

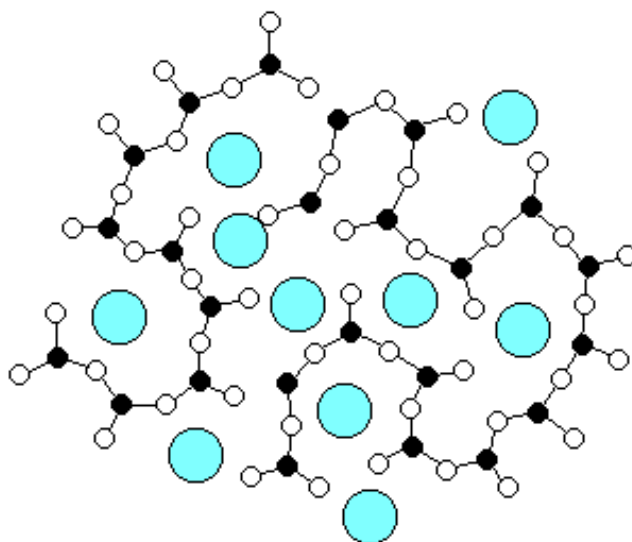
TÜRKMENISTANYŇ BILIM MINISTRRLIGI

TÜRKMEN POLITEHNIKI INSTITUTY

M.A.Annamyradow

SILIKAT MATERIALLARYNYŇ FIZIKI HIMIÝASY

Okuw gollanmasy



AŞGABAT – 2010

GIRIŞ

Türkmenistanyň Prezidenti Gurbanguly Berdimuhamedowyň ylym we bilim syýasatyny durmuşa geçirmekde we ýaş nesli ýokary bilimli, hünärli adamlar edip ýetişdirmekde ýokary okuw mekdepleriniň önünde uly wezipeler durýar. Sebäbi ýokary okuw mekdeplerinde dürli hünärlere degişli çuňňur bilimler berilýär.

Türkmenistanyň Prezidentiniň 2007-nji ýylyň aprel aýynyň 4-ündäki «Bilim-terbiýeçilik edaralarynyň işini kämilleşdirmek hakynda» Kararynda milli bilim ulgamyny özgertmek boýunça geçirilmeli anyk çäreler barada giňişleýin durlup geçilýär. Hormatly Prezidentimiziň aladalary netijesinde ýurdumyzyň bilim ulgamynda taryhy özgertmeler geçirilýär. Häzirki wagtda milli bilim ulgamyny mundan beýläk-de ösdürmek we dünýäniň ösen döwletleriniň derejesine çykarmak üçin ygtybarly binýat döredilýär. Bu aladalara gowy düşünýän ýaşlar öz bilimleri we başarnyklary bilen Türkmenistanyň ykdysadyýetini ýokarlandyryp, Garaşsyzlygyny we baky Bitaraplygyny has hem berkitmelidirler.

Garaşsyz, baky Bitarap Watanymyz häzirki wagtda Hormatly Prezidentimiz Gurbanguly Berdimuhamedowyň parasatly syýasaty we ýadawsyz tagallalary netijesinde ylym-bilim ulgamynda we beýleki ähli ugurlarda täze galkynyş döwürini başdan geçirýär. Hormatly Prezidentimiziň Watanyň gülläp ösmeginiň hatyrasyna jan aýaman zähmet çekmäge, ýurduň maddy baýlyklaryny halkyň eşretine gulluk etdirmäge gönükdirilen parasatly we öňdengörüjilikli syýasaty netijesinde halk hojalygynyň ähli pudaklarynda ägurt uly üstünlikler gazanylýar. Bu babatda ýurdumyzyň ýerasty we ýerüsti tebig mineral baýlyklarynyň rejeli we netijeli peýdalanylyşynyň ösüşini görkezmek bolar. Sebäbi ýurdumyz mineral baýlyklaryň görnüşleri we gorlary boýunça dünýäde öňdäki orunlary eýeleýär.

Silikatlar we beýleki eremesi kyn birleşmeler tehniki taýdan örän wajyp önümleriň we ýasalan zatlaryň köpüsiniň esasyny tutýar. Olaryň düzüminde bu birleşmeler köplenç disperslilikli ýokary (kolloid) derejeli, kristalliki we amorf (aýna görnüşli) hallarda bolýarlar.

Silikat materiallarynyň köpüsi alnanda sintez proseslerine we, diýmek, ahyrky emele gelýän önümiň häsiýetlerine ýokary temperaturada döreýän suwuk faza (gyzdyrylyp alnan ergin) özüniň uly täsirini ýetirýär. Aýratyn, birleşmeler hem-de fazalar görnüşde sintez proseslerine gatnaşýan we taýýar tehniki önümlerde bolýan silikatlaryň we beýleki eremesi kyn birleşmeleriň düzümi, gurluş-strukturasy we häsiýetleri bu önümleriň häsiýetlerine uly täsir edýär. Birleşmeleriň häsiýetleri aýgytly görnüşde, olaryň atom derejesindäki gurluşynyň aýratynlyklaryna, olarda amala aşýan himiki baglanyşygyň görnüşine, kristallik jisimleriň gözeneginiň defektliligine hem-de defektiniň aýratynlygyna baglydyr. Silikatlar we beýleki eremesi kyn birleşmeleriň köpüsi üçin hem sintez prosesine hem-de tehniki önümleriň ahyrky häsiýetlerine uly seýrek bolmadyk käbir täsiri edýän polimorfizm mahsusdyr.

Şonuň üçin hem silikatlaryň we beýleki kyn ereýän birleşmeleriň kristallik, suwuk, aýna görnüşli we kolloid hallaryndaky gurluşlarynyň aýratynlyklaryny we häsiýetlerini bilmeklik olaryň sinteziniň proseslerine belli bir maksada gönükdirip

täsir etmäge we öňünden berlen ulanyş häsiýetleri bolan materiallary almaga mümkinçilik berýär.

Silikatlaryň we olara ýakyn kyn ereýän metal däl materiallaryň himiki tehnologiýasynyň esasy meselesi çig mal garyndylaryny, köplenç kesgitli bir ölçegde we görnüşde bolýan önümler bolan, taýýar önümlere öwürmekden ybaratdyr. Adatça, şeýle öwrülişik ilki başky alnan materiallaryň ýokary temperaturalarda işlenilmeginiň netijesidir. İşlenilende çylşyrymly: himiki, şol sanda gaty fazalaýyn täsirleşmeler, gyzartma, rekristallaşma, gyzdyrylyp akdyrylan erginlerden, erginlerden gaz fazasyndan kristallaşma we ş.m. fiziki-himiki prosesler bolup geçýär. Bu prosesleriň ugurlary we doly derejede geçmegi, ahyrynda, taýýar önümiň häsiýet aýratynlyklaryny kesgitleýär. Olaryň geçiş tizligine bolsa, köp halatlarda işleniş kadalary, peç agregatlarynyň öndürijiligi we energiýanyň gyzartmadaky harçlanyşy bagly bolup durýar.

Silikat we beýleki kyn ereýän materiallar esasyndaky ýasalan zatlary, olar gyzardylanda, bir görnüşe getirmek prosesleriniň mehanizmini we kinetikasyny, şeýle hem olaryň geçişine täsir etmäge mümkinçilik berýän tehnologiýa faktorlaryny jikme-jik öwrenmezden, bu prosesleri dolandyrmak mümkin däl. Eremesi kyn metal däl we silikat materiallarynyň fiziki himiýasy dersinde gaty fazalaýyn täsirleşmeleriň, gyzartmanyň, kristallaşmagyň we rekristallaşmagyň prosesleriniň kanuna laýyklyklaryna, agzalyp geçilen prosesleri dolandyrmak üçin bu kanuna laýyklyklaryň iş ýüzünde ulanylyşyna garalyp geçilýär, şeýle hem wajyp bu prosesleriň käbir täze, tehniki önümleri almaklyga mümkinçilik berýän görnüşleriniň häsiýetnamalary getirilýär.

1. ÝOKARY TEMPERATURALARDAKY SILIKAT ULGAMLARYNYŇ GETEROGEN DEŇAGRAMLYLYKLARYNYŇ ÝAGDAÝ DIAGRAMMALARY WE OLARY ÖWRENMEGIŇ USULLARY

Silikat materiallarda, olaryň sintezinde we olar ulanylanda bolup geçýän ähli himiki we fiziki-himiki prosesler fazalaýyn deňagramlylygyň kanunlaryna tabyn bolýarlar. Fazalaýyn deňagramlylygyň esasy düşüňjelerine ulgam, faza, komponentler we komponentleriň sany degişlidir.

1.1. Eremesi kyn ulgamlaryň ýagdaý diagrammalary baradaky umumy düşüňjeler

Deňagramly ulgamlar öwrenilende fiziki-himiki anyklama seljermesiniň (analiziň) ahyrky maksady ulgamyň ýagdaýyny häsiýetlendirýän onuň parametrleriniň arasyndaky arabaglanyşygy anyklap gurnamakdan we, hususan-da, ýagdaýyň ol ýa-da beýleki parametrlerinde deňagramly fazalaryň düzümlerini kesgitlemekden ybaratdyr.

Bu baglanyşyk deňlemeler görnüşinde teswirlemegiň analitiki şekili bilen bilelikde degişli termodinamiki diagrammalar görnüşinde grafiki çyzgyda aňladylyp bilner. Deňagramly ulgamlaryň ýagdaýlarynyň şeýle grafiki teswirlemesi ilki bilen ykjamlygy we şekillendirilişi aňladylyşynyň oňaýlylygy bilen tapawutlanýar, bu bolsa, şeýle diagrammalaryň iş ýüzünde giňden ulanylmagyny şert döredýär.

Termodinamiki diagramma — munuň özi koordinata oklarynda termodinamiki parametrleriň ýa-da ýagdaý funksiýalarynyň bahalary ýerleşdirilen diagrammadyr. Şeýle diagrammalar deňagramly ulgamyň ýagdaýyny häsiýetlendirýän parametrleriň özara takyk arabaglanyşygyny anyklap guraýar we ulgamyň parametrleri üýtgän halatlarynda onuň häsiýetleriniň üýtgeýşini teswirlemäge mümkinçilik berýär. Häsiýet hökmündedeňagramly ulgamyň islendik häsiýeti bolup biler. Eger-de häsiýet hökmünde fazalaýyn öwrülişigiň temperaturasy alnan bolsa, onda emele gelen geometriki şekile ýagdaý diagrammasy ýa-da fazalaýyn diagramma diýilýär. Ýagdaý diagrammasy — munuň özi berlen ulgamyň parametrleriniň berlen gatnaşyklaryna degişli bolan şol ulgamdaky bolup biläýjek deňagramly ýagdaýlaryň diagrammasydyr. Ulgamyň ýagdaýynyň doly derejede onuň garaşsyz parametrleri (erkinlik derejeleri) tarapyndan kesgitlenýändigini sebäpli, ýagdaý diagrammasynyň koordinata oklarynyň sany ulgamda bolup biläýjek erkinlik derejeleriniň in köp sanyna deň bolmaly.

Köp komponentli deňagramly ulgam üçin komponentleriň konsentراسیasy – fazalaýyn öwrülişikleriň temperaturasy koordinatalarynda gurulýan düzümi-häsiýetler diagrammasynyň aýratyn ähmiýeti bardyr. Bir komponentli ulgamlar üçin şeýle ulgamlarda many-mazmunyny ýitirýän konsentراسیа parametriniň ýerine, adatyça, basyşy (buguň maýyşgaklygy) ýa-da erkin energiýa ulanylýar.

Ýagdaý diagrammasynyň aýratynlygy diagrammanyň islendik nokadynyň fiziki-himiki many-mazmunynyň barlygyndadyr, sebäbi maddanyň kesgitli ýagdaýyny we şol ýagdaýyň san bahalaryny häsiýetlendirýär. Başgaça aýdylanda,

diagrammalarda ulgamyň her bir ýagdaýy figuratiw nokat diýlip atlandyrylýan käbir nokat bilen şekillendirilýär. Hut şunuň bilen hem ýagdaý diagrammasy beýleki, meselem, haýsy hem bolsa bir ululyklaryň arasyndaky baglanyşygyň diňe üstünde ýatýan nokatlarynyň fiziki many-mazmuny bolan egri çyzygyň kömegi bilen şekillendirilýän diagrammalardan tapawutlanýar.

Ýagdaý diagrammalary senagatyň köp ugurlary, hususan-da, metallurgiýada, mikroelektronikada, nebiti gaýtadan işlemekde, himiki tehnologiýada, ýol sanda silikatlaryň we kyn ereýän metal däl materiallaryň tehnologiýasynda we ş.m. juda wajyp ähmiýete eýedir. Bu diagrammalar dürli utgaşykdkaky häsiýeti bolan maddalaryň alnyşy bilen baglanyşykly çylşyrymly we wajyp amaly hem-de nazary meseleleriň tutuş bir hataryny çözmäge mümkinçilik berýär. Ulgamyň işlenip taýýarlanan ýagdaý diagrammasy bolanda, çylşyrymly tejribe-synag barlaglaryny geçirmezden, şol ulgamdaky materiallaryň boluş şertleri üýtgändäki düzümine we özüni alyp barşyna degişli meseleleriň iş ýüzünde ählisiniň çözgüdiniň jogabyny tapsa bolýar.

Ýagdaý diagrammasy köp halatlarda berlen materiallaryň döremegi bilen amala aşýan prosesleriň geçişini düşündirmäge we olary kämilleşdirmäge, özüniň fazalaýyn düzüminiň onuň häsiýetlerine we hiline täsirini anyklamaga we düşündirmäge mümkinçilik berýär, ýagny öňünden berlen häsiýetli materiallary almak üçin dürs tehnologiýany we düzümi saýlap almaga ýardam berýär.

Ýagdaý diagrammalary diňe termodinamiki deňagramlylykdaky ulgamlary teswirleýärler. Silikat ulgamlarynyň aglabasynyň hem ýagdaý diagrammalaryny gurmagyň usulyýetine, hem-de iş ýüzünde ulanma nukdaý nazarynda olara baha berilmegine täsir edýän aýratynlyklary bar.

Silikat ulgamlaryna iň mahsus aýratynlyklaryň biri — bu ulgamlardaky hakyky deňagramlylygy anyklamagyň çetindigi we silikatlaryň deňagramsyz (metastabil — metadurnukly) ýagdaýlara geçmek we şol ýagdaýda saklap bilijilik ukybydyr. Silikatlaryň deňagramsyz ýagdaýa geçmäge ýykgyň etmeginiň sebäpleriniň biri — hususan-da, gyzdyryp eredilen silikat erginleriniň şepbeşikliginiň uludygydyr. Bu bolsa, öz gezeginde, diffuziýa prosesiniň tizliginiň pes hem-de gowşak kristallik ukybynyň bolmagyna şert döredýär (muňa düzüminde ýeterlik derejede gowy kristallaşma ukyply esas oksidleri bolan käbir silikatlar girmeyär). Şol sebäpli hem, gyzdyrylyp eredilen silikatlar aşa sowamaklyga we metastabil aýna görnüşli ýagdaýda berkidilmegine ymtylýarlar.

