) ostida bir xil kiyoviy formulaga ega bo'lgan moddalarning turli kristall strukturali holatlarda bo'lish xossasi **polimorfizm** deb ataladi. Shu holatlarning har biri **polimorf modifikatsiya** deyiladi.

Polimorfizm 1798- yilda kashf qilingan bo‘lib, u *poli...* va yunoncha *morphe* — so‘zlaridan tashkil topgan. So‘z bitta kimyoviy tarkib CaCO_3 doirasida o‘zaro farq qiladigan individlar — kalsiy va aragonitning mavjudligidan dalolat beradi. Har bir individ (modifikatsiya) ichki tuzilishi va fizik xossalari jihatidan bir-biridan farq qiladi. Ular uzunlik a, b, c ni bildiruvchi va burchak α, β, γ ni xarakterlovchi va boshqa yunon harflari bilan belgilanadi.

Har bir polimorf modifikatsiya ma‘lum temperatura va bosimda turg‘un bo‘ladi. Ularning kimyoviy tarkiblari bir bo‘lsa ham, ulardagi atom va molekularning fazoda bir necha turg‘un panjaralar hosil qila olish xususiyati polimorfizmga sabab bo‘ladi.

Polimorfizmning ikki monotrop va enantiotrop turi mavjud. Masalan, rombik sistemada kristallanadigan aragonit CaCO_3 qizdirilsa, geksagonal singoniyada kristallanadigan kalsit CaCO_3 ga aylanishi kuzatiladi. Ammo kalsitni har qancha sovitmaylik yoki qizdirmaylik u aragoniyga aylanmaydi. Shuningdek, Al_2O_3 ning amorf γ - modifikatsiyasi kubik sistemaga mansub bo‘lib, qizdirilganda geksagonal strukturali $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ korundga o‘tadi. Ammo $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ni qizdirish yoki sovitish orqali $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ga o‘tkazish imkoni yo‘q. Bunday almashinishlar adabiyotda *monotron* yoki *qaytmas almashinish* deb yuritiladi va bir yoqlama strelka bilan (masalan, $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$) belgilanadi. $\gamma - \text{TiO}_2$ (brukit) $\rightarrow \alpha - \text{TiO}_2$ (rutil) polimorfizmi ham belgilanishiga ko‘ra, qaytmas (monotrop) almashinishga to‘g‘ri keladi.

Ikki modifikatsiyaning turg‘un sohasi umumiy chegaraga ega bo‘lsa, u holda ularning bir-biriga o‘tishi qaytar yoki enantiotrop holatida bo‘ladi va ikki yoqlama strelka qo‘yish bilan kifoyalaniladi. Masalan, kvars SiO_2 ga tegishli almashinishlar β -kvars $\xrightleftharpoons{573^\circ\text{C}}$ α -kvars $\xrightleftharpoons{870^\circ\text{C}}$ α -tridimit $\xrightleftharpoons{1470^\circ\text{C}}$ α -kristobalit shular jumlasiga kiradi.

Ma‘lum sharoit vujudga kelsa, monotrop almashinish ham enantiotrop almashinishga aylanishi mumkin. Yuqorida aragonitning kalsitga o‘tishi (aragonit \rightarrow kalsit) oddiy havo bosimi ta‘sirida monotropli bo‘lishi haqida gapirgan edik, ammo CO_2

ning yuqori tashqi bosim ta'sirida (aragonit \rightleftharpoons kalsit) polimorfizmi enantiotrop holatiga o'tishi kuzatiladi.

Polimorfizmga oid shakllar bir-biridan kimyoviy bog'lanishi, strukturasi, simmetriyasi, koordinatsion sonlari, strukturasi elementlarining joylashish holati, elementar panjara hajmi va boshqa parametrlari bilan farqlanadi. Shularni jamlab, Byurger polimorfizmning strukturaviy klassifikatsiyasini ishlab chiqqan (6- jadval).

6- jadval

Polimorfizmning strukturaviy klassifikatsiyasi

№	Polimorf almashinish tipi	Polimorf o'zgarish tezligi
1	Birlamchi koordinatsion sferadagi o'zgarishlarga asoslangan almashinish: a) deformatsion o'zgarish (cho'zilish yo'li bilan) b) rekonstruktiv o'zgarish (qayta qurish yo'li bilan)	yuqori past
2	Ikkilamchi koordinatsion sferadagi o'zgarishlarga asoslangan almashinish: a) siljish yo'li bilan b) rekonstruktiv o'zgarish (qayta qurish yo'li bilan)	yuqori past
3	Strukturaning buzilishiga asoslangan almashinish: a) oriyentatsion o'zgarish yo'li bilan b) pozitiv o'zgarish yo'li bilan	yuqori past
4	Kimyoviy bog'lanish o'zgarishi bilan bog'liq bo'lgan almashinish	past

Birlamchi koordinatsion sferadagi o'zgarishlarga asoslangan almashinish vaqtida atomlar joylashishida o'zgarishlar ro'y berib, yangi tipdagi panjara hosil bo'ladi. Shu tipdagi deformatsion o'zgarish vaqtida past haroratli shakldan yuqori haroratli shaklga o'tishda bog'lar cho'ziladi va zichligi kam bo'lgan struktura hosil bo'ladi. Bunday o'zgarishlar kub sin-

goniyali metallarga xos bo'lib, ularda qirra bo'yicha markazlashgan tip (koordinatsion son 12) dan hajmi bo'yicha markazlashgan tip (koordinatsion son 8) ga o'tishda sodir bo'ladi. Rekonstruktiv o'zgarishlar esa strukturaning chuqur o'zgarishi bilan bog'liq bo'lib, uning tezligi pastroq bo'ladi. Aragonit (kationlar koordinatsion soni 9, rombik singoniya, fazoviy gruppasi Pnma) ning kalsit (koordinatsion son 6, trigonal singoniya, fazoviy gruppasi R3c) ga β -2CaO · SiO₂ ning γ -2CaO · SiO₂ ga o'tishi rekonstruktiv o'zgarishlarga yaqqol misol bo'ladi.

Ikkilamchi koordinatsion sferadagi o'zgarishlar vaqtida uzoqda joylashgan atomlar sonida o'zgarishlar ro'y berib, kichik energiya to'sig'idan tez o'tilganligi tufayli tez amalga oshadi, masalan, β -kvarsning α -kvarsga o'tishi.

Yuqori haroratli α'_N -2CaO · SiO₂ ning past haroratli α'_L -2CaO · SiO₂ ga o'tishi strukturaning buzilish yo'li bilan amalga oshadigan o'zgarish tipiga misol bo'la oladi. Dala shpatlari uchun xos bo'lgan sanidin va adulyar orasidagi o'zgarish ham pozitiv o'zgarishlarga ikkinchi misoldir.

Kimyoviy bog'lanishli o'zgarish bilan bog'liq almashinish juda sekin ketadi. Bu vaqtda panjarada chuqur kristallografik qayta qurish jarayonlari shuningdek, elektronlar holatida ham chuqur o'zgarishlar ro'y beradi. Bunday o'zgarishga olmos (faqat kovalent bog'lanish) ning grafit (metalli bog'lanish) ga o'tishini misol qilib keltirishimiz mumkin (7- jadval).

Polimorfizmning amalga oshishida tashqi omillardan temperatura, bosim, energiyaning turli noisliqlik shakllari va qo'shilmalar tabiati va miqdori katta rol o'ynaydi. Polimorf o'zgarishlar qattiq fazada kechadigan jarayonlar bo'lgani tufayli, temperatura ijobiy rol o'ynaydi. Temperatura ortishi tufayli, strukturadagi atomlar harakati tezlashadi, demak, polimorf o'zgarish tezligi ham ortadi. Bosimning oshishi panjaraning kengayishiga qarshilik ko'rsatadi, natijada polimorf o'zgarishlar tezligi kamayadi. Neytron, γ -nurlanish, mexanik urilishlar va boshqalar polimorf o'zgarishlar tezligiga ijobiy ta'sir ko'rsatadi.

Kimyoviy moddalarga xos bo'lgan ba'zi bir polimorf modifikatsiyalar haqida ma'lumotlar

Mod-da	Modifikatsiya	Sistema	Fazoviy guruh	Struktura tipi yoki nomi	Panajara o'lchamlari, nm	Asosiy difraktsion maksimumlar (yuzalararo masofa) d, nm (qavs ichida nisbiy intensivlik)
C	olmos	kubik	Fd 3m	ZnS	$a = 0,3567$	0,206 (100); 0,126 (50); 0,108 (40); 0,885 (10); 0,813 (25); 0,721 (40)
	grafit	geksgonal	C63/mmc	MoSi ₂	$a = 0,247$ $c = 0,679$	0,337 (100); 0,212 (5); 0,721 (40); 0,169 (10); 0,1227 (18); 0,1150 (9)
S ₈	α	rombik	Fddd	Oltinugurt	$a = 1,044$ $b = 1,284$ $c = 2,437$	0,385; 0,321; 0,310; 0,285; 0,212; 0,190
	α	geksgonal	P6m2	BN	$a = 0,2504$ $c = 0,6661$	0,333 (100); 0,217 (15); 0,206 (6); 0,1817 (13); 0,1667 (6); 0,1253 (6)
BN	β	kubik	F43m	ZnS sfalerit	$a = 0,3616$	0,2088 (100); 0,1808 (2); 0,1278 (6); 0,1090 (3); 0,1044 (1); 0,0829 (3)
	α	geksgonal	P6 ₃ mc	ZnS vyursit	$a = 0,3073$ $c = 1,0053$	0,2573(100); 0,2513 (80); 0,2352 (90); 0,1604 (30); 0,1537 (45); 0,1418 (40)
SiC	β	kubik	F43m	ZnS sfalerit	$a = 0,4357$	0,251 (100); 0,154 (63); 0,131 (50); 0,217 (20); 0,0998 (18); 0,0887 (13)

davomi

Si ₃ N ₄	α	geksagonal	P31c	Si ₃ N ₄	$a = 0,7765$ $c = 0,5622$	0,432 (50); 0,2893(85); 0,2599 (75); 0,254(100); 0,2320(60); 0,2083(55)
	β	geksagonal	P6 ₃ /m	Si ₃ N ₄	$a = 0,7606$ $c = 0,2909$	0,331(85); 0,2668(100); 0,2492(100); 0,1753(70); 0,1288(85); 0,1255(85)
Cu ₃ As	α	kubik	143d	Domeykit	$a = 0,961$	0,303; 0,215; 0,2046; 0,1959; 0,1882; 0,1219
	β	geksagonal	P6 ₃ cm	Domeykit	$a = 0,710$ $c = 0,724$	0,235; 0,221; 0,205; 0,200; 0,1184; 0,1174
MnS	β	geksagonal	P6 ₃ cm	Alabandin	$a = 0,710$ $c = 0,644$	0,346; 0,305; 0,1996 0,1823; 0,1346
NiS	β	trigonal	R3m	Millerit	$a = 0,962$ $c = 0,316$	0,2792; 0,1876; 0,1821; 0,1730; 0,1609; 0,1536
NiSe	β	trigonal	R3m	Mekkinenit	$a = 0,001$ $c = 0,333$	0,288; 0,263; 0,2325; 0,195
	γ	geksagonal	P6 ₃ /mmc	Sedexolmit	$a = 0,367$ $c = 0,534$	0,270; 0,2015; 0,1806; 0,1535; 0,150

74

davomi

CoSe	γ	geksagonal	P6 ₃ /mmc	Freboldit	$a = 0,361$ $c = 0,528$	0,240; 0,201; 0,171; 0,108; 0,1066; 0,992
CdSe	β	geksagonal	P6 ₃ mc	Kadmoselit	$a = 0,430$ $c = 0,701$	0,367; 0,324; 0,213 0,196; 0,1816; 0,1443
MnS	α	kub	F3m	Alabandin	$a = 0,5225$	0,2848; 0,2603; 0,1843 0,1504; 0,1165; 0,1063
ZnS	α	geksagonal	P6 ₃ mc	Vyurtsit	$a = 0,382$ $c = 0,625$	0,3283; 0,3107; 0,1902; 0,1625; 0,1106; 0,1044
	β	kub	P6 ₃ mc	Sfalerit	$a = 0,540$	0,3116; 0,1908; 0,1630; 0,1245; 0,1104; 0,1045
CdS	α	geksagonal	P6 ₃ mc	Grinokit	$a = 0,415$ $c = 0,675$	0,359; 0,3167; 0,2071; 0,1900; 0,1764; 0,1258
	β	kub	F43m	Xouliit	$a = 0,5818$	0,36; 0,206; 0,1756; 0,1189; 0,1121; 0,0921

75

AgCuSe	α	tetra- gonal	P4/nmm	Evkayrit	$a = 0,404$ $c = 0,630$	0,288; 0,261; 0,248; 0,212; 0,202; 0,1202
PbO	α	tetra- gonal	P4/nmm	Glyot	$a = 0,397$ $c = 0,5023$	0,3115; 0,2809; 0,2510; 0,1872; 0,1675; 0,1542
	β	rombik	Pca2 ₁	Massikot	$a = 0,548$ $b = 0,588$ $c = 0,474$	0,3067; 0,2946; 0,2744; 0,2377; 0,1850; 0,1724
As ₂ O ₃	β	kub	Fd3m	Arsekolit	$a = 1,105$	0,3189; 0,2534; 0,1951; 0,1665; 0,1547; 0,1068
	α	mono- klin	P21/n	Klaudetit	$a = 0,526$ $b = 1,290$ $c = 0,455$	0,3192; 0,2766; 0,1545; 0,1955; 0,1550; 0,1070
Sb ₂ O ₃	α	rombik	Pccn	Valentinit	$a = 0,493$ $b = 1,248$ $c = 0,548$	1,085; 0,308; 0,191; 0,1792; 0,1509; 0,1174
	β	kub	Fd3m	Senarmontit	$a = 1,116$	0,321; 0,196; 0,1673; 0,1274; 0,1243; 0,1071
Bi ₂ O ₃	α	mono- klin	P21/c	Bismit	$a = 0,584$ $b = 0,816$ $c = 0,941$	0,323; 0,2676; 0,1670; 0,1640; 0,1167; 0,1121
	γ	kub	143m	Sillenit	$a = 1,010$	0,3178; 0,3148; 0,1987; 0,317; 0,271; 0,175

Al ₂ O ₃	γ	kubik	Fd3m	Shpinel	$a = 0,790$	0,272 (3); 0,2595 (2); 0,2455 (4); 0,2291 (3); 0,1988 (5); 0,1389 (10)
	α	geksa- gonal	P3c	Korund	$a = 0,4751$ $c = 1,2970$	0,2085 (100); 0,2552 (92); 0,1601 (83); 0,3479 (72); 0,1374 (42); 0,1740 (41)
F ₂ O ₃	α	tri- gonal	P3c	Gematit	$a = 0,504$ $c = 1,377$	0,367; 0,2689; 0,2508; 0,2198; 0,1833; 0,1688
	γ	kubik	P2 ₁ 3	Maggemit		0,1697; 0,1600; 0,1471; 0,2990; 0,2541; 0,2098
MnO ₂	α	geksa- gonal		Nsutit		0,400; 0,242; 0,233; 0,213; 0,164
	β	tetra- gonal	P4 ₂ /mnm	Piroluzit		0,3096; 0,2396; 0,2108; 0,1618; 0,1550; 0,1356
	γ	rombik	Pb nm	Ramsdellit		0,408; 0,310; 0,255; 0,1660; 0,1621; 0,1473
SiO ₂	β - kvars	geksa- gonal	P6 ₂ 22	β - kvars		0,425 (25); 0,335 (100); 0,245 (15); 0,229 (10); 0,182 (25); 0,154 (20)
	α - kvars	geksa- gonal	P3 ₁ 21	α - kvars		0,443 (60); 0,342 (100); 0,255 (60); 0,222 (60); 0,205 (60); 0,185 (90)
	α - tridimit	geksa- gonal	C6/mm c	γ - tridimit		0,439 (100); 0,412 (100); 0,373 (90); 0,323 (50); 0,294 (50); 0,249 (70)

SiO ₂	γ-tridimit	rombik	Fmm	γ-tridimit	$a = 0,990$ $b = 1,710$ $c = 1,630$	0,430 (100); 0,408 (33); 0,381 (67); 0,296 (17); 0,249 (27); 0,2305 (11)
	α-kris-tobolit	kubik	Fd3m	α-kris-tobolit	$a = 0,709$	0,415 (100); 0,253 (80); 0,207 (30); 0,639 (60); 0,1469 (50); 0,265 (30)
	β-kris-tobolit	tetra-gonal	P4 ₁ 2 ₁	β-kris-tobolit	$a = 0,497$ $c = 0,693$	0,404 (100); 0,3138 (12); 0,2845 (14); 0,2489 (18); 0,2468 (6); 0,2342 (1)
	Kitit	tetra-gonal	P4 ₁ 2 ₁	LiAlSi ₂ O ₆	$a = 0,7456$ $c = 0,8604$	0,746 (10); 0,564 (5); 0,528 (5); 0,450 (20); 0,372 (70); 0,342 (100)
	Koesit	mono-klin	C2/c	koesit	$a = 0,723$ $b = 1,252$ $c = 0,723$	0,6217 (5); 0,4400 (5); 0,3432 (50); 0,3098 (100); 0,2770 (15); 0,2680 (15)
GeO ₂	α	tri-gonal	P3 ₁ 21	α-GeO ₂	$a = 0,498$ $c = 0,5652$	0,432 (20); 0,3429 (100); 0,2366 (20); 0,2159 (20); 0,1870 (15); 0,1568 (15)
	β	tri-gonal	P4/mnm	Rutil	$a = 0,439$ $c = 0,286$	0,3108 (100); 0,2399 (60); 0,1620 (50); 0,1555 (17); 0,1305 (20); 0,1300 (17)
TiO ₂	α	tetra-gonal	P4 ₂ /mnm	Rutil	$a = 0,458$ $c = 0,295$	0,325; 0,169; 0,249; 0,2189; 0,1624; 0,1362

TiO ₂	β	tetra-gonal	I4 ₁ /amd	Anataz	$a = 0,373$ $c = 0,937$	0,351; 0,189; 0,238; 0,1696; 0,1662; 0,1447
	γ	rombik	Pdca	Brukrit	$a = 0,918$ $b = 0,545$ $c = 0,515$	0,346; 0,322; 0,287; 0,245; 0,1681; 0,1356
ZrO ₂	α	mono-klin	P2 ₁ /c	Baddelit	$a = 0,521$ $b = 0,526$ $c = 0,537$	0,319 (10); 0,285 (8); 0,263(3); 0,185(3); 0,181 (4); 0,166 (2,5)
	β	kub	Fm3m	Fluorit	$a = 0,507$	0,293 (10); 0,1808 (6); 0,1788 (10); 0,1530 (10); 0,1471 (6); 0,1269 (6); 0,1165 (7); 0,1104 (6); 0,1041 (7)
Be(OH) ₂	β	rombik	P2 ₁ 2 ₁	Bexoit	$a = 0,462$ $b = 0,704$ $c = 0,453$	0,393; 0,380; 2,94; 0,278; 0,238; 0,1973
HBO ₂	γ	kubik	P43n	Metaborit	$a = 0,889$	0,660; 0,453; 0,371; 0,2835; 0,2388; 0,1938
FeOOH	α	rombik	P6nm	Gyotit	$a = 0,465$ $b = 1,002$ $c = 0,304$	0,415; 0,267; 0,2433; 0,2237; 0,2175; 0,1709
AlOOH	α	rombik	P6nm	Diaspor	$a = 0,441$ $b = 0,940$ $c = 0,284$	0,398; 0,2558; 0,2312; 0,2124; 0,2072; 0,1629

CaCO ₃	I	tri- gonal	R3c	Kalsit	$a = 4990$ $c = 1,7060$	0,386 (12); 0,3035 (100); 0,2495 (14); 0,2285 (18); 0,2095 (18); 0,1913 (17)
	II	rombik	Pmen	Aragonit	$a = 0,4950$ $b = 0,7960$ $c = 0,5730$	0,340 (100); 0,329 (48); 0,270 (64); 0,249 (48); 0,236 (48); 0,198 (100)
	III	rombik	Pmen	Viterit	$a = 0,5260$ $b = 0,8840$ $c = 0,6550$	0,426 (13); 0,358 (63); 0,329 (75); 0,273 (100); 0,206 (63); 0,1827 (63)
PbO · WO ₃	α	mono- klin	P2 ₁ /m	Raspit	$a = 1,3525$ $b = 0,4968$ $c = 0,5546$	0,362; 0,3593; 0,322; 0,276; 0,2705; 0,1812
	β	tetra- gonal	14 _{1/a}	Shtolsit	$a = 0,545$ $c = 1,203$	0,325; 0,2736; 0,2023; 0,1785; 0,1661; 0,1310
MgO · SiO ₃	β	rombik	Pbca	Enstatit	$a = 1,8230$ $b = 0,8814$ $c = 0,5178$	0,3158; 0,2864; 0,2526; 0,2472; 0,2105; 0,1483
	α	mono- klin	P2 ₁ /c	Klino- enstatit	$a = 0,9618$ $b = 0,8828$ $c = 0,5186$	0,287 (jk-li); 0,297 (k-li); 0,160 (k-li)
	α ¹	rombik	Pbcn	Proto- enstatit	$a = 0,925$ $b = 0,874$ $c = 0,532$	0,317; 0,291; 0,2726; 0,255; 0,224; 0,2305

CaO · SiO ₂	β	triklin	P1	Vollastonit	$a = 0,788$ $b = 0,727$ $c = 0,703$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ 48'$	0,383 (8); 0,352 (8); 0,331 (8); 0,297 (10); 0,247 (6); 0,218 (6); 0,183 (6); 0,172 (6)
	α	triklin		Psevdo- volla- stonit	$a = 0,690$ $b = 0,118$ $c = 0,197$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 95^\circ 48'$	0,342 (2); 0,323 (8); 0,280 (6); 0,244 (2); 0,199 (2); 0,197 (10); 0,147 (2); 0,125 (2)
	γ	mono- klin	P2 _{1/a}	Paravol- lastonit	$a = 1,533$ $b = 0,7280$ $c = 0,7070$	0,297; 0,383; 0,352; 0,331; 0,297; 0,218
	γ	rombik	P6nm	Shenmonit	$a = 0,508$ $b = 1,120$ $c = 0,677$	0,566 (o'rt); 0,433 (o'rt); 0,382 (o'rt); 0,301 (k-li); 0,247 (j.k-li); 0,1908 (o'rt); 0,1805 (o'rt. k-li); 0,1631 (o'rt); 0,1471 (o'rt); 0,1138 (o'rt)
	β	mono- klin	P2/n	Larnit	$a = 0,928$ $b = 0,548$ $c = 0,676$ $\beta = 94^\circ 33'$	0,2878 (o'rt); 0,2813 (o'rt); 0,2794 (o'rt); 0,2785 (j.k-li); 0,2748 (k-li); 0,2732 (o'rt); 0,2718 (o'rt); 0,2609 (k-li); 0,2189 (k-li)

2CaO× SiO ₂	α'm (900°C)	mono- klin	P2		$a = 0,550$ $b = 0,683$ $c = 0,932$ $\beta = 90^{\circ}3'$	0,465 (20); 0,345 (20); 0,315 (20); 0,287 (20); 0,282 (20); 0,278 (50); 0,2715 (100)
	α'L (1000°C)	rombik	Pmcm		$a = 0,112$ $b = 0,189$ $c = 0,684$	0,2918 (25); 0,2796 (70); 0,2788 (100); 0,2749 (83); 0,2320 (20); 0,2216 (30)
	α'H (1250°C)	rombik	Pmcm		$a = 0,559$ $b = 0,954$ $c = 0,686$	0,345 (20); 0,327 (50); 0,289 (90); 0,280 (100); 0,271 (80); 0,233 (20)
	α (1500°C)	geksa- gonal	P3ml		$a = 0,553$ $c = 0,731$	0,2876 (sr); 0,2759 (s); 0,2712 (o.s); 0,2208 (sr); 0,1935 (sr)
Li ₂ × Al ₂ O ₃ × 2SiO ₂	α	tri- gonal	R3	Evkriptit	$a = 1,35$ $c = 0,90$	0,674; 0,3961; 0,3369; 0,2740; 0,2546; 0,2376

Al ₂ O ₃ × 2Si ₂ × 2H ₂ O	α	mono- klin		Nakrit	$a = 0,515$ $b = 0,895$ $c = 2,870$	0,7 (100); 0,359 (100); 0,2416 (100); 0,442 (80); 0,416 (60); 0,2540 (60);
	α	mono- klin		Dikkit	$a = 0,515$ $b = 0,895$ $c = 2,870$	0,724 (100); 0,359 (80); 0,2347 (80); 0,1659 (80); 0,1323 (70); 0,448 (60);
	β	mono- klin		Kaolin	$a = 0,514$ $b = 0,893$ $c = 0,737$	0,359 (100); 0,720 (80); 0,445 (80); 0,234 (80); 0,430 (64); 0,420 (48);
Mg ₃ × (B ₃ B ₄ O ₁₂ × ×OCl	α	rombik	Pca2 ₁	Borazit	$a = 0,854$ $b = 1,207$	0,3005; 0,2700; 0,2043; 0,1823; 0,1746; 0,1466;
	β	kubik	F43c	Borazit	$a = 1,210$	0,352; 0,3047; 0,2732; 0,2075; 0,1770; 0,1250;
Na ₂ O× Al ₂ O ₃ × 6SiO ₂	β	triklin	C1	Albit	$a = 0,814$ $b = 1,279$ $c = 0,716$	0,4016; 0,3767; 0,3660; 0,3206; 0,3179; 0,2952;

19- §. Kristall panjara nuqsonlari

Kristall panjaralar ideal va real bo'lishi mumkin. Ideal panjaralarda ularning tugunlarini tashkil etgan zarrachalar fazoda geometrik jihatdan to'g'ri joylashgan bo'ladi va simmetriya qonunlariga bo'ysunadi. Lekin, tabiatda hamma panjaralar ideal bo'la olmaydi, ularning har birida tuzilishi bo'yicha ma'lum bir chetga chiqishlar yoki nuqsonlar mavjuddir. Ana shular kristall panjaraning nuqsonlari, deb ataladi. Panjara nuqsonlari qattiq jismlarning mexanik va optik xossalariga elektr o'tkazuvchanligi, ferromagnit metallardagi gisterezis yo'qotishlar, fotoo'tkazuvchanlik, diffuziya va boshqalar ta'sir ko'rsatadi. Struktura nuqsonlariga bog'liq bo'lgan xossalar strukturaga ta'sirchan xossalar deb ataladi.

Silikatlar texnologiyasining fizik-kimyoviy asoslarini yaratishda nuqsonlar katta rol o'ynaydi. Ularga qarab yarim-o'tkazgichlarning elektr xossalari, materiallarning yuk ko'tara oluvchanligi va bardoshligi, minerallarning gidravlik aktivligi, qattiq moddalar aralashmasida reaksiyalarning borish tezligi o'zgaradi. Kristall panjaraning nuqsonlari geometrik nuqtayi nazardan nuqtaviy, chiziqli, yuzali va hajmiy turlarga bo'linadi.

Strukturaning uch o'lcham bo'yicha nihoyatda kichik miqdordagi buzilishlari **nuqtaviy** yoki **nulmerli nuqsonlar** deyiladi. Bunda kristalda vujudga kelgan buzilishlar barcha yo'nalishlarda atom yoki elektronning o'lchamidan tashqariga chiqmaydi. Kristall strukturada xususiy atomlarning surilishi, atomlarning almashinishi, yot atomning kirib qolishi, bo'sh joylarning paydo bo'lishi nuqtaviy nuqsonlarni keltirib chiqaradi. Nuqtaviy nuqsonlar energetik, atomli va elektronli bo'lishi mumkin.

Energetik nuqsonlar atomlarning issiqlik tebranishlari yoki radiatsiya ta'sirida qo'zg'atilgan holatga o'tishi natijasida vujudga keladi. Atomli nuqsonlar strukturada atomlar o'zining normal joyidan tugunlar orasidagi joyga surilib olganida, vakansiya yoki yot atomlar paydo bo'lganida hosil bo'ladi. Elektronli nuqsonlar elektronning energetik sathlar bo'yicha taqsimoti o'zgarganda yuzaga keladi. Real kristallarda asosan nisbatan past temperatura yot atomlar nuqsonlarining kelib chiqishiga sabab bo'ladi. Agar yot ionning zaryadi asosiy ion zaryadidan farq qilsa, unda struktura elektroneytralligining saqlanib qolish shartlari ma'lum miqdordagi nuqsonlarning yuzaga kelishini talab etadi.

Nuqsonlar issiqlik tebranishlari, elektromagnit to'liqlarning ta'siri, yuqori energiyali zarrachalarning ionlanish nurlanishi ta'sirida hosil bo'lishi mumkin. Chiziqli yoki bir o'lchamli nuqsonlar kristall strukturada ikkita o'lchamda kichik va uchinchi o'lchamda yetarli darajada cho'ziq bo'lgan buzilishlarni hosil qiladi. Chiziqli nuqsonlar ignasimon nuqsonlarga va dislokatsiyalarga bo'linadi. Ignasimon nuqsonlar vakansiya yoki qo'shimcha atomlarning zanjiridan yuzaga keladi.

Dislokatsiyalar chekka, vintsimon va qiyshiq chiziqli (aralash) turlariga bo'linadi. Yuza yoki ikki o'lchamli nuqsonlar ikkita o'lchamda yetarli darajada cho'ziq bo'lgan va uchinchi o'lchamda kichik bo'lgan struktura buzilishlarini keltirib chiqaradi. Bunday nuqsonlar kristallarda bir-biridan fazoviy joylashishi bilan farq qiluvchi hajmiy bo'laklarni hosil qiladi. Yuza nuqsonlar dislokatsiyasiz va dislokatsiyali xarakterga ega bo'lishi mumkin. Ularga taxlanish nuqsonlari va zarrachalararo chegaralar kiradi. Taxlanish nuqsonlari zich taxlangan tekisliklarning takrorlanishidagi buzilishlardir. Zarrachalararo nuqsonlar kristallarning fazoda turlicha oriyentatsiyada bo'lgan uchastkalari orasidagi o'tkinchi maydonni ifodalaydi. Hajmiy yoki uch o'lchamli nuqsonlar uch o'lchami bo'yicha ham katta bo'ladi. Ularga g'ovak turidagi nuqsonlar, kristallardagi darzlar yoki boshqa faza aralashmalari kiradi.

Bir o'lchamli nuqsonlar mikronuqsonlar yoki kristallarning nafis struktura nuqsonlari deyiladi. Ikki va uch o'lchamli nuqsonlar makro nuqsonlarga mansub bo'lib, dag'al struktura nuqsonlari deb ataladi.

Energetik nuqsonlar. Odatda ideal kristall panjarada atom va ionlar qayerga joylashishi kerak bo'lsa, shu yerda qo'zg'almas vaziyatni egallab turadi, deb tasavvur qilinadi. Lekin birorta ham kristall absolut qattiq bo'lmaganligi sababli ma'lum bir kuch sarf etib ideal atomlarni joyidan qo'zg'atish mumkin. Aslida har bir zarracha kristall panjaraning tuguniga ma'lum bir kuch orqali o'rnashib turadi, bu kuch uncha katta bo'lmay, har bir atomga xos bo'lgan tebranish kuchlari energiyasining o'zi ana shu atomlarni o'z joyidan qo'zg'ata oladi, ya'ni tebranma harakat natijasida har bir atom o'z o'rnidan ma'lum masofaga surilishi mumkin. Eng sodda hisoblarga ko'ra, ushbu masofa atomlar orasidagi masofaning 5—10%ini tashkil etadi.

Tebranish natijasida panjara tugunlaridan atomlarning o'z joyidan vaqtinchalik qo'zg'alishi energetik nuqsonlarni vujudga keltiradi. Kristall panjarada atomlar va atomlar guruhining turli xildagi tebranishlari ko'p sonli tebranishlarning paydo bo'lishiga olib keladi. Bu har bir tebranishning alohida qilgan qo'zg'alishi **fonon** deb ataladi. Har qanday atomning o'z joyidan qo'zg'alishi hamma fononlarning yig'indisidan iborat bo'lib, bunda har bir fonon o'zining tebranish amplitudasi va chastotasiga egadir.

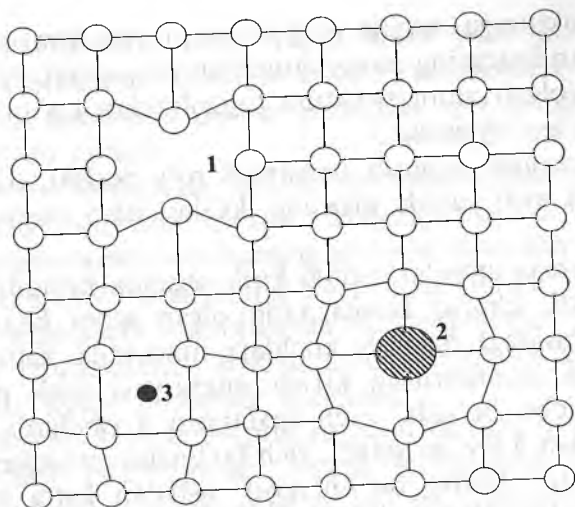
Energetik nuqsonlarga, bundan tashqari, kristall moddalar-dagi tashqi omillar ta'sirida vujudga keladigan struktura buzilishlari ham kiradi. Ular yorug'lik nuri, rentgen nurlari va neytron oqimi ta'sirida yuz berib, bunda kristall panjara qo'zg'atilgan holatga o'tadi. Bu ham energetik nuqsonlarning bir turidir. Umuman olganda, energetik nuqsonlar miqdor jihatidan juda kichik bo'lib, ular ta'sirida strukturada jiddiy buzilishlar kuzatilmaydi.

20- §. Atomli nuqtaviy nuqsonlar

Vakansiyalar yoki bo'shliqlar. Agarda kristall panjaraning biror tugunida zarracha bo'lmasa yoki o'sha tugun bo'sh bo'lsa, hosil bo'lgan nuqson **vakansiya** deb ataladi. Vakansiyalar barcha kristallarda mavjud bo'lib, ular paydo bo'lishi va yo'qolishi mumkin.

Har bir kristall panjarada vakansiya hosil bo'lishi uchun atom o'z o'rnidan uni bog'lab turgan kimyoviy kuchlarni yengib chiqib ketishi kerak. Shundagina uning o'rnida vakansiya hosil bo'ladi (22- rasm). Lekin har bir atomga o'z o'rnini tashlab chiqib ketishi uchun ma'lum bir miqdordagi energiya zarur. Ushbu energiya miqdorini aniq hisoblash juda mushkul. Ko'pgina kristallarda ushbu energiyaning miqdori bitta vakansiyaning hosil bo'lishi uchun 1 e.v.ga teng deb olingan, ammo hisoblashlarning ko'rsatishicha, oddiy temperaturada atomlarning o'rtacha tebranish energiyasi 1 e.v.dan ancha pastdir. Demak, panjaradagi atom vakansiya hosil qilish energiyasini katta fluktuatsiya natijasida egallaydi.

Bunda ma'lum vaqt davomida yetarlicha katta energiyaga ega bo'lgan atom o'z joyidan anchagina masofaga uzoqlashibgina qolmay, balki atrofidagi atomlarning tortish kuchini ham



22- rasm. Kristall panjarada paydo bo‘ladigan bir o‘lchamli (nuqtaviy) nuqsonlarning turlari:

- 1— vakansiya; 2— panjara tugunidagi qo‘shimcha atom;
3— tugunlar orasida joylashgan qo‘shilma atom.

yengib, o‘z o‘rnidan uzilib chiqib yangi atomlar qurshoviga o‘tadi. Atomning avvalgi o‘rnida vakansiya hosil bo‘ladi. Atomning ana shu holatda bo‘lish ehtimolligi $\exp(-E/RT)$ ga teng. Unda N dona atom tugunlariga ega kristallardagi vakansiyalar soni:

$$n = Ne^{-E/RT},$$

bu yerda: N — kristalldagi tugunlar soni; E — atomning o‘z joyidan uzilib chiqib, vakansiya hosil qilishi uchun zarur bo‘lgan energiya miqdori; e — natural logarifmning asosi; R — Bolsman doimiysi; T — temperatura.

Ionli kristallarda ko‘pgina vakansiyalar juftining hosil bo‘lishi energiya nuqtayi nazardan afzal bo‘lib, bunda kation va anionning o‘rnida vakansiyali tugun hosil bo‘ladi.

Strukturaga atomlarning suqilib kirishi. Bu xil nuqson strukturaga atomlarning qo‘shimcha ravishda suqilib kirishi natijasida ro‘y beradi. Strukturaga kirib qolgan qo‘shimcha atomlar 2 turda bo‘lishi mumkin:

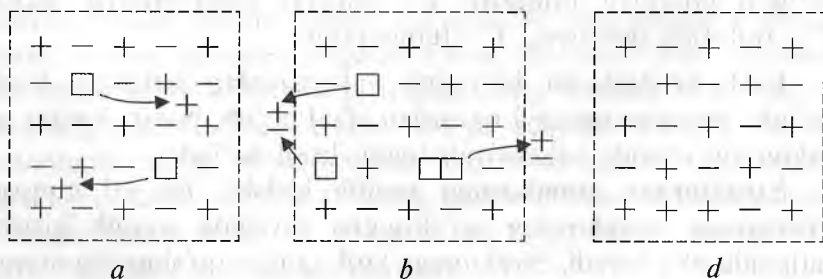
1) qo‘shimcha atom o‘z kimyoviy tabiati bo‘yicha strukturaga tugunlaridagi asosiy atom bilan bir xil bo‘ladi;

2) strukturaga suqilib kirgan atom o'z kimyoviy tabiati bo'yicha strukturaning asosiy atomidan farq qiladi. Ikkala holda ham kirib olgan atom struktura tugunlaridan joy olmay, ularning oralig'iga joylashadi.

Bu nuqsonlar istalgan panjarada ro'y berishi, bir panjara-ning o'zida ayni vaqtda ularning ikkalasi ham mavjud bo'lishi mumkin.

Strukturaga atomlar suqilib kirib olganda kristallning energiyasi ortadi, chunki bunda kirib olgan atom bilan qo'shni atomlar orasidagi itarilish kuchlari nihoyatda katta bo'ladi. Strukturaga atomlarning kirish energiyasi turli panjaralar uchun turlicha bo'ladi. Zich taxlangan kristallarda energiya miqdori 3 dan 5 e.v. ga yetadi, zich bo'lmagan strukturalarda esa ancha pastdir. Lekin, bu energiya nisbatan katta bo'lganligi sababli, suqilib kirish nuqsonlarining hosil bo'lish ehtimolligi vakansiyalarga qaraganda ancha kichik bo'ladi.

Frenkel va Shottki nuqsonlari. Ushbu nuqsonlar issiqlik muvozanat nuqsonlariga mansub bo'lib, bunda kristall panjaraning xususiy atom yoki ionlarining joylashishida buzilishlar ro'y beradi. Panjara tugunida joylashgan zarracha o'z joyini tashlab, boshqa yerga ko'chadi, uning avvalgi o'rni bo'sh qolib, u yerda vakansiya vujudga keladi. O'z joyini tashlab ketgan atom yoki ion strukturaning turli joyidan o'rin egalashi mumkin. Agarda, harakatlanayotgan zarracha o'z o'rnini bo'sh qoldirib, ikkita tugun orasidagi joyga, ya'ni tugunlararo maydonga joylashib olsa, bunda Frenkel nuqsoni hosil bo'ladi (23- rasm).



23- rasm. Frenkel (a) va Shottki (b) nuqsonlari harakatining sxematik ko'rinishi, ideal panjara (d).

Agarda vakansiya hosil qilgan atom yoki ion o'z joyini tashlab, kristallning yuzasiga qarab harakatlansa va kristall panjaraning qurilishini davom ettirishda xizmat qilsa, Shottki nuqsoni hosil bo'ladi.

Atom va ionlarning issiqlik tebranishlaridan Frenkel va Shottki nuqsonlari hosil bo'ladi. Yuqorida aytib o'tganimizdek, oddiy temperaturada atomlarning o'rtacha tebranish amplitudasi atomlar orasidagi masofaning 5–10%ini tashkil etadi. Lekin yuqori temperatura sharoitlarida bu amplituda ortib ketadi. Natijada, temperaturasi absolut noldan farqli bo'lgan ixtiyoriy kristallarda ushbu nuqsonlar kuzatiladi.

Frenkel va Shottki nuqsonlari hosil bo'lishi uchun ma'lum energiya sarfi talab qilinadi, ammo bu energiya tartibligining buzilishi sababli entropiyaning o'sishi va Gibbs energiyasining pasayishiga olib keladi. Shuning uchun, Frenkel va Shottki nuqsonlarining paydo bo'lishi energetik jihatdan afzal bo'lib, kristallning stabilligini oshiradi. Ular muvozanatli nuqsonlar hisoblanib, har bir temperatura uchun kristalda ularning ma'lum bir muvozanat konsentratsiyasi to'g'ri keladi. Temperaturaning ortish va aktivlanish energiyasining pasayishi nuqsonlarning muvozanat konsentratsiyasini oshiradi.

Nuqtaviy nuqsonlar hosil bo'lish jarayonining aktivlanish energiyasi moddaning turi, tabiati va strukturasi bog'liq. Bir xil sharoitda Shottki nuqsonlarining hosil bo'lish energiyasi Frenkel nuqsonlarinikidan kam bo'ladi, chunki atomning tugunlararo o'rnashib olishi uchun ko'p energiya talab etiladi. Shu sababdan Shottki nuqsonlari Frenkel nuqsonlariga qaraganda oson hosil bo'ladi.

Nuqsonlarning hosil bo'lishi kristall panjaraning tuzilishi, ionlarning qutblanishi va boshqalarga ham bog'liq. Masalan, Frenkel nuqsoni yirik bo'shliqlarga ega bo'lgan strukturali kristallarda yoki kation va anionning o'lchami bir-biridan katta farq qilganda oson paydo bo'ladi, chunki bunda kationlarning tugunlararo o'rnashib olishi osonlashadi. Bundan tashqari, Frenkel nuqsoni ionlari kuchli qutblanuvchi kristallarda ko'p uchraydi. Bu holat ham ularning tugunlar orasiga kirib olishiga yordam beradi. Aksincha, Shottki nuqsonlari uchun kation va anionlarining o'lchami uncha farq qilmaydigan yoki bir xil atomlardan tashkil topgan kristall panjaralar qulaydir.

Frenkel nuqsoni sof holda, ya'ni vakansiyalar soni tugunlar orasidagi atomlar soniga teng bo'lgan holda faqat stexiometrik tarkibga ega bo'lgan kristallarda uchrashi mumkin, koordinatsion panjarali real kristallarda esa hosil bo'lmaydi. Shottki nuqsoni ham kationli, ham anionli vakansiyalar hisobiga hosil bo'lishi mumkin.

Real kristallarda issiqlik fluktuatsiyasi ta'sirida har bir temperaturada nuqsonlar hosil bo'lishi bilan birga vakansiyalar va tugunlar orasida joylashgan zarrachalarning harakati tufayli ular yo'qolib ketishi ham mumkin.

Har bir temperaturada bu ikki qarama-qarshi yo'nalgan jarayonlar natijasida hosil bo'lgan va yo'qolgan nuqsonlar orasida ma'lum darajadagi muvozanat yuzaga kelib, nuqsonlarning muvozanatli konsentratsiyasi vujudga keladi. Ammo kristallarda nuqtaviy nuqsonlar ko'proq hosil bo'lishi ham mumkin. Masalan, agar ma'lum bir vakansiya va tugunlararo atomlarning muvozanatli konsentratsiyasiga ega bo'lgan kristall katta tezlikda sovitilsa, past temperaturada kristallda nuqsonlarning soni muvozanatli konsentratsiya sonidan oshib ketadi, kristall qizdirilganda esa aksincha, nuqsonlar yo'qoladi.

Nuqtaviy atomli nuqsonlar kristall panjaralarda ma'lum bir xossalarga ega bo'ladi. Masalan, ionli kristallardagi vakansiyalar zaryad tashuvchilar bo'lib xizmat qiladi, bunda kationli vakansiya manfiy zaryadni, anionli vakansiya musbat zaryadni tashiydi. Albatta vakansiyaning o'zida hech qanday zaryad bo'lmaydi, balki uning atrofida elektr maydoni vujudga keladi. Kristall panjaradagi ixtiyoriy nuqtaviy nuqsonlar issiqlik fluktuatsiyasi yoki tashqi elektr maydoni ta'sirida migratsiya qilishga, ya'ni diffuziyalanishga qodirdir.

Masalan, tugunlar orasida joylashgan kation qo'zg'alib qo'shni tugunlar orasiga ko'chib o'tishi mumkin, vakansiyalarning migratsiyasi qo'shni ionning bo'sh tuguniga ko'chib o'tishi hisobiga boradi, ya'ni bunda ion va vakansiya navbatmanavbat almashinadi. Nuqtaviy nuqsonlar bir-biri bilan ta'sirlashib, oddiy holda assotsiatlarni, ya'ni qo'shni kristallografik joylarni egallovchi nuqsonlarni hosil qiladi. Masalan, panjarada vakansiyalarning bog'langan guruhleri, ya'ni klasterlar paydo bo'lishi mumkin. Vakansiyalar juft bog'langan alohida vakansiyalarga qaraganda tez, uchlamchi klasterlar esa ulardan ham tez diffuziyalanadi.

Kristallarda Shottki va Frenkel nuqsonlarining bo'lishi kristallning ko'p xossalari ta'sir ko'rsatadi. Ularning kristallarda mavjudligi va migratsiyalanish xususiyati kristall panjarada ionli elektr o'tkazuvchanlikni va massa tashilish jarayonlarini yuzaga keltiradi. Shu sababdan nuqtaviy nuqsonlarning mavjudligi qattiq faza reaksiyalarini, pishish jarayonini, rekristallizatsiya jarayonlarining borish tezligini oshiradi.

Shottki nuqsonlarining hosil bo'lishi kristall hajmining ortishiga va uning zichligining pasayishiga olib keladi. Chunki bunda tugunlardan ko'chgan ionlar kristall yuzasiga chiqib, uning qurilishini davom ettirishi hisobiga kristall „shishib“ ketadi. Frenkel nuqsoni ta'sirida esa moddaning zichligi o'zgararmaydi.

21- §. Yot qo'shimchalar

Kristallardagi yot qo'shimchalar eng ko'p tarqalgan nuqsonlar turiga kiradi. Zamonaviy ilg'or texnika ham absolut toza moddalarni olish imkoniyatiga ega emas. Barcha real kristall moddalar ma'lum darajada ifloslangan bo'ladi. Eng yuqori darajadagi toza moddaning tarkibida ham 10⁻⁹% miqdorda yot qo'shimchalar bo'ladi. Bu 1m³ hajmdagi moddaning tarkibida 10¹⁷ darajaga teng yot atomlar borligidan dalolat beradi. Bu holni 1 t bug'doyni 1 dona arpa bilan ifloslanishiga tenglashtirish mumkin.

Yot qo'shimchalar struktura tarkibida erigan holda yoki har xil o'lchamdagi mexanik aralashma holda bo'lishi mumkin. Erigan yot qo'shimchalar struktura tugunlaridagi atomlarga almashib, ularning o'rnini olishi yoki bo'lmasa tugunlararo maydonga kirib olishi mumkin, birinchi holda, ya'ni yot qo'shimchalar kristall panjaraning tugunlarida joylashgan holda almashinish qattiq eritmaları, ikkinchi holda suqilib kirib olish qattiq eritmaları hosil bo'ladi. Qattiq eritmalar deganda yangi fazalarni namoyon etmay turib, o'zining tarkibini ma'lum bir chegarada o'zgartira oladigan bitta kristall faza tushuniladi. Strukturaga kirib qolgan yot qo'shimchalar o'z o'lchami va fizik tabiatiga ko'ra asosiy kristallning atomlaridan farq qilganligi sababli strukturada nuqsonlar hosil bo'ladi.

Yot qo'shimchalar moddalarning kimyoviy, optik, magnit va mexanik xossalari jiddiy ta'sir ko'rsatadi. Ular elektr

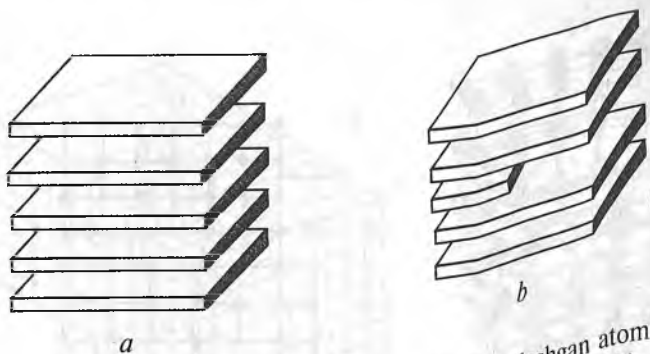
o'tkazuvchi moddalarda qarshilikni vujudga keltiradigan markazlarni paydo qilsa, yarimo'tkazgichlarda aralashmali o'tkazuvchanlikni yuzaga keltiradi, izolatorlarning qarshiligini pasaytirib yuboradi. Agar sof, toza kremniyning qarshiligi 2000 Om·m ga teng bo'lishi kerak bo'lsa, uning tarkibida 10^{-9} % faol yot qo'shimchalarning mavjudligi bu qarshilikni bir necha Om gacha pasaytirib yuboradi. Texnikaviy toza germaniy uzoq vaqtgacha metall deb hisoblangan, chunki uning solishtirma qarshiligi metallarnikidan qolishmaydi. Germaniyaning tarkibidagi aralashmalarning miqdorini 10^{-7} – 10^{-8} % gacha kamaytirish, ya'ni uni o'ta tozalash natijasida uning yarim o'tkazuvchanlik xususiyatlari kashf etilgan.

22- §. Dislokatsiyalar

Real kristallarda bir vaqtning o'zida katta bir atom guruhini o'z ichiga olgan cho'ziq ko'rinishidagi nuqsonlar ham uchrab turadi. Ularning uzunligi atomlararo masofaga qaraganda ancha yuqori bo'ladi va makroskopik darajaga ham yetishi mumkin. **Dislokatsiyalar** shunday nuqsonlardandir. Dislokatsiya so'zi „surilish“ degan ma'noni anglatadi.

Dislokatsiyalarning eng oddiy turiga chekka va vintsimon dislokatsiyalar kiradi. Real kristallarda ko'pincha chekka va vintsimon dislokatsiyalar qo'shilgan holda namoyon bo'lib, ular *aralash dislokatsiya* deb ataladi. Dislokatsiyalar kristallarda ichki kuchlanishlarni, tashqi yukdan xoli bo'lgan kristallarda deformatsiya va kuchlanishlar maydonini yuzaga keltiradi. Dislokatsiya chizig'i deganda kristalldagi shunday chiziq tasavvur qilinadiki, panjaraning maksimal tarzidagi buzilishlari aynan shu chiziq bo'ylab yig'ilib qoladi. Amalda, dislokatsiya paydo bo'lganda dislokatsiya chizig'ining atrofidagi maydondan tashqari kristall panjaraning barcha boshqa joylarida buzilishlar ro'y bermaydi. Dislokatsiya chizig'i ixtiyoriy shaklda bo'lishi mumkin. Dislokatsiya chizig'i kristallning ichida hech qachon tugamaydi yoki uzilmaydi, u kristallning yuzasiga chiqib, o'zidan ilmoq hosil qilishi yoki dislokatsiyaning boshqa chiziqlari bilan qo'shib ketishi mumkin.

24- rasm, *a* da ideal kristallning tuzilishi bir-biriga parallel bo'lgan atom tekisliklarining oilasi shaklida tasvirlangan. Agarda



24- rasm. Bir-biriga nisbatan parallel joylashgan atom tekisliklaridan tashkil topgan kristallning ko'rinishi.

kristall panjaraning ichida parallel tekisliklardan biri uzilsa (24- rasm, b), unda tekislikning uzilish joyida chekka dislokatsiya hosil bo'ladi. Yarimta bo'lib qolgan tekislik *ekstratekislik* deb ataladi. Dislokatsiyalar kristall plastik deformatsiya orqali yuzaga kelishi mumkin, bunda kristallning bir qismi ikkinchi qismiga nisbatan suriladi.

Chekka dislokatsiyaning hosil bo'lishini quyidagicha tasavvur qilish mumkin. Faraz qilaylik, kristallga uning bir qismini ikkinchi qismiga nisbatan ma'lum bir sirpanish tekisligi (mn) bo'ylab surib yuboruvchi R kuchi ta'sir etyapti. Surish kuchi unchalik katta bo'lmaganligi sababli (25- rasm), bu kuch panjarada bir vaqtning o'zida barcha vertikal atom tekisliklarini uzib yubora olmaydi, ba'zi bir tekisliklarni uzadi, xolos.

Uzilgan tekisliklardan birini ko'rib chiqaylik. Uning tepa qismi (FG) kuch ta'sir etadigan tomon bo'ylab suriladi va oxirigacha qurilmay qoladi, pastki qismi esa kristallning tepa qismida joylashgan qo'shni tekisliklar bilan qo'shib ketib, normal holdagi atom tekisliklarini hosil qiladi. Natijada kristallning tepa qismida yarimta tekislik ortiqcha bo'lib, kristallning pastki qismida uning davomi bo'lmaydi. Hosil bo'lgan chekka dislokatsiya „ \perp “ bilan belgilanadi.

Bunda ortiqcha yarimta tekislikning chetidan yuqorida joylashgan atomlar siqilish kuchiga, pastda joylashgan atomlar cho'zilish kuchiga duchor bo'ladilar, vujudga kelgan buzilishlar va kuchlanishlar ortiqcha tekisligining cheti bo'ylab sirpanish yo'nalishiga (ta'sir etayotgan kuch yo'nalishiga) perpendikular

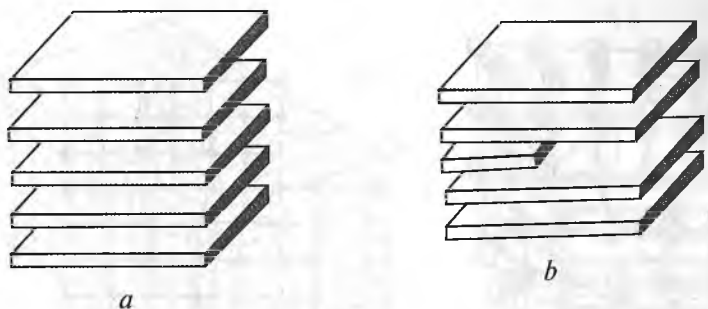
o'tkazuvchi moddalarda qarshilikni vujudga keltiradigan markazlarni paydo qilsa, yarimo'tkazgichlarda aralashmali o'tkazuvchanlikni yuzaga keltiradi, izolatorlarning qarshiligini pasaytirib yuboradi. Agar sof, toza kremniyning qarshiligi 2000 Om·m ga teng bo'lishi kerak bo'lsa, uning tarkibida 10^{-9} % faol yot qo'shimchalarning mavjudligi bu qarshilikni bir necha Om gacha pasaytirib yuboradi. Texnikaviy toza germaniy uzoq vaqtgacha metall deb hisoblangan, chunki uning solishtirma qarshiligi metallarnikidan qolishmaydi. Germaniyaning tarkibidagi aralashmalarning miqdorini 10^{-7} – 10^{-8} % gacha kamaytirish, ya'ni uni o'ta tozalash natijasida uning yarim o'tkazuvchanlik xususiyatlari kashf etilgan.

22- §. Dislokatsiyalar

Real kristallarda bir vaqtning o'zida katta bir atom guruhini o'z ichiga olgan cho'ziq ko'rinishidagi nuqsonlar ham uchray turadi. Ularning uzunligi atomlararo masofaga qaraganda ancha yuqori bo'ladi va makroskopik darajaga ham yetishi mumkin. **Dislokatsiyalar** shunday nuqsonlardandir. Dislokatsiya so'zi „surilish“ degan ma'noni anglatadi.

Dislokatsiyalarning eng oddiy turiga chekka va vintsimon dislokatsiyalar kiradi. Real kristallarda ko'pincha chekka va vintsimon dislokatsiyalar qo'shilgan holda namoyon bo'lib, ular *aralash dislokatsiya* deb ataladi. Dislokatsiyalar kristallarda ichki kuchlanishlarni, tashqi yukdan xoli bo'lgan kristallarda deformatsiya va kuchlanishlar maydonini yuzaga keltiradi. Dislokatsiya chizig'i deganda kristalldagi shunday chiziq tasavvur qilinadiki, panjaraning maksimal tarzdagi buzilishlari aynan shu chiziq bo'ylab yig'ilib qoladi. Amalda, dislokatsiya paydo bo'lganda dislokatsiya chizig'ining atrofidagi maydondan tashqari kristall panjaraning barcha boshqa joylarida buzilishlar ro'y bermaydi. Dislokatsiya chizig'i ixtiyoriy shaklda bo'lishi mumkin. Dislokatsiya chizig'i kristallning ichida hech qachon tugamaydi yoki uzilmaydi, u kristallning yuzasiga chiqib, o'zidan ilmoq hosil qilishi yoki dislokatsiyaning boshqa chiziqlari bilan qo'shib ketishi mumkin.

24- rasm, *a* da ideal kristallning tuzilishi bir-biriga parallel bo'lgan atom tekisliklarining oilasi shaklida tasvirlangan. Agarda



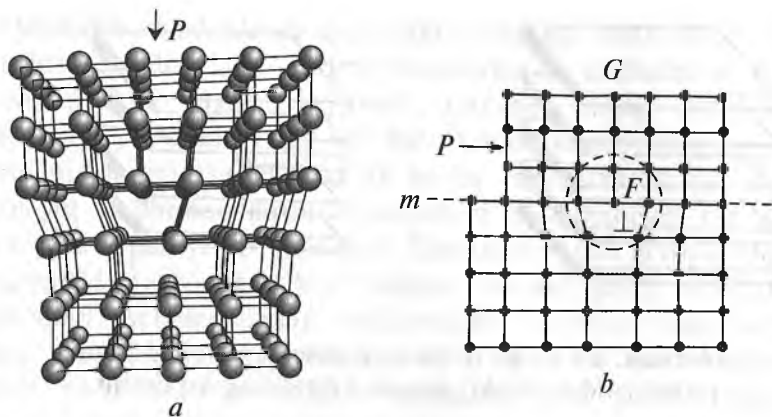
24- rasm. Bir-biriga nisbatan parallel joylashgan atom tekisliklaridan tashkil topgan kristallning ko‘rinishi.

kristall panjaraning ichida parallel tekisliklardan biri uzilsa (24- rasm, *b*), unda tekislikning uzilish joyida chekka dislokatsiya hosil bo‘ladi. Yarimta bo‘lib qolgan tekislik *ekstratekislik* deb ataladi. Dislokatsiyalar kristall plastik deformatsiya orqali yuzaga kelishi mumkin, bunda kristallning bir qismi ikkinchi qismiga nisbatan suriladi.

Chekka dislokatsiyaning hosil bo‘lishini quyidagicha tasavvur qilish mumkin. Faraz qilaylik, kristallga uning bir qismini ikkinchi qismiga nisbatan ma‘lum bir sirpanish tekisligi (mn) bo‘ylab surib yuboruvchi R kuchi ta‘sir etyapti. Surish kuchi unchalik katta bo‘lmaganligi sababli (25- rasm), bu kuch panjarada bir vaqtning o‘zida barcha vertikal atom tekisliklarini uzib yubora olmaydi, ba‘zi bir tekisliklarni uzadi, xolos.

Uzilgan tekisliklardan birini ko‘rib chiqaylik. Uning tepa qismi (FG) kuch ta‘sir etadigan tomon bo‘ylab suriladi va oxirigacha qurilmay qoladi, pastki qismi esa kristallning tepa qismida joylashgan qo‘shni tekisliklar bilan qo‘shilib ketib, normal holdagi atom tekisliklarini hosil qiladi. Natijada kristallning tepa qismida yarimta tekislik ortiqcha bo‘lib, kristallning pastki qismida uning davomi bo‘lmaydi. Hosil bo‘lgan chekka dislokatsiya „ \perp “ bilan belgilanadi.

Bunda ortiqcha yarimta tekislikning chetidan yuqorida joylashgan atomlar siqilish kuchiga, pastda joylashgan atomlar cho‘zilish kuchiga duchor bo‘ladilar, vujudga kelgan buzilishlar va kuchlanishlar ortiqcha tekisligining cheti bo‘ylab sirpanish yo‘nalishiga (ta‘sir etayotgan kuch yo‘nalishiga) perpendikular

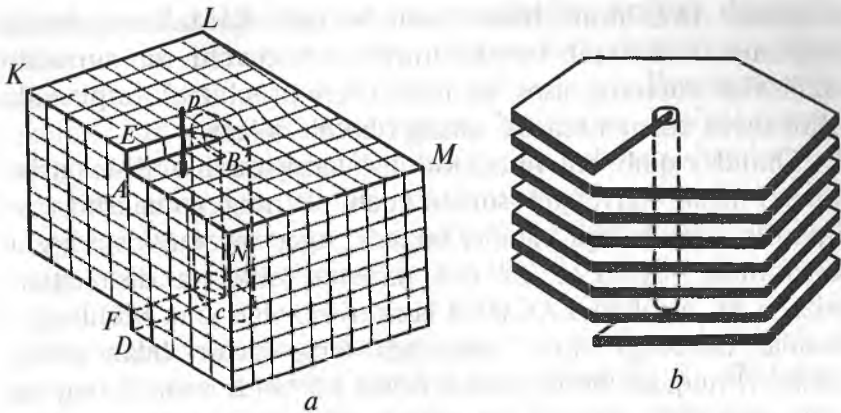


25- rasm. Chekka dislokatsiyaning kristallardagi modeli (a) va uning hosil bo'lishi (b).

holda cheksiz ravishda tarqalib ketadi, ya'ni dislokatsiya chizig'i rasm tekisligiga perpendikular holda F nuqtadan o'tadi. Demak, sof chekka dislokatsiyalarda dislokatsiya chizig'i berilgan surilish kuchining yo'nalishiga va siljish yo'nalishiga perpendikular bo'ladi. Bunda panjaraning tarang holdagi buzilishlari yoki dislokatsiyaning taranglik maydoni 10^{-6} m ga yetadi.

Chekka dislokatsiyalar shartli ravishda ikki: musbat va manfiy turga bo'linadi. Musbat dislokatsiyada ortiqcha yarimta atom tekisligi yuqorida joylashadi, bunga kristallning tepa qismida siqilish va pastki qismida cho'zilish kuchlanganligi ta'sir etadi. Manfiy dislokatsiyada esa, aksincha, kristallning tepa qismi cho'zilib, past qismi siqiladi. Bir xil ishorali dislokatsiyalar bir-biridan itariladi, har xil ishoralilar bir-biriga tortiladi.

Dislokatsiyalar bir-biri bilan o'zaro ta'sirlashishi mumkin, bir xil zaryadli dislokatsiyalar bir-biridan itariladi, har xil zaryadlilari esa tortiladi. Dislokatsiyalar bir-biriga tortilganda, annigilyatsiya hodisasi ro'y berib, ular bir-birini yo'qotib yuborishi mumkin. Buni tushunish uchun bitta sirpanish tekisligida joylashgan ikkita qarama-qarshi ishorali chekka dislokatsiyani tasavvur qilamiz. Bu holda sirpanish tekisligining ikki tomonidan ikkita ortiqcha yarimtali atom tekisligi joylashib qoladi. Ular bir-biriga yaqinlashsa, biri ikkinchisining tepa qismidan o'rin olib, birlashib ketadi va bitta



26- rasm. Vintsimon dislokatsiya hosil qilishi (a) va shu vaqtda atom yuzalarining joylashuvi (b).

normal holdagi atom tekisligini hosil qiladi, natijada dislokatsiyalar yo'qoladi.

Vintsimon dislokatsiyalarda atom tekisliklarining uzilishi ro'y bermaydi, balki parallel atom tekisliklari vintsimon zinaga o'xshab gelikoidal yuzaga ega bo'lgan yagona atom tekisligiga aylanib qoladi (26-rasm).

Bunda kristallning yuzasida o'ziga yarasha dislokatsion atomli zinachalar paydo bo'ladi. Aslida ular vint chizig'i bo'yicha buralgan bitta tekislik bo'lib, ushbu tekislik bo'ylab vintsimon dislokatsiya o'qi atrofida yurilsa, har gal burilganda tekisliklararo masofaga teng bo'lgan vint qadami bilan yo tepaga ko'tariladi, yoki pastga tushadi. Vintsimon dislokatsiyaning hosil bo'lish sxemasi 26- rasm, a da berilgan. Kristallga $ABCD$ tekisligi bo'yicha xayolan qirqim beriladi, keyin esa P kuch ta'sirida uning bir qismini ikkinchi qismiga nisbatan pastga bir atomlar orasidagi masofaga suriladi. Bunda har bir atom tekisligining qirqim tekisligiga perpendikular bo'lgan bitta qirqilgan cheti undan pastda joylashgan tekislikning boshqa qirqilgan chetiga to'g'ri kelishi shart. Shunda qirqilgan yuzalar bir-biri bilan absolut aniq holda birikib, kristallning ichida qaysi tekislik bo'ylab qirqim qilinganligi bilinmay qoladi. Bunda dislokatsiyaning holati faqat yorilgan tekislik chetining holati bilan aniqlanadi, jumladan, uning kristall yuzasi bilan kesishishi

natijasida ABE atom zinasini hosil bo'ladi. Kristallning ichida panjarani maksimal tarzda burib yuboruvchi va suruvchi buzilishlar zinasining asos qismida (punktir chiziq) to'planadi, dislokatsiya chizig'i esa BC chizig'i bo'lib qoladi.

Shunday qilib, sof vintsimon dislokatsiya uchun dislokatsiya chizig'i ta'sir etayotgan surish kuchi P ning yo'nalishiga va sirpanish yo'nalishiga parallel bo'ladi. Agar xayolan kishi o'zini panjaraning tuguni E da deb tasavvur qilsa va dislokatsiya chizig'i BC atrofida $EKCMNA$ konturi bo'ylab yura boshlasa, u atomlar orasidagi bitta masofaga teng qadam bilan pastga tushib, A nuqtada bo'lib qoladi (ideal kristallda yana E nuqtaga kelib qolar edi), yana bir shunday burilish yordamida yana bitta atomlar orasidagi masofaga teng qadam tashlab undan ham pastda bo'lib qoladi. Boshqacha qilib aytganda, vintsimon dislokatsiya mavjud bo'lganda, panjaraning atom tekisliklari spiralsimon-vintsimon yuzaga o'xshab qoladi. Vintsimon dislokatsiya degan nom ham shundan kelib chiqqan.

Byurgers vektori. Dislokatsiyalarning sifat va miqdoriy xarakteristikasi bo'lib Byurgers vektori hisoblanadi. Uning tuzilishini chekka dislokatsiya uchun ko'rib chiqamiz. Panjarada biror-bir tugunni, masalan A tugunini olib, undan soat strelkasiga teskari ravishda bitta kristallografik yo'nalishda atomlar orasidagi masofadan bir nechtasini masalan, yettitasini sanab qo'yamiz, keyin xuddi shu sondagi atomlar orasidagi masofani boshqa yo'nalishga (C tugunigacha) ham qo'yamiz va uni bir marta to'liq aylanib chiqquncha davom ettiramiz. Agarda kristallda dislokatsiya bo'lmasa, oxiri avvalgi A tuguniga yana qaytib kelamiz. Hosil bo'lgan $ABCD$ konturi Byurgers konturi deb ataladi. Agarda kristallda chekka dislokatsiya bo'lsa, Byurgers konturi yopilmay qoladi va biz E nuqtaga kelib to'xtaymiz. Bunda Byurgers konturini yopiq holga keltirish uchun zarur bo'lgan EA vektori **Byurgers vektori** deb ataladi. Xuddi shu kabi, Byurgers konturini vintsimon dislokatsiya uchun ham ko'rish mumkin, bunda Byurgers vektori AE zinasining balandligiga teng bo'lib qoladi.

Byurgers vektorining yo'nalishi dislokatsiyaning geometriyasini, ya'ni xarakterini belgilab beradi. Sof chekka dislokatsiyada Byurgers vektori dislokatsiya chizig'iga perpendikular,

sof vintsimon dislokatsiyada esa paralleldir. Aralash dislokatsiyalar uchun Byurgers vektori dislokatsiya chizig'iga nisbatan ma'lum burchak hosil qiladi (90° emas). Byurgers vektorining kattaligi dislokatsiyaning quvvatini, ya'ni panjaraning buzilish darajasini belgilab beradi, chunki dislokatsiya energiyasi Byurgers vektorining kvadratiga proporsionaldir. Byurgers vektori panjara parametri birligidagi kattalik bo'lib, uning qiymati kristallning kristallografik strukturasi bilan aniqlanadi.

Dislokatsiyalarning zichligi va uni aniqlash kristaldagi dislokatsiyalar soni uning zichligi bilan baholanadi. **Dislokatsiyaning zichligi deb, kristallning ma'lum bir qismidagi yuza birligini (1 sm^2) kesib o'tgan dislokatsiya chiziqlarining soniga aytiladi.** Uni aniqlash uchun kristallning yuzasiga maxsus reagent yordamida kimyoviy ishlov beriladi, bunda dislokatsiya chiziqlarining chiqish nuqtalarida ishlov berish chuqurchalari hosil bo'ladi. Bunday ishlov berish natijasida modda hamma joyidan eriydi, lekin dislokatsiyalarga yaqin joylarda deformatsiyalanish energiyasining ortiqligi moddaning erish jarayonini tezlashtiradi va natijada har bir dislokatsiya chizig'ining chiqish joyida chuqurchalar paydo bo'ladi. Yuza birligidagi chuqurchalarning soni mikroskop yordamida aniqlanadi.

Dislokatsiyaning zichligi eng mukammal kristalllarda $10^2 \dots 10^3 \text{ sm}^{-2}$ dan (1 sm^2 da 100...1000 ta dislokatsiya), kuchli deformatsiyaga uchrigan kristalllarda $10^{11} \dots 10^{12} \text{ sm}^{-2}$ gacha o'zgaradi. Odatda, u metall kristalllarda $10^6 \dots 10^8 \text{ sm}^{-2}$ ga, ionli kristalllarda $10^4 \dots 10^8 \text{ sm}^{-2}$ ga, kovalent bog'li kristalllarda esa bundan birmuncha kam qiymatga ega bo'ladi.

Dislokatsiyalarning hosil bo'lish sabablari. Dislokatsiyalar hosil bo'lish jarayonining aktivlanish energiyasi ancha katta qiymatga, ya'ni 10 — 100 e.v. ga teng. Shu sababli ularning muvozanatli konsentratsiyasi faqat oddiy temperaturada emas, balki suyuqlanish temperaturasi yaqinida ham juda oz bo'lishi kerak. Lekin real kristallarda dislokatsiyaning zichligi juda katta qiymatga ega bo'lib, dislokatsiya nomuvozanatli nuqsonlar qatoriga kirib, ular hosil bo'lganda kristall panjara energiyasining ortishi entropiyaning o'sishiga qaraganda ancha

yuqori darajada bo'ladi va kristall jismning Gibbs energiyasi ko'payadi.

Dislokatsiyalar hosil bo'lish jarayonining aktivlanish energiyasi atomlarning issiqlik tebranishi hisobiga ta'minlana olmaydi. Dislokatsiyalar kristallarda surilish, qirqilish, egilish va boshqa deformatsiyalarni yuzaga keltiruvchi tashqi mexanik kuchlanishlar hisobiga sabab bo'ladi. Kristallarning o'sishidagi mexanik kuchlanishlar dislokatsiyalarning oddiy manbai hisoblanadi. Dislokatsiyalarning hosil bo'lishiga kristallardagi termik kuchlanishlar ham sabab bo'ladi, bunda mavjud temperatura farqi ostida kristallning turli joylari turlicha kengayadi va yuzaga kelgan kuchlanishlarning pasayishi dislokatsiyalarni tug'diruvchi plastik oqish hisobiga ro'y beradi. Ba'zi ma'lumotlarga ko'ra, dislokatsiyalarning paydo bo'lish manbai vakansiyalar to'plami hisoblanadi. Kristallarni sovitishda ularning vakansiyalar bilan to'yinishi kuzatilib, vakansiyaga boy maydonlarning hosil bo'lishi va ularning dislokatsiya ilmoqlarini hosil qilib, tutashib ketishi ro'y beradi.

Dislokatsiyalarning xossalari. Yuqorida aytib o'tganimizdek, kristalldagi dislokatsiyalar shartli ravishda musbat va manfiy ishoralarga ega deb qabul qilinadi. Vintsimon dislokatsiyalar ham xuddi chekka dislokatsiyalarga o'xshab, musbat va manfiy bo'ladi. Ishora atom tekisliklarini kristallda soat strelkasi bo'yicha yoki unga qarama-qarshi yo'nalishda buri-lishiga qarab qo'yiladi.

Dislokatsiyalarning eng muhim xossalari biri, ularning kristall panjaraning ichida harakatlanishi va shu tariqa ko'payish xususiyatidir. Dislokatsiyalarning harakati kristallga tashqaridan berilgan kuchlanishlar natijasida ro'y beradi. Bunda dislokatsiyalar harakatlanish jarayonining aktivlanish energiyasi katta bo'lmaydi, shu sababdan oz miqdordagi tashqi kuch ham dislokatsiyalarda harakatlanish xususiyatini tug'diradi. Masalan, yolg'iz dislokatsiya $1\text{N}/\text{sm}^2$ dan past kuchlanishda ham harakatlanib surilishi mumkin.

Dislokatsiyalar bir-biridan tubdan farq qiluvchi usulda surilishi mumkin. Bu usullarga sirpanish (konservativ harakat) va emaklash (konservativ bo'lmagan harakat) kiradi.

Sirpanishda dislokatsiya chizig'i o'zining sirpanish tekisligida Byurgers vektorigacha parallel holda suriladi. Emaklashda dislokatsiyalarning harakati boshqacha fizik tabiatga ega bo'ladi. Bunda dislokatsiya chizig'i sirpanish tekisligiga va Byurgers vektoriga perpendikular holda boradi, ya'ni dislokatsiya chizig'i bir tekislikdan ikkinchi tekislikka o'tadi. Dislokatsiyaning emaklash orqali qiladigan harakati panjaradagi atomlarning diffuziyasi, ya'ni moddaning massa tashish jarayoni bilan bog'liqdir. Bu jarayon qo'shimcha aktivlanish energiyasini talab qiladi, shu sababdan emaklash orqali harakatlanish sirpanishga qaraganda ancha murakkab hisoblanadi va faqat yuqori temperatura sharoitida nisbatan sekin boradi.

Dislokatsiyalarni emaklash usulidagi harakati vakansiyalarning paydo bo'lishi va aksincha yo'qolishi bilan birga kechadi, boshqacha qilib aytganda, dislokatsiyalar vakansiyalarni tutib oluvchi manba bo'lib hisoblanadi.

Vintsimon dislokatsiyalar chekka dislokatsiyalardan farqli ravishda faqat sirpanib harakatlanadi. Ularning harakati sirpanish tekisligida dislokatsiya chizig'iga yoki sirpanish tekisligiga perpendikular bo'lishi mumkin. Real kristallarda dislokatsiyalar harakatini qiyinlashtiruvchi turli xarakterga ega to'siqlar bo'ladi. Dislokatsiyalar harakat jarayonida qo'shilib ketib, yangi dislokatsiyalarni hosil qilishi mumkin. Bunda yangi dislokatsiyaning Byurgers vektori avvalgi ikki dislokatsiyalarning Byurgers vektorlari yig'indisiga teng bo'ladi, lekin uning dinamik xossalari avvalgilarnikidan keskin farq qilishi mumkin, ya'ni u sirpanish hisobiga oson ko'chish xususiyatiga ega bo'lmay qolishi mumkin (bunday dislokatsiya o'tirgan dislokatsiya deb ataladi). Bunga sabab dislokatsiya chizig'i va uning Byurgers vektori asosida berilgan sirpanish tekisligi kristallda biror-bir kristallografik tekislikka to'g'ri kelib qolishi mumkin. Lekin hamma tekisliklar ham oson sirpanisli tekisligi bo'la-vermaydi, chunki kristallda sirpanish tekisliklari tizimi uning struktura xususiyatlaridan kelib chiqqan holda vujudga keladi. Yangi dislokatsiyaning hosil bo'lishida uning chizig'i shu tekislikka to'g'ri kelib qolsa, dislokatsiyaning harakati qiyinlashadi va u o'tirgan dislokatsiyaga aylanadi.

O'tirgan dislokatsiya boshqa dislokatsiyalar uchun misoli qopqoq vazifasini bajarib, ularning harakatini qulflab qo'yadi.

Shunga ko'ra, dislokatsiyalar bir-biri bilan ta'sirlashganda, ularning harakati cheklanadi.

Dislokatsiyalar harakatiga yana kristalldagi boshqa fazaning mayda dispers zarrachalari ham to'sqinlik qilishi mumkin. Bu zarrachalar dislokatsiyaning harakatini to'xtatib qo'yib, atrofida ular to'dasini yig'adi. Natijada bosh dislokatsiyaga qarshi yo'nalgan kuchlanishlar uni o'z sirpanish tekisligidan chiqib, o'zidan tepada yoki pastda turgan tekislikka emaklab o'tib olishiga majbur qiladi, shu tariqa dislokatsiya to'siqdan o'tib olishi mumkin.

Dislokatsiyalar harakatini qiyinlashtiruvchi yana bir sabab shundan iboratki, dislokatsiya chiziqlari atrofida hamma vaqt nuqtaviy nuqsonlarning konsentratsiyasi yuqori bo'lgan maydon mavjud bo'ladi. Bu maydon Kottrel atmosferasi deb ataladi. Jumladan, chiziqli dislokatsiyada sirpanish tekisligining yuqori-sida ortiqcha yarimta tekislik turgan tomonda vakansiyalar soni yetarligidan ortib ketadi, sirpanish tekisligining pastida esa tugunlar orasida joylashgan atomlar soni yetarli miqdordan ortib ketadi. Dislokatsiya chiziqlari, kristalda yot qo'shimchalar konsentratsiyasi yuqori bo'lgan joy ham hisoblanadi. Dislokatsiya chiziqlari bo'ylab yot atomlar bulutining mavjudligi uni to'siq ichida qoldiradi, natijada dislokatsiya to'liq holda tormozlanib qoladi yoki „bulut“ bilan birga juda sekin harakat qiladi.

Dislokatsiyalarning muhim xususiyatlaridan biri ularning harakatlanish davrida ko'payish xususiyatidir. Ushbu jarayon Frank-Rid mexanizmi asosida sodir bo'ladi. Dislokatsiya chiziq-larining oxirida yot qo'shimchalar kristallning yuzasi yoki boshqa dislokatsiyalar bilan kesishish nuqtalari tugunchalar hosil qiladi. Kristallga tashqaridan kuch berilganda tugunchalar dislokatsiya chiziqlari ikki tomonidan egila boshlaydi va ilmoq hosil qilib cho'ziladi, ularning uchlari esa tugun nuqtasi atrofida aylanadi. Tashqi kuch ma'lum bir chegaradan oshganda hosil bo'lgan ilmoq yangi dislokatsiyani hosil qilib uziladi, uni hosil qilgan eski dislokatsiya ham saqlanib qoladi. Bu jarayonni nazariy tomondan qayta-qayta takrorlash mumkin.

Dislokatsiyalarning kristall jismlarning xossalari-ga ta'siri. Dislokatsiya haqidagi ilk bor tushunchalar XX asrning 30-yillarida Y.I. Frenkel, D.I. Teylor, E. Arovan tomonidan bayon

etilgan. Keyinchalik boshqa ko'pgina olimlar tomonidan yaratilgan dislokatsiya nazariyasi o'ta sermahsul bo'lib, kristall moddalarning ko'pgina muhim xususiyatlarini tushuntirib berishga imkon yaratdi. Dislokatsiyalarni kristall jismlarning xossalari ta'sir etishi haqidagi nazariy bashoratlar aniq holda amalda o'z aksini topdi. Bundan tashqari, 50-yillarda kristallardagi mavjud dislokatsiyalar bevosita kuzatish orqali aniqlandi. Jumladan, chekka dislokatsiyalar ba'z bir moddalarning kristallarida yuqori darajali mikroskoplar yordamida kuzatildi. Kristallardagi dislokatsiya chiziqlarini oddiy mikroskop yordamida ham ko'rish mumkin. Buning uchun dislokatsiyalarni bezash usulini qo'llash zarur. Kristallga kiritilgan yot qo'shimchalarning atomlari kristallning nuqsonli maydonlarida to'planib qolish xususiyatiga ega. Jumladan, ular uzilgan tekisliklarning chetida, ya'ni chekka dislokatsiya chizig'i bo'ylab joylashib oladi. Natijada dislokatsiya chizig'i yot atomlar bilan go'yoki bezaladi va uni ko'rish imkoni vujudga keladi.

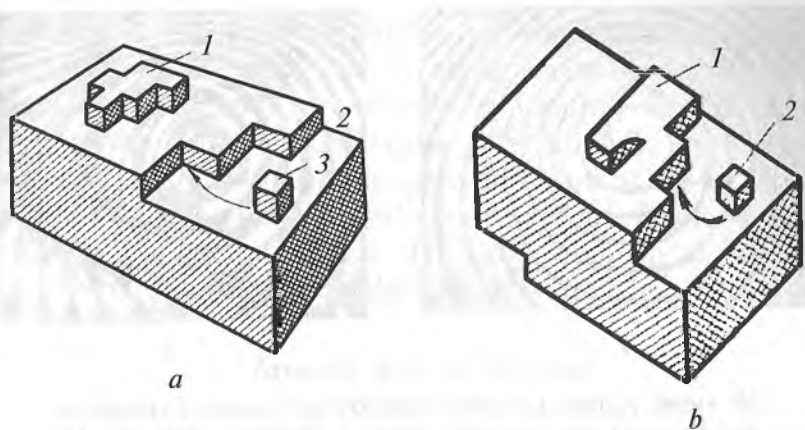
Kristall jismlarning mustahkamligi dislokatsiyalarning bor-yo'qligiga bog'liq bo'lgan xususiyatlardan biridir. Kristallning strukturasi va atomlari orasidagi bog'lanish kuchi energiyasini bilgan holda ideal kristallni deformatsiyalash va buzib yuborish uchun zarur bo'lgan kuch miqdorini, ya'ni uning nazariy mustahkamligini hisoblab topish mumkin. Tajribalarning ko'rsatishicha, real kristallarni deformatsiyalash va buzib yuborish uchun zarur bo'lgan kuchlanishlar yoki ularning real mustahkamligi nazariy mustahkamlikdan $10^2 \dots 10^4$ marta kam bo'lar ekan.

Dislokatsiyalari bo'lmagan ideal kristallda tashqi kuch ta'sirida plastik deformatsiyaning, ya'ni sirpanish tekisliklari bo'yicha surilishning ro'y berishi uchun butun sirpanish tekisligi bo'ylab barcha atom tekisliklarining birdaniga uzilishi sodir bo'lishi lozim. Buning uchun ideal monokristallning mustahkamligiga teng keladigan juda katta kuch kerak bo'ladi. Dislokatsiyalarga ega bo'lgan real kristallarda bu jarayon boshqa mexanizm asosida boradi. Chekka dislokatsiya mavjud bo'lganda kristallning ma'lum bir qismining ikkinchi qismiga nisbatan surilishi sirpanish tekisligidagi barcha atom bog'lanishlarning birdaniga uzilishi hisobiga emas, balki chekka dislokatsiyaning

sirpanib harakatlanishi davomida alohida bog'larining ketma-ket (estafetali) ravishda uzilishi asosida boradi. Boshlang'ich dislokatsiyalar kichik kuch ta'sirida surila boshlaganidan keyin, ularning harakati kuchayadi, soni ortadi (dislokatsiyalarning ko'payishi), natijada kristall plastik deformatsiyalanadi. Bunday buzilish mexanizmi natijasida real kristallarning mustahkamligi ideal kristallnikidan ancha kam bo'lib qoladi.

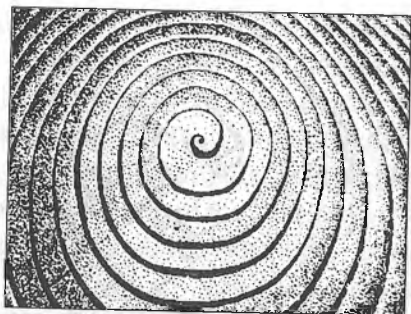
Ma'lumki, yuqori temperatura sharoitida ixtiyoriy materialning plastiklik xususiyati oshadi. Bunday bog'lanish dislokatsiyalarning holati bilan chambarchas bog'liq. Temperaturaning oshishi bilan dislokatsiyalarning harakati uchun zarur bo'lgan kuchlanish kamayadi, bundan tashqari, dislokatsiyalarni boshqa sirpanish tekisliklariga emaklab o'tishi osonlashadi va sirpanish ko'p sonli tekisliklar bo'ylab yuz beradi. Masalan, MgO da dislokatsiyalarning (100) tekislik bo'yicha harakati uy temperaturasi sharoitidagi (110) tekisligiga qaraganda 50 marta kattadir, temperatura 1000°C gacha oshirilganda esa bu farq 2—3 martagacha kamayadi. Turli materiallarni ishlab chiqarish texnologiyasida kristallarning o'sish jarayoni dislokatsiyalarning mavjudligiga juda bog'liq bo'lgan jarayon hisoblanadi. Tajribalarning ko'rsatishicha, nuqsoni bo'lmagan ideal kristall faqat yuqori darajada to'yingan eritma yoki suyuqlanmalardan (25...50% darajada) yetarlicha tezlik bilan o'sishi mumkin. Lekin real kristallar nihoyatda kam to'yingan eritmalaridan ham yuqori tezlikda o'sishlari aniqlangan. Bu holat kristallarda vintsimon dislokatsiyalarning mavjudligini bildiradi.

Ideal kristall va vintsimon dislokatsiyali real kristallning o'sish mexanizmi. Parallel atom tekisliklariga ega bo'lgan ideal kristallning qirrasida yangi atom qavati hosil bo'lishi uchun, bu qirrada avval ma'lum tartibda joylashgan atomlar guruhi sifatidagi yangi qavatning ikki o'lchamli turg'un kurtagi paydo bo'lishi lozim (27- rasm). Ushbu jarayonning aktivlanish energiyasi nihoyatda katta bo'lganligi sababli, kurtakning hosil bo'lishi uchun eritma va suyuqlanmaning to'yinish darajasi juda yuqori bo'lishi talab etiladi, aks holda jarayonning borish ehtimolligi juda kamayib ketadi. Kurtak paydo bo'lgandan so'ng qirraning qurilishi ancha oson kechadi, atomlar erltmadan qirra yuzasiga adsorbsiyalanib, diffuziyalanadi va kurtakdan hosil



27-*rasm.* *a* — mukammal kristall: 1— yangi qavatning ikki o‘lchamli kurtagi, 2— o‘shish zinachalari, 3— kristall qirrasida adsorblangan alohida atom; *b* — vintsimon dislokatsiyali kristallning o‘shishi: 1— dislokatsiyali atom zinachasi, 2— kristall qirrasida adsorblangan alohida atom.

bo‘lgan zinagacha borib qo‘shiladi va qirrada yangi to‘liq ravishda qurilgan atom qavatini hosil qiladi. Paydo bo‘lgan yangi atom qavatida qirra o‘shishni davom ettirishi uchun yana bir bor yangi qavatning kurtagi hosil bo‘lishi shart va har gal yana bir bor shu shart bajarilishi lozim. Eritma kam to‘yingan holatda kurtakning paydo bo‘lish ehtimolligi juda kichik bo‘lgani sababli, kristallning o‘lchamlari butun borliqning mavjud bo‘lish vaqti davomida ham jiddiy o‘zgarmagan bo‘ladi. Kristallning ushbu mexanizm bo‘yicha o‘shishi yuqori temperatura sharoitidagina yuz berishi mumkin. Kristalda vintsimon dislokatsiya mavjud deb tasavvur qilaylik, u atom tekisliklarini yagona vintsimon yuzaga aylantirib yuboradi va uning kristall yuzasiga chiqishida o‘ziga xos zinacha paydo bo‘ladi. Kristallning o‘shishida ushbu zinachaning roli katta, chunki u yangi atom qavati uchun kurtak vazifasini o‘taydi. Bu holda kristallning o‘shishi quyidagicha tasavvur qilinadi (27-*rasm, b*). Atomlar eritmadan yoki suyuqlanmadan kristall qirrasiga adsorb-siyalanib, zina tomonga diffuziyalanadi va u bo‘ylab joylashadi, natijada zinaning qurilishi davom etib, zinaning qirrasida surila boshlaydi.



a



b

28- rasm. Karbid kremniy monokristali yuzasida vintsimon dislokatsiyali chiqishda spiralsimon o'sish zinachalari (a) va uning interferension tasviri (b).

Dislokatsiyaning bir uchi kristallning yuzasida dislokatsiya chizig'ining chiqish nuqtasida, ya'ni zinaning tutash joyida tuguncha hosil qilib mahkamlangani uchun zina unga qo'shlayotgan atomlar hisobiga dislokatsiya chizig'ining chiqish nuqtasi atrofida faqat soat millari harakati bo'yicha surilishi mumkin. Zinaning bir marta to'liq burilishidan so'ng kristall qirrasida bitta yangi atom qavatini bunyod bo'ladi.

Bunda zina yo'qolib ketmaydi, balki yangi atom qavatini uchun kurtak rolini o'ynab saqlanib qoladi. Uning keyingi aylanishida kristall qirrasiga ketma-ket yangi atom qavatlarini yog'ila beradi va bu jarayon kristallning o'sishiga olib keladi.

Demak, o'sishning dislokatsion mexanizmidagi kristallning qirrasida yangi atom qavatlarini tug'diruvchi kurtaklarning hosil bo'lishiga zarurat bo'lmas ekan. Bu yerda kurtak rolini o'sish jarayonida yo'qolib ketmaydigan, o'z-o'zidan ko'payadigan atom zinachasi o'ynaydi. Shu sababli, dislokatsion mexanizm asosida kristallarning o'sishi kam to'yingan eritmalarda ham katta tezlikda borar ekan. Kristallarning o'sishi dislokatsion mexanizm asosida ro'y berganda o'sayotgan qirrada o'ziga xos spirallar va zinachalar paydo bo'ladi, ularni elektron, fazali kontrast mikroskopiya usullari yordamida kuzatish mumkin (28- rasm).

Dislokatsiya ko'rinishidagi nuqsonlarning bo'lishi kristall jismlarning boshqa xossalari ham ta'sir ko'rsatadi. Dislokat-

siyalar yuqori darajadagi diffuziyali singdiruvchanlikka ega, chunki dislokatsiyaning har bir chizig'ida buzilmagan panjaralarga qaraganda diffuziya tezroq va osonroq amalga oshadi. Dislokatsiya yadrosi yaqinidagi atomlar tartibsiz joylashgan va buzilgan joylarda atomlarning qayta guruhlanishi tez-tez va jadal ravishda boradi. Dislokatsiyalarning harakati vakansiyalarning hosil bo'lishi va yo'qolishiga olib kelishi mumkin, bu esa ionli kristallarning o'tkazuvchanligiga ta'sir ko'rsatadi.

Tayanch so'z va iboralar

Agregat holat, kristall panjara, panjara parametrlari, elementar yacheyka, Brave panjaralari, oddiy yacheyka, murakkab yacheyka, singoniya, koordinatsion son, ko'pyoqlilar, ion radiusi, ionli panjara, izomorfizm, izomorf almashinishlar, polimorfizm, polimorf modifikatsiyalar, kristall panjara nuqsonlari, atomli nuqtaviy nuqsonlar, dislokatsiya, vakansiya, yot qo'shimchalar, chekka dislokatsiya, vintli dislokatsiya, Byurgers vektori.



Nazorat savollari

1. Moddalarning agregat holatlari deganda nima nazarda tutiladi?
2. Kristall panjara qanday panjara?
3. Bravening 14 fazoviy panjarasi haqida nimalarni bilasiz?
4. Sodda elementar yacheykalarining singoniyalari haqida ma'lumot bering.
5. Kremniy uchun qanday koordinatsion son mavjud?
6. Izomorfizm tushunchasi nimani anglatadi?
7. Izomorf almashish jarayonlarining shartlari qanday?
8. Polimorfizm haqida nimalarni bilasiz?
9. Polimorf modifikatsiyalar deb qanday moddalarga aytiladi?
10. Kristall panjara nuqsonlari qaysi holatlarda paydo bo'ladi?
11. Atomli nuqtasimon nuqsonlarning qanday turlari mavjud?
12. Frenkel va Shottki nuqsonlari orasida qanday farq bor?
13. Dislokatsiya qanday paydo bo'ladi?
14. Dislokatsiyalarning qanday turlari mavjud?
15. Dislokatsiyalar kristallarning xossalriga qanday ta'sir ko'rsatadi?
16. Chekka va vintsimon dislokatsiyalarning bir-biridan farq qiladigan tomonlarini ayting.
17. Byurgers vektori haqida nimalarni bilasiz?

23- §. Silikatlarining strukturalari to'g'risidagi tasavvurlarning rivojlanishi

Silikatlar va alumosilikatlar yer qobig'ida eng ko'p tarqalgan minerallardir. Ularni o'rganish tarixi 5 ta bosqichga bo'lingan:

I bosqich. Bu davrda silikatlar faqat kimyoviy jihatdan o'rganilib, ularning tarkibi haqida ma'lumotlar yig'ilgan. Silikatlarining empirik formulalari kation zaryadining oshib borishi tartibida oksidlar holda yozilgan.

Masalan, albit — $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

anortit — $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

Silikatlarni turkumlash esa kremniy bilan bog'langan kislorod atomlari sonini boshqa kationlar bilan bog'langan kislorod atomlari soniga nisbati asosida olib borilgan. Ushbu turkumlash bo'yicha silikatlar mono-, di- va trisilikatlarga bo'lingan. Masalan, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ monosilikat deb atalgan, chunki unda kremniy bilan bog'langan kislorod atomlarining soni kalsiy va aluminiy bilan bog'langan kislorod atomlarining soniga tengdir. Xuddi shu kabi leysitni $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ disilikat deb, albitni $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ trisilikat deb ataganlar. Natijada tabiatdan bir-biriga o'xshash bo'lgan birikmalar (albit, ortoklaz, anortit) turli sinfga qarashli bo'lib qolgan va, aksincha, o'xshash bo'lmaganlar bir sinfga kiritilgan.

II bosqich. Bunda silikatlariga gipotetik polikremniy kislotalari, ya'ni metakremniy H_2SiO_3 , ortokremniy H_4SiO_4 va ortodikremniy $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ kislotalarining tuzlari sifatida qaralgan. Lekin bunda ham birgina modda turli mualliflar tomonidan turlicha yozila boshlangan, chunki radikalni aniqlashni har kim o'z xohishicha amalga oshirgan. Masalan, serpentinning $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formulasi uch xil: $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{MgSiO}_4]_2 \text{H}_3\text{MgOH}$; $\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{H}_2 (\text{MgOH})_2$ holda yozilgan.

III bosqich. Bu bosqich buyuk rus olimi V.I. Vernadskiy nomi bilan chambarchas bog'liq bo'lib, u 1891- yilda silikatlar tuzilishida aluminiyning alohida roli borligi haqidagi fikrni olg'a

suradi. Natijada silikatlarning tuzilishini aniqlash biroz yengil-
lashadi.

IV bosqich. Bunda silikatlar kompleks birikmalarning stereokimyo qoidalari asosida o'rganilib, kremniyning koordi-
natsion sonini xuddi 4 valentli platinaning kompleks birikma-
laridagi kabi 6 ga teng deb qabul qilingan. Ushbu tasavvur
asosida tuzilgan struktura formulalari noto'g'ri bo'lib chiqqan.

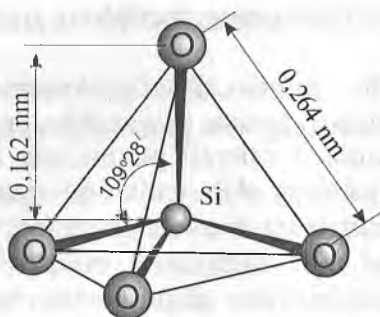
V bosqich. Bu zamonaviy bosqich rentgenostruktura
tahlili vujudga kelishi bilan chambarchas bog'liq bo'lib, unda
Polingning ionli kristallar tuzilishi haqidagi qoidalariga tayangan
holda V. L. Bregg va F. Maxachki tomonidan silikatlarning
strukturalari birinchi bor aniqlab berilgan. Ma'lum bo'lishicha,
silikatlar ionli kristallar bo'lmay, balki ularda ionli kovalent
bog'lanish ustun turar ekan. Hozirgi paytda juda ko'p murak-
kab silikatlarning tuzilishi va strukturasi aniqlangan bo'lib, unda
N.V. Belov tomonidan yaratilgan kristallografiya maktabining
xizmati juda katta.

V.L. Bregg, L. Poling, F. Maxachki tomonidan tarkibiga
o'lchami kichik kationlar — Mg, Fe, Al kirgan silikat
moddalari o'rganilgan. Ularda asosiy struktura bo'lakchasi $[\text{SiO}_4]$
tetraedri hisoblanadi. Ortogruppa — to'g'ri tetraedrlarda Si^{4+}
ularning markazida, 4O^{2-} esa qirralarining uchida joylashgan
bo'ladi. Kristallografiyaning ikkinchi bobi — yirik kationli (Na^+ ,
 Ca^{2+} , La^{3+} va boshqalar) silikatlar kristallokimyosi N.V. Belov
tomonidan yaratilgan bo'lib, unda asosiy strukturaviy bo'lakcha
sifatida diortogruppa $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ xizmat qiladi.

24- §. Silikatlarning struktura xususiyatlari

Silikatlar noorganik birikmalarning alohida bir sinfini
tashkil qilib, ularda asosiy struktura birligi bo'lib himoyalangan
yoki bir-biri bilan bog'langan kremniy-kislorodli tetraedr
gruppasi $[\text{SiO}_4]^{4-}$, ya'ni ortosilikat ioni hisoblanadi. Unda
kislorod ionlari kremniy ionini tetraedrik holda qurshagan
bo'lib, ular orasidagi masofa $1,62 \cdot 10^{-10}$ m ga teng (29- rasm).

Kremniyning koordinatsion soni deyarli barcha birikmalarida
4 ga tengdir, chunki $r_k/r_a = 0,39$. Poling bo'yicha kremniy-
kislorodli tetraedrdagi Si — O bog'lari 50% ga ionlidir,
bog'lanish energiyasi 374 kJ/molga teng, ya'ni boshqa tetraedrik
ionlarga, ya'ni $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$ qaraganda uncha katta emas.



29- rasm. Kremnezyon $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedrik gruppasining o'rtacha parametrlari.

Shu sababli, silikatlar o'z xossalari bo'yicha kislotalarga qaraganda oksidlarga yaqinroqdir. Zamonaviy talqinga ko'ra, silikatlar kimyoviy birlik sifatida kislotalarning asos tuzlari bilan murakkab oksidlar o'rtasidagi oraliqni egallaydi.

Tetraedr gruppalar $[\text{SiO}_4]^{4-}$ bir-biri bilan uchlarida joylashgan kislorod ioni orqali birikadi, bunda 2 ta tetraedr uchun umumiy bo'lib qolgan kislorod atomi *ko'prik kislorod* deb ataladi va Si — O — Si bog'ini hosil qiladi. Tetraedrlarda umumiy tomonlar va qirralar bo'lmaydi, chunki bunda barqarorligi kam bo'lgan struktura vujudga keladi. Tetraedrning 4 ta uchi bo'lgani sababli, uning bir, ikki, uch va barcha to'rtta uchlari umumiy bo'lib qolishi mumkin. Natijada Si : O nisbati turlicha bo'lgan turli-tuman strukturalar vujudga keladi. O'zaro bog'langan tetraedr guruhlarining $[\text{SiO}_4]^{4-}$ qo'shilishidan yuzaga kelgan, tarkibi va tuzilishi turlicha bo'lgan yirik komplekslar *kremniy-kislorodli motivlar* (radikallar) deb ataladi. Kremniy-kislorodli motivlar so'nggi o'lchamda va cheksiz bo'lishi mumkin.

Silikatlar tarkibiga kremniy-kislorodli gruppalardan tashqari ko'pgina boshqa ionlar, jumladan, Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, B, Al, Ba, O, H, F va boshqalar kirishi mumkin. Ulardan ba'zilar (Al, B, Be) kremniy-kislorodli radikalda kremniyni qisman izomorf almashtirib, kremniy-kislorodli motivga kirib oladi. Natijada aralash kremniy-kislorodli motivlar vujudga keladi.

Silikatlarda aluminiyning alohida roli bo'lib, ikki holatni egallashi mumkin. Aluminiy uchun $r_k/r_a = 0,415$, ya'ni chegaraviy qiymatga ega. Shuning uchun uning koordinatsion

soni 4 va 6 bo'lishi mumkin. Koordinatsion soni 4 bo'lgan Al kremniy-kislorodli motivga kiradi, koordinatsion soni 6 bo'lgan Al esa kation rolini bajaradi.

Agar silikatlarda aluminiy kremniyni almasha, ular *alumo-silikatlar* deb ataladi, aluminiy kremniy-kislorodli motivga kirmagan hollarda aluminiyning silikatleri hosil bo'ladi.

Ba'zi hollarda silikatlarda qo'shimcha anionlar, ya'ni O^{2-} , $Sr OH^-$, F^- va suvning neytral molekullari bo'ladi, ular kislorodli anionini almashishi mumkin.

Silikatlardagi ishqoriy (Li, Na, K), ishqoriy-yer (Mg, Ca, Sr Ba) va o'tkinchi (Fe, Mn, Ti, Zr) metallarning kationlari kremniy-kislorodli motivlarga kirmasdan, undan tashqarida joylashadi. Ular kremniy-kislorodli motivdagi umumlashmagan kislorod atomining zaryadini neytrallab, ularni bir-biri bilan bog'laydi. Ko'pgina metallarning kislorod bo'yicha koordinatsion soni 6 bo'lib, bunda koordinatsion ko'pyoqlik sifatida oktaedr vujudga keladi. Ana shunday koordinatsiya Li, Mg, Ca, Ti, Sr, Mn, Fe^{2+} ga xosdir. Ulardan farqli ravishda Ti, Fe^{3+} , Zn lar tetraedrli koordinatsiyani hosil qiladi, lekin bunda hosil bo'lgan tetraedrlarning o'lchami kremniy-kislorodli tetraedrnikidan ancha katta. Shu sababli bu elementlar kremniy-kislorodli motivlar tarkibiga kirmaydi. Yirik bir zaryadli kationlardan Na^+ va K^+ silikatlarda kislorod bo'yicha 8 va undan katta koordinatsion songa ega.

Silikatlarda izomorfizmning izovalent va geterovalent turlari keng tarqalgan.

Silikat strukturalarining xususiyatlaridan biri ularning zich taxlanish prinsiplariga bo'ysunmasligidir. Kremniy kislorod motivlarida kislorod faqat 2 ta kremniy kationi bilan qurshalgan bo'ladi. Kislorodning kremniy bo'yicha bunday kichik koordinatsion soni zich taxlangan panjaraning paydo bo'lish ehtimolini yo'qotib yuboradi va, odatda, silikatlar oksidlarga qaraganda uncha zich bo'lmagan struktura hosil qiladi. Zich taxlanish qonunlarini silikatlarda tez-tez uchraydigan yirik kationlar buzib yuboradi. Ular kislorod atomlaridan tashkil topgan taxning oktaedrik bo'shliqlarida joylashib olib, ularni bir-biridan itaradi va katta koordinatsion songa ega bo'lgan koordinatsion ko'pyoqlikni hosil qiladi. Bundan tashqari, zich taxlanish sharoitida qo'shni tetraedrlarda joylashgan ikkita yuqori zaryadli kremniy kationlarining bir-biridan itarilishi

natijasida anionlar o'zlarining dastlabki joylaridan suriladi va natijada strukturaning hajmi keskin sur'atda oshib, zich taxlanish buziladi. Lekin, silikatlar orasida zich taxlangan strukturaga ega bo'lganlar ham oz emas, masalan, forsterit $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$.

Bo'sh taxlangan silikatlarga SiO_2 ning turlicha modifikatsiyalari hosil qilgan strukturalar misol bo'la oladi. Masalan, kristobalitda anionlar zich taxining faqat yarmigina kislorod bilan to'lgan, ikkinchi yarmi esa bo'sh bo'ladi.

25- §. Silikatlarning struktura bo'yicha turkumlanishi

Silikatlarni struktura bo'yicha turkumlash kremniy-kislorodli motiv (radikal) asosida olib boriladi. $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedrlarining bir-biri bilan qo'shilish imkoniyatlarining soni juda ko'p bo'lganligi sababli ularni turli usulda guruhlariga ajratish mumkin. Quyida V.L. Bregg va F.Maxachki tomonidan taklif etilgan silikatlarning strukturaviy turkumlari soddalashtirilgan holda keltirilgan (1- sxema).

1- sxema



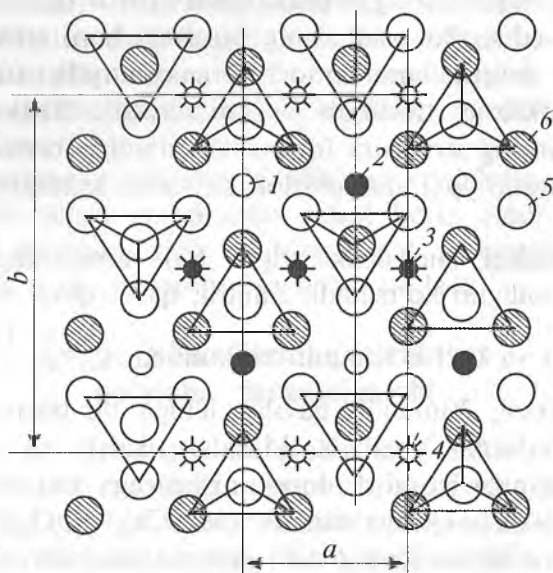
Yuqorida silikatlarining formulalarini yozish usullari haqida gap yuritgan edik. Bu usullarning birortasi ham silikatlarining strukturalari haqida ma'lumot bera olmaydi, ular faqat kimyoviy tarkibini ifodalab beradi, xolos. Silikatlarining tuzilishini ularning struktura formulalari aniqlab beradi, ularda kremniy-kislorodli yoki alumokislorodli motiv kvadrat qavslarda yoziladi.

Qavs yonidagi cheksizlik belgisi (∞) radikalning cheksiz o'lchamda ekanligini ko'rsatadi: zanjirli, qavat-qavat va sinchli, ya'ni bir, ikki va uch o'lchamli strukturalar, $\overset{1}{\infty} \overset{2}{\infty} \overset{3}{\infty}$ belgilari bilan ifodalanadi. Yumaloq qavslar ichiga bir-birini izomorf almashgan kationlar yoziladi. Masalan, kalsiy va marganes kationlari orasidagi izomorf almashinishga ega zanjirli silikatni quyidagicha yozish tavsiya etiladi: $(\text{Mn}, \text{Ca})_5 [\text{Si}_5\text{O}_{15}]_5^1$; qavat-qavatli kaliy va aluminiyning suvli alumosilikati esa $\text{KAl}_2(\text{OH})_2 [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]_2^2$ holda, sinchli kaliy alumosilikati $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_3^3$ holda yoziladi. Agarda ma'lum bir kation turlicha koordinatsion songa ega bo'lsa, ularni kationning o'ng tarafiga tepa qismiga yozib qo'yiladi. Masalan: $\text{Al}^{\text{IV}}\text{Al}^{\text{VO}}[\text{SiO}_4]$ — andaluzit.

26- §. Orolli silikatlar

Bunday strukturalarda $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedrlari bir-biri bilan uchlari orqali birikmaydi, ularda har bir kislorod ioni faqat birgina tetraedrga qarashli bo'ladi. $[\text{SiO}_4]^{4-}$ —guruhlarining bir-biri bilan birikishi kichik va o'rta o'lchamdagi ikki zaryadli quyidagi kationlar orqali amalga oshadi: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} . Orolli silikatlar tarkibida K^+ va Na^+ kationlarl deyarli uchramaydi, ularda Al^{3+} hech vaqt Si^{4+} ni almashmaydi. Kremniy-kislorodli motivning tarkibi $[\text{SiO}_4]^{4-}$ bo'ladi. Himo-yalangan tetraedrni *ortograppa*, tarkibida ortograppa bo'lgan silikatlarini esa *ortosilikatlar* deb ataladi.

Orolli silikatlar qatoriga olivin, sillimanit guruhidagi minerallar hamda sirkon kiradi. Olivin deb, tabiatda keng tarqalgan magniy silikati (forsterit) bilan temir silikati (fayalit)ning qattiq eritmasi $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ dir.



30- rasm. Forsteritning strukturasi:

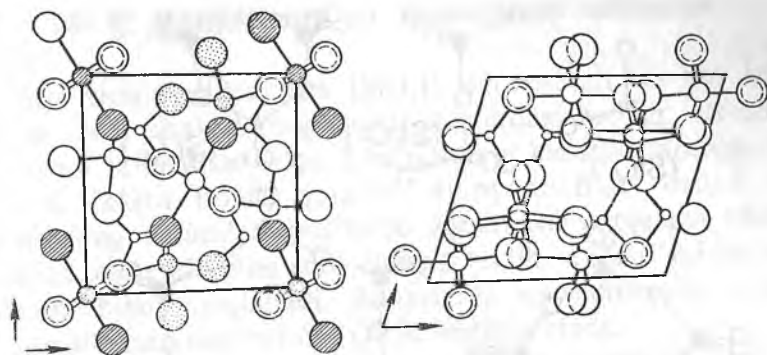
1— rasm tekisligidagi Mg^{2+} ; 2— $1/2 a$ sathdagi Mg^{2+} ; 3 va 4— markaziy simmetriya o'rnidagi Mg^{2+} ; 5— $3/4a$ sathdagi O^{2-} ; 6— $1/4$ sathdagi O^{2-} (a - panjaraning X o'qi bo'yicha parametri).

Olivinning strukturasi alohida kremniy-kislorodli tetraedrlar bir-biri bilan Mg^{2+} va Fe^{2+} ionlari orqali birikadi. Tetraedrlarning bir qismi uchi bilan bir tarafga qaragan bo'lsa, boshqa bir qismi qarama-qarshi tarafga qarab turadi. Har bir Mg^{2+} ionini 6 ta O^{2-} ionlari qurshab tursa, har bir O^{2-} ionini 3 ta Mg^{2+} ionlari o'rab turadi. Tarkibida temirning miqdori kam bo'lgan olivinlar o'tga chidamli materiallar olishda qo'llaniladi (30- rasm).

Sirkonning $Zr[SiO_4]$ strukturasi $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrlari va 8 ta O^{2-} ionlari bilan qurshalgan Zr^{4+} ionlari asosida hosil bo'ladi.

Sillimanit guruhiga kiruvchi kianit (disten) $Al_2^{VI}O[SiO_4]$ va andaluzitda $Al^{VI}Al^{VO}[SiO_4]$ bir-biriga tomonlari bilan birikkan $[AlO_6]^{9-}$ oktaedrlardan iborat zanjirlar bo'ladi (31- rasm).

$[SiO_4]^{4-}$ tetraedrlari Al^{3+} ionlari yordamida birikadi. Andaluzitda $[AlO_6]^{9-}$ oktaedrlari bilan bir qatorda, juda kam uchraydigan $[AlO_5]^{7-}$ guruhlar ham bo'ladi.



31-rasm. Andaluzit (a) va kianit (b) ning strukturasi.

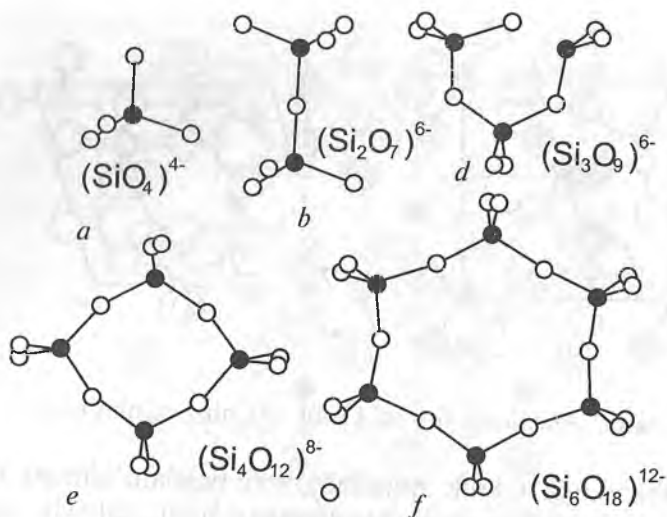
Ortosilikatlarga texnik minerallardan portlandsement klinkerining asosiy minerallari hisoblangan uch kalsiyli silikat $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Ca_3SiO_5) va ikki kalsiyli silikat $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Ca_2SiO_4) lar kiradi.

Shu guruh minerallari qatorida yana grossulyar $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]$ va montichellit $\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$ ni ham aytib o'tish lozim.

27- §. So'nggi o'lchamdagi radikallardan tashkil topgan halqali silikatlar va diortosilikatlar

Ushbu guruhga bir-biri bilan ko'priqli kislorod atomlari orqali birikkan $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedlari asosida hosil bo'lgan so'nggi o'lchamdagi guruhlardan tashkil topgan strukturalar kiradi. Bunda 2 ta kremniy-kislorodli tetraedr uchun umumiy bo'lgan kislorod atomlari (ko'priqli kislorod) boshqa kationlar bilan bog'lana olmaydi. Tetraedrning qolgan kislorod atomlari esa kremniy bilan faqat bir valent kuch hisobiga bog'lanadi, bo'sh qolgan ikkinchi valent kuchlari metall kationlari bilan neytrallanadi va shu orqali kremniy-kislorodli radikallarni bir-biri bilan bog'laydi.

Bir uchi bilan birikkan ikkita $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedrlarning qo'shilishidan $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ radikali, ya'ni diortogruppa hosil bo'ladi (32- rasm). Tarkibida ushbu radikallar bo'lgan silikatlar diortosilikatlar yoki pirosilikatlar deb ataladi. M.V. Belov ta'limotiga ko'ra, $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ diortogruppasi boshqa turdagi sili-



32- rasm. $[\text{SiO}_4]$ tetraedridan tashkil topgan murakkab so'nggi o'lchamli guruhlar:

a — ortogruppa tetraedrlari $[\text{SiO}_4]$, b — ikki tetraedrdan tashkil topgan diortogruppalar $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, d — uch tetraedrli halqa, e — to'rt tetraedrli halqa, f — olti tetraedrli halqa.

katlar strukturalarining hosil bo'lishida ham katta rol o'ynaydi. Diortosilikatlarga melilit guruhidagi minerallar, ya'ni gelenit $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ va okermanit $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ hamda rankinitlar $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ kiradi. Ularning barchasi domna shlaklarida uchraydi.

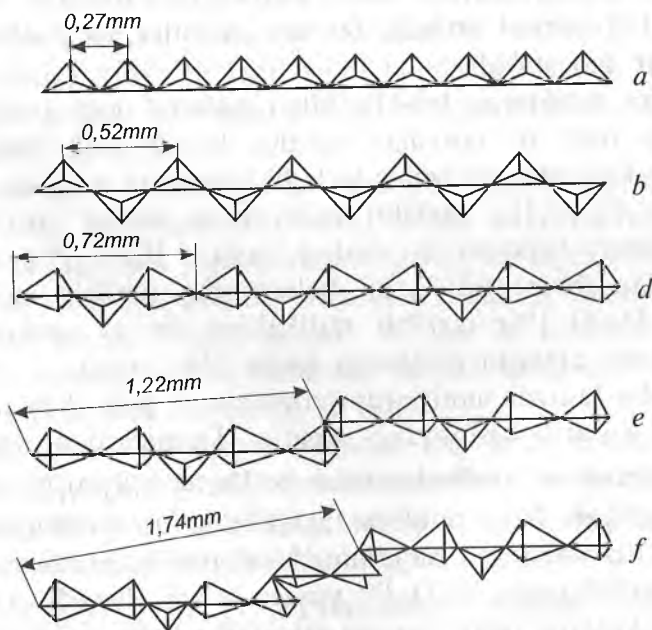
Agarda bir nechta kremniy-kislorodli tetraedrlar bir-biri bilan halqa shaklida biriksa, halqasimon kremniy-kislorodli radikallar vujudga keladi. Bunda har bir tetraedrdagi ikkita kislorod anioni qo'shni tetraedrlar uchun umumiy bo'lib qoladi. Halqali radikallar uch, to'rt va olti halqali bo'lib, ularning formulalari $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ va $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ sifatida ifodalanadi. Halqali silikatlarga uch hadli benitoit $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$, olti hadli berill $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ va kordiyerit $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ lar kiradi. Diortosilikatlarda va halqali silikatlarda kremniy atomi aluminiy atomi bilan izomorf almashinishi mumkin. Silikatlar ichida $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedrlaridan tuzilgan qo'shaloq olti hadli halqa hosil qiluvchi birikmalar ham topilgan. Halqali silikatlar bilan pirosilikatlarning bir guruhga qo'yilishi shartlidir, u silikatlarining struktura turi bo'yicha turkumlanishini osonlashtirish maqsadida qilingan.

28- §. Zanjirsimon va tasmason silikatlar

Zanjirsimon silikatlarda $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedrlari bir-biri bilan cheksiz zanjir shaklida bogʻlanadi. Zanjirdagi har bir tetraedr 2 ta qoʻshni tetraedrlar bilan 2 ta umumiy kislorod atomiga ega boʻladi, ikkita boʻsh qolgan valent kuchlari orqali esa metallarning kationlari bogʻlanib zanjirlarni panjaraga ulaydi. Zanjirda tetraedrlarning soni cheksiz boʻlib, u faqat kristallning oʻlchami bilan aniqlanadi. Zanjirlarda mustahkamligi yuqori boʻlgan siloksan bogʻlari Si—O—Si ishtirok etadi.

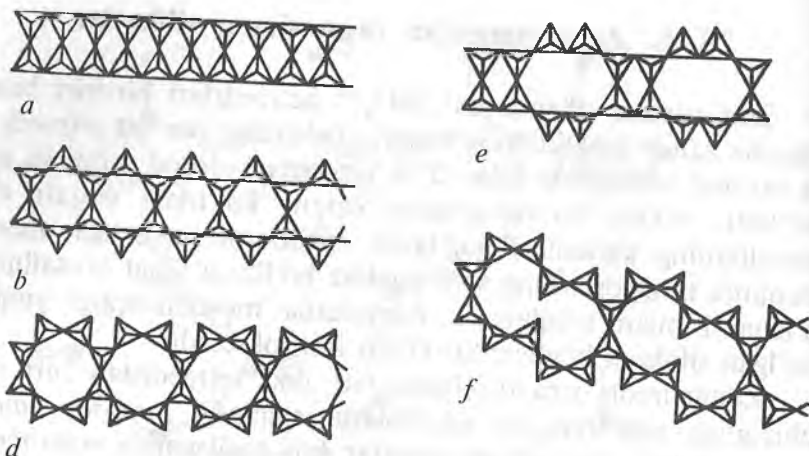
Zanjirsimon strukturalarda har ikki tetraedrdan biri oʻq chizigʻiga nisbatan bir xil holatni egallasa, *piroksen zanjiri* yuzaga keladi, har uch tetraedrdan biri egallaganda *vollastonitli zanjir* hosil boʻladi (33- rasm).

Zanjirlar $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$, $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$, $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]^{10-}$ gruppallari bilan ifodalanadi. Ular koʻpincha bir-biriga Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ va baʼzan Al^{3+} orqali birikadi. Zanjirsimon silikatlarda $[\text{SiO}_4]^{4-}$ gruppasidan tashqari $[\text{AlO}_4]^{5-}$, OH^- , Cl^- ,



33- rasm. Zanjirlarning turlari:

a— metagermanatli; b— piroksenli; d— vollastonitli; e— rodonitli;
f— piroksmangitli.



34- rasm. Tasma turlari (ikkilamchi zanjirli):
a— sillimanitli; *b*— amfibolli; *d*— ksonotlitli; *e*— narsarsukitli;
f— babingtonitli.

F^- anionlari ham bo'ladi. Zanjirsimon silikatlarga piroksenlar: diopsid $CaMg[Si_2O_6]^{1-\infty}$, avgit $Ca(Mg,Fe)[Si_2O_6]^{1-\infty}$, enstatit $Mg_2[Si_2O_6]^{1-\infty}$ misol bo'ladi. Bunday silikatlar ko'pincha **meta-silikatlar** deb ataladi.

Ikkita zanjirning bir-biri bilan kislorod ioni orqali birikishidan turli xil tasmalar vujudga keladi. Ular tarkibi va kremniy-kislorodli motivning joylashishiga ko'ra quyidagi xillarda bo'ladi: $[Si_2O_5]^{2-\infty}$ tarkibli radikalidan iborat to'rt hadli halqalardan tuzilgan qo'shaloq zanjir; $[Si_4O_{11}]^{6-\infty}$ tarkibli radikalidan iborat olti hadli halqalardan tuzilgan qo'shaloq zanjir; $[Si_6O_{17}]^{10-\infty}$ tarkibli radikalidan iborat sakkiz hadli halqalardan tuzilgan qo'shaloq zanjir (34- rasm).

Ushbu tasmali motivlarda tetraedrlar 2 yoki 3 ta umumiy bo'lgan ko'prik kislorodiga egadir. Tasmalardan eng ko'p uchraydigan bu amfibol tasmasi bo'lib, u $[Si_4O_{11}]^{6-}$ radikalidan tuzilgan 2 ta piroksen zanjirining qo'shilishidan hosil bo'ladi. 2 ta vollastonit zanjirining kondensatsiyalanishi natijasida esa ksonotlitli tasma $[Si_6O_{17}]^{10-}$ yuzaga keladi. Zanjirli va tasmali kremniy-kislorod radikaliga ega minerallar katta guruhni tashkil etadi. Amfibollar turli jinslarni hosil qiluvchi keng tarqalgan minerallardir, ularning miqdori yer qobig'ida 10 % ga yetadi.

Amfibollarga shox aldamaşi (Ca,Na)₂(Mg,Fe²⁺)(Fe³⁺,Al)₃(OH,F)₂[Si₈O₂₂]_∞¹⁻ va tremolit Ca₂Mg₅(Si₈O₂₂)(OH)₂ lar kiradi.

Ularda kremniy-kislorodli motiv olti hadli [Si₄O₁₁]_∞⁶⁻ halqalardan iborat qo'shaloq zanjir shaklida namoyon bo'ladi. To'rt hadli [Si₂O₅]_∞⁶⁻ halqalardan iborat qo'shaloq zanjir, ya'ni tasma ba'zi bir ma'lumotlarga ko'ra sillimanitga Al[AlSiO₃] xosdir. Ksonotlitli tasma [Si₆O₁₇]_∞¹⁰⁻ esa kalsiyning gidrosilikati ksonotlitda kuzatiladi, u sementning qotish jarayonida muhim rol o'ynaydi.

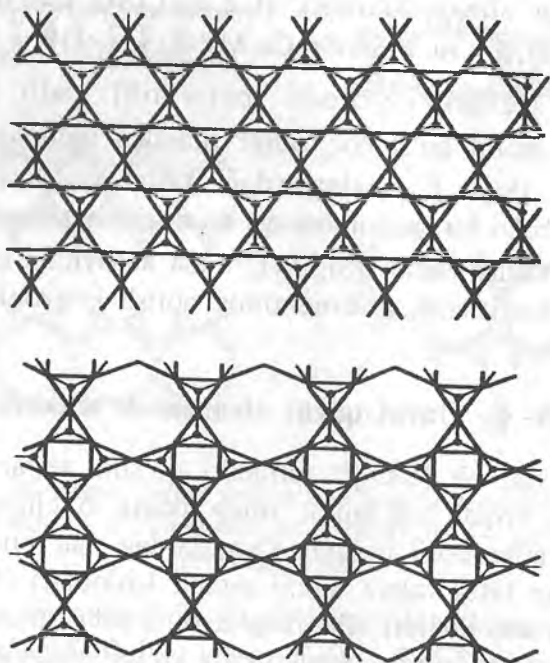
29- §. Qavat-qavat strukturali silikatlar

Agarda har bir [SiO₄]⁴⁻ tetraedri qo'shni tetraedrlar bilan uchta uchi orqali bog'lansa, unda ikkita o'lcham bo'yicha cheksiz qavatlar hosil bo'ladi. Qavatlardagi har bir tetraedrda bo'sh qolgan bitta valent kuchi metall kationlari (Mg²⁺, Al³⁺) orqali qavatlarni bir-biri bilan bog'laydi. Ushbu struktura uchun [Si₄O₁₀]⁴⁻ radikali xosdir. Strukturada kremniy-kislorodli qavatlarning hosil bo'lishi minerallarda ulanish tekisliklarini yaqqol ifodalanishiga sabab bo'ladi, ya'ni bunda minerallar kremniy-kislorodli qavatlar tekisligiga parallel bo'lgan tekisliklar bo'yicha oson yorilib ketadi.

Qavat-qavat silikatlarda qavatlarning tuzilishi har xil bo'lishi mumkin. Ko'pincha olti hadli, ba'zan sakkiz va besh hadli halqalardan tuzilgan yaproqsimon silikatlar uchraydi (35- rasm).

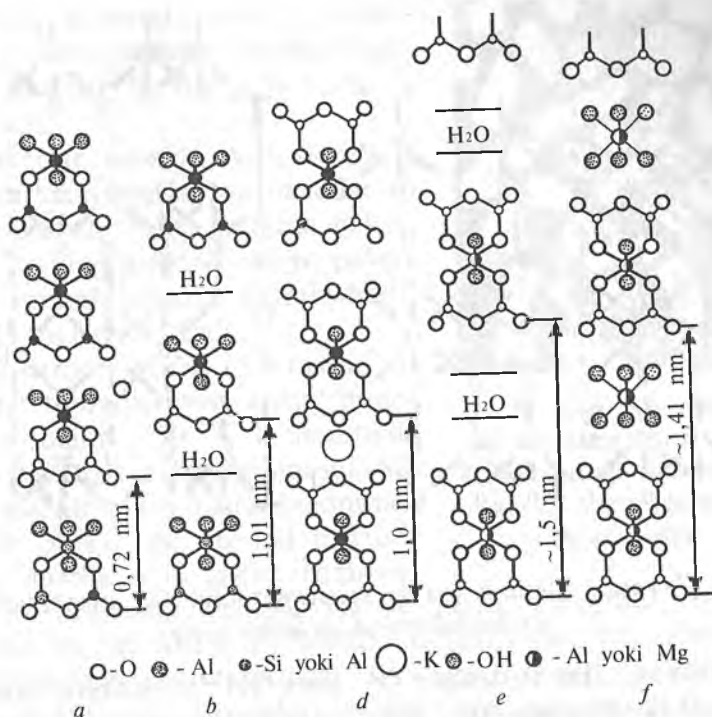
Qavat-qavat silikatlarda kremniyni aluminiy bilan izomorf almashish hodisasi ko'p uchrab, ba'zan 25 — 50%ni tashkil etadi. Umuman, turli almashishlar sababli qavat-qavat silikatlarining tarkibi juda murakkab bo'ladi.

Qavat-qavat strukturali silikatlar eng ko'p tarqalgan silikatlar hisoblanadi. Ularga texnologiya uchun katta ahamiyatga ega bo'lgan tuproq minerallari (kaolinit — Al₁₄[Si₄O₁₀][OH]₈, galluazit — Al₁₄[Si₄O₁₀][OH]₈ · 4H₂O, montmorillonit — Al₂[Si₄O₁₀][OH]₂ · nH₂O_∞², montmorillinit beydellit — Al₂[Si₄O₁₀] · [OH]₂ · nH₂O, nontronit — m{Mg₃[Si₄O₁₀] · [OH]₂} · p{(Fe,Al)₂ · [Si₄O₁₀] · [OH]₂} · nH₂O, (Mg,Al,Fe)₂[Si₄O₁₀][OH] · 4H₂O — paligorskit —



35-rasm. Qavat-qavat kremniy-kislorod radikallarining ba'zi tiplari:
a—olti hadli halqa; *b*—to'rt va sakkiz hadli halqalar.

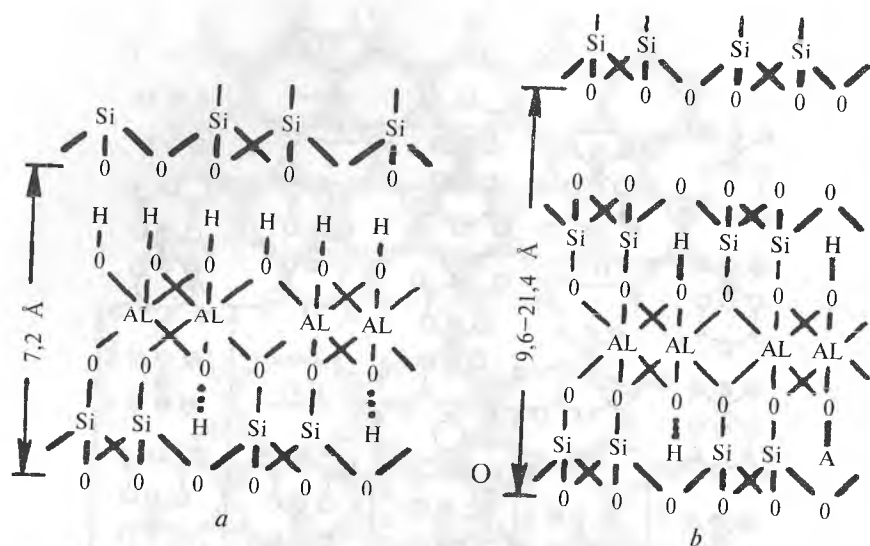
sepiolit — $Mg_4[Si_6O_{15}][OH]_2 \cdot 6_2O$, sludalar (muskovit — $KAl_2[Si_3AlO_{10}][OH]_2$, margarit — $CaAl_2[Si_2Al_2O_{10}][OH]_2$, flogopit — $KMg_3[Si_3AlO_{10}][OH]_2$, biotit — $K[Mg, Fe^{2+}]_3 [Si_3AlO_{10}] \cdot [OH]_2$, ftor-biotiti — $K(Mg)Fe^{2+}]_3 [Si_3AlO_{10}][F_2]$, istonit — $K_2Mg_5Al[Si_5Al_3 \cdot O_{20}][OH]_4$, paraganit — $NaAl_2[Si_3AlO_{10}][OH]_2$, ammoniy-ftorli flogopit — $NH_4 Mg_3[Si_3AlO_{10}][F_2]$ va boshqalar); xlorit (ortoxlorit — $[MgFe]_{6-p}[AlFe]_{2p}[Si_{4-p}O_{10}][OH]_6$, pennin- $(MgFe)_5Al[AlSi_3O_{10}][OH]_8$, amezit — $(MgFe)_4Al_2[Al_2Si_2O_{10}] \cdot [OH]_8$ va boshqa), talk — $Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2$; xrozotil — $Mg_6[Si_4O_{10}][OH]_8$; klinoklor — $Mg_5Al[Si_3AlO_{10}][OH]_8$; sepiolit — $Mg_4[Si_6O_{15}][OH]_2 \cdot 6H_2O$; kalsiy va magniyning ko'pgina gidrosilikatlari (tobermorit — $Ca_5H_2[Si_6O_{18}] \cdot 4H_2O$, okenit — $Ca_3[Si_6O_{12}][OH]_6 \cdot 3H_2O$, vermukulit — $(Mg, Fe^{2+}Fe^{3+})_3 [Si_3AlO_{10}][OH]_2 \cdot 4H_2O$ va boshqalar kiradi.



36-rasm. Qavat-qavat silikat strukturalarining sxematik tasviri:
a— kaolinit; *b*— galluazit; *d*— muskovit; *e*— montmorillonit; *f*— xlorit.

Qavat-qavatli silikatlarining asosiy motivlari bo'lib, ikki va uch qavatli paketlar hisoblanadi. Ikki qavatli paket bitta tetraedrli va bitta oktaedrli qavatlardan tuziladi. Uch qavatli paketlarda ikkita tetraedr qavatining orasida oktaedr qavati joylashgan bo'ladi (36-rasm). Paketli qavatlarda tetraedr qatlarning o'rta qismida qutblanuvchi kationlar, uning ikki tomonida qutblovchi kislorod anionlari joylashadi. Oktaedr qatlarning tashqi qismida kislorod atomlaridan tashqari gidroksil ionlari ham, o'rta qismida qutblanuvchi Al^{3+} kationlari joylashadi.

Tetraedrli qavatlar kremniy-kislorodli va ba'zan alu-mokislorodli tetraedrlardan tuziladi. Ularda 3 ta sathni kuzatish mumkin: birinchi sathda O^{2-} ionlari, ikkinchisida Si^{4+} yoki Al^{3+} ionlari, uchinchisida ham tetraedrga, ham oktaedrga qarashli bo'lgan O^{2-} yoki OH^- ionlari. Oktaedr



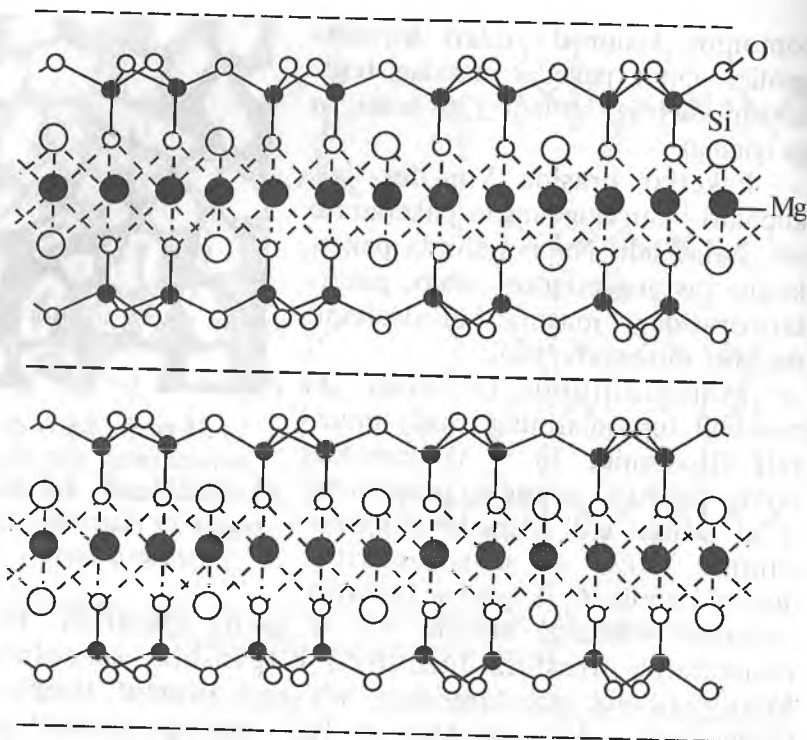
37- rasm. Kaolinit (a) va montmorillonit (b) minerallari strukturalarining sxematik tasviri.

qavatida esa zich taxlangan O^{2-} yoki OH^- ionlarining orasidagi oktaedr bo'shlig'ida Al^{3+} , Mg^{2+} yoki Fe^{2+} kationlari joylashadi. Agarda oktaedr bo'shliqlari Al^{3+} bilan to'lsa, qavat *gidrargillit* deb, agarda Mg^{2+} bilan to'lsa — *brusit qavatlari* deb ataladi.