Şunuň bilen baglanyşyklylykda, «eger-de silikat ulgamlary deňagramsyz ýagdaýlary berkitmäge ymtylýan bolsalar, onda silikat ulgamlarda bolup geçýän hakyky proseslere baha bermek üçin diňe deňagram ýagdaýlary häsiýetlendirýän ýagdaý diagrammalarynyň ulanylýan çäkleriniň geriminiň möçberi näçeräkkä?» diýensowal ýüze çykýar. Silikat önümleriniň aglabasyny ýokary temperaturada bişiriliş prosesinde, haçanda suwuk faza emele gelende, olaryň ýagdaýlary deňagramly ýagdaýa golaýlaşýandygyny ilkinji nobatda belläp geçmeli. Adatça, bu deňagramlylyk silikat materiallarynyň köpüsiniň diňe taýýarlanan mahalynda bolýýan aşa çalt sowama prosesinde bozulýar, şonuň üçin hem silikat önümleriň taýýarlanylýandaky iň wajyp operasiýa bolan gönüden-göni bişiriliş prosesinde, olaryň ýagdaýynyň deňagramlylyk ýagdaýyna golaýdygy sebäpli, degişli ulgam-

laryň diagrammalary bişiriliş mahalynda bolup geçýän proseslere baha bermek üçin ýeterlik derejede ulanarlyklydyr. Üstesine-de, hut silikat ulgamlarynyň deňagramsyz ýagdaýy berkitmäge ýygyn edýändigigi sebäpli, ýagdaý diagrammalaryny öwrenip, prosesleriň özara täsiri we ugry baradaky has anyk maglumatlary almak bolýar. Şonda-da, ol ýa-da beýleki real (hakykatda bolýan) silikat ulgamy onuň ýagdaý diagrammasy ulanylyp, barlag işleri geçirilende, onuň aýdyň (konkret) aýratynlyklaryndan we ulgamyň saklanýş şertlerinden ugur alyp, metastabil ýagdaýlaryň ulgamynda saklanar ýaly mümkinçilikleri döretmek üçin degişli düzedişleri girizmeli.

1.2. Ýagdaý diagrammalaryny gurmagyň usullary

Ulgamlaryň ýagdaý diagrammalary iş ýüzünde ähmiýeti uly we ulgamyň dürli hili daşky şertlerde deňagramlylyk ýagdaýlaryny grafiki şekillendirýär. Ýagdaý diagrammalary arkaly:

1) ulgamdaky temperaturanyň ýokarlanmagynda we peselmeginde hem-de komponentleriň konsentrasiýalary üýtgände fazalaýyn öwrülişikleriň görnüşlerini;

2) islendik himiki düzümi bolan garyndy üçin eräp akma we kristallaşma prosesleriniň başky we ahyrky temperaturalaryny (solidus we likwidus temperaturalaryny);

3) ulgamyň komponentleriniň arasyndaky bolup biläýjek himiki birleşmeleriň mukdaryny we olaryň dowam etmeginiň şertlerini;

4) himiki birleşmeleriň polimorf öwrülişikleriniň temperaturasyny we mukdaryny;

5) ulgamdaky dürli temperaturalarda we garyndylaryň dürli gatnaşyklardaky düzüminde bilelikde bolýan fazalaryň mukdaryny;

6) eredilip akdyrylan (suwuk) erginler sowadylanda bolup geçýän kristallaşma prosesleriniň yzygiderliligini;

7) dürli temperaturalarda geçýän sowatma we gyzdurma prosesindäki fazalar arasyndaky mukdar gatnaşygyny anyklap berýär.

Ýagdaý diagrammalary iş ýüzünde ulanylanda silikat ulgamlarynyň deňagramlylyk ýagdaýlaryndangyşarmalara alyp barýan aýratynlyklary hasaba alynýar. Silikat ulgamlarynda silikat suwuk erginleriniň ýokary şepbeşikligi we geçýän diffuziýa prosesleriniň tizliginiň pesligi sebäpli hakyky deňagramlylyk kynlyk bilen ýola salynýar. Bu bolsa dürli görnüşli deňagramsyz ýagdaýlaryň saklanyp galmagyna, suwuk erginleriň aşsowamagyna, aýna görnüşli ýagdaýyň ýüze çyk-magyna ýardam berýär. Deňagramsyz ýagdaý deňeşdirilendäkiden ýokary tizlikde sowadylanda has aýdyň ýüze çykýar. Deňagramsyz ýagdaýlary birden sowady-landa saklanyp galmagynyň mümkinçiligi aýna önümleriniň, aýna görnüşli fazany özünde saklaýan materiallary we ş.m.-leriň önümçiliginde položitel faktor hök-münde ulanylýar.

Suwuk fazanyň emele gelmeginiň temperaturalaýyn ýaýlasynda silikat garyn-dylaryň deňagramlylyk ýagdaýdan gyşarmasy şeýle bir uly däl we, iş ýüzündäki ýokary temperaturaly prosesler degişli ulgamyň ýagdaý diagrammasyndan nazary taýdan kesgitleýänleriňkä golaýdyr. Bu bolsa ýagdaý diagrammalaryny iş ýüzünde duş gelýän maksatlar üçin giňden ulanmaga mümkinçilik berýär.

Ýagdaý diagrammasyny gurmak üçin zerur ilki başky maglumatlary dürli usullar arkaly alynýar. Olaryň has giňden ulanylýany gyzdrylmagyň we sowadylmagyň egri çyzyklarynyň dinamiki usuly hem-de taplamagyň statiki usulydyr. Şu usullar arkaly tejribe-eksperimental taýdan öwrenilýän ulgamdaky fazalaýyn öwrülişikler hem-de dürli temperaturadaky fazalaryň düzümleri we nusgawy görnüşleri kesgitlenilýär.

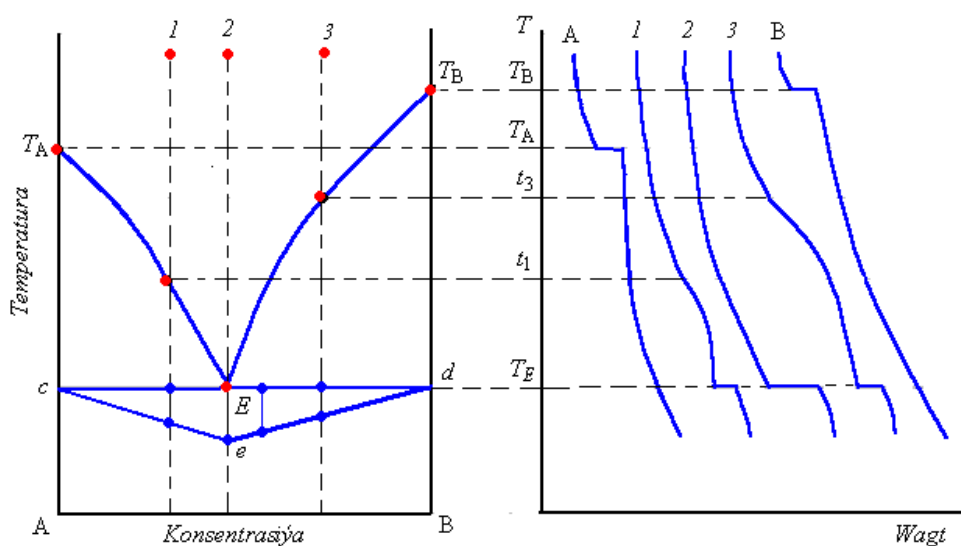
Ýagdaý diagrammalarynyň tejribe-eksperimental taýdan gurmagyň usullarynyň many-mazmuny. Hakykatda bolýan real ýagdaý diagrammalaryny gurmaklyk tejribe usulynda fazalaýyn öwrülişikleriniň temperaturasyny, berlen ulgamda dürli temperaturalarda deňagramlylyk ýagdaýynda durýan fazalaryň aýratynlyk häsiýetlerini we düzümini kesgitlemekden ybaratdyr. Bu barlag işleri himiki we fiziki-himiki anyklama seljerilişiniň (analiziň) dürli usullary — termiki, mikroskopiki, elektronmikroskopiki, rentgengrafiki, elektrongrafiki, lokal rentgenospektral we beýleki usullar arkaly geçirilýär. Şeýle hem, kä halatlarda, materiallary dilatometriki barlaglardan geçirmek, elektrogarşylyk, gatylyk we beýleki häsiýetlerinden hem peýdalanylýar.

Eksperimental-tejribe taýdan alnan maglumatlaryň esasyndaky ýagdaý diagrammasynyň gurluşynyň dogrulygyna fazalar düzgüni we N.S.Kurnakow tarapyndan teswirlenen üznüksizlik we laýyklyk prinsipleri (ýörelgeleri) arkaly gözegçilik edilýär. Diagramma agzalanlara çapraz gelmeli däl. Üznüksizlik prinsipine görä, ulgamyň ýagdaýyny kesgitleýän parametrler üznüksiz üýtgän halatynda, ýöne ulgamyň fazalaýyn düzüminiň üýtgemezliginiň şerti bilen, aýratyn alnan fazalaryň we tutuş ulgamyň häsiýetleri hem, umuman, üznüksiz üýtgeýär, ýagny täze fazalar ýüze çykmaýarlar hem-de köne fazalar ýitip ýok bolup gitmeýärler. Laýyklyk prinsipinde deňagramlylykda saklanýan ulgamyň her bir fazasyna ýa-da fazalarynyň jemine diagrammada kesgitli geometriki keşp — nokat, çyzyk, meýdan degişlidir.

Ýagdaý diagrammasynyň eksperimental tejribe taýdan gurluş usullaryň has giňden ýaýrany dinamiki (sowama ýa-da gyzdurma egri çyzyklaryny gurluş usuly) we statiki (taplama usuly) usullardyr.

Ýagdaý diagrammasyny gurmagyň dinamiki usuly. Ýagdaý diagrammasyny gurmagyň dinamiki usulynyň many-mazmuny — termiki analiz arkaly temperatura-wagt koordinatalarynda nusgalaryň sowatma (ýa-da gyzdurma) egri çyzyklaryny gurmakdyr. Eger-de fazalaýyn öwrülişikler ýylylyk täsir effekti bilen bilelikde geçýän bolsa (iş ýüzünde ähli fazalaýyn öwrülişikler ulgamyň entalpiýasynyň üýtgemegi bilen bolup geçýär), onda bu deňagramlylygyň temperaturanyň peseliş ýa-da ýokarlanyş tizliginiň üýtgemegine jogapkär epin nokady (mono- ýa-da diwariant ýagdaýdaky deňagramlylyk) ýa-da nusganyň temperaturasynyň üýtgemän saklanyp durmagyna jogapkär gorizont meýdançajagazlar görnüşindäki (inwariant ýagdaýdaky deňagramlylyk) aýratynlyklaryna (ulgamyň erkinlik derejesiniň san mukdaryna) baglylykda agzalan egri çyzyklarda öz ornuny tapyp, şekillendirilip belenilýär.

Iş ýüzünde bu usul aşakdaky görnüşde amala aşyrylýar (1-nji surat): Meselem, iki komponentli A-B ulgamyň ýagdaý diagrammasyny gurmak üçin garyndysyz arassa A we B komponentler we olaryň dürli mukdarly (meselem, 1, 2, 3 we ş.m. düzümlü) garyndylary termiki analize (anyklama seljerişine) sezewar edilýär. Sowatmagyň egri çyzyklaryny almak maksady bilen barlagdan geçirilýän nusgalar peçde tä ereýänçä gyzdrylýar, şol temperaturada hem gyzdrylyp eredilen erginiň gomogenleşmegi üçin saklanyp durulýar. Garyşdyrylmadyk arassa komponentleriň (A we B) egri çyzyklarynda T_A we T_B temperaturalarda gorizontall meýdançajyklar ýüze çykar, ýagny temperatura aşaklaýan wagtynda degişli komponentiň kristallaşma temperaturasyna degişli belli bir wagt aralygynda säginip durma (üýtgemän, aşaklaman saklanma) bolup geçer. Bu temperatura ýekebara (indiwidual) himiki birleşmeler üçin şol bir üýtgeşsiz (hemişelik) temperaturada amala aşýar (nuganyň sowadylandaky hemişelik temperaturasy bölünip çykýan kristallaşmagyň gizlin ýylylygynyň hasabyna üýtgemän saklanyp durýar). Edil şunuň ýaly säginip durma A we B komponentleriň garyndylarynyň egri çyzyklarynda ewtektiki T_E temperaturada ýüze çykýar. Ol hem ulgamyň invariant ýagdaýyna degişlidir (egri 2 çyzyk ewtektiki düzüme takyk gabat gelýär, onuň sowatma egri çyzygynyň üstünde ewtektiki temperaturadaky gorizontall meýdançajyklardan başga säginip durma ýa-da epin bolmaz). 1 we 3 garyndylaryň sowatma egri çyzyklarynda t_1 we t_3 temperaturalarda epin emele gelýär, ýagny kristallaşma ýylylygy bölünip çykyp, A ýa-da B komponentiň kristallaşyp başlamagy netijesinde şert döräp, temperaturanyň aşaklama tizliginiň üýtgemegi bellenip geçer. Fazalaýyn öwrülişikleriň tapylan temperaturalarynyň gorizontallarynyň düzümleriň wertikallary bilen, 1-nji suratda görkezilişi ýaly, kesişmeleri likwidusyň egri çyzygyna degişli nokatlary berer. Elbetde, has çylşyrymly ulgamlar-da sowatma egri çyzygynyň üstünde dürli hili gaty fazalaryň kristallaşmagyna ýa-da ulgamdaky (eremekden ýa-da kristallaşmaktan özge) beýleki proseslere jogapkär bir däl-de, eýsem birnäçe epinleriň ýa-da meýdançajyklaryň ýüze çykmagy ahmal.



1-nji surat. Ýagdaý diagrammasynyň dinamiki usul arkaly gurluşy

Elbetde, ewtektikanyň näbelli düzümini, öňünden, teswirlenen usul arkaly sowatma egri çyzyklarynyň ewtektiki temperaturadaky gorizonta meýdançajygynyň uzynlygy boýunça-da kesgitlep bolýandygyny belläp geçmek gerek. Ewtektiki (1-nji suratdaky 2) düzüme temperaturanyň iň köp wagtlap säginip üýtgemän durmagy, ýagny meýdançajyklaryň maksimal uzynlygy degişlidir. Ýagdaý diagrammasynda dürli düzümler üçin agzalan meýdançajyklaryň degişli uzynlyklaryny ewtektiki temperaturanyň gorizontalyna geçirilen perpendikulýarlar görnüşinde ýerleşdirip, beýikligi E_e bolan ewtektiki düzümi kesgitlep biljek cde üçburçlygy gurmak bolar.

Ýagdaý diagrammasyny gurmagyň beýan edilen usuly anyklama seljerişiniň (analiziň) fazalaryň düzümini, şeýle hem olaryň mukdar gatnaşygyny kesgitlemäge mümkinçilik berýän himiki, rentgenografiki we beýleki usullary bilen goşmaça üsti ýetirilýär.

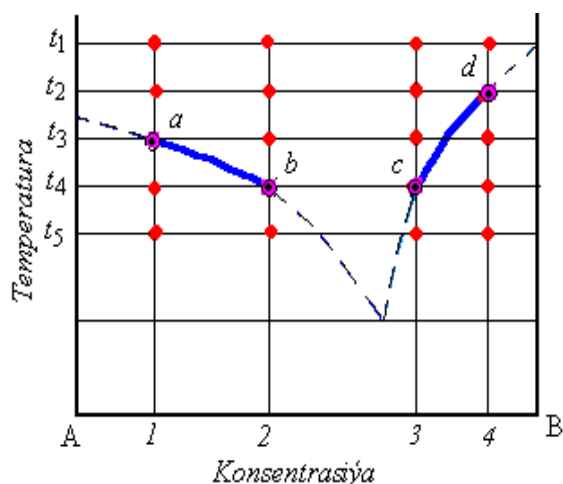
Silikat ulgamlarynda deňagramlylyga ýetme tizliginiň köplenç pesdigi we gyzdyrylyp eredilen şepbeşikligi ýokary silikat erginleriniň örän aşa sowaganlygy sebäpli, bu ulgamlar üçin ýagdaý diagrammalaryny gurmagyň dinamiki usulynyň ulanylyşy çäkli bolýar. Sunuň bilen baglylykda silikat ulgamlary üçin sowatma egri çyzyklaryny gurmak usuly ýoýulan hem-de nädogry netije bermegi mümkin. Şu babatda gyzdurma egri çyzyklaryny gurmak usuly, haçanda egri çyzyklar gyzdyrylyp eredilen ergin sowadylanda däl-de, eýsem komponentleriň gaty haldaky garyndysy gyzdyrylan halatynda egri çyzyklar gurlanda has ynanylykly takyk netijeleri berýär, sebäbi şunlukda adaty silikat ulgamlarynda bolýan aşa sowama täsiri aradan aýrylýar. Ýöne, umuman alnanda, has kabul ederlikli hemde, adaty, silikat ulgamlarynyň ýagdaý diagrammasyny gurmagyň köplenç ulanylýan usuly statiki usul (taplama usuly) bolup durýar.

Ýagdaý diagrammasyny gurmagyň statiki usuly. Bu usulyň prinsipi — ulgamdaky deňagramly fazalaryň berlen temperaturada berkidilip bellenilmeginden we ondan soň olaryň düzümini hem-de ulgamdaky mukdaryny kesgitlemekden ybaratdyr.

Ilki bilen barlag geçirilýän ulgamyň komponentleriniň dürli düzümdäki garyndylary taýýarlanylýar. Has oňat gomogenleşmegi üçin her garyndy arasynda we ahyrynda uşajyk külkä öwürüp owratmak arkaly ençeme gezek eredilip garyşdyrylýar ýa-da gyzdyrylyp tutluşdyrylýar. Berlen garyndynyň külkesiniň uly bolmadyk (adaty 0,5 g-a çenli) çekimi platina folgasyna dolanylýar, peje ýerleşdirilýär we tä deňagramlylyk amala aşýança berlen temperaturada saklanylyp durulýar. Deňagramlylyga ýetendigine göz ýetirmek üçin saklap durmaklygy dowamlylygy tä soňraky artyk saklap durmaklyk eýýäm nusgadaky fazalaýyn öwrülişiklere getirmeýän ýagdaýyna çenli, gitdigiçe artýan dürli wagtlar aralyklarynda amala aşyrylýar. Saklap durmaklygyň dowamlylygy barlag geçirilýän maddanyň tebigatyna bagly bolýar we kä halatlarda, eger-de maddadaky prosesler örän haýal geçýän bolsa, birnäçe gün ýa-da hepde dowam edýär. Teswirlenen operasiýa *g y z a r t m a* diýilýär.

Ikinji operasiýa *t a p l a m a* diýlip atlandyrylýar. Berlen temperaturada saklanyp durlandan soň, nusga birden sowadylýar. Bu birden sowadyş nusgany

peçden çykaryp, şol bada sowuk, ýylylyk geçirijiligi gowy inert suwuklyga (meselem, suwa, simaba) taşlamak arkaly gazanylýar. Birden sowadylanda nusga saklanyp durma temperaturasynda nähili ýagdaýda bolan bolsa, şol ýagdaýda hem berkidilip belleniýärler, ýagny kristalliki fazalar, eger-de olar bar bolsa, saklanyp durma temperaturasynda nähili görnüşde we mukdarda bolan bolsalar, şol ýagdaýda-da berkidilýärler («doňup galýarlar»), suwuk faza bolsa, aýna görnüşli halda gatap galýar.



2-nji surat. Ýagdaý diagrammasynyň statiki usul arkaly gurluşy

Üçünji operasiýa — munuň özi taplanan nusgadaky fazalaryň düzümini we mukdaryny kesgitlemekden ybaratdyr. Adatça, bu kesgitleme anyklama seljerişiniň (analiziň) mikroskopiki, rentgenografiki usullarynyň ýa-da beýleki usullaryň kömegi bilen geçirilýär.

Her bir garyndy dürli temperaturalardan gyzdyryp taplama sezewar edilýär. Eger-de, meselem, 1 düzümlü (2-nji surat) t_1 we t_2 temperaturalardan taplanyp alnan garyndyda diňa aýna görnüşli faza tapylan bolsa, onda munuň özi saklanyp durma temperaturasynda gyzdyrylyp eredilen erginiň entek kristallaşyp başlamandygyny

we bu temperaturalaryň likwidusnyň temperaturasyndan ýokarda ýerleşýändigini aňladýar. Şunuň ýaly bolsa, onda ýaňky garyndyny has pesrāk, meselem, t_4 temperaturada saklanyp durusylýar. Eger-de şol temperaturada nusgada kristallik fazanyň köp mukdary tapylsa, onda bu görkezilen temperatura likwidusnyň temperaturasyndan aşakda ýerleşýändigini aňladýar. Şuňa meňzeşlikde kesgitlemeleri birnäçe gezek gaýtalap hem-de t_2 we t_4 temperaturalaryň arasyndaky interwaly kem-kemden daraldyp, nusgada gaty fazanyň ilkinji kristallarynyň ýüze çykmagyna laýyk gelýän (t_3) temperatura tapylýar. Şol temperatura hem likwidusnyň egri çyzygynyň a nokadyna laýyk bolar. Beýleki (meselem, 2, 3, 4) düzümleriň üstünde 1 düzümlü bilen geçirilen işler ýaly amallary ýerine ýetirip, likwidusnyň egri çyzygynyň beýleki (b, c, d we ş.m.) nokatlary tapylýar.

Şeýlelikde, taplama usuly diýseň köp zähmet sarp edilmegini talap edýär. Hatda ýönekeýje iki komponentli ýagdaý diagrammasyny gurmak üçin dürli düzümlü garyndylary dürli temperaturalarda köp sanly barlaglardan geçirmeli bolýar. Has çylşyrymly ulgamlary gurmak üçin köplenç ýüzlerçe we münlerçe aýratyn tejribeleri geçirmek gerek bolýar. Elbetde, eger-de ulgamda, onuň parametrleri üýtgände, diňe bir gyzydrylyp edilip akdyрма we kristallaşma prosesleri däl-de, eýsem beýleki, meselem, polimorf öwrülişikleri, gaty erginleriň döremegi, himiki birleşmeleriň emele gelmegi hem-de dargamagy we ş.m. prosesler bolup geçende ýagdaý has-da çylşyrymlaşýar.

Görkezilen köp zähmet talap edililigine garamazdan, häzirki wagtda statiki usul silikat ulgamlarynyň ýagdaý diagrammalaryny gurmagyň esasy we has takyk eksperimental usul hökmünde ulanylýar. Nusgadaky fazalaryň düzümini we

mukdaryny gönüden-göni ýokary temperaturada kesgitlemäge mümkinçilik berýän ýokary temperaturadaky mikroskopiýa we ýokary temperaturadaky rentgen anyklap seljerişi (analizi) ulanmaklyk bu usulyň köp zähmet talap edijiligini azaltmaga ýardam edýär.

Ýagdaý diagrammalaryny nazary hasaplamagyň prinsipleri. Fazalaýyn ýagdaý diagrammalary — munuň özi ulgamyň kesgitli parametrlerine laýyk gelýän, ondaky ähli bolup biläýjek (mümkingadar) deňagramlylyk ýagdaýlarynyň grafiki şekilidir. Deňagramlylygyň şertiniň Gibbs energiýasynyň minimumy bolýandygy sebäpli, diagrammadaky her bir nokat ulgamdaky beýleki bolup biläýjek (bäsleşýän) fazalarynyňkydan pes Gibbs energiýaly faza ýa-da fazalaryň jemine laýyk gelýär. Başgaça aýdylanda, ýagdaý diagrammasyny nazary hasaplamak we gurmak üçin ulgamyň berlen parametrlerinde bäsleşýän (konkurirleşýän) fazalaryň Gibbs energiýasyny bilmek zerur bolýar.

Bilimleriň häzirki zaman derejesi hakykatda bolýan (real) maddanyň häsiýetlerinden ugur alyp, komponentleriň özara täsirleşmeleriniň aýratynlyklaryny nazary doly derejede öňünden aýtmaga we şonuň esasynda-da ýagdaý diagrammasyny gurmaga häzirlilikçe mümkinçilik bermeýär. Muny, häzirki wagtda, diňe suwuk we gaty erginler, tertipleşdirilen fazalar we birleşmeler barada käbir goýbolsunlaryň, käbir model göz öňüne getirmeleriň esasynda amala aşyrmak mümkin. Fazalaýyn deňagramlylyklary nazary hasaplamak üçin zerur has ýönekeý modeli bolup, ideal erginleriň modeli (ýakynlaşdyrmasy) hyzmat edýär.

Ýagdaý diagrammasyny hasaplamaklyga, birinjiden, arassa garyndysyz komponentleriň häsiýetleri esasynda ýagdaý diagrammasynyň nähili görnüşde boljakdygyny öňünden aýtmak we, ikinjiden, fazalara degişli deňagramlylyk çyzygynyň deňlemesini gözläp tapmak girýär. Şunlukda, esasan, Gibbs energiýasynyň (G) temperatura we konsentrasiýa baglylyk derejesini bilmeli. Bu baglylyklar ideal erginlere ýakynlaşdyrylanda i we j komponentlerden düzülen iki komponentli ulgamyň islendik fazalary üçin *umumy ýagdaýda* aşakdaky aňlatma arkaly kesgitlenýär:

$$G = (1 - x) G_i + x G_j + RT x \ln x + RT(1 - x) \ln(1 - x),$$

bu ýerde G_i we G_j — arassa i we j komponentleriň Gibbs energiýasy;
 x — i komponentiň berlen fazadaky molýar paýy.

Bäsleşýän fazalaryň Gibbs energiýasy komponentleriň maddany eksperimental-tejribe taýdan öwrenilip alnan termodinamiki häsiýetleri boýunça kesgitlenýän fazalaýyn öwrülişikleriniň entalpiýalarynyň (ΔH) we entropiýalarynyň (ΔS) belli baha ululyklarynyň esasynda

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

aňlatmadan alnyp kesgitlenilýär. Suwuk we gaty fazalara degişliürli berlen zerur temperaturalar üçin agzalan deňlemeleriň ulgamyny çözüp, olaryň deňagramly düzümlerini, ýagny T — x diagrammadaky likwidusyň we solidusyň egri çyzyklarynyň nokatlarynyň geometriki ýerini tapýarlar.

Ewtektikaly binar ulgamlara degişli, haçanda gyzdýrylyp eredilen erginden diňe arassa garyndysyz komponentler kristallaşanda, ideal erginlere ýakynlaşdyry-

landaky ýagdaý diagrammasyny hasaplamak üçin likwidusyň egri çyzyklaryny teswirleýän, aşakda getirilen, Şrederiň deňlemelerini ulansa bolýar:

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_{A(er)}}{R} \left(\frac{1}{T_{A(er)}} - \frac{1}{T} \right),$$

$$\ln x_B = \frac{\Delta H_{B(er)}}{R} \left(\frac{1}{T_{B(er)}} - \frac{1}{T} \right).$$

Şu deňlemelerden komponentleriň dürli T temperatura bahalary üçin, eräp akma temperaturalaryny (T_{er}) we ýylylyklaryny (ΔH_{er}) bilip, A we B komponentlere bolan gatnaşygy boýunça doýgun suwuk fazanyň düzümini (komponentleriň x_A we x_B konsentrasiýalaryny) tapyp, ýagny likwidusyň egri çyzyklarynyň şahalaryny gurup we A–B ulgamyň ýagdaý diagrammasyny alyp bolýar.

2. SILIKAT ULGAMLARYNDAKY FAZALAÝYN DEŇAGRAMLYLYKLAR

2.1. Esasy düşüňjeler we kesgitlemeler

Silikat materiallarda, olaryň sintezinde we olar ulanylanda bolup geçýän ähli himiki we fiziki-himiki prosesler fazalaýyn deňagramlylygyň kanunlaryna tabyn bolýarlar. Fazalaýyn deňagramlylygyň esasy düşüňjelerine *ulgam*, *faza*, *komponentler* we *komponentleriň sany* degişlidir.

1. Ulgam, ulgamyň parametrleri.

Ulgam diýlip, daş-töwerekdäki gurşawdan bölünip çykarylan maddy jisime ýa-da öz aralarynda ýa-da beýleki jisimler bilen energetika taýdan ýa-da madda alyş-çalyşgyny geçirmek ýoly bilen özara täsirleşip bilýän, hakykatda bolýan real fiziki ýa-da göz önüne getirip bolýan, hyýaly, üstki-ýüz bilen çäklendirilen jisimleriň toplumlaýyn jemine aýdylýar.

Ulgam — aralarynda öwrenilýän proses geçýän maddalaryň jem toplumydyr. Ulgam bir ýa-da birnäçe dürli agregat hallardaky maddalardan düzülip biler.

Termodinamika diňe makroskopiki, ýagny özlerini alyp barylary statistika-nyň kanunlary tarapyndan teswirlenip bilinjek bölejikleriň köp sanyndan ybarat ulgamy teswirleýär. Şeýle ulgamlarda bolup geçýän prosesler bu ulgamlary düzýän aýratyn alnan obýektleriň arasyndaky ýylylyk ýa-da massa alyş-çalyşygy görnüşinde ýüze çykýarlar. Daş töwerekdäki gurşaw bilen özara täsirleşmegiň häsiýet aýratynlyklaryna baglylykda *izolirlenen*, *ýapyk we açyk ulgamlar* bolup bilýär. *Izolirlenen ulgamlar* — munuň özi daş töwerekdäki gurşaw bilen özara düýbünden täsirleşmeýän, ýagny onuň bilen ne madda, ne-de energiýa — hiç zat alşyp çalyşmaýan we, diýmek, üýtgemeyän hemişelik göwrümlü ulgamlardyr. *Ýapyk ulgamlara* daş-töwerekdäki gurşaw bilen madda alyş-çalyş etmeýän, ýöne onuň bilen energiýa (ýylylyk ýa-da iş görnüşinde) bermek, geçirmek arkaly özara täsirleşýän ulgamlar degişlidir. *Açyk ulgamlar* bolsa, daş-töwerekdäki gurşaw bilen madda alyş-çalyş edýän ulgamlardyr (olar, elbetde, energiýa hem alşyp-çalyş bilerler). Şonuň ýaly hem ulgamlar öz içinde häsiýetleri boýunça tapawutlanşan aýratyn alnan bölejikleriniň arasynda bölüniş üstki-ýüzleri

bolmadyk g o m o g e n u l g a m l a r a hem-de agzalan üstki-ýüzleri bolan g e t e r o g e n u l g a m l a r a bölünýärler. Diňe gaty we (ýa-da) suwuk haldaky maddalardan düzülen ulgamlara k o n d e n s i r l e n e n u l g a m l a r diýilýär.

Islendik ulgam onuň makroskopiki häsiýetleri arkaly häsiýetlendirilip bilner. Bu häsiýetleriň jemi bolan toplum bolsa, ulgamyň häsiýetini kesgitleýär. Ulgamyň ýagdaýyny häsiýetlendirýän bu häsiýetleriň bahasyna onuň ý a g d a ý p a r a m e t r l e r i diýilýär. Ulgamyň parametrleri hökmünde umumy ýagdaýda ulgamyň islendik häsiýeti — temperaturasy, basyşy, konsentrasiýasy, üleşleýin (udel) ýa-da molýar göwrümi, käbir halatlarda — elektriki potensial, magnit meýdany, üstki-ýüz datylyşy we beýlekiler hyzmat edip biler.