Kaolinit (37- rasm, a) aluminiyning suvli silikati bo'lib, uning struktura formulasi $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]_n^+$. Unda bitta kremniy-kislorodli tetraedr qavati bitta gidrargillit qavati bilan birikadi. Paket 5 ta sathdan iborat bo'lib, birinchi sathda O^{2-} ionlari, ikkinchisida Si^{4+} ionlari joylashadi, uchinchisida O^{2-} ionlari OH^- ionlari bilan almashib turadi, to'rtinchi sathda Al^{3+} ionlari, oxirgisida OH^- ionlari joylashadi. Bir paketning gidroksil ionlari bilan boshqa paketning kislorod ionlari orasida yetarlicha kuchli bo'lgan vodorodli bog' ta'sir etadi. Shu sababdan, ikki qavatli paketdan tuzilgan kaolinlarning qurtsimon bo'lakchalarida bo'kish xususiyati kuzatilmaydi (38- rasm).

Uch qavatli paketlardan tuzilgan minerallar qatoriga montmorillonit, talk, pirofillit va sludalar kiradi.

Montmorillonit — $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O_\infty$ da gidrargillitli alumokislorod qatlami ikkita kremniy-kislorodli tetraedr qatlami bilan bog'lanib turadi. 2 ta uch qavatli paketning tashqi



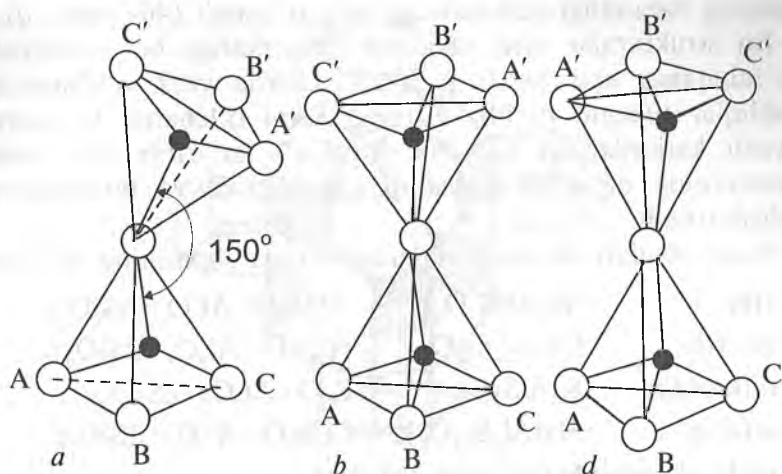
39- rasm. Talkning kristall strukturasi.

Demak, muskovitning tuzilishida ikki xil Al^{3+} ionlari qatnashadi.

Muskovit aluminiyli sluda deb ham ataladi. Biotit $K(Mg, Fe^{2+})_3 \cdot [Si_3AlO_{10}][OH]_2$ gruppachasi minerallaridagi $3(Mg, Fe^{2+})$ bu mineralda talk-pirofillit gruppasidagi kabi $2Al^{3+}$ bilan almashgan. U yaxlit varaq donador yoki tangachalardan iborat massalar holda uchraydi. Uning varaqchalari sluda gruppachasiga mansub boshqa minerallar kabi egiluvchan va qayishqoq bo'ladi. U butunlay shaffof bo'lib, yuzalari osongina tekis, silliq yupqa varaqchalarga ajraladi.

30- §. Sinch strukturali silikatlar

Sinch strukturali silikatlar agarda kremniy-kislorodli tetraedrlarning 4 ta uchida joylashgan kislorod ionlari ikkita qo'shni tetraedr uchun umumiy bo'lib qolsa, uch o'lchamda cheksiz bo'lgan sinch strukturasi vujudga keladi. Bu holda kremniy bilan kislorod orasidagi nisbat 1:2 ga teng bo'lib qoladi. Agarda



40-rasm. SiO_2 modifikatsiyalarida $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedrlarining birikish usullari:

a — α - kvarts; *b* — α - kristobalit; *d* — α - tridimit.

tetraedrlardagi markaziy joy kremniy ioni bilan to'lgan bo'lsa, struktura elektroneytral bo'ladi va unga hech qanday kationlarning bog'lanishi mumkin emas. Bunday kremniy-kislorodli sinchlar kvartsning polimorf modifikatsiyalariga xosdir (40- rasm).

Lekin Si^{4+} ionlari qisman Al^{3+} bilan almasha, gruppning zaryadi manfiy bo'lib qoladi va bu zaryad struktura bo'shliqlarida joylashadigan qo'shimcha kationlar bilan qoplanadi. Sinch tuzilishdagi silikatlarining radikali quyidagi umumiy $[\text{Al}_x\text{Si}_{n-x}\text{O}_{2n}]^{x-}$ formulaga ega. Sinchli silikatlarining siruktura bo'shliqlarida kichik zaryadli yirik kationlar K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} joylashadi, ba'zan bo'shliqlardan F^- , Cl^- , OH^- , CO_4^{2-} , SO_3^{2-} anionlari yoki suvning molekularlari ham joy oladi. Sinchlar oltiburchak shaklidagi (kvarts), to'rt, olti va sakkiz burchak shaklidagi (seolitlar), to'rt va sakkiz burchak shaklidagi (dala shpatlari) ilmoqlardan tuziladi.

Sinch strukturasi hosil bo'lishida umumiy bo'lib qolgan kislorod atomlari juft tetraedrlar uchun simmetriya markazi bo'lib qolsa, unda kvartsning yuqori temperaturali modifikatsiyasi α - kristobalit hosil bo'ladi (40- rasm, *b*).

Agarda umumiy bo'lib qolgan kislorod atomi orqali simmetriya tekisligi o'tsa, unda yuqori temperaturali geksagonal α - tridimit vujudga keladi. Bunda Si_2O_5 halqalari kristalldan o'tuvchi kanallarni hosil qiladi. Kristobalitada ushbu bo'sh-

liqlarning balandligi uch qavatga to'g'ri keladi (40- rasm, d).

Bu strukturalar zich taxlanish qonunlariga bo'ysunmaydi, shu sababdan ular bo'sh tuzilgan. Ularda yirik o'lchamdagi bo'shliqlar mavjud bo'lib, u yerga katta o'lchamli va kichik zaryadli kationlardan K^+ , Na^+ va Ca^{2+} lar kirib olib, sinch strukturaning ortiqcha zaryadini neytrallaydi va bo'shliqlarni to'ldirib turadi.

Sinch strukturali alumosilikatlar — dala shpatining vakillari:

albit $Na[AlSi_3O_8]_\infty^{3-} - (Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2)$

anortit $Ca[Al_2Si_2O_8]_\infty^{3-} - (CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$

mikroklin $K[AlSi_3O_8]_\infty^{3-} - (K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2)$

selzian $Ba[Al_2Si_2O_8]_\infty^{3-} - (BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$

suvli alumosilikatlar yoki seolitlar.

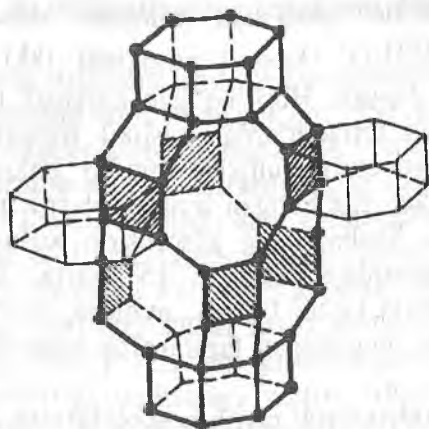
Dala shpatlari strukturasi asosida bir-biri bilan bog'langan $[SiO_4]^{4-}$ va $[AlO_4]^{5-}$ tetraedrlaridan tashkil topgan sinch etadi, ushbu manfiy zaryadlangan sinchning bo'shliqlarida uning zaryadini qoplaydigan ishqoriy va ishqoriy-yer metallarining kationlari joylashadi.

Dala shpatlari yer qobig'ida eng ko'p tarqalgan minerallar hisoblanib, litosferaning yarmini egallaydi. Ular kaliyli, natrilyli, kalsiyli va ba'zan bariyli bo'ladi. Kaliyli dala shpati chinni sanoatida xomashyo sifatida ishlatiladi, albit bilan anortit uzluksiz qatordagi qattiq eritmalarni hosil qiladi, ular plagioklazlar deb ataladi. Bunday silikatlar shisha va sitall sanoati xomashyosi, sitall ishlab chiqarishda tayyor mahsulotlarning asosiy kristall fazasi bo'lib xizmat qiladi.

Sinch strukturali silikatlarining yana bir vakillari — bu seolitlar guruhidagi minerallardir. Ularga analsim $Na_2[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 2H_2O$, jismandin — $Ca_3[Al_6Si_6O_{24}] \cdot 12H_2O$, natrolit — $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$ va boshqalar kiradi.

Ko'pgina seolitlarning strukturasi N.V.Belov tomonidan o'rganilgan. 41- rasmda seolitlardan biri, ya'ni shabazitda $Na_6[Al_6Si_6O_{24}] \cdot 12H_2O^3$ kremniy-aluminiy - kislorodli sinchning tuzilishi ko'rsatilgan. Uning panjarasi ikki qavatli olti hadli halqalardan tuzilgan. Hosil bo'lgan sinch tetraedrlardan tashkil topgan to'rt va sakkiz hadli halqalar bilan o'ralgan.

Seolitlarning strukturalari dala shpatinikidan farqli ravishda nisbatan ochiq bo'lib, ularda bir-biri bilan kanallar orqali bog'-



41-rasm. Shabazit strukturasi­dagi kremniy-aluminiy-kislorodli sinchning koʻrinishi.

langan boʻshliqlar, kristallarning sirtida esa tirqishlar („derazalar“) mavjud. Shu sababdan seolitlar oʻz strukturalariga turli moddalarning molekularini yoki molekula guruhlarini yuta oladi. Har bir seolit turida kirish tirqishlarining („derazalarning“) oʻlchamlari maʼlum kattalikka ega boʻlganligi sababli ulardan, moddalarni molekularining oʻlchami boʻyicha molekular sath darajasida bir-biridan ajratish maqsadida, yaʼni molekular elak sifatida foydalaniladi. Bunda oʻlchami „deraza“ oʻlchamidan katta boʻlganlari strukturaga kira olmaydi, „deraza“ oʻlchamidan kichik molekular esa seolit tomonidan yutiladi va shu tariqa moddaning ajralishi yuz beradi. Seolitlar strukturasi­ning boʻshliqlarida dala shpatlarnikiga oʻxshash ishqoriy va ishqoriy-yer metallarining kationlari joylashadi, lekin seolitlarda ushbu kationlar boshqa kationlar bilan oson almashinish xususiyatiga ega (masalan, natriy kalsiyga almashishi mumkin va aksincha). Seolitlarning kation almashinish xususiyati ham kationning oʻlchamiga hamda strukturasi­dagi kanallarning oʻlchamiga bogʻliqdir. Shunga koʻra, seolitlar turli muhitlardan kationlarni ajratib olishda, chunonchi suvni yumshatish maqsadida ishlatiladi.

Seolit strukturalarida odatda oʻlchami 3 dan $(10-13) \cdot 10^{-10}$ m gacha boʻlgan kirish darchalari mavjud. Shu darchalar orqali kristall panjaraga oʻlchami yuqoridagi raqamlarga toʻgʻri keladigan molekular kirishi mumkin. Shu sababli ularni yana

molekular elaklar deb atash ham mumkin. Masalan, shabazit $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ kristall panjarasi ikki qavat oltita halqadan tashkil topgan. Hosil bo'lgan karkasni to'rt va sakkiz kremniy-kislorodli tetraedrlardan tashkil topgan halqachalar tarzida ham talqin etish mumkin. Bunday halqachalar $5 \cdot 10^{-10}$ m gacha o'lchamga ega bo'lgan molekullarni tutib qolishi va yutishi mumkin. Shabazitning adsorbsion xususiyati silikagel yoki dioksid uglerodiga nisbatan 15 marta, suv bug'lariga nisbatan 5—6 marta katta. Ularda, ayniqsa, kaliy va litiy kabi ishqoriy kationlar, bug'langan fazalarning organik molekullari yaxshi yutiladi.

Dala shpatlaridan farqli ravishda seolitlarning strukturalarida kuchsiz bog'langan molekular suv mavjud. Bu suv seolitning sinch strukturasi bilan kanallar va bo'shliqlar orqali oson chiqib ketadi va yana qayta yutiladi. Ushbu jarayon seolitning sinch strukturasi ta'sir ko'rsatadi va u o'zgarishsiz qoladi. Sof gidratlardan suv molekullari chiqib ketganda esa, strukturada qayta qurish jarayoni sodir bo'ladi. Moddaning strukturasi o'zgartirmay yo'qoladigan molekular suv *seolit suvi* deb ataladi. Bu suvni *adsorbsion suv* bilan almashtirish yaramaydi, chunki adsorbsion suv modda strukturasi kirmaydi. Seolit suvining molekullari esa modda strukturasi bir qismidir, chunki ular ma'lum tarzda strukturaning bo'shliqlarida joylashadi. Ularning bog'lanish kuchi katta bo'lmasa-da, seolit strukturasi dastlabki shakllanishi faqat ana shu suvning ishtirokida boradi, ya'ni strukturaning qurilishi uchun suv molekullarining bo'lishi zaruriy shartlardan biridir. Seolitlardan suv yo'qolganda uning o'rnini boshqa molekullar, masalan, atmosfera gazi, ammiak, spirt va boshqalar egallashi mumkin.

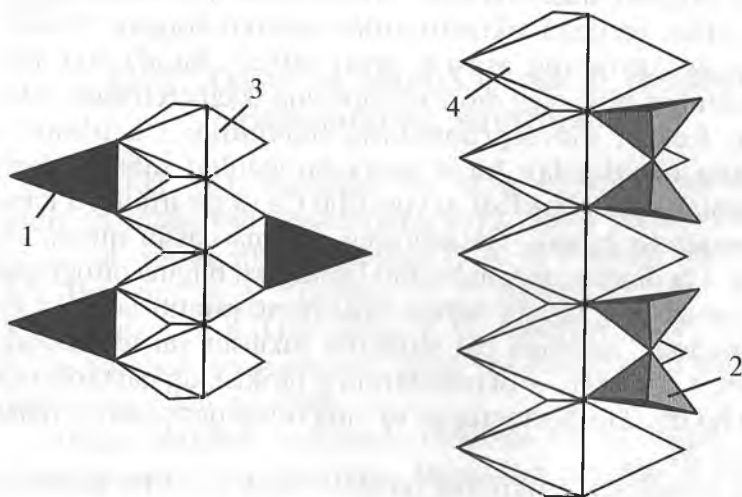
Seolitlar tabiatda yetarli darajada uchraydi, shuningdek, ularni sun'iy yo'l bilan olish ham mumkin. Seolitlarning vakillari qatoriga yuqorida qayd etilgan analsim, shabazit, natrolitlardan tashqari formulalari va u yerdagi suv miqdori biroz o'zgarib turadigan levinit $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, skolenit $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, gmelinit $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ va boshqalar kiradi. Sun'iy yo'l bilan olingan sintetik seolitga „A“ tipidagi Linda molekular elagi $\text{Na}_{13}\text{Al}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot \text{O}_2 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ misol bo'lishi mumkin, unda kirish „deraza“sining o'lchami 0,42 nm ga teng.

31- §. Silikatlarning struktura tuzilishi

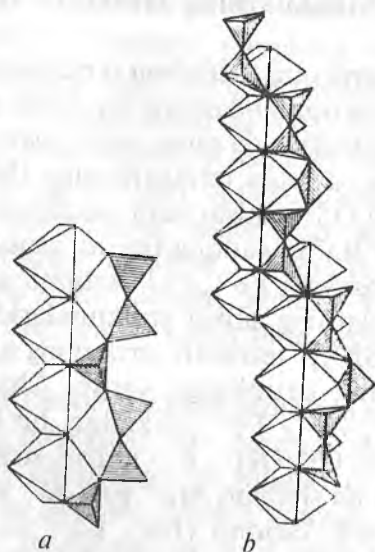
Silikatlarning struktura tuzilishini o'rganishning birinchi bosqichi V.L. Breggning nomi bilan bog'liq. 1950- yillarning boshida A.V. Belov va uning maktabida yangi zanjir, tasma va boshqa motivlar topilib, ularning asosida tetraedrlargina $[\text{SiO}_4]^{4-}$ emas, balki diortogruppalar $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ yotishi ham aniqlangan (42- rasm).

V.L. Bregg o'zining tadqiqotlarini asosan Mg^{2+} , Al^{3+} va ularning o'rnini bosuvchi Fe^{2+} , Fe^{3+} kationli silikatlar bilan olib borgan. Bu kationlarning silikat strukturalaridagi koordinatsion sonlar 6 ga teng. $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraedri qirrasining uzunligi (Mg , Al) li oktaedr qirrasining uzunligiga yaqin. Shuning uchun yer qobig'ining Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} silikatlari bo'lmish asosiy to'q rangli minerallarida O^{2-} (OH^- , F^-) ionlari zich taxlangan bo'lib, ularning oktaedirk bo'shliqlari Mg^{2+} yoki Al^{3+} bilan to'lgan.

N.V. Belov yirik kationli (Na^+ , Ca^{2+} va sh.k.) silikatlarni o'rgangan. Shu kationlar asosida hosil bo'lgan oktaedrlarning o'lchamlari yolg'iz tetraedrlar qirrasining o'lchamiga to'g'ri kelmaydi va diortogruppa $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ strukturaning asosiy kremniy-kislorodli birligi bo'lib xizmat qiladi.



42- rasm. Kichik va yirik kationli silikatlarning struktura elementlari:
1— ortogruppa $[\text{SiO}_4]^{4-}$; 2— kichik kationlar atrofidagi oktaedr; 3— yirik kationlar atrofidagi oktaedr; 4— diortogruppa $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$.



43- rasm. Vollastonitli (a) va rodonitli (b) zanjirlar.

Diortogruppa ishtirokida tuzilgan zanjirlarga vollastonitli va rodonitli zanjirlar misol bo'ladi. Vollastonitda (43- rasm, a) yon yoqlari bilan terilgan oktaedrlardan tashkil topgan cheksiz ustunlar strukturaning asosini hosil qiladi. Bunda har ikki oktaedrdan biri birdaniga diortogruppaning ikkala tetraedri bilan ulanadi. Lekin, diortogruppaning balandligi Ca oktaedri qirrasining uzunligidan biroz katta bo'lganligi sababli diortogruppaning shakli buziladi, u cho'zilib Ca oktaedrining o'lchamiga yaqinlasha boradi. Oktaedrning qarama-qarshi qirrasida esa cho'zilib, 2 ta diortogruppani bir-biri bilan faqat birgina ortogruppa $[\text{SiO}_4]^{4-}$ orqali bog'lanishi uchun imkoniyat yaratib beradi (30- rasm). Rodonit zanjirida esa struktura tuzilishi yanada murakkablashib, Ca va Mn — oktaedrlarining birikishida qaytariluvchi element bo'lib, 2 ta diortogruppa va bitta ortogruppa xizmat qiladi (43- rasm, b).

2 ta vollastonit zanjirining qo'shilishidan hosil bo'lgan ksonotlitli tasma amfibol tasmadan farqli ravishda olti emas, balki sakkizta hadli halqalardan tuziladi. Uning radikali $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ dan iborat. Ksonotlitli tasmalar ko'pgina kalsiyli gidrosilikatlar tuzilishining asosini tashkil etadi (ksonotlit, foshagit, gille-

brandit, tobermorit) va strukturaga mustaqil radikallar yoki kondensatsiyalangan qavatlar holida kiradi. Ushbu gidrosilikatlar sementning gidratlanishi va qotishida muhim rol o'ynaydi.

Yuqori temperaturada tasmalar va qavatlar uzilib, ko'pgina gidrosilikatlar vollastonitga aylanadi. Qavat- qavatli silikatlarda esa amfibol tasmalardan tuzilgan oltiburchakli halqalar asosidagi to'rlardan (talk, sluda, kaolinit) tashqari ksonotlit va undan ham murakkab tasmalarning kondensatsiyalanishidan hosil bo'lgan to'rlar ham vujudga keladi. Ularning tuzilishida ksonotlitli tasmalardagi kabi diortogruppa $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ yaqqol namoyon bo'ladi. Diortogruppalarni tarkibida yirik kationlari bo'lgan sinchli silikatlarda ham, ba'zi bir halqali silikatlarda ham kuzatish mumkin.

N.V. Belov xulosalariga ko'ra, silikat strukturalarining tuzilishida kation motivlari muhim ahamiyatga ega. Kremniy-kislorodli radikallar esa ularga moslashadilar, xolos. Silikat strukturasiidagi kationni o'rab turgan kislorod atomlari orasidagi joyni kremniyning mayda ionlari egallaydi. Bunda har bir kremniy atomi 6 ta qo'shni tetraedr bo'shlig'idan birini egallaydi, chunki Poling qoidasiga ko'ra, tetraedrlarda umumiy qirralar bo'lishi mumkin emas.

32- §. Oddiy va murakkab metall oksidlari birikmalarining strukturalari

Tabiatda ko'p tarqalgan va keng ishlatiladigan silikatlar, oddiy va murakkab oksidlarning strukturaviy parametrlari, fizik xossa va xususiyatlarini jamlashda A. N. Vinchell, G. Vinchell, A. G. Betextin, N. A. Toropov, P. P. Budnikov, A. S. Berejnoj, A. A. Appen, V. S. Gorshkov, V. G. Savelyev, N. F. Fyodorov, P. D. Sarkisov va boshqalar ko'p ma'lumotlar to'plashgan va matbuotga e'lon qilishgan.

Oddiy oksidlar deyilganda tarkibiga bir xil metall atomlari kirgan moddalar tushuniladi. **Murakkab oksidlar** tarkibida esa ikki va undan ham ko'p metallarning atomlari bo'ladi.

Quyidagi 8 va 9- jadvallarda silikat va qiyin eriydigan nometall materiallar turkumiga kiruvchi bir qator oddiy va murakkab oksidlarning fizik-kristall-kimyoviy parametrlari keltirilgan.

33- §. Silikatlar fizik xossalariining strukturasiga bog'liqligi

Silikatlarning fizik xossalari ko'p jihatdan ularning struktura tuzilishiga ko'ra aniqlanadi. Orolli silikatlar eng yuqori zichlik va qattqlikka ega bo'lib, ularning sindirish ko'rsatkichi yuqori, ko'pchiligi izometrik ko'rinishga egadir, kristallarga bir nechta yo'nalish bo'ylab o'rtacha va mukammal bo'lmagan birlashish xosdir. Halqasimon silikatlarining zichligi past bo'lsa-da, qattqligi yuqori darajada, sindirish ko'rsatkichlari kichik. Zanjirsimon va tasmason silikatlar o'rtacha darajadagi zichlik, qattqlik va sindirish ko'rsatkichlariga egadir. Ularning zanjirlarining bo'yi va eni bo'yicha anizotropik xususiyatlari yaxshi rivojlangan bo'lib, odatda ustunsimon, ignasimon va tolali kristallar sifatida namoyon bo'ladi. Qavat-qavat silikatlarining zichligi yuqori emas, qattqligi esa juda past. Qavatlarining uzunasiga va ko'ndalangiga xossalari yuqori darajali anizotropik kuzatiladi. Qavat-qavat silikatlar tugmachasimon, yaproqsimon, tangasimon ko'rinishda bo'ladi. Sinchsimon silikatlarining zichligi juda past, qattqligi o'rtacha, sindirish ko'rsatkichi juda kichik bo'ladi (8- jadval).

8- jadval

Silikatlar xossalariining strukturasiga bog'liqligi

Mineral	Formulasi	Struktura turi	Xossalari	
			zichligi ρ , 10^{-3} kg/m ³	qattqli- ligi, Moos bo'yicha
Leysit	$K[AlSi_2O_6]_3^\infty$	Sinchli	2,47	6
Berill	$Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$	Halqasimon	2,66	7,5—8
Fenakit	$Be_2[SiO_4]$	Orolsimon	3,00	7,5
Olivin	$(Mg,Fe)_2[SiO_4]$	Orolsimon	3,3—3,5	6,5—7,0
Gipersten	$(Mg,Fe)_2[Si_2O_6]^1$	Zanjirsimon	3,3—3,5	5,5—6,0
Jadeit	$NaAl[Si_2O_6]^1_\infty$	Zanjirsimon	3,40	6,5
Serpentin	$Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]_2^\infty$	Qavat-qavat	2,60	2,5—3

Tayanch soʻz va iboralar

Tetraedr; doortogruppa; koordinatsion son; kremniy-kislorodli radikal; orolli struktura; zanjirli tasma; qavat-qavatli struktura; sinchli strukturalar; soʻnggi oʻlchamli radikallar; halqali silikatlar, kremniy kislorodli tetraedr; alumokislorodli oktaedr; seolit; olivin; piroksinlar; amfibollar; vollastonit; tuproq minerallari; qumtuproq modifikatsiyalari; dala shpati.

? *Nazorat savollari*

1. Silikatlar strukturalari haqidagi tasavvurlarning rivojlanishi toʻgʻrisida nimalarni bilasiz?
2. Silikatlar struktura tuzilishining hozirgi zamon talqinini bayon eting.
3. Silikatlarning strukturaviy xususiyatlari haqida nimalarni bilasiz?
4. Silikatlar strukturasi boʻyicha qanday turkumlanadi?
5. Orolsimon, zanjirsimon, tasmasimon, qavat-qavat va sinchsimon strukturalarning bir-biridan farqi nimada?
6. Orolsimon silikatlarda tetraedrlar bir-biri bilan qanday birikadi?
7. Halqasimon silikatlar qanday tuzilgan?
8. Kremniy tetraedrlaridan tashkil topgan cheksiz kremniy-kislorodli zanjirlar va ularning kondensatsiyalanishidan vujudga kelgan tasmalar koʻrinishini chizib bering.
9. Qavat-qavat struktura tuzilishiga ega boʻlgan silikatlarni sanab bering.
10. Sinch strukturalarga ega boʻlgan silikatlarga misol keltiring.
11. Oddiy va murakkab metall oksidlari birikmalarining strukturalari haqida nimalarni bilasiz?
12. Orolsimon, halqasimon, zanjirsimon, tasmasimon, qavat-qavat va sinchli silikatlarga mansub boʻlgan kremniy-kislorodli radikallar qanday yoziladi?

5- BOB. SILIKATLARNING SUYUQ VA SHISHASIMON HOLATI

34- §. Suyuq holatdagi modda tuzilishi

Suyuq holatdagi modda oʻz tuzilishi boʻyicha gaz va qattiq holatdagi moddalarning oʻrtasida turadi. U zichligining yuqoriligi, siqilishga moyil emasligi va molekulalararo bogʻlanish kuchining kattaligiga koʻra qattiq moddalarga yaqin boʻlsa, izotrop xususiyatlari va oquvchanligiga koʻra gazlarga yaqin turadi.

Kristallarning suyuqlanish jarayonini kuzatish natijasida temperatura oshishi bilan ionlarning tebranish amplitudasi oshib, kimyoviy bog'larning uzilishi va ularning qo'shilib ketishi natijasida kristall asta-sekin yumshab yuqori qovushqoqlikka ega bo'lgan suyuqlikka aylanishi taxmin qilinadi.

Agar kristallning suyuqlanish temperaturasi yuqori bo'lmasa, suyuqlangan moddaning tuzilishi kristallning tuzilishiga o'xshash, lekin u bo'sh, zich bo'lmagan tuzilishga ega bo'ladi. Suyuqliklarda yaqin masofa tartibli saqlanib qoladi.

Agar kristallarni qizdirish davrida kimyoviy bog'larning uzilishi tez va bir tekis bo'lmasa, unda suyuqlanish temperaturasi atrofida materialda metastabil suyuq fazadan iborat, xaotik tartibda joylashgan mikromaydonlar paydo bo'ladi, natijada oson qo'zg'aluvchan suyuqlik hosil bo'ladi. Suyuqliklarning tuzilishi haqida 3 ta gipoteza mavjud:

1. Nuqsonlardan x oli Bernal suyuqligi.

Bunda suyuqlikning strukturasi kristallning strukturasi mos tushadi. Kristallning suyuqlikka o'tishida bog'lar uzilmaydi, balki jipslashuv kuchlari uziladi. Suyuqlikda nuqsonlar bo'lmaydi, faqat kristallarning geometriyasida biroz chetga og'ish kuzatiladi, u suyuqlanish temperaturasi atrofida yuqori qovushqoqlikka ega bo'ladi.

2. Yo'naltirilgan mikrokristalik sibotaksik Styuart suyuqligi.

Bunda suyuqlik tartibli molekulalardan tuzilgan bo'lib, ularda molekulalararo kuchsiz bog'lanish, molekulalarning ichida esa kuchli bog'lar ta'sir etadi, suyuqlik molekulalari yo'naltirilishga moyil.

3. Kvazikristalli tartibsiz Frenkel suyuqligi.

Bunday suyuqliklarda ionlar to'plami bo'lib, ularning tuzilishi o'zgarib turadi. Bunda kristallni qizdirish davrida struktura nuqsonlari yig'ilib qolib, suyuqlanish temperaturasi yetgach, kristall bir zumda suyuqlanib qoladi. Hosil bo'lgan suyuqlikning qovushqoqligi past bo'ladi. Silikat moddalarning suyuqlanishi natijasida hosil bo'lgan moddalarni suyuqliklar deb hisoblashga asos bor. Ularni dissotsialangan elektrolitlar deb qarash mumkin.

35- §. Suyuq holatdagi silikatlarining xossalari

Qovushqoqlik — moddaning tuzilishi bilan chambarchas bogʻliq boʻladi, bir xil temperatura sharoitida anion kompleksi qancha murakkab boʻlsa, suyuqlikning qovushqoqligi shuncha yuqoridir. Yuqori temperatura sharoitida qovushqoqlikning temperatura bilan bogʻlanishi Frenkel iborasi bilan aniqlanadi:

$$\ln \eta = A + B / T,$$

bu yerda: A va B — konstantalar, ular suyuqlikning tabiatiga bogʻliq; T — absolut temperatura.

Qovushqoqlikni oʻrganish shisha pishirishda, oʻtga chidamli moddalarni va keramika materiallarini kuydirishda, oʻtga chidamli materiallarning shlak moddasi taʼsirida yemirilishida, silikatlar texnologiyasi jarayonlaridagi diffuziya, kristall va suyuq fazalarning taʼsirlanish jarayonlarida muhim ahamiyatga ega.

Qovushqoqlikni aniqlash. Buning uchun platina va rodiy, toza temir yoki granitdan ishlangan silindr yoki shar elektr pechi ichida joylashtirilgan suyuqlik bilan toʻldirilgan tigelga tushiriladi. Bunda silindr yoki shar sterjen yordamida poʻlat sim yordamida pechning tashqarisidagi aylanuvchi qismga osiladi. Aylanuvchi moddani ushlab turuvchi qurilma tepa qismda boʻlimlarga ajratilgan gorizontall holdagi limba bilan bogʻlangan. Bunda tepa qurilmaning ushlab turuvchi qismidagi yoritgich nurni markaziy sterjendagi oynagacha uzatadi va u yerdan nur limbaning boʻlimlariga kelib tushadi. Limbaning nur tushgan boʻlaklarini sanagan holda sistemani aylantira boshlaymiz. Bunda ichki ishqalanish kuchi yordamida sharcha simni buray boshlaydi. Limbaning aylanish tezligi bilan sharning aylanish tezligi tenglashganda buralish burchagi eng katta qiymatga ega boʻladi va uning kattaligini limbadagi nurning tushishi orqali aniqlab olish mumkin. Qovushqoqlikning ortishi bilan simning buralish burchagi ham ortib boradi:

$$H = K \varphi / \omega,$$

bu yerda: ω — limbaning aylanishlar soni; H — qovushqoqlik koeffitsiyenti; K — asbob konstantasi; φ — buralish burchagi.

Aniqlash 1400—1500°C da olib boriladi, bunda har 10—30°C da suyuqlik sovutiladi va shu temperaturada 15—20 minut tutib turiladi va qovushqoqlik — temperatura bog‘lanishi aniqlanadi. Temperaturaning oshishi bilan suyuqliklarning qovushqoqligi kamayadi, bunga sabab modda ichida Broun harakati kuchayib, struktura guruhlarini orasidagi bog‘larning kuchsizlanishi va uzilishi ro‘y beradi va assotsiatsiyalar parchalanadi. Suyuqlangan qumtuproqning qovushqoqligi yuqori bo‘lib, 2000°C da $2,83 \cdot 10^4$ puzaga tengdir. Moddaning qovushqoqligini SiO_2 , Al_2O_3 va ZrO_2 lar oshiradi, Na_2O , K_2O , Li_2O , PbO , BaO va ZnO lar esa kamaytiradi.

Silikat sistemalarning ozod yuza energiyasi. 2 ta faza orasidagi chegara yuzasi birligini hosil qilishga sarflangan energiya miqdori to‘la yuza energiyasi deyiladi:

$$E_s = \sigma + q ,$$

bu yerda: σ — ozod yuza energiyasi, ya‘ni ish, erg/sm², ya‘ni yuzaning 1 sm²ga ortishi uchun ketgan ish miqdori; q — sistema tomonidan yutilgan issiqlik, ya‘ni chegara yuzasining hosil bo‘lish yashirin issiqligi.

Ozod yuza energiyasi har doim kamaya boradi. U miqdor jihatdan sirt tarangligiga teng, sirt tarangligi yuzaga nisbatan tangensial yo‘nalishda uzunlik birligiga ta‘sir etgan kuchdir.

Sirt tarangligi shisha va o‘tga chidamli materialni pishirishda, suyuqlanmalarining kristallanishi jarayonida muhim ahamiyat kasb etadi. Masalan, sirt tarangligi ta‘sirida shisha bo‘laklarining uchlari yumaloqlashadi, suyuqlanmadan havo pufakchalari chiqib ketadi va hokazo. Sirt tarangligiga ko‘rsatgan ta‘siri bo‘yicha oksidlar Appen bo‘yicha 3 guruhga bo‘linadi:

1-guruhga sirt bo‘yicha aktiv bo‘lmagan oksidlar: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Li_2O , Na_2O kirib, ular kremnezyom bilan shunday suyuqlanma hosil qiladiki, ularning sirt tarangligi oksidning konsentratsiyasi bilan egri chiziqli bog‘lanishda bo‘ladi.

2-guruhga As_2O_5 va B_2O_3 , PbO va K_2O lar kirib, ularning hammasi sirt tarangligini bir tekis pasaytirib boradi.

3-guruhga sirt-aktiv oksidlar, ya‘ni CrO_3 va V_2O_5 kirib, ularning hattoki juda kichik konsentratsiyasi ham sirt tarangligini katta miqdorda kamaytirib yuboradi. Temperaturaning oshishi bilan sirt tarangligi tez sur‘atlarda pasayadi, keyinchalik

modda yumshab suyuqlana boshlagach, sirt tarangligining o'zgarishi keskin sekinlashadi. Lekin qo'rg'oshinli silikatlarda temperatura oshishi bilan sirt tarangligi ortadi.

Ho'llanish. Bu suyuq va qattiq holatdagi moddalar ta'sirlashuvining alohida holatidir. Tomchining qattiq modda ustida yoyilishi (energetik jihatdan manfaatli bo'lgan holda) o'z-o'zidan ro'y beradi, bunda sistemaning ozod yuza energiyasi kamayadi.

Agar qattiq modda yuzasida suyuqlik tomchisi turgan bo'lsa, u holda quyidagi sirt tarangliklari vujudga keladi: $\sigma_{k,s}$, $\sigma_{s,g}$, $\sigma_{k,g}$.

Ho'llanishda uch fazaning dumaloq chegarasiga tegishli nuqta bo'ladi. Shu nuqtaga ta'sir ko'rsatayotgan sirt taranglik kuchlari har bir faza chegarasiga tangensial holda yo'nalgan burchagi chekka ho'llanish burchagi deb ataladi. Bunda muvozanat sharti quyidagicha:

$$\sigma_{k,g} = \sigma_{k,s} + \sigma_{s,g} \cos \theta.$$

To'la ho'llanish sharoitida va suyuqlikning to'la yetilishi ro'y berganda $\theta = 0$, u holda $\cos \theta = 1$, bunda $\sigma_{k,s} = \sigma_{k,g} + \sigma_{s,g}$.

Ho'llanish qancha yomon bo'lsa, θ shuncha katta va ho'llanish yuzasi shuncha kichik bo'ladi:

$$\cos \theta = \sigma_{k,g} - \sigma_{k,s} / \sigma_{s,g}.$$

θ ning kamayishi bilan suyuqlik qattiq faza ustida borgan sari yupqa qavat tarzida yoyiladi, ya'ni $\sigma_{k,g}$ oshadi. Silikat materiallarning suyuqlanish davrida ular qattiq zarrachalar yuzasiga yoyiladi, bunda sistemaning ozod yuza energiyasi kamayishi kuzatiladi:

Agarda

$$\sigma_{k,s} < \sigma_{k,k} / 2$$

shart bajarilsa, suyuqlik zarrachalar orasiga kiradi.

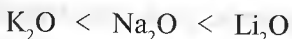
bu yerda: $\sigma_{k,k} - 2$ ta qattiq zarracha orasidagi sirt tarangligi.

Agarda

$$\sigma_{k,s} < \sigma_{k,k} / 2$$

bo'lsa, suyuqlik qattiq zarrachalar orasiga kirmaydi. Ho'llanish to'liq bo'lganda ($\theta = 0$) zarrachalar to'liq sirtining qoplanishiga minimal miqdordagi suyuqlanma kerak bo'ladi. Bu hodisa o'tga chidamli materiallarni pishirish davrida katta ahamiyatga ega,

chunki suyuqlik miqdorining oshib ketishi bu materiallar xususiyatini kamaytirib yuboradi. Yuqori kremnezem suyuqlanmalarining qovushqoqligi yuqori bo'lib, ular metall yuzasiga yomon yoyiladi. Ishqoriy silikatlarining ho'llanishga ta'sir darajasi quyidagi tartibda kechadi:



Ishqoriy-yer metallarda ho'llanish quyidagi qator bo'yicha kechadi:



Keramik yuza bo'yicha eng yaxshi yoyiladigan suyuqliklar qatoriga tarkibida qo'rg'oshin bo'lgan sir kiradi.

Ho'llanish qattiq modda kationining elektromanfiyligi oshishi bilan ortadi va ho'llanish burchagi θ kuchsiz ishqorli yoki amfoter oksiddan Al_2O_3 kuchsiz kislotali va amfoter TiO_2 ga qarab kamaya boradi.

Kislotali oksidlar SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 va CrO_3 ishqoriy oksidlar CaO va Al_2O_3 ga qaraganda yaxshiroq ho'llanadi.

36- §. Shishasimon silikatlarining tuzilish xususiyatlari

Shisha katta ahamiyatga ega bo'lgan va texnikada ko'p miqdorda ishlatiladigan qattiq moddalar. Shishani umuman amorf strukturaga ega deb hisoblanadi. Lekin uning tuzilishi amorf moddalarnikidan ma'lum belgilari bilan ajralib turadi. Shisha yagona bir strukturaga ega emas. Har bir shishasimon modda bir necha turdagi struktura elementlarini tashkil qilishi mumkin. Ularning qaysi turi va qancha miqdorda shishada mavjudligi uning tarkibi va sovitish tezligiga bog'liq.

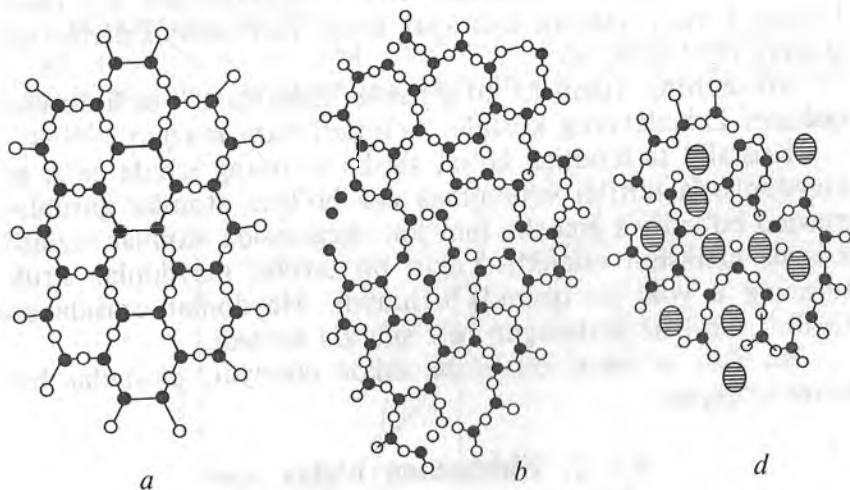
Shishasimon moddalarning eng asosiy struktura xususiyatlaridan biri ularning tuzilishidagi yaqin masofa tartibligining saqlanishidir. Qattiq moddalar tuzilishidagi 2 ta yonma-yon qo'shni atomlar tuzilishidagi tartiblik **yaqin masofa tartibligi** deb ataladi. Strukturadagi bir-biri bilan ma'lum masofada ajralib turgan atomlar tuzilishidagi tartiblik **uzoq masofa tartibligi** deb ataladi.

Ma'lumki, amorf moddalarda atomlar joylashishi bo'yicha yaqin masofa tartibligi ham, uzoq masofa tartibligi ham saqlanmaydi.

Kristall moddalarda ikki xil tartiblik aniq namoyon bo'ladi. Shishasimon moddalarda faqat yaqin masofa tartibligi mavjud bo'lib, uzoq masofa tartibligi saqlanmaydi. Shu xususiyati bilan shisha kristallardan va amorf moddalardan ajralib turadi.

Shishasimon moddalarning tuzilishi to'g'risidagi eng oddiy modelni Zaxareasen yaratgan. U shisha tuzilishini 3 o'lchamdagi to'r (setka) sifatida ifodalab, bu to'rning atomlari orasidagi bog'lanish energiyasi kristallardagi atomlar bog'lanish energiyasiga yaqin ekanligini, lekin to'r tuzilishida strukturaning takrorlanmasligini ko'rsatib o'tgan. Bu borada Zaxareasen bir nechta empirik qonuniyatlarni ko'rsatib o'tgan: a) shisha tuzilishidagi kislorod atomi 2 tadan ortiq bo'lmagan metall atomi bilan bog'langan bo'ladi; b) O_2 li ko'pyoqli prizmalar bir-biri bilan uchlari orqali birikadi va natijada 3 o'lchamli to'rni hosil qiladi.

Eng ko'p tarqalgan SiO_2 kremnezem shishasining tuzilishini ko'rib chiqamiz. Shisha asosida Si va O_2 atomlaridan tuzilgan SiO_2 tetraedrlari yotadi (44- rasm).



44- rasm. Kremnezem kristallari (a) va shishaning Zaxareasen-Uorren bo'yicha sxematik tuzilishi (b, d):

- a — kristall holdagi kremnezemning strukturaviy panjara sxemasi;
- b — kvarts shishasimon strukturaviy panjara sxemasi;
- d — natriy-silikat shishasining strukturaviy panjara sxemasi.

Kremniy-kislorod tetraedrlari bir-biri bilan kislorod atomlari yordamida birikadi. Bu kislorod atomlari ko'prik kislorod deb ataladi.

Kristall holatidagi SiO_2 tuzilishida kremniy-kislorodli tetraedrlar ma'lum bir tartibda joylashgan bo'ladi, ya'ni yaqin masofa va uzoq masofa tartibligi ham saqlanadi. Ularning tuzilish xillari 44- rasm, *a* dagidek bo'lishi mumkin.

Shishasimon kremnezyomning tuzilishida esa kremniy-kislorod tetraedrlarining bir-biriga nisbatan joylashishidagi tartiblik buzilgan bo'ladi, ya'ni uzoq masofa tartibligi mavjud bo'lmaydi; lekin 2 ta yonma-yon atom joylashishida, ya'ni SiO_4 tetraedrlarining ichida atomlar tuzilishi bo'yicha yaqin masofa tartibligi saqlanib qoladi (44- rasm, *b*).

Shishaning tarkibiga biror-bir uchinchi komponent kiritilganda, u 2 xil o'rinni egallashi mumkin. Agarda kiritilgan modda o'z kimyoviy tabiati bo'yicha shisha hosil qiluvchi elementga, ya'ni Si ga yaqin bo'lsa, u to'r ichida kremniy joylarini egallab, u bilan almashadi. Bunday moddalarga Ge, P va B misol bo'ladi. Ular *to'r hosil qiluvchi moddalar* deb ataladi. Agar kiritilgan element kimyoviy tabiati bilan shisha hosil qiluvchi moddadan farqlansa, to'r bo'shliqlaridan joy oladi. Ularga 1 va 2 valentli kationlar kirib, ular *modifikatorlar* deb ataladi (44- rasm, *d*).

Shishaning tuzilishi to'g'risida Zaxareasen ta'limotidan tashqari Lebedevning kristallit ta'limoti ham mavjud.

Kristallit ta'limotiga ko'ra, shisha to'ring ichida ba'zi bir maydonlarda tartibli strukturaga ega bo'lgan atomlar guruhlari mavjud bo'ladi va ana shu maydon chegarasida atomlar tuzilishi kristall tuzilishni eslatadi. Lekin bu tartibli maydonlar strukturaning u yoki bu qismida uchraydi. Maydonlar orasida esa tuzilish tartibsiz joylashgan to'r sifatida bo'ladi.

Bu ikki ta'limot bir-birini inkor etmaydi, aksincha bir-birini to'ldiradi.

37- §. Shishaning o'ziga xos fizik-kimyoviy xususiyatlari

Shisha o'ziga xos quyidagicha fizik-kimyoviy xususiyatlarga ega:

1. Izotropik, ya'ni shishaning xossalari turli yo'nalishda bir xil bo'ladi, ya'ni o'zgarmaydi.

2. Shishasimon holatdagi moddaning ichki energiya zaxirasi kristall moddaning ichki energiyasidan yuqori bo'ladi.

3. Shisha suyuqlanmasining suyuq holatdan qattiq holatga o'tish jarayoni kristallanish jarayonidan farq qiladi. Suyuqlanmalarning qotish jarayonida kristall hosil bo'lganda kristallanish temperaturasida qovushqoqlik keskin sur'atda o'sib, modda birdan qattiq holatga o'tib qoladi. Shisha suyuqlanmasi qotganda esa temperatura pasaya borishi bilan uning qovushqoqligi sekin-asta oshib boradi va, natijada, modda qattiq jismga aylanadi, bunda shishaga o'tish uchun katta temperatura intervali kerak bo'ladi. Bunda suyuq holatdan qattiq holatga o'tish takror xarakterga ega va qayta-qayta takrorlanishi mumkin.

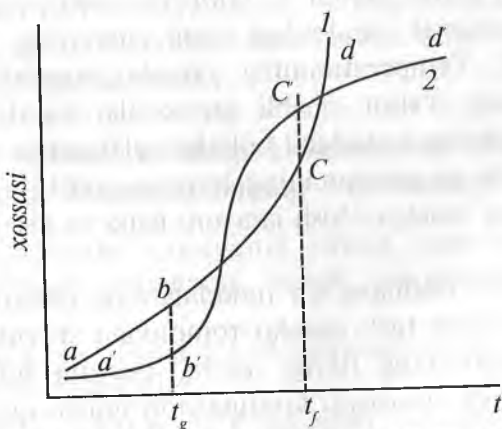
4. Shishaning hosil bo'lishi jarayonida uning xossalari ham ma'lum bir tarzda o'zgarib boradi, ya'ni shishaning fizik-kimyoviy xossalari suyuq holatdan qattiq holatga o'tishida uzluksiz tarzda o'zgaradi (45- rasm):

1— solishtirma hajm;

2— issiqlik saqlashi;

3 ta uchastka ma'lum:

a) $a-b$ va $a'-b'$ past temperatura maydoni, unda shishaning xossalari temperatura bo'yicha to'g'ri chiziq bo'ylab o'zgaradi;



45- rasm. Shishaning solishtirma hajmi (1) va issiqlik saqlashi (2) ning temperaturaga bog'liqligi.

b) $c-d$ va $c'-d'$ yuqori temperatura maydoni, bunda ham uning xossalari to'g'ri chiziq bo'ylab o'zgaradi;

d) $b-c$ va $b'-c'$ maydonida xossalar egri chiziq bo'yicha o'zgaradi;

t_g — past temperaturali maydonning oraliq maydonga o'tish nuqtasi, unda shisha mo'rt bo'ladi;

t_f — yuqori temperaturali maydonning oraliq maydonga o'tish temperaturasi. Oddiy shisha uchun $t_g = 420-560^\circ\text{C}$; $t_f = 680-700^\circ\text{C}$ ga teng.

t_g va t_f ning oralig'i *anomal interval* yoki *shishalanish intervali* deyiladi. Bu intervalda shisha plastik holatda bo'ladi, unda shishaning hamma xossalari uzluksiz tarzda o'zgaradi, ya'ni zichlik, sindirish ko'rsatkichi, kengayish koeffitsiyenti, qovushqoqlik, issiqlik sig'imi, entalpiya va boshqalar t_g — *shishalanish temperaturasi* deyiladi. $t_g - t_f$ oraliq bir necha o'ndan yuzlab gradusga boradi, qovushqoqlik esa t_g da 10^{13} Pa s va t_f da 10^9 Pa · s ga yetadi.

38- §. Shishaning hosil bo'lish shartlari

Shishalanish jarayoni relaksatsion jarayon hisoblanadi. Bunda moddaning shishasimon holatga o'tishi sovitish tezligiga bog'liq bo'ladi.

Temperaturaning pasayishi bilan suyuqlanmaning strukturalari uzluksiz o'zgarib boradi. t_g temperaturadan past sharoitda suyuqlanma minimal miqdordagi ozod energiyaga ega bo'lgan holatga o'tadi. Temperaturaning yanada pasayishi natijasida qovushqoqlikning o'sishi sababli zarrachalar harakati kamayib suyuqlanma o'zining metastabil holatiga relaksatsiya qilib olishga ulgurmay qoladi va strukturaning muzlab qolishi kuzatiladi.

Shishasimon holatga o'tish jarayoni ichki va tashqi omillarga bog'liq.

Ichki omillar boshlang'ich moddalarning tabiati bilan belgilanadi. Bu omillar turli olimlar tomonidan sharhlab o'tilgan:

A) Goldshmidtning fikriga ko'ra, ma'lum bir oksidning shisha hosil qilish xususiyati kordinatsion qurshovga bog'liq va kristall strukturada to'rt qirrali tuzilishga ega bo'lgan SiO_2 , CeO_2 , P_2O_5 larga xosdir (Kordinatsion son-4).

B) Zaxareasen esa oksidlarni shisha hosil qilish xususiyatiga ko'ra 3 turga bo'lgan:

1) shisha hosil qilmaydigan oksidlar: Mg^{2+} , Li^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Ba^{2+} , K^+ ;

2) shisha hosil qiluvchi oksidlar: B^{3+} , P^{5+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , As^{5+} ;

3) oraliq oksidlar: Be^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} .

Birinchi guruhga R_2O va RO turdagi oksidlar, ikkinchi guruhga RO_2 va R_2O_5 , R_2O_5 kiradi; uchinchi guruhga kirgan oksidlar esa o'z holicha shisha hosil qilmaydi, lekin boshqa oksidlar bilan birgalikda bu xususiyatga egadir;

B) Vinter-Klyayn ta'limotiga ko'ra, shisha hosil qiluvchi elementlarning tashqi elektron konfiguratsiyasi quyidagicha bo'ladi:

VI guruh: O, Si, Se, Te — s^2p^4 ;

V guruh: N, P, As, Sb, Bi — s^2p^3 ;

IV guruh: C, S, Ge, Sn, Pb — s^2p^2 ;

III guruh: B, Al, Ga, In, Tl — s^2p^2 .

Eng yaqqol shisha hosil qiluvchilar VI gruppada elementlaridir (s^2p^4). Birorta ham tashqi p elektroni bo'lmagan elementlar shisha hosil qila olmaydi, ular I va II gruppada elementlariga mansubdir.

Sovitish tezligi. Ma'lum bo'lishicha, sovitish tezligini oshirish natijasida shishalanish chegarasini kengaytirish mumkin. Shu tariqa quyidagi metallmaslar: Ge, Te, Si, Bi, Sb, As va metallar: Al, V, Cr, Fe, Ni, Pd, Zr, Hf, Mo, Re, Nb, Ta va W asosida shisha olingan.

Lekin ko'pgina monometall suyuqlanmalarning shishalanishi juda qiyin. Metallarni metalloidlardan bilan qo'shib, shisha olish biroz yengil kechadi.

39- §. Kristall holidagi kremnezyom bilan shisha holidagi kremnezyomning tuzilishidagi farqlar

Appen bo'yicha noorganik shisha materiallar quyidagi turlarga bo'linadi: elementar, oksidli, galogenidli, xalkogenidli va aralash.

Elementar shisha bir elementdan olingan shishadir (S, Se, As, P va boshqalar).

Oksidli shishalar oksidlar asosida olinadi. Ular silikatli, boratli, fosfatli, germanatli, telluritli, vanadiyli va boshqalar bo'lishi mumkin.

Xalkogenidli shishalarda kislorod rolini S, Se yoki Te lar o'ynaydi.

Galogenidli shishalarning asosida BeF_2 yotadi.

Aralash shishalar shisha hosil qiluvchi oksidlarni galogenidlar, xalkogenidlar bilan qo'shib tayyorlangan massadan olinadi.

Eng asosiy va tan olingan gipoteza Lebedev va Zaxareasen gipotezalaridir. Zaxareasen-Uorren nazariyasiga ko'ra shishadagi atomlar ham kristall moddalardagi atomlar kabi uzluksiz tarzda to'r hosil qiladi. Lekin bu panjara simmetrik va davriy emas, shu sababdan shishaning ichki energiyasi kristall moddanikidan ko'p bo'ladi. Kristall panjarada kremniy-kislorodli tetraedr-larning bir-biriga nisbatan joylashishi qonuniy ravishda, shishada esa ularning bir-biriga nisbatan joylashishi ixtiyoriy bo'ladi.

Kristall modda bilan shishasimon modda tuzilishidagi o'xshashlik shundan ibroratki, ikkala holda ham uzluksiz tarzdagi kremnezyom sinchi mavjud bo'lib, ionlar bir-biriga nisbatan koordinatsion prinsip asosida joylashadi.

Kristall holiday kremnezyomlar bilan shisha holiday kremnezyomning tuzilishida quyidagi farqlar mavjud:

— kristallda kremniy-kislorodli sinch simmetriya qonun-lariga bo'ysunadi, shishada u betartib joylashadi;

— kristall sinchning tashqarisidagi kationlar panjaradagi ma'lum joylarni egallaydi, shishada esa sinch oralig'idagi bo'shliqda joylashib, kislorodning manfiy zaryadini qoplaydi;

— kristallning boshlang'ich komponentlari ma'lum bir miqdoriy nisbatda bo'ladi, shishada ular istalgan miqdorda aralashadi.

Lebedevning kristallit gipotezasi. Bu gipotezaga ko'ra silikat shisha yashirin kristall holatda tuziladi, ya'ni cheksiz sonli mayda kristallchalardan iborat bo'ladi. Bu kristallchalar shunchalik maydaki, ularni tekshirish orqali aniqlash qiyin. Kristall-chalarning to'planishi asosida shishada tartibli joylashgan atom-lardan iborat mikrostruktura vujudga keladi va *kristallit* deb ataladi. Kristallitlarning markaziy qismida atomlar tartibli joylashadi, qirradi esa bir mikromaydondan ikkinchisiga o'tish

joyidan hosil qilinadi. Kristallitlarning xususiyatlaridan biri ularda fazalar chegarasi bo'lmaydi. Kristallitlar ma'lum sharoitda kristallga aylanishi mumkin. 60 yildan ortiq vaqt davomida shishaning tuzilishi to'g'risida munozaralar ketmoqda. Lekin shu vaqtgacha aniq bir xulosaga kelinmagan. Lekin aniq qilib aytish mumkinki, shisha mikro bir jinsli bo'lmagan tuzilishga ega, ya'ni u oddiy tarzda amorf modda emas.

Shishaning mexanik, optik, elektrofizik, issiqlik xossalari mavjud. Ularga qovushqoqlik, shishaning kristallanib qolish xususiyati, zichlik, taranglik, mustahkamlik, qattqlik, mo'rtlik, suyuqlanish xususiyati, termik kengayish koeffitsiyenti, termik bardoshlilik, issiqlik sig'imi, issiqlik o'tkazuvchanlik, yorug'likni sindirish ko'rsatkichi, yorug'likni yutishi, yorug'likni o'tkazib yuborishi, kimyoviy mustahkamligi kiradi.

Tayanch so'z va iboralar

Yaqin masofa tartibli, uzoq masofa tartibli, to'r ko'priklar, kislorod, to'r hosil qiluvchi komponent, modifikator.

② *Nazorat savollari*

1. Suyuq holatdagi moddaning tuzilishi haqida nimalarni bilasiz?
2. Suyuq holatdagi silikatlar qanday xossalarga ega?
3. Suyuq holatdagi moddalarning tuzilishi haqida qanday gipotezalar mavjud?
4. Shishaning tuzilishi haqida Zaxareasen gipotezasining mohiyati nimadan iborat?
5. Shishaning tuzilishi haqidagi Lebedev gipotezasining mazmun-mohiyati nimadan iborat?
6. Shishaning tuzilishida modifikatorlarning roli qanday?
7. Shisha hosil qiluvchilarga qanday elementlar kiradi?
8. Qovushqoqlik deganda nima tushuniladi?
9. Sirt tarangligini oshiruvchi va pasaytiruvchi oksidlar qanday oksidlar hisoblanadi?
10. Shishalarda yaqin masofa tartibli mavjudmi?

6- BOB. QATTIQ MODDALARNING ZONALAR NAZARIYASI

40-§. Kristallarda energiya zonalarining hosil bo'lishi

Ma'lum bir element, masalan natriy atomi elektronlarining energetik sxemasini ko'rib chiqamiz. 2 ta atomni bir-biridan ular orasidagi ta'sir umuman yo'qolgan masofagacha uzoqlashgan deb tasavvur etamiz. U holda har bir natriy atomidagi elektronlarning energetik sxemasi alohida olingan va natriy atomining bir-biridan chegaralangan elektronlari energetik sxemasiga mos tushadi. Elektron holati energetik sxemasini potensial o'ra holida aks ettiramiz (46- rasm).

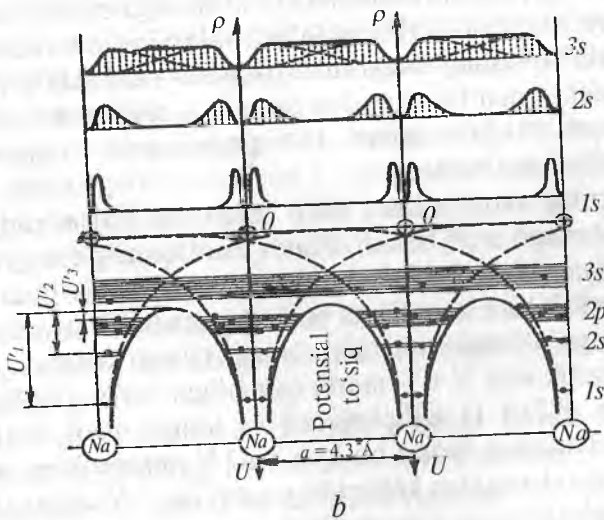
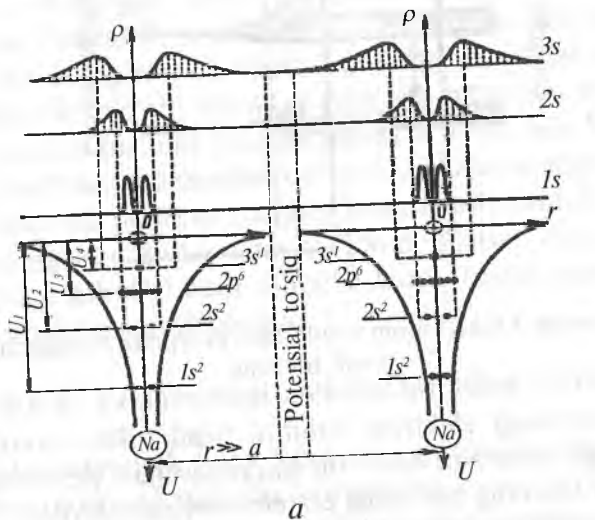
Natriy elementida $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ elektronlar sathi mavjuddir. Unda $1s$, $2s$, $2p$ sathlar elektronlar bilan batamom to'lgan, $3s$ sathi esa yarmigacha to'lgan. Chegaralangan 2 ta atom bir-biridan kristall panjara doimiysi bo'lgan a ga nisbatan katta masofaga uzoqlashgan. Shu sababli ular orasida potensial to'siq mavjud bo'lib, bu to'siq elektronlarni bir atomdan ikkinchi atomga erkin harakat qilishiga imkon bermaydi (46-rasm, *a*).

Potensial to'siqning qalinligi $r \gg a$ (a — panjara doimiysi), to'siqning balandligi turli sathda joylashgan elektronlar uchun turlichadir. Masalan, $1s$ elektronlari uchun U_1 , $2s$ elektronlari uchun U_2 , $2p$ elektronlari uchun U_3 va $3s$ elektronlari uchun U_4 ga teng, ya'ni elektronlar sathidan 0 sathgacha bo'lgan masofaga teng. Potensial to'siq elektronlar harakatiga to'sqinlik qiladi. Shu sababdan bu elektronlar erkin harakat qila olmaydi.

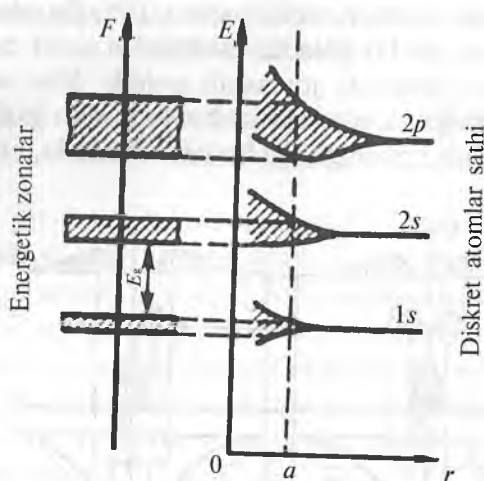
Endi, hosil bo'lgan energetik sxemani asta-sekin uning simmetriyasiga ta'sir ko'rsatmay siqa boshlaymiz. Atomlar bir-biriga yaqinlasha borgan sari ular orasida ta'sir kuchi vujudga keladi va $r = a$ holatda ta'sirlashish natriy kristali panjarasining ta'sirlanish kuchiga yetadi. Bu holda energetik sxemadagi potensial o'ra chiziqlari bir-birini qoplab, natijaviy yangi potensial to'siqlarni vujudga keltiradi. Bu to'siqlar avvalgi nol sathdan ancha pastda joylashgandir (46-rasm, *b*).

Atomlarning yaqinlashishi potensial to'siqning qalinligini a gacha, to'siqning balandligini esa turli elektron sathlari uchun turlicha pasaytiradi. Bunda $1s$, elektron sathi uchun to'siqning

balandligi U'_1 , 2s elektron sathi uchun U'_2 , 2p elektron sathi uchun U'_3 ga teng bo'lib qoladi, 3s elektron sathi esa potensial to'siq chizig'idan yuqorida joylashib qoladi. Shu sababdan 3s elektronlari hech qanday to'siqsiz bir atomdan ikkinchi atom tomon harakat qilish imkoniga ega bo'ladi. Natijada, bu elektronlar



46-rasm. Ikkita natriy atomi elektronlarining energetik sxemasi: a — atomlar bir-biridan uzoqlashgan holat; b — atomlar bir-biriga yaqinlashgan holat.



47-rasm. Diskret atom sothlaridan energetik zonalar
hosil bo'lishi.

bir xil zichlikdagi elektron bulutini hosil qilib, umumlashgan elektronlarga aylanadi. Ana shu umumlashgan elektronlar *erkin elektronlar*, ularning yig'indisi esa *elektron gazi* deyiladi.

Atomlarning yaqinlashishi valent elektronlarga erkinlik beribgina qolmay, quyi elektron sathidagi elektronlarning harakatini ham osonlashtiradi. To'siqning torayishi va pasayishi natijasida quyi sathda joylashgan elektronlar bir atomdan ikkinchi atomga potensial to'siq tunellari orqali o'tishi mumkin. To'siq qancha tor va past bo'lsa, o'tish shuncha oson bo'ladi.

Atomlarning yaqinlashishi farqi natijasida ular orasida ta'sir kuchlari borgan sari ortib boradi. Bunda elektronning energiya sathi kristall panjara hosil bo'lish jarayonida bir-biriga juda yaqin joylashgan kichik-kichik sathlarga bo'lingandek bo'lib tuyuladi. Ana shu sathlarning yig'indisi energetik zonani vujudga keltiradi. Agarda atomda energetik sath $2l + 1$ marta qaytarilgan bo'lsa, undan hosil bo'lgan zona $N(2l + 1)$ sathchalarni o'z ichiga oladi, natijada s sathi N sathchalardan iborat bo'lgan va $2N$ elektronlarni sig'dira oladigan s zonani vujudga keltiradi. p sathi esa $3N$ sathchalardan iborat va $6N$ elektron sig'dira oladigan p zonani vujudga keltiradi.

Demak, atomga taalluqli bo'lgan elektron energiyasining sathlari o'rnida kristalda diskret energiya zonolari hosil bo'ladi (47-rasm).

Energiya zonalari — bu elektron energiyalari miqdorining uzluksiz qatori bo'lmay, balki diskret energiya sathlarining sistemasidir.

Atomlardan kristall hosil bo'lganda yuz beradigan ko'p o'zgarishlar valent elektronlari holatida yuz beradi. Shu sababdan, ulardan hosil bo'lgan elektron zonalari eng qalin hisoblanadi. Atom bilan mustahkam joylashgan ichki sathlardagi elektronlar esa birozgina o'zgarib, ulardan hosil bo'lgan zonalar avvalgidek uncha qalin bo'lmaydi. Shunday qilib, atomdagi har bir energiya sathiga kristalda ma'lum energiya zonasi to'g'ri keladi. Bu energiya zonalari **ozod energiya zonalari** deb ataladi. Ozod energiya zonalari bir-biri bilan taqiqlangan energiya bilan ajralib turadi. Atomdagi elektronning energiyasi qancha katta bo'lsa, ozod energiya zonalarning qalinligi ham shuncha katta, taqiqlangan energiya zonalari shuncha kichik bo'ladi.

41-§. Zonalarning elektronlar bilan to'lishi

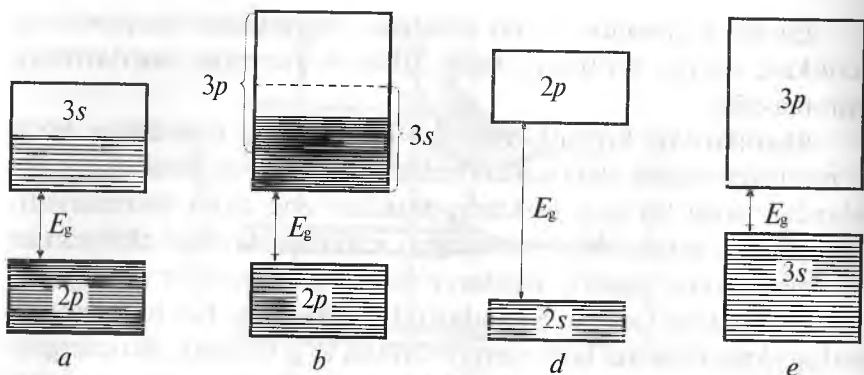
Har bir energetik zona faqat ma'lum miqdordagi energetik sathlardan tashkil topadi. Pauli prinsipiga ko'ra, har bir energiya sathida 2 tadan ortiq elektron bo'lishi mumkin emas.