Ulgamyň parametrleri ulgama bolan gatnaşygy boýunça daşky faktorlaryň täsiri arkaly kesgitlenýän d a ş k y p a r a m e t r l e r e (meselem, temperatura, basyş) we ulgamyň özüni düzýän bölekleriň özara täsirleşmelerine bagly i ç k i p a r a m e t r l e r e (meselem, konsentrasiýa, üleşleýin (udel) göwrüme we beýleki üleşleýin ululyklara) bölünýärler. Mundan başga-da, parametrleriň *ekstensiw* we *intensiw görnüşleri* bolýar. E k s t e n s i w p a r a m e t r l e r e we olaryň kesgitlenýän häsiýetlerine (meselem, göwrüm, massa, içki energiýa, Gibbs energiýasy) bahalary ulgamyň massasyna proporsional hem-de additiw, ýagny ulgamyň aýratyn alnan bölekleriniň parametrleriniň çunuň ýaly bahalarynyň jemine deň bolýan parametrler degişlidir. I n t e n s i w p a r a m e t r l e r (meselem, temperatura, basyş, konsentrasiýa, dürli hili üleşleýin (udel) hem-de molýar häsiýetler) ulgamyň massasyna bagly däl-de, eýsem diňe onuň ýagdaýy bilen kesgitlenýär we öz bahalary bilen ulgamyň berlen ýagdaýdaky onuň mahsusy häsiýet aýratynlyklaryny häsiýetlendirýär. Intensiw parametrleriň ululyklary additiw ululyklar däldirler.

Ulgamyň parametrleri özara baglanyşyklydyrlar, şonuň üçin hem, ulgamyň bir manyly kesgitli häsiýetlendirmek üçin g a r a ş s y z p a r a m e t r l e r diýlip atlandyrylýan ulgamyň ýagdaýyny we galan ähli (garaşly) parametrleriň bahalaryny dolulygyna kesgitleýän parametrleriň diňe käbir, iň az — minimal sanyny saýlap seçip almak ýeterlik bolup durýar. Ol ýa-da beýleki parametrleriň saýlanyp-seçilip alynmagy anyk şertlere baglydyr. Köplenç halatlarda garaşsyz parametrler hökmünde gönüden-güni ölçäp bolýan parametrleri — temperaturany, basyşy ýa-da buguň maýyşgaklygyny, konsentrasiýany, molýar ýa-da üleşleýin göwrümi saýlanyp alynýar.

Analitiki usulda ulgamyň ýagdaýy deňagramlylykda durýan ulgamyň ýagdaýyny bir manyly kesgitleýän garaşsyz parametrleri özara baglanyşdyrýan deňlemeler görnüşinde aňladylýar. Şeýle deňlemeler ý a g d a ý d e ñ l e m e l e r i diýlip atlandyrylýar.

Hakykatda bolýan real ulgamlaryň aglabasy üçin ýagdaý deňlemesiniň görnüşini aýdyň görnüşi näbellidir. Şonuň bilen baglylykda, ulgamy termodinamika taýdan teswirlemek üçin *ýagdaý funksiýalary* diýlip atlandyrylýan, ýagdaý parametrleriniň üsti bilen bir manyly kesgitlenip bolunýan funksiýalardan peýdalanylýar. Fazalaýyn deňagramlylyklar we fazalaýyn deňagramlylyklaryň geometriki manysynyň düşündirilişi (interpretasiýasy) baradaky taglymatda tapawutlandyrylyşlykly ýagdaý funksiýasynyň biriniň — i z o b a r - i z o t e r m i k i p o t e n s i a l ýa-da G i b b s e n e r g i ý a s y diýlip atlandyrylýan G ýagdaý funksiýasynyň

juda wajyp ähmiýeti bar (*tapawutlandyryjylykly funksiýa* diýlip, ýagdaý funksiýalarynyň ýa-da onuň önümleriniň (proizwodnyalarynyň) kömegi arkaly berlen funksiýanyň degişli parametrleri boýunça ulgamyň ähli termodinamiki häsiýetlerini görnetin anyk görnüşde aňladyp biljek ýagdaý funksiýalaryna aýdylýar).

Ýapyk ulgamlar üçin Gibbs energiýasy garaşsyz parametrleriň — termodinamiki T temperaturanyň hem-de p basyşyň funksiýasydyr we

$$G = H - TS = U - TS + pV$$

aňlatma arkaly kesgitlenilýär, bu ýerde H – entalpiýa, U – içki energiýa, S – entropiýa.

Gibbs energiýasynyň garaşsyz üýtgeýän T we p boýunça doly differensialy aşakdaky bolar:

$$dG = -S dT + V dp$$

Gibbs energiýasy — bir tarapdan, hemişelik üýtgemeyän temperatura we basyşda durýan ulgamlardaky prosesiniň öz-özünden erkin (ýagny daşyndan energiýa sarp edilmezden) geçmeginiň mümkinçiligini anyklamaga ýardam berýär, beýleki bir tarapdan bolsa, şeýle şertlerde ulgamyň durnuklylygynyň ölçegi bolup hyzmat edýär, ýagny deňagramlylyk şertlerini kesgitlemäge mümkinçilik berýär.

2. Faza.

Faza diýlip, ulgamyň, onuň beýleki böleginden bölünüş üstki-ýüz arkaly bölünen we güýçleriň daşky meýdanynyň bolmadyk halatynda özüniň ähli nokatlarynda birmeňzeş düzümi hem-de häsiýet aýratynlyklary bilen häsiýetlendirilýän gomogen bölegine ýa-da gomogen bölejikleriň toplumlaýyn jemine aýdylýar.

Fazalaryň esasy alamaty — olaryň olaryň himiki tebigatyndaky we gurluş-strukturasyndaky tapawutlylyk bilen baglanyşykly olaryň hususy aýrybaşgalygydyr (indiwiiduallygydyr). Bu indiwiiduallyk her bir fazanyň öz termodinamiki häsiýetlerine hem-de özüniň diňe oňa mahsus bolan bu häsiýetleriň ýagdaý parametrlerine baglylygyna eýedigi bilen ýüze çykarylýar. Bu garaşlylyk fazanyň ýagdaýynyň deňlemesi arkaly teswirlenýär. Şonuň üçin hem, termodinamikanyň nukdaý nazarynda, **faza** diýlip, ulgamyň ýagdaý parametrlerine birmeňzeş baglylygy bolan termodinamiki häsiýetli, başgaça aýdylanda, şol bir ýagdaý deňlemeleri arkaly teswirlenýän bölekleriniň jemleýin toplumyna düşünilýär. Fazanyň ýagdaý deňlemesi hökmünde termodinamikanyň tapawutlandyryjylykly funksiýalaryň we olaryň üýtgeýän ululyklarynyň arasyndaky baglanyşygy teswirleýän deňlemeleri ulanylýar.

Diýmek, **faza** — ulgamyň birmeňzeş himiki, termodinamiki we fiziki häsiýetleri bolan gomogen bölegidir. Goňşy fazalaryň öz aralarynda bölünüş üstki-ýüzleri bolýar. Dürli hili fazalary mehaniki usulda bölse bolýar.

Ulgamdaky fazalaryň sanyna baglylykda bir fazalaýyn, ýa-da gomogen, we köp fazaly, ýa-da geterogen fazalar bolýar. Ulgamda birnäçe gaty haldaky (dürli maddalaryň kristallary) hem-de birnäçe suwuk (garyşmaýan suwuklyklar) fazalar bolup biler. Gazlar, adaty, bir fazany emele getirýärler. Eger-de bir maddanyň kristallary öz aralarynda gurluşlary we häsiýetleri boýunça tapawutlanýan bolsalar,

onda olar dürli hili fazalara degişli bolup bilerler. Şol bir maddanyň polimorf görnüşleri munuň mysaly bolup bilerler.

Meselem, fazalarynyň düzümi bir — SiO_2 bolsa-da, kwarsyň we kristobalitiň garyndysy iki fazaly ulgam bolup durýar.

Geterogen termodinamiki ulgamyň bölegi hökmünde, fazanyň aşakdaky aýratynlyklaryny belläp geçmeli:

1. Sözüň termodinamiki manysynda, faza ulgamyň deňagramlylykda durýan bölegidir, diýmek, onuň özi hem termodinamiki ýagdaýda durmaly (saklanmaly). Şonuň üçin hem metastabil ýagdaýda duran madda «faza» adalgasynyň (termininiň) ulanylmagy nädogrudyr. Şeýlelikde, himiýada hem-de silikatlaryň tehnologiýasynda, adatça ulanylýan «aýnafaza» adalgasyna şertleýin düşünmeli, çünki aýna — munuň özi maddanyň baky dowam etmeginiň metastabil formasydyr. Şonuň üçin hem berlen ýagdaýda fazany gaty haldaky maddanyň häsiýetlerini özünde saklaýjy hökmünde beýan edilmeli, koordinasiýaly (molekulýar däl) maddalar üçin hem ol edil şeýle jähtde hyzmat edýär.

2. Her bir faza kesgitli hususy individual häsiýetlere eýedir, diýmek, fazalaryň arasynda fazaara serhet — bölüniş üstki-ýüzi bolmaly. Bu araçäkden bir fazadan beýleki bir faza geçiş häsiýetleriň böküş görnüşli birden üýtgemegi bilen bilelikde bolup geçýär. Her bir aýratyn alnan fazany şertleýin görnüşde özbaşdak ulgam hökmünde garasa bolar, oňa görä bolsa, beýleki fazalar daşky gurşaw hökmünde çykyş edýärler.

3. Faza düşüňjesi diňe makroskopiki obýektler üçin ulanarlyklydyr. Olar üçin maddanyň häsiýetleri, onuň göwrümünde üstki-ýüz häsiýetler bilen deňeşdirilende, kesgitleýji bolup hyzmat edýär. Eger-de ulgamyň bir bölegi üstki-ýüz häsiýetleri hasaba almazlyk mümkin däl derejede ýokary disperslilikde bolsa, onda ulgamyň bu bölegi üçin faza düşüňjesi klassyk manyda ulanarlykly däldir. Güýç ösen üstki-ýüzi bolan halatlarynda, adatça, ulgamyň dürli bölekleriniň üstki-ýüz boýunça fiziki (adsorbsiýa) we himiki (hemosorbsiýa) özara täsirleşmeler bolup geçýär. Olar ulgamyň bölekleriniň arasynda aralyklaýyn gatlaklaryň emele gelmegine alyp barýar we bu ýagdaýda, ulgamyň bir böleginden beýleki bölegine geçişin häsiýet aýratynlygynyň birden üýtgemegi bilen bilelikde bolup geçmez, ýagny bu bölekleriň arasynda ýeterlik derejede mese-mälim bolup duran araçägi geçirip bolmaýar. Şunuň bilen baglylykda, mysal üçin, gaty maddasynyň disperslilik derejesi örän ýokary bolan kolloid erginlerde, gaty haldaky madda özbaşdak faza hökmünde çykyş edip bilmeýär.

3. Garassyz komponentler. Islendik ulgam, ony düzýän aýratyn alnan fazalar **komponentler** diýlip atlandyrylýan ýönekeý düzüm böleklerinden ybaratdyr. Bu bölekler hökmünde ulgamyň fazalaryna girýän ähli maddalara (birleşmelere) düşünilýär, üstesine-de, bu birleşmeler ulgamdan bölünip çykarylyp hem-de onuň daşynda saklanyp bilner. Emma berlen ulgamyň düzümini teswirlemek hem-de fazalarynyň hemmesini emele getirmek üçin onuň düzümine girýän ähli maddalary ulanmaklyk hökman däldir, çünki deňagramlylykly şertlerde bu maddalaryň konsentراسیالارى biri-birleri bilen kesgitli mukdar gatnaşyklarynda özara baglanyşyklydyrlar. Başga sözler bilen aýdylanda, ulgamyň bir düzüm bölekleriniň

mukdary berlen şertlerde beýleki bölekleriniň mukdary bilen bir manyda kesgitlener we olaryň üsti bilen aňladylyp bilner. Şonuň üçin hem ulgamy düzýän ähli maddalardan, elmydama ulgamyň islendik fazasyny emele getirmäge kömegi ýetýän birleşmeleriň haýsy hem bolsa bir minimal sanyny saýlap-seçip alyp bolar.

Şeýlelikde, **g a r a ş s y z k o m p o n e n t l e r** — çylşyrymly ulgamy düzýän himiki taýdan birmeňzeş maddalardyr. Köplenç oksidler silikat ulgamlaryň garaşsyz komponentleri bolup hyzmat edýär. Emma garaşsyz komponentler hökmünde has çylşyrymly birleşmeleriň ulanylýan halatlary seýrek däl.

Berlen ulgamyň deňagramlylykda saklanýan ähli bolup biläýjek fazalarynyň emele gelmegi üçin gerek hem-de ýeterlik bolan ýönekeý ýa-da çylşyrymly maddalaryň iň az sanyna ulgamyň g a r a ş s y z k o m p o n e n t l e r i diýilýär.

Garaşsyz komponentler berlen ulgamyň biri-birlerine öwrülmeýän hem-de berlen parametrlerde ulgamdaky umumy mukdary (konsentrasiýasy) ulgamyň beýleki düzüm bölekleriniň konsentrasiýasyna bagly bolmadyk birleşmeleridir. Konsentrasiýa diňe bu birleşmeleriň ulgama girizilmeginiň ýa-da ondan çykarylmanyň hasabyna üýtgäp biler.

Umumy ýagdaýda ulgamyň K garaşsyz komponentleri

$$K = K_0 - n$$

formula boýunça kesgitlenilýär, bu ýerde K_0 – ulgamda bar bolan birleşmeleriň umumy sany; n – garaşsyz deňlemeleriň sany. Bu deňlemeleriň kömegi bilen ulgamyň fazalaryny düzýän maddalaryň konsentrasiýalaryny* baglanyşdyrsa bolar.

Ulgamyň deňagramlylygy barada dogry düşüňjeler almak üçin onuň düzümine girýän garaşsyz komponentleriň sanyny bilmeli.

G a r a ş s y z k o m p o n e n t l e r i ñ s a n y — ulgamyň islendik fazasynyň himiki düzümini aňlatmak üçin zerur we ýeterlik derejedeki himiki birleşmeleriň iň az (minimal) mukdar sanydyr. Garaşsyz komponentleriň sanyna baglylykda ulgamlar ***bir komponentli, iki komponentli, üç komponentli, dört komponentli*** we ş.m. ***köp komponentli ulgamlara*** bölünýärler. Belläp geçilişi ýaly, garaşsyz komponentleriň sanyny dogry seçip-saýlap almak örän wajyp meseledir, çünki barlanyp öwrenilýän ulgama diňe şeýle şertlerde fazalaýyn deňagramlylyklar kanunlaryň ulanylmagy dogry netijeleri berip biler. Garaşsyz komponentleriň sany diňe bir ulgamyň özüniň häsiýet aýratynlyklary bilen däl-de, eýsem onuň saklanyp durýan şertleri bilen hem-de ondaky bolup geçýän prosesler tarapyndan kesgitlenilýär. Şonuň üçin hem şol bir ulgam onuň bolup bilýän dürli şertlerinde garaşsyz komponentleriň dürli hili sanyna eýe bolup, ýagny bir şertlerde üç komponentli, beýleki bir şertlerde bolsa, iki komponentli we ş.m. hökmünde çykyş edip biler. Mysal üçin, $CaCO_3$ - CaO - CO_2 ulgam iki komponentlidir (sebäbi üçünji tapawudy ýa-da jemi boýunça alynýar) we üç — iki gaty haldaky hem-de bir gaz görnüşli fazadan ybaratdyr. Içinde himiki täsirleşmeler bolup geçmeýän ulgamlarda komponentleriň mukdary onuň düzüm bölekleriniň sanyna deňdir.

*) Gomogen garyndylary üçin uly bolmadyk basyşda, haçanda gazlar ideal gazlaryň kanunlaryna tabyn bolanlarynda, konsentrasiýalaryň deregine olara proporsional bolan parsial basyşlaryň ululyklaryny ulansa bolar.