Agarda qattiq modda tarkibida elektronlarning soni chegaralangan bo'lsa, u holda faqatgina quyi energetik zonalargina elektronlar bilan to'lgan bo'ladi.

Energetik zonalarning elektronlar bilan to'lish xarakteriga qarab, barcha qattiq moddalar 2 ta katta guruhga bo'linadi:

1-g u r u h. Elektronlar bilan batamom to'lgan zona ustida elektronlar bilan qisman to'lgan zona joylashgan bo'ladi. Agar atom tarkibida elektronlar bilan to'liq bo'lmagan sath mavjud bo'lsa, bunday holat ro'y beradi. Elektronlarning bunday joylashish holati, asosan, metallarga, jumladan ishqoriy metallarga xosdir (48-rasm, a, b).

2-g u r u h. Batamom to'lgan zonalar ustida bo'sh zonalar joylashadi. Bu guruhga Mendeleev davriy sistemasining IV gruppada elementlari — olmos modifikatsiyasidagi uglerod, kremniy, germaniy va olmos strukturasiidagi kulrang qalay kiradi. Bu guruhga yana ko'pgina kimyoviy birikmalar: metall oksidlari, nitridlar, karbidlar, ishqoriy metallarning galogenidlari ham kiradi (48-rasm, d, e). Zonalar nazariyasiga ko'ra, tashqi valent elektronlari qaysi



48-rasm. Energiya zonalarining elektronlar bilan to'lish xarakteri:
a va b — 1-guruh moddalarda; *d va e* — 2-guruh moddalarda.

qattiq moddada bo'lganligidan, ya'ni metallarda yoki dielektrlarda bo'lishidan qa'tiy nazar, bir xil harakat erkinligiga egadir. Bunda elektronlarning bir atomdan ikkinchi atomga o'tishi tunnel orqali namoyon bo'ladi. Demak, qattiq moddalarda erkin harakat qiluvchi elektronlarning mavjud bo'lishi o'sha moddada elektr tokining vujudga kelishi uchun yetarli bo'lmagan shartdir.

Agar energetik zonalarining tashqarisi elektronlar bilan qisman to'lgan bo'lsa (1-hol), kuchsiz elektr maydoni bu elektronlarga qo'shimcha impuls berib, ularni o'zining yonida joylashgan bo'sh sathlarga uzatishga qurbi yetadi. Natijada qattiq moddada elektronlarning tashqi elektr maydoni yo'nalishiga qarama-qarshi yo'nalishda majburiy harakati yoki oqimi vujudga keladi va elektr toki paydo bo'ladi. Shu sababdan birinchi holdagi tuzilishga ega moddalar *elektr o'tkazuvchan moddalar* deb ataladi.

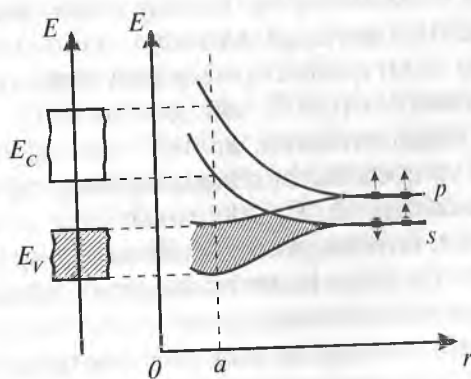
Ikkinchi holda valent zonasi elektronlar bilan to'liq bo'lib, bo'sh zonadan ancha katta bo'lgan taqiqlangan zona orqali ajralib turadi. Agar bunday moddalarga elektr maydoni ta'sir ko'rsatsa, u elektronlarni quyi zonadan yuqori zonaga itarib chiqarishga kuchi yetmay qoladi. Shu sababdan bunday moddalarda elektronlarning majburiy harakati ro'y bermaydi va elektr toki ham vujudga kelmaydi. Bunday qattiq moddalar, odatda, nolga teng bo'lgan elektr o'tkazuvchanlikka egadir, ya'ni ular dielektrlardir.

2-guruh moddalar taqiqlangan energiyaning kattaligiga qarab shartli ravishda ikkita guruhchaga bo'linadi:

- sof dielektriklar;
- yarimo'tkazgichlar.

Taqiqlangan energiya kattaligi 3 e.v. dan katta bo'lgan qattiq moddalar **sof dielektriklar** hisoblanadi. Agarda taqiqlangan energiya kattaligi 1 e.v. dan kichik bo'lsa, u holda modda yarimo'tkazgich hisoblanadi. Misol uchun Si va Ge ni olsak, Si taqiqlangan energiya zonasining kattaligi 1,8 e.v. ga, Ge da 0,66 e.v. ga teng, bu moddalar yarimo'tkazuvchanlik xususiyatiga ega. Demak, yarimo'tkazgichlarning o'tkazuvchanligi hayajonlangan o'tkazuvchanlikdir, ya'ni ularda elektr tokining vujudga kelishi uchun tashqi omil ta'siri bo'lishi kerak. Tashqi omil elektronlarga qo'shimcha energiya berib, ularni to'liq bo'lgan valent zonasidan ancha yuqorida joylashgan bo'sh o'tkazuvchanlik zonasiga itarib chiqarishga yordam beradi.

Endi ana shu 2 ta elementda energetik zonalarning hosil bo'lish sxemasini ko'rib chiqamiz. Bu sxema olmos strukturasi ega bo'lgan barcha moddalar uchun xosdir. Bu elementlar 4 ta valent elektronlarga ega bo'lib, ular $2s$, $2p$ sathlarni egallaydilar. Atomlar qo'shilishidan kristall panjara vujudga kelganda s va p sathlar bir-birini qoplab, shunday ikkita zonani hosil qiladiki, bu zonalarning har birida elektronlarning 4 holati namoyon bo'ladi, ya'ni $1s$ va $3p$ holat. Natijada, barcha 4 ta elektron faqat quyi zonada joylashadi va yuqoridagi zona bo'sh qoladi (49-rasm).



49-rasm. Olmos strukturasi ega bo'lgan elementlarda energiya zonalarning hosil bo'lish sxemasi.

Tayanch soʻz va iboralar

Potensial oʻra, potensial toʻsiq, elektron gaz, energetik zona, taqiqlangan zona, oʻtkazgich, dielektrik, valent zona, oʻtkazuvchanlik zonasi.

② *Nazorat savollari*

1. Natriy atomi elektronlarining energetik sxemasini tushuntirib bering.
2. Kristallarda energiya zonalari qanday hosil boʻladi?
3. Zonalar nazariyasining mohiyati nimadan iborat?
4. Elektron energiya sathlari bilan energiya zonalari orasida qanday farq bor?
5. Pauli prinsipida nima haqida soʻz yuritiladi?
6. Zonalar nazariyasiga koʻra, moddalar necha guruhga boʻlinadi?
7. Yarimoʻtkazgichlarning energetik zonalari qaysi usulda tashkil topgan?
8. Oʻtkazgichlarning energetik zonalari qanday hosil boʻladi?
9. Dielektrlarda energetik zonalar qanday sxema boʻyicha hosil boʻladi?
10. Kremniyda elektron energetik zonalar qanday usulda tuziladi?

7- BOB. SILIKAT VA QIYIN ERIYDIGAN NOMETALL MATERIALLARNING ELEKTR XUSUSIYATLARI

42- §. Elektr xususiyatlari boʻyicha moddalarning sinflari

Texnik keramika, elektr izolyatsion va olovbardosh keramika, texnik shisha va sitall materiallarning ishlatilish sohalari ularning elektr xossalriga bevosita bogʻliq. Bunday materiallarning muhim elektrofizik xossalriga quyidagilar kiradi:

— solishtirma elektr qarshilik $\rho = 1/\sigma$ ($\text{om} \cdot \text{sm}$) yoki solishtirma elektr oʻtkazuvchanlik σ ($\text{om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$);

— dielektrik singdiruvchanlik ϵ ;

— dielektrik yoʻqotishlar burchagining tangensi $\text{tg}\delta$;

— elektr mustahkamlik E_{mus} (kv/mm).

Pyezokeramika, ferromagnit va kondensatorbop keramikadan yasalgan buyumlar qoʻshimcha ravishda yana boshqa elektrofizik xossalarga ham ega boʻlishi kerak.

Hamma qattiq moddalar elektron energiya spektrining xarakteriga qarab, 2 ta asosiy guruhga boʻlinadi:

— metallar;

— metallmaslar.

Metallarga valent elektronlarini aktivlash energiyasining miqdori nolga teng bo'lgan moddalar kiradi. Metallmaslarda esa aktivlash energiyasi noldan kattadir, ya'ni $\Delta E > 0$ bo'ladi.

Metallar elektr tokini yaxshi o'tkazadi. Ularning elektr qarshiligi juda kichkina. Metallarga tashqaridan elektr maydoni ta'sir ettirilsa, ularda zichligi elektr maydon kuchlanishiga proporsional bo'lgan elektr toki vujudga keladi:

$$j = \sigma_v E \text{ yoki } \sigma_v = j/E,$$

bu yerda: j — elektr tokining zichligi, A/m^2 ; E — elektr maydon kuchlanganligi, V/m ; σ_v — proporsionallik koeffitsiyenti bo'lib, u solishtirma hajmiy o'tkazuvchanlik (hajm birligiga to'g'rilangan o'tkazuvchanlik) deb ataladi, o'lchov birligi: $om^{-1} \cdot m^{-1}$; $om^{-1} \cdot sm^{-1}$.

Elektr o'tkazuvchanligiga ko'ra barcha tabiiy va sun'iy materiallar 3 sinfga ajraladi:

1 - sinf. O'tkazuvchan moddalar (metallar) $10^{-2} om \cdot sm$ dan kam elektr qarshilikka ega. Tabiiy moddalar orasida sof tug'ma metallar eng yaxshi elektr va issiqlik o'tkazuvchilar hisoblanadi. Metallar, elektrolitlar va plazmalar elektr o'tkazgichlar turkumiga kiradi. Metallarda erkin elektronlar, elektrolitlarda musbat va manfiy ionlar, plazmalarda esa erkin elektronlar va musbat hamda manfiy ionlar tok tashuvchilar hisoblanadi;

2 - sinf. Yarim o'tkazgichlar, ularda elektr qarshilik $10^9 \cdot 10^{-2} om \cdot sm$ oralig'ida bo'ladi. Ularga yuqori elektron o'tkazuvchanlikka ega bo'lgan germaniy, kremniy, surmaning ba'zi bir birikmalari, oltingugurt, tellur, past elektron o'tkazuvchanlik bilan xarakterlanadigan olmos, rux sulfidi, ba'zi metall oksidlari, ionli o'tkazuvchanlikka ega bo'lgan elektrolitlar — betaglinozyom, ishqorli galogenlar va boshqalar kiradi;

3 - sinf. Dielektriklar, ular $20^\circ C$ da $10^9 om \cdot sm$ dan yuqori elektr qarshiligiga ega. Bunday moddalar qatoriga dala shpati, pirosfen, melilit, mullit, granat, vollastonit va boshqa silikatlar kiradi. Ko'pgina shishalar uchun ham dielektrik xossalari xosdir.

Elektr o'tkazuvchanlikni ta'minlovchi elektronlar energiyasi qattiq moddalarda xohlagan qiymatga egalik qilishi mumkin emas. Elektronlar egallab turgan energiya sohalari (ruxsat etilgan zonalar), odatda, elektron egallay olmaydigan energiya intervallari (taqiqlangan zonalar) bilan almashinib turadi (50-rasm).

Ko'pgina metallar, murakkab kimyoviy birikmalar va ba'zi yarimo'tkazgichlar past temperaturada o'ta o'tkazuvchan holatni



50-rasm. Turli jismlarda energiya zonalarining taqsimlanish sxemasi.

namoyon qiladi. O'tkazgichlar temperaturasi ma'lum kritik temperatura T_k dan pasayganda ularning elektr o'tkazish qarshiligining nolgacha pasayish xossasi **o'ta o'tkazuvchanlik** deyiladi. 1911-yili niderlandiyalik fizik X.Kamerling-Onnes birinchi marta temperaturasi $4,12^\circ\text{K}$ bo'lgan simobning o'ta o'tkazuvchanlik holatiga o'tishini aniqlagan. O'tkazgichlar normal holatdan o'ta o'tkazuvchanlikka o'tish chegarasi bilan bog'liq bo'lgan sirt energiyasiga ega.

Ba'zi hollarda bosimning ortishi moddalarning o'tkazgich holatidan o'ta o'tkazgich holatiga o'tishiga xizmat qiladi. Germaniy, kremniy, vismut kabi moddalarni bosim ostida sovitilsa, ularda o'ta o'tkazuvchanlik xossalari paydo bo'ladi.

O'ta o'tkazgichlar energiyaning musbat va manfiy bo'lishiga qarab ikki turga bo'linadi:

1-tur o'ta o'tkazgichlar. Qo'rg'oshin ($T_k=7,2^\circ\text{K}$, kritik maydon $N_0=800$ e), tantal ($T_k=4,5^\circ\text{K}$, kritik maydon $N_0=830$ e), qalay ($T_k=3,7^\circ\text{K}$, kritik maydon $N_0=310$ e), aluminiy ($T_k=1,2^\circ\text{K}$, kritik maydon $N_0=100$ e), ruh ($T_k=0,88^\circ\text{K}$, kritik maydon $N_0=53$ e), volfram ($T_k=0,01^\circ\text{K}$, kritik maydon $N_0=1,0$ e).

2-tur o'ta o'tkazgichlar. Ularga rus olimi A.A.Abrikosov birinchi marta 1952-yili nazariy jihatdan isbotlab bergan va boshqa olimlar tomonidan kashf etilgan niobiy ($T_k=9,25^\circ\text{K}$, kritik maydon $N_0=4000$ e), 65 BT niobiy - titan - sirkoniylil qotishma ($T_k=9,7^\circ\text{K}$, kritik maydoni $N_0=100000$ e), nikel-titanli qotishma ($T_k=9,8^\circ\text{K}$, kritik maydon $N_0=100000$ e), V_3Ga ($T_k=14,5^\circ\text{K}$, kritik

maydoni $N_0=350000$ e), Nb_3Sn ($T_k=18,0^\circ K$, kritik maydon $N_0=250000$ e), $GeTe$ ($T_k=0,17^\circ K$, kritik maydon $N_0=130$ e), $SrTiO_3$ ($T_k=0,2-0,4^\circ K$, kritik maydon $N_0=300$ e), $Pb_{1,0}Mo_{5,1}S_6$ ($T_k=15^\circ K$, kritik maydoni $N_0=600000$ e) hamda vanadiy va texnetsiy kabi metallar kiradi.

Kuchli elektr o'tkazuvchi moddalarda σ :

$$\sigma = 10^7 - 10^8 \text{ om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \text{ ga teng.}$$

Yaxshi izolatorlarda esa:

$$\sigma = 10^{-12} - 10^{-14} \text{ om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \text{ ga teng.}$$

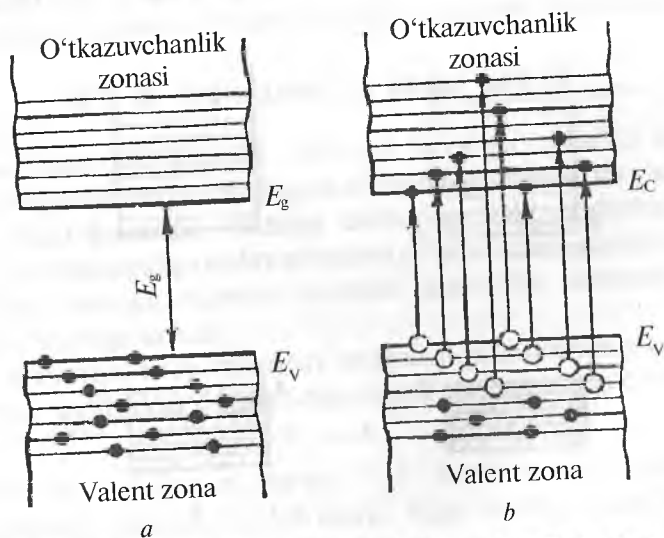
Lekin amalda solishtirma elektr o'tkazuvchanlik emas, balki solishtirma elektr qarshilik ko'proq qo'llaniladi. U σ ning teskari qiymati bilan o'lchanadi:

$$\rho = 1/\sigma \text{ [om} \cdot \text{m]} \text{ yoki [om} \cdot \text{sm].}$$

Yaxshi dielektriklarda $\rho = 10^{12} - 10^{14} \text{ om} \cdot \text{m}$.

Yaxshi elektr o'tkazuvchilarda $\rho = 10^{-7} - 10^{-8} \text{ om} \cdot \text{m}$

Elektr tokini o'tkazuvchi moddalarga tashqi maydon ta'sir etganda ularning elektronlari majburan bir yo'nalishda harakat qila boshlaydi. Metallarning elektr o'tkazuvchanligi temperatura oshishi bilan pasayadi. Metall emaslarda esa valent zonasi elektronlar bilan batamom to'lgan bo'lib, o'tkazuvchanlik zonasi zonalar nazariyasiga



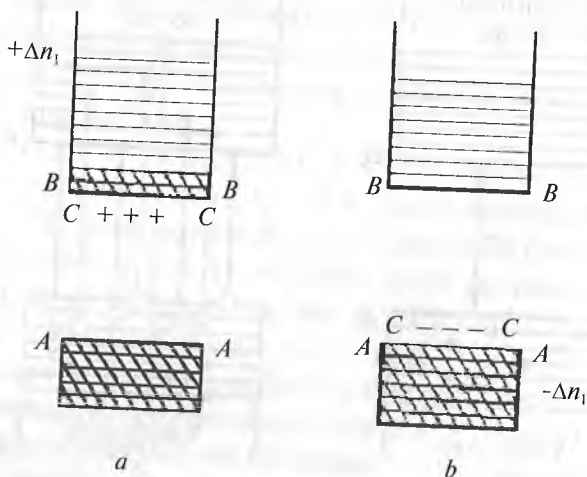
51-rasm. Yarim o'tkazgichlarda shaxsiy o'tkazuvchanlikning yuzaga kelish sxemasi: *a* — oddiy temperaturada; *b* — temperatura ko'tarilganda.

ko'ra butunlay bo'shdir. Shu sababdan oddiy temperaturada metallmaslar izolatorlar hisoblanadi (51- rasm, a).

Temperatura oshishi bilan qisman elektronlar uning ta'siridan hayajonlanib, valent zonadan o'tkazuvchanlik zonasiga o'tadilar. Buning natijasida elektron o'tkazuvchanlik vujudga keladi. Bunday o'tkazuvchanlik temperaturaning oshishi bilan o'sib boradi. Natijada oddiy temperaturada izolator hisoblangan modda temperatura ta'sirida o'tkazuvchi bo'lib qoladi. Temperatura ta'sirida vujudga kelgan ana shunday o'tkazuvchanlik **shaxsiy o'tkazuvchanlik** deyiladi (51-rasm, b).

Metallmaslarning o'tkazuvchanligi ularning ichidagi yot aralashmalarga bog'liq bo'ladi. Agarda metallmas tarkibida yot aralashma bo'lmasa, u o'zini izolator sifatida namoyon qiladi. Agar bunday moddaga biror-bir yot aralashma kiritilsa yoki atom strukturasi buzilsa, unda elektron energiyasi satrlarida qo'shimcha *lokal* energiya sathlari vujudga keladi. Ana shu qo'shimcha sathlar taqiqlangan energiya zonasida joylashib oladi (52-rasm). Ularning soni va joylashishi strukturaga kiritilgan yot aralashmalarning tabiatiga va miqdoriga bog'liq bo'ladi. Bunda yot aralashmalari bo'lgan metallmaslarda quyidagi hodisalar ro'y berishi mumkin:

1. Valent elektronlarining bir qismi valent zonasidan qo'shimcha energiya sathlariga sakrab o'tishi mumkin.



52-rasm. Yarimo'tkazgichlarning zonalar sxemasi:
a — elektron; b — teshikli.

2. Qo'shimcha energiya sathlarida joylashgan elektronlarning bir qismi o'tkazuvchanlik zonasiga o'tishi mumkin.

3. Ikkala hol birdaniga ro'y berishi mumkin.

Bu uchta hol ro'y berganda moddada elektron o'tkazuvchanlik vujudga keladi. 1-hol bo'yicha tug'ilgan elektron o'tkazuvchanlik teshikli yoki p - *tipli o'tkazuvchanlik* deyiladi. 2-hol bo'yicha tug'ilgan o'tkazuvchanlik elektron yoki n - *tipli o'tkazuvchanlik* deyiladi.

Modda tarkibidagi yot qo'shimchalar natijasida vujudga kelgan ana shunday o'tkazuvchanliklar *aralashmali o'tkazuvchanlik* deyiladi.

Bundan tashqari, yana ion o'tkazuvchanlik ham mavjud. U getropolar moddalarda yuqori temperatura sharoitida ionlarning diffuziyalanish tezligi yuqori bo'lgan paytda vujudga keladi. Ion o'tkazuvchanlik ham temperatura oshishi bilan kuchayadi va elektroliz hodisasi bilan boradi. Elektron va ion o'tkazuvchanlikka ega moddalar birinchi va ikkinchi jinsdagi moddalar deb ataladi.

Moddaning elektr o'tkazuvchanligi uning tarkibiga, atom - elektron tuzilishiga va tajriba sharoitiga qarab o'zgarishi mumkin.

Demak, metallarda elektr toki oddiy sharoitda, ya'ni elektronlarning hayajonlanmagan sharoitida vujudga keladi. Yarim o'tkazgichlar va ion o'tkazgichlar esa elektronlarning hayajonlangan paytidagina tok o'tkaza oladi. O'ta past va o'ta yuqori haroratli sharoitlarda ham yarimo'tkazuvchanlik xususiyati kuchayadi.

43- §. Qutblanish va uning turlari

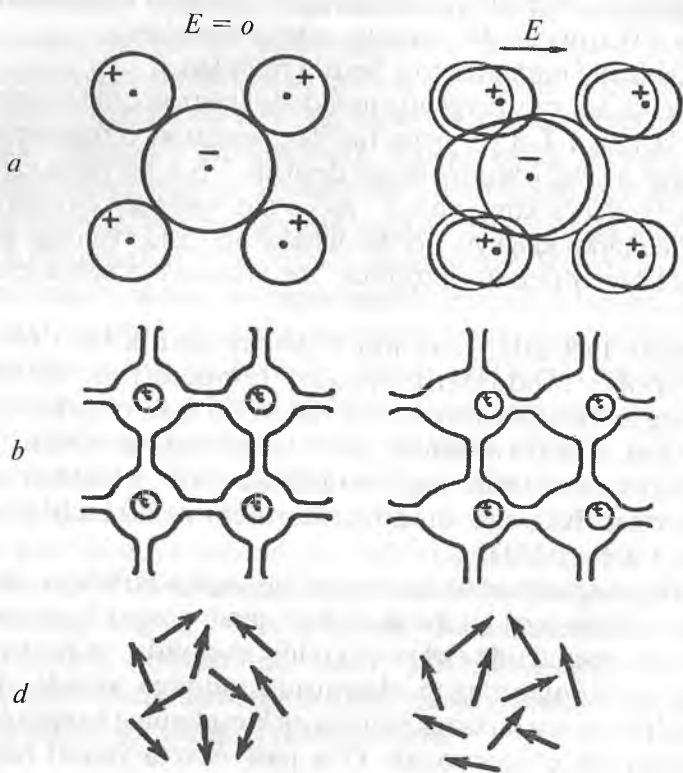
Ozod atom va iondagi elektron bulutiga qarashli og'irlik markazining vaqt bo'yicha olingan o'rtacha qiymati atom yadrosiga to'g'ri keladi (tushadi). Bunday atomning elektr momenti 0 ga teng. Unga tashqaridan elektr maydoni ta'sir ettirsak, unda elektron bulutining yadroga nisbatan surilishi kuzatilib, atomda elektr momenti vujudga keladi.

Bu momentning miqdori maydon kuchlanganligiga va elektronlar bulutining deformatsiyalanishiga bog'liq bo'ladi, ya'ni:

$$P_j = \alpha E,$$

bu yerda: P_j — elektr momenti; E — maydon kuchlanganligi; α — atomning qutblanishi deb atalib, hajm birligiga teng bo'ladi.

Qutblanish natijasida atomda berilgan kuchlanganlikning yo'nalishiga qarama-qarshi bo'lgan EYK vujudga keladi.



53-rasm. E maydonida dielektriklarning qutblanishi: a — ionli kristallarda ionli va elektronli qutblanish; b — kovalentli kristallarda elektronli qutblanish; d — polyar dielektriklarda oriyentatsion qutblanish.

Geteropolyar molekullarda yoki kristallarda elektr maydoni ta'sirida qutblanishning uch xil mexanizmi kuzatilishi mumkin (53-rasm).

1. Elektron qutblanish. U molekula va atomni tashkil qilgan elektron bulutining surilishi natijasida vujudga keladi.

2. Ion qutblanish. Atomdagi qarama-qarshi zaryadlangan ionlarning bir-biriga nisbatan qo'zg'alishi natijasida vujudga keladi.

3. Oriyentatsion qutblanish. U elektr maydoni ta'sirida molekullarning burilishi natijasida vujudga keladi.

Umumiy holda moddaning qutblanishi uch xil qutblanishning yig'indisidan iboratdir:

$$\alpha = \alpha_{el} + \alpha_{ion} + \alpha_{oriyen} \cdot$$

Har xil moddalarda u yoki bu qutblanish ustun kelishi mumkin. Masalan, ion-koordinatsion kristallarda elektron va ion qutblanish, polyar bo'lmagan moddalarda esa faqat elektron qutblanish vujudga keladi.

44- §. Dielektrik singdiruvchanlik

Dielektrikdagi qutblanish darajasini belgilab beradigan miqdor *dielektrik singdiruvchanlik* deyiladi. Agarda biror dielektrikni kondensatorning ikkita qatlami orasiga joylashtirsak, kondensatorning energiyasi va maydon kuchlanganligi ma'lum darajada, masalan, ϵ marta kamayadi. Ana shu ϵ dielektrik singdiruvchanlik deb ataladi va uning qutblanish darajasini belgilab beradi.

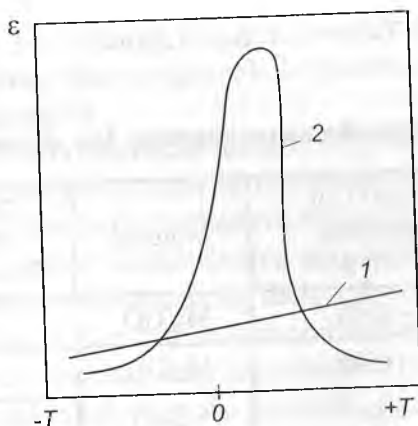
Dielektrik singdiruvchanlik quyidagi formula orqali topiladi:

$$\epsilon = K \cdot C \cdot d/S,$$

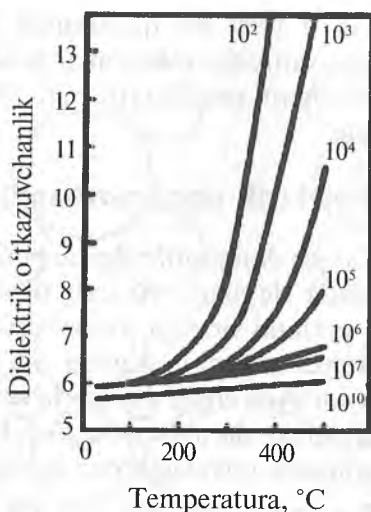
bu yerda: K — konstanta; C — kondensatorning sig'imi; d — kondensator elektrodleri orasidagi masofa; S — kondensatorning yuzasi.

Dielektrik singdiruvchanlikning qiymati turli moddalarda turlicha bo'ladi. Ko'pchilik oksidli, silikatli va alumosilikatli keramika materiallarida ϵ 6 dan 12 gacha, ba'zi moddalarda, masalan BaTiO_3 da uning qiymati bir necha mingga yetadi.

Harorat oshishi bilan keramika materiallarda dielektrik singdiruvchanlikning qiymati turlicha o'zgaradi (54-rasm).



54-rasm. Dielektrik singdiruvchanlikning temperaturaga bog'liqligi: 1 — qiyin qutblanadigan keramika uchun; 2 — yengil qutblanadigan keramika uchun.



55-rasm. Steatitda dielektrik singdiruvchanlik qiymatining temperatura va tebranishga bog'liq ravishda o'zgarish grafigi.

Dielektrik singdiruvchanlikning qiymati temperatura ko'tarilishi bilan ortadi va atomlarning tebranishi ortishi bilan yuqori temperaturali sohalarida kamayadi. Ana shunday bog'lanish xarakteri steatit keramika uchun 55- rasmda keltirilgan.

Dielektrik singdiruvchanlikning temperatura koeffitsiyenti $TK\epsilon$ quyidagicha topiladi:

$$TK\epsilon = 1/\epsilon \cdot \Delta\epsilon/\Delta t, \text{ grad}^{-1}$$

9- jadval.

Ba'zi keramika materiallarning $TK\epsilon$ qiymati

Material	20—80°C li chegarada, $TK\epsilon \cdot 10^6 \text{ grad}^{-1}$	Material	20—80°C li chegarada, $TK\epsilon \cdot 10^6 \text{ grad}^{-1}$
SrTiO_3	— 2500	MgTiO_4	+60
CaTiO_3	— 1500	MgTiO_3	+70
TiO_2	— 800	SrZrO_3	+100
BaZrO_3	— 350	CoSnO_3	+110
ZrTiO_4	— 100	SrSnO_3	+180

Keramika materiallarida $TK\epsilon$ ning absolut qiymati turlicha bo'lib, u ko'p parametrlarga bog'liq (9- jadval).

Texnikada $TK\epsilon$ kichik bo'lgan materiallar — keramik dielektriklar nihoyatda muhim ahamiyatga ega, chunki ular elektr sxemalarning temperatura barqarorligini ta'minlaydi.

45- §. Dielektrik yo'qotishlik

Dielektrikdagi qutblanish toklarining vujudga kelishi va strukturaning bir jinsli bo'lmasligi natijasida vujudga kelgan elektr quvvatining yo'qolish hodisasi **dielektrik yo'qotishlik** deb ataladi. Buning natijasida keramika materialga elektr maydoni ta'sir ko'rsatganda ma'lum miqdordagi elektr energiyasining yutilishi kuzatiladi. Bu yutilgan energiya kristall panjaradagi struktura elementlarini siljitishga sarf bo'ladi. Natijada materialning qizishi kuzatiladi.

Dielektrik yo'qotishlikning vujudga kelishiga dielektrikning qutblanish hodisasi, uning tarkibidagi mavjud turli yarim-otkazgich moddalarning aralashmasi, moddaning namligi va g'ovakligi sabab bo'ladi. Ular ma'lum darajada elektr tokini o'tkazib yuborib, dielektrikda elektr quvvatining yo'qolishiga olib keladi.

Dielektrik yo'qotish paytida moddaning qizishi kuzatiladi, ya'ni uning harorati ortadi. Ana shu hodisadan texnikada ba'zi bir metall bo'lmagan moddalarni quritish va suyuqlantirish ishlarida foydalaniladi.

Dielektrik yo'qotishlar o'zgaruvchan tok ta'siridagi dielektrik yo'qotish burchagi bilan belgilanadi, ko'pincha ana shu burchakning tgδ dan foydalaniladi.

Dielektrikdan o'tayotgan tokning miqdori ma'lum bir chegaradan oshib ketsa, undan juda katta tezlikda tok o'tish hodisasi yuz berib, oqibatda dielektrik buziladi va ishdan chiqadi.

Ko'pgina silikat moddalarning dielektrik singdiruvchanligi turlichadir. Ishqoriy shishalarning dielektrik yo'qotishlari juda katta bo'ladi. Shuning uchun ular yomon izolatorlar hisoblanadi. Agarda shisha tarkibida kam harakatchan oksidlar (PbO va BaO) miqdori katta bo'lsa, tgδ miqdori ancha pasayadi. Agar toza kremnezyom shishasining dielektrik singdiruvchanligi $\epsilon = 3,18$ bo'lsa, PbO qo'shilgan shishaning dielektrik singdiruvchanligi $\epsilon = 18$ ga teng bo'ladi.

Toza korund keramikasi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ning dielektrik singdiruvchanligi $\varepsilon = 8,5\text{-}9,5$ ga, $\text{tg}\delta = (1\text{-}2) \cdot 10^{-4}$ ga teng, kristall holatdagi kvars uchun $\varepsilon = 4,5$ va $\text{tg}\delta = 2,2 \cdot 10^{-4}$. Bu ko'rsatkichlar kristall panjaraning zichligiga ham bog'liqdir. Masalan, zichligi uncha katta bo'lmagan minerallar: $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ — kordiyerit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BeO} \cdot 6\text{SiO}_2$ — berill, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ — albitlarning $\text{tg}\delta$ si 0,01 dan kichik bo'ladi ($\text{tg}\delta < 0,01$), solishtirma elektr qarshiligi esa qiymati $\rho_v = 10^{15} - 10^{16}$ om \cdot sm. Zichligi bundan kattaroq bo'lgan $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — vollastonit, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ — mullit, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ — klinoenstatit minerali uchun $\text{tg}\delta < 0,0005$, $\rho_v = 10^{18}$ om \cdot sm. Zichligi bundan ham yuqori bo'lgan MgO — periklaz, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_4$ — shpinel, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — korund minerallari uchun $\text{tg}\delta < 0,0003$ va $\rho_v = 10^{18}$ om \cdot sm.

46- §. Elektr mustahkamlik

Keramika materiallarda yo'naltirilgan elektr maydoni ta'sirida dielektrikning teshilishi ro'y berishi mumkin. Keramikaning elektr maydoni ta'siridagi buzilishga qarshilik ko'rsatish xususiyati uning **elektr mustahkamligi** deyiladi.

Elektr mustahkamlik yorib o'tuvchi kuchlanish qiymatini (kilovolt) keltirilgan dielektrik qalinligiga (sm yoki mm) bo'lgan nisbati sifatida topiladi:

$$E_{\text{mus.}} = U_{\text{tesh.}} / h \text{ kv/sm,}$$

bu yerda: $E_{\text{mus.}}$ — elektr mustahkamlik; $U_{\text{tesh.}}$ — yorib o'tuvchi kuchlanish, kv; h — dielektrikning qalinligi, sm yoki mm.

Keramik izolatsion materiallarda yo'naltirilgan maydon ta'sirida qattiq dielektrik to'rt xil ko'rinishda teshiladi:

Elektr teshilish tabiatan elektronli jarayon bo'lib, bu alohida-alohida elektronlar yig'ilib, elektronlar ko'chkisi hosil qilishi tufayli sodir bo'ladi. Monokristallar uchun toza elektronli teshilish, gazli qo'shilmalar tarkibiga kirgan elektr-keramika materiallar uchun esa elektr maydonida qolgan turdagi teshilish xosdir.

Keramika dielektriklarda elektr teshilish jarayoni juda tez sodir bo'ladi. Bu jarayonning o'tishi uchun ketgan vaqt 10^{-7} - 10^{-8} sek ni tashkil etadi. Buyum yoki namuna elektr mustahkamligining

yo'qolishi arafasidagi kuchlanish qiymati *to'siqlarni yengish kuchlanishi* deb ataladi. Bunday parametr tufayli turli materiallarni taqqoslash imkoniyati paydo bo'ldi.

47- §. Piro-, pyezo- va segnetoelektriklar

Simmetriya markazi bo'lgan kristallarning natijaviy elektr momenti nolga teng bo'ladi.

Agarda kristalda simmetriya markazi mavjud bo'lmasa, elektr momenti noldan farqli bo'lib, bu moddalar doimiy qutblanishga ega bo'lib qolib, o'zlarini xuddi doimiy magnitlar kabi tutadilar.

Sharoitning ma'lum darajada o'zgarishi natijasida kristall panjaradagi atomlar orasidagi masofa va valent burchaklari o'zgarishi mumkin. Buning natijasida qutblanish darajasi yoki qutblanish miqdori ham o'zgaradi. Agarda kristallning qutblanish holati haroratning oshishi, ya'ni issiqlik kengayishi natijasida yuz bersa, ushbu hodisa *piroelektr effekti* deyiladi. Piroelektr effekti namoyon bo'ladigan moddalar *piroelektriklar* deyiladi. Boshqacha qilib aytdigan bo'lsak, piroelektriklik ba'zi kristall dielektrik jismlarni qizdirish yoki sovitishda ular sirtining elektrlanishini anglatadi.

Piroelektrik jismlarga barcha segnetoelektrik materiallar, shu jumladan titanat, niobat, tantalat asosidagi sun'iy keramika, turmalin kabi tabiiy minerallar kiradi.

Jismlarning piroelektrik holati maxsus koeffitsiyent bilan ifodalanadi. Bunday holat material haroratining bir gradusga o'zgargandagi qutblanish qiymatini anglatadi. Piroelektrik keramika buyumlar uchun piroelektrik effekt 10^{-8} - 10^{-7} K1/(sm · K) oralig'ida bo'ladi. Bariy titanati BaTiO₃ uchun piroelektrik effekt 10^{-8} K1/(sm · K) ga, qo'rg'oshin titanati PbTiO₃ uchun $6,7 \cdot 10^{-8}$ K1/(sm · K) ga teng. Qo'rg'oshin titanati va sironati hosil qilgan STS qattiq qotishmasi uchun bu parametr $6,7 \cdot 10^{-8}$ K1/(sm · K) qiymatga teng bo'ladi.

Agarda qutblanish holati mexanik deformatsiya kuchi ta'sirida o'zgarib qolsa, pyezoelektr effekti hosil bo'lib, bunday moddalar *pyezoelektriklar* deyiladi. Pyezoelektriklik — mexanik kuchlanish ta'sirida dielektrik qutblanuvchanlikning yuzaga kelishidir.

Pyezoelektrik effektlarga quyidagi hodisalar kiradi:

1. Dielektrik yuzasida elektr zaryadlarining hosil bo'lishi.

2. Dielektrikda uning deformatsiyalanishi tufayli elektr qutblanish paydo bo'lishi — to'g'ri effekt.

3. Dielektrikni tashqi elektr maydoniga joylashtirganda uning deformatsiyaga uchrashi — teskari effekt.

Pyezoelektrik moddalarda pyezoelektrik effektlar orqali elektr energiyasini mexanik energiyaga o'zgartirish mumkin, jumladan akustik energiyaga va aksincha. Masalan, pyezodvigatellarda — yuqori kuchlanishli generatorlarda tebranishlarni stabillash uchun, radiotexnikada — filtrlar sifatida qo'llaniladi.

Pyezoelektrik effekt xossalariga ega bo'lgan kristall dielektriklar 2 guruga bo'linadi:

1. Monokristall modda va materiallar.

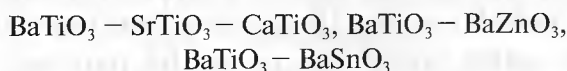
2. Polikristall modda va materiallar.

Monokristall modda va materiallarga kvars SiO_2 , LiNbO_3 , $\text{Li}_{12}\text{TaO}_3$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ va boshqalar kiradi.

Polikristall modda va materiallarga BaTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3 , ZnO , CdS , AlN , LiNbO_3 va boshqalar kiradi. Ular texnikada dielektrik o'zgartgich, datchik to'liqinli filtr, asboblarni to'shamasi va boshqa detallarni yasashda ishlatiladi.

Kristalldagi qutblanish holati yoki darajasi kuchsiz elektr maydoni ta'sirida o'zgarsa, bu effekt *segnetoeffekt*, bunday moddalar esa *segnetoelektriklar* deyiladi. Chet ellarda bunday moddalar *ferroelektriklar* deb ham ataladi.

Bunday effekt hosil qiluvchi moddalar yarimo'tkazgichlar, kondensator va boshqa moddalar sifatida radioelektronika va texnikaning turli yangi sohalarida ishlatiladi. Segnetoelektriklarning asosiy namoyondalari bo'lib, 1935- yilda kashf etilgan BaTiO_3 va uning ishtirokidagi qattiq eritmalar hisoblanadi:



Eng asosiysi bariytitanat BaTiO_3 hisoblanadi. U pyezoelektrik effektda ega bo'lib, unda piroelektriklarga xos xossalar ham mavjud. Ularning nomi vino kislotasi ikkilama tuzi — segnet tuzidan kelib chiqqan. Bu tuz 1655- yili fransuz dorishunosi E.Senyeta tomonidan aniqlangan.

10- jadvalda ba'zi segnetoelektriklarning formulalari va xossalari keltirilgan.

Ba'zi segnetoelektriklarning xarakteristikalari

Kristall	Formulasi	Kyuri nuqtasi, $T_c, ^\circ\text{C}$	Maks. spontan qutblanish $P_s, \text{mkk}\cdot\text{sm}^{-2}$	Nopolyar faza	Polyar faza
Bariy titonati	BaTiO_3	133	25	m3m	4mmm
Segnet tuzi	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-18;24	0,25	222	2
Uch gli-tsinsulfat,	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	49	2,8	2m	2
Kaliy digidrofosfat	KH_2PO_4	- 150	5,1	42m	mm^2
Kaliy di-deyterofosfat	KD_2PO_4	- 51	6,1	42m	mm^2
Ammoniy fluorberillat	$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$	- 97	0,15	mmm	mm^2
Gadoliniy molibdat	$\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$	159	0,18	42m	mm^2
Litiy niobat	LiNbO_3	1210	50	3m	3m
Vismut titanat	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	675	-	4/mmm	m

Segnetoelektriklar yoki kristall strukturali dielektriklar ma'lum temperatura chegarasida o'z-o'zidan spontan qutblanadi va ular tashqi ta'sir ostida sezilarli darajada o'zgaradi. Segnetoelektriklarning elektr xossalari ferromagnetiklarning magnit xususiyatlariga o'xshab ketadi. Shu tufayli chet el adabiyotlarida ular **ferroelektriklar** deyiladi.

Tayanch soʻz va iboralar

Elektrofizik xossalar, metallar, metallmaslar, elektr qarshiligi, elektr oʻtkazuvchanlik, shaxsiy oʻtkazuvchanlik, aralashmali oʻtkazuvchanlik, ion oʻtkazuvchanlik, dielektrik singdiruvchanlik, dielektrik singdiruvchanlikning temperatura koeffitsiyenti, dielektr yoʻqotishlik, elektr mustahkamlik, piroelektr, pyezoelektr, segnetoelektr.

? *Nazorat savollari*

1. Materiallarning muhim elektrofizik xossalariga nimalar kiradi?
2. Elektr xususiyati boʻyicha moddalar qanday sinflarga boʻlinadi?
3. Metallar va metallmaslarda elektronlarning energetik zonalari qanday shakllanadi?
4. Elektr qarshiligi yoki elektr oʻtkazuvchanlik deb nimaga aytiladi?
5. Qutblanish deb nimaga aytiladi, qutblanishning qanday turlari mavjud?
6. Dielektrik singdiruvchanlik deb nimaga aytiladi?
7. Dielektrik yoʻqotishlik nima sababdan yuzaga keladi?
8. Keramikaning elektr mustahkamligi nimani anglatadi?
9. Piro-, pyezo- va segnetoelektr moddalarning mohiyati nimadan iborat?
10. Turli silikat moddalarning elektr xususiyatlari qanday koʻrsatkichlar bilan ifodalanadi?

8-BOB. SILIKAT VA QIYIN ERIYDIGAN NOMETALL MATERIALLARNING ISSIQLIK, TERMIK VA MAGNIT XUSUSIYATLARI

48- §. Fononlar va ularning tabiati

Qattiq holatdagi moddalarning zarrachalari orasida tortilish va itarilish kuchlari mavjud boʻladi. Zarrachalar orasidagi masofa maʼlum bir oʻlchamga yetganida kuchlar tenglashib, kristall muvozanat holatni egallaydi. Lekin, kristall panjaralarning tugunlarida oʻrnashgan zarrachalar issiqlik harakatida boʻlib, muvozanat holati nuqtasidan $0,1 \text{ \AA}$ masofaga teng amplitudada tebranib turadi, bu esa qoʻshni zarrachalar orasidagi masofaning 5–7% ni tashkil etadi.

Zarrachalarning tebranish harakati juda murakkab boʻlib, bunda tebranayotgan zarracha oʻz yonidagi barcha qoʻshni zarrachalar bilan oʻzaro taʼsirda boʻladi. Qoʻshni zarrachalar orasidagi masofa va taʼsir kuchi anizotrop xarakterga egadir. Har

qanday tebranishni 2 ta ko'ndalang va 1 ta bo'ylama tebranishlarga bo'lish mumkin. Bunda tebranishni turli davr va amplituda bilan tebranayotgan sinusoidal tebranishlarning yig'indisiga teng deb tasavvur qilish mumkin.

Demak, kristallda bo'ylama va ko'ndalang ravishdagi sinusoidal to'lqinlar vujudga kelib, ularning soni kristall panjara tugunlari sonining uchga ko'paytmasiga teng bo'ladi. Ushbu bo'ylama va ko'ndalang to'lqinlar kristallning yuzasiga kelib, undan qaytarilayotgan va to'qnash kelayotgan to'lqinlar bilan qo'shilib tarang va diskret holdagi to'lqinlardan iborat murakkab tizimni hosil qiladi. Ushbu to'lqinlarni torni chertganda vujudga keladigan to'lqinlarga o'xshatish mumkin.

Kristalldagi tarang holdagi issiqlik to'lqinlarining hosil bo'lish mexanizimini ham tovush to'lqinlarining mexanizmiga o'xshatiladi. Ularning chastotasi juda keng bo'lib, tovush chastotalari 10^2 — 10^3 dan 10^{13} Gs gacha yetadi. Bu to'lqinlarning tarqalish tezligi tovush to'lqinlarining tarqalish tezligiga tengdir. Tarang to'lqinlarning uzunligi turlicha, lekin ko'p qismi kalta to'lqinlardan iborat.

Issiqlik to'lqinlarining energiyasi elektromagnit to'lqinlarining energiyasiga o'xshab, kvant xarakteriga ega. Agar yorug'lik energiyasining kvanti *foton* deb atalsa, tovush energiyasining kvanti *fonon* deyiladi. Fononlar vakuumda mavjud bo'la olmaydilar, ular namoyon bo'lishi uchun ma'lum bir moddiy muhit mavjud bo'lishi shart. Ular kvazizarrachalar guruhiga mansubdir. Fononlar zarrachalar tizimida harakatning elementar tashuvchilari hisoblanadi. Fononlar kristall panjarada tarqalib, bir-biri bilan to'qnashganda yoki kristall panjara nuqsonlari bilan to'qnashganda tarqoq holga keladi.

Fonon deb, kristall panjaraning hayajonlangan normal tebranishi bir energiya sathidan unga yaqin joylashgan ikkinchi sathga o'tish jarayonida yutgan yoki chiqargan energiyasining minimal porsiyasiga aytiladi.

Kvant mexanikasiga ko'ra, zarrachalar absolut nol holatida ham tinch holatda tura olmaydi. Moddaning eng past energetik holati $T=0^\circ\text{K}$ da mavjud bo'lib, u holat ham alohida harakat holati yoki nol holat deb ataladi.

N o l h a r a k a t h o l a t i d a zarrachaning diskret xarakteri namoyon bo'lmaydi, ya'ni bunda kvazizarrachalar mavjud bo'lmaydi. Kristalldagi kvazizarrachalarning dinamik xususiyati bilan nol harakatining xarakteri yig'ilib, jismning

energetik spektrini hosil qiladi. Qattiq moddalarda ular uchun xos bo'lgan Debay temperaturasi mavjud bo'ladi. Bu temperaturadan past temperaturada diskret kvant xarakterga ega normal tebranishlarning spektri to'liq namoyon bo'ladi. Temperaturaning bundan oshishi yangi normal tebranishlarni vujudga keltirmaydi:

$$\Theta = h\nu_{\max} / R,$$

bu yerda: ν_{\max} — zarrachalarning issiqlik tebranishidagi maksimal chastotasi; R — Bolsman doimiysi; h — Plank doimiysi.

Debay temperaturasi kristall panjara tugunlari orasidagi tortilish kuchiga bog'liq bo'ladi va qattiq jismning parametri hisoblanadi. $T \ll \Theta$ soha past temperatura sohasi deb, $T > \Theta$ esa yuqori temperatura sohasi deb ataladi. Θ ko'pgina moddalar uchun 300—800 °C ga tengdir, lekin undan ham yuqori bo'lishi mumkin. Masalan, olmosda $\Theta = 2000^\circ\text{C}$ dir.

49- §. Silikatlarining issiqlik sig'imi

O'zgarmas hajmdagi qattiq jismning issiqlik sig'imi deb, temperaturasini 1°C ga o'zgartirish uchun jism ichki energiyasining ma'lum miqdorga o'zgarishiga aytiladi. O'zgarmas hajmdagi va o'zgarmas bosimdagi issiqlik sig'imlarining orasidagi farq 3—5 % ga teng bo'lib, bu farq temperaturaning oshishi bilan ortib boradi:

$$C_V = dU / dT,$$

bu yerda: U — jismning ichki energiyasi.

Demak, issiqlik sig'imi jism ichki energiyasining temperatura bo'yicha birlamchi hosilasidir. Qattiq jismning ichki energiyasi zarrachalarning tebranma harakat energiyasidan va ularning o'zaro potensial energiyasidan tashkil topadi. Issiqlik sig'imi nazariyasining asosiy mavzusi bo'lib C_V ning T bilan bog'lanishi hisoblanadi.

Past temperatura sharoitida $T \ll \Theta$ panjara energiyasi T^4 bilan mutanosib ravishda ortib boradi:

$$E_{\text{panjara}} \sim T^4.$$

Issiqlik sig'imi esa T^3 ga mutanosib ravishda ortadi:

$$C_V \sim T^3.$$

Ushbu ibora Debay qonunini aks ettiradi, u past temperatura sharoitida bajariladi.

Yuqori temperatura sharoitida qattiq jism energiyasining o'zgarishi faqat normal tebranishlarning hayajonlanish darajasining ortishi hisobiga ro'y beradi, bu esa ularning o'rtacha energiyasini oshiradi, bunda:

$$E_{\text{panj}} \sim T,$$

issiqlik sig'imi esa temperaturaga bog'liq bo'lmay qoladi:

$$C_v = dE_{\text{panj}} / dT = \text{const.}$$

Ushbu ibora *Dyulong* va *Pti qonuni* deb ataladi. Yuqori va past temperatura maydoni orasida katta kenglikda o'rtacha temperatura muhiti mavjud bo'lib, unda Debay qonunidan sekin-asta Dyulong va Pti qonuniga o'tiladi. Kristall strukturali keramik materiallarning issiqlik sig'imi Dyulong va Pti qonuniga bo'ysunadi, uning qiymati taxminan 24,7 J/g. atom. °K ga teng. Issiqlik sig'imi past temperaturada juda ko'p miqdorda o'zgaradi, yuqori temperaturada esa, ayniqsa, 1000°C dan keyin uncha o'zgarmaydi. Issiqlik sig'imi moddaning o'zigagina xos xususiyat, u modda strukturasi bog'liq emas. U moddaning g'ovakligi, zichligi, kristallarning o'lchamlari va boshqa omillar bo'yicha ham o'zgarmaydi. Shu sababdan, struktura tuzilishi har xil bo'lgan bir xil tarkibli moddaning issiqlik sig'imi bir xil bo'ladi.

50- §. Silikat moddalarning issiqlik o'tkazuvchanligi

Agarda biror qattiq moddaning ikkala uchi har xil temperaturada ushlab turilsa, unda issiqlikning uzluksiz oqimi vujudga keladi. Bunda har bir tugun issiq tomon bo'yicha qo'shni bo'lgan tugunchaga nisbatan kamroq amplituda bilan va sovuqroq tomon bo'yicha qo'shni bo'lgan tugunchaga nisbatan esa ko'proq amplituda bilan tebrana boshlaydi.

$$d\Theta = -\lambda dT / dx \cdot ds \cdot dt,$$

bu yerda: Θ — issiqlik oqimi; s — ko'ndalang kesim yuzasi; t — vaqt; dT/dx — temperatura gradiyenti; λ — proportsionallik koeffitsiyenti, ya'ni issiqlik o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti.

Issiqlik o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti deb, temperatura gradiyenti birga teng bo'lgan sharoitda yuza birligi orqali vaqt birligi ichida namunadan o'tgan issiqlik miqdoriga aytiladi. Kristallarda issiqlik harakati fononlar orqali o'tadi.

Yuqori temperatura sharoitida issiqlik o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti absolut temperaturaga teskari mutanosib bo'ladi. Past temperatura sharoitida esa, ya'ni Debay temperaturasidan past temperaturada issiqlik o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti T^3 ga mutanosib bo'ladi:

$$\lambda \sim T^3.$$

Bunday bog'lanish dielektrik xususiyatga ega bo'lgan qattiq moddalarda kuzatiladi. Metallarda dielektriklardan farqli ravishda, issiqlikning tashilishi faqat fononlar orqaligina amalga oshmay, bu jarayonda erkin holdagi elektronlar ham ishtirok etadi.

Yuqori temperatura sharoitida toza metallarning issiqlik o'tkazuvchanligi temperaturaga bog'lik bo'lmaydi, past temperatura sharoitida esa, Debay qonunining bajarilish chegarasida metallarning issiqlik o'tkazuvchanligi absolut temperaturaning kvadratiga teskari mutanosib bo'ladi:

$$\lambda_{kr} \sim 1 / T^2.$$

O'ta past, ya'ni absolut nolga yaqin temperaturada, issiqlik o'tkazuvchanlik temperaturaga mutanosib bo'ladi:

$$\lambda_{kr} \sim T.$$

Panjaraviy issiqlik o'tkazuvchanlik deb, issiqlikning tashilishi kristall panjara tugunlarining tebranishi orqali amalga oshirilish jarayoniga aytiladi. Bunday issiqlik o'tkazuvchanlik metallmaslarga xos. Agarda issiqlikning tashilishida kristall panjaraarning tugunlaridan tashqari, jamlangan elektronlar ham ishtirok etsa va ular bir vaqtning o'zida elektr zaryadini ham tashuvchisi hisoblansa, bunday issiqlik o'tkazuvchanlik **elektron issiqlik o'tkazuvchanlik** deyiladi. Elektron issiqlik o'tkazuvchanlik metallarga xosdir.

Yetarlicha yuqori temperatura sharoitida panjaraviy issiqlik o'tkazuvchanlik elektron issiqlik o'tkazuvchanlikning 1—2% ni tashkil etadi, xalos.

51- §. Termik kengayish

Jismni qizdirish davrida uning zarrachalari orasidagi o'rtacha masofa ortadi va jism kengayadi:

$$\alpha = 1/l \cdot dl/dT,$$

bu yerda: l — T temperaturada kristallning uzunligi; dl — temperatura-ning dT ga o'zgarishi natijasida vujudga kelgan termik deformatsiya.

Monokristall ichida turli yoʻnalish boʻylab termik kengayishning miqdori turlicha boʻladi. Ularning 3 ta kristall oʻqlari boʻyicha qiymatlari kristallning termik kengayish koeffitsiyentini ifodalaydi (11-jadval).

Termik kengayish koeffitsiyenti issiqlik sigʻimiga mutanosibdir.

$$\alpha \sim C_v.$$

Yuqori temperatura sharoitida u temperaturaga deyarli bogʻliq emas, past temperatura sharoitida esa termik kengayish koeffitsiyenti temperaturaning pasayishi bilan kichrayadi va absolut nolga yaqinlashgan sari 0 ga tenglashadi.

11-jadval

Uy temperaturasida baʼzi kristallarning termik kengayish koeffitsiyenti

Signoniya	Kristall	α_{11}	α_{22}	α_{33}
Kubik	olmos	0,6		
Tetragonal	β -Sn	30,5		15,5
Geksagonal	α -kvars	13,7		7,5
Romboedrik	kalsiy	-5,56		24,9
Rombik	α -u	21,7	-1,5	23,2
Monoklin	para-nitroanilin	150,3	7,5	24,0

52- §. Silikat moddalarning magnit xossalari

Hamma moddalar magnit aktivlikka egadir. Magnetizmning elektron nazariyasiga binoan, atomning magnit xususiyatlari batamom elektronning magnitlanishi bilan oʻlchanadi, chunki atomdagi boshqa zarrachalarning, yaʼni proton va neytronning magnitlanish xususiyati elektronnikidan uch daraja pastdir.

Kuchlanganligi N , induktivligi V_0 boʻlgan izotrop magnit maydoniga hajmi V boʻlgan modda kiritildi. Magnit maydoni taʼsirida modda magnitlanib, M magnit momenti vujudga keladi. Ana shu magnit momentining modda hajmiga boʻlgan nisbati **magnitlanganlik** deyiladi:

$$I_m = M/V \text{ vb/m}^2.$$

Magnitlanganlik vektor xarakterga ega bo'lib, u maydon kuchlanganligiga parallel va noparallel bo'lishi mumkin. Magnitlanganlikni maydon induktivligiga bo'lgan nisbati **magnit qabul qiluvchanlik** deyiladi:

$$\chi = I_m / B_0.$$

Uning o'lchov birligi bo'lmaydi.

Bundan tashqari magnit singdiruvchanlik ham bor:

$$\mu = \chi + 1$$

$$\chi = \mu - 1$$

Endi magnit maydoni ta'sirida moddada qanday o'zgarishlar bo'layotganini kuzatamiz. Agar tashqi maydon ta'sirida elektron magnit momenti maydon kuchlanganligiga qarama-qarshi yo'nalgan bo'lsa, u holda modda tashqi maydon yo'nalishiga nisbatan teskari yo'nalishda magnitlanib qoladi. Natijada, tashqi maydon ta'siri ostida elektronlarning aylanma harakati susayadi. Bu hodisa **diamagnit effekt** deyiladi.

Diamagnitlarda $\chi < 1$ shuningdek, manfiy bo'ladi. U temperaturaga ham, maydon kuchlanganligiga ham bog'liq bo'lmaydi, chunki diamagnit effekt faqat atom ichidagi elektronlarning harakati bilan o'lchanadi. Bu harakatga esa harorat ta'sir qilmaydi. Diamagnit effekt elementning tartib raqamiga bog'liq. Diamagnit effekt hamma moddalarda namoyon bo'ladi, lekin uning miqdori juda kichik. Shu sababli, u o'zidan katta bo'lgan paramagnitik effekt bilan qoplanib ketmasagina namoyon bo'ladi.

53- §. Paramagnetizm

Agarda atom yoki molekula tashqi maydon bo'lmagan sharoitda ham to'liq magnit momentiga ega bo'lib, uning qiymati noldan farqli bo'lsa, unda bunday atom yoki molekularlar o'zlarini xuddi elementar magnetiklar singari tutadilar. Bu holda tashqi maydon ta'sirida elementar magnit momentlari tartibli joylashib qoladi va elektronlarning aylanma harakati tezlashadi. Bu hodisa **paramagnetizm** deb ataladi. Paramagnetiklarda ham $\chi < 1$, lekin u manfiy emas va temperaturaga bog'liqdir. Paramagnetizm hodisasi elektronlar soni toq bo'lgan moddalarda uchraydi, chunki shundagina to'liq magnit momenti noldan katta bo'lishi mumkin. Diamagnetizm esa elektronlari juft bo'lgan atomlarda namoyon

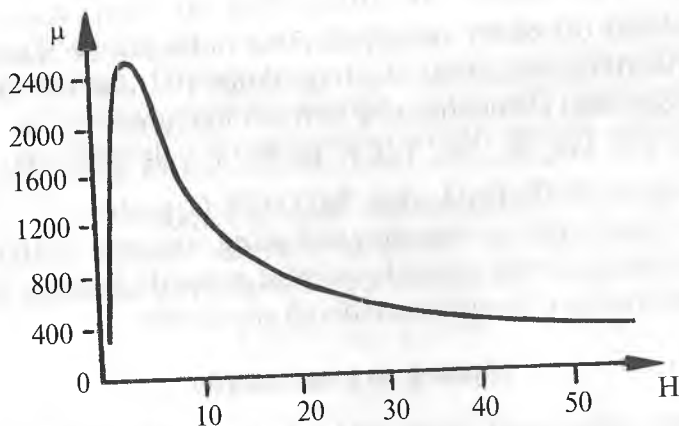
bo'ladi. Landau nazariy hisobiga ko'ra, paramagnetik effekt diamagnetik effektdan uch marta katta bo'lar ekan.

54- §. Ferromagnetizm

Dia- va paramagnetik effektlarning qiymatlari uncha katta bo'lmay, faqat yuqori aniqlikdagi asboblarda yordamida qayd etilishi mumkin. Ulardan farqli ravishda, shunday moddalar mavjudki, ularning magnitlanganligi juda yuqori bo'lib, ular kuchsiz magnit maydoni ta'sirida ham yaxshigina magnitlanib qoladi. Bu moddalar **ferromagnetiklar** deb ataladi. „Ferromagnetizm“ so'zi lotincha „ferrum“ so'zidan olingan bo'lib, u temirni bildiradi. Chunki, bu effekt birinchi bor temirda va uning rudalarida kuzatilgan. Ferromagnetiklarga temir, nikel, kobalt va lantanoid guruhidagi oltita element kiradi. Bular disproziy Dy, gadoliniiy Gd, goliymi Ho, tuliy Tm, erbiy Er va terbiy Tb lardir.

Ferromagnetiklarning asosiy xossalari quyidagilardan iborat:

1. Ferromagnetiklarda χ musbatdir va qiymati o'zidan oldingilarinikiga nisbatan ancha katta, shuningdek χ maydon kuchlanganligiga ham bog'liq emas. Magnit singdiruvchanlikning maydon kuchlanganligi bilan bog'lanishini temir misolida ko'rib chiqiladi. H qiymati kichik bo'lganda, μ qiymati asta-sekin osha borib, maksimumga yetadi. Keyin esa, maydon kuchlanganligining oshishi μ ning kamayishiga olib keladi (56-rasm).



56-rasm. Magnit singdiruvchanlikning maydon kuchlanganligiga bog'liqligi.

2. Ferromagnetiklarda qoldiq magnitlanish xususiyati mavjud, ya'ni ularning magnitlanganligi magnit maydoni olib tashlanganda ham namoyon bo'ladi.

3. Ferromagnetiklarda temperatura oshib, ma'lum bir nuqtaga yetgach, ferromagnetik xususiyat yo'qoladi va ular paramagnetiklarga aylanib qoladi. Ferromagnetiklar uchun bu temperatura turlicha bo'lib, u *ferromagnetik Kyuri nuqtasi* deb ataladi. Bu nuqtada magnitlanganlik nolga teng bo'ladi.

Ferromagnetizm namoyon bo'lishi uchun quyidagi shartlar bajarilishi lozim:

1. Atomda spin momenti kompensatsiya qilinmagan elektronning bo'lishi shart.

2. Kristall panjara parametrining spin momenti kompensatsiya qilinmagan elektron orbitasi diametriga bo'lgan nisbati 1,5 dan katta bo'lishi kerak:

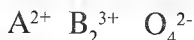
$$d/2R > 1,5.$$

55- §. Ferritlar

Elektronika va yangi texnikada qo'llaniladigan ba'zi moddalar *ferritlar* deyiladi. Ferritlar kuydirilgan magnitlanuvchi keramika moddalar bo'lib, ularning kimyoviy formulasi quyidagicha:



Ularning kristall panjarasi shpinel panjarasi singari bo'ladi:



Ferritlar o'z elektr xususiyatlari bo'yicha yarimo'tkazgichlar bo'lib, ularning solishtirma elektr qarshiligi 10^{-2} dan 10^{11} Om · sm gacha. Quyidagi elementlarning ferritlari ma'lum:

Zn, Cd, Ga, Sc, Ni, Ti, Cr, Ba, Pb, Co va boshqalar.

Masalan: $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ dan $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ gacha.

Ferritlar radio va elektrotexnikaning istiqbolli materiallari hisoblanadi. Ularning asosiy kamchiligi mexanik ishlovga hamda temperaturaning o'zgarishiga chidamli emasligidir.

Tayanch so'z va iboralar

Foton, fonon, issiqlik sig'imi, nol harakat holati, Debay temperaturasi, panjaraviy issiqlik o'tkazuvchanlik, elektron issiqlik o'tkazuvchanlik, termik kengayish, magnit xossasi, paramagnetizm, ferromagnetizm, diamagnetizm.

?

Nazorat savollari

1. Fononlar qanday tabiatga ega?
2. Issiqlik sig'imi bilan temperatura orasidagi bog'lanish haqida Debay qonuni nimani ifodalaydi?
3. Dyulong va Pti qonunlarida nima haqida so'z yuritiladi?
4. Issiqlik o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti deb nimaga aytiladi?
5. Issiqlik o'tkazuvchanlik bilan temperatura orasidagi bog'lanish haqida Debay qonunida nima aks etgan?
6. Termik kengayish deganda nima tushuniladi?
7. Diamagnetik, paramagnetik va ferromagnetik effektlarning mohiyati nimalardan iborat?
8. Ferritlar deganda qanday moddalar tushuniladi?
9. Ferromagnetik xususiyatga ega qanday elementlarni bilasiz?
10. Ferromagnetiklar qanday sharoitda namoyon bo'ladi?
11. Ferromagnetiklar qanday xossalarga ega?

9-BOB. SILIKAT VA QIYIN ERIYDIGAN NOMETALL MATERIALLARNING MEXANIK XUSUSIYATLARI

56- §. Nometall materiallarning mexanik xossalari

Qattiq moddalarning eng muhim xossalaridan biri ularning mexanik xossalaridir. Ularga moddalarning mustahkamligi, qattiqligi, qovushqoqligi va ish jarayonidagi chidamliligi kiradi. Agarda, qattiq moddaga tashqaridan biror kuch ta'sir etsak, unda bu kuch natijasida moddaning o'lchamlari va shakli o'zgaradi, ya'ni moddada mexanik deformatsiya vujudga keladi. Deformatsiyani biz kuch qo'yilguncha, kuch ta'sir qilayotgan paytda hamda kuch olib tashlangandan keyin moddaning o'lchamlarini o'lchash asosida aniqlashimiz mumkin.

Umumiy holda, mexanik deformatsiya cho'zish, siqish, sudrash va toblash kuchlari natijasida vujudga keladi. Deformatsiya darajasi quyidagi formula yordamida aniqlanadi:

$$\lambda = l - l_0 / l_0 \cdot 100,$$

$$\lambda = S - S_0 / S_0 \cdot 100,$$

bu yerda: λ — deformatsiya darajasi; l_0 va l — moddaning boshlang'ich va keyingi uzunligi; S_0 , S — moddaning boshlang'ich va keyingi ko'ndalang kesimi yuzasi.

57- §. Taranglik deformatsiyasi

Kristallga tashqi cho‘zuvchi kuch ta‘sir qilsa, unda atomlarning muvozanat holati yo‘qolib, ular orasidagi masofa kattalashadi. Bu esa atomlarning muvozanat holatida kuzatiladigan itarilish va tortishish kuchlari orasidagi tenglikni buzadi va modda ichida ichki kuchlanishlarni paydo qiladi. Ichki kuchlanishlar jism atomlarini avvalgi holatiga qaytarishga harakat qiladi. Ana shu kuchlanishlarning kesim yuzasi birligiga to‘g‘ri keladigan miqdori **ichki kuchlanish** deb ataladi. Agarda, tashqi kuch ma‘lum bir chegaradan o‘tib ketmasa, atomlarning surilish jarayoni vujudga kelgan deformatsiya qaytma xarakterga ega bo‘ladi. Ana shunday deformatsiya turi *tarang deformatsiya* deyiladi.