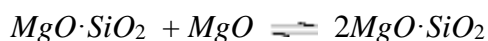
Sap arassa fiziki ulgamlarda, ýagny ulgamyň bir düzüm bölekleriniň beýlek böleklerine himiki täsirleşmeler (reaksiýalar) tarapyndan şertlendirilen öwrülişikleriniň hiç birisiniň hem geçmeýän ulgamlarynda ony (ulgamy) emele getirýän birleşmeleriň ählisi garaşsyz komponentlerdir, çünki olaryň konsentراسیalary biri-birlerine bagly dälidirler we garaşsyz üýtgäp bilýärler. Diýmek, şeýle ulgamlarda $n=0$ we $K = K_0$, ýagny garaşsyz komponentleriň sany ulgamda bar bolan individual himiki birleşmeleriň umumy sanyna deň bolar.

Himiki ulgamlarda, ýagny düzüm bölekleriniň arasynda gaýdymly himiki täsirleşmeler (reaksiýalar) geçýän ulgamlardda, ulgamyň düzümine girýän birleşmeleriň bary-ýogy bir böleginiň konsentراسیasy garaşsyz üýtgäp biler. Bu ýagdaýda reaksiýalara gatnaşýan birleşmeleriň konsentراسیalary biri-birleri bilen himiki deňagramlylygynyň termodinamiki deňlemeleri arkaly mukdar taýdan baglanyşyklydyrlar. Bu deňlemeleriň sany garaşsyz geçýän gaýdymly reaksiýalaryň sanyna deňdir. Ýonuň üçin hem, şeýle ulgamlarda garaşsyz komponentleriň sany ulgamda bar bolan birleşmeleriň sanyndan az bolar we birleşmeleriň umumy sany bilen garaşsyz geçöän gaýdymly reaksiýalaryň sanynyň tapawudyna deň bolar. Özara täsirleşýän (reagirleşýän) maddalaryň konsentراسیalarynyň arasynda özara gatnaşyklary ulgamyň başda berlen başky boluş-dowam ediş şertleri, meselem, gazlaryň garyndysyndaky gazlaryň parsial basyşlary bilen kesgitlenýän deňlemeler arkaly hem aňladylyp bilner.

Dört sany: MgO , SiO_2 , $MgO \cdot SiO_2$ we $2MgO \cdot SiO_2$ individual himiki birleşmelerden ybarat ulgama garap geçeliň. Bu ulgamda aşakdaky iki sany garaşsyz himiki reaksiýanyň geçmegi mümkin:



Şeýlelikde, berlen ulgam üçin $K_0 = 4$, $n = 2$ we garaşsyz komponentleriň sany $K = 4 - 2 = 2$, ýagny bu ulgam iki komponentlidir. Seredilip geçilen ulgamda ýene-de bir reaksiýanyň geçmegi mümkin:



Ýöne ol garaşlydyr, çünki $MgO \cdot SiO_2$ -niň konsentراسیasy birinji reaksiýa tarapyndan kesgitlenilýär. Komponentler hökmünde bu ulgamda MgO hem-de SiO_2 oksidler çykyş ederler. Olaryň konsentراسیalary ýapyk ulgamda bolanlarynda, onuň beýleki düzüm böleklerine bagly dälidir.

4. Termodinamiki deňagramlylyk. Belli bolşy ýaly, klassyk termodinamika diňe deňagramlylykly ýagdaýda saklanýan (durýan) ulgamlara garap geçýär.

Ulgamyň deňagramlylykly ýagdaýy diýlip, onuň üýtge-meýän hemişelik şertlerde termodinamiki parametrleriň wagta görä üýtgewsizligi hem-de ulgamda maddanyň we ýylylygynyň ýoklugy bilen häsiýetlendirilýän ýagdaýyna aýdylýar.

Durnukly (stabil) deňagramlylyk üçin ulgama bolan tükeniksiz az täsir diňe onuň ýagdaýynyň tükeniksiz az üýtgemegine getirýär, ýöne ýagdaýyň ahyrky üýtgemegine sebäp bolup bilmeýär. Ulgamyň hemişelik üýtgewsiz temperaturada, basyşda hem-de düzümdäki durnukly deňagramlylykly ýagdaýynyň umumy şerti

onuň şeýle ýagdaýda (beýleki bolup biläýjek ýagdaýlar bilen deňeşdirilende) minimal Gibbs G energiýasyna eýedigidir. Diýmek, temperaturanyň, basyşyň hem-de ulgamyň düzüminiň hemişelik üýtgeşsizligini bozmaýan ähli proseslerde G ululyk üýtgeşsizligine saklanýar ýa-da ulalýar. Şeýlelikde, deňagramlylykly ulgamlar üçin $dG = 0$ we $d^2G > 0$.

Durnukly deňagramlylyk *termiki, mehaniki* we *himiki deňagramlylygy* aňladýar. Termiki we mehaniki deňagramlylyklarda ulgamyň ähli nokatlarynda, degişlilikde, temperaturalar we basyşlar birmeňzeşdirler. Himiki deňagramlylykda maddanyň fazanyň içinde hem-de ulgamyň ulgamyň bir fazasyndan beýleki fazasyna geçirilmegi üçin herekete getiriji güýç ýokdur. Bu bolsa, deňagramlylykda saklanýan ulgamyň her bir komponentleriniň himiki μ potensialynyň onuň ähli fazalarynda, şeýle hem her bir aýratyn alnan fazanyň çäklerinde birmeňzeşdigini aňladýar. Deňagramlylyk ýagdaýynyň örän wajyp alamaty — aýratyn hem ýagdaý diagrammalary bilen işlenende, bar bolan fazalaryň sanynyň hem-de tebigatynyň ulgamda wagtyň geçmegi bilen üýtgemezligidir.

Termodinamiki deňagramlylyga dinamiki deňagramlylyk hökmünde garalmanydyr. Dinamiki deňagramlylyk — munuň özi ulgamyň, onuň parametrleriniň üýtgemezliginde, iki garşylykly taraplaryň ikisinde-de birmeňzeş tizlikde geçýän ýagdymly fazalaýyn we (ýa-da) himiki öwrülişikleriniň ulgamda geçmegi netijesinde saklanýan ýagdaýdyr. Deňagramlylykly ulgamyň parametrleriniň üýtgemegi ulgamda dürli hili fazalaýyn we (ýa-da) himiki prosesleriň geçmegine getirip biler. Bu proseslere aýratyn alnan deňagramlylykly ýagdaýlaryň üznüksiz yzygiderlilik hökmünde garamaly. Öz gezeginde bu aýratyn alnan deňagramlylyklarda ulgam başga parametrlere laýyk gelýän bir deňagramlylykly ýagdaýdan beýleki bir deňagramlylykly ýagdaýa geçýär.

Hakykatda duş gelýän real, aýratyn hem silikat ulgamlarynda köplenç metastabil deňagramlylyklar diýlip atlandyrylýan deňagramlylyklara gabat gelmek bolýar. Munuň özi — tükeniksiz az täsirleriniň käbiriniň ulgamyň ýagdaýynyň ahyrky üýtgemelerine getirip bilmeýän, beýlekileriň bolsa, getirip bilýän deňagramlylygydyr. Netijede ulgam stabil durnukly ýagdaýa geçýär. Ulgam şuna meňzeş metastabil ýagdaýda, durnukly stabil ýagdaý bilen deňeşdirilende, oňa garanda Gibbs energiýasynyň has köp bahasyna eýedir, ýöne degişli şertlerde, mysal üçin, arassa kinetiki faktorlar tarapyndan kesgitlenýän degişli şertlerde näçe islendigiüze uzak wagtlap saklanyp durup biler. Berlen ulgam üçin berlen parametrlerde elmydama bir stabil ýagdaý bar, onuň metastabil ýagdaýlary bolsa, birnäçe bolup biler. Aşa doýgun ergin, aş sowadylan suwuklyk, hususan-da, aýna we ş.m.-ler metastabil deňagramlylyklaryň mysalydyr.

5. Erkinlik derejeleri. Ulgamyň ýagdaýyny kesgitleýän daşke şertler (temperatura, basyş, komponentleriň konsentrasiýasy) ulgamdaky fazalaryň sany we nusgawy görnüşi üýtgäp biler. Meselem, düzüminde iki sany kristalliki faza bolan ulgamy, diňe bir suwuk faza bilen häsiýetlendirilýän gyzdyryp eredilen ýagdaýa geçirse bolýar.

Erkinligiň f termodinamiki derejeleri diýlip, belli bir kesgitli çäklerde üýtgemegi fazalaýyn deňagramlylyklygyň bozulmagyna eltmeyän, ýagny bar bolan fazalaryň tebigatynyň hem-de sanynyň üýtgemegine alyp barmaýan deňagramlylykda saklanyp durýan ulgamyň garaşsyz parametrlerine aýdylýar.

Şeýlelikde, ulgamdaky sanyny we tebigatyny üýtgetmän kesgitli bir çäklerde üýtgedip bolýan deňagramly ulgamyň garaşsyz parametrlerine erkinlik derejeleri diýilýär. Başgaça aýdylanda, erkinlik derejeleri — munuň özi ulgamdaky fazalaryň biriniň ýitmegine, beýleki fazalaryň bolsa, emele gelmegine alyp barman, belli çäklerde erkin ýagdaýda üýtgedip bolýan garaşsyz üýtgeýän parametrlerdir.

Erkinlik derejeleriniň sany diýlip, ulgamyň ýagdaýyny kesgitlemek üçin zerur garazsyz üýtgeýän ululyklaryň iň az (minimal) sanyna düşünilýär. Erkinlik derejelerine ulgamyň garaşsyz, üýtgeýän parametrleriniň degişlidigi sebäpli, erkinlik derejeleriniň sany ulgamyň parametrleriniň umumy sany bilen bu parametrleri baglanyşdyrýan hem-de garaşsyz deňlemeler arkaly aňladylýan özara gatnaşyklaryň iň köp maksimal bolup biläýjek sanynyň arasyndaky tapawut bilen kesgitlener.

Deňagramlylykly ulgamyň erkinlik derejeleriniň sany onuň inwariant ($f = 0$), monowariant ($f = 1$), diwariant ($f = 2$) we ş.m. ýagdaýlarda saklanyp durup bilýänligine baglylykda, onuň wariantlylygyny häsiýetlendirýär, ýagny erkinlik derejeleriniň sany ulgamyň wariantlylygyna şert döredýär, eger-de ondaky fazalaryň sanyny üýtgetmän, bir ýa-da iki garaşsyz parametri üýtgedip bolýan bolsa, onda ulgam, degişlilikde, bir wariantly ýa-da iki wariantly bolar. Eger-de ulgamyň ýekejede erkinlik derejesi ýok bolsa, onda ulgam inwariant ýa-da nonwariant ýagdaýda bolar. Başgaça aýdylanda, inwariant ýagdaýda ulgamyň erkinlik derejeleri bolmaýar we olaryň hiç biri hem ulgamyň deňagramlylygyny bozmazdan, ýagny köne fazalaryň ýitip, täze fazalaryň ýüze çykmagy bolup geçmezden üýtgäp bilmeýärler. Ulgamyň monowariant ýagdaýda bolmagy, fazalaryň sanyny hem-de tebigatyny üýtgetmezden, bir parametri käbir çäklerde (predellerde) (beýleki parametrleriň ählisi şoňa laýyklykda takyk kesgitli bahalary kabul ederler) erkin ýagdaýda üýtgedip bolýandygyny aňladýar. Ulgamyň diwariant ýagdaýynda iki parametri üýtgetmek bolar we ş.m.

6. Himiki potensial. Termodinamikada ulgamyň komponentleriniň parsial molýar ululyklary uly ähmiýete eýedir. Olar berlen komponentiň daşky parametrleriň hem-de beýleki (galan) komponentleriň ählisiniň maddalaýyn mukdarynyň (mollarynyň) hemişelik üýtgeşsizliginde, maddalaýyn mukdary (mollary) boýunça islendik ekstensiw ululykdan alnan hususy önümlerdir (proizwodnylardyr). Fazalaýyn deňagramlylyklar baradaky taglymatda molýar himiki potensial diýlip atlandyrylýan parsial ululygyň ähmiýeti ägirt uludyr.

Ýüzleý (formal) ýagdaýda häsiýetlendirilende, molýar himiki μ_i potensial hemişelik üýtgeşsiz degişli ýagdaýyň daşky parametrlerinde we beýleki galan komponentleriniň madda mukdarynda, i komponentleriniň biriniň maddasynyň n_i mukdary (moly) boýunça haýsy hem bolsa bir (U, H, F, G) tapawutlandyryjylykly funksiýanyň hususy önümidir (proizwodnysydyr).

Himiki potensialyň Gibbs G energiýasynyň üsti bilen aňladylmagy has giň gerim aldy:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_K},$$

bu ýerde indeksler önümiň (proizwodnynyň) berlen fazanyň i -nji komponentinden başga beýleki komponentleriň ählisiniň hemişelik temperaturada, basyşda we maddanyň mukdarynda (molda) alynýandygyny aňladýar.

Molýar himiki potensial parsial molýar Gibbs energiýasy hökmünde, berlen düzümiň fazasynda haýsy hem bolsa bir i komponentiň ýagdaýyny häsiýetlendirýär we hem berlen komponentiň konsentrasiýasyna hem-de berlen fazanyň beýleki komponentleriniň görnüşine we konsentrasiýasyna baglydyr. Fiziki many-sy boýunça, μ_i hemişelik temperaturada we basyşda duran berlen fazanyň komponentiniň 1 moluna eltilen Gibbs energiýasynyň ösmesini, i komponentiň şeýle köp mukdaryna onuň goşmaça mukdary girizilende, bu fazanyň üýtgemeýändigini aňladýar. Diňe bir i komponentden ybarat faza üçin, bu fazadaky şol komponentiň himiki potensialy onuň molýar Gibbs energiýasyna ($\mu_i = G/n_i$) deňdir.

Himiki potensial intensiw ululykdyr, şeýle hem, meselem, elektrik potensial ýaly hereketlendiriji güýçdir. Ol komponentleriň deňagramlylykly ulgamyň ähli fazalary boýunça paýlanylyşyny (konsentrasiýasyny) kesgitleýär we komponentiň berlen fazadan (beýlekilerde) ereme, kristallaşma, himiki özara täsir we ş.m. arkaly çykyp bilme ukybyny häsiýetlendirýär. Üstesine-de, komponent diňe onuň haýsy fazada himiki potensialy ýokary bolsa, şondan himiki potensialy kiçi faza öz-özünden geçip biler. Belli bolşy ýaly, hemişelik temperaturada we basyşda diňa Gibbs energiýasynyň kiçelmegi ($dG < 0$) bilen bolup geçýän prosesler öz-özünden geçip biler, şonuň üçin hem $(dG)_{T,p} = \sum \mu_i \cdot dn_i$ bolýandygy sebäpli, şeýle prosesleriň bolup biljekdigiň kriteriýasy

$$\sum \mu_i \cdot dn_i < 0$$

deňsizlikdir. Haçanda ulgamyň ähli fazalaryndaky komponentleriniň himiki potensialy birmeňzeş bolanda, ulgam şerti

$$\sum \mu_i \cdot dn_i = 0$$

deňlik bolan deňagramlylykly ýagdaýa gelýär, ýagny komponentleriň himiki potensialynyň olaryň ulgamyň fazalaryndaky madda mukdarynyň (molunyň) üýtgemegine köpeltmek hasylynyň algebraiki jemi nola deňdir. Bu ýerden bolsa, deňagramlylykda duran ulgamda, onuň hemme fazalarynda her bir berlen komponentiň himiki potensialynyň birmeňzeş bolmalydygy gelip çykýar.