Taranglik deformatsiyasi ro‘y berganda tashqaridan berilayotgan kuch olib tashlansa, jism yana o‘z holiga qaytadi. Taranglik deformatsiyasi ro‘y berayotgan paytda modda tashqi shaklining o‘zgarishiga qarab, taranglik deformatsiyasining kattaligi va xarakteri haqida ma‘lumot olish mumkin. Taranglik deformatsiyasining energiyasi tashqaridan berilayotgan kuch orqali bajarilgan ishni topish orqali aniqlanadi.

58- §. Mo‘rt va qayishqoq deformatsiya

Agarda moddaga berilayotgan kuchning kattaligi taranglik deformatsiyasi kuchidan oshib ketse, u holda ikki xil hodisa ro‘y berishi mumkin:

- 1) modda mo‘rt sinadi;
- 2) qayishqoq deformatsiyaga uchraydi.

Modda mo‘rt singanda kristall qaytadan o‘z holiga kela olmaydigan ikkita va undan ortiq bo‘laklarga bo‘linib ketadi.

Mo‘rt sinish turli kristallarda ularning o‘ziga xos bo‘lgan ma‘lum tekisliklar bo‘yicha ro‘y beradi. Bu tekisliklar ulanish tekisliklari deb ataladi. Ularda atomlarning bog‘lanish kuchlari eng kichik bo‘lganligi sababli, kristallning buzilishiga aynan shu tekisliklar eng kam qarshilik ko‘rsatadi. Har bir kristallning o‘ziga xos ulanish tekisligi mavjuddir.

Amorf moddalar yoki shisha mo‘rt singanda qing‘ir-qiyshiq yuzali siniq chiziqlar hosil bo‘ladi, chunki amorf moddalarda ulanish tekisliklari bo‘lmaydi. Shuningdek, ba‘zi bir kristall moddalarda ham ulanish tekisliklari bo‘lmasligi mumkin.

Masalan, kvars α - SiO_2 va korund α - Al_2O_3 kristallarini olib ko'raylik, ularning atomlari orasidagi bog'lar fazoviy panjarada barobar taqsimlangan, shu sababli ulanish tekisligi yo'q va sinish qing'ir-qiyshiq yuzali chiziqlarning hosil bo'lishi bilan boradi.

Zanjir strukturali kristallarda esa ulanish tekisliklari zanjir o'qlariga paralleldir. Bunga amfibol va piroksin guruhidagi kristallar misol bo'la oladi.

Qavat-qavat strukturali kristallarda ulanish tekisliklari qavat-larga parallel bo'ladi. Bunga monoklin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ strukturali gips misol bo'la oladi.

59- §. Qayishqoq deformatsiya

Ko'pgina moddalarda mo'rt sinish kuzatilgungacha bo'lgan davrda modda shaklining o'zgarishi, ya'ni butunligi saqlanib qolgan holda moddaning oqishi ro'y beradi. Bunday deformatsiya **qayishqoq deformatsiya** deyiladi.

Qayishqoq moddalarga, asosan, metallar va ularning qotishmalari kiradi. Qayishqoq deformatsiya paytida moddaning shakli va xossalari o'zgarib ketishi mumkin, lekin u qanchalik katta bo'lmasin, moddaning kristall holati va struktura turi o'zgarishsiz qoladi. Qayishqoq deformatsiyani o'rganish katta ahamiyatga egadir. Qayishqoq deformatsiya kuchini kattalashtira borsak, ma'lum qiymatga yetgach, moddaning sinishiga olib keladi. Agarda biror jismni cho'za boshlasak, uning ko'ndalang kesim yuzasi borgan sari kichraya borib, unda *bo'yin* deb ataladigan yuqori darajadagi torayish maydoni hosil bo'ladi.

Amalda qayishqoq va mo'rt jismlar orasida aniq bir chegara mavjud bo'lmaydi. Bir moddaning o'zi tajriba sharoitiga qarab ham qayishqoq, ham mo'rt bo'lishi mumkin. Bunga ko'pgina tashqi omillar ta'sir ko'rsatadi. Bu omillarga – temperatura, deformatsiyalanish tezligi, kuchlanganlik holatining turi va tashqi muhit kiradi.

Temperatura oshishi bilan, odatda, qayishqoq deformatsiya oshadi. Bu hodisadan metallarni bosim ostida yuqori temperaturada ishlashda foydalaniladi. Temperatura pasayishi bilan esa mo'rt sinish ortadi. Bu hodisadan qayishqoqligi juda yuqori bo'lgan moddalardan rentgenografik usul uchun kukunlar tayyorlashda foydalaniladi. Bundan tashqari, qayishqoqlikni juda

past temperaturada saqlab qolish vazifasi ham muhim ahamiyatga ega. Masalan, sovuqqa chidamli kauchuk, plastmassalar ishlab chiqarish.

Ma'lumki, tezlik oshirilsa, modda mo'rtlashib, sinib ketadi. Asta-sekinlik bilan berilgan kuchlanish qayishqoq deformatsiyaning yuzaga kelishiga sabab bo'ladi. Bu omilning ta'sirini marmar misolida ko'rish mumkin. Marmar chiziqli kuchlanganlik ta'sirida, ya'ni siqilish va cho'zilishda mo'rt modda sifatida namoyon bo'ladi. Lekin uni hajmiy kuchlanganlik holatida deformatsiyaga uchratsak, ya'ni surish asosida deformatsiyalasak, unda ma'lum darajada qayishqoqlik vujudga keladi.

Ba'zi moddalar havoda mo'rt bo'lsa, suvda ma'lum darajada qayishqoqroq bo'ladi.

Qayishqoq deformatsiya, asosan, jism bir qismining ikkinchi qismiga nisbatan suruvchi, lekin atomlar orasidagi kuchni o'zgartirmaydigan sirpanish kuchlanganligi asosida ro'y beradi. Natijada, kristall modda oqadi. Bunday deformatsiya **sirpanish** deb ham ataladi. Sirpanish ham kristallarda ma'lum bir tekisliklar va yo'nalishlar bo'yicha boradi. Ushbu tekisliklar orasidagi masofa katta bo'lib, bog'lanish kuchlari yuqori bo'lmaganligi sababli, sirpanish ularda oson ro'y beradi. Ko'pgina tajribalarning ko'rsatishicha, kristallarda surilish yoki sirpanish ma'lum bir vaqtdan keyin, ya'ni sirpanish kuchlanganligi kritik nuqtaga yetgan paytda ro'y beradi. Ana shu kattalik kritik sirpanish kuchlanganligi (τ_{kr}) deb ataladi.

τ_{kr} kattalik, asosan, moddani avvaldan deformatsiyaga uchratib olishga bog'liq bo'ladi. Agar modda avvaldan deformatsiyalab olinsa, sirpanish kuchlanganligi oshib ketadi. Bu hodisa *moddani mustahkamlash* deb ataladi. Masalan, Mg monokristalini olib, uni avvaldan 350% miqdorda deformatsiyaga uchratsak, τ_{kr} 25 barobarga ortadi.

60- §. Nazariy va real mustahkamlik

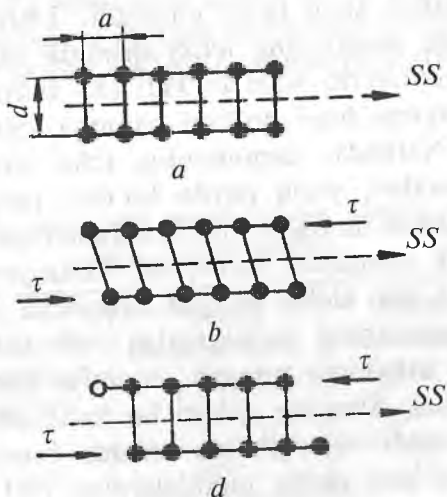
Strukturasi buzilmagan kristall moddaning panjarasida atom tekisliklari va ularni tashkil qiluvchi atomlar muvozanat holatida joylashgan bo'ladi. Atomlar orasidagi tortishish va itarilish kuchlari bir-biriga teng bo'lib, bir-birini muvozanatlaydi. Agar shunday moddaga tashqaridan biror kuch ta'sir ko'rsatilsa, bu kuch natijasida atomlarning muvozanat holati yo'qoladi va bir

atom tekisligi ikkinchisiga nisbatan suriladi. Natijada, moddada urinma kuchlanganlik τ vujudga kelib, u atomlarni o'z muvozanat holatiga qaytarishga intiladi (57-rasm). Ana shu hosil bo'lgan urinma kuchlanganlikning maksimal qiymati *moddaning nazariy mustahkamligi* deyiladi:

$$\tau = A \sin 2\pi x / b,$$

bu yerda: x — atomlarning muvozanat holatidan siljishi; b — a sirpanish tekisligidagi atomlar orasidagi masofa; A — doimiy son.

Moddalarning amalda, ya'ni texnikada namoyon etadigan mustahkamligi esa *real mustahkamlik* yoki *texnik mustahkamlik* deb ataladi. Nazariy mustahkamlikning miqdori real mustahkamlikdan 3—4 daraja katta bo'ladi. Bunga, kristallarning amalda sinishi yoki buzilishi, yuqorida tasvirlanganidek, atom tekisliklarining bir-biriga nisbatan birdaniga cho'rt kesilishi emas, balki boshqacharoq mexanizmida borishi sabab bo'ladi. Amalda kristall buzilganda har bir momentda faqat bir nechta atomlar orasidagi bog'lar uzilib, bu jaroyon sekin-asta hamma bog'lar uzilib



57-rasm. Tashqi kuch ta'sirida moddada urinma kuchlanganlikning vujudga kelishi:

a — minimum potensial energiyaga ega bo'lgan ikki qo'shni parallel tekisliklarning muvozanat holati; b — bir atom tekisligining ikkinchisiga nisbatan asta-sekin siljishi natijasida urinma kuchlanish τ ning paydo bo'lishi; d — urinma kuchlanish τ ning siljishga to'sqinlik qilishi.

bo'lguncha davom etadi, ya'ni buzilish dislokatsion nazariya bo'yicha boradi. Bu nazariya bo'yicha kristalldagi sirpanish yoki buzilish uning nuqsoni bor joydan boshlanib, sirpanish tekisligi bo'yicha, asta-sekin boshqa yerga tarqala boradi. Ya'ni har bir momentda ma'lum bir kichik miqdordagi atomlar guruhida buzilish ro'y beradi. Tabiatda ham shunday usulda surilish yoki sirpanish uchrab turadi. Masalan, molluskalar, qurtlar, chuvalchanglar va ilonlar dislokatsiya mexanizmi bo'yicha harakat qiladi.

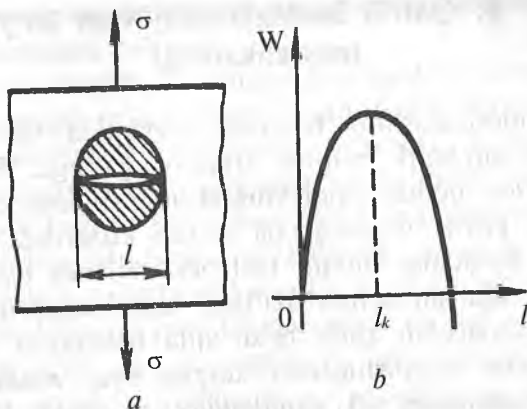
61- §. Griffiths nazariyasi

Zamonaviy talqinga ko'ra, qattiq moddalarning nazariy va real mustahkamligi o'rtasidagi katta farq moddalar ichidagi mavjud turli xil nuqsonlar, jumladan mikroyoriqlar tufaylidir. Birinchi bor bunday ta'limot ingliz fizigi Griffiths tomonidan bayon etilgan. Griffiths real mustahkamlikni aniqlash formulasini ishlab chiqqan. Yupqa plastinka shaklidagi namunani olib, unga cho'zuvchi tashqi kuch ta'sir ettiriladi. Tashqaridan berilgan kuch natijasida moddaning ichki qismida uzunligi l bo'lgan ko'ndalang mikroyoriq hosil bo'ladi (58-rasm).

Mikroyoriqning hosil bo'lishi namuna ichida ozod yuzani hosil qiladi. Natijada, namunaning ichki energiyasi oshadi. Ikkinchi tomondan, yoriq paydo bo'lishi natijasida, namuna ma'lum bir hajmda taranglik kuchlanishidan ozod bo'ladi, ya'ni uning taranglik energiyasi kamayadi. Mikroyoriqning uzunligi kritik uzunlik l_{kr} dan kichik bo'lgan davrgacha yoriqning o'sishi namuna energiyasining ko'payishiga olib keladi. Yoriqning uzunligi kritik miqdorga yetgach, energiya kamayishi bilan u ham kattalashadi. Shuning uchun bu kattalashish yoki o'sish o'z-o'zidan boradi va oqibatda modda buziladi. Tarkibida mikroyorig'i bo'lgan qattiq moddalarning real mustahkamligi Griffiths ifodasi yordamida aniqlanadi:

$$G_p = \sqrt{2aE\sigma},$$

bu yerda: G_p — real mustahkamlik; a — namunaning ozod yuza energiyasi, J/m^2 ; E — taranglik moduli, Pa; l — yoriqning uzunligi, m.



58-rasm. Qattiq jismda mikroyoriqlarning vujudga kelishi:
a — cho‘zuvchi kuch ta‘sir etilganda kuchlanish berilgan ingichka plastinka; *b* — namuna energiyasi W ning yoriq uzunligi l ga bog‘lanish egri chizig‘i.

Demak, qattiq moddalarning nazariy mustahkamligi real mustahkamlikkacha kamayishi uchun uning ichida uzunligi bir necha mikronga teng bo‘lgan yoriqning hosil bo‘lishi shart ekan.

12- jadvalda nazariy va real mustahkamliklarning qiymatlari keltirilgan.

12- jadval

Ba‘zi noorganik moddalarning nazariy va real mustahkamligi

Modda	Taranglik moduli E , 10^{-7} Pa	Nazariy mustahkamlik, $\sigma_0 = 0,1E$, 10^{-7} Pa	Texnik mustahkamlik σ_p , 10^{-7} Pa	σ_0 / σ_p nisbat
Aluminiy	6000	600	9,0	65
Kumush	8000	800	18,0	45
Mis	12000	1200	23,0	50
Temir	21000	2100	30,0	70
Shisha	8000	800	8,0	100
Osh tuzi	4000	400	0,5	800

62- §. Qattiq moddalarning vaqt bo'yicha mustahkamligi

Qattiq moddalarning buzilish jarayonida ular sinishining dastlabki bosqichlari muhim ahamiyatga ega. Boshlang'ich bosqich davrida modda ichida yoriqlarning vujudga kelishi, o'sishi va, nihoyat, kritik miqdorgacha yetishi kuzatiladi. Bu jarayon turli qattiq moddalar uchun turli sharoitlarda tez yoki sekin kechib, yakunlanishi uchun ma'lum vaqtni talab qiladi. Qattiq moddaga tashqaridan kuch ta'sir qila boshlagan momentdan boshlab, uning buzilishigacha ketgan vaqt **maddaning vaqt bo'yicha mustahkamligi** yoki **chidamliligi** deb ataladi. Vaqt bo'yicha mustahkamlikni birinchi bor S.N.Jurkov va G.M.Bartenovlar o'z tajribalarida o'rganishgan.

Vaqt bo'yicha mustahkamlikning fizik mohiyati quyidagicha tushuntiriladi. Har qanday qattiq moddalarning atomlari doimo tebranma harakatda bo'ladi. Ularning tebranish davrlari 10^{-12} – 10^{-13} s ga teng. Tebranish jarayonida issiqlik fluktuatsiyasi natijasida vaqt-vaqti bilan kimyoviy bog'larning uzilishi ro'y beradi. Ana shu bog'larning uzilish ehtimolligi temperaturaga va aktivlanish to'sig'ining balandligiga bog'liq bo'ladi. Tempera-

13-jadval

Ba'zi metall va organik moddalarning U_a , Q_c va Q_d ga oid ko'rsatkichlari

Modda	Buzilish jarayoni energiya aktivatsiyasi, U_a , 10^{-5} J/mol	Sublimatsiya energiyasi, Q_s , 10^{-5} J/mol	Termik destruksiya energiyasi, Q_d , 10^{-5} J/mol
Aluminiy	2,16	2,2	-
Rux	1,0	1,08	-
Kumush	2,56	2,72	-
Nikel	3,48	3,4	-
Platina	4,8	5,1	-
Polimetil-metakrilat	2,16	-	2,1—2,2
Kapron	1,8	-	1,72
Polivinilxlorid	1,4	-	1,28
Teflon	3,0	-	3,0—3,1

turaning oshishi va aktivlanish to'sig'ining kamayishi bog'lar uzilish ehtimolligini oshiradi.

Agar qattiq moddaga tashqaridan kuch ta'sir ettirilsa, bu kuch aktivlanish to'sig'ining balandligini kamaytiradi va bog'larning uzilish ehtimolligini oshiradi. Natijada, hajm birligidagi uzilgan bog'larning soni ortib borib, uzilgan bog'lardan tashkil topgan submikroskopik maydonchalarni hosil qiladi. Ularning bir-biriga qo'shilishi esa mikroyoriqlarni vujudga keltiradi, so'ngra mikroyoriqlarning o'sishi kuzatiladi. Bu qattiq moddaning buzilishiga sabab bo'ladi. Tashqaridan berilayotgan kuch qancha katta bo'lsa, aktivlanish to'sig'i shunga mos ravishda kamayadi va shuncha ko'p miqdorda uzilgan bog'lar hosil bo'lib, jismning buzilishiga shuncha kam vaqt sarflanadi, ya'ni jismning vaqt bo'yicha mustahkamligi shuncha kichkina bo'ladi.

63- §. Qattiq moddalarni mustahkamlashning asosiy prinsiplari

Zamonaviy texnika qattiq moddalarga ularning mustahkamligi, yuqori temperaturaga chidamliligi, ana shu temperaturada mustahkamliklarini saqlashlariga nisbatan juda katta talablar qo'yimoqda. Har bir qattiq moddaning buzilishiga olib keluvchi eng asosiy sabab, bu — shu modda ichida kuchlanishning paydo bo'lishidir. Kristall moddalarda dislokatsiyalarning bo'lishi va ularning sirpanish tekisliklari bo'yicha surilishi kuchlanishni paydo qiladi. Lekin harakatlanayotgan dislokatsiya o'zining yo'lida ma'lum bir to'siqqa, ya'ni yot atomlarga, donlarining qirrasiga va sirpanish tekisliklarining kesilish chiziqlariga uchrab qolsa, dislokatsiya tormozlanadi, ya'ni uning harakatiga chek qo'yiladi. Natijada modda ma'lum miqdorda mustahkamlanishi mumkin. Bundan tashqari, dislokatsiya yig'ilib qolgan joylarning boshida kuchlanishlar vujudga kelib, ular keyinchalik yoriqlarning hosil bo'lishiga sabab bo'ladi. Demak, qattiq moddalarda kuchlanishlarni bartaraf etish va ularning mustahkamligini oshirish uchun quyidagi vazifalarni bajarish zarur:

- 1) dislokatsiyalarning paydo bo'lishini iloji boricha qiyinlashtirish;
- 2) mikroyoriqlarning vujudga kelishi va o'sishini tormozlash yoki cheklash.

Yuqoridagi vazifalar quyidagi usullar yordamida hal etilishi mumkin:

1-usul. Bu usul bo'yicha tarkibida ichki kuchlanishlari bo'lmagan, dislokatsiyalar va boshqa nuqsonlardan xoli bo'lgan kristallar ishlab chiqariladi. Ularda nuqsonlarning bo'lmashligi tufayli ichki kuchlanishlar yuzaga kelishi uchun manba bo'lmaydi. Bu usulda olingan kristallar *ipsimon kristallar* deyiladi. Bunday kristallarning uzunligi 2—10 mm bo'lib, qalinligi 0,05—5 mikrongachadir. Ular ma'lum bir temperatura va gaz sharoitlarida o'stiriladi. Bunday kristallar o'ta yuqori mexanik mustahkamlikka ega. Ularning real mustahkamligi nazariy mustahkamligiga yaqin bo'ladi. Misol uchun temir, kalsiy va rux ipsimon kristallarining mustahkamligi quyidagi qiymat-ega ega:

$$\text{Fe} - 1,34 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$$

$$\text{Ca} - 3,0 \cdot 10^9 \text{ Pa}$$

$$\text{Zn} - 2,3 \cdot 10^9 \text{ Pa}$$

Bu qiymatlar oddiy temir, kalsiy va rux kristallarini ikki daraja yuqoridir.

Ipsimon kristallarning o'ta yuqori mustahkamligi ularning juda to'g'ri — ideal ichki strukturasi natijasida vujudga keladi. Bunday kristallar tarkibida turli xil nuqsonlar, ayniqsa, dislokatsiyalar bo'lmaydi. Ular juda toza bo'lib, yuzasi juda tekis, g'adir-budirliklardan xoli. Ana shunday kristallarda dislokatsiyalarning bo'lmashligi sababli sirpanish tekisliklari bo'yicha surilish dislokatsion nazariyaga ko'ra emas, balki cho'rt uzilish prinsipi asosida boradi. Shu boisdan, ularning real mustahkamligi nazariy mustahkamligiga yaqindir. Bunday kristallarning yuqori darajadagi taranglik deformatsiyasi ularda oson harakatlanuvchi dislokatsiyalarning bo'lmashligidan kelib chiqadi.

2-usul. Birinchi usulga qarama-qarshi bo'lib, u kristall strukturasi maksimal ravishda buzishdan yoki chetga chiqarishdan iboratdir. Strukturani buzish, ya'ni uni chetlantirish unga har xil begona, yot atomlarni kiritish, dispers fazalarni ajratib chiqarish yoki kuchli qayishqoq deformatsiyaga uchratib bajariladi. Sun'iy ravishda strukturani bunday buzish unda mavjud bo'lgan dislokatsiyalarning surilishiga va yoriqlarning vujudga kelishiga to'sqinlik qiladi. Natijada material ma'lum miqdorda mustahkamlanadi. Bu usul yordamida mustahkamlangan qattiq moddalarning mustahkamligi $4 \cdot 10^9$ Pa gacha yetadi.

Masalan, shu usulni qo'llash natijasida zamonaviy aviatsiya dvigatellarining 1 o. k. ga to'g'ri keladigan og'irligi 1 kg ni tashkil etadi. Asr boshida esa hali bu usul qo'llanilmaganda 1 o.k. ga to'g'ri kelgan dvigatelning og'irligi 250 kg ni tashkil qilgan edi.

Kristall moddalar kabi shishasimon moddalarning ham mustahkamligi oshiriladi. Shishaning mustahkamligi, asosan, uning strukturasi va nuqsonlarining mavjudligi hamda shisha yuzasining holati bilan o'lchanadi. Shisha ftorid kislotasi bilan ishlansa, undagi nuqtaviy nuqsonlar yo'qolib, yuzasi tekislanadi. Natijada uning mustahkamligi 3—10 baravarga oshadi.

Shishaning strukturasi mikrokrystallash jarayoni asosida shakllantirilsa, mustahkamligi o'ta yuqori bo'lgan shisha-kristall moddalar, ya'ni sitallar hosil bo'ladi. Shisha havoda sovitilganligi sababli, undagi ichki kuchlanishlar baravar taqsimlanmaydi, natijada uning mustahkamligi juda past bo'ladi. Mustahkamlikni oshirish maqsadida shisha ancha yuqori temperaturada qaytadan ishlanadi (ikkinchi marta), bu jarayon qayta kuydirish (отжик) deyiladi. Shishaning mustahkamligini yana chiniqtirish, ya'ni juda katta tezlikda sovitish usulida ham oshirish mumkin.

Tayanch so'z va iboralar

Mexanik xossa, taranglik deformatsiyasi, mo'rt deformatsiya, qayishqoq deformatsiya, ulanish tekisliklari, bo'yin, sirpanish, urinma kuchlanganlik, mikroyoriqlar, nazariy mustahkamlik, real mustahkamlik, Griffits nazariyasi, vaqt bo'yicha mustahkamlik, mustahkamlash prinsiplari.

? *Nazorat savollari*

1. Qattiq moddalarda qanday deformatsiya turlari sodir bo'ladi?
2. Taranglik deformatsiyasi deb qanday deformatsiyaga aytiladi?
3. Qayishqoq deformatsiya va mo'rt sinishning mohiyati nimadan iborat?
4. Qayishqoq deformatsiya va mo'rt sinishga qanday omillar ta'sir ko'rsatadi?
5. Nazariy va real mustahkamlik nima?
6. Griffits nazariyasi haqida nimalarni bilasiz?
7. Qattiq moddalarning vaqt bo'yicha mustahkamligi deganda qanday mustahkamlik tushuniladi?
8. Qattiq moddalarni mustahkamlashning qanday usullari mavjud?
9. Ipsimon kristallar nima uchun o'stiriladi?
10. Shishalarni mustahkamlashning qanday yo'llari mavjud?

10-bob. FAZALAR MUVOZANATI VA HOLAT
DIAGRAMMALARI

64-§. Asosiy tushunchalar

Silikat va qiyin eriydigan moddalardan tashkil topgan oddiy va murakkab sistemalarni o'rganish muhim ahamiyatga ega. Ularni o'rganish orqali talaba kimyoviy birikmalarning erish xarakteri va nuqtalari, sistemadagi mavjud birikmalar, moddalardagi polimorfizm va izomorfizm kabi hodisalar bo'yicha zarur tushunchalarga ega bo'ladilar.

*Tashqi muhitdan ajratib olingan va unda sodir bo'layotgan o'zgarishlar va uning oxirgi holatini kuzatish mumkin bo'lgan modda yoki moddalar aralashmasiga **sistema** deb aytiladi.*

Faza — *sistemaning bir bo'lagi bo'lib, u butun kuzatish davrida bir xil kimyoviy, fizik va termodinamik xossalarga ega bo'ladi.* Fazalar bir-biridan chegaralovchi yuza bilan ajralib turadi. Agar sistema bir xil fazadan iborat bo'lsa, g o m o g e n, agar har xil fazadan iborat bo'lsa, g e t e r o g e n sistema deb ataladi. Geterogen sistemalarda fazalarning ajralib turish yuzasi mavjud bo'ladi. Suyuqliklar odatda bir xil fazani hosil qiladi, lekin ba'zi hollarda likvatsiya hodisasi ro'y berganda suyuqliklarda ham bir necha faza hosil bo'lishi mumkin. Gazlar hamma vaqt bir xil fazani hosil qiladi. Qattiq kristall moddalar kimyoviy tarkibiga qarab turli fazalarni hosil qiladi. Agar bir xil (kimyoviy) tarkibli qattiq modda turli modifikatsiya o'zgarishlariga ega bo'lsa, unda har bir modifikatsiya turli faza sifatida namoyon bo'ladi.

*Sistemaning eng kichik va bo'linmaydigan individual kimyoviy tarkibiy qismiga **komponent** deb aytiladi.* Komponentlar turli fazalarni hosil qilishi mumkin. Komponentlar soniga qarab sistemalar bir komponentli, ikki komponentli, uch, to'rt va ko'p komponentli bo'lishi mumkin.

Termodinamik parametrlar — sistemaning holatini aniqlab beruvchi ko'rsatkichlardir. Ularga avvalo temperatura, bosim, konsentratsiya, hajm va boshqalar kiradi. Ixtiyoriy sistemaning muvozanat holatida termodinamik parametrlarning

qiymati o'zgarishsiz bo'ladi. Agarda ana shu muvozanat biroz chetga surilsa, termodinamik parametrlarning ko'rsatkichlari ham o'zgarib ketadi. Termodinamik parametrlarning soni 0 ga teng bo'lgan holat muvozanat holati yoki nonvariant holat deb, 1 ga teng bo'lgan holat monovariant, 2 ga teng bo'lgan holat — divariant deyiladi.

Termodinamik muvozanat holati deb, tashqi muhit ta'siriga ham qaramasdan, vaqt o'zgarishi davomida o'zining holatini o'zgartirmay turadigan sistemaning holatiga aytiladi.

Erkinlik darajasi deb, sistemaga bog'liq bo'lmagan holda o'zidagi fazalar sonini va tabiatini saqlab qolgan holda o'zgarishi mumkin bo'lgan termodinamik parametrlarning soniga aytiladi. Masalan, agar sistemaning temperaturasi bilan bosimini o'zgartirib, uning holati saqlab qola olinsa, erkinlik darajasining soni 2 ga teng bo'ladi. Chunki 2 ta termodinamik ko'rsatkich o'zgartirilmoqda. Shu kabi muvozanat nuqtalarida, ya'ni nonvariant nuqtalarda erkinlik darajasining soni 0 ga teng. Ya'ni bunda muvozanatni saqlab qolish uchun birorta ham parametрни o'zgartirib bo'lmaydi.

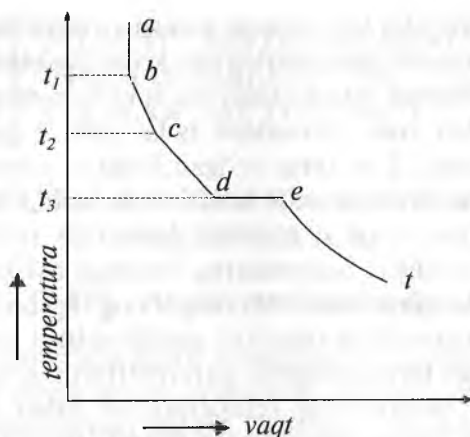
65-§. Holat diagrammalarini tuzish usullari

Holat diagrammalarini tuzishning asosiy ikki turi mavjud:

1. **Qizdirish va sovitish grafiklari yordamida.** Bunda temperatura va vaqt bog'lanishi qayd etilib, sistemadan ajralib chiqayotgan yoki yutilayotgan issiqlik miqdorining qiymatiga qarab tik yoki yoyiq chiziqlar shaklidagi bog'lanish vujudga keladi.

Temperaturaning o'zgarishi to'xtab qolsa, bog'lanish chizig'ida vaqt o'qiga parallel chiziq hosil bo'ladi.

Silikat sistemalarda bu usulni qo'llash juda murakkab, chunki ularning muvozanatsiz qotishi jarayonida shishasimon holat vujudga kelishi mumkin. Bu usul bo'yicha, masalan, uch komponentli A—B—C sistemasini sovita boshlasak, birin-ketin kristallanish ro'y bera boshlaydi. Avval A komponentning kristallari, keyin B komponentning, so'ngra C komponentning kristallari paydo bo'lib, bunda sovitish grafigida tik chiziqlar namoyon bo'ladi. Keyin esa moddalarning suyuqlanishi ro'y berib, grafikda gorizontal $d-e$ chizig'i vujudga keladi. Bunda sistemadan issiqlik chiqayotganligi sababli uning sovishi birmuncha vaqt davomida ro'y bermaydi va temperatura o'zgarishsiz qoladi (59-rasm). 14-jadvalda fazalar soni va erkinlik darajasining o'zgarishi keltirilgan.



59-rasm. Bitta to'xtalish va ikkita burilish nuqtasiga ega bo'lgan sovitish chizig'i.

2. **Chiniqtirish usuli.** Bu usulda ma'lum tarkibga ega bo'lgan omixta ko'p marta pishirib, suyuqlantirilib olinadi. Keyin mayin holatgacha tuyuladi. Namunani platinali folgaga solib, elektr pechida muvozanat temperaturasi gacha qizdiriladi. Keyin uni tezlik bilan sovuq holdagi inert suyuqlikka, masalan, simobga solib sovitiladi. Bunda modda ichidagi kristall faza o'z holicha qolib, suyuq faza shishaga aylanadi. Olingan moddani polimerizatsion mikroskopda yoki rentgenoionizatsiya usulida tekshirib, unda qanday fazalardan qancha miqdorda borligi aniqlanadi. Keyin tajriba usulida moddaning ichida bitta kristall faza va shisha fazasi qolguncha bo'lgan sharoit va nihoyat faqat suyuq yoki shisha fazasi hosil bo'lish sharoiti aniqlanadi. Har bitta o'rganilgan tajriba va ularning temperaturalari asosida nuqtalar to'plami vujudga keladi. Ular birlashtirilganda grafik hosil bo'ladi.

Holat diagrammalari sistemalarni o'rganishda quyidagi savollarga javob bera oladi:

1. Komponentlarning ma'lum miqdoriy nisbatida temperaturaga bog'liq holda berilgan sistema qanday fazalardan tashkil topgan bo'ladi?

2. Fazalarning tarkibi va miqdori qanday bo'ladi?

3. Temperaturaning oshishi bilan fazalarda qanday o'zgarishlar yuz beradi?

Texnik sistemalarning holat diagrammalarini bilish orqali quyidagi imkoniyatlar vujudga keladi:

1. Moddaning fazalar bo'yicha tarkibini uning sifatiga, xossalari va ishlatilishiga bo'lgan ta'sirini aniqlab beradi.

2. Sistemada muvozanat qaror topganligi haqida axborot berib, uning qay darajada muvozanatdan chetga chiqqanligini qayd eta oladi (14- jadval).

14- jadval

A-B-C sistemasini sovitish jarayonida kuzatiladigan faza o'zgarishlari

Sovitish chizig'ining qismlari	Temperatura, t	F	Suyuqlik bilan muvozanatda bo'lgan qattiq fazalar	Yangi fazalarning paydo bo'lishi	
				nuqta	temperatura
$a-b$	$> t$	3	yo'q (faqat suyuq faza)	b	t_1
$b-c$	t_1-t_2	2	$A(p=2)$	c	t_2
$c-d$	t_1-t_3	1	$A+B(p=3)$	d	t_3
$d-s$	t_3	0	$A+B+C(p=4)$	Suyuqlikning kamayishi. e nuqtada uning batamom yo'qolishi	
$e-f$	$< t_3$	1 (temperatura)	$A+B+C(p=3)$	—	—

66-§. Gibbsning fazalar qonuni

Gibbsning fazalar qonuni quyidagicha ta'riflanadi: har qanday termodinamik sistemada erkinlik darajasi bilan fazalar sonining yig'indisi komponentlar sonining ikkitaga ko'payganiga teng:

$$F + P = K + 2,$$

bu yerda: F — erkinlik darajasi; P — fazalar soni; K — komponentlar soni.

Agar sistema bir komponentli bo'lsa, unda:

$$F + P = 1 + 2 + 3.$$

Sistemaning muvozanat holati $P_{\min} = 1$, $F_{\max} = 2$ bo'ladi.

$$F_{\min} = 0, \quad P_{\max} = 3.$$

Bir komponentli sistemalardan tashqari barcha silikatlar o'zgarmas bosim sharoitida o'rganiladi. Shu sababdan ikki va undan ortiq komponentli sistemalar uchun Gibbsning fazalar qonuni quyidagicha yoziladi:

$$F + P = K + 1.$$

Unda ikki komponentli sistemalar uchun:

$$F + P = 2 + 1 = 3.$$

$$P_{\min} = 1; F_{\max} = 2; F_{\min} = 0; P_{\max} = 3.$$

Xuddi shu kabi uch komponentli sistemalar uchun:

$$F + P = 3 + 1 = 4;$$

$$F_{\max} = 3; P_{\min} = 1; F_{\min} = 0; P_{\max} = 4.$$

Demak, ikki komponentli sistemalarda muvozanat nuqtasida 3 ta faza mavjud bo'lib, sistema undan chetga chiqqanida 2 ta termodinamik parametr uning holatini aniqlab bera oladi. Ularga temperatura va komponentlardan birining konsentratsiyasi kiradi. Uch komponentli sistemalarda esa muvozanat holatida 4 ta faza mavjud bo'lib, undan chetga chiqqanda sistemaning holatini 3 ta termodinamik ko'rsatkich aniqlaydi. Ularga temperatura va uchta komponentning ikkitasiga tegishli konsentratsiya kiradi.

Tayanch so'z va iboralar

Sistema, gomogen va geterogen, faza, fazalar muvozanati, komponent, bir komponentli sistema, ko'p komponentli sistema, termodinamik parametr, temperatura, bosim, konsentratsiya, hajm, muvozanat holat, erkinlik darajasi, muvozanat nuqtasi, nonvariant nuqta, qizdirish chizig'i, sovitish chizig'i, namunalarni chiniqtirish, fazalar qonuni.

② *Nazorat savollari*

1. Silikat sistemalar deb qanday sistemalarga aytiladi?
2. Sistemalar nima maqsadda o'rganiladi?
3. Sistemaning termodinamik muvozanat holati deb nimaga aytiladi?
4. Holat diagrammalarini qurishning necha xil usuli mavjud?
5. Sistemalarni o'rganishda holat diagrammalarining roli qanday?
6. Holat diagrammalarini o'rganishning ahamiyati nimadan iborat?
7. Gibbsning fazalar qonunining asl mohiyati nimadan iborat?
8. Sistemaning holatini qanday parametrlar aniqlab beradi?
9. Ikki komponentli sistemalar uchun Gibbsning fazalar qonunini bayon eting.
10. Uch komponentli sistemalar uchun Gibbsning fazalar qonunini bayon eting.

11-BOB. BIR KOMPONENTLI SISTEMALAR

67-§. Bir komponentli sistemaning holat diagrammasi

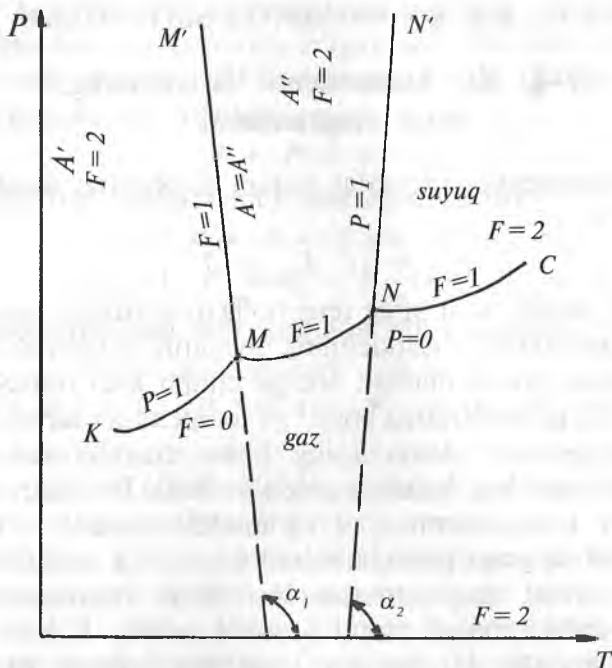
Bir komponentli sistemalar uchun Gibbsning fazalar qonuniga ko'ra:

$$P_{\min} = 1; \quad F_{\max} = 2.$$

Demak, fazalar soni birga teng bo'lgan sharoitda, sistemada ikkita termodinamik ko'rsatkichning qiymatini o'zgartira olamiz. Bunda sistema muvozanatdan chetga chiqib keta olmaydi. Bu termodinamik parametrlarga bosim va temperatura kiradi.

Bir komponentli sistemaning holat diagrammasi bosim bilan temperatura bog'lanishi asosida tuziladi. Bu diagrammada ixtiyoriy bir komponentning 2 ta modifikatsiyasi, ya'ni past temperaturali va yuqori temperaturali (A_1 va A_2) modifikatsiyasi mavjuddir. Holat diagrammasida bir fazali maydonlar 3 ta chegaradan tashkil topadi, ularning soni 4 ga teng. Ularda fazalar soni 1 ga, erkinlik darajasi esa 2 ga teng bo'ladi. Bir fazali maydondan boshqa bir fazali maydonga o'tish chegarasida fazalar soni 2 ga, erkinlik darajasi esa 1 ga teng. Holat diagrammasida bu o'tishlar MM' va NN' chiziqlari bo'ylab ro'y beradi. Agarda past temperaturali modifikatsiyasi bo'lgan maydon bir fazali maydonni tashkil etsa, unda u yerda faqat bitta faza, u ham bo'lsa A_1 kristall faza mavjuddir. Shu maydonning o'zida erkinlik darajasi 2 ga teng. Demak, biz shu maydonda 2 ta termodinamik parametrlarni, ya'ni bosim va temperaturani o'zgartirsak ham fazaning turi va holati o'zgarmaydi.

Holat diagrammasida bir fazali maydonlarni ajratib turgan chiziqlar bir fazaning ikkinchi fazaga o'tishini belgilaydi. Bu chiziqlar bo'ylab A_1 kristall modda A_2 kristallga, A_2 kristall faza suyuqlikka hamda ikki xil ko'rinishdagi kristall va suyuq fazalar bug' fazasiga o'tadi. Demak, bu chiziqlar bo'ylab ikkita faza muvozanatda bo'ladi. Shu sababdan fazalar soni 2 ga, erkinlik darajasi esa 1 ga teng bo'ladi. Bunda faqat bir termodinamik parametrlarni o'zgartira olamiz, muvozanat esa saqlanib qoladi; ikkinchi parametr esa birinchisiga bog'liq holda o'zgarib boradi. Holat diagrammasida 2 ta evtektika nuqtasi mavjud. Bu nuqtalarda erkinlik darajasi 0 ga, fazalar soni esa 3 ga teng. Bu nuqtalarda



60-rasm. Ikkita polimorf ko'rinishiga ega bo'lgan enantiotrop o'zgarishli bir komponentli sistemaning $T-P$ diagrammasi.

3 ta faza, ya'ni M nuqtasida ikkita kristall va suyuq fazalar, N nuqtasida esa kristall, suyuq va bug' fazalar muvozanat holatida bo'ladi. Bunda biror-bir termodinamik parametrni o'zgartirsa, sistema muvozanatdan chiqib ketadi (60-rasm).

Fazalarning bir-biriga o'tish chiziqlarining temperatura o'qi bilan o'tmas yoki o'tkir burchak hosil qilishini Klazius-Klapeyron tenglamasi aniqlab beradi:

$$dP/dT = Q/T(V_2 - V_1),$$

bu yerda: Q — yashirin suyuqlanish issiqligi; V_1, V_2 — past va yuqori temperaturali modifikatsiyalarning solishtirma hajmi; T — fazalarning muvozanat temperaturasi.

O'tmas burchakning (α_1) tangensi manfiy ishoraga ega, bu MM' chizig'i va temperatura o'qi orasidagi burchakning tangensidir:

$$\text{tg}\alpha_1 = dP/dT.$$

A' modifikatsiya turining A'' ga o'tish jarayonidagi issiqlik effekti musbatdir, ya'ni bunda issiqlik yutiladi. Bu sharoitda tenglamaning o'ng tomoni faqat $V_2 < V_1$ shart bajarilganida manfiy bo'lishi mumkin:

$$\text{Unda } \text{tg}\alpha_1 = dP/dT = Q/T (V_2 - V_1) < 0.$$

Demak, temperatura oshishi bilan muvozanatli bosim miqdori kamayib borsa (MM' chiziq), yuqori temperaturali modifikatsiya turi past temperaturali modifikatsiya turiga nisbatan kichik hajmga ega bo'ladi. Ammo ko'p hollarda $V_2 > V_1$ va dP/dT qiymati musbatdir.

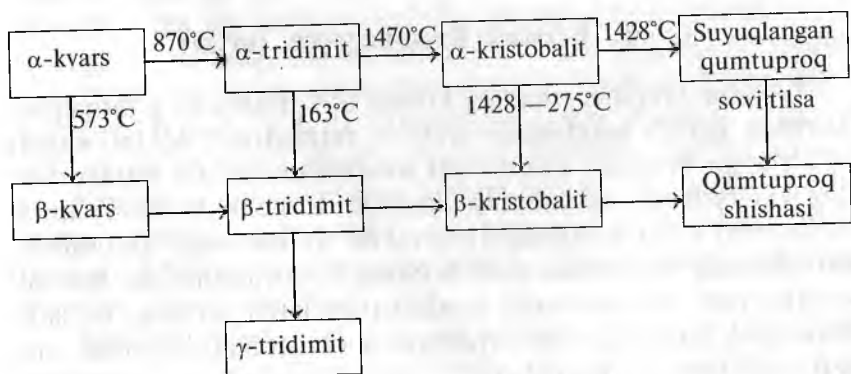
Odatda silikatlar suyuqlanish jarayonida o'z hajmlarini oshirishlari sababli $V_2 > V_1$ bo'ladi va tenglamaning o'ng tarafidagi dP/dT qiymatning musbat bo'lishini talab etadi va bunda NN' chizig'i va temperatura o'qi orasidagi α_2 burchak o'tkir bo'ladi:

$$\text{tg}\alpha_2 = dP/dT = Q/T(V_2 - V_1) > 0$$

bo'lib, NN' chizig'ining gorizontal o'qqa nisbatan og'ishida kuzatilayotganidek, suyuqlanish temperaturasi bosimning ortishi bilan oshib boradi.

68- §. SiO_2 sistemasining polimorf modifikatsiyalari va undagi faza o'zgarishlar

Kvars modifikatsiyalarining bir-biriga o'tishida enantiotrop hodisasi yuz beradi, ya'ni ular bir-biriga qaytarma xarakterda o'tadi. Kvarsning enantiotrop polimorf o'zgarishlarini oddiy bosim sharoitida Fenner sxemasi bo'yicha quyidagi tarzda aks ettirish mumkin:



Bu sxema bo'yicha kremnezyomning asosiy modifikatsiyalari bo'lib kvars, tridimit va kristobalit hisoblanadi. Ular sxemada gorizontaal chiziq bo'yicha joylashtirilgan. Bu 3 ta modifikatsiya-ning har biri o'z holicha bir nechta modifikatsiyalarga ega, ular α , β va γ tarzda belgilanadi. Eng yuqori temperaturali modifikatsiya α , eng past temperaturalisi esa γ bilan belgilanadi. Demak, kvardsda 2 ta modifikatsiya — α - va β - kvars, tridimitda 3 ta modifikatsiya — α -, β - va γ - tridimit, kristobalitada 2 ta modifikatsiya — α - va β - kristobalitlar mavjuddir. Sxemadagi kremnezyom suyuqlanmasi va qumtuproq shishasi amorf holdagi kremnezyomga taalluqli.

Kremnezyomning asosiy modifikatsiyalarga o'tishi sekin va biroz qiyin tarzda kechadi, chunki bunda kristall panjaraning tuzilishida chuqur o'zgarishlar ro'y beradi. Bunday o'tishlarga α —kvardsning α - tridimitga, α - tridimitning α - kristobalitga o'tishi kiradi. Aksincha, bu modifikatsiyalarning har birida mavjud bo'lgan past va yuqori temperaturali modifikatsiyalarga o'tish esa tez va oson kechadi. Chunki ularning kristall panjarasi bir-biriga ancha o'xshash. Bunday o'tishlarga masalan: β - kvardsning α - kvarsga o'tishi, γ - tridimitning α - tridimitga o'tishi, β - kristobalitning α - kristobalitga o'tishi kiradi.

Modifikatsion o'zgarishlarni tezlatish va ularni osonlash-tirish maqsadida turli mineralizatorlardan foydalaniladi. Krem-nezyomning bir modifikatsiyadan ikkinchisiga o'tish jarayonida hajm o'zgarishlarning kuzatilishi qayd etiladi. Bu kristall pan-jaraning o'zgarishidan kelib chiqadi.

Qumtuproqning bu sxemaga kirmagan yana sun'iy ravishda olingan va ba'zi bir holda tabiatda uchraydigan quyidagi modi-fikatsiyalari ham mavjud: kitit, koesit, stishovit, tolali krem-nezyom va kremnezyom - 0.

69-§. Kristall kremnezyom turlari

Tabiatda kremnezyomning kristall turlari juda ko'p tarqalgan. Ularning qariyb barchasida SiO_4 — tetraedrlari uchlari orqali bir-birlariga birikadi. Lekin turli modifikatsiyalarda tetraedrlar-ning bir-birlariga nisbatan joylashishi turlicha bo'ladi. Sinch tuzilishdagi kremnezyomda kislorod bo'sh taxlanadi. Shu sabab-dan ularning strukturasi zich bo'lmaydi. Strukturadagi bunday bo'shliq past temperaturali modifikatsiyalarda ko'proq bo'ladi. Shuning uchun eng bo'sh struktura α - kristobalitada bo'lsa, eng zich struktura β - kvarsdadir.

Kvars. Kvars soʻzi birinchi marotaba oʻrta asrlarda Saksoniyada paydo boʻlgan. Uning ikkita modifikatsiyasi bor: β -kvars — trigonal singoniyada; α -kvars — geksogonal singoniyada boʻladi.

Tabiatda β -kvars koʻproq tarqalgan, u yer qobigʻining asosiy tarkibini tashkil etadi. Tabiatda kvarsning monokristallari deyarli uchramaydi, lekin ular katta ahamiyatga ega materiallardir. Shuning uchun ular sunʼiy ravishda olinadi. Tabiiy kvars kristallarining koʻpi geksogonal prizma holida uchraydi.

Rauxtopaz. Bu rangi qoʻngʻirdan jigarranggacha boʻlgan mineral. *Morion* — qora rangda, *sitron* — sariq oltin rangda boʻladi, moviy kvars va pushti kvars ham mavjuddir. Ana shu kristallar 450—600°C qizdirilsa ularning rangi koʻkaradi. Kichik va mayda kvars kristallarining aralashmasidan tomirsimon kvars hosil boʻladi. Ular dinas, nafis keramika mahsulotlari olishda ishlatiladi.

Kvars birlamchi konlarining shamol taʼsirida oʻzgarishidan qumtuproqning toʻplamlari, kvars qumlari vujudga kelgan, ular keyinchalik zichlashib oddiy qumni yoki kvarsitlarni hosil qilgan. Qum kvars donalaridan va ularni bir-birlariga biriktirib turuvchi amorf holdagi qumtuproq moddasi bilan hamda yashirish kristallangan modda bilan hosil qilingan birikmadan iborat. Ular, asosan, qurilishda, dinas va ferrosilitsidlarni va kvars shishasini olishda ishlatiladi. Tabiatda yana baʼzan kvarsning mayda kukunsimon turi uchraydi, u marshalitlar yoki oq kvars uni deb atalib, oʻtga chidamli materiallar olishda ishlatiladi. Kvarsning yana yashirin kristallangan turlari ham mavjud. Ularga xalsedon, agat va yashmalar kiradi.

Xalsedon — bir-biriga yopishgan massadan iborat boʻlib, yashil, qizil, qoʻngʻir, jigarrang holda boʻlishi mumkin. Uni qizdirib oʻtga chidamli materiallar olishda foydalaniladi.

Agat — xalsedonning bir turi boʻlib, u turli rangdagi 10 mikron-dan iborat yupqa qatlamlardan tuzilgan yashirin kristallangan, qattiqligi 6,0—6,5, turli rangda jilolanadi. Undan yodgorlik materiallari va texnik idishlar yasaladi. Masalan, agat hovonchasi.

Yashma — xalsedonning boshqa turi boʻlib, u qizil, yashil, sariq, qoʻngʻir, qora rangda va ularning qoʻshilishidan hosil boʻlgan boshqa ranglarda uchraydi. Qimmatbaho yodgorlik materiali sifatida ishlatiladi.

Tridimit. 1868- yili Rat tomonidan kashf etilgan. Tridimitning 3 ta modifikatsiyasi bor: γ -tridimit, β -tridimit va α -

tridimit. Tabiatda tridimit meteorit tarkibida, asmanit minerali sifatida, yana ba'zi jinslar tarkibida uchraydi. U sun'iy ravishda dinas g'ishtlarini olishda hosil bo'ladi.

Kristobalit. 1884-yili Meksikada Serro-San-Kristobal vulqoni jinslari orasidan Rat ishtirokida topilgan. Kristobalitning 2 ta modifikatsiyasi bor: α -kristobalit kubik singoniyada va β -kristobalit tetragonal singoniyada uchraydi. Tabiatda andezit, datsit, obsidianlar tarkibida va vulqon tuflari tarkibida keng tarqalgan. U ham dinasli g'isht olishda hosil bo'ladi.

Koesit — juda zich, mayda donli shaffof material bo'lib, 1953-yili L.Koes tomonidan sun'iy ravishda olingan, monoklin singoniyada uchraydi. Tabiatda koesitlar meteorit qumlari tarkibida topilgan.

Melanoflogit — kubik singoniyada kristallanadi. Qattiqligi 6—7, u Italiyada topilgan. Uning tarkibida S, C va H lar bo'lib, ular organik qo'shimchalar bilan turli ranglar hosil qiladi.

Stishovit 1961-yili S.M.Stishov va S.V. Popovalar tomonidan sun'iy yo'l bilan olingan. Bu eng zich rangsiz shaffof mineral. Sun'iy stishovit uzunligi 0,5 mm bo'lgan ignasimon kristallardan iborat. U meteorit qumlari tarkibida topilgan. Boshqa modifikatsiyalardan farqi HF kislotasida erimaydi.

Kitit — 1954-yili P.P.Kit tomonidan sintez qilingan. U tetragonal singoniyada olingan bo'lib, tabiatda uchramaydi. Bu tolali kremnezyomning eng bo'sh tuzilgan modifikatsiyasi bo'lib, kubik singoniyada kristallanadi.

Kremnezyom - O oxirgi topilgan modifikatsiya bo'lib, u α -kvarsaga yaqindir.

Tayanch so'z va iboralar

Bir komponentli sistema, Klaus Klapeyron tenglamasi, modifikatsiya, evtetika nuqtasi, enantiotrop o'tish, monotrop o'tish, kvars, tridimit, kristobalit, xalsedon, agat, koesit, stishovit, kitit.

? *Nazorat savollari*

1. Bir komponentli sistemaning holat diagrammasi qanday tasvirlanadi?
2. Bosim va temperatura bir komponentli sistemaning muvozanat holatiga qanday ta'sir ko'rsatadi?

3. Klauzius-Klapeyron tenglamasi nimani ifodalaydi?
4. Kremnezyomning modifikatsiya o'zgarishlarini qanday sxema asosida tasvirlash mumkin?
5. Kremnezyomning nechta kristall va nechta amorf modifikatsiyalari mavjud?
6. Kvarsda nechta modifikatsiya mavjud?
7. Tridimitda nechta polimorf modifikatsiya bor?
8. Kristobalit modifikatsiyalariga ta'rif bering.
9. Kremnezyom shishasi qanday hosil bo'ladi?
10. Tabiatda kristall kremnezyomning qanday turlari mavjud?

12-BOB. IKKI KOMPONENTLI SISTEMALARNING HOLAT DIAGRAMMASI

70-§. Holat diagrammalarining qurilish elementlari

Ikki komponentli, ya'ni binar sistemalarning holat diagrammalarini tuzishda quyidagilar diagrammalarning qurilish elementlari bo'lib xizmat qiladi: koordinata o'qlari, tarkiblarning vertikalari, izotermalar, kimyoviy birikmalarning tarkib nuqtalari, likvidus va solidus chiziqlari, evtektika va peritektika nuqtalari, evtektoid nuqtalar, polimorf o'zgarishlarning izotermalari, binodal chiziqlar.

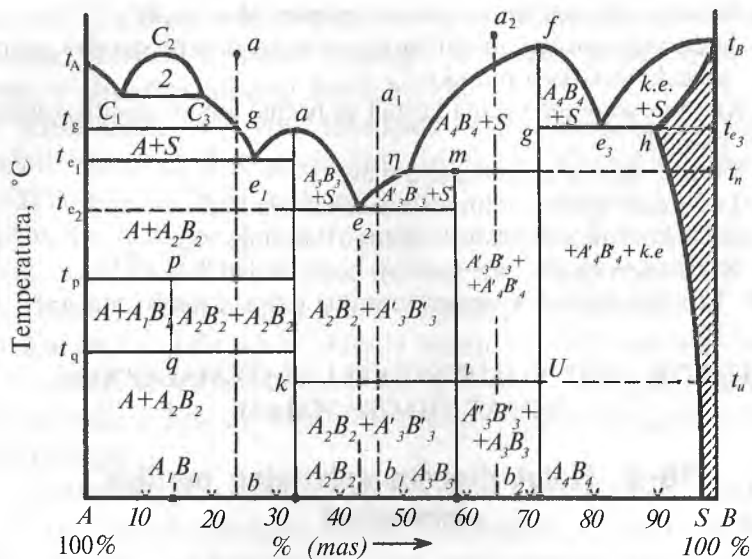
61-rasmda ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi umumiy tarzda keltirilgan. Unda barcha qurilish elementlari mavjuddir, qurilish elementlari diagramma maydonini bir nechta qismga bo'lib yuboradi.

Koordinata o'qlari. Ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi temperatura (ordinata o'qi) va komponentlarning konsentratsiyasi (absissa o'qi) asosida tuzilgan. Gibbsning fazalar qonuni bosim parametrini o'zgarmas deb qabul qilingani holda shunday yoziladi:

$$F = K + 1 - P.$$

Absissa o'qidagi nuqtalar ma'lum bir komponentning % miqdorini bildiradi, masalan, B komponentning, ikkinchi komponentning miqdori esa $100\% - B$ (%) ayirmasi orqali topiladi.

Tarkib vertikalari. Izotermalar. Diagrammaning ixtiyoriy nuqtasidan konsentratsiya o'qiga tushirilgan perpendikularga



61-rasm. Ikki komponentli sistemalar holat diagrammasining asosiy qurilish elementlari.

tarkib vertikalari deb aytiladi (masalan, ab , $d-A_2B_2$, $a_1, b_1, m-A_3B_3$ va h.k.). Vertikalning barcha nuqtalariga bir xil tarkib taalluqli bo'ladi. Konsentratsiya o'qiga parallel holda chizilgan to'g'ri chiziqlar izotermalar deyiladi (masalan, t_{c1}, t_{c2}, t_p, t_q va h.k.).

Kimyoviy birikmalarning tarkib nuqtalari. Binar kimyoviy birikmalarning tarkiblari konsentratsiya o'qidagi nuqtalar orqali ifodalanadi (masalan, A_1B_2, A_2B_2 va h.k.), komponentlarning miqdorini bildiradi. Har bir kimyoviy birikmaga o'zining tarkib vertikal to'g'ri keladi (masalan, A_2B_2-d, A_3B_3-m va h.k.).

Birikmalarni qizdirish jarayonida yuz beradigan o'zgarishlarning turiga va bunda hosil bo'ladigan fazalarning turiga qarab uch tipdagi kimyoviy birikmalar farqlanadi: ajralmasdan (kongruent) suyuqlanuvchi, ajralib (inkongruent) suyuqlanuvchi va temperatura o'zgarganda qattiq holda ajraluvchi birikmalar. Ajralmasdan suyuqlanuvchi birikmalarda ma'lum tarkibdagi kristall birikma suyuqlanganda aynan shu tarkibdagi suyuqlanmani hosil qiladi. Ajralib suyuqlanuvchi moddalar suyuqlanganda hosil bo'lgan suyuqlanmadan boshqa birikmaning kristallari ajralib chiqadi va suyuqlik hamda hosil

bo'lgan birikmaning tarkibi boshlang'ich suyuqlanayotgan birikmaning tarkibidan farq qiladi. Uchinchi turdagi birikmalar qizdirilganda suyuq faza hosil bo'lgunga qadar birikma qattiq holatda ajralib ketadi.

Likvidus va solidus chiziqlari. Likvidus chiziqlari muhim chiziqlar hisoblanib, ularning nuqtalari suyuq faza bilan muvozanatda turgan bitta qattiq kristall fazaga to'yingan suyuq fazaning tarkibini bildiradi (masalan, $t_a C_1$, $C_3 e_1$, $e_1 d_1$, $d e_2$, $e_2 n$, $n f$, $f e_3$, $e_3 t_B$ va h.k.) $C_3 e_1$ chizig'ida suyuq faza bilan A birikmaning kristallari muvozanatda bo'ladi, $f e_3$ chizig'ida esa suyuq faza $A_4 B_4$ kristallari bilan to'yinadi. Likvidus chiziqlarining nuqtalari yana suyuqlanma sovitilganda kristallanish jarayonining boshlang'ich temperaturasi yoki qattiq modda qizdirilganda suyuqlanishning yakuniy temperaturasi ko'rsatadi.

Solidus chiziqlarining nuqtalari suyuq faza bilan muvozanatda turgan to'yingan qattiq eritmaning tarkibini va qattiq fazani qizdirish jarayonida suyuqlanishning boshlang'ich temperaturasi yoki suyuqlanmani sovitilganda kristallanishning oxirgi temperaturasi ifodalaydi. Solidus chizig'i siniq chiziq tarzida bo'lishi ham mumkin. Likvidus va solidus chiziqlari bo'ylab ikkita faza, ya'ni fazalar qonuniga ko'ra bu chiziqlarning barcha nuqtalari monovariant holatni ifodalaydi ($F=K+1-P=2+1-2=1$). Likvidus va solidus chiziqlarining yuqoridagi bir fazali maydon divariant holatni ifoda etadi.

Evtektika va peritektika nuqtalari. Evtektoid nuqtalar. Likvidus chiziqlarining tarmoqlari evtektik nuqtada kesishadi (masalan, e_1 , e_2 , e_3 va h.k.). Ushbu nuqtalarga to'g'ri keladigan tarkiblar *evtektik tarkiblar* deyiladi. Har bir xususiy ikki komponentli sistemalar uchun evtektik tarkib qat'iy o'zgarmas bo'ladi va ushbu xususiy sistemani hosil qiluvchi birikmalar tarkibini ifodalab beruvchi nuqtalar orasida joylashadi. Masalan, $A-B$ sistemaga nisbatan $A-A_2 B_2$, $A_2 B_2-A_4 B_4$, $A_4 B_4-B$ diagrammalar xususiy (qisman) diagrammalardir. Ushbu sistemalar ixtiyoriy tarkibning kristallanishi va suyuqlanishi o'zgarmas bo'lgan bitta eng past temperaturada boshlanadi va yakunlanadi. Ushbu temperatura *evtektika temperaturasi* deb ataladi. Bu nuqtada muvozanatda uchta faza: bitta suyuq va ikkita qattiq bo'lib, *invariant holat* deb ataladi ($F=K+1-P=2+1-$

$3=0$). Evtektika nuqtalarida faqat fizik kristallanish jarayoni yoki fizik suyuqlanish jarayoni yuz beradi va kristallanish ushbu nuqtada hamma vaqt yakunlanadi.

Likvidus chizig'ining (nf) inkongruyent suyuqlanuvchi birikma (A_3B_3) izotermasi (t_n) bilan kesishish nuqtasi (n) *peritektika nuqtasi* deb ataladi va unga to'g'ri kelgan temperatura *peritektika temperaturasi* deyiladi. Peritektika nuqtasida ham sistemaning invariant holati bo'lib, unda uchta faza, ya'ni suyuq faza va ikkita qattiq, ya'ni A_3B_3 va A_4B_4 birikmalarning kristallari muvozanatda bo'ladi. Evtektika va peritektika nuqtalari orasidagi farq shundan iboratki, evtektika nuqtalari sof komponentlarning kristallanish temperaturasidan past temperatura maydonida yotadi, peritektika nuqtalari esa shu ikki temperatura oralig'ida joylashadi. Cheklangan qattiq eritmalarni hosil qiluvchi sistemalardagi evtetikaga monand nuqta *evtektoid nuqta* deb ataladi, (e_3) ularga to'g'ri kelgan temperatura esa evtektoid temperatura (te_3) deb ataladi.

Polimorf o'zgarishlar izotermalari. Ikki komponentli sistema bir nechta polimorf shakllarga ega bo'lgan birikmaga ega bo'lsa, diagrammada ana shu modifikatsiya shakllarining stabil (muqim) holda mavjud bo'la oladigan temperatura maydonlarini ajratib turadigan izotermalar (*klu*) vujudga keladi. Masalan, yuqori temperaturada A_3B_3 birikma $A'_3B'_3$ shaklda, past temperaturada esa $A''_3B''_3$ shaklida mujassamlanadi.

Binodal chiziqlar. Agar ikki komponentli sistemada likvatsiya hodisasi, ya'ni bir jinsli suyuq fazaning ikkita bir-biri bilan aralashmaydigan suyuqliklarga ajralishi kuzatilsa, unda likvidus chizig'ida likvatsiya maydonini cheklaydigan va *binodal chizig'i* deb ataluvchi bukrsimon egri chiziq hosil bo'ladi. Ushbu chiziq chap va o'ng tarmoqlarining nuqtalari (c_2c_1 va c_2c_3) berilgan temperaturada muvozanatda bo'lgan ikkita suyuq fazaning tarkibini ifodalaydi. Suyuqlanmaning kristallanishi boshlanguncha likvatsiya maydonida ikki komponentli sistema monovariant holatda va kristallanish boshlangandan keyin esa invariant holatda bo'ladi.

Konnodalar. *Konnoda* deb, berilgan temperaturada muvozanatda bo'lgan fazalarning tarkibini ifodalovchi nuqtalarni o'zining ikki cheti bilan bog'lab turadigan to'g'ri chiziqlar bo'lagiga aytiladi. Konnodalar konsentratsiyasi o'qiga parallel bo'lib, izotermalarga mos tushadi.

71-§. Richag qoidasi

Gibbsning fazalar qonuniga asosan $P + F = K + 2$. Silikat sistemalar uchun fazaviy o'zgarishlar o'zgarmas bosim sharoitida olib borilganligi sababli tenglama quyidagi ko'rinishda yoziladi: $P + F = 2 + 1$; fazalar soni minimal bo'lganda:

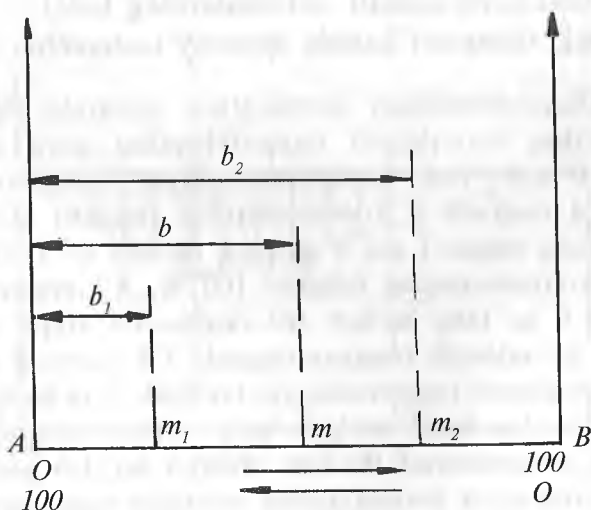
$$P_{\min} = 1; \quad F_{\max} = 2,$$

va aksincha erkinlik darajasi minimal bo'lganda:

$$F_{\min} = 0; \quad P_{\max} = 3.$$

Richag qoidasi. Ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi vertikal holatda joylashgan ikkita komponentning temperatura o'qidan va komponentlarning birikishidan hosil bo'lgan konsentratsiya o'qidan iborat bo'ladi. Konsentratsiya o'qining ikki chekkasida har bir komponentning miqdori 100 % ni tashkil etadi (62-rasm).

Richag qoidasi bo'yicha, agarda biror-bir tarkibli ikkita komponentdan iborat birikma ikkita birikmaga ajralayotgan bo'lsa, unda hosil bo'lgan ikkita yangi birikmaning tarkibini belgilab beruvchi nuqtalar boshlang'ich birikmaning tarkibini belgilab beruvchi nuqtaning ikki chetida yotadi. Masalan, m



62-rasm. T-X bog'lanish diagrammasi.

tarkibli, b % miqdorida B komponenti bo'lgan va miqdori n_2 bo'lgan modda 2 ta fazaga ajralayotgan bo'lsin:

A. m_1 tarkibli, b_1 % miqdorda B komponenti bo'lgan, miqdori n_1 (g).

B. m_2 tarkibli, b_2 % miqdorda B komponenti bo'lgan, miqdori n_2 (g).

Unda

$$n = n_1 + n_2,$$

— og'irligi n bo'lgan m faza $(bn/100) = [b(n_1 + n_2)]/100$ g B moddasini saqlaydi;

— og'irligi n_1 bo'lgan m_1 faza $(b_1n_1/100)$ g B moddasini;

— og'irligi n_2 bo'lgan m_2 faza esa $(b_2n_2/100)$ g B moddasini saqlaydi;

$$[b(n_1 + n_2)]/100 = (b_1n_1/100) + (b_2n_2/100).$$

Bu holda $n_2/n_1 = (b - b_1)/(b_2 - b) = (m_1m / mm_2)$ kesma)

Richag qoidasi: agar biror faza ikkiga ajralayotgan bo'lsa, hosil bo'lgan fazalar miqdorlarining nisbati boshlang'ich faza tarkibini belgilovchi nuqtadan hosil bo'lgan fazalar tarkibini belgilovchi nuqtalargacha bo'lgan kesimlar uzunligiga teskari proporsional.

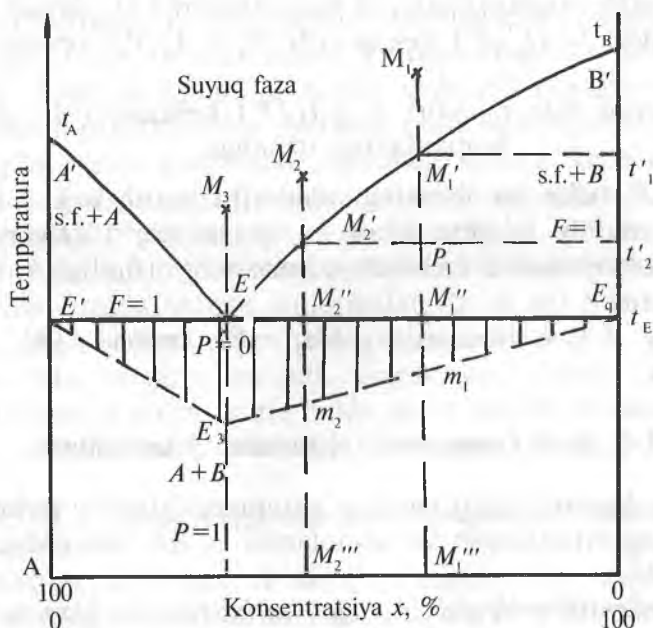
Ikki komponentli sistemalarning holat diagrammalari haqida umumiy tushuncha

Holat diagrammasidagi temperatura o'qlarida ikkita sof komponentning suyuqlanish temperaturalarini qayd qilinadi, gorizontal o'q bo'ylab komponentlarning konsentratsiyasi joylashadi. A nuqtada A komponentning miqdori 100 %, B komponentning miqdori esa 0 ga teng bo'ladi va aksincha, B nuqtada B komponentning miqdori 100 %, A komponentning miqdori esa 0 ga teng bo'ladi (63-rasm). TB nuqta A komponentning suyuqlanish temperaturasi, TB nuqta B komponentning suyuqlanish temperaturasi bildiradi. 2 ta komponentning qo'shilishidan hosil bo'lgan turli tarkibli birikmalarning suyuqlanish temperaturasi likvidus chizig'i bo'ylab joylashadi. Eng past suyuqlanish temperaturasi evtektika nuqtasiga to'g'ri keladi, u E bilan belgilanadi. Bu nuqta muvozanat nuqtasi

bo'lib, unda suyuq faza bilan birga 2 ta komponentning kristall fazalari bir vaqtda mavjud bo'la oladi, ya'ni $P = 3$ va $F = 0$.

Likvidus chizig'ining yuqorisidagi maydonda birgina faza mavjud bo'lib, u ham bo'lsa suyuqlikdir, ya'ni $P = 1$ va $F = 2$ (63-rasm). Shu maydonda 2 ta termodinamik parametрни o'zgartirish muvozanat holatiga ta'sir ko'rsatmaydi. Masalan, temperatura va bir komponentning konsentratsiyasini. Likvidus chiziqlari bo'ylab 2 ta faza muvozanatda bo'ladi, ya'ni suyuq va A kristall faza yoki suyuq va B kristall faza. Bu chiziqda muvozanatni saqlagan holda faqat birgina parametr — temperatura yoki konsentratsiyani o'zgartirish mumkin xolos. Likvidus chizig'ining pastki maydonida faqat qattiq kristall fazalar mavjud bo'ladi, fazalar soni 2 ga teng. O'zgartirilishi mumkin bo'lgan parametrlarning soni esa birga teng, ular temperatura yoki konsentratsiyadir.

Holat diagrammasidan shuni aniqlash mumkinki, sof holdagi komponentning suyuqlanish temperaturasi ikkita komponentdan hosil bo'lgan birikmaning suyuqlanish temperaturasidan har vaqt katta bo'ladi. Bu quyidagicha ifodalanadi:



63-rasm. Ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi.

$$\Delta t = t_0 - t_x = (R \cdot T^2) / (Q \cdot 100) \cdot x / M,$$

bu yerda: t_0 — sof moddaning suyuqlanish temperaturasi; t_x — birikmaning suyuqlanish temperaturasi; R — gaz doimiysi; T — temperatura; Q — yashirin suyuqlanish issiqligi; x — eruvchi moddaning konsentratsiyasi; M — eruvchi moddaning molekular og'irligi.

Richag qoidasi bo'yicha M_1 tarkibli birikmaning suyuqlanishi davrida suyuq va qattiq moddalarning miqdorini aniqlaymiz (60-rasmga qarang).

M_1 tarkibli moddaning pastga qarab harakati natijasida u soviy boshlaydi va likvidus chizig'iga yetgach, B kristallari hosil bo'ladi.

t'_2 temperatura uchun suyuq va qattiq moddalarning miqdorini aniqlaymiz. Bunda hosil bo'lgan suyuqlikning tarkibi M'_2 suyuqlik nuqtasi bilan belgilanadi. Richag qoidasiga binoan quyidagi proporsiyani yozamiz:

$$\begin{aligned} M'_2 \text{ suyuqlik miqdori/qattiq } B \text{ faza miqdori} &= \\ &= (t'_2 P_1) \text{ kesma} / (M'_2 P_1) \text{ kesma} \end{aligned}$$

$$M'_2 \text{ suyuqlik miqdori/qattiq } B \text{ faza miqdori} + M'_2 \text{ suyuq faza miqdori} = (t'_2 P_1) \text{ kesma} / (M'_2 P_1 + t'_2 P_1) \text{ kesma};$$

$$M'_2 \text{ suyuq faza miqdori} = g (t'_2 P_1) \text{ kesmasi} / (M'_2 \cdot t'_2) \text{ konnodaning uzunligi.}$$

Demak, biror bir fazaning miqdorini topish uchun birikmaning umumiy miqdori bilan 2- fazaga to'g'ri kelgan kesmaning ko'paytmasini konnoda kesmasining uzunligiga nisbati olinar ekan.

Qattiq B faza miqdori = $g (M'_2 \cdot P_1)$ kesmasi / $(M'_2 \cdot t'_2)$ konnodasi.

72-§. Ikki komponentli sistemalar bilan ishlash

Holat diagrammalari berilgan sistemada ixtiyoriy tarkibdagi birikmaning kristallanish va suyuqlanish yo'lini aniqlashga imkon beradi.

Kristallanish yo'li deb, berilgan tarkibdagi moddani sovitish jarayonida ro'y beradigan faza o'zgarishlari va suyuq hamda qattiq faza tarkibidagi o'zgarishlarning ketma-ketligiga aytiladi.

Suyuqlanish yo'li deganda, qattiq aralashmani to'liq suyuqlanib ketgunga qadar qizdirish davomida kuzatiladigan o'zgarishlar tushuniladi. Bitta tarkib uchun kristallanish yo'li suyuqlanish yo'li bilan grafikda mos tushadi. Lekin ularning yo'nalishi qarama-qarshidir.

Diagramma bilan ishlash qoidalari:

1. Suyuq fazadagi komponentlarning konsentratsiyasini yoki qattiq moddadagi miqdorini aniqlash uchun diagrammada berilgan tarkibni ifodalovchi nuqtadan konsentratsiya o'qiga tarkib vertikalini tushiriladi va shu o'qdagi komponentlar miqdori sanaladi. Masalan, a nuqtadan a , b vertikal tushirilib, A (76%) va B (24%) topiladi.

2. Tarkib vertikalining konsentratsiya o'qidagi nuqtasining ikki chetida joylashgan tarkibdagi kristall fazalar kristallanishning oxirgi fazalari bo'lib hisoblanadi. Masalan a_1 tarkibning oxirgi kristallanish fazalari $A_2 B_2$ va A_3, B_3 birikmalaridir, a_2 niki esa $A_3 B_3$ va A_4, B_4 lardir.

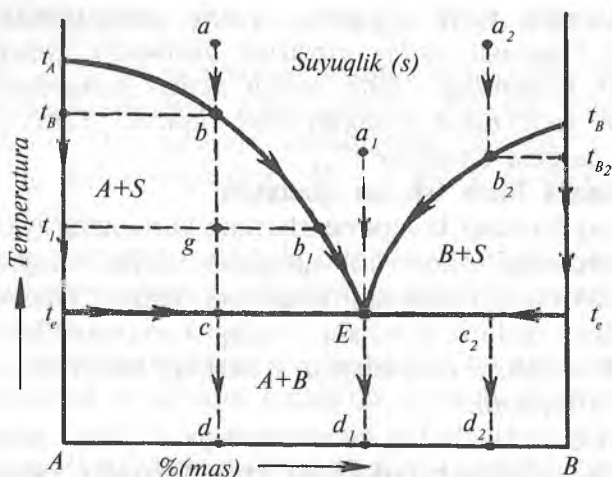
3. Agar birikmaning tarkib vertikalini likvidus chizig'iga yetib, u bilan kesishish nuqtasida maksimumni hosil qilsa, u holda bu birikma ajralmasdan suyuqlanadi (kongruent holda). Masalan: $A_2 B_2 - d$ vertikalini $A_2 - B_2$ birikma uchun likvidus chizig'ida maksimumni (d nuqta) hosil qiladi. d nuqta *distektika* deb ataladi.

4. Agar birikmaning tarkib vertikalini likvidus chizig'iga yetmasdan izoterma bilan cheklanib qolsa hamda izoterma likvidus chizig'ini kesib o'tayotgan nuqtasida egilishi kuzatilsa, bunda birikma ajralgan yoki inkongruent holda suyuqlanadi. Masalan: birikma $A_3 B_3$, vertikal $A_3 B_3 - m$, izoterma t_n , egilish nuqtasi n .

5. Agar $A_1 B_1$ birikmaning pq tarkibi vertikalini evtektika izotermasidan quyida yotgan izotermalar (tp va tq) bilan cheklanib qolsa, unda birikma ushbu izotermalarga mos kelgan temperatura intervalida barqaror bo'ladi. Temperatura ushbu intervaldan chiqib ketsa, birikma qattiq holda ajralib ketadi. Masalan: birikma $A_1 B_1$, izotermalar (tp va tq), tarkib vertikalini pq .

73-§. Evtektikaga ega ikki komponentli sistemalar

Ushbu sistemada A va B komponentlar ixtiyoriy binar birikmaning yakuniy kristallanish fazalari bo'lib hisoblanadi va barcha tarkiblarning kristallanishi t_c evtektik temperaturada yakunlanadi (64-rasm). Temperatura pasaya borgach, a nuqtadan



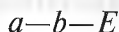
64-rasm. Evtektikaga ega bo'lgan ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi.

b nuqttagacha suyuqlanma faqat soviydi. Temperatura t_b ga yetgach, b tarkibga ega bo'lgan suyuqlanma A komponent bilan to'yingan bo'ladi. $t_A t_e E$ maydonda suyuq faza bilan A kristall moddasi muvozanatda bo'ladi, demak ($A +$ suyuq) deb yoziladi.

Temperatura yanada pasaysa, suyuqlanmadan A modda kristallana boshlaydi. Bunda suyuq fazaning tarkibi likvidus chizig'i bo'ylab b nuqtadan E nuqttagacha qarab o'zgaradi, sistema monovariant bo'ladi.

Evtektik temperatura t_e ga yetgach, E tarkibga ega bo'lgan suyuqlik A va B kristallarni ajratib kristallanadi, chunki E nuqta $t_A E$ va $t_B E$ likvidus chiziqlarining ikkalasiga tegishli bo'lib, unda suyuqlik ikkala komponentga ham to'yingan bo'ladi.

E nuqtadan boshlab kristallanish tugallanadi. Demak, a nuqta bilan ifodalanuvchi tarkibdagi suyuq fazani sovitish jarayonida uning tarkibi quyidagi yo'lda o'zgarib boradi:



Endi ushbu suyuqlanmaning kristallanish jarayonida qattiq faza tarkibining o'zgarishini kuzatamiz. A komponentning birinchi kristallari t_b temperaturada ajrala boshlaydi. Bu temperaturadan t_e temperaturagacha qattiq faza faqat A kristallardan (100%) iborat bo'ladi. Evtektika suyuqligining kristallanishida esa qattiq faza B komponent bilan boyib boradi va qattiq fazaning

yig'indi tarkibini aniqlab beruvchi nuqta t_e dan o'ng tarafga qarab evtektik temperatura chizig'i bo'ylab suriladi. Qattiq faza tarkibida A va B kristallarining nisbati ularning boshlang'ich suyuqlanmadagi nisbatiga teng bo'lib qolganda suyuqlik yo'qoladi, ya'ni a nuqta tarkib vertikal ad da yotgan c nuqtaga yetgan paytda. Keyingi temperatura pasayshida esa A va B kristallarining qattiq aralashmasi cd chiziq bo'ylab soviydi.

Demak, qattiq faza tarkibining o'zgarishi quyidagi sxema bo'yicha yuz beradi:

$$t_b - t_e - c - d.$$

Agarda boshlang'ich modda qattiq komponentlarning aralashmasi bo'lsa, ya'ni d nuqta, unda suyuqlanish yo'li kristallanish yo'liga teskari bo'ladi. de uchastkada faqat temperaturaning o'zgarishi kuzatiladi, t_e evtektik temperaturadagi c nuqtada aralashma suyuqlanib, evtektik E tarkibli suyuqlik hosil bo'ladi. Shundan so'ng, B komponentining kristallari butunlay suyulib aralashmada A komponentning ortiqcha miqdori qoladi va uning kristallari suyuqlana boshlaydi. Bunda suyuqlikning tarkibi E nuqtadan b nuqttagacha Eb likvidus chizig'i bo'ylab o'zgaradi. b nuqtada A komponentning oxirgi kristallari ham yo'qolib, bir fazali suyuqlik vujudga keladi va uning temperaturasi ba chizig'i bo'ylab ortib boradi.

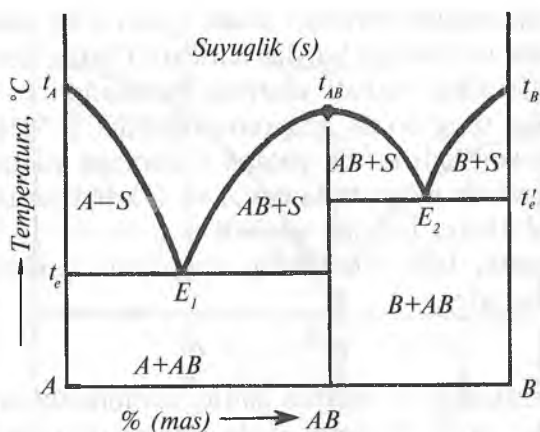
74-§. Kongruent va inkongruent suyuqlanuvchi kimyoviy moddalarga ega bo'lgan ikki komponentli sistemalar

Kongruent suyuqlanish deb, moddaning kimyoviy tarkibi o'zgarmagan holda uning suyuqlanishiga aytiladi.

Kristall faza → Suyuq faza

Suyuqlangan birikma dissotsiyalangan paytda suyuqlanish temperaturasini biroz kamaytirgandek bo'lib tuyuladi va natijada yoysimon ko'rinishdagi maksimum chiziq vujudga keladi. Demak, birikmaning yuqori yuzasi likvidus chizig'ining maksimumiga to'g'ri kelsa, bu birikma kongruent hisoblanadi, ya'ni ajralmasdan suyuqlanishidan dalolat beradi.

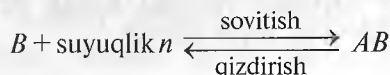
Diagrammada AB birikma kongruent ravishda suyuqlanadi (65-rasm).



65-rasm. Kongruent suyuqlanuvchi kimyoviy moddalarga ega bo'lgan ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi.

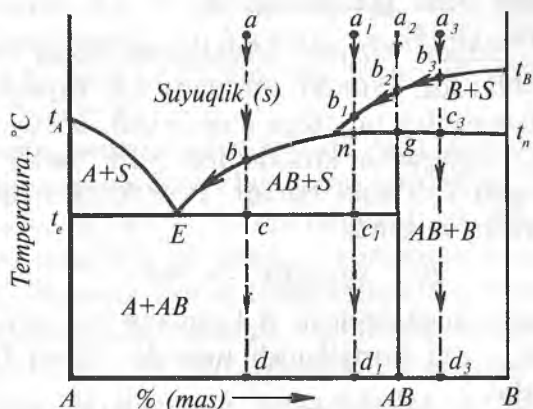
Inkongruent suyuqlanuvchi kimyoviy birikmaga ega bo'lgan ikki komponentli sistemaning holat diagrammasida invariant n egilish nuqtasi mavjud bo'ladi (66-rasmga qarang).

Egilish nuqtasi n ga to'g'ri kelgan tarkibning sovishi va qizdirilishi natijasida t_n temperaturada quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:



Bunda suyuqlanmani sovitilganda u oldindan ajralib chiqqan B kristallari bilan reaksiyaga kirishib AB birikmani hosil qiladi hamda AB birikmali qattiq modda qizdirilganda n tarkibli suyuqlikka va B kristallga ajraladi.

Reaksiya o'ngga qarab ketganda B kristallari to'liq yoki qisman yo'qoladi. Avvaldan ajralib chiqqan qattiq fazaning bunday to'liq yoki qisman holda erib ketish xodisasi **rezorbsiya** deb ataladi. Ushbu sistemada suyuqlanmaning yakuniy kristallanishi yoki evtektik temperatura t_e da yoki peritektika temperaturasi t_n nuqtada tugashi mumkin. AB birikmaning tarkib vertikalidan o'ngda joylashgan hamma tarkiblar n nuqtada kristallanishni tugatadilar, bunda $B + \text{suyuqlik} \rightarrow AB$ reaksiyasida birinchi bo'lib suyuqlik yo'qoladi va kristallanish AB va B larning hosil bo'lishi bilan tugaydi. Tarkib vertikalidan chapda joylashgan tarkiblar esa evtektika nuqtasi E da kristallanishni tugatadi. Bunda B komponentning kristallari birinchi kristall faza



66-rasm. Inkongruent suyuqlanuvchi kimyoviy moddalarga ega bo'lgan ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi.

bo'lgani uchun reaksiya natijasida aynan shu kristallar yo'qoladi, qolgan suyuqlikning kristallanishi eutektika nuqtasigacha davom etadi va natijada A va AB kristallari ajralib chiqadi.

Ushbu sistemalardagi ba'zi tarkiblarning kristallanish yo'larini ko'rib chiqamiz.

a_1 tarkib. $a_1 b_1$ uchastkada a_1 tarkibning sovishi natijasida b_1 nuqtaga to'g'ri kelgan temperaturaga yetgach, likvidus chizig'ida B komponent kristallana boshlaydi, suyuq faza tarkibi esa likvidus chizig'i bo'ylab B ning kristallanishi bilan birga kechadi. n nuqtada t_n o'zgarmas temperaturada peritektika reaksiyasi kuzatiladi, natijada AB ajralib chiqadi: $B + \text{suyuqlik} \rightarrow AB$.

Berilgan tarkibdagi suyuqlanmaning kristallanishi peritektika nuqtasida tugashi mumkin emas, chunki a_1 tarkibli moddaning yakuniy kristallanish fazalari bo'lib A va AB birikmalar hisoblanadi, A komponent bo'lsa peritektika nuqtasida kristallangan mahsulotlar ichida bo'lmaydi. Shuning uchun peritektika reaksiyasi natijasida B komponent butunlay yo'qoladi, suyuqlik esa qoladi. Keyinchalik suyuq fazaning tarkibi likvidus chizig'i nE bo'ylab AB kristallarining ajralib chiqishi bilan boradi va nihoyat E nuqtada A va AB kristallarining ajralib chiqishi bilan kristallizatsiya jarayoni tugaydi. Eutektika temperaturasidan past temperaturada A va AB kristallari aralashmasining sovishi kuzatiladi. Demak, a tarkibli faza tarkibining o'zgarish yo'li quyidagicha:

$$a_1 - b_1 - n - E.$$

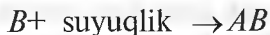
a_2 tarkib. Bunda yakuniy kristallanish fazasi bo'lib AB birikmasi hisoblanadi, chunki boshlang'ich suyuqlanmaning tarkibi AB birikmasining tarkibiga mos keladi. a_2 suyuqlanmani sovitilganda n nuqttagacha kristallanish yo'li xuddi a_1 nuqta uchun belgilangan yo'l kabi boradi. Peritektika nuqtasida esa suyuqlik n tarkibga yetganda



reaksiyasi asosida hosil bo'lgan b kristallari va suyuqlik birga yo'qolib ketadi, ya'ni kristallanish tugaydi. Suyuq faza tarkibining o'zgarishi:

$$a_2 \rightarrow b_2 \rightarrow n \text{ shaklida boradi.}$$

a_3 tarkib. a_3 tarkibli suyuqlanmaning yakuniy kristallanish fazasi bo'lib AB va B hisoblanadi. Peritektika nuqtasigacha kristallanish yo'li oldingidek kechadi, n peritektika nuqtasida quyidagi reaksiya



natijasida suyuqlik butunlay yo'qolib, kristallanish n nuqtada yakunlanadi va yakuniy kristallanish fazalari bo'lib suyuqlikda erib ketmagan B kristallarining ortiqchasi hamda AB kristallari hisoblanadi. Demak, suyuq faza tarkibining o'zgarish yo'li:

$$a_3 \rightarrow b_3 \rightarrow n \text{ shaklida boradi.}$$

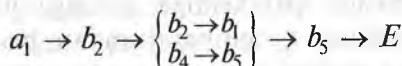
75-§. Likvatsiya hodisasi, polimorf o'zgarishlar va temperatura o'zgarishi bilan qattiq holda ajraluvchi yoki hosil bo'luvchi birikmalarga ega bo'lgan ikki komponentli sistemalar

64-rasmda likvatsiya hodisasiga ega ($b_1 b_3 b_5$ maydon), polimorf o'zgarishlarga (AB birikma uchta polimorf shaklga AB , $A' B'$ va $A'' B''$) ega va qattiq holda ajraladigan yoki hosil bo'ladigan birikmalar ($A_1 B_1$ va $A_2 B_2$)ga ega bo'lgan ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi keltirilgan. Ularning ba'zi tarkiblari uchun kristallanish yo'lini aniqlaymiz.

a_1 tarkib. a_1 tarkibli suyuqlanmani t_b temperaturagacha sovitsak, b_2 nuqta binodal chiziq $b_1 b_3 b_5$ ga yetganda, boshlang'ich bir jinsli suyuqlik 2 ta suyuqlikka ajralib ketadi,

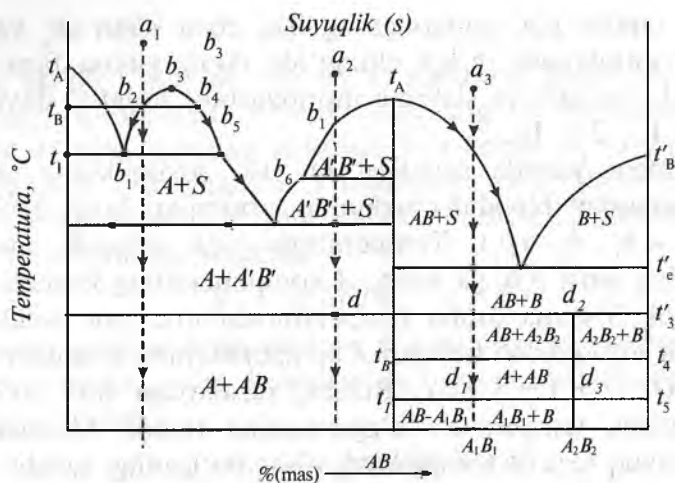
ularning tarkibi b_2b_4 konnodaning ikki cheti bilan (b_2 va b_4) nuqtalar aniqlanadi. $b_1b_3b_5$ chizig'ida ikkita suyuq faza muvozanatda bo'ladi va sistema monovariant holatda deyiladi. ($f = 2 + 1 - 2 = 1$).

Sistemani yanada sovitilsa, bu ikki suyuqlikning tarkibi kristallanmasdan binodal chiziqning tarmoqlari bo'ylab o'zgaradi ($b_2 \rightarrow b_1, b_4 \rightarrow b_5$). Temperatura t_1 ga yetgach, binodal chizig'ining asosi b_1b_5 ga kelib, A komponentning kristallanishi boshlanadi. Sistema ushbu temperaturada invariant bo'lib, bu yerda 2 ta suyuqlikdan tashqari A komponentning kristallari hosil bo'ladi ($f = 2 + 1 - 3 = 0$). Bunda, fazalardan biri yo'qolib ketmaguncha, temperatura o'zgarmasdan turadi. Masalan, b_1 tarkibli suyuq faza A komponentga boy bo'lganligi sababli yo'qolib, undan A komponentning kristallari ajralib chiqa boshlaydi, natijada sistemada b_5 tarkibli suyuq faza va A komponentning kristallari qoladi. Temperatura yanada pasaysa, suyuq fazaning tarkibi b_5E likvidus chizig'i bo'ylab o'zgaradi va kristallanish oddiy ikki komponentli sistemalardagi kabi boradi. a_1 tarkib uchun suyuq faza tarkibining o'zgarish yo'li quyidagicha bo'ladi:



a_2 tarkib. a_2 tarkibli suyuqlanmaning kristallanish yo'li xuddi evtektikali diagramma kabi ro'y beradi, lekin AB birikma 3 ta polimorf shaklga, ya'ni t_3 gacha stabil bo'lgan $A'B'$ past temperaturali polimorf shaklga, t_3 dan t_2 gacha stabil bo'lgan $A''B''$ shaklga va t_2 temperaturadan yuqori sharoitda stabil bo'lgan yuqori temperaturali AB shaklga ega:

a_2 tarkibli suyuqlanmani sovitilganda likvidus chizig'i b_7 yetgach $A''B''$ modifikatsiyaning kristallari tusha boshlaydi, keyin t_2 temperaturada u $A'B'$ modifikatsiyaga o'tadi. Likvidus chizig'ida ushbu temperaturada egilish nuqtasi b_6 mavjud. t_6 evtektik temperaturada suyuqlik to'liq ravishda kristallanib, A va $A'B'$ kristallarini ajratib chiqaradi. Yanada chuquroq sovitish jarayonida ushbu kristallarning aralashmasi t_3 temperaturada (d nuqta) $A'B'$ modifikatsiya AB ga o'tadi va natijada A va AB kristallarining aralashmasi hosil bo'ladi.



67-rasm. Likvatsiya hodisasi, polimorf o'zgarishlari va temperatura o'zgarishi bilan qattiq holda ajraluvchi yoki hosil bo'luvchi birikmalarga ega bo'lgan ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi.

a_3 tarkib. Bu tarkib orqali temperatura o'zgarishi bilan qattiq holda ajralib chiqadigan yoki hosil bo'ladigan birikmasi bo'lgan sistemadagi faza o'zgarishlari kuzatiladi. Ushbu tarkib qismaniy $AB-B$ diagrammasida (67-rasmga qarang) joylashgan bo'lib, A_1B_1 kimyoviy birikma t_5 temperaturadan past temperaturada barqarordir, undan yuqori temperatura sharoitida u AB va B ga ajralib ketadi. Shuningdek, ushbu birikma, t_5 temperatura sovitilganda bu birikma AB va B komponentlardan hosil bo'ladi. Xuddi shu kabi, boshqa birikma A_2B_2 t_3-t_4 temperatura intervalida barqaror bo'lib, ushbu temperatura maydonlarida o'rganilayotgan sistemalar invariantdir.

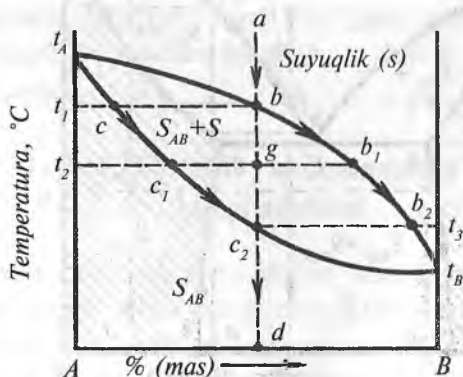
a_3 tarkibni sovita boshlasak, likvidus chizig'ida AB kristall ajralib chiqib boshlaydi, tarkib evtektik temperatura t_6' da qotib bo'ladi va $A+B$ kristallarining aralashmasini hosil qiladi. Bu temperaturadan past sharoitda AB va B kristallarining sovishi boshlanadi. t_3 temperaturada ushbu birikmalarning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida A_2B_2 birikma hosil bo'ladi va AB ning ortiqchasi qoladi, t_4 temperaturada esa A_2B_2 birikma A va AB ga ajralib, kristallardan iborat bo'ladi. t_5 temperaturada AB va B lar birikmalarining o'zaro ta'sirlashuvi natijasida A_1B_1 birikma hosil bo'ladi va ortiqcha B kristallari qoladi va natijada sistema faqat A_1B_1 va B dan iborat bo'ladi.

76-§. Qattiq eritmalar hosil qilgan ikki komponentli sistemalar

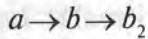
68- rasmda berilgan ikki komponentli sistema qattiq eritmalarining uzluksiz qatorini hosil qiladi. $t_A b t_B$ likvidus chizig'ining yuqorisida bir fazali to'yingan suyuqlik maydoni mavjud bo'lib, likvidus va solidus chizig'i $t_A c_2 t_B$ orasida esa ikkita fazali maydon, ya'ni suyuqlik va A hamda B komponentlar hosil qilgan qattiq eritmadan iborat maydon mavjuddir (S_{AB}). Shuningdek, solidus chizig'ining pastida ($t_A c_2 t_B$ dan pastda) bitta qattiq eritmadan iborat bir fazali maydon mavjud. Bu sistemada hamma ikki komponentli tarkiblar faqat bitta qattiq eritma shaklida kristallanadi (S_{AB}), A va B komponentlar sof holda bu tarkiblardan ajralib chiqmaydi.

a tarkib t_1 temperaturada (b nuqta) suyuq faza qattiq eritmaga to'yingan bo'ladi, qattiq eritmaning tarkibi b nuqtadan o'tkazilgan konnodaning (bc) chetlari bilan ifodalanadi (c nuqta). Temperatura pasaygach, suyuq faza tarkibi likvidus chizig'i bo'ylab b nuqtadan b_1 nuqtaga qarab o'zgarsa, kristallanayotgan qattiq eritmaning tarkibi solidus chizig'i bo'ylab c nuqtadan c_1 nuqtaga qarab o'zgaradi.

Qattiq eritmaning tarkibi suyuqlikning boshlang'ich tarkibi bilan bir xil bo'lgan paytda, ya'ni t_3 temperaturada (abc_1d) vertikalida suyuqlanmaning qotishi yakunlanadi va uning tarkibi b_2 tarkib bilan belgilanadi. Bunda suyuq faza tarkibining o'zgarishi quyidagicha kechadi:



68-rasm. Qattiq eritmalar hosil qilgan ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi.

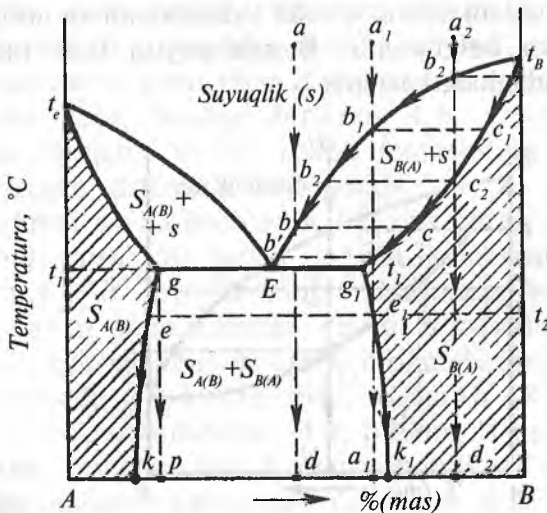


Qattiq faza tarkibi esa: $c \rightarrow c_2 \rightarrow d$.

69- rasmda qattiq eritmalarning cheklangan qatori va evtektika nuqtasiga ega bo'lgan sistemaning holat diagrammasi ko'rsatilgan.

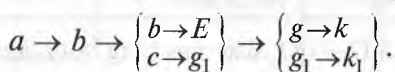
Bu sistemada A va B komponentlarning bir-birida erishi ma'lum chegaralar bilan cheklangandir. B komponent A komponentda erib, $S_{A(B)}$ qattiq eritmasini hosil qiladi. Bunda hosil bo'lgan qattiq eritma A komponentning strukturasi asosida vujudga keladi va u nolga teng konsentratsiyadan (A nuqta) g nuqta bilan belgilangan konsentratsiya (p nuqta) chegarasida namoyon bo'ladi. Xuddi shu kabi A komponent B komponentda erib, $C_{B(A)}$ qattiq eritmani hosil qiladi. Hosil bo'lgan qattiq eritma B komponent strukturasi asosida vujudga kelib, u nol konsentratsiyadan g_1 nuqtagacha bo'lgan konsentratsiya chegarasida namoyon bo'ladi.

Demak, g va g_1 nuqtalar qattiq eritmalarning chegaraviy konsentratsiyasini belgilaydi. Diagrammada $S_{A(B)}$ va $S_{B(A)}$ qattiq eritmalarning bir fazali divariant maydonlari shtrix bilan belgilangan: g va g_1 nuqtalar orasidagi konsentratsiya chegaralarida A va B komponentlari orasida qattiq eritmalar hosil bo'lmaydi. $k_{gg_1}k_1$ maydonda faqat qattiq eritmalar barqaror bo'ladi.



69- rasm. Qattiq eritmalarning cheklangan qatori va evtektika nuqtasiga ega bo'lgan sistemaning holat diagrammasi.

***a* tarkib.** Likvidus chizig'iga yetgach (*b* nuqta), suyuqlanmadan $S_{B(A)}$ qattiq eritmasi ajralib chiqa boshlaydi, uning tarkibi solidus chizig'idagi *c* nuqta bilan belgilanadi. Temperatura pasaya borgach, suyuqlikning tarkibi likvidus chizig'i bo'ylab *b* nuqtadan evtektik *E* nuqttagacha o'zgarsa, qattiq eritmaning tarkibi likvidus chizig'ida *c* nuqtadan c_1 nuqtaga qarab o'zgaradi. t_1 evtektik temperaturada evtektik *E* tarkibdagi suyuqlikdan to'liq holda ikkita qattiq eritma, ya'ni $S_{A(B)}$ *g* tarkibli va g_1 tarkibli $S_{B(A)}$ qattiq eritmalar kristallanib chiqadi. Sistema yanada chuqurroq sovitilsa, muvozanat holatida turgan ana shu ikki qattiq eritmalarining tarkibi gk va $g_1 k_1$ binodal chiziqlari bo'ylab o'zgaradi. Shunday qilib, *a* tarkibli suyuqlanmaning kristallanish yo'li quyidagicha bo'ladi:

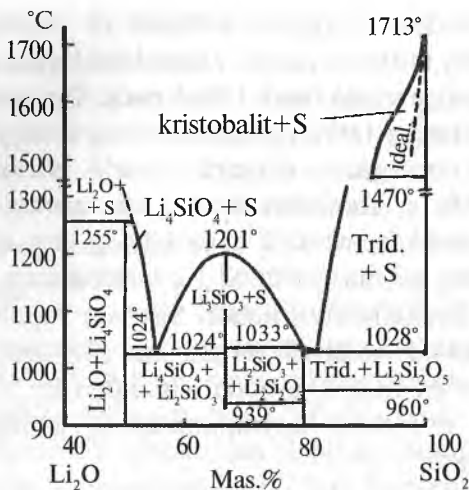


a_1 tarkib. Bu tarkibning boshlang'ich kristallanish yo'li avvalgi tarkibnikiga o'xshash bo'ladi. Suyuqlik soviy borgach, uning tarkibi b_1 dan b_1' gacha, qattiq eritmaning ($S_{B(A)}$) tarkibi c_1 dan c_1' ga qarab o'zgaradi. Suyuqlanmaning qotishi c_1' nuqtada tugaydi. Sistema yanada sovitilgach, qattiq eritmaning temperaturasi c_1 dan o'zgara boshlaydi va binodal chizig'i $g_1 k_1$ da yotgan e_1 nuqtaga mos kelgan t_2 temperaturada $S_{B(A)}$ qattiq eritmasi *A* komponentga boyib, undan ana shu komponent $S_{A(B)}$ qattiq eritma holda ajralib chiqa boshlaydi, uning tarkibi *e* nuqta bilan belgilanib, konnodaning $e_1 e$ chetlari bilan aniqlanadi. Yanada sovitish davom ettirilsa, hosil bo'lgan qattiq eritmalarining tarkiblari binodal chiziqlari bo'ylab, e_1 dan k_1 gacha va *e* dan *k* gacha o'zgaradi.

77-§. $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi

Bu sistema litiyli shisha va sitallar olishda muhim rol o'ynaydi. U 1930—1939- yillar davomida Krachek tomonidan o'rganilgan (70-rasm).

Sistemada 3 ta birikma mavjud bo'lib, ular haqidagi ma'lumotlar 15-jadvalda berilgan. Ulardan biri $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 1201°C da kongruent eriydi. Ikkinchi modda $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 1255°C da



70-rasm. $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ sistemasi holat diagrammasi.

inkongruent parchalanib, litiy oksidi va suyuqlik hosil qiladi. Uchinchi birikma — $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ esa 1034°C da suyuqlanib, tegishli suyuqlikni hosil qiladi.

$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ sistemasi birikmalarining tuzilishi va xossalari ko'pgina olimlar tomonidan o'rganilgan (16-jadval).

15- jadval

$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ sistemasidagi invariant nuqtalar

Nuqta	Faza	Jarayon	Tarkib og'irligi, %		Temperaturasi, °C
			Li_2O	SiO_2	
1	$\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 +$ + suyuqlik	Inkongruent suyuqlanish	49,1	50,9	1255
2	$2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Li}_2\text{O} \cdot$ $\cdot \text{SiO}_2 +$ suyuqlik	Evtektika	44,7	55,3	1024
3	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 +$ suyuqlik	Suyuqlanish	33,2	66,8	1201
4	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Li}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 2\text{SiO}_2 +$ suyuqlik	Inkongruent suyuqlanish	19,9	80,1	1033
5	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 +$ tridimit + + suyuqlik	Evtektika	17,8	82,2	1028
6	Tridimit + kristobalit + + suyuqlik	Inversiya	9,0	91,0	1470
7	Kristobalit + suyuqlik	Suyuqlanish	0	100,0	1713

G.Donney va J.Donney ma'lumotlariga ko'ra, litiy metasilikati $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ rombik sistemaga mansub. Uning elementar panjara parametrlari quyidagicha:

$a = 5,43 \pm 0,002 \text{ \AA}$; $b = 9,41 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $c = 4,660 \pm 0,015 \text{ \AA}$;
 $Z = 4$.

Zichligi tajriba bo'yicha $2,520 \text{ g/sm}^3$, hisoblab topilgani $2,50 \text{ g/sm}^3$.

16- jadval

$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ sistemasidagi kristall fazalar

Birikma	Kristall sistemasi	Gabitus	Biriki-shi	Zichligi, g/sm^3	N_g	N_p	$2V_0$	Optik belgisi
$2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	Psevdogeksgonal, ehtimol rombik	Dumaloq donador, qo'sha-loqlar		2,39	1,610	1,602	Juda kichik	(+)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	Trigonal	Igna va prizmalar	Bo'yiga	2,52	1,611	1,591	0	(+)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	Rombik	—	Uch yo'nalish bo'yicha 90° li burchak ostida	2,454	1,558	1,547	50-60	(+)

Litiy disilikati $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ rombik sistemada kristallanadi:

$a = 5,80 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $b = 14,66 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $c = 4,806 \pm 0,015 \text{ \AA}$;
 $Z = 4$;

Zichligi tajriba bo'yicha $2,454 \text{ g/sm}^3$, hisoblab topilgani $2,438 \text{ g/sm}^3$.

Litiy disilikati $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ning past temperaturali modifikatsiyasi Libau tomonidan o'rganilgan va uning monoklin singoniyaga mansubligi aniqlangan:

$a = 5,82 \text{ \AA}$; $b = 14,66 \text{ \AA}$; $c = 4,79 \text{ \AA}$; $\beta = 90,0^\circ$;
 $Z = 4$.

78-§. $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi

Bu sistema shisha texnologiyasi, jumladan suyuq shisha, deraza oynasi, shisha idishlar va xo'jalik shishasi kabilarni ishlab chiqarishda asosiy nazariy poydevor bo'lib xizmat qiladi (71-rasm). Uning asosiy birikmalari:

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ — natriy metasilikat, 1089°C da kongruent suyuqlanib, tegishli evtektika hosil qiladi;

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ — natriy disilikat, 874°C da past temperaturali evtektika beradi;

$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ — dinatriy silikat, 1118°C da inkongruent eriydi.

Shu sistemaga tegishli birikmalarning invariant nuqtalari va ularga tegishli xossalar quyidagi jadvallarda berilgan (17,18-jadvallar).

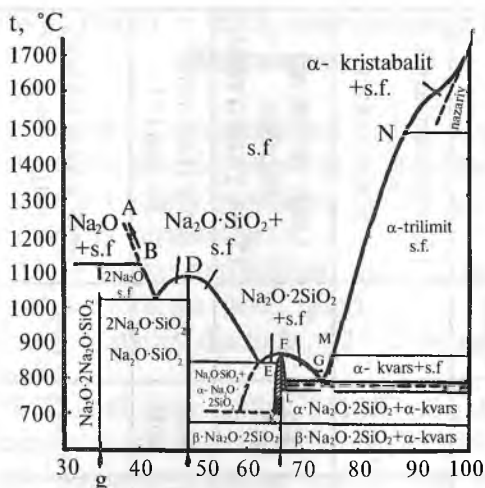
17-jadval

$\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ sistemasidagi invariant nuqtalar

Nuqtalar	Faza	Jarayon	Tarkib og'irligi		Temperaturasi, °C
			Na_2O	SiO_2	
1	$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 +$ + suyuqlik	Inkongruent suyuqlanish	59,3	40,7	1118
2	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot$ $\cdot \text{SiO}_2 +$ suyuqlik	Evtektika	56,9	43,1	1022
3	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 +$ suyuqlik	Suyuqlanish	50,79	49,21	1089
4	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot$ $\cdot 2\text{SiO}_2 +$ suyuqlik	Evtektika	37,9	62,1	846
5	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 +$ suyuqlik	Suyuqlanish	34,04	65,96	874
6	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 +$ kvars + + suyuqlik	Evtektika	26,1	73,9	793
7	α -kvars + α -tridimit + + suyuqlik	Inversiya	22	78	870
8	α -tridimit + α -kristobalit + suyuqlik	Inversiya	11,5	88,5	1470
9	α - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \leftrightarrow$ β - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	Inversiya	34,04	65,96	678

Na₂O — SiO₂ sistemasidagi kristall fazalar

Birikma	Kristallarsistemesi	Gabitus	Birikish	Zichligi, g/sm ³	N _g	N _p	2V ₀	Optik belgisi	Optik mo'ljil
α-2Na ₂ O · SiO ₂	—	Poli-sintetik qo'shloqlar		—	1,537	1,524	Ikki o'qli(?)	(?)	Qo'shaloq tekislik bo'yicha 8° da o'chish
β-2Na ₂ O · SiO ₂	—	O'tkir burchakli plastinkalar, (010) bo'yicha		2,5	1,536	—	Ikki o'qli	(—)	Qisqa qovurg'aga nisbatan 15° ga yaqin o'chish
Na ₂ O · SiO ₂	Rombik	Prizmalar	Prizma bo'yicha	—	1,528	1,513	Juda katta	(—)	To'g'ri so'nish, bo'yiga (+)
Na ₂ O · 2SiO ₂	Rombik	Plastinkalar, (010) bo'yicha	(100) bo'yicha mukammal, (010) bo'yicha aniq	—	1,508	1,497	50–55	(—)	Optik o'qlar tekisligi (010) x = a
3Na ₂ O · 2SiO ₂	—	O'tkir burchakli plastinkalar	Aniq	2,96	1,529	1,524	Ikki o'qli	(+)?	Shisha, zichligi 2,6 g/sm ³



71-rasm. $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi.

79-§. $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi

Bu sistema shisha texnologiyasi, shu jumladan eritiladigan shisha va billur ishlab chiqarishda muhim ahamiyatga ega bo'lib, u dastlab 1917- yili Morey va Fenner tomonidan, 1929—1937- yillarda Krachek, Bouen va Morey tomonidan batafsil o'rganilgan (72- rasm). Ular sistemada uch birikma: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ va $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ mavjud ekanligini aniqlashgan. Ulardan ikkitasi — $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ va $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ uchun polimorf o'tishlar mavjud.

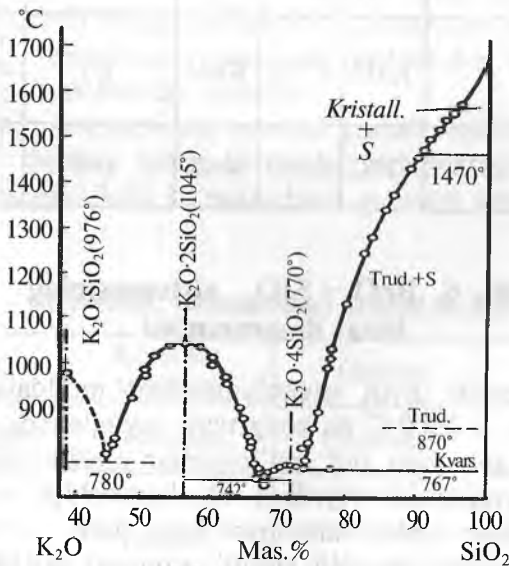
$\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ sistemasidagi fazalar holati, ikkilamchi uchta birikma hosil qilgan evtektika va invariant nuqtalar 19-jadvalda keltirilgan. 20-jadvalda esa sistemada mavjud bo'lgan birikmalarning kristallografik va fizik xossalari berilgan.

19-jadval

$\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ sistemasidagi invariant nuqtalar

Nuqtalar	Faza	Jarayon	Tarkib og'irligi, %		Temperaturasi, °C
			Na_2O	SiO_2	
1	Kristobalit+suyuqlik	Suyuqlanish	0	100	1713

2	Kristobalit+tridimit+ + suyuqlik	Inversiya	10,3	89,7	1470
3	Tridimit+kvars+ + suyuqlik	Inversiya	25,1	74,9	870
4	Tridimit+K ₂ O · · 4SiO ₂ + suyuqlik	Evtektika	26,4	73,6	767
5	Kvars+K ₂ O · · 4SiO ₂ +suyuqlik	Evtektika	27,5	72,5	769
6	K ₂ O · 4SiO ₂ +suyuqlik	Suyuqlanish	28,16	71,84	770
7	K ₂ O · 4SiO ₂ +K ₂ O · · 2SiO ₂ +suyuqlik	Evtektika	32,4	67,6	742
8	K ₂ O · 2SiO ₂ + suyuqlik	Suyuqlanish	43,95	56,05	1045
9	K ₂ O · 2SiO ₂ +K ₂ O · · SiO ₂ +suyuqlik	Evtektika	54,5	45,5	780
10	K ₂ O · SiO ₂ +suyuqlik	Suyuqlanish	61,06	38,94	976



72- rasm. K₂O — SiO₂ sistemasining holat diagrammasi.

K₂O—SiO₂ sistemasidagi kristall fazalar

Birikma	Kristall sistemasi	Gabitus	Birikishi
K ₂ O · SiO ₂	—	Donsimon	—
K ₂ O · 2SiO ₂	Rombik	40 va 80° burchakli olti qirrali plastinkalar, polisintetik qoʻshaloqlar	(001) boʻyicha mukammal, (010) boʻyicha aniq, (100) boʻyicha mukammal emas
K ₂ O · 4SiO ₂	—	Jadvallar va qoʻshaloqlar	—

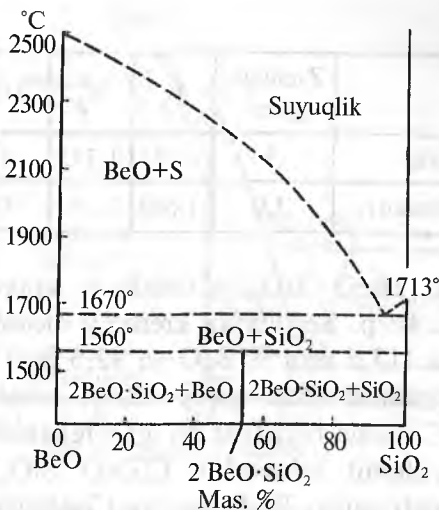
Davomi

Birikma	Zichligi, g/sm ³	N _g	N _p	2V ₀	Optik belgisi	Optik moʻljal
K ₂ O · SiO ₂	—	1,528	1,520	35±	(+)	—
K ₂ O · 2SiO ₂	—	1,513	1,503	Katta	(-)	(010) boʻyicha optik oʻq tekisligi
K ₂ O · 4SiO ₂	2,335	1,482	1,477	Katta	(+)	Oʻchishi — — qiyshiq

80- §. BeO — SiO₂ sistemasining holat diagrammasi

Berilliy oksidi qiyin suyuqlanuvchan moddalar guruhiga mansub boʻlib, u 2500°C da kongruent suyuqlanadi. Shu tufayli BeO—SiO₂ sistemasiga oid maʼlumotlar elektrotexnika sohasi uchun oʻta muhimdir. Ayniqsa olovbardoshlik va dielektrik xossalari boʻyicha muhim ahamiyat kasb etadi.

Berilliy oksidi — kremniy oksidi sistemasi dastlab 1949- yili Morgan va Gyummellar tomonidan oʻrganilgan (73-rasm).



73-rasm. BeO – SiO₂ sistemasining holat diagrammasi.

Olimlar fikricha, bitta birikma 2BeO · SiO₂ – fenakit sistemada mavjud bo‘lib, u 1560°C da berilliy oksidi va kremniy oksidiga parchalanadi.

Rus olimlari Budnikov va Cherepanov, Isupova va Keler hamda Maxachkilar ham sistemani uzoq vaqt o‘rganishgan va ko‘p holatlarda 2BeO · SiO₂ – fenakitni qayd qila olmaganlar. Asetilen-kislorodli alangada fenakit inkongruent suyuqlanadi va shu sababli, rentgenogrammalarda ko‘pincha berilliy oksidi chiziqlarinigina uchratish mumkin.

BeO–SiO₂ sistemasidagi mavjud kristall fazalar va ularga tegishli kristall sistema, tashqi ko‘rinishi, birikishi, zichligi, nur sin-dirish koeffitsiyenti kabi ko‘rsatkichlari quyidagi jadvalda berilgan.

21-jadval

BeO–SiO₂ sistemasidagi kristall fazalar

Birikma	Kristallar sistemasi	Gabitus	Birikish
BeO (bromellit)	Geksagonal	Prizmalar	Bazis bo‘yicha mukammal
2BeO · SiO ₂ (fenakit)	Trigonal	Romboedrlar va prizmalar, (1010) bo‘yicha qo‘shaloqlar	(1120) bo‘yicha

Birikma	Zichligi, g/sm ³	N_g	N_p	$2V_0$	Optik belgisi
BeO (bromellit)	3	1,733	1,719	0	(+)
2BeO · SiO ₂ (fenakit)	3,0	1,668	1,654	0	(+)

Adabiyotlarda 2BeO · SiO₂ – fenakitni sintez qilishga oid ma'lumotlar juda ko'p. Berilliy va kremniy oksidlaridan tashkil topgan aralashma (17,5 mol.% BeO va 82,5 mol.% SiO₂) qaysi temperaturada qizdirilishidan qat'iy nazar, fenakit birikmasini bermaydi. 1660°C gacha barqaror bo'lgan fenakitni olish uchun shixtaga 0,2% villemit mineralini (2ZnO · SiO₂) qo'shish va 1500°C da qizdirish zarur. Budnikov va Cherepanov shixtaga 2 mas.% MnO₂ ni qo'shish ham tegishli samara berishini aniqlaganlar. Isupova va Keler bu maqsadda mineral qo'shimchalar: ZnO, MnO₂, Li₂CO₃ va Fe₂O₃ qo'shishni tavsiya qilganlar.

81-§. MgO – SiO₂ sistemasining holat diagrammasi

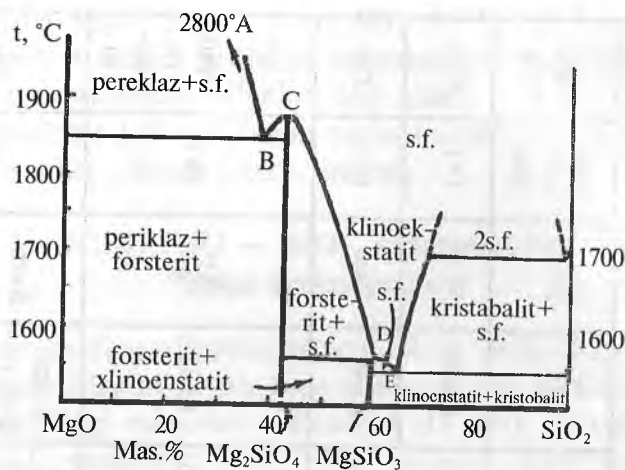
Bu sistema (74-rasm) olovbardosh buyumlar olishda muhim ahamiyatga ega bo'lib, uning asosiy birikmalarini tashkil qiladi: 2MgO · SiO₂ – forsterit muhim mineral, 1890°C da kongruent suyuqlanadi.

MgO · SiO₂ – enstatit, u uch enstatit, klinoenstatit va protoenstatit ko'rinishda mavjud. Ularning parametrlari 22-jadvalda keltirilgan.

22-jadval

Magniy silikatlarining panjara o'lchamlari va fazoviy guruhi

Tarkib	a , Å	b , Å	c , Å	α	Fazoviy guruh
Enstatit	18,230	8,814	5,178	-	<i>Pbca</i>
Klinoenstatit	9,618	8,828	5,186	108° 30'	<i>P2₁/c</i>
Protoenstatit	9,25	8,74	5,32	-	<i>Pbcn</i>



74- rasm. MgO—SiO₂ sestmasining holat diagrammasi.

MgO—SiO₂ sistemasidagi birikmalar va ularning faza holati va xossalari 23, 24- jadvallarda berilgan.

23-jadval

Nikitin bo'yicha MgO—SiO₂ sistemasidagi invariant nuqtalar

Nuq-talar	Faza	Jarayon	Tarkib og'irligi, %		Tempera-turasi, °C
			MgO	SiO ₂	
1	MgO+2MgO · 2SiO ₂ + + suyuqlik	Evtektika	62	38	1760
2	2MgO · SiO ₂ +suyuqlik	Suyuqlanish	57,1	42,9	1860
3	MgO · SiO ₂ +2MgO · SiO ₂ +suyuqlik	Inkon-gruent suyuqlanish	37,5	62,5	1563
4	MgO · SiO ₂ + +kristobalit+ suyuqlik	Evtektika	35,0	65,0	1552
5	Kristobalit+ +A suyuqlik+B suyuqlik	Likvatsiya	0,8	99,2	1695
6	Kristobalit+ +A suyuqlik+B suyuqlik	Likvatsiya	31,0	69,0	1695

MgO — SiO₂ sistemasidagi kristall fazalar

Birikma	Kristallar sistemasi	Gabitus	Biri-kish	Zichligi, g/sm ³	N _g	N _p	2V ₀	Optik bel-gisi	Optik mo'ljal
2MgO · SiO ₂ (forstent)	Rombik	Prizmalar	(001) va (010) bo'yicha aniq	3,216	1,668	1,636	58°6'	(+)	Z=a
MgO · SiO ₂ * (enstatit)		Tolasimon agregatlar	(110) bo'yicha 900 atrofida	3,175	1,658	1,650	600	(+)	Z=c
MgO · SiO ₂ ** (kinoenstatit)	Monoklin	Kristalli agregatlar, (010) bo'yicha polisintetik qo'shalar loqlar	(110) bo'yicha 800	3,19	1,660	1,651	53°30'	(+)	ZΔc=+22° Optik o'q tekisligi
MgO · SiO ₂ ** (protoenstatit)	Xona haroratida rombik, to'g'ri so'nish	Brus shaklli kristallar, enstatit bo'yicha psevdomorfozalar		Optik o'q tekisligi + (010)	-	Enstatitga nisbatan ±0,002 ga farqlanadi	Katta, taxminan 700	(+)	Z=c

* Shisha $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$; $N = 1,581$, $d = 2,758$.

** Optik xossalari bo'yicha protoenstatit enstatitga yaqin, rentgen ko'rsatkichlari bo'yicha farq qiladi.

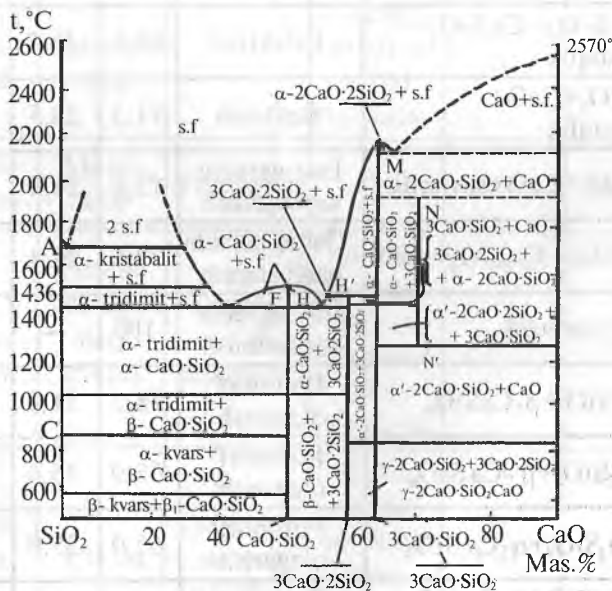
*** Tarkibiga LiF qo'shilgan tabiiy enstatitni 1100°C da bir hafta davomida ushlab orqali olingan.

82-§. $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi

Bu sistemaning silikatlari sement ishlab chiqarishda va ba'zi qurilish materiallarini olishda katta ahamiyat kasb etadi (75- rasm). Ularga quyidagi minerallar kiradi: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — vollastonit, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — rankinit, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — belit va $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — alit.

$\text{CaO} - \text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi Fogt, Deye, Sheperd va Rayt tomonidan o'rganilgan. Aniqroq ma'lumotlar Glasser tomonidan olingan. Sistemaga tegishli invariant nuqtalar 25-jadvalda keltirilgan.

Vollastonit qurilish g'ishti va koshinkor buyumlar pishirishda hosil bo'lsa, belit va alit sement klinkerining asosiy minerallari bo'lib hisoblanadi. Ularning xossalari 26-jadvalda keltirilgan.



75-rasm. $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi.

CaO—SiO₂ sistemasining invariant nuqtalari

№	Fazalar	Jarayon	Tarkib, %		Temperaturasi, °C
			CaO	SiO ₂	
1	α-kristobalit+ A suyuqlik+B suyuqlik	Likvatsiya	0,6	99,4	1698
2	α-kristobalit+ A suyuqlik+B suyuqlik	Likvatsiya	28,0	72,0	1698
3	α-CaSiO ₃ + Tridimit+ suyuqlik	Evtektika	37,0	63,0	1436
4	α-CaSiO ₃ +suyuqlik	Kongruent suyuqlanish	48,2	51,8	1544
5	α-CaSiO ₃ + Ca ₃ Si ₂ O ₇ + suyuqlik	Evtektika	54,5	45,5	1460
6	Ca ₃ Si ₂ O ₇ + α-Ca ₂ SiO ₄ + suyuqlik	Reaksiya	55,5	44,5	1464
7	Ca ₃ Si ₂ O ₇ + α- Ca ₂ SiO ₄ + suyuqlik	Inkongruent suyuqlanish	58,2	41,8	1464
8	α-Ca ₂ SiO ₄ +suyuqlik	Kongruent suyuqlanish	65,0	35,0	2130
9	α-Ca ₂ SiO ₄ + Ca ₃ SiO ₅ + + suyuqlik	Evtektika	69,5	30,5	2050
10	Ca ₃ SiO ₅ +CaO+ + suyuqlik	Reaksiya	71,5	28,5	2070
11	Ca ₂ SiO ₅ +CaO+suyuqlik	Inkongruent suyuqlanish	73,6	26,4	2070
12	Ca ₃ SiO ₅ + Ca ₂ SiO ₄ +CaO	Qattiq holatda parchalanish	73,6	26,4	1250
13	CaO+suyuqlik	Inkongruent suyuqlanish	100	—	2572
14	α-CaSiO ₃ +β-CaSiO ₄	Polimorf o'zgarish	48,2	51,8	1125
15	γ-Ca ₂ SiO ₄ +β'-Ca ₂ SiO ₄	Polimorf o'zgarish	65,0	35,0	850
16	α'-Ca ₂ SiO ₄ +α-Ca ₂ SiO ₄	Polimorf o'zgarish	65,0	35,0	1450
17	α'- Ca ₂ SiO+β-Ca ₂ SiO ₄ (metastabil)	Polimorf o'zgarish	65,0	35,0	670-675

CaO—SiO₂ sistemasining kristall fazalari

Birikma	Kristall sistemalar	Gabitus	Ulanish joyi	Zichligi, g/sm ³	N _g	N _p
Ca ₃ SiO ₅ (alit)	Geksagonal	Olti qirrali plastinka va donlar	Aniq emas	3,20	1,723	1,717
α-Ca ₂ SiO ₄	Geksagonal	Olti qirrali va noaniq donlar	-	3,07 (1500°C da)	-	-
α'-Ca ₂ SiO ₄ (bredigit)	Rombik	-	-	3,31 (700°C da)	-	-
γ-Ca ₂ SiO ₄	Rombik (olivini pidagi struktura)	Prizmalar	Mutlaq (010) bo'yicha	2,97 (20°C da)	1,654	1,642
β-Ca ₂ SiO ₄ (metastabil: belit, felit, larnit)	Mono-klin	-	Aniq (010) va (100) bo'yicha	-	1,735	1,717
Ca ₃ Si ₂ O ₇ (rankinit)	Mono-klin	Prizmalar	-	-	1,650	1,641
α-CaSiO ₃ (pseudovollastonit)	Pseudogeksagonal, triklin	Donlar, cho'ziq prizmalar	(001) bo'yicha, ba'zan qo'shaloq (001) bo'yicha	2,905	1,654	1,610
β-CaSiO ₃ (vollastonit)	Triklin	Taxtachsimon individlar	Mutlaq (100) bo'yicha; aniq (001) bo'yicha	2,915	1,631	1,616

83-§. SrO — SiO₂ sistemasining holat diagrammasi

SrO — SiO₂ sistemasining holat diagrammasi sement ishlab chiqarish, shisha pishirish va ba'zi qurilish materiallarini olishda katta ahamiyat kasb etadi (76- rasm). Rumin tadqiqotchisi Braniski fikricha, sistema asosida maxsus xususiyatlarga ega bo'lgan stronsiyli sementlar olish mumkin.

SrO — SiO₂ sistemasining holat diagrammasi Eskola tomonidan aniqlangan. Sistemada 2 ta birikma borligi qayd etiladi:

1. Stronsiy ortosilikati — 2SrO · SiO₂, erish nuqtasi 1700°C dan yuqori.

2. Stronsiy metasilikati — SrO · SiO₂, 1580°C da kongruent eriydi.

Yuqoridagi ikkala birikma ham Karlson va Uellslar tomonidan gidrotermal sharoitlarda sintez qilingan va xossalari aniqlangan.

SrO — SiO₂ sistemasiga oid invariant nuqtalar 27-jadvalda keltirilgan. Sistemada 2 ta evtektika borligi qayd etilgan:

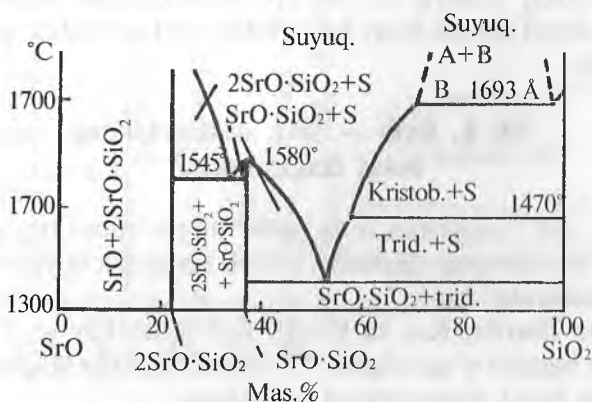
1. Stronsiy ortosilikati va stronsiy metasilikati orasidagi evtektika (1545°C).

2. Stronsiy metasilikati va tridimit orasida ham evtektika mavjud bo'lib, u 1358°C ni tashkil etadi.

27-jadval

SrO — SiO₂ sistemasining invariant nuqtalari

№	Fazalar	Jarayon	Tarkib, %		Temperatura, °C
			SrO	SiO ₂	
1	2 SrO · SiO ₂ + SrO · SiO ₂ + suyuqlik	Evtektika	65,5	34,5	1545
2	SrO · SiO ₂ + tridimit + suyuqlik	Evtektika	46,18	53,82	1358
3	SrO · SiO ₂ + suyuqlik	Suyuqlanish	63,2	36,8	1578
4	Kristobalit + A suyuqlik + B suyuqlik	Likvatsiya	30	70	1693
5	Kristobalit + A suyuqlik + B suyuqlik	Likvatsiya	2,4	97,6	1693



76- rasm. SrO — SiO₂ sistemasining holat diagrammasi.

SrO — SiO₂ sistemasiga qarashli kristall fazalar 28-jadvalda keltirilgan.

28-jadval

SrO—SiO₂ sistemasining kristall fazalari

Birikma	Kristall sistemalar	Gabitus	N _g	N _p
2 SrO · SiO ₂	Monoklin (Eskola)	(100) bo'yicha qo'shloqlar	1,756	1,7275
2 SrO · SiO ₂	Rombik (Daniel)	—	—	—
SrO · SiO ₂	Geksagonal	(0001) bo'yicha bazalt plastinkalar, (0001) bo'yicha qo'shloqlar	1,637	1,599

Xayasi tomonidan stronsiyli silikatlarining yuqori bosimdagi holatlari o'rganilgan. Bosim 30 kbar va temperatura 400°C ga yetganida, SrO · SiO₂ monoklin shakldan rombik shaklga o'tadi. Bosim va temperatura yanada oshirilsa, SrO · SiO₂ stronsiy oksidi bilan reaksiyaga kirishadi va stronsiyli olivinni hosil qiladi. Bosim 30 kbar va temperatura 1100°C ga yetganida, faza faqat stronsiyli olivindan tashkil topganligi qayd etilgan. Bosim 42 kbar gacha ko'tarilganida ham 2SrO · SiO₂ olivin shakldan shpinel shaklga o'tmagan.

$2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ kalsiyli va bariyli ortosilikatlar bilan izomorf birikmalar hosil qilishi ham ko'pchilik tadqiqotchilar tomonidan qayd etilgan.

84- §. $\text{BaO} - \text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi

$\text{BaO} - \text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi bariyli maxsus sementlar, bariyli optik shishalar, bariyli keramika buyumlari uchun muhim ahamiyatga ega.

Sistema Eskola, Rot va Levin, Grebenshikov va Toropovlar tomonidan batafsil o'rganilgan. 77- rasmda Eskola talqini bo'yicha sistemaning holat diagrammasi keltirilgan.

Sistemada 4 ta birikma borligi qayd etilgan:

1. $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ birikmasi. Bu birikma rombik sistemada kristallanib, donlar holatida uchraydi. Uning zichligi $5,21 \text{ g/sm}^3$ ga teng.