7. Fazalaryň Gibbs düzgüni. Geterogen ulgamlardaky fazalaýyn deňagramlylyk baradaky taglymatyň esasy kanuny şeýle ulgamlaryň deňagramlylyk şertini kesgitleýän **f a z a l a r d ü z g ü n i** diýlip atlandyrylýan Gibbs deňlemesidir. Bu düzgün termodinamiki deňagramlylykda duran ulgamlar üçin erkinlik derejeleriniň sany (f) bilen komponentleriň komponentleriň (K) sanynyň, ulgamyň ýagdaýyny kesgitleýän üýtgeýän daşky parametrleriň (m) sany hem-de fazalaryň (P) sanynyň arasyndaky gatnaşygy takyklaýar:

$$f = K + m - P$$

deňleme fazalar düzgüniniň umumy matematiki aňlatmasy bolup durýar.

Deňagramly ulgamyň erkinlik derejeleriniň sany garaşsyz komponentleriň sany, goşmak ulgamyň ýagdaýyna täsir edýän daşky faktorlaryň sany, aýyrmak ulgamdaky fazalaryň sanyna deňdir.

Bu aňlatma ulgamdaky diňe bir fazalaýyn geçişleriň däl, eýsem himiki täsirleşmeleriň bolmagynyň mümkin ýagdaýlarynda, şeýle hem berlen komponent ähli fazalaryň düzümine gatnaşmadyk halatlarynda hem üýtgemeýär.

Fazalar düzgüniniň has anyk görnüşi m sana, ýagny ulgamyň ýagdaýyny kesgitleýän üýtgeýän daşky parametrleriň sanyna baglydyr. Eger-de şeýle parametrlar hökmünde temperatura we basyş çykyş edýän bolsa, onda $m = 2$ hem-de fazalar düzgüni aşakdaky görnüşe geler:

$$f + P = K + 2.$$

Bu deňlemäniň sag tarapy ulgamyň üýtgeýän parametrleriniň umumy sanydyr, ýagny komponentleriň, basyşyň we temperaturanyň sanlarynyň jeminden ybaratdyr. Diýmek, ulgamdaky garaşsyz parametrleriň — erkinlik derejeleriniň sanynyň jemi üýtgeýän parametrleriň umumy mukdaryna deňdir.

Fazalar düzgüni deňagramlylykdaky ulgamyň ýagdaýyny nazary taýdan kesgitlemäge, bu ulgamyň deňagramlylykdaky bolup biljek fazalarynyň bolup biläýjek aňrybaş sanyny hasaplamaga, şeýle hem, ulgamyň islendik ýagdaýyny teswirlemek üçin zerur parametrleriniň iň az mukdaryny anyklamaga mümkinçilik berýär. Şunlukda, fazalar düzgüniniň diňe termodinamiki deňagramlylykdaky, haçanda, ähli nokatlarda basyşyň we temperaturanyň bir meňzeş bolýan, fazalaryň sany we tebigaty bolsa, wagta görä üýtgemeýän ulgamlaryň aýratynlyklaryny häsiýetlendirýändigini göz önünde tutmaly. Fazalar düzgüni dürli hili şertlerde berlen ulgamyň deňagramlylyk ýagdaýynyň deňagramlylyk ýagdaýlarynyň grafiki şekillendirýän ýagdaý diagrammalary gurlanda ulanylýar.

Köp komponentli silikat ulgamlary üçin fazalar düzgüni görnüşini biraz üýtgedýär. Bu ýagdaý gaty haldaky fazalaryň buglarynyň maýyşgaklygynyň ululygy boýunça kiçidigi we onuň temperaturanyň üýtgemegi bilen düýpli derejede üýtgemeýändigini bilen baglanyşyklydyr. Örän köp halatlarda kondensirlenen ulgamlar üçin basyň hemişelik — üýtgewsiz bolýar we ulgamyň ýagdaýyna täsir etmeýär diýlip kabul edilip bilner, başgaça aýdylanda, iş ýüzünde, gaz görnüşli fazanyň basyşyny deňagramlylyk ýagdaýyna täsirini ýetirmeýän hemişelik ululyk diýip hasaplasa bolýar. Şeýle edilse, meselem, bugunyň maýyşgaklygy juda ujypsyz silikat we beýleki eremesi kyn ulgamlar hem-de, umuman, barlaglary açyk gaplarda we atmosfera basyşynda geçirilýän ulgamlar üçin adalatly bolar. Şunlukda daşky parametr hökmünde diňe temperatura hyzmat edýär we m san 1-e deň bolýar, ýagny fazalar düzgüniniň deňlemesi görnüşe geler:

$$f = K + 1 - P.$$

Ýöne, eger-de köp komponentli ulgam daşky basyşyň üýtgemegi bilen bilelkde öwrenilýän bolsa, onda fazalar düzgüni ilki başky $f + P = K + 2$ görnüşde ulanylýandygyny hasaba almaly. Mundan başga-da, eger-de ulgamyň ýagdaýy temperatura bilen basyşdan başga, ähli fazalar üçin hem deň ähmiýeti bolan

beýleki (meselem, elektrik potensial, magnit meýdany we ş.m.) parametrler bilen kesgitlenýän bolsa, onda m ululyk şeýle parametrleriň umumy sanyna deň bolup, 2-den hem uly bolup biler.

Gibbs fazalar düzgüni ýagdaý diagrammasyny gurmakda binýadyny tutujy esas bolup hyzmat edýär we olary gurmakda hem-de olar bilen işlemekde giňden ulanylýar. Dürli şertlerde saklanýan çylşyrymly geterogen ulgamlar öwrenilende fazalar düzgüni ulgam deňagramlylykda saklanýandygyny, eger-de şeýle bolmasa, onuň deňagramlylyk ýagdaýdan nä derejede gyşaryandygyny we ulgam deňagramlylyk ýagdaýa golaýlaşanda, onda ky bolup biljek nähili üýtgeşikliklere garaşylmalydygyny kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Meselem, berlen temperaturada üç komponentli kondensirlenen ulgamda ($p = const$) deňagramlylyk şertlerinde $f = 0$ (erkinlik derejeleriniň sany otrisatel ululyk bolup bilmeýär) bolanda, fazalaryň maksimal sany 4-e deň:

$$P = K + 1 - f = 3 + 1 - 0 = 4.$$

Eger-de şu şertlerde ulgamda fazalaryň sany mundan hem köp bolsa, onda bu ulgamyň deňagramlylyk ýagdaýynda dældigini aňladýar we ol deňagramlylyk ýagdaýyna golaýlaşanda, wagtyň geçmegi bilendeňagramsyz fazalaryň bir bölegi ýiter.

Gibbs fazalar düzgüni — deňagramlylykda saklanýan makroskopiki ulgamlaryň ýagdaýyny häsiýetlendirýän iň ählumumy kanunlaryň biridir. Ol elmydama tejribeler arkaly tassyklanýar we, eger-de ulgamyň diňe deňagramlylyk talaplary ýerine ýetirilse hem-de eger-de ulgamyň aýratyn alnan böleklerine faza düşünjesi kabul ederlikli bolsa, onda bu düzgünden hiç hili gyşarma ýüze çykmaýar.

3. KISTALLIK ÝAGDAÝDA SILIKATLARYŇ WE BEÝLEKI EREMESI KYN BIRLEŞMELERİŇ GURLUŞY

3.1. SILIKATLARYŇ STRUKTURA GURLUŞY

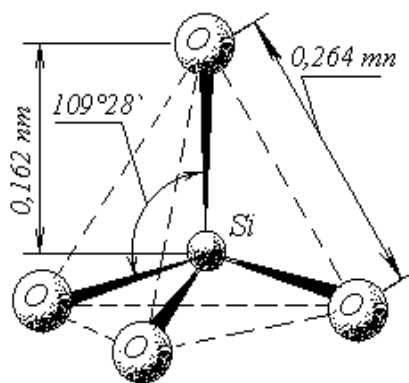
3.1.1. Umumy maglumatlar

Silikatlar —organiki däl birleşmeleriň aýratyn topary bolup, bularyň esasy struktura-gurluş birligi hökmünde izolirlenen ýa-da biri-birleri bilen özara baglanyşan kremniý-kislorodly tetraedrik $[SiO_4]^{4-}$ topary (ortosilikat ionlary)* hyzmat edýär.

Silikatlardaky tetraedrik $[SiO_4]^{4-}$ toparyň ölçeg ululyklary (3-nji surat) baglanyşyklaryň goşalygyna we onuň ionlylygyna baglylykda deňeşdirilişine görä dar çäklerde, hususanda, Si — O baglanyşygyň uzynlygy ortaça $0,15\text{ nm}$ -den $0,17\text{ nm}$ -e çenli aralykda üýtgeýär. Kremnezýomyň dürli hili modifikasiýasynda kadaly temperaturada Si — O baglanyşygyň uzynlygy ortaça $\sim 0,162\text{ nm}$, kislorod atomlarynyň aralarynyň uzynlygy $\sim 0,264\text{ nm}$ -e barabardyr.

Si — O baglanyşygyň deňeşdirilişine görä ýokar berkligi (baglanyşygyň energiýasy $\sim 374\text{ kJ/mol}$) bar, ýöne eger-de ortosilikat iony beýleki teraedriki ionlar, meselem, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} bilen deňeşdirilse, onda kremniý-kislorodly tetraedriki toparyň göwrüminiň ulurakdygy we baglanyşygynyň pes energiýa bilen häsiýetlendirilýändigini belli bolar. Şu sebäpli hem, beýleki kislorodly turşulyklaryň duzlary bilen deňeşdirilende, silikatlar (silikatlara polikremniý turşulyklarynyň — H_2SiO_3 , H_4SiO_4 we ş.m. turşulyklaryň duzlary garasa bolýar) öz häsiýetleri boýunça çylşyrymly oksidlere golaýlaşýar. Häzirki zaman düşüňjeleri boýunça silikatlar himiki birleşmeler hökmünde turşulyklaryň esas duzlary bilen çylşyrymly oksidleriň aralygyny eýeleýärler.

Tetraedrik $[SiO_4]^{4-}$ toparlara mahsus bolan häsiýetleriň biri — köprüleýin diýlip atlandyrylýan umumy kislorod atomlarynyň üstünden $Si-O-Si$ baglanyşygy emele getirip biri-birleri bilen birleşmek ukybydyr. Şeýle birleşme diňe tetraedriň depeleri (gapyrgalary ýa-da gyraňlary däl) arkaly amala aşýar, özem her bir tetraedrik toparyň goňşy toparlar bilen bir, iki, üç ýa-da ähli dört depesi (ýagny umumy kislorod atomlary) bolup biler. Şunuň ýardam bermeginde, düzümi we gurluşy boýunça dürli hilli, uly göwrümlü, silikatlaryň gurluş-strukturasynda kremniý-kislorodly motiwler ýa-da radikallar diýlip atlandyrylýan kompleksleri emele getirýän, utgaşma aýratynlygy boýunça dürli görnüşli özara baglanyşan tetraedrik $[SiO_4]^{4-}$ toparlary döreýärler. Silikatlaryň gurluş-



3-nji surat.
Kremnezýomdaky
tetraedrik $[SiO_4]^{4-}$ toparyň
ortaça parametrleri

*) Izolirlenen ýa-da biri-birleri bilen özara baglanyşan kremniý-kislorodly toparlaryň köp zarýadly ionlar görnüşinde belgilenişini şu toparlar tarapyndan emele getirilen elektropoložitel atomlar bilen bolup biläýjek baglanyşyklaryň sanynyň görkezilmegi diýip düşünmeli.

strukturalarynyň häzirkî zaman toparlara bölünilişi hut şu kremniý-kislorodly motiwleriň aýratynlyklaryna esaslanýar.

Adatça çylşyrymly himiki düzümi bilen tapawutlanýan silikatlaryň düzümine kremniý-kislorodly toparlardan başga beýleki ionlaryň köpüsi, hususanda, *Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, B, Al, Ba, O, H, F* we ş.m. ionlar girýärler. Käbir kationlar, ilki bilen *Al, B* we *Be*, kremniý-kislorodly radikalda kremnini imitirleme ukyby bar, ýagny kremniý-kislorodly motiwini düzümine girip, ony izomorf halda kem-käsleýin çalşyp bilijilik ukyby bar. Bu ýagdaý agzalan kationlaryň kislorod bilen ölçegleri kremniý-kislorodly tetraedriň ölçeg ululyklaryna ýakyn tetraedriki koordinasion köpgranlyklary emele getirmäge ukyplydygy bilen düşündirilýär. Şeýle çalşygyň netijesinde (düzüminde diňe kremniý hem-de kislorod bolan arassa kremniý-kislorodly motiwlerden tapawutlylykda) garyşdyrylan diýlip atlandyrylýan kremniý-kislorodly motiwleri emele gelýär.

Gurluş strukturasynda ikili ýagdaýda bolýan alýuminiý silikatlarda aýratyn orny tutýar. Al^{3+} kationlaryň göwrüm ululygy Si^{4+} kationyňka garanda ulurakdygy sebäpli, silikatlarda Al^{3+} kationynyň kisloroda bolan gatnaşygy boýunça hem tetraedriki koordinasiýada (Si^{4+} ion bilen ýerini çalşyp, kremniý-kislorodly motiwe girip), hem oktaedriki koordinasiýada (kremniý-kislorodly motiwini daşynda durup) duş gelýär. Al^{3+} bir-de kem-käsleýin kremniý-kislorodly motiwe girip, bir-de bolsa, kem-käsleýin onuň daşynda bolup bilýär.

Käbir anionlarda (OH^- , F^-), bitarap (neýtral) molekulalarda (H_2O) garyşan kremniý-kislorodly motiwlere kislorodyň anionyny çalşyp, girip bilýärler. Silikatlarda kislorodyň anionlarynyň hemmesi hökmany suratda kremniý-kislorodly motiwe girmeyändigini belläp geçmeli. Olaryň bir bölegi kremniý-kislorodly motiwini daşynda kislorodyň erkin diýlip atlandyrylýan anionlary görnüşinde galyp bilýärler (şeýle gurluşly silikatlar kislorodyň ähli, şu manyda «erkin» anionlary oksidlere aýratyn hem ýakyndyr).

Silikatlaryň düzümine girýän, garyşan kationlardan alnan, sanalyp geçilen kationlardan, meselem, aşgar (*Li, Na, K*), aşgarýer (*Mg, Ca, Be*) elementleriň, geçiş metallarynyň (*Fe, Mn, Ti, Zr* we beýlekileriň) kationlarynyň aglabasy kremniý-kislorodly motiwlere girmän, eýsem onuň daşynda ýerleşýärler. Olar kremniý-kislorodly motiwdeki umumylaşmadyk kislorod atomlaryny bitaraplaşdyrýarlar (neýtrallaşdyrýarlar) we bu motiwleri özara baglanyşdyrýarlar. Silikatlardaky metallaryň kislorod boýunça koordinasiýa sany, adatça, 6 deň, koordinasiýa köpgyraňlygy bolsa — oktaedr. Köplenç *Li, Mg, Ca, Ti, Zr, Mn, Fe* hut şeýle koordinasiýalydyrlar. Silikatlardaky bir zarýadly uly (gabaraly), meselem, Na^+ we K^+ kationlaryň kislorod boýunça koordinasiýa sany 8 we ondan-da köp sana deň bolup biler.