2. $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ birikmasi. U don va ninasimon agregatlar holatida kristallangan bo'ladi, zichligi $4,40 \text{ g/sm}^3$ ga teng.

3. $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ birikmasi. U ham rombik sistemaga taalluqli bo'lib, don va plastinkasimon qo'shaloq holatda uchraydi, zichligi $3,93 \text{ g/sm}^3$.

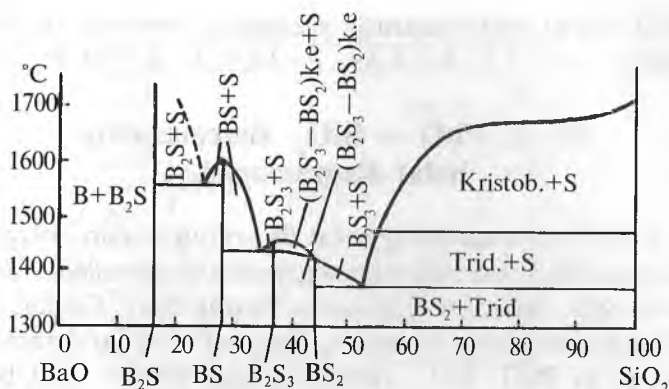
4. $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ birikmasi. Bu birikma rombik sistemada prizmalar holatida kristallangan bo'ladi, zichligi $3,73 \text{ g/sm}^3$.

$\text{BaO} - \text{SiO}_2$ sistemasining invariant suyuqlanish nuqtalari 29- jadvalda keltirilgan. Unda 3 ta evtektika nuqtalari mavjud.

29-jadval

$\text{BaO}-\text{SiO}_2$ sistemasining invariant nuqtalari

Nuq-talar	Fazalar	Jarayon	Tarkibi		Tempera-turasi, °C
			BaO	SiO_2	
1	$2 \text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{suyuqlik}$	Evtektika	74,5	25,5	1551
2	$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{suyuqlik}$	Suyuqlanish	71,8	28,2	1604
3	$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{suyuqlik}$	Evtektika	65,0	35,0	1437
4	$2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{suyuqlik}$	Suyuqlanish	62,9	37,1	1450
5	$\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{suyuqlik}$	Suyuqlanish	56,0	44,0	1420
6	$\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{tridimit} + \text{suyuqlik}$	Evtektika	47,0	53,0	1374



77- *rasm.* BaO — SiO₂ sistemasi holat diagrammasi.

Sistemada mavjud bo'lgan 4 ta kristall fazaning formulari, kristallarning sistemasi, gabitusi, zichligi va optik konstantalari 30-jadvalda berilgan.

30- *jadval*

BaO—SiO₂ sistemasi kristall holati

Birikma	Kristall sistemasi	Gabitus	Ulanish joyi	Zichligi, g/sm ³	N _g	N _p
2 BaO · SiO ₂	Rombik	Donlar	—	5,21	1,83	1,81
BaO · SiO ₂	Rombik	Donlar va ignachali agregatlar	(010) bo'yicha	4,40	1,678	1,673
2 BaO · 3SiO ₂	Rombik	Donlar, plastinkali qo'shaloqlar	(001) bo'yicha mukammal, (100) va (010) bo'yicha sust	3,93	1,645	1,620
BaO · 2SiO ₂	Rombik	Prizmalar	(010) bo'yicha mukammal, (100) va (001) bo'yicha sust	3,73	1,621	1,597

$2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ birikmasining elementar panjara o'lchamlari quyidagicha: $a=12,5$, $b=4,69$, $c=13,9$ Å, $\beta=93,3^\circ$, $Z=2$.

85- §. $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi

$\text{PbO}-\text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasidan qo'rg'oshimli billur va keramika sirlari olish texnologiyasida foydalaniladi (78- rasm).

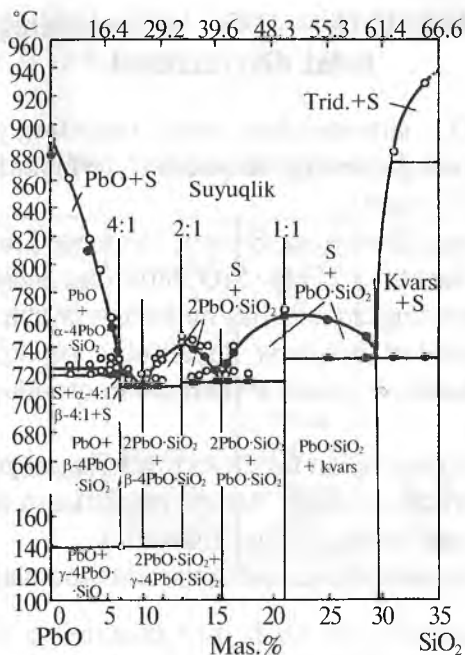
$\text{PbO}-\text{SiO}_2$ sistemasi Krakau va Vaxrameyev, Geller, Krimer va Banting tomonidan o'rganilgan. Barcha mualliflar sistemada 3 ta birikma, ya'ni $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$; $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ va $4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ borligini qayd etganlar.

31- jadvalda sistemaga oid invariant nuqtalar keltirilgan. Unda 3 ta evtektika, 1 ta inkongruent suyuqlanish, 2 ta polimorf o'zgarish va 3 ta erish nuqtalari mavjud.

31- jadval

$\text{PbO}-\text{SiO}_2$ sistemasining invariant nuqtalari

Nuqtalar	Fazalar	Jarayon	Tarkib		Temperaturasi, °C
			PbO	SiO ₂	
1	$\text{PbO} + \text{suyuqlik}$	Suyuqlanish	100	0	886
2	$\alpha\text{-}4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{PbO} + \text{suyuqlik}$	Inkongruent-suyuqlanish	93,3	6,7	725
3	$\alpha\text{-}4\text{PbO}-\text{SiO}_2$ $\beta\text{-}4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{suyuqlik}$	Polimorf o'zgarish	93,7	6,3	720
4	$\beta\text{-}4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{suyuqlik}$	Evtektika	91,78	8,22	714
5	$\beta\text{-}4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + \gamma\text{-}4\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$	Polimorf o'zgarish	93,7	6,3	155
6	$2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{suyuqlik}$	Suyuqlanish	88,1	11,9	723
7	$2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{suyuqlik}$	Evtektika	84,6	15,4	716
8	$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{suyuqlik}$	Suyuqlanish	—	—	764
9	$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{kvars} +$	Evtektika	—	—	732



78- rasm. PbO — SiO₂ sistemasining holat diagrammasi.

32-jadvalda PbO — SiO₂ sistemasida mavjud bo'lgan kristall fazalar keltirilgan.

32-jadval

PbO—SiO₂ sistemasining kristall fazalari

Birikmalar	Kristal sistemasi	Gabitus	Ulanish joyi	Zichligi, g/sm ³	N _g	N _p
PbO-glyot	Kvadrat	Jadvallar, plastinkalar	Prizma bo'yicha mukammal	9,13	2,665	2,535
α-4PbO·SiO ₂	—	Prizmalar	—	—	2,38	2,31
β-4PbO·SiO ₂	—	—	—	—	2,34	—
γ-4PbO·SiO ₂	Ikkilamchi nur sindirish ko'rsatkichidan tashqari, optik jihatdan β -modifikatsiyaga o'xshash					
2PbO·SiO ₂	—	Prizmalar	—	—	2,18	2,13
PbO·SiO ₂	—	Prizmalar	—	—	1,95	O'r-tacha
3PbO·2SiO ₂ -barisilit	—	Plastinkalar	—	—	2,04	—

86-§. FeO — SiO₂ sistemasining holat diagrammasi

FeO — SiO₂ sistemasidan rangli metallurgiya toshqollari, marten pechlarining dinasli chiqindilari tarkiblarini aniqlashda foydalaniladi (79- rasm).

Sistema Smel, Bouen va Sherer, Alen va Snou tomonidan o'rganilgan va unda bitta 2FeO · SiO₂ birikmasi borligi aniqlangan. Ikkilamchi birikmaning tarkibi tabiiy mineral — fayalitga to'g'ri keladi.

Smel tadqiqotlari bo'yicha, fayalitning suyuqlanish nuqtasi 1209°C bo'lib, fayalit — vyustit evtektikasi nuqtasidagi temperatura 1173°C ga teng.

Turii olimlar tomonidan fayalit va evtektika nuqtalarining erishi bir xil natija bilan qayd etilgan. Ammo evtektika va fayalit tarkibini talqin qilishda turli ko'rsatkichlar mavjud.

FeO — SiO₂ sistemasiga oid invariant nuqtalar 33- jadvalda keltirilgan.

33- jadval

FeO—SiO₂ sistemasining invariant nuqtalari

№	Fazalar	Jarayon	Tarkib, %		Tempe- ratura- si, °C
			CaO	SiO ₂	
1	Kristobalit+A suyuqlik+ + B suyuqlik	Likvatsiya	3	97	1696
2	Kristobalit+A suyuqlik+ + B suyuqlik	Likvatsiya	42	58	1696
3	Tridimit + fayalit + + suyuqlik	Evtektika	62	38	1178
4	Fayalit + suyuqlik	Suyuqlanish	70,5	29,5	1205
5	Fayalit + vyustit (FeO)+ + suyuqlik	Evtektika	76,0	24,0	1177
6	Vyustit + suyuqlik	Suyuqlanish	100	—	1380

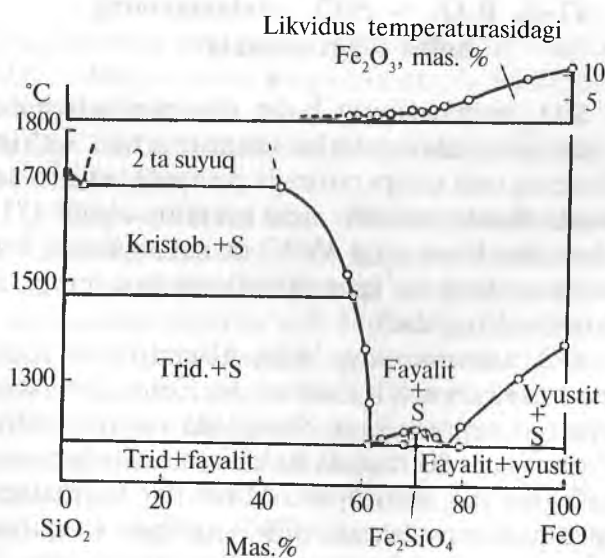
34-jadvalda FeO — SiO₂ sistemasida mavjud bo'lgan kristall fazalarning ba'zi fizik xossalari keltirilgan.

34-jadval

FeO—SiO₂ sistemasining kristall fazalari

Birikma	Kristall sistemasi	Gabitus	Ulanish joyi	Zichligi, g/sm ³	N _g	N _p
Vyustit FeO	Kub	—	—	—	—	2,32
Fayalit Fe ₂ SiO ₄	Romb	Jadvallar (100) bo'yicha	Aniq (010) va noaniq (100) bo'yicha	4,32	1,886	1,835

FeO — SiO₂ sistemasida 1 ta 2FeO · SiO₂ birikma borligi barcha tadqiqotchilar tomonidan qayd etilgan. Lekin Akimoto tomonidan yuqori bosim ostida yangi birikma — ferrosilit FeO · SiO₂ ni olish mumkinligi ko'rsatilgan.



79-rasm. FeO — SiO₂ sistemasining holat diagrammasi.

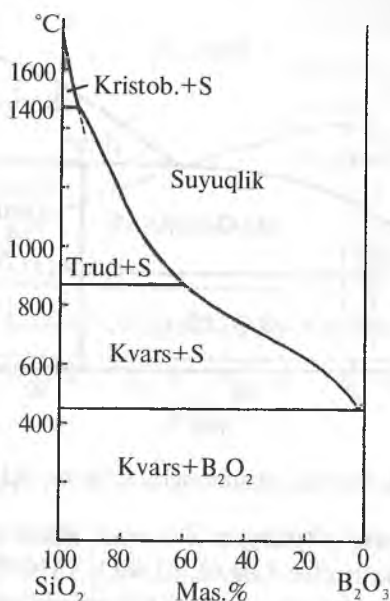
FeSiO₃ sistemasi kristall panjarasining parametrlari

Parametrlar	Klinoferrosilit	Ortoferrosilit	Ferrosilit	Prioksmangit
$a, \text{Å}$	9,7085±0,0008	18,431±0,004	6,57	6,67
$b, \text{Å}$	9,0872±0,0011	9,080±0,002	7,51	7,56
$c, \text{Å}$	5,2284±0,0006	5,238±0,001	22,68	17,45
α	—	—	115,3°	113,7°
β	108,432±0,004°	—	80,5°	84,0°
γ	—	—	95,5°	94,3°
$V, \text{Å}^3$	437,6±0,1	876 ± 0,5	—	—
Z	8	16	—	—

87-§. B₂O₃ — SiO₂ sistemasining holat diagrammasi

B₂O₃ — SiO₂ sistemasining holat diagrammasi borosilikat shishalari, shu jumladan pireks texnologiyasi uchun oʻta muhimdir. Sistema past temperaturada pishuvchi shishalar olishga imkon beradi. Buning sababi: agar kremniy oksidi 1713°C da suyuqlansa, bor oksidi esa atigi 458°C da suyuqlanadi. Natijada, tarkibida bor oksidi koʻp boʻlgan shishalarni past temperaturada sintez qilish imkoni tugʻiladi.

B₂O₃ — SiO₂ sistemasining holat diagrammasi Kauzen va Turner, Jdanov va Koromaldi, Galaxov va Konovalov, Rokket va Fosterlar tomonidan oʻrganilgan. Sistemada kimyoviy birikmalar borligi qayd etilmagan. 80-rasmda Rokket va Fosterlar tomonidan aniqlangan diagramma keltirilgan. Mualliflar tajribalarni kavsarlangan platinali kapsulalarda olib borishgan va muvozanatli fazaviy diagrammani chizishga muvaffaq boʻlishgan. Fazalar identifikatsiyasi optik va rentgenografik usullarda olib borilgan.



80-rasm. $B_2O_3 - SiO_2$ sistemasining holat diagrammasi.

88-§. $Al_2O_3 - SiO_2$ sistemasining holat diagrammasi

Bu sistemaning eng asosiy birikmalari quyidagilardir:

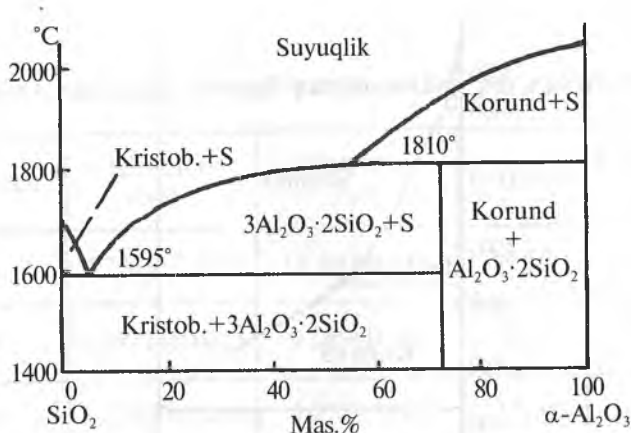
$Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ — metakaolinit. U kaolinning parchalanishida hosil bo'ladi;

$3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ — mullit. U sistemada hosil bo'lgan yagona kimyoviy birikmadir;

$Al_2O_3 \cdot SiO_2$ — sillimanit. Ma'lum sharoitlarda hosil bo'ladi.

Bu minerallar silikatlar texnologiyasida muhim rol o'ynaydi. Kaolin va o'tga chidamli tuproqni qizdirish paytida suv ajralib chiqib, metakaolinit hosil bo'ladi. Mullit esa chinnini, o'tga chidamli materiallar va boshqa keramik materiallarni pishirish jarayonida hosil bo'lib, ularga oqlik va boshqa barcha xususiyatlarni beradi. Tarkibida sillimaniti bo'lgan jinlar esa o'tga chidamli materiallar olishda xomashyo sifatida ishlatiladi.

Lekin $Al_2O_3 - SiO_2$ sistemasining holat diagrammasini o'rganish chog'ida faqat bir birikma — mullit $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ namoyon bo'ladi. Olimlar fikricha, bu birikmaning tarkibi biroz o'zgaruvchan bo'lib, suyuqlanish holati ham turlicha o'tadi. Birinchi



81-rasm. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi.

marotaba diagrammani o'rgangan Sheperd, Rankin va Raytlarning tadqiqotlari bo'yicha. mullit $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 1810°C da inkongruent parchalanib, korund Al_2O_3 va suyuqlik hosil qiladi (81-rasm).

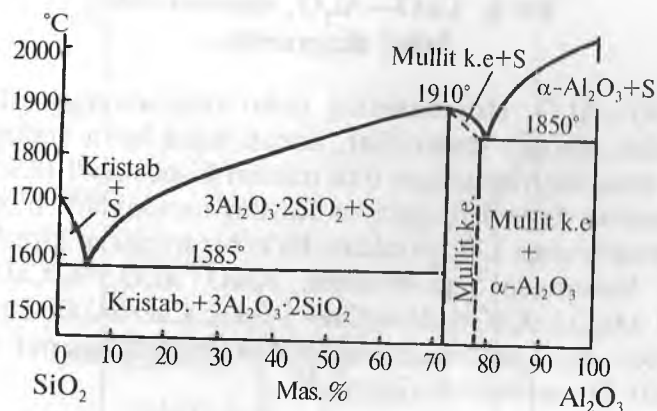
Ushbu diagrammani o'rgangan rus olimlari N.A.Toropov va F.Y. Galaxovlarning tadqiqot natijalari mullitning 1910°C da kongruent suyuqlanishni tasdiqlaydi (82-rasm).

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistemasining invariant nuqtalariga oid ma'lumotlarning N.A.Toropov va F.Y. Galaxovlar tomonidan aniqlangan varianti 36-jadvalda keltirilgan.

36-jadval

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistemasining invariant nuqtalari

Nuqta	Fazalar	Jarayon	Tarkib, mas.%		Temperaturasi, $^{\circ}\text{C}$
			Al_2O_3	SiO_2	
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{suyuqlik}$	Suyuqlanish	100	0	2050
2	Al_2O_3 qattiq eritma $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 +$ $+ \text{suyuqlik}$	Evtektika	79,0	21,0	1850
3	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 +$ $+ \text{suyuqlik}$	Kongruent suyuqlanish	71,8	28,2	1910
4	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 +$ suyuqlik	Evtektika	5,5	94,5	1584
5	$\text{SiO}_2 + \text{suyuqlik}$	Suyuqlanish	0	100	1713



82-rasm. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi.

Tadqiqotchilarning fikricha, mullit formulasi $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ dan sillimanit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ gacha o'zgarishi mumkin. Ular o'rtasida bog'liqlik borligi tadqiqotchilar tomonidan qayd etilgan. Ular olgan ma'lumotlar 37-jadvalda keltirilgan.

37-jadval.

Al_2O_3 miqdoriga asoslangan mullit va sillimanit birikmalarining o'rtacha nur sindirish ko'rsatkichlari

Birikma	Al_2O_3 miqdori, mas. %	O'rtacha nur sindirish ko'rsatkichi
Mullit	72	1,647
	75	
	78	
Mullit («pragit»)	77,3	1,649
Mullit	78,01	1,634
Sillimanit	62	1,658

Mullit $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ kristallarining strukturasi pretsizion usulda Barngam tomonidan aniqlangan: $a=7,5794 \pm 0,005$, $b=7,6873 \pm 0,003$, $c=2,8878 \pm 0,0004$ Å, $V=168,26 \pm 0,03$ Å³. Dyurovich tomonidan tarkibiga 73,42% Al_2O_3 , 25,61% SiO_2 , 0,84% Fe_2O_3 va 0,13% TiO_2 bo'lgan mullitni tekshirish natijasida quyidagi natijalar qayd etilgan: $a=7,549 \pm 0,008$, $b=7,681 \pm 0,008$, $c=2,884 \pm 0,003$ Å.

89-§. CaO—Al₂O₃ sistemasining holat diagrammasi

CaO—Al₂O₃ sistemasining holat diagrammasi giltuproqli sementlar, abraziv materiallar, koball nomi bilan ataluvchi shishalar texnologiyasi uchun o'ta muhim hisoblanadi (83- rasm).

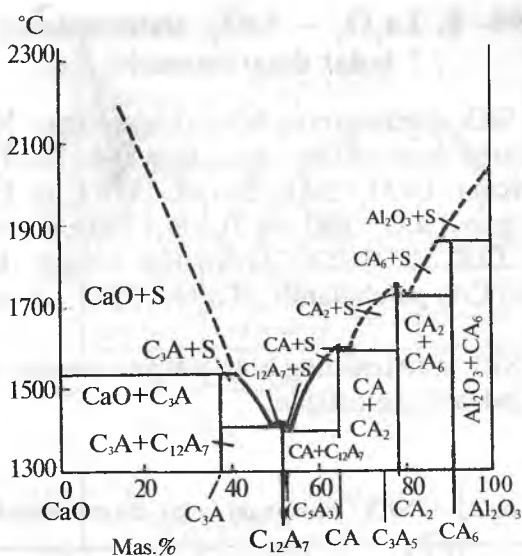
Sistema dastlab Rankin va Raytlar tomonidan o'rganilgan. Keyinchalik unga Li tomonidan ba'zi bir aniqliklar kiritilgan (82- rasm). Sistemada 5 ta birikma: 3CaO·Al₂O₃; 12CaO·7Al₂O₃·5CaO·3Al₂O₃; CaO·Al₂O₃; 3CaO·5Al₂O₃; CaO·6Al₂O₃ lar mavjud.

CaO—Al₂O₃ sistemasining holat diagrammasiga oid invariant nuqtalar 38- jadvalda berilgan.

38- jadval

CaO—Al₂O₃ sistemasi holat diagrammasining invariant nuqtalari

Nuq- ta	Fazalar	Jarayon	Tarkib, mas. %		Tempera- tursi, °C
			CaO	Al ₂ O ₂	
1	CaO+suyuqlik	Suyuqlanish	100	0	2570
2	CaO+3CaO·Al ₂ O ₃ + + suyuqlik	Suyuqlanish	57	43	1535
3	3CaO·Al ₂ O ₃ + 5CaO· ·3Al ₂ O ₃ + suyuqlik	Evtetika	50	50	1395
4	5CaO+3Al ₂ O ₃ + + suyuqlik	Suyuqlanish	47,8	52,2	1455
5	5CaO·3Al ₂ O ₃ +CaO· ·Al ₂ O ₃ + suyuqlik	Evtektika	47,0	53,0	1400
6	CaO·Al ₂ O ₃ + suyuqlik	Suyuqlanish	35,4	64,5	1600
7	CaO·Al ₂ O ₃ +CaO· ·2Al ₂ O ₃ + suyuqlik	Evtektika	33,5	66,5	1590
8	CaO·2Al ₂ O ₃ + suyuqlik	Suyuqlanish	27,0	73,0	1765
9	CaO·2Al ₂ O ₃ +CaO· ·6Al ₂ O ₃ + suyuqlik	Evtektika	19,5	80,5	1730
10	CaO·6Al ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ + + suyuqlik	Peritektika	8,0	92,0	1850
11	Al ₂ O ₃ + suyuqlik	Suyuqlanish	0	100	2050



83-rasm. CaO—Al₂O₃ sistemasining holat diagrammasi.

Sistemadagi kristall fazalarning singoniyasi, gabitusi, zichligi va nur sindirish ko'rsatkichlariga oid ma'lumotlar 39-jadvalda keltirilgan.

39-jadval

CaO—Al₂O₃ sistemasi kristall fazalarining xossalari

Birikma	Kristall sistemalar	Gabitus	Ulanish joyi	Zichligi, g/sm ³	N _g	N _p
3CaO · Al ₂ O ₃	Kub	Donlar	(111) va (110)	3,00	1,710	—
α-5CaO · Al ₂ O ₃ (9 : 5) yoki (12 : 7)	Kub	Donlar	Yo'q	2,69	1,608	—
α'-5CaO · 3Al ₂ O ₃	Romb	Plastinkalar, prizmalar	—	—	1,692	1,687
CaO · Al ₂ O ₃	Romb	Plastinkalar, troyniklar	(110)	—	1,663	1,643
CaO · 2Al ₂ O ₃	Monoklin	Prizmalar, tolalar	—	2,90	1,652	1,617
CaO · 6Al ₂ O ₃	Geksoqonal	Plastinkalar	(0001)	3,38	1,702	1,667

90- §. $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi

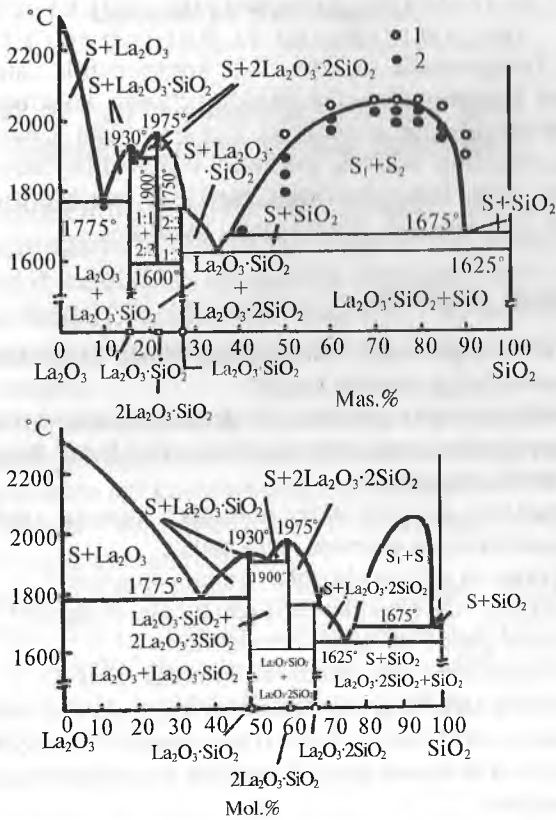
$\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi N.A. Toropov va I.A. Bondarlar tomonidan o'rganilgan (84- rasm). Unda 3 ta kimyoviy birikma: $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$; $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ va $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ borligi aniqlangan. $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ va $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ larning kongruent suyuqlanishi 1930 va 1975°C da amalga oshadi. $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ birikmasi 1750°Cda parchalanib, $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ va suyuqlik hosil qiladi.

$\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasiga oid invariant nuqtalar 40- jadvalda keltirilgan.

40-jadval

$\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistemasi holat diagrammasi

Fazalar	Jarayon	Tarkibi				Temperaturasi, °C
		mas. %		mol. %		
		La_2O_3	SiO_2	La_2O_3	SiO_2	
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ +suyuqlik	Evtetik-tika	90	10	62,4	37,6	1775
$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 +$ suyuqlik	Suyuqlanish	84,5	15,5	50	50	1930
$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 +$ $+2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 +$ suyuqlik	Evtetik-tika	82	18	45,4	54,6	1900
$2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 +$ +suyuqlik	Suyuqlanish	78,3	21,7	40	60	1975
$2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 +$ $+ \text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 +$ $+ \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Qattiq holatdagi reaksiya	78,3	21,7	40	60	1600
$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 +$ $+2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ +suyuqlik	Inkongruent erish	72,0	28,0	32,2	67,8	1750
$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \alpha$ - kristobalit+suyuqlik	Evtetik-tika	65	35	24,7	75,3	1625
α -kristobalit+ +suyuqlik ₁ + +suyuqlik ₂	Likvatsiya	61,8	38,2	23,0	77,0	1675
α -kristobalit+ +suyuqlik ₁ + +suyuqlik ₂	Likvatsiya	10	90	2	98	1675



84-rasm. La_2O_3 — SiO_2 sistemasining holat diagrammasi.

La_2O_3 — SiO_2 birikmasining nur sindirish ko'rsatkichlari: $N_g = 1,875$ va $N_p = 1,855$ bo'lib, ularning ikkilamchi sinish ko'rsatkichi yuqori: $N_g - N_p = 0,020$. Kristallarning optik ikki o'qli, ijobiy, piknometrik zichligi $d_{25} = 5,72 \text{ g/sm}^3$.

$2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ birikmasi 1600—1975°C temperatura oralig'ida faol bo'lib, 1600°C da $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ va $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ga ajraladi. Uning nur sindirish ko'rsatkichlari: $N_g = 1,852$ va $N_c = 1,837$, $N_g - N_p = 0,015$. Kristallar optik jihatdan salbiy bo'lib, geksagonal singoniyada kristallanadi. Ularning elementar panjarasi qiymatlari: $a = 11,23$, $c = 4,674 \text{ kX}$; $c/a = 0,42$; zichligi $5,31 \text{ g/sm}^3$.

$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ birikmasi optik jihatdan ijobiy bo'lib, nur sindirish ko'rsatkichlari: $N_g = 1,762$ va $N_p = 1,752$; $N_g - N_p = 0,010$; zichligi $4,85 \text{ g/sm}^3$.

Tayanch soʻz va iboralar

Ikki komponentli sistema, ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi, konsentratsiya oʻqi, likbidus chizigʻi, kongruent suyuqlanish, inkongruent suyuqlanish, peritektika, tarkib vertikali, izoterma, evtektika, peritektika, likvidus, solidus, polimorf oʻzgarishlar, binodal chiziqlar, kristallanish yoʻli, binar kimyoviy birikma, qattiq eritma, kongruent suyuqlanish, inkongruent suyuqlanish, likvatsiya.

? *Nazorat savollari*

1. Ikki komponentli sistemaning holat diagrammasini qurish elementlariga nimalar kiradi?
2. Tarkib vertikali va izotermalar deganda nimani tushunasiz?
3. Kimyoviy birikmalarning tarkib nuqtalari holat diagrammalarining qayerida joylashadi?
4. Evtektika va peritektika nuqtalari nimani anglatadi va ular diagrammaning qayerida joylashadi?
5. Likvidus va solidus chiziqlari nimani anglatadi?
6. Evtektika va peritektika chiziqlari nimani anglatadi?
7. Binodal chiziqlari nimani anglatadi?
8. Konnadalar haqida qanday maʼlumotga egasiz?
9. Dastlabki tarkibdagi komponentlarning miqdori qanday aniqlanadi?
10. Yakuniy kristallanish fazalarining miqdori qanday aniqlanadi?
11. Kimyoviy birikmani qizdirish paytidagi oʻzgarishlarni qanday kuzatish mumkin?
12. Kongruent va inkongruent suyuqlanuvchi birikmalar deb qanday birikmalarga aytiladi?
13. Polimorf oʻzgarishlar deganda nima tushuniladi?
14. Qattiq eritmalar haqida nimalarni bilasiz?
15. Qattiq eritmalar hosil qiluvchi ikki komponentli sistemalarda kristallanish yoʻli qanday aniqlanadi?
16. Qattiq eritmalarning uzluksiz qatori deb nimaga aytiladi?
17. Qattiq eritmalarning chegaralangan qatori deganda nima tushuniladi?
18. Ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi nimani ifodalaydi?
19. Richag qoidasining mohiyati va ahamiyati nimadan iborat?
20. Kongruent suyuqlanuvchi birikma hosil qilgan ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasi qanday ifodalanadi?
21. Inkongruent suyuqlanuvchi birikma hosil qilgan ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasi qanday ifodalanadi?
22. Bogʻlovchi modda, keramika va shisha mahsulotlari ishlab chiqarishda qaysi diagrammalar tayanch diagramma vazifasini bajaradi?

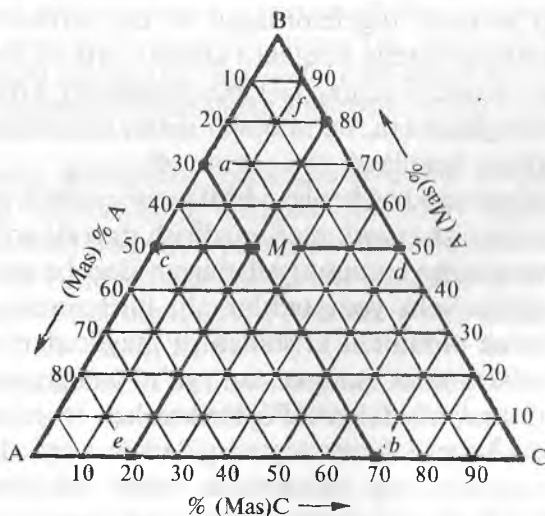
13-BOB. UCH KOMPONENTLI SISTEMALAR VA ULARNING HOLAT DIAGRAMMALARI

91-§. Uch komponentli sistemalar holat diagrammalarining qurilish elementlari

Uch komponentli sistemalarning qurilish elementlari quyidagilar: konsentratsiya uchburchagi, izotermalar, kimyoviy birikmalarining tarkib nuqtalari, chegaraviy chiziqlar, birlamchi kristallanish maydonlari, uchlamchi nuqtalar, birlashtiruvchi chiziqlar, elementar uchburchaklar, binodal chiziqlar, polimorf o'zgarish chiziqlari.

Konsentratsiya uchburchagi. Uch komponentli sistemalar holat diagrammalarining asosini konsentratsiya uchburchagi tashkil etadi. Uning uchta uchida sof komponentlarning miqdori 100% (massasi bo'yicha)ga teng bo'lib, uchburchak tomonlariga komponentlarning miqdori joylanadi (85-rasm).

Izotermalar. Uch komponentli sistemaning yassi diagrammasida temperatura barobar temperaturali chiziqlar, ya'ni izotermalar sifatida ifodalanadi. Izotermalar, odatda, har gal 100°C ga ko'tarilib, ularga temperaturaning qiymati yozib qo'yiladi. Masalan, $1400, 1500^{\circ}\text{C}$.



85-rasm. Uch komponentli holat diagrammasining konsentratsiya uchburchagi.

Kimyoviy birikmalarning tarkib nuqtalari. Diagrammaga individual kimyoviy birikmalarning tarkib nuqtalari qo'yib boriladi. Bunda ikkilamchi, ya'ni binar birikmalarning tarkib nuqtalari konsentratsiya uchburchagining tomonlarida (masalan, AB , AC , BC nuqtalar), uchlamchi birikmalarning tarkib nuqtalari konsentratsiya uchburchagining ichida joylashadi (masalan, ABC , $A_1B_1C_1$ nuqtalar). Uch komponentli sistemalarda kongruent, inkongruent suyuqlanadigan va qattiq holda ajralib ketadigan birikmalar mavjud.

Birlamchi kristallanish maydonlari va chegaraviy chiziqlar. Konsentratsiya uchburchagining to'liq maydoni chegaraviy chiziqlar bilan turli qismlarga ajralib ketadi (masalan: ab , bc , ef , dg va boshqalar).

Bunday qismlar birlamchi kristallanish maydonlari deb ataladi (masalan: $k-n-e-b-a-k$, $b-e-f-c-d-b$, $d-c-g-d$ va boshqalar).

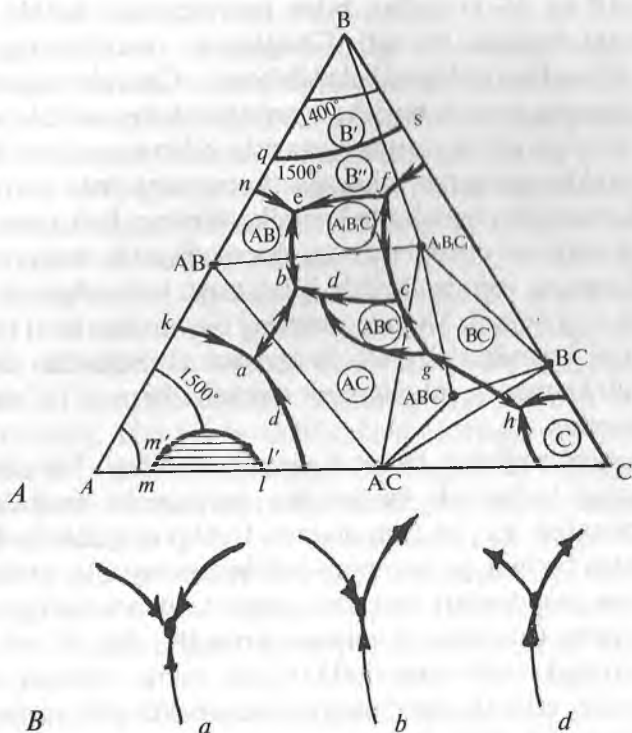
Sistemadagi har bir kimyoviy birikmaning o'zining birlamchi kristallanish maydoni bo'ladi va birikmaning formulasi shu maydon ichiga dumaloq belgi bilan ko'rsatiladi. Birlamchi kristallanish maydonida ikkita faza, ya'ni suyuqlik va ana shu maydonga qarashli bo'lgan birikmaning kristallari muvozanat holatida bo'ladi (masalan: $d-c-g-d$).

ABC birikmasining kristallari va suyuqlik o'zaro muvozanatda bo'ladi va sistema divariant holatni egallaydi. Bunda agar kristallizatsiya jarayoni tugallanmagan bo'lsa, birlamchi kristallanish maydonining barcha nuqtalari kristall birikma bilan muvozanatda bo'lgan suyuq fazaning tarkibini belgilaydi; kristallizatsiya jarayoni tugallanganda esa, bu nuqtalar qattiq fazalarning yig'indi kimyoviy tarkibini belgilaydi (86- rasm, A).

Holat diagrammasidagi berilgan birikmaning tarkib nuqtalari va birlamchi kristallanish maydonlari qizdirish davrida ro'y berayotgan jarayonlarning o'ziga xos xususiyatlarini quyidagicha aniqlab beradi:

1. Agar ikkilamchi yoki uchlamchi birikmalarning tarkib nuqtalari o'zining birlamchi kristallanish maydonlarining ichida yotsa, unda bu birikma ajralmasdan, ya'ni kongruent ravishda suyuqlanadi (masalan: AC va ABC birikmalar, 86-rasm, A , a).

2. Agar ikkilamchi birikmalarning tarkib nuqtasi birlamchi kristallanish maydonining tashqarisida yotib, maydon ana shu birikma tarkibini ifodalab beruvchi uchburchak tomoniga yopishgan bo'lsa, u holda birikma ajralgan holda, ya'ni inkongruent ravishda suyuqlanadi (masalan: birikma AC , 86-rasm, A , b).



86-rasm. Uch komponentli sistema holat diagrammasining asosiy qurilish elementlari (A). Evtektika nuqtasi (a), ikkilamchi ko'tarilish (b) va ikkilamchi pasayish (d) nuqtalarini hosil qilgan uchta chegaraviy chiziqlarda temperaturaning pasayish yo'nalishlari (B).

3. Agarda ikkilamchi birikmaning tarkib nuqtasi birlamchi kristallanish maydonining tashqarisida yotib, maydon ana shu birikma tarkibini ifodalab beruvchi uchburchak tomonga yopishmagan holda uchburchakning ichida joylashgan bo'lsa, u holda qizdirish davrida birikma qattiq holatda ajralib chiqadi (masalan: birikma BC, 86- rasm, A, b).

4. Agar uchlamchi birikmaning tarkib nuqtasi uning birlamchi kristallanish maydonining tashqarisida joylashsa, unda bu birikma inkongruent yoki ajralgan holda suyuqlanadi (masalan: ABC birikma, 86- rasm, A, d).

Ikkita birlamchi kristallanish maydonchasini bir-biridan ajratib turuvchi chegaraviy chiziqlarda 3 ta faza, ya'ni suyuqlik va 2 ta birikmaning kristallari muvozanatda bo'ladi. Masalan: ab chiziqda

suyuqlik AB va AC kristallari bilan muvozanatda bo'lib, sistema monovariant holatda bo'ladi. Chegaraviy chiziqlarning barcha nuqtalari suyuq faza tarkibini belgilab beradi. Chiziqdagi strelkalar temperaturaning pasayib borish yo'nalishini ko'rsatadi. Chegaraviy chiziq bo'ylab temperatura o'zgarishi bilan boradigan jarayonlarning xarakteriga qarab, chiziqlar kongruent yoki inkongruent bo'ladi. Kongruent chiziqlarda kristallanishning fizik jarayoni ro'y beradi. Inkongruent chiziqlarda esa sistemada bir fazaning yo'qolib, ikkinchi fazaning vujudga kelishi bilan birga kechadigan kimyoviy reaksiyalar ro'y beradi. Shunda ularning bir-biridan farqi namoyon bo'ldi, ya'ni kristallanish yo'li kongruent chiziqlardan hech qachon chiqib ketmaydi, inkongruent chiziqlardan esa, ba'zan chiqib ketishi mumkin.

Uchlamchi nuqtalar. Holat diagrammalaridagi 3 ta chegaraviy chiziqlarning birlashish nuqtasidan uchlamchi nuqtalar hosil bo'ladi (masalan: b, e , va f nuqtalar). Ushbu nuqtalarda 4 ta faza muvozanatda bo'ladi, ya'ni nuqta tarkibidagi suyuqlik va birlamchi kristallanish maydonlari ana shu nuqtada uchrashadigan uchta kristall birikma (masalan: b nuqtada suyuqlik, AB , AC va $A_1 B_1 C_1$ birikmalarning kristallari mavjud bo'ladi), bunda sistema invariant holatda bo'lib, erkinlik darajasiga ega bo'lmaydi (86- rasm, B).

Chegaraviy chiziqlarda temperatura pasayishining yo'nalishiga qarab, uchlamchi nuqtalar evtektika nuqtasiga, ikkilamchi ko'tarilish nuqtasiga va ikkilamchi pasayish nuqtasiga bo'linadi. Agar uchala chegaraviy chiziqdagi temperatura pasayishining yo'nalishi shu nuqtada uchrashsa, unda bu nuqta *uchlamchi evtektika nuqtasi* deyiladi (86-rasm, B, a). Agarda 3 ta chegaraviy chiziqdan ikkitasida temperatura shu nuqtaga qarab, bitta chiziq bo'ylab esa, nuqtadan pasaya borsa, u holda uchlamchi nuqta *ikkilamchi ko'tarilish nuqtasi* deyiladi (86-rasm, B, b). Agarda uchta chegaraviy chiziqlardan birida temperatura nuqtaga qarab, qolgan ikkita chegaraviy chiziqlarda nuqtadan boshlab pasaya borsa, unda uchlamchi nuqta *ikkilamchi pasayish nuqtasi* deyiladi (86-rasm, B, d). Rasmda a, e, h nuqtalar evtektika nuqtalari, c va d nuqtalar ikkilamchi ko'tarilish nuqtalari va q nuqta ikkilamchi pasayish nuqtasidir. Evtektika nuqtasida tashqaridan issiqlik qattiq fazalar kristallanishining fizik jarayoni sodir bo'ladi.

Ikkilamchi ko'tarilish va pasayish nuqtalari esa kimyoviy reaksiyaning borish nuqtalari bo'lib, u yerda eski fazalar yo'qolib, yangi fazalar hosil bo'ladi. Bundan tashqari, evtektika nuqtasida

doimo kristallanish jarayoni o'z yakuniga yetsa, ikkilamchi ko'tarilish va pasayish nuqtalarida boshlang'ich tarkibga bog'liq ravishda kristallanish jarayoni tugashi ham, yana davom etishi ham mumkin.

Birlashtiruvchi chiziqlar va elementar uchburchaklar. Birlamchi uch komponentli holat diagrammalarida yonma-yon joylashgan kristall maydonlarga ega individual kimyoviy birikmaning tarkibini aniqlovchi nuqtalarni birlashtiruvchi to'g'ri chiziqlar *birlashtiruvchi chiziqlar* deb ataladi (masalan: $AB-A_1B_1C_1$; $AB-AC$, $ABC-A_1B_1C_1$ va boshqalar). Bu chiziqlarni kristallanish maydonlari qo'shni bo'lgan birikmalarning tarkib nuqtalari orasidagina o'tkazish mumkin (masalan: 86-rasmda ularni AB va BC nuqtalari orasidan o'tkazib bo'lmaydi, chunki ularning kristallanish maydonlari qo'shni emas). Har bir birlashtiruvchi chiziqqa ma'lum chegaraviy chiziq to'g'ri keladi (masalan: ab chegaraviy chiziqqa $AB-AC$ birlashtiruvchi chiziq). Birlashtiruvchi chiziqlar yordamida richag qoidasi asosida qattiq fazalarning miqdoriy kattaliklari topiladi.

Birlashtiruvchi to'g'ri chiziqlar konsentratsiya uchburchagining to'liq maydonini elementar uchburchaklarga bo'lib yuboradi, ular uchta birlashtiruvchi to'g'ri chiziqlar asosida hosil bo'ladi (masalan: $AB-B-A_1B_1C_1$; $AC-ABC-BC$; $AB-A_1B_1C_1-AC$ uchburchaklari). Elementar uchburchaklarning ichida boshqa birlashtiruvchi to'g'ri chiziqlar bo'lmaydi. Elementar uchburchak yordamida kristallanishning yakuniy fazalari va yakuniy kristallanish temperaturasi topiladi.

Binodal chiziqlar. Agar uch komponentli sistemaga kirgan ikki komponentli sistemalarning birida likvatsiya maydoni bo'lsa, u uchlamchi sistemada ham konsentratsiya uchburchagining mos tomoniga yopishgan (86- rasm, AC) chegaralangan chiziq (mpl) holida namoyon bo'ladi va *binodal chiziq* deb ataladi. Ushbu chiziq tarmoqlarining nuqtalari pm va pl lar 2 ta suyuq faza tarkibini belgilab beradi. Ushbu fazalarning tarkiblari tajriba asosida aniqlanib, tarkib nuqtalari to'g'ri chiziqlar bilan birlashtiriladi. Bu to'g'ri chiziqlar *konnodalar* ($m'l$) deb ataladi. Ular binodal chiziqning ikkita tarmog'ida joylashadi. Masalan, m' tarkibli suyuq faza boshqa e' tarkibli suyuq faza bilan muvozanatda bo'ladi.

Polimorf o'zgarishlar chiziqlari. Bu chiziqlar temperaturaga mos tushgan izoterma chiziqlari bilan bir xil bo'ladi Masalan: agarda B komponent 2 ta polimorf modifikatsiyaga ega bo'lsa (B' va B'') va ularning bir-biriga o'tish temperaturasi 1500°C bo'lsa, unda polimorf o'zgarish chizig'i qs izotermasi bilan mos tushadi.

92-§. Uch komponentli sistemalar uchun muvozanat shartlari

Gibbsning fazalar qonuniga asosan, gaz fazasini nazarga olmaganda, uch komponentli sistema uchun muvozanat shartlari quyidagicha yoziladi:

$$F+P = K+1 \quad F+R = 4 \quad P_{\max} = 4 \quad P_{\min} = 1 \\ F_{\max} = 0 \quad F_{\min} = 3$$

Demak, uch komponentli sistemalar uchun erkinlik darajasining maksimal qiymati uchga teng bo'lishi mumkin, bularga temperatura va uch komponentdan ikkitasining konsentratsiyasi kiradi. Evtektik nuqtasida esa fazalar soni maksimal bo'lib, u 4 ga tengdir; ular 3 ta qattiq kristall faza va bitta suyuq fazadir.

Uch komponentli sistemaning holat diagrammasi asosida teng tomonli konsentratsiya uchburchagi yotadi. Shu sababdan, holat diagrammasining ko'rinishi fazoviy tarzda yuzaga keladi. Konsentratsiya uchburchagining uchta uchi har bitta komponentning 100% miqdorini ko'rsatib beradi. Shuning uchun uning tomonlari, shartli ravishda, 100 ga bo'linadi. Ma'lumki, ma'lum tarkibli nuqtani uchburchak ichida topish uchun avval uchburchak uchlaridan berilgan komponent miqdorlari topib olinib, ulardan uchburchakning 2 ta tomoniga parallel chiziqlar o'tkaziladi. Ana shu chiziqlarning kesishish nuqtasi uch komponentli berilgan tarkibli moddaning belgilanish nuqtasi bo'ladi.

Bu uchburchak ichidagi AB chizig'iga parallel bo'lgan ixtiyoriy chiziqlarning har birida C ning miqdori bir xil bo'ladi.

Uch komponentli sistemaning holat diagrammasi konsentratsiya uchburchagi va 3 ta komponentning temperatura o'qidan vujudga keladi. Temperatura o'qlarida har bir komponentning suyuqlanish temperaturasi qayd etiladi. Holat diagrammasi ko'rinishi bo'yicha go'yoki ikki komponentli sistemaning yig'indisidan iboratdek bo'lib ko'rinadi. Shu sababli, unda 3 ta 2 komponentli sistemalarning 3 ta evtektika chiziqlari mavjud bo'lib, ular E_1, E_2, E_3 bilan belgilanadi. Ularning har birida fazalar soni 3 ga teng bo'ladi, ya'ni 2 ta komponentning kristall fazasi va suyuq faza. Masalan, E_1 evtektikada A kristall, B kristall va suyuq modda (87-rasm, a ga qarang).

Diagrammada har ikkala komponentli sistemalarning likviduslari asosida yuza hosil bo'lib, bu yuzaning yuqorigi qismida faqat suyuq

faza mavjud bo'ldi, unda erkinlik darajasining soni 3 ga, ya'ni temperatura va 2 ta komponentning konsentratsiyasiga teng. Likvidus chiziqlari asosida hosil bo'lgan yuza 3 ta yaproqchadan iborat bo'lib, ularning har birida fazalar soni 2 ga teng. Masalan A, E_1, E_3, E_4 yaproqchasida A kristall va suyuqlik. Bu yerda faqat ikkita parametрни, ya'ni temperatura va bir komponentning konsentratsiyasini o'zgartirish mumkin. 3 ta ikki komponentli sistemalar evtektika nuqtalarining temperaturasini pasaytirish yo'li bilan uch komponentli sistemaning evtektika nuqtasi hosil qilinadi. U E_4 bilan belgilanadi, unda fazalar soni 4 ga teng, ya'ni 3 ta kristall faza va suyuq faza. Erkinlik darajasi nolga teng.

Uch komponentli sistemalarni o'rganish oson bo'lishi uchun fazoviy panjarada joylashgan nuqtalardan uchburchaklar konsentratsiyasiga proyeksiyalar tushiriladi. Bunda 2 komponentli sistemalarning evtektikalari uchburchakning tomonlarida, uch komponentli sistemaning evtektika nuqtasi esa uchburchakning ichida jolashadi. Temperaturaning pasayishi strelka bilan ko'rsatiladi. E_4 evtektikasidan pastki maydonda faqat uchta qattiq kristall moddalar mavjud bo'ldi, ya'ni A_{kr}, B_{kr}, C_{kr} ; erkinlik darajasi 1 ga teng, bunda faqat temperaturani o'zgartirish mumkin.

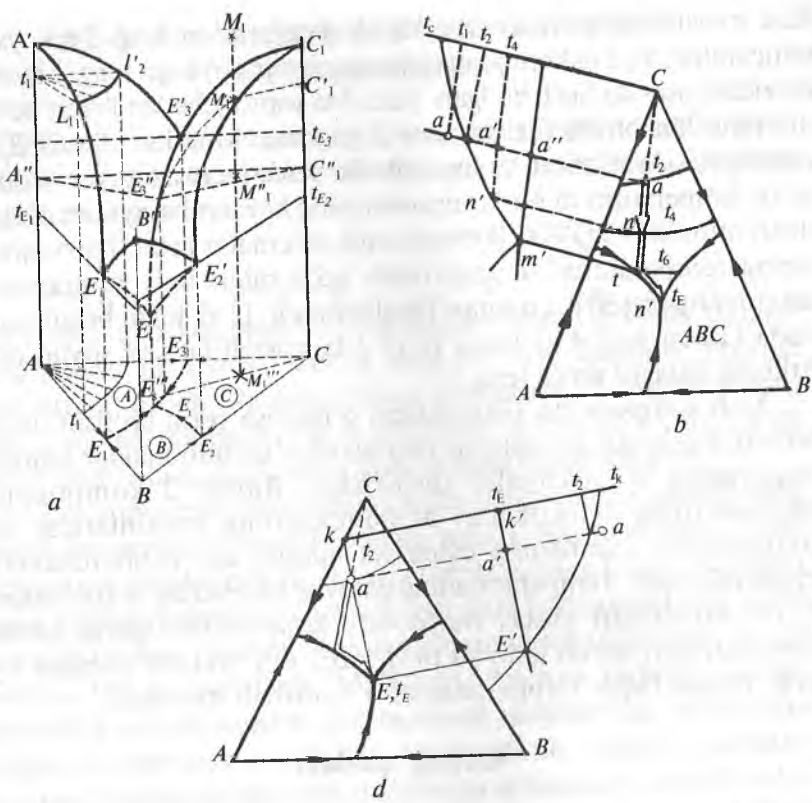
Richag qoidasi

Uchlamchi diagramma asosida suyuqlanmadan ma'lum bir temperaturada qanday kristall faza tushishini aniqlabgina qolmasdan, hosil bo'lgan kristall faza va suyuq fazaning miqdorini ham hisoblab topish mumkin.

Richag qoidasiga asosan, boshlang'ich suyuqlanmaning tarkibini (masalan, a nuqta, 87-rasm, b ga qarang), hosil bo'lgan kristallarning tarkibi C va qolgan suyuqlanma n ning t_4 temperaturadagi tarkibini bildiruvchi nuqtalar bitta to'g'ri chiziqda yotadi. Ikki komponentli sistemalar uchun chiqarilgan richag qoidasi uch komponentli sistemalar uchun qo'l keladi, ya'ni yangi hosil bo'lgan fazalar sonining nisbati ushbu fazalar tarkibini belgilovchi nuqtalar bilan boshlang'ich suyuqlanma tarkibini belgilovi nuqtalar orasidagi kesmalarga teskari proporsionaldir (87- rasm, d).

$$g_c / g_n = l_{n-a} / l_{a-c},$$

bu yerda: g_c va g_n — C kristallarning va n tarkibli suyuqlanmaning massa ulushlari, %.



87-rasm. Qattiq eritmalar va kimyoviy birikmalarsiz evtetikaga ega bo'lgan uch komponentli sistemaning fazoviy holat diagrammasi.

Boshlang'ich tarkibli (*a* nuqta) suyuqlanmani t_6 temperaturagacha sovitilganda:

$$g_c / g_m = l_{m-a} / l_{a-c} \text{ bo'ladi,}$$

bu yerda: g_m — m tarkibli suyuqlanmaning massa ulushi, %.

Uchlamchi evtetikaning kristallanish temperaturasiga erishilgach, a tarkibli boshlang'ich suyuqlanma $A+C$ kristallarning aralashmasiga va E tarkibli suyuqlanmaga ajraladi.

Berilgan tarkibdagi boshlang'ich aralashma suyuqlanmasidan kristallanish boshlangan vaqtdan boshlab qolgan suyuqlikni aniqlovchi nuqtaning o'rnini asosida diagrammadan topiladi. Ushbu tarkib qolgan suyuqlanma tarkibini belgilovchi nuqta va boshlang'ich suyuqlanmaning tarkibini belgilovchi nuqta orqali o'tkazilgan to'g'ri chiziq bilan ajralib chiqqan fazalarni belgilovchi nuqtalarni

tutashtiradigan to'g'ri chiziqning kesishish nuqtasiga to'g'ri keladi. Buning uchun kristallar aralashmasi tarkibini belgilovchi k nuqtani topamiz (87-rasm, d). $A+B$ kristallarning massa ulushi richag qoidasi orqali topiladi:

$$g_{A+c} / g_E = l_{E-a} / l_{a-k}$$

bu yerda: g_{A+c} — $A+B$ kristallarning massa ulushi, %; g_E — E tarkibli suyuqlanmaning massa ulushi, %.

Shu asosda ajralib chiqqan kristallarning va qolgan suyuqlanmaning massa ulushi (%) quyidagi formulalar orqali topiladi:

$$t_4 \text{ temperaturada } g_{kp} = 100 l_{na} / l_{nc} \quad g_c = 100 l_{ac} / l_{nc}$$

$$t_6 \text{ temperaturada } g_{kp} = 100 l_{ma} / l_{mc} \quad g_c = 100 l_{ac} / l_{mc}$$

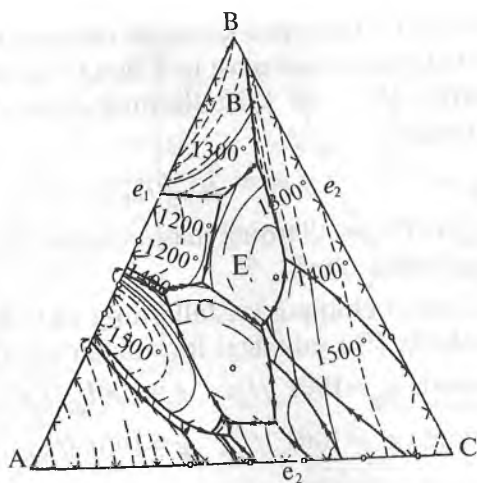
$$t_E \text{ temperaturada } g_{kp} = 100 l_{Ea} / l_{Ek} \quad g_c = 100 l_{ak} / l_{Ek}$$

93-§. Uch komponentli sistemalar holat diagrammalarining turlari va ular bilan ishlash

Konsentratsiya uchburchagi yordamida komponentlar miqdorini aniqlash. Uch komponentli suyuqlanmada masalan, M nuqta bilan ifodalanuvchi suyuqlanmada, A komponentning miqdorini aniqlash uchun, shu nuqtadan A komponentning miqdori 100% bo'lgan uchburchak uchiga nisbatan qarama-qarshi tarafdagi joylashgan tomoniga (BC) parallel chiziq ab o'tkaziladi. Ushbu chiziq uchburchakning boshqa ikki tomonida (AB va AC) bir xil kesmalar (aB va bC) hosil qiladi, ular esa A komponentning miqdorini aniqlab beradi (85-rasmda A ning miqdori 30% ga teng).

Shuningdek, B va C komponentlarning miqdorini aniqlash uchun AC va AB tomonga parallel bo'lgan cd va ef chiziqlar chiziladi va ularning miqdori cA va eA kesmalar bo'yicha topiladi (bunda $B = 50\%$ va $C = 20\%$).

Boshqa osonroq usul bo'yicha M nuqtadan uchburchakning biror tomoniga, masalan, AC tomoniga, ikkita boshqa tomonlariga parallel holda Me va Mb kesmalar tushiriladi. Bunda AC tomon 3 ta kesmaga bo'linib ketadi. Ular esa 3 ta komponentning miqdorini aniqlab beradi, ya'ni A ning miqdori bC kesma bilan (30%), C ning miqdori eA kesma bilan (20%) va B ning miqdori be kesma bilan (50%) o'lchanadi (85-rasmga qarang).

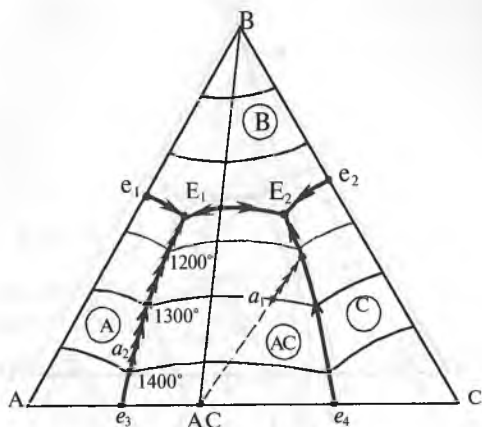


88- rasm. Evtetikali uch komponentli sistemaning holat diagrammasi.

Suyuqlanmaning boshlang'ich kristallanish (yoki qattiq aralashmaning yakuniy suyuqlanish) temperaturasini aniqlash. Suyuqlanmaning boshlang'ich kristallanish temperaturasini aniqlash uchun suyuqlanma tarkibini belgilovchi nuqtaga mos tushgan izotermaning temperaturasi topiladi.

Evtetikali ikkilamchi yoki uchlamchi kimyoviy birikmasi va qattiq eritmasi bo'lmagan uch komponentli sistemaning holat diagrammasida a tarkibli suyuqlanmaning boshlang'ich kristallanish temperaturasi 1400°C bo'lsin, chunki a nuqta aynan shu temperaturali izotermada joylashgan. Agarda nuqta 2 ta izotermaning orasida turgan bo'lsa, interpolyatsiya usulida shu nuqtaga to'g'ri kelgan temperatura topiladi.

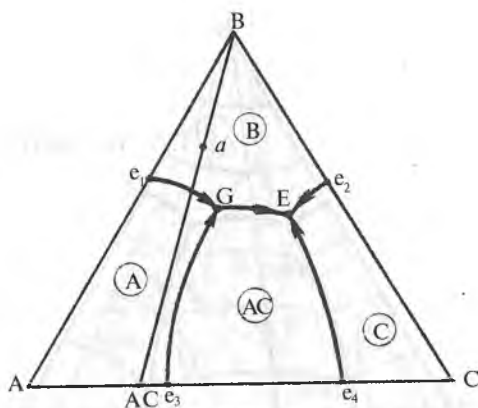
Suyuqlanmadan boshlang'ich kristallanayotgan qattiq faza tarkibini aniqlash (86- rasm). Boshlang'ich suyuqlanma tarkibini aniqlab beruvchi nuqta qaysi birlamchi kristallanish maydonida yotgan bo'lsa, kristallanish jarayonida dastlabki shu birikmaning kristallari hosil bo'ladi. Kongruent suyuqlanuvchi AC binar kimyoviy birikmaga uch komponentli sistemada, 1300°C da a_1 tarkibli suyuqlanmadan dastlab AC birikmaning kristallari tusha boshlaydi, chunki a_1 nuqta AC birikmaning birlamchi kristallanish maydonida yotibdi. Agarda boshlang'ich suyuqlanmaning tarkibini belgilovchi a_2 nuqta kongruent chegaraviy chiziqqa (masalan: E_1e_3) tushib qolsa, ayni vaqda 2 ta, ya'ni A va AC birikmalarning kristallanish nuqtalari kuzatiladi, chunki E_1e_3 chiziq ularning kristallanish maydonlarini ajratib turadi. Agarda boshlang'ich



89- rasm. Kongruent suyuqlanuvchi ikkita kimyoviy birikmaga ega bo'lgan uch komponentli sistemaning holat diagrammasi.

suyuqlanma tarkibini belgilovchi nuqta inkongruent chegaraviy chiziqqa tushib qolsa, unda kristallanish yo'li darhol undan chiqib ketib, suyuq faza tarkibini belgilovchi nuqta joylashgan maydonga mos birikmaning kristali paydo bo'la boshlaydi.

Holat diagrammalarida yakuniy fazalarni va yakuniy kristallanish nuqtalarini aniqlash (90- rasm). Kristallanishning yakuniy mahsulotlari bo'lib, ichida boshlang'ich suyuqlanma tarkibini aniqlab beruvchi nuqta yotgan elementar uchburchakning uchlarida joylashgan birikmalar hisoblanadi. Masalan, inkongruent suyuqlanuvchi AC binar birikmasi bo'lgan uch komponentli sistemada 2 ta elementar uchburchak $A-B-AC$ va $AC-B-C$ mavjud. $A-B-AC$ uchburchakning ichida joylashgan barcha nuqtalarga mos kelgan tarkibli suyuqlanmalarining yakuniy kristallanish fazalari bo'lib A, B va AC birikmalar hisoblanisa, kristallanishning yakuniy nuqtasi esa ikkilamchi pasayish nuqtasi G dir, chunki unda birikmalarining birlamchi kristallanish maydonlari tutashadi. Shuningdek, $AC-B-C$ elementar uchburchak ichidagi barcha suyuqlanmalarining kristallanishi E nuqtada tugaydi, bunda AC, B va C birikmalarining kristallanishi kuzatiladi. Agar suyuqlanmaning tarkib nuqtasi a biriktiruvchi to'g'ri chiziq ustiga tushib qolsa, unda yakuniy kristallanish fazasi bo'lib ikkita birikma, ya'ni B va AC hisoblanadi, chunki ular tarkibini aniqlab beruvchi nuqtalarni ushbu biriktiruvchi chiziq bog'lab turadi.

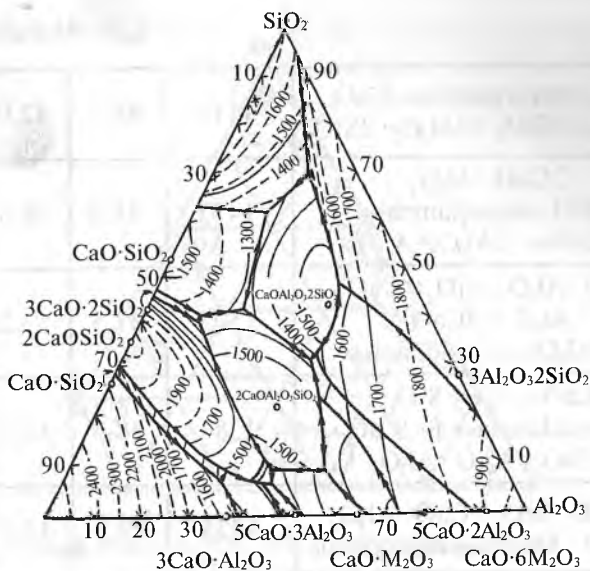


90- rasm. Inkongruent suyuqlanuvchi ikkita kimyoviy birikmaga ega bo'lgan uch komponentli sistemaning holat diagrammasi.

Kristallanish boshlangandan keyin suyuq faza tarkibining bir-lamchi o'zgarish yo'lini aniqlash. Suyuqlanmadan bitta qattiq faza kristallanadigan sharoitda suyuq faza tarkibi o'zgaradi. Bunda o'zgarish boshlang'ich suyuqlanma tarkibini belgilovchi nuqtadan kristallanayotgan birikma tarkibi va boshlang'ich suyuqlanma-ning tarkibi nuqtasi orasidan o'tkazilgan to'g'ri chiziqning da-vomi bo'ylab temperatura pasayishi bilan boradi. Masalan, a_1 boshlang'ich tarkib uchun suyuq faza tarkibi AC birikma kristal-langanda AC- a_1 to'g'ri chizig'ining davomi bo'ylab AC va a_1 nuq-tani birlashtiruvchi a_1b chiziq bo'ylab, strelka ko'rsatgan tarafdga qarab o'zgaradi. Agar suyuqlanmaning tarkib nuqtasi kongruent chegaraviy nuqtaga tushib qolsa (maslalan, a_2), unda suyuq fazaning tarkibi bir vaqtning o'zida 2 ta qattiq fazaning kristal-lanishi va shu chiziq bo'ylab temperaturaning pasayishi bilan o'zgaradi.

94-§. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ evtektik sistemasining holat diagrammasi birinchi marotaba G.Rankin va F.Rayt tomonidan aniqlangan (91-rasm). Keyinchalik E. Osborn va M.Muan unga tegishli o'zgartishlar kiritishgan. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasiga oid ba'zi holat nuqtalari 41- jadvalda keltirilgan.



91- rasm. CaO—Si₂O₃—SiO₂ sistemasining Osborn va Muan bo'yicha holat diagrammasi.