Silikatlaryň gurluş-strukturalarynyň aýratynlyklarynyň biri-de — olaryň gurluş-strukturalarynyň aglabasynyň juda dykyz gaplanma prinsipine tabyn bolmaýandygydyr. Silikatlaryň gurluş-strukturalarynyň esasy tutýan kremniý-kislorodly motiwlerde kislorod kremniniň diňe iki kationy arkaly koordinirlenýär. Kislorodyň kremniý boýunça şeýle pes koordinasiýa sanynyň bolmagy dykyz gaplanan gözenekleriň emele gelmegine ýol bermeýär, onsoň silikatlaryň dykyzlygy, adatça, birleşmeleriň beýleki görnüşlerine (meselem, oksidlere) garanda, pes gurluş-strukturalary bolýar. Silikatlaryň aglabasynyň juda dykyz

gurluş-strukturasynyň bolmazlygy birnäçe sebäpler bilen düşündirilýär. Meselem, silikatlaryň juda dykyz gurluş-strukturasyny olarda köplenç duş gelýän göwrümi uly kationlar bozýar. Olar koordinasiýa sany uly koordinasion köpgranylyklary emele getirip, kislorod atomlaryny itekläp, kislorod atomlaryndan düzülen gaplanyşyň oktaedriki boşluklarynda ýerleşýärler. Mundan başga-da, $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrleriň ýerleşişini juda dykyz gaplamada goňşy tetraedrleriň iki sany ýokary zaryadly kremniý kationlarynyň itekleşmeleri bilen utgaşar. Bu bolsa, juda dykyz gaplanyşda ilki başky ýerleri eýelän anionlaryň süýşmegine, gurluş-strukturasynyň göwrüminiň birden ulalmagyna we juda dykyz gaplanyşyň bozulmagyna getirer.

Ýöne, gurluş-strukturasyny juda dykyz gaplanyşa esaslanan silikatlar-da (meselem, forsterit $2MgO \cdot SiO_2$), şeýle hem gurluş-strukturasynda anionlary juda dykyz togalaklaýyn gaplanyş ýerlerine paýlanan, emma ol ýerleri eýelemeyän, netijede, gaplanyş togalaklarynyň ölçeg ululyklaryna barabar göwrümlü uly boşluklary bolan silikatlar-da bar.

Silikatlardaky şüdügär gaplanyşyň mysaly hökmünde dürli modifikasiýadaky SiO_2 -leriň gurluş-strukturasyny görkezse bolar. Meselem, SiO_2 modifikasiýalarynyň birinde — kristobalitde anionlaryň juda dykyz gaplanyşyndaky ýerleriň diňe bir bölegikislorod eýeleýär — beýlekisi bolsa — boşlugyna galýar.

Silikatlaryň formulalarynyň şekillendiriş usullaryna seredip geçeliň.

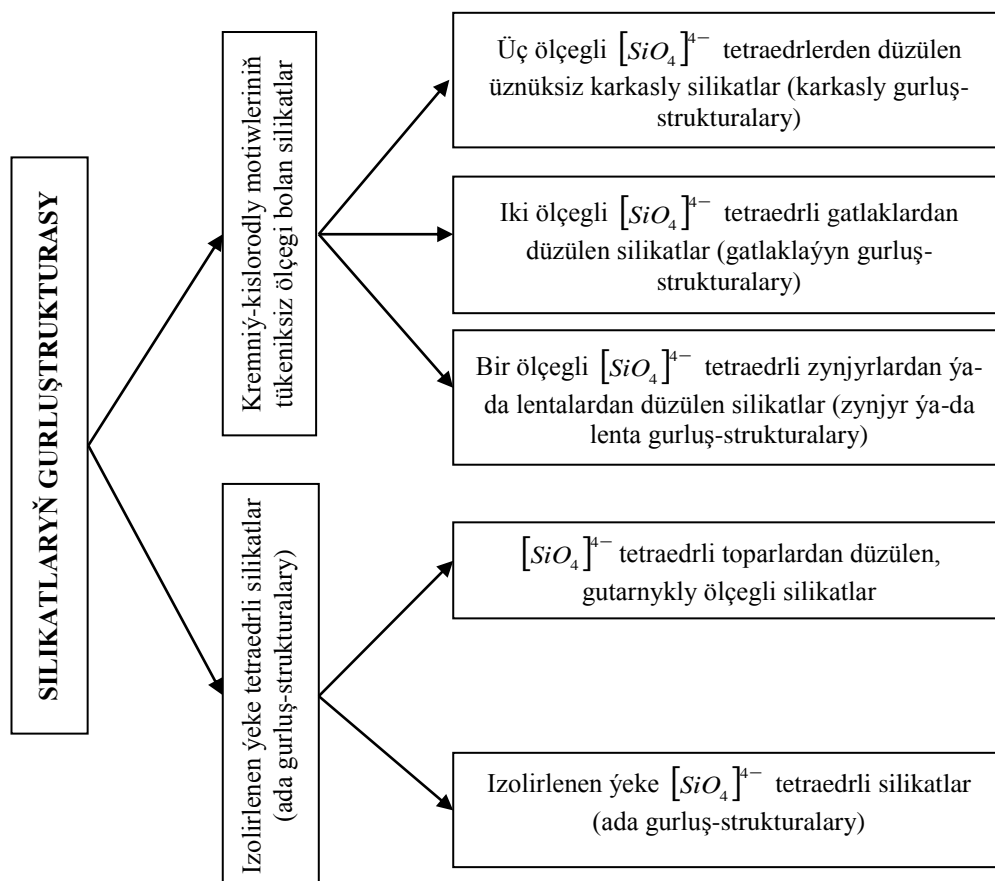
Silikatlaryň formulalaryny ýazmagyň giňden ýaýrany usuly — olary çylşyrymly oksidler görnüşinde şekillendirmek bolup durýar, meselem, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (albit), $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (kaolinit), $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (gelenit) we ş.m. (bu kesgitli bir derejä çenli silikatlaryň öz häsiýetleri boýunça nusgawy oksidleriň häsiýetlerine ýakynlygy bilen düşündirilip bilner). Silikatlaryň formula-laryny polikremniý turşulygynyň — ortokremniý H_4SiO_4 , metakremniý H_2SiO_3 , ortodikremniý $H_6Si_2O_7$ we ş.m. turşylyklaryň duzlary görnüşinde şekillendirmekden hem peýdalanylýar: meselem, Mg_2SiO_4 — ortokremniý turşulygynyň magniý duzy, $CaSiO_3$ — metakremniý turşulygynyň kalsiý duzy we ş.m. Silikatlaryň formulasy-nyň şu görnüşde ýazylyşy iş ýüzünde olaryň gurluş-strukturasyny barada hiç hili maglumat bermeyär, şonuň üçin hem, silikatlaryň düzümi, köplenç, olaryň içki gurluşynyň aýratynlyklaryny anyk görkezýän, gurluş-struktura formulalary diýlip atlandyrylýan ýazgylar görnüşinde aňladylýar. Berlen silikatyň gurluş-struktura-syndaky arassa ýa-da garyşan kremniý-kislorodly motiwiň düzümleriniň gurluş-struktura formulalary, takyklyk aýdylanda, bu motiwiň gaýtalanmalyk periodynyň düzümi göniburç (kwadrat) ýaýjagazlaryň içinde ýazylýar. Olardan çepde — kationlar, sagda bolsa — kremniý-kislorodly motiwe girmeýän, ýagny silikatyň gurluş-strukturasynda onuň daşyndaky anionlar ýazylýar.

Meselem, toýunyň (palçygyň) minerallarynyň biri — $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ kaolinitiň gurluş-struktura formulasy $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$, ýagny bu mineralyň gurluş-strukturasynyň esasy arassa $[Si_2O_5]^{2-}$ düzümlü kremniý-kislorodly motiw düzýär, onuň daşynda bolsa, kislorod boýunça oktaedriki koordinasiýadaky Al^{3+} kationlary we OH^- anionlary ýerleşýärler. Slýudalar toparynyň mineraly — $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ muskowitiň gurluş-struktura formulasy $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ görnüşe girýär. Başgaça aýdylanda, muskowitiň gurluş-

strukturasynda $[AlSi_3O_{10}]^{5-}$ düzümlü garyşan alýumokremniý-kislorodly motiw bar: onuň bir Si^{4+} kationy tetraedriki koordinasiýadaky Al^{3+} kationyna izomorf ýagdaýda çalşylýar, galan Al^{3+} (oktaedriki koordinasiýadaky) kationlar bolsa, K^+ we OH^- ionlary ýaly, bu motiwiň daşynda ýerleşýärler. Bu mysallar gurluş-struktura formulalarynyň diňe bir silikatlaryň düzümi barada däl-de, eýsem kesgitli bir derejelerde, olaryň gurluş-strukturasý barada hem maglumatlar berýändigini görkezýär.

3.1.2. Silikatlaryň gurluş-strukturalaýyn toparlara bölünilişi we olaryň gurluş-strukturalarynyň aýratyn nusgawy görnüşleriniň häsiýetnamasy

Silikatlaryň gurluş-strukturalaýyn toparlara bölünilişi kremniý-kislorodly motiwiň (radikalyň) nusgawy görnüşine esaslanýar. $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrleriň öz aralarynda mümkin bolan utgaşyklaryň sany ägirt uly we silikatlary bu alamat boýunça her hili edip toparlara bölmek bolýar. Aşakda Bregg we F.Mahaçki tarapyndan teklipe edilen silikatlaryň gurluş-strukturalaýyn biraz ýönekeýleşdirilen toparlara bölünilişi getirildi:

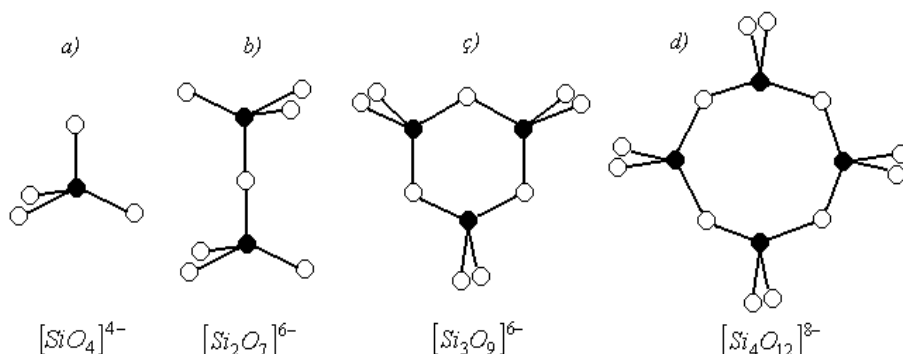


Silikatlaryň gurluş-strukturalaýyn toparlara bölünilişi

Getirilen gyza laýyklykda ähli silikatlary iki uly topara: gutarnykly ölçegli kremniý-kislorodly motiwleri bolan silikatlara we ölçegleri bir ýa-da birnäçe ugurlarda tükeniksiz kremniý-kislorodly motiwleri bolan silikatlara bölünýärler.

Ölçegleri gutarnykly kremniý-kislorodly motiwleri bolan silikatlaryň gurluş-strukturalary. 1. Izolirlenen ýeke duran $[SiO_4]^{4-}$ tetraedr-

leri bolan silikatlaryň gurluş-strukturasyny (adalaýyn gurluş-strukturalar). Bu gurluş-strukturalarynda $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrler kislorod atomlarynyň üsti bilen gönüden-göni beýleki kybapdaş tetraedrler bilen bilen baglanyşman, eýsem silikatlaryň gurluş-strukturasyna girýän metallaryň kationlarynyň üsti bilen birleşýärler, ýagny şeýle silikatlarda kremniý-kislorod motiwiniň $[SiO_4]^{4-}$ düzümi bolýar. Bu radikalyň bar bolan dört walentlilikleri 1, 2, 3 ýa-da 4 birwalentli ýa-da köpwalentli metallaryň degişli sanyny birleşdirmek üçin peýdalanylýar. Izolirlenen $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrler-ä ortotopar adyna eýe (4-nji a surat), ortotoparlary özünde saklaýan silikatlara bolsa, — ortosilikatlar diýilýär. Adatça, olara kislorod atomlarynyň sanynyň kremniniň atomlaryna bolan gatnaşygy 4-e deň, ýa-da ondan uly ($O/Si \geq 4$) bolsa, olary silikatlara degişli edilýär. Ýöne, rentgen-struktura barlaglary bu alamatyň ýňzeýdigi görkezendigini belläp geçmek gerek. Elmydama $O/Si \geq 4$ gatnaşykly birleşmeler hökmany suratda ortosilikatlara degişli bolmaýar. Şonuň üçin hem berlen birleşmäniň ortosilikatlara degişlidiginiň ýa-da dälidiginiň ýeke-täk alamaty — rentgen-struktura analizi tarapyndan onuň gurluş-strukturasynda izolirlenen $[SiO_4]^{4-}$ ortotoparlaryň bardygynyň subut edilmegidir.



4-nji surat. Gutarnykly ölçegleri bolan kremniý-kislorod radikallarynyň käbir nusgawy görnüşleri (gara töwerejikler — kremniý, ak töwerejikler — kislorod)

Şeýle adalaýyn gurluş-strukturaly silikatlaryň hataryna aşakda getirilen minerallar girýär: belit $Ca_2[SiO_4]$; oliwinler toparynyň minerallary, hususanda, forsterit $Mg_2[SiO_4]$ we onuň faýalit $Fe_2[SiO_4]$ bilen gaty haldaky ergini; granatlar toparynyň mineraly grossulýar $Ca_3Al_2[SiO_4]$, montiçellit $CaMg[SiO_4]$.

2. Gutarnykly ölçegleri bolan $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrlerden ybarat toparly silikatlaryň gurluş-strukturasyny. Bu topara öz aralarynda umumy (köprüleýin) kislorod atomlarynyň üsti bilen baglanyşan $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrlerden ybarat gutarnykly ölçegleri bolan toparlary düzüminde saklaýan silikatlar girýärler. Umumylaşdyrlmadyk kislorod atomlarynyň walentlilikleri kremniý-kislorod radikallaryny özara baglanyşdyrýan metallaryň kationlary arkaly bitaraplaşdyrylýar. Her bir aýratyn alnan radikalyň zaryadynyň ululygy onuň düzümindäki diňe ýeke duran bir kremniý atomy bilen baglanyşdyrylan kislorod atomlarynyň sany bilen kesgitlenilýär. Silikatlaryň bu toparynda kremniý-kislorod motiwleriniň durky (formasy) we ululyk ölçegleri dürli hili bolup biler.

Radikal $[Si_2O_7]^{6-}$ (diortotopar) umumy bir depede birikdirilen iki sany $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrlerden durýar, ýagny bir kislorod atomy iki tetraedr üçin hem umumy bolýar.

Şeýle radikallary özünde saklaýan silikatlara diortosilikatlar ýa-da piro-silikatlar diýilýär. Şuňa meňzeş silikatlaryň wekilleri hökmünde okermanit $Ca_2Mg[Si_2O_7]$, rankinit $Ca_3[Si_2O_7]$, üç kalsili silikatyň gidraty $Ca_6Mg[Si_2O_7](OH)_6$ we beýleki minerallar hyzmat edýär. Akademik N.W.Belowyň düşündirişi boýunça $[Si_2O_7]^{6-}$ diortotopar silikatlaryň nusgawy görnüşleriniň gurluş-strukturalarynyň döremeginde uly ähmiýeti bar.

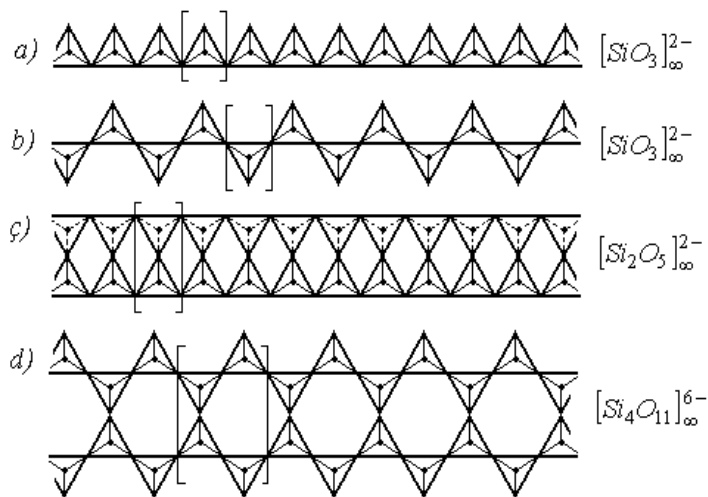
Gutarnykly ölçegleri bolan kremniý-kislorod motiwleriniň başga bir nusgawy görnüşi birnäçe tetraedrler halkalaýyn kremniý-kislorod radikallaryny döredip, bir halka birigenlerinde emele gelýär. Şunlukda, eger-de her tetraedrde iki sany kislorod aniony umumylaşdyrylsa, onda her biri goňşy tetraedrler bilen bilelikde iki umumy kislorod atomyna eýe bolan, düzüminde 3, 4 we 6 kremniý-kislorod tetraedrleri bolan, degişlilikde ýeke gat üç, dört we alty agzaly halkalary emele getirip bilerler. Üç agzaly halka laýyk gelýän radikal düzümi $[Si_3O_9]^{6-}$ (4-nji *b* surat), dört agzaly halkanyňky — $[Si_4O_{12}]^{8-}$ (4-nji *ç* surat) we alty agzaly radikalyň düzümi bolsa $[Si_6O_{18}]^{12-}$ ybaratdyr. Radikallaryň görkezilen nusgawy görnüşlerinden başga-da, silikatlaryň gurluş-strukturasynda $[Si_5O_{15}]^{10-}$ düzümlü — baş sany özara birikdirilen tetraedrler we $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$ — goşa («iki gat») alty agzaly halkasy (her bir tetraedrde üç umumy kislorod atomy) bolan radikallar hem duş gelýär.

$[Si_3O_9]^{6-}$ kremniý-kislorod motiwli silikatyň mysaly $BaTi[Si_3O_9]$ bentonitdir; $[Si_6O_{18}]^{12-}$ düzümlü radikaly bolan alty agzaly halkalar berill $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, struktura formulasyndan görnüşi ýaly kremniý-kislorod radikalynda bir kremniý atomy kremnä çalşyrylan kordiyerit $Mg_2Al_3[Si_6O_{18}]$ ýaly minerallaryň gurluş strukturasynda bar.

Pirosilikatlaryň we halkalaýyn radikally silikatlaryň bir topara birikdirilmegi biraz şertleýindigini we diňe toparlara bölünişiň oňaly bolmagy üçin edilendigini belläp geçmeli, sebäbi şunuň ýaly gurluş-strukturalary bolan minerallar, adaty, biri-birleri bilen baglanyşykly däl.

Ölçegleri tükeniksiz kremniý-kislorodly motiwleri bolan silikatlaryň gurluş-strukturalary. 1. $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrlerden ybarat bir ugra ölçegli (bir ugra ölçegde tükeniksiz dowam edýän) zynjyrjagazly ýa-da lentaly silikatlaryň gurluş-strukturasy — zynjyr-laýyn we lentalaýyn gurluş-strukturalar. $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrler özara depeleri arkaly birigip, bir ugurda tükeniksiz ýeke gat zynjyrjagazlary emele getirip bilýärler (5-nji *a*, *b* surat). Zynjyrjagazdaky her bir tetraedr goňşy duran iki sany tetraedr bilen iki sany umumy kislorod atomlary we iki sany erkin walentligi bolýar. Şol walentlikleriň üsti bilen metallaryň kationlary zynjyrjagazlary gözenek bilen birikdirýärler. Tetraedrleriň zynjyrjagazdaky sanynyň çäklendirilmeyändiginiň manysy, onuň berlen kristalyň ululyk ölçegleri bilen kesgitlenýändigindedir.

Tükeniksiz radikally gurluş-strukturalardaky kremniý-kislorod motiwiň düzümi şol motiwiň kwadrat ýaýjagazyň içine alnan gaýtalanmalyk periodynyň (meňzeşliligin), ýagny ol ýa-da beýleki ugurda tükeniksiz gaýtalanmagy netijesinde kremniý-kislorod motiwi emele getirýän gurluş-strukturalaýyn elementiň düzümi arkaly kesgitlenýär. Meselem, ýeke gat zynjyrjagazyň gaýtalanmalyk periodynda (5-nji a surat) 1 kremniý atomy, doly derejede berlen tetraedre degişli 2 kislorod atomy we iki sany goňşy tetraedrleriň arasynda paýlaşylan 2 kislorod atomy, ýagny jemi $2 + 2/2 = 3$ kislorod bar, bu ýerden kremniý-kislorod motiwiň düzümi $[SiO_3]_{\infty}^{2-}$ bolar (tükeniksizligi aňladýan belginiň biriniň bolmagy zynjyrjagazyň bir ugurda tükeniksizdigini aňladýar).



5-nji surat. Tükeniksiz ölçegleri bolan zynjyrjagazlaýyn we lentalaýyn kremniý-kislorod radikallarynyň käbir nusgawy görnüşleri

Silikatlaryň şu gurluş-strukturalaýyn toparynyň başga bir motiwi eger-de iki sany tükeniksiz zynjyrjagazlar bilelikde goşalanan bir ugurda tükeniksiz dowam edýän lentalary ýada guşaklary (lentalaýyn gurluş-strukturalary) emele getirip, tetraedrleriň depeleri arkaly birikýärler. zynjyrjagaz gurluş-strukturalaýyn döreýär. Şunlukda düzümi we konfigurasiýasy boýunça dürli hili lenta görnüşli motiwleriň: dört agzaly halkalary bolan, $[Si_2O_5]_{\infty}^{2-}$ radikally goşa zynjyrjagaz (5-nji b surat), alty agzaly halkalary bolan, $[Si_4O_{11}]_{\infty}^{6-}$ radikally goşa zynjyrjagaz (5-nji ç surat), sekiz agzaly halkalary bolan, $[Si_6O_{17}]_{\infty}^{10-}$ radikally goşa zynjyrjagaz (5-nji d surat) emele gelip bilerler. Şuňa meňzeş lentalaýyn motiwlerde tetraedrlar, 5-nji suratdan görnüşi ýaly, ikiden ýa-da üçden umumy (köprüleýin) kislorod atomlary bolup biler.

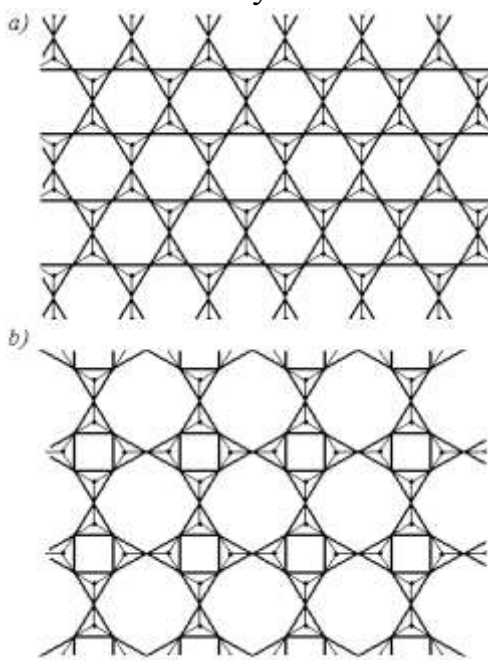
Zynjyrjagazly we lentajagazly kremniý kislorod radikally mineral uly topary tutýar. Meselem, metasilikatlar ($O : Si = 3$ gatnaşykly silikatlar) düzümi $[SiO_3]_{\infty}^{2-}$ bolan zynjyrjagazly kremniý-kislorod motiwlere eýedir. Olara, hususanda, $R^{2+}SiO_3$ umumy formulaly piroksen toparynyň minerallary degişlidir. Umumy formuladaky R – metallaryň iki zarýadly kationy (kationlary). Piroksenleriň wekiller: enstatit $Mg[SiO_3]$, diopsid $CaMg[SiO_3]_2$ we beýleki minerallardyr. Adatça, piroksenleriň düzümine çalymdaş, ýöne olardan tapawutlylykda, OH^- toparlary ýzünde saklaýan çylýyrymly düzümi bolan amfibollar toparynyň minerallarynyň hem lentajagazlaýyn kremniý-kislorod radikallary bardyr. Amfibollara şah al salany (обманка), tremolit we beýlekiler ýaly minerallar degişlidirler. Bu minerallaryň kremniý-kislorod motiwi alty agzaly goşa zynjyrjagazlardan — $[Si_4O_{11}]_{\infty}^{6-}$ -dan ybaratdyr. Käbir maglumatlara görä, dört

agzaly $[Si_2O_5]^{2-}_{\infty}$ halkalardan düzülengoşa zynjyrjagaz (guşak) sillimanit $Al[AlSiO_5]$ alýumosilikat mineralynda tapylypdyr (beýleki maglumatlar boýunça sillimanit ortosilikatlara degişli edilýär).

2. $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrlerden düzülen iki tarapa ölçegli gatlagy bolan gurluş-strukturalar — gatlaklaýyn gurluş-strukturalar. Eger-de $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrleriň her biri goňşy tetraedrler bilen öz üç depesi arkaly birikse, onda iki ugurlaýyn ölçegde tükeniksiz dowam edýän gatlaklar (tagtalar ýa-da gözenekjagazlar) emele gelmegi mümkin. Elbetde, şunlukda, kremniň bilen kislorodyň arasyndaky giňişlik burçlarynyň saklanýandygy sebäpli, atomlaryň pugta bir tekizlikde ýerleşmeýändiglerini belläp geçmeli, ýöne bu şert takmynan berjaý edilýär. Şuňa meňzeş gatlaklarda her bir tetraedriň özüniň bir erkin walentligi bolýar (beýleki üçüsi tetraedrleriň biri-birleri bilen birikmegine sarp edilýär), şonuň kömegi bilen metallaryň kationlary arkaly gatlaklar özara birleşýärler. Adatça, silikatarda kremniý-kislorod gatlaklaryň bolmagy, şu gurluş-struktura degişli minerallaryň aýdyň görkezýän sepleşikligini, kremniý-kislorod gatlaklarynyň tekizliklerine parallel tekizlikler boýunça ýeňillik bilen ýarylma ukybyny şertlendirilýär. Bu, hushsanda, şol gurluş-struktura degişli minerallaryň uly toparynda, meselem, slýudalarda (muskowitde, biotitde we beýlekilerde), talkda, kaolinitde we ş.m.-lerde hem ýüze çykýar. Şeýle hem, gatlaklaýyn silikatlar üçin kä halatlarda (meselem, slýudalar toparynyň minerallarynda) 25 ÷ 50% we ondan hem köp möçberde kremnini alýuminä izomorf çalşyrylmagynyň aýratyn mahsusdygyny bellemek gerek. Umuman, gatlaklaýyn gurluş-strukturasyny bolan minerallaryň düzümi dürli hili çalşyrylmalaryň netijesinde, adatça, örän çylşyrymly bolýar.

Gatlaklaýyn silikatlarda radikallaýyn düzümi we aýratynlygy hem dürli hili bolup biler. Gatlagyň has ýönekeý we giňden ýaýran nusgawy görnüşi — alty agzaly halkalary bolan list görnüşindäki geksagonal nusgawy görnüşli kremniý-kislorod gatlagydyr (6-njy a surat). Onuň $[Si_2O_5]^{2-}_{\infty}$ görnüşli radikaly bardyr. Gurluş-strukturalaryň bu nusgawy görnüşine kaolinit $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$, slýudalar nusgawy görnüşli plastinalaýyn minerallar, meselem, muskawit $KAl_2Mg[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, talk $MgMg_3[Si_2O_5]_2(OH)_2$, şeýle hem biotit, wermikulit we ş.m.-ler ýaly düzümi çylşyrymly minerallar degişlidir.

Gurluş-strukturalaryň bu nusgawy görnüşine baş we sekiz agzaly halkalary ly silikatlar hem degişlidir. Meselem, gelenit $Ca[Al_2SiO_7]$ mineralynyň baş agzaly halkalardan ybarat ($[Si_3O_7]^{2-}_{\infty}$ radikally) gatlaklary bar. Käbir silikatlarda dört, baş, alty we sekiz agzaly halkalaryň kombinirlenip utgaşdyrylan kremniý-kislorod



6-njy surat. Gatlakly kremniý-kislorod radikallarynyň käbir nusgawy görnüşleri

gatlaklary hem bolýar. Meselem, 6-njy *b* suratda $[Si_2O_5]_{\infty}^{2-}$ radikally, dört we sekiz agzaly halkalardan kombinirlenip utgaşdyrylyp düzülen bolan kremniý-kislorod gatlagyň şekili getirildi. Kalsiniň gidrosilikatynyň — tobermoritiň esasyňy dört, alty we sekiz agzaly degişlilikde 1:1:3 gatnaşygyndaky halkalardan ybarat kremniý-kislorod gözenejikleri tutýar.

3. $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrlerden düzülen üç tarapa ölçegli üznüksiz karkasly gurluş-strukturalar — karkaslaýyn gurluş-strukturalar. Karkas gurluş-strukturaly silikatlarda tetraedrleriň her biriniň 4 kislorod atomlarynyň ählisi hem dört goňşy tetraedrleriň kislorod atomlary bilen umumy bolýarlar. Tetraedriň dört depesiniň ählisiniň şeýle umumylaşmagyň netijesinde üç ölçeg ugurlarynda tükeniksiz üç ölçegli karkas emele gelýär. Şuňa meňzeş karkasdaky kislorod atomyiki sany kremniý atomy bilen baglanyşykly bolýandygy sebäpli, başga erkin walentlilikler galmaýar, ýagny şeýle karkas walentligi-doýgun, elektrik taýdan bitarap bolýar. Şunlukda her bir kremniý atomyna 2 kislorod atomy düşýändigini sebäpli, radikalyň düzümi $[SiO_2]$ formula arkaly aňladylar. Şeýle radikala SiO_2 kremnezýomyň dürli modifikasiýalary (kwars, tridimit, kristobalit) eýedir. SiO_2 modifikasiýalarynyň karkas gurluş-strukturalary dykyz gaplanyş prinsipine boýun egmeýär we olaryň ýeterlik derejede iri boşluklary bolan «şüdügär», «keşdeli» gurluş-strukturalary bar.

Öňden bellenip geçilişi ýaly, sap arassa kremnezýomly karkasda kremniniň walentlilikleri doly derejede kislorodyň walentlilikleri bilen öwezi doldurylýar. Ýöne, eger-de şeýle karkasda dört walentli kremniý izomorf ýagdaýda, meselem, üç walentli alýuminiň bilen çalşyrylsa, onda karkas otrisatel zarýada eýe bolýar. Bu zarýadyň öwezini dolmak üçin gurluş-strukturanyň boşluklaryna metalyň kationlary goşmaça girizilmeli. Şeýle gurluş-struktura $[SiO_4]^{4-}$ we $[AlO_4]^{5-}$ tetraedrlerden ybarat toparlardan düzüler, üstesine-de, tetraedrleriň hemmesiniň umumy depesi bolar. Şunlukda garyşan alýuminiý-kremniý-kislorod motiwiniň düzümi $[(Si, Al)O_2]^{n-}$ umumy formula bilen aňladylar. Şeýdip, giňden ýaýran meýdan şpatlary, seolitler we ş.m. nusgawy görnüşli tebigy we emeli minerallaryň köpüsiniň karkaslaýyn gurluş-strukturalary emele gelýärler.

Esasy jyns emele