41-jadval

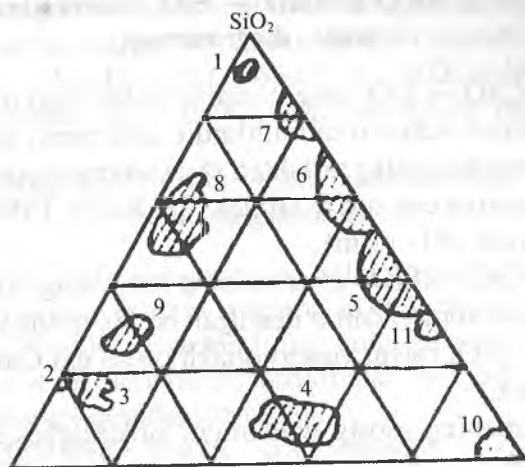
CaO—Al₂O₃—SiO₂ holat diagrammasidagi ba'zi evtektik nuqtalar

Muvozanatda bo'lgan fazalar	Temperatura	Tarkib, %		
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ + 3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ + SiO ₂ ↔ suyuqlanma	1345	9,8	19,8	71,4
CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ + SiO ₂ + α-CaO · SiO ₂ ↔ suyuqlanma	1170	23,3	14,7	62,2
β-2CaO · SiO ₂ + suyuqlanma ↔ ↔ 3CaO · 2SiO ₂ + 2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂	1375	48,2	11,9	39,2
CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ + 2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ + α-CaO · SiO ₂ ↔ suyuqlanma	1265	38,0	20,0	42,0
2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ + 3CaO · 2SiO ₂ + α-CaO · SiO ₂ ↔ suyuqlanma	1310	47,2	11,8	41,0
CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ + 2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ + Al ₂ O ₃ ↔ suyuqlanma	1380	27,2	39,0	31,8

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{suyuqlanma} \leftrightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1512	48,3	42,0	9,7
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{suyuqlanma} \leftrightarrow 3\text{CaO} \leftrightarrow 5\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	1475	31,2	44,5	24,3
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{suyuqlanma}$	1505	37,5	53,2	9,3
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{suyuqlanma} \leftrightarrow \beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1380	48,3	42,0	9,7
$\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{suyuqlanma}$	1335	49,5	43,7	6,8
$\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{eritma}$	1335	52,0	41,2	6,8
$\text{CaO} + \text{eritma} \leftrightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1470	59,7	32,8	7,5
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{eritma} \leftrightarrow \text{CaO} + \alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1900	68,4	9,2	22,4
$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \leftrightarrow \beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{eritma}$	1415	53,0	4,2	42,8
$\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \beta\text{-}2\text{CaO} + 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{eritma}$	1415	49,0	14,4	36,6
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{eritma}$	1455	58,3	33,0	8,7

92- rasmda $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemasini texnikada qo'llash solialariga oid ma'lumotlar keltiriladi:

1-soha. Bu sohada dinasli olovbardosh buyumlar ishlab chiqarish uchun zarur bo'lgan tarkiblar joylashgan. Dinasdagi asosiy faza tridimit bo'lib, u olovbardosh buyumlarda, asosan shishaga chidamlilik berib, uning skeletini hosil qiladi va qizdirishda dinasning tekis kengayishini ta'minlaydi.



92- rasm. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemasidagi texnik mahsulotlarning tarkib sohalari.

2-soha. Ohakli olovbardosh materiallar ishlab chiqarishda zarur bo'lgan tarkiblarni anglatadi.

3-soha. Portlandsement klinkeri minerallari yotadi: ularga alit va belit hamda aluminatlar kiradi.

4-soha. Kalsiy aluminatlari hosil bo'lishini ta'minlovchi glikozomli sementga oid soha.

5-soha. Yuqori glikozomli olovbardosh materiallar tarkibi to'g'ri keladi.

6-soha. Bu soha o'z ichiga shamotli olovbardosh materiallar ishlab chiqarishda qo'llaniladigan tarkiblarni oladi.

7-soha. Shu soha tarkiblari asosida tarkibida aluminiy oksidi kam bo'lgan yarim nordon olovbardosh materiallar sintezi amalga oshiriladi.

8-soha. Bu sohada nordon tarkibli metallurgiya shlaklari joylashgan. Ular past markali sementlar olishda ishlatiladi.

9-soha. Asosli metallurgiya shlaklari shu sohada joylashgan.

10-soha. Soha uchburchak uchiga to'g'ri kelib, aluminiy oksidi asosida qurilgan. Sun'iy korundli materiallar, yuqori olovbardosh g'ishtlar, maxsus elektroizolatsion va abraziv buyumlarning tarkiblari shu sohaga taalluqli.

11-soha. Bu sohada yuqori olovbardosh material sifatida turli sohalarda ishlatiladigan eritilgan mullit tarkiblari yotadi.

95-§. $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi

$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO} - \text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi shishalar texnologiyasi uchun o'ta muhimdir. List oyna, shisha idishlar, ba'zi texnik shishalarning tarkiblari shu sistemada yotadi. Masalan, deraza oynasining eng oddiy tarkibi 15% Na_2O , 10% CaO va 75% SiO_2 dan iborat (93- rasm).

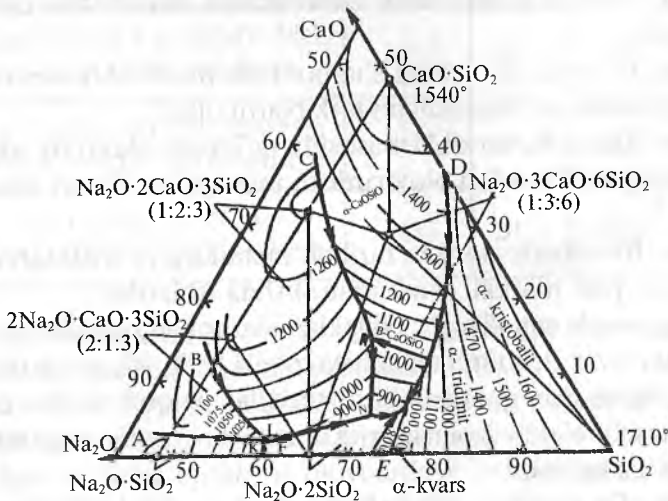
$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO} - \text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi G. Morey va N. Bouen tomonidan o'rganilgan bo'lib, uning yuqori ishqorli qismi $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ bilan, yuqori ohakli qismi esa $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bilan chegaralangan.

Bu sistemaning asosiy uchlarchi silikatlariga quyidagi 3 ta birikma kiradi:

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Bu birikma 1284°C da kongruent suyuqlanib, shu tarkibli suyuqlanmani hosil qiladi;

$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. U 1140°C inkongruent suyuqlanib, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ va suyuqlanmasini hosil qiladi;

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. — devitrit birikmasi. U 1047°C da kongruent suyuqlanib, $\beta\text{-CaOSiO}_2$ va suyuqlanma hosil qiladi. Shishalar texnologiyasida denitrifikatsiya jarayoni mavjud. Bu shisha tanasidan denitrit tarkibli sferolitlar yoki ninasimon kristallarning ajralish jarayonidir.



93-rasm. $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi.

Bu sistemaga kiruvchi barcha tarkiblar o'zlarining tez va past temperaturada suyuqlanishi bilan ajralib turadi. Masalan, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ uchburchagida joylashgan tarkiblar 725°C dan boshlab suyuqlana boshlaydi.

96-§. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi Roy, Osborn va Galaxov tomonidan o'rganilgan (94-rasm).

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasida 6 ta ikkilamchi va 4 ta uchlamchi birikmalar mavjud. Uchlamchi birikmalar qatoriga quyidagilar kiradi:

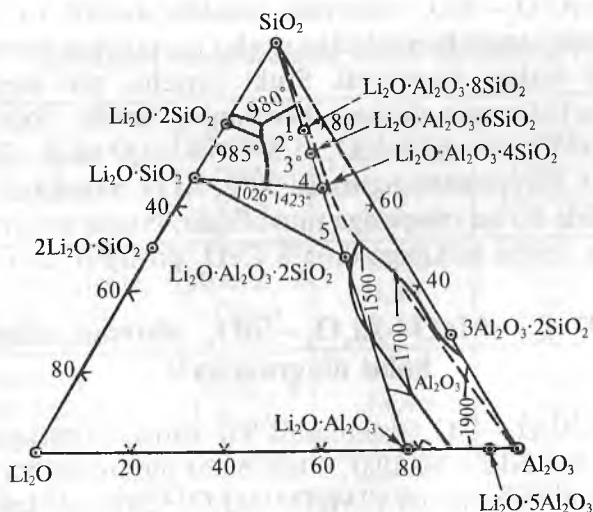
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ petalit, tabiiy mineral;

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ birikmasi, sun'iy yo'l bilan olinadigan mineral;

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ spodumen, tabiiy mineral;

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ evkriptit, tabiiy mineral.

Petalit, spodumen va evkriptit sun'iy yo'l bilan olinishi mumkin. Petalit $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ va $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ bevosita eritmadan kristallanmaydi; petalit gidrotermal sharoitda olingan, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ esa tabiiy petalitni 1200°C gacha sekin-asta qizdirib olinadi. To'rtala birikmaning yuqori va past temperaturali modifikatsiyalari mavjud.



94-rasm. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi.

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi issiqlikdan kengayish koeffitsiyenti salbiy, ijobiy yoki nolga teng bo'lgan sitallar olishda katta ahamiyat kasb etadi. Masalan, β -spodumen uchun $\alpha-9 \cdot 10^{-7}\text{grad}^{-1}$ bo'lsa, β -evkriptit uchun esa bu raqam 1200°C da $\alpha-90 \cdot 10^{-7}\text{grad}^{-1}$ ga teng.

42-jadvalda ushbu sistemada mavjud bo'lgan uchta uchlamchi birikmaning asosiy parametrlari keltirilgan.

42-jadval

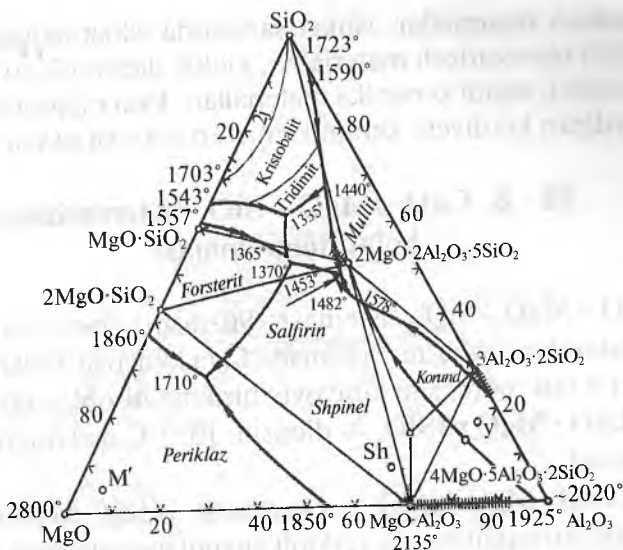
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemasida mavjud bo'lgan uchlamchi birikmalarning asosiy parametrlari

Birikma nomi va formulasi	Singoniya, Z, g	Elementar yacheyka parametrlari	Optik parametrlar	Zichligi, g/sm ³
Petalit $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$	Mon., 2 P2/a	11,76 5,14 7,62	1,516 1,505	2,42
Spodumen $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	Mon., 4C2/c	9,52 8,32 5,25	1,675 1,650	3,20
Evkriptit $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Trig., 18 R3	13,53 9,04	1,587 1,572	2,63

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemasi asosida shaffof va nur sezgir sitallar, yuqori termik bardoshlikka ega bo'lgan zich va g'ovak keramik materiallar ishlab chiqariladi. Stuki fikricha, nur sezgir sitallar olishga mo'ljallangan shisha omixtasining tarkibi foiz hisobida quyidagichadir: 60–65% SiO_2 , 5,5–15% Li_2O va 2–25% Al_2O_3 . Bunda uch komponent yig'indisi 90%, Al_2O_3 ning Li_2O ga nisbati 1,7:1 atrofida bo'lsa maqsadga muvofiqdir. Nurga sezgirlikni oshirish uchun shisha tarkibiga 0,05% CeO_2 qo'shish zarur.

97-§. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemasining holat diagrammasi

$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemasida 9 ta kimyoviy birikma mavjud. Ulardan 3 tasi oddiy oksidlar, 4 tasi binar birikmalar va nihoyat 2 tasi uchlamchi birikmalar ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ — kordiyerit va $4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ — sapfirin) hisoblanadi (95- rasm).



95-rasm. MgO—Al₂O₃—SiO₂ sistemasining Osborn va Muan bo'yicha holat diagrammasi.

Kordiyerit va salfirin inkongruent holda suyuqlanadi. Ular texnika uchun o'ta zarur va issiqlikdan kengayish koeffitsiyenti kichik bo'lgan sitallar olishda foydalaniladi. Masalan, kordiyerit uchun $\alpha = 10 \cdot 10^{-7} \text{ grad}^{-1}$ ga teng.

43-jadvalda shu ikki birikmaning asosiy parametrlari berilgan.

43-jadval

Kordiyerit va salfirinning asosiy parametrlari

Birikma nomi va formulasi	Singoniyasi, Z, g	Elementar yacheyka parametrlari, Å	Optik parametrlar	Zichligi, g/sm ³
Kordiyerit 2MgO · 2Al ₂ O ₃ · 5SiO ₂	Romb., 4 Cccm	17,13 9,80 9,35	1,527 1,552	2,53
Salfirin 4MgO · 5Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	Mon., 8 R2 ₁ /a	11,26 14,46 9,95	1,705 1,701	3,40

MgO—Al₂O₃—SiO₂ sistemasiga kiruvchi tarkiblardan metallurgiyada keng qo'llaniladigan forsterit, periklaz va shpinelli

olovbardosh materiallar, silikat sanoatida ishlatiladigan korundli va mullitli olovbardosh materiallar, kichik dielektrik yo‘qotishlarga ega forstelitli, steatli keramika materiallari, kam miqdorda yoki kengaymaydigan kordiyetli keramika materiallari va sitallar olinadi.

98- §. CaO—MgO—SiO₂ sistemasining holat diagrammasi

CaO—MgO—SiO₂ sistemasi (96-rasm) ham muhim sistemalar qatoridan joy olgan. Sistemada 13 ta kimyoviy birikma mavjud. Ulardan 4 tasi murakkab kimyoviy birikma hisoblanadi:

1) CaO · MgO · 2SiO₂ — diopsid. 1391°C da kongruent holda suyuqlanad;

2) 2CaO · MgO · 2SiO₂ — okermanit. 1458°C da parchalanmagan holda suyuqlanib, shu tarkibli suyuqlanmani hosil qildi;

3) 3CaO · MgO · 2SiO₂— mervinit. Uning suyuqlanishi parchalanish orqali amalga oshadi;

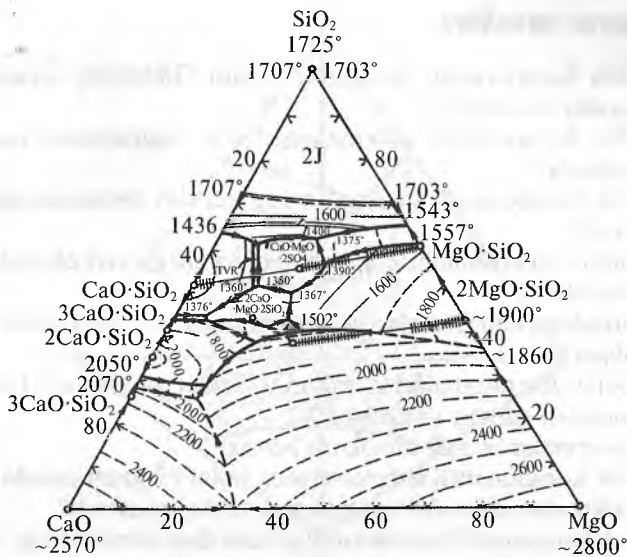
4) CaO · MgO · SiO₂— montichellit, xuddi mervinit kabi inkongruent holda suyuqlanadi.

47-jadvalda birikmalarning asosiy parametrlari keltirilgan.

44-jadval

CaO—MgO—SiO₂ sistemasi birikmalarining asosiy parametrlari

Birikma nomi va formulasi	Singoniya, Z, g	Elementar yacheyka parametrlari, Å	Optik parametrlar	Zichligi, g/sm ³
Diopsid CaO · MgO · 2SiO ₂	Mon., 4C2/c	9,73 8,91 5,25	1,694 1,664	3,22
Okermanit 2CaO · MgO · 2SiO ₂	Tetr., P4 ₂ m	7,84 5,01	1,639 1,632	2,92
Mervinit 3CaO · MgO · 2SiO ₂	Romb., 4	5,20 9,20 6,78	1,718 1,708	3,15
Montichellit CaO · MgO · SiO ₂	Romb., 4 Rmcp	4,83 11,10 6,38	1,652 1,641	3,04



96-rasm. CaO—MgO—SiO₂ sistemasining Osborn va Muan bo'yicha holat diagrammasi.

Tayanch so'z va iboralarning izohi

Konsentratsiya uchburchagi — uchta uchi har bir komponentning 100 % miqdorini aniqlab beruvchi va uning ichida uchlamchi birikmalarning tarkib nuqtalari joylashgan uchburchak.

Likvidus yuzasi — ikki fazali muvozanat holatini ifodalovchi yuza.

Evtektika chiziqlari — bir vaqtning o'zida ikkita kristall faza bilan muvozanatda bo'lgan suyuqlikning temperaturasi va tarkibini belgilaydigan chiziqlar.

Uchlamchi evtektika nuqtasi — evtektika tarkibidagi suyuqlikning *A, B* va *C* kristallari bilan hosil qilgan to'rt fazali muvozanat holati nuqtasi.

Izoterma — konsentratsiya uchburchagi tekisligiga parallel holda, ma'lum temperaturaga mos ravishda tushirilgan tekislik.

Tayanch so'z va iboralar

Uch komponentli sistema, konsentratsiya uchburchagi, birlashtiruvchi chiziqlar, izotermalar, uchlamchi tarkib nuqtalari, holat diagrammasi, kristallanish maydoni, chegaraviy chiziqlar, elementar uchburchak, binodal chiziq, polimorf o'zgarish chiziqlari, boshlang'ich kristallanish temperaturasi, yakuniy suyuqlanish temperaturasi, yakuniy kristallanish nuqtalari.

② *Nazorat savollari*

1. Uch komponentli sistemalar uchun Gibbsning fazalar qonuni qanday yoziladi?
2. Uch komponentli sistemaning holat diagrammasi qanday ifodalanadi?
3. Uch komponentli sistemalarning qurilish elementlariga nimalar kiradi?
4. Birlamchi kristallanish maydonlari va chegaraviy chiziqlar qanday chiziqlar?
5. Birlashtiruvchi chiziqlar va elementar uchburchak haqida nimalarni bilasiz?
6. Holat diagrammalarida yakuniy fazalar va yakuniy kristallanish nuqtalari qanday aniqlanadi?
7. Izotermalar haqida nimalarni bilasiz?
8. Uch komponentli sistemalarning holat diagrammasida kimyoviy birikmalarning tarkib nuqtalari qayerda joylashadi?
9. Uch komponentli sistemalarning holat diagrammalaridagi ikkilamchi va uchlamchi nuqtalar haqida nimalarni bilasiz?
10. Binodal chiziqlar deb qanday chiziq'larga aytiladi?
11. Uch komponentli sistemalar holat diagrammalarida polimorf o'zgarish chiziqlari qanday ko'rsatiladi?

14-bob. TO'RT VA KO'P KOMPLEMENTLI SISTEMALAR

99-§. To'rt komponentli sistemalarni tasvirlash usullari

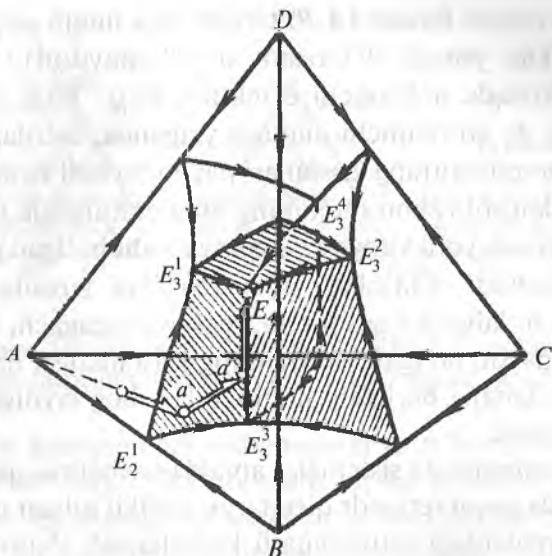
To'rt komponentli sistemalar to'g'ri tetraedrlar sifatida tasvirlanadi. Tetraedrning uchlari sistemaning to'rtta komponentiga, to'rtta tomoni uch komponentli sistemalarga to'g'ri keladi.

To'rt komponentli tarkiblar tetraedrning ichida joylashgan nuqtalar orqali tasvirlanadi. Ushbu nuqtalarning koordinatalarini aniqlash uchun tetraedrning qirralari komponentlarning 100% miqdoriga teng qilib olinadi.

Quyidagilar to'rt komponentli sistemalar holat diagrammalarining qurilish elementlari bo'lib xizmat qiladi:

— alohida komponentlarning kristallanish hajmlari, ularning har birida bitta kristall faza suyuqlik bilan muvozanatda bo'ladi;

— har birida ikkita kristall faza suyuqlik bilan muvozanatda bo'lgan va ikkita komponentning qo'shni birlamchi kristallanish hajmlarini chegaralovchi yuzalar;



97-rasm. A-B-C-D to'rt komponentli sistemaning holat diagrammasi.

— uchta kristall fazani suyuqlik bilan muvozanatda bo'lgan va uchta faza kristallanish hajmlarining tutashish chiziqlari bo'lgan uchta yuzaning kesishishidan hosil bo'lgan chegara chiziqlar.

To'rt komponentli sistemalarda nonvariant nuqtalar to'rtta kristall faza kristallanish hajmlarining to'qnashish nuqtasida yoki to'rtta chegara chiziqlarining kesishish nuqtasida namoyon bo'ladi. Ushbu nuqtalar evtektik yoki noevtektik bo'lishi mumkin, ular to'rtta kristall fazaning suyuqlik bilan muvozanatiga to'g'ri keladi.

To'rt komponentli sistemalar holat diagrammalarining chegaraviy chiziqlarida temperaturaning pasayishi strelka bilan belgilanadi, temperaturaning aniq kattaligi tetraedrning yassi kesimlarida ko'rsatiladi.

Suyuqlanmalarining kristallanish yo'llarini ko'rib chiqishda uch komponentli sistemalarning holat diagrammalarida kristallanish yo'llarini aniqlash qoidalariga yaqin qoidalardan foydalaniladi. Tarkibi a li suyuqlanmalarining kristallanish yo'li komponent A ning kristallanish hajmida kristallga tushaoytgan komponent tarkibini berilgan nuqta bilan bog'lovchi nurning davomi bo'ylab ketadi. Ikkita faza — komponent A va B larning kristallanish hajmini ajratuvchi yuzasi $E_3^1 - E_2^1 - E_3^3 - E_4$ dagi kristallanish yo'li kris-

tallga tusliayotgan fazalar (A, B) tarkibi va a nuqta orqali o'tkazilgan tekislikda yotadi (97-rasm, a' a'' maydon). Chegaraviy $E_3 - E_4$ chiziqda uchlamchi evtektika E_{ABC} ning kristallanishi ro'y beradi. E_4 to'rtlamchi nuqtaga yetganda, to'rtlamchi evtektikada D komponentning kristallari paydo bo'ladi va suyuqlanmaning kristallanishi ushbu nuqtaning temperaturasida tugaydi.

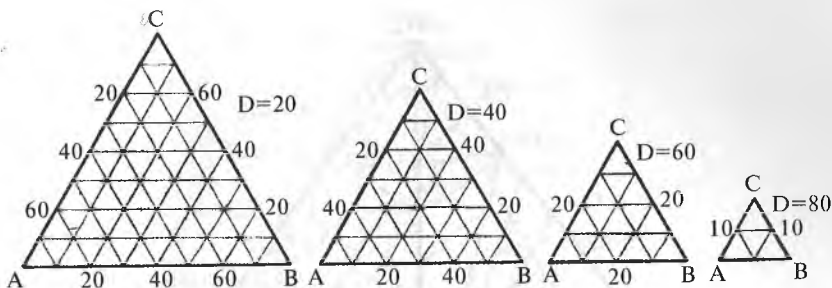
Kristallanish yo'li kimyoviy reaksiya sodir bo'lgan paytda biroz murakkablashadi. Masalan, agar reaksiya yuzada borib, bir komponent to'laligicha sarf bo'lsa, reaksiya tugagach, kristallanish yo'li yangi paydo bo'lgan birikmaning kristallanish hajmida hosil bo'lgan birikmani berilgan nuqta bilan bog'laydigan nurning davomida yotadi.

To'rt komponentli sistemalar amalda navbatma-navbat o'rganiladi, bunda avval tetraedr qirralarini tashkil qilgan uch komponentli sistemalardagi muvozanatli kristallanish sharoitlari, keyin tetraedrning alohida ichki kesimlari o'rganiladi. Uch komponentli sistemalarning asosiy uchlari chegarasidagi fazalar kristallanish maydonlarining konturlarini va qo'shimcha ichki kesimlarini taqqoslab, ekstrapolyatsiya orqali to'rt komponentli sistema holat diagrammasining fazoviy modelini qurish mumkin.

To'rt komponentli sistemalarni o'rganish murakkab masala bo'lgani sababli, avval asosiy tetraedrning ma'lum bir maydoni tanlab olinadi, keyin elementar tetraedrlar tanlanib, ular chegarasida tadqiqotlar olib boriladi. Tetraedr orqali komponentlardan birining miqdori ortib borishiga mos tushadigan kesim o'tkazishi usuli keng tarqalgan. Ushbu kesimlar tetraedr qirralarining biriga parallel bo'ladi va demak, teng tomonli uchburchaklar qatorini liosil qiladi, ularning o'lchamlari esa to'rtinchi komponent miqdorining oshishi bilan proporsional ravishda kamaya boradi (98-rasm).

Bu to'rt komponentli sistemani tekislikda uch komponentli diagrammalar to'plami ko'rinishida tasvirlashga, u esa to'rtlamchi holat diagrammalarining fazoviy qurilishi haqida fikr yuritish imkonini beradi.

To'rt komponentli oksid sistemalari uch komponentli sistemalarga qaraganda kam o'rganilgan. Faqat ayrim sistemalar uchun ularning likvidus—solidus maydonida va solidusdan quyi maydonda tuzilishi ma'lum. Ma'lum bo'lishicha, silikatlar texnologiyasiga



98-rasm. Tetraedrning 20,40,60, va 80%li D komponentiga mos tushgan tekisliklar orqali hosil qilgan qirqimi.

qarashli to‘rt komponentli sistemalarda to‘rt komponentli birikmalar hosil bo‘lmaydi. Qattiq eritmalar ko‘p hosil bo‘ladi, lekin ular yaxshi o‘rganilmagan. Evtetikalar esa ulardan ham kamroq o‘rganilgan. Bu holat to‘rt komponentli sistemalarni faqat sxematik tarzda ifodalash imkonini beradi.

100-§. $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistemasi

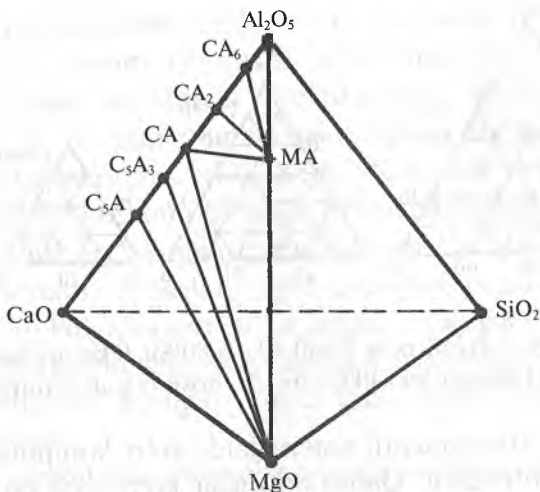
Avval uch komponentli sistemalarni: $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ ko‘rib chiqamiz. Ular $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ tetraedrining uchta qirrasini hosil qiladi. $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ uchlamchi sistema tetraedrining to‘rtinchi qirrasini hosil qilib, unda uchlamchi birikmalar hosil bo‘lmaydi va diagramma yettita elementar uchburchaklarga bo‘linadi (96-rasm).

$\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_3$ sistemasida to‘rtlamchi kimyoviy birikma hosil bo‘lmaydi, sistemada 21 ta kimyoviy birikma mavjud bo‘lib, ular 38 ta elementar tetraedrlarga bo‘linib ketadi va shu sababdan murakkab hisoblanadi.

$\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_3$ sistemasida 40 dan ortiq qirqimlar o‘rganilgan, lekin ularning ko‘p maydoni o‘rganilmagan.

$\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistemasida birlamchi kristallanish maydonlarini o‘rganish (99-rasm).

$\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ tetraedri qirralarida kristallanish maydonlarining chegarasi va sistemadagi birlamchi kristallanish maydonlari Al_2O_3 ni har bir 5% miqdorini o‘rganish (35% Al_2O_3



99-rasm. CaO – MgO – Al₂O₃ – SiO₂ tetraedri.

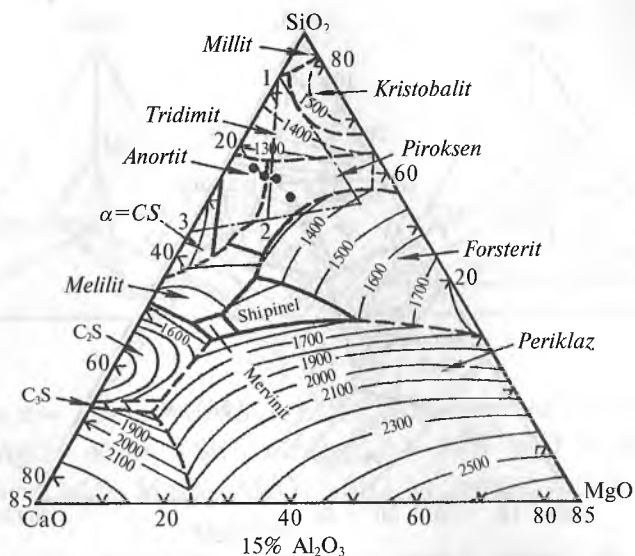
gacha) tetraedr ichida kristallanish hajmlarining tarqalishi haqida tasavvur beradi.

Al₂O₃ ning miqdori oshishi bilan uch kalsiyli disilikatning C₃S₂, montichellitning CMS va mervenitning C₃MS₂ kristallanish maydoni keskin ravishda kamayadi va 15% Al₂O₃ li qirqimdan (100-rasm) boshlab birinchi ikkitasi umuman yo‘qoladi, lekin melilitlar maydoni paydo bo‘ladi. Mervenitning birlamchi kristallanish maydoni Al₂O₃ ning miqdori 20% ga yetganda deyarli yo‘qoladi (101-rasm).

20% Al₂O₃ da esa kordiyerit M₂A₂S₅ ning birlamchi kristallanish maydoni paydo bo‘ladi. Shpinel MA va mullit A₃S₂ ning maydonlari 15% Al₂O₃ dan boshlab hosil bo‘ladi. Al₂O₃ ning miqdori 25% ga yetganda kremnezyom va forsterit M₂S ning kristallanish maydonlari yo‘qoladi.

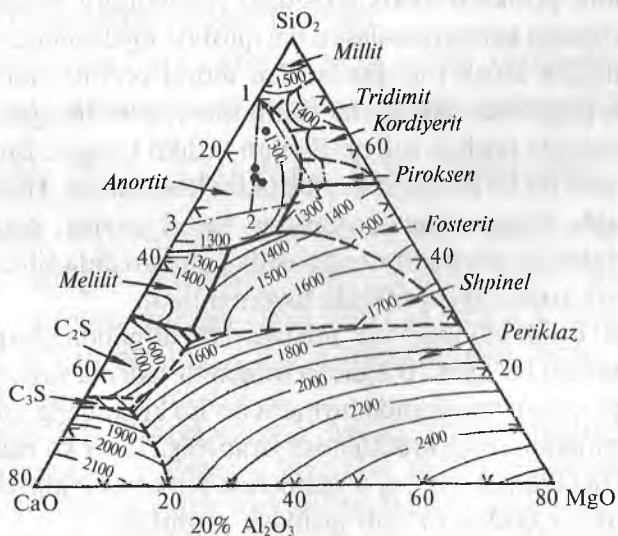
Ikki kalsiyli silikatlar C₂S va CaO ning kristallanish maydonlari 35% Al₂O₃ da ham saqlanadi va bu sharoitda safirin M₄A₅S₂ ning katta bo‘lmagan kristallanish maydoni hosil bo‘ladi, kordiyeritniki esa yo‘qoladi.

Anortit CaAS₂ ning kristallanish maydoni 15% Al₂O₃ li qir-qimda vujudga keladi va vollastonit hamda piroksenning kristallanish maydonini siqib chiqaradi. 20% Al₂O₃ da vollastonitning kristallanish maydoni mavjud emas, piroksenniki esa keskin torayadi.

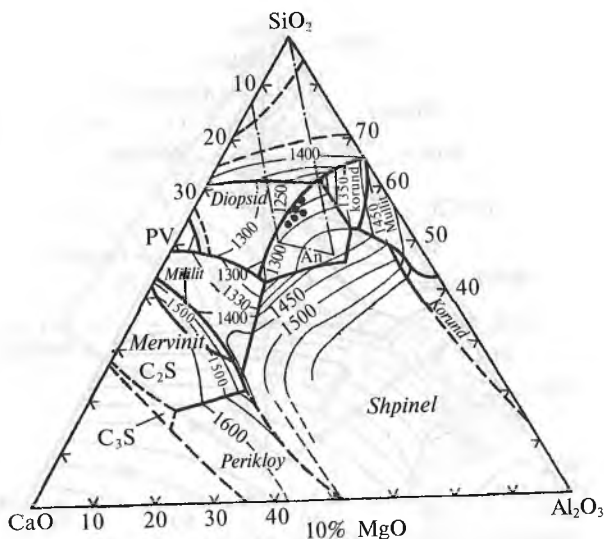


100-rasm. Osborn bo'yicha 15% Al_2O_3 komponentli tekislik orqali holat diagrammasining hosil qilgan qirqimi.

10% MgO qirqimida (102-rasm) birorta ham kalsiy aluminatning kristallanish maydoni qolmaydi, ammo periklaz, shpinel va kordiyeritniki mavjud bo'lad.



101-rasm. Osborn bo'yicha 20% Al_2O_3 komponentli tekislik orqali holat diagrammasining hosil qilgan qirqimi.

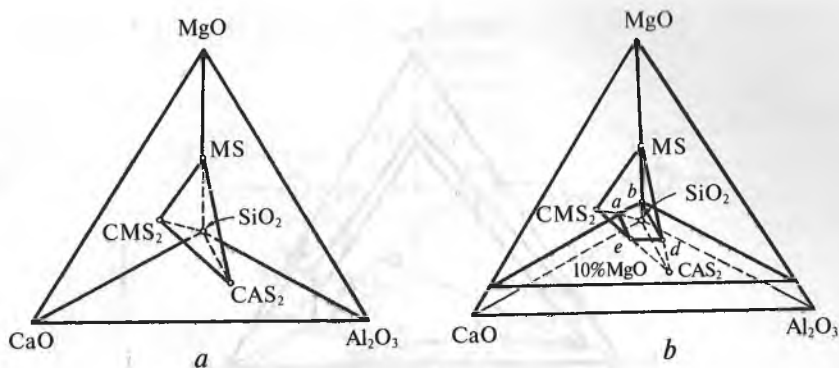


102-rasm. Prins bo'yicha 10% MgO komponentli tekislik orqali holat diagrammasining hosil qilgan qirqimi.

CaO – MgO – Al₂O₃ – SiO₂ sistemasi petrologiya, kosmoximiya va silikatlar texnologiyasi uchun muhim ahamiyatga ega. Masalan, soddalashtirilgan temirsiz plagioklaz-monoklinli piroksen-rombik piroksen-kvars asosidagi tetraedrdan bazalt magmalarining vujudga kelish masalasini hal qilishda foydalanilgan. Bazaltlar otilib chiqqan asosli tog' jinslaridan iborat bo'lib, ular magnetit, piroksen, plagioklazdan va har doim mavjud bo'lmagan olivindan va oz miqdorda boshqa minerallardan tashkil topgan. Bunda asosiy tarkibiy qism bo'lib piroksen va plagioklaz hisoblanadi. Hozirgi vaqtda asosli otilib chiqqan tog' jinslaridan toshli quyish, petrotsittalar, bazalt tolalari va portlandsement ishlab chiqarishda silikat sanoatining asosiy xomashyosi sifatida foydalaniladi.

Asosli otilib chiqqan tog' jinslarini qizdirganda ularning tarkibidagi mavjud bo'lgan 10%gacha magnetit oxirida suyuqlanganligi va suyuqlanmani sovitganda birinchi bo'lib kristallanganligi hamda boshqa minerallarning kristallanish jaraoiniga ta'sir ko'rsatmaganligi sababli kristallanish yo'lini o'rganishda birikmalar kimyoviy tarkibidan temir oksidlarini olib tashlash mumkin.

CaO – MgO – Al₂O₃ – SiO₂ sistemasida anortit CaSi₂ – diopsid, CMS₂ – enstatit, MS – SiO₂ elementar tetraedri



103-rasm. *a* — $CAS_2 - CMS_2 - MS - SiO_2$ elementar tetraedr bilan $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ tetraedri; *b* — 10% MgO komponentli tekislik bilan $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ va tetraedrlarining qirqimi.

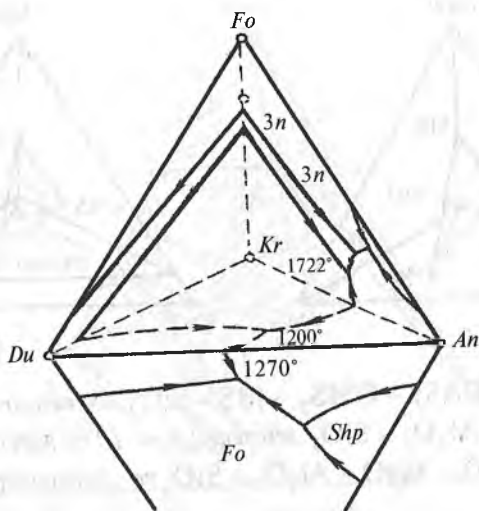
mavjud. Anortit plagioklaz qatorining oxirida turadi, diopsid va enstatit piroksenlarning uzluksiz qattiq eritmasi qatorini hosil qiladi, shuning uchun $CAS_2 - CMS_2 - MS - SiO_2$ tetraedri yetarli darajada otilib chiqqan asosli tog' jinslarining mineral tarkibini o'zida jamlaydi, bu esa $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ sistemasini holat diagrammasidan ularning suyuqlanish temperatura intervalini aniqlashda foydalanish imkonini beradi.

103-rasm, *a* da $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ sistemasining tetraedri va unda elementar tetraedrning joylashishi ko'rsatilgan.



103-rasm, *b* da ushbu tetraedrlarni 10% MgO sharoitidagi qirqimi ko'rsatilgan. Rasmdan $CAS_2 - CMS_2 - MS - SiO_2$ elementar tetraedrning qirqimi 10% MgO ga to'g'ri kelgan tekislik bilan hosil qilgan qirqimi *a b d e* trapetsiyadan iborat ekanligi ko'rinib turibdi.

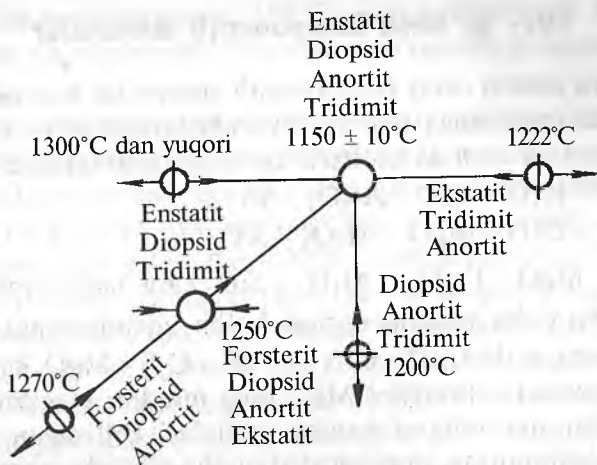
102-rasmdagi diagrammada ushbu qirqim shtrix-punktir bilan belgilangan. Figurativ nuqtalar bazalt jinslarga to'g'ri keladi, bu jinslar ularning tarkibidan temir oksidining miqdori olib tashlanganda 10% MgO ni o'zida saqlaydi. Keltirilgan hamma nuqtalar $CAS_2 - CMS_2 - MS - SiO_2$ tetraedrning ichida joy-



103-rasm. Osborn va Teyt bo'yicha $CAS_2 - CMS_2 - M_2S - SiO_2$ tetraedri: *An*—anortit CAS_2 ; *Shp*—shpinel MA ; *Kr*—kristobalit SiO_2 ; *Du*—diopsid CMS_2 ; *Fo*—forsterit M_2S .

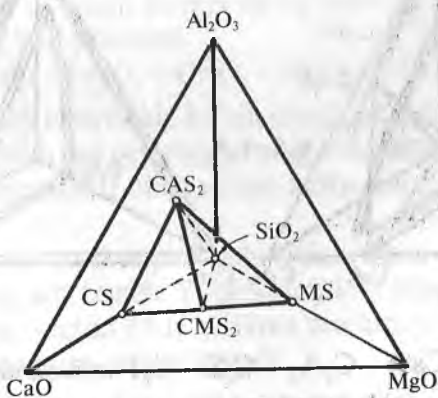
lashadi va demak, jinslarning suyuqlanishi ana shu elementar uchburchakning uchlarida joylashgan birikmalardan hosil bo'ladigan eitektika temperaturasida boshlanadi. $CAS_2 - CMS_2 - MS_2 - SiO_2$ tetraedrning qirralari bo'lgan va ikkita elementar tetraedrlar $CAS_2 - CMS_2 - M_2S - SiO_3$ va $CAS_2 - CMS_2 - M_2S - MS$ lardan tashkil topgan chegaraviy uchlamchi sistemalarning holat diagrammalari o'rganilgan.

103-rasmda chegaraviy sistemalardagi uchlamchi invariant nuqtalarning monovariant chiziqlari, $CAS_2 - CMS_2 - MS - SiO_2$, tetraedriga bog'liq bo'lgan ikkita invariant to'rtlamchi nuqtalar bilan bog'lanish sxemasi keltirilgan. Elementar sxemadan ko'rinib turibdiki, $CAS_2 - CMS_2 - MS - SiO_2$ tetraedrida joylashgan barcha suyuqlanmalarining kristallanishi $1150 \pm 10^\circ C$ da to'rtlamchi eitektik nuqta E_4 da tugallanadi va demak, ana shu temperaturada bazalt jinslar qizdirilganda suyuqlana boshlaydi. 104-rasmdan ko'rinib turibdiki, bazalt jinslarning suyuqlanish jarayoni turli temperaturalarda, ammo barcha turdagi jinslar uchun $1300^\circ C$ dan past temperaturada tugaydi.



104-rasm. Xaytonen va Sherer bo'yicha $CAS_2 - CMS_2 - MS - SiO_2$ tetraedriga bog'liq bo'lgan ikkita invariant to'rtlamchi nuqtalarning monovariant chiziqli chegaraviy sistemadagi uchlamchi invariant nuqtalari bilan bog'lanish sxemasi.

105-rasmda $CaO_2 - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ tetraedrida ikkita elementar tetraedr ko'rib chiqilgan, ya'ni $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 - MgO \cdot SiO_2 - SiO_2$ va $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaO \cdot MgO - 2SiO_2 - CaO \cdot SiO_2 - SiO_2$ larning joylashishi ko'rsatilgan.



105-rasm. Elementar tetraedrlar $CAS_2 - CMS_2 - MS - SiO_2$ va $CAS_2 - CMS_2 - CS - SiO_2$ bilan $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ tetraedri.

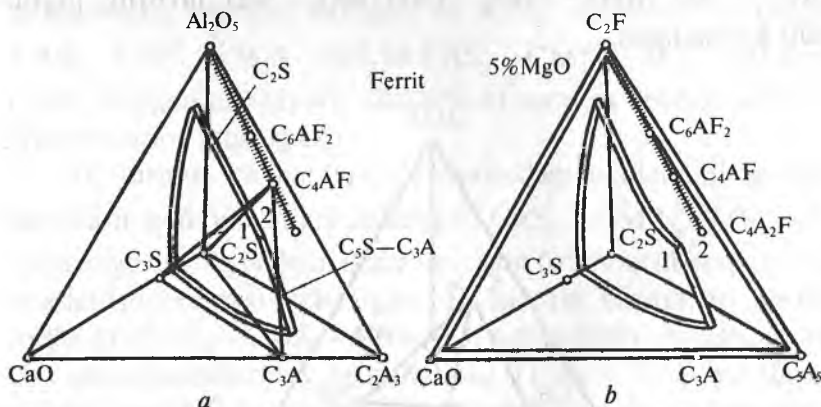
101- §. Besh komponentli sistemalar

Besh va undan ortiq komponentli sistemalar komponentlarining konsentratsiyasiga bog'liq ravishda tarkiblari va xossalarini ifodalash uchun alohida usullarni qo'llash talab qilinadi:



$\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ kabi besh komponentli sistemalar bo'yicha natijalar olingan bo'lib, ahamiyati juda kattadir.

106-rasm, *a* da $\text{CaO} - \text{C}_5\text{A}_3 - \text{C}_2\text{F} - \text{C}_2\text{S} - \text{MgO}$ kabi qisman besh komponentli sistemani MgO ning miqdori o'zgarmas 5%ga teng bo'lgan sharoitda o'rganish natijalari keltirilgan. Olingan natijalar sistemaning pseudototlamchi sifatida qaralayotgan tetraedrik modelida qayd etilgan. C_3S ning birlamchi kristallanish hajmi asosan uning MgO bo'lmagan sistemadagi hajmiga o'xshash (106-rasm, *b*), ammo MgO ning qo'shilishi faza o'zgarishlarining temperaturasi pasaytiradi. Masalan, nuqta 2 da suyuqlanish temperaturasi 1301°C gacha pasayadi. Portlandsementning tarkibini uch komponentlidan ($\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistemasida) besh komponentligacha ($\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistemada) o'zgarishi xomashyo aralashmasini kuydirishda suyuq fazaning



106-rasm. *a* — $\text{CaO} - \text{C}_5\text{A}_3 - \text{C}_2\text{S} - \text{C}_2\text{F}$ tetraedrida C_3S kristallanish hajmining fazoviy modeli;

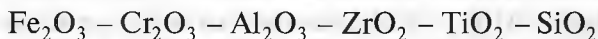
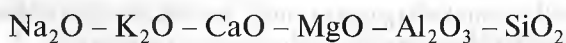
b — $\text{CaO} - \text{C}_5\text{A}_3 - \text{C}_2\text{S} - \text{C}_2\text{F} + 5\%\text{MgO}$ ning Shvayz bo'yicha kristallanish hajmining fazoviy modeli.

hosil bo'lish temperaturasini 154°C gacha kamaytiradi. Keltirilgan natijalar ko'p komponentli sistemalarni o'rganish juda muhimligini isbotlaydi.

Ko'p komponentli sistemalarni yetarli darajada o'rganilmasligining sabablaridan biri — bu holat diagrammalarini qurishning murakkabligi va amalda qo'llashning qiyinligi hisoblanadi. Ushbu sistemalarning tarkib—xossalar bog'lanishini o'rganishda ko'pincha ko'p komponentli sistemalarni N.N.Yermolenko va L.N.Lambin tomonidan ishlab chiqilgan tasvirlash usuli qo'llaniladi. Ushbu usulning mohiyati shundan iboratki, bunda tetraedrni bitta (94-rasmga qarang), pentatopni ketma-ket ikkita, geksatopni uchta gipertekislik bilan hosil qilgan qirqimi (har birida komponentlardan birining miqdori o'zgarmas bo'lganda) uchburchakdan iborat bo'ladi. Bu besh va olti komponentli sistemalarni uch komponentli sistemalarning to'plamidan tashkil topgan tekislik sifatida ifodalash imkonini beradi.

102-§. Olti, yetti va sakkiz komponentli sistemalar

Hozirgi kunga kelib, bir qator olti komponentli sistemalar o'rganilgan bo'lib, ularga quyidagilar kiradi:



Ba'zi bir yetti va sakkiz komponentli sistemalar A. S. Berejnoj tarafidan to'qqiz komponentli

$\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ sistemani o'rganish jarayonida ko'rib chiqilgan. Ushbu sistemaning qurilishini tahlil etish uni petrologiya va olovbardoshlar texnologiyasi uchun muhim axborotlar olish uchun katta ahamiyatga ega ekanligini ko'rsatdi.

Komponentlar sonining o'sishi bilan holat diagrammalarining murakkabligi orta boradi. Yuqorida aytib o'tilgan 9 komponentli sistemada hozirgi vaqtda 69 ta birikma ma'lum bo'lib, ular 482 ta elementar nonatoplarni tashkil etadi.

$\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ kabi to'qqiz komponentli sistemalar haqidagi bashorat undagi

elementar nonatoplarning soni 6600 dan kam emasligi haqida ma'lumot beradi.

Ko'p komponentli sistemalarni o'rganish jarayonida olingan natijalar texnika va texnologiyada keng miqyosda qo'llanishi bilan muhim ahamiyatga ega. Shu sababdan ularni katta masshtabda o'rganish ishlari davom etyapti.

Tayanch so'z va iboralar

To'rt komponentli sistema, to'g'ri tetraedr, kristallanish hajmi, chegaraviy chiziqlar, nonvariant nuqta, muvozanatli kristallanish, tetraedrning ichki qirqimi, elementar tetraedr, qirqim, qattiq eritma, birlamchi kristallanish maydoni, montichellit, mervinit, kordiyerit, forsterit, sapfirin, peroksen, plagioklaz, magnetit, diopsid, anortit, enstatit.

? *Nazorat savollari*

1. To'rt komponentli sistemalar qanday ifoda etiladi?
2. Tetraedrning uchlari nimalarni anglatadi?
3. Tetraedrning qirralari nimalarni anglatadi?
4. Tetraedrning tomonlari nimalarni anglatadi?
5. To'rt komponentli birikmalarning tarkib nuqtalari tetraedrning qayerida joylashadi?
6. Kristallanish yo'lini aniqlash qanday qonun asosida amalga oshiriladi?
7. To'rt komponentli sistemalar amalda qanday o'rganiladi?
8. Elementar tetraedrlar deb nimalarga aytiladi?
9. $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistemasi tetraedrning tomonlari qanday uch komponentli sistemalardan iborat?
10. $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ to'rt komponentli sistemada nechta kimyoviy birikma aniqlangan?
11. $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ to'rt komponentli sistema qaysi sohalarda muhim ahamiyat kasb etadi?
12. Anortit — diopsid — kremnezyom elementar tetraedrning ahamiyati haqida nimalarni bilasiz?
13. Besh komponentli sistemalarning holat diagrammalari haqida nimalarni bilasiz?
14. Ko'p komponentli sistemalardan qaysilarini bilasiz?

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. — М., Высшая школа, 1988.
2. Бобкова Н.М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений. — Минск: Высшая школа, 1984.
3. Физическая химия силикатов // Под ред. А.А. Пашенко. — К.: Высшая школа, 1986.
4. Куколев В.Г. Химия кремния и физическая химия силикатов. — М., Высшая школа, 1966.
5. Торопов Н.А., Барзаковский В.П. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Л., Наука, 1969.
6. Аппен А.А. Химия стекла. Л., Химия, 1970.
7. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М., Стройиздат, 1972.
8. Бушманов Б.Н., Хромов Ю.А. Физика твердого тела. М., Высшая школа, 1971.
9. Епифанов Г.И. Физика твердого тела. М., Высшая школа, 1977.
10. Nosirov I. Materialshunoslik. T., „O‘qituvchi“, 1993.
11. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М., Стройиздат, 1984.
12. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. — К., Наукова думка, 1970.

D. I. MENDELEYEVNING KIMYOVIY ELEMENTLAR DAVRIY JADVALI

E L E M E N T G R U P P A L A R I																		
DAVRLAR	A I B		A II B		A III B		A IV B		A V B		A VI B		A VII B		A VIII B		A IX B	
1	H ¹ ₁												(H) He ² ₂					
2	Li ³ ₃		Be ⁴ ₄		B ⁵ ₅		C ⁶ ₆		N ⁷ ₇		O ⁸ ₈		F ⁹ ₉		Ne ¹⁰ ₁₀			
3	Na ¹¹ ₁₁		Mg ¹² ₁₂		Al ¹³ ₁₃		Si ¹⁴ ₁₄		P ¹⁵ ₁₅		S ¹⁶ ₁₆		Cl ¹⁷ ₁₇		Ar ¹⁸ ₁₈			
4	K ¹⁹ ₁₉		Ca ²⁰ ₂₀		Sc ²¹ ₂₁		Ti ²² ₂₂		V ²³ ₂₃		Cr ²⁴ ₂₄		Mn ²⁵ ₂₅		Fe ²⁶ ₂₆		Co ²⁷ ₂₇	
5	Rb ³⁷ ₃₇		Sr ³⁸ ₃₈		Y ³⁹ ₃₉		Zr ⁴⁰ ₄₀		Nb ⁴¹ ₄₁		Mo ⁴² ₄₂		Tc ⁴³ ₄₃		Ru ⁴⁴ ₄₄		Rh ⁴⁵ ₄₅	
6	Cs ⁵⁵ ₅₅		Ba ⁵⁶ ₅₆		La* ⁵⁷ ₅₇		Hf ⁷² ₇₂		Ta ⁷³ ₇₃		W ⁷⁴ ₇₄		Re ⁷⁵ ₇₅		Os ⁷⁶ ₇₆		Ir ⁷⁷ ₇₇	
7	Fr ⁸⁷ ₈₇		Ra ⁸⁸ ₈₈		Ac ⁸⁹ ₈₉		Rf ¹⁰⁴ ₁₀₄		Db ¹⁰⁵ ₁₀₅		Sg ¹⁰⁶ ₁₀₆		Bh ¹⁰⁷ ₁₀₇		Hs ¹⁰⁸ ₁₀₈		Mt ¹⁰⁹ ₁₀₉	
YUQORI QIRG'ILAR, YUQORI QIRG'ILAR VODORODLI BIRIKMALARI R ₂ O RO R ₂ O ₃ RO ₂ , RH ₃ RO ₃ , RH ₃ RO ₃ , H ₂ R RO ₃ , HR RO ₃																		

Atom Massasi Atom tartib raqami

Kimyoviy formula Nisbiy elektr-manfiyligi

Nomini

To'lib borayotgan va unga yaqin bo'lgan qo'ng'ichlarda elektronlarning joylashishi

Qo'ng'ich bo'yicha elektronlarning joylashishi

6	Cs ⁵⁵ ₅₅		Ba ⁵⁶ ₅₆		La* ⁵⁷ ₅₇		Hf ⁷² ₇₂		Ta ⁷³ ₇₃		W ⁷⁴ ₇₄		Re ⁷⁵ ₇₅		Os ⁷⁶ ₇₆		Ir ⁷⁷ ₇₇		Pt ⁷⁸ ₇₈		
7	Fr ⁸⁷ ₈₇		Ra ⁸⁸ ₈₈		Ac ⁸⁹ ₈₉		Rf ¹⁰⁴ ₁₀₄		Db ¹⁰⁵ ₁₀₅		Sg ¹⁰⁶ ₁₀₆		Bh ¹⁰⁷ ₁₀₇		Hs ¹⁰⁸ ₁₀₈		Mt ¹⁰⁹ ₁₀₉				
Lantanoidlar Ce ⁵⁸ ₅₈ Pr ⁵⁹ ₅₉ Nd ⁶⁰ ₆₀ Pm ⁶¹ ₆₁ Sm ⁶² ₆₂ Eu ⁶³ ₆₃ Gd ⁶⁴ ₆₄ Tb ⁶⁵ ₆₅ Dy ⁶⁶ ₆₆ Ho ⁶⁷ ₆₇ Er ⁶⁸ ₆₈ Tm ⁶⁹ ₆₉ Yb ⁷⁰ ₇₀ Lu ⁷¹ ₇₁																					
Aktinoidlar Th ⁹⁰ ₉₀ Pa ⁹¹ ₉₁ U ⁹² ₉₂ Np ⁹³ ₉₃ Pu ⁹⁴ ₉₄ Am ⁹⁵ ₉₅ Cm ⁹⁶ ₉₆ Bk ⁹⁷ ₉₇ Cf ⁹⁸ ₉₈ Es ⁹⁹ ₉₉ Fm ¹⁰⁰ ₁₀₀ Md ¹⁰¹ ₁₀₁ (No) ¹⁰² ₁₀₂ (Lr) ¹⁰³ ₁₀₃																					

- s-elementlar
 - p-elementlar
 - d-elementlar
 - f-elementlar

MUNDARIJA

Kirish	3
--------------	---

I BO'LIM. SILIKAT VA QIYIN ERIYDIGAN NOMETALL MATERIALLARNING TARKIBI, TUZILISHI, AGREGAT HOLATI VA XOSSALARI

1- BOB. KREMNIY VA UNING BIRIKMALARI

1-§. Kremniy	7
2-§. Kremniyning vodorod bilan hosil qilgan birikmalari	9
3-§. Kremniyning galogenlar bilan hosil qilgan birikmalari	9
4-§. Kremniyning ftor bilan hosil qilgan kompleks birikmalari	10
5-§. Kremniyning metallar bilan hosil qilgan birikmalari	12
6-§. Kremniyning uglerod bilan hosil qilgan birikmasi	14
7-§. Kremniyning bor va azot bilan hosil qilgan birikmalari	15

2-BOB. SILIKAT VA QIYIN ERIYDIGAN NOMETALL MATERIALLARDA KIMYOVIY BOG'LAR

8-§. Atomlarning elektron tuzilishi. Plank nazariyasi	16
9-§. Kimyoviy bog'larning turlari	22
10-§. Si – O va Si – O – Si kimyoviy bog'lari	24
11- §. Qiyin eriydigan borid, karbid, nitrid va silitsidlarda kimyoviy bog'lanishlar.	28

3-BOB. SILIKAT VA QIYIN ERIYDIGAN NOMETALL MODDALARNING KRISTALL HOLATI

12-§. Moddalarning agregat holati	34
13-§. Kristall panjara va uning parametrlari	37
14-§. Panjaralarning sinflari	46

15-§. Kristallar kimyosining asosiy qonuni. Koordinatsion son va ko'pyoqliklar	47
16-§. Ionli panjaralarning tuzilish qoidalari	54
17-§. Izomorfizm	57
18-§. Polimorfizm	69
19-§. Kristall panjara nuqsonlari	84
20-§. Atomli nuqtaviy nuqsonlar	86
21-§. Yot qo'shimchalar	91
22-§. Dislokatsiyalar	92

4-BOB. SILIKATLAR STRUKTURALARINING TURLARI

23-§. Silikatlarining strukturalari to'g'risidagi tasavvurlarning rivojlanishi	106
24-§. Silikatlarining struktura xususiyatlari	107
25-§. Silikatlarining struktura bo'yicha turkumlanishi	110
26-§. Orolli silikatlar	111
27-§. So'nggi o'lchamdagi radikallardan tashkil topgan halqali silikatlar va diortosilikatlar	113
28-§. Zanjirsimon va tasmaimon silikatlar	115
29-§. Qavat-qavat strukturali silikatlar	117
30-§. Sinch strukturali silikatlar	122
31-§. Silikatlarining struktura tuzilishi	127
32-§. Oddiy va murakkab metall oksidlari birikmalarining strukturalari	129
33-§. Silikatlar fizik xossalariining strukturasiga bog'liqligi	130

5-BOB. SILIKATLARNING SUYUQ VA SHISHASIMON HOLATI

34-§. Suyuq holatdagi modda tuzilishi	131
35-§. Suyuq holatdagi silikatlarining xossalari	133
36-§. Shishasimon silikatlarining tuzilish xususiyatlari	136
37-§. Shishaning o'ziga xos fizik-kimyoviy xususiyatlari	138
38-§. Shishaning hosil bo'lish shartlari	140
39-§. Kristall holidagi kremnezyom bilan shisha holidagi kremnezyomning tuzilishidagi farqlar	141

6- BOB. QATTIQ MODDALARNING ZONALAR NAZARIYASI

40-§. Kristallarda energiya zonalarining hosil bo'lishi.....	144
41-§. Zonalarning elektronlar bilan to'lishi.....	147

7-BOB. SILIKAT VA QIYIN ERIYDIGAN NOMETALL MATERIALLARNING ELEKTR XUSUSIYATLARI

42-§. Elektr xususiyatlari bo'yicha moddalarning sinflari	150
43-§. Qutblanish va uning turlari	155
44-§. Dielektrik singdiruvchanlik	157
45-§. Dielektrik yo'qotishlik	159
46-§. Elektr mustahkamlik	160
47-§. Piro-, pyezo- va segnetoelektriklar	161

8-BOB. SILIKAT VA QIYIN ERIYDIGAN NOMETALL MATERIALLARNING ISSIQLIK, TERMIK VA MAGNIT XUSUSIYATLARI

48-§. Fononlar va ularning tabiati	164
49-§. Silikatlarining issiqlik sig'imi	166
50-§. Silikat moddalarning issiqlik o'tkazuvchanligi	167
51-§. Termik kengayish	168
52-§. Silikat moddalarning magnit xossalari	169
53-§. Paramagnetizm	170
54-§. Ferromagnetizm	171
55-§. Ferritlar	172

9-BOB. SILIKAT VA QIYIN ERIYDIGAN NOMETALL MATERIALLARNING MEXANIK XUSUSIYATLARI

56-§. Nometall materiallarning mexanik xossalari	173
57-§. Taranglik deformatsiyasi	174
58-§. Mo'rt va qayishqoq deformatsiya	174
59-§. Qayishqoq deformatsiya	175
60-§. Nazariy va real mustahkamlik	176
61-§. Griffits nazariyasi	178

62-§. Qattiq moddalarning vaqt bo'yicha mustahkamligi	180
63-§. Qattiq moddalarni mustahkamlashning asosiy prinsiplari	181

II BO'LIM. SILIKAT SISTEMALARNING HOLAT DIAGRAMMALARI VA ULARDA FAZALAR MUVOZANATI

10-BOB. FAZALAR MUVOZANATI VA HOLAT DIAGRAMMALARI

64-§. Asosiy tushunchalar	184
65-§. Holat diagrammalarini tuzish usullari	185
66-§. Gibbsning fazalar qonuni	187

11-BOB. BIR KOMPONENTLI SISTEMALAR

67-§. Bir komponentli sistemaning holat diagrammasi	189
68-§. SiO ₂ sistemasining polimorf modifikatsiyalari va undagi faza o'zgarishlar	191
69-§. Kristall kremnezyom turlari	192

12-BOB. IKKI KOMPONENTLI SISTEMALARNING HOLAT DIAGRAMMASI

70-§. Holat diagrammalarining qurilish elementlari	195
71-§. Richag qoidasi	199
72-§. Ikki komponentli sistemalar bilan ishlash	202
73-§. Evtetikaga ega ikki komponentli sistemalar	203
74-§. Kongruent va inkongruent suyuqlanuvchi kimyoviy moddalarga ega bo'lgan ikki komponentli sistemalar	205
75-§. Likvatsiya hodisasi, polimorf o'zgarishlar va temperatura o'zgarishi bilan qattiq holda ajraluvchi yoki hosil bo'luvchi birikmalarga ega bo'lgan ikki komponentli sistemalar	208
76-§. Qattiq eritmalar hosil qilgan ikki komponentli sistemalar	211
77-§. Li ₂ O—SiO ₂ sistemasining holat diagrammasi	213
78-§. Na ₂ O — SiO ₂ sistemasining holat diagrammasi	216
79-§. K ₂ O — SiO ₂ sistemasining holat diagrammasi	218

80-§. BeO — SiO ₂ sistemasining holat diagrammasi	220
81-§. MgO — SiO ₂ sistemasining holat diagrammasi	222
82-§. CaO — SiO ₂ sistemasining holat diagrammasi	225
83-§. SrO — SiO ₂ sistemasining holat diagrammasi	228
84-§. BaO — SiO ₂ sistemasining holat diagrammasi	230
85-§. PbO — SiO ₂ sistemasining holat diagrammasi	232
86-§. FeO — SiO ₂ sistemasining holat diagrammasi	234
87-§. B ₂ O ₃ — SiO ₂ sistemasining holat diagrammasi	236
88-§. Al ₂ O ₃ — SiO ₂ sistemasining holat diagrammasi	237
89-§. CaO—Al ₂ O ₃ sistemasining holat diagrammasi	240
90-§. La ₂ O ₃ — SiO ₂ sistemasining holat diagrammasi	242

13-BOB. UCH KOMPONENTLI SISTEMALAR VA ULARNING HOLAT DIAGRAMMALARI

91-§. Uch komponentli sistemalar holat diagrammalarining qurilish elementlari	245
92-§. Uch komponentli sistemalar uchun muvozanat shartlari	250
93-§. Uch komponentli sistemalar holat diagrammalarining turlari va ular bilan ishlash	253
94-§. CaO—Al ₂ O ₃ —SiO ₂ sistemasining holat diagrammasi	256
95-§. Na ₂ O—CaO—SiO ₂ sistemasining holat diagrammasi	260
96-§. Li ₂ O—Al ₂ O ₃ —SiO ₂ sistemasining holat diagrammasi	261
97-§. MgO—Al ₂ O ₃ —SiO ₂ sistemasining holat diagrammasi	262
98-§. CaO—MgO—SiO ₂ sistemasining holat diagrammasi	264

14-BOB. TO‘RT VA KO‘P KOMPONENTLI SISTEMALAR

99-§. To‘rt komponentli sistemalarni tasvirlash usullari	266
100-§. Ca—MgO—Al ₂ O ₃ —SiO ₂ sistemasi	269
101-§. Besh komponentli sistemalar	276
102-§. Olti, yetti va sakkiz komponentli sistemalar	277
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR	279

ALIMJONOVA JONON ISMATOVNA
ISMATOV ABDULLA AHMEDOVICH

**SILIKAT VA QIYIN ERIYDIGAN
NOMETALL MATERIALLAR
FIZIK KIMYOSI**

*Texnika oliy o'quv yurtlari talabalari
uchun darslik*

„O'qituvchi“ nashriyot-matbaa ijodiy uyi
Toshkent — 2009

Muharrir *D. Abbosova*
Badiiy muharrir *B. Yusupov*
Texnik muharrir *S. Tursunova*
Musahhah *A. Ibrohimov*
Kompyuterda sahifalovchi *D. Hamidullayev*

Original-maketdan bosishga ruxsat etildi 22.12.08 Bichimi 60 × 90 ¹/₁₆
Tayms garn. Kegli 11 shponli. Ofset bosma usulida bosildi.
Shartli b. t. 18,0. Nashr. t. 17,8. 500 nusxada bosildi.
Buyurtma № 2

O'zbekiston Matbuot va axborot agentligining „O'qituvchi“ nashriyot-
matbaa ijodiy uyi. Toshkent — 129, Navoiy ko'chasi, 30- uy.//
Toshkent, Yunusobod dahasi, Murodov ko'chasi, 1- uy.
Shartnoma № 10-02-08

Alimjonova J.I.

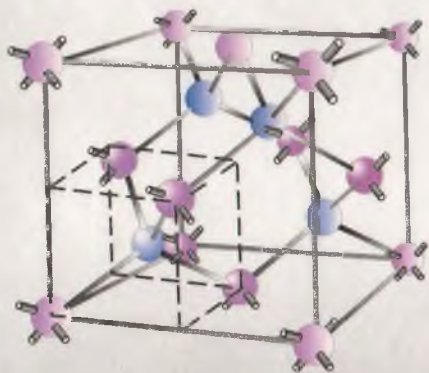
**Silikat va qiyin eriydigan nometall
materiallar fizik kimyosi: Texnika oliy
o'quv yurtlari talabalari uchun darslik**
J.I.Alimjonova, A.A. Ismatov. — T.
„O'qituvchi“ NMIU, 2009. — 288 b.

I.Ismatov A.A.

ББК 24.5я73

J.I. Alimjonova, A.A. Ismatov

**SILIKAT VA QIYIN
ERIIDIGAN NOMETALL
MATERIALLAR
FIZIK KIMYOSI**



© „O‘qituvchi“ NMIU
100206, Toshkent sh., Murodov ko‘chasi, 1.
Tel.: (+99871) 224-04-12
E-mail: info@oqituvchi.uz
Web-sayt: www.oqituvchi.uz

ISBN 978-9943-02-206-5



9 789943 022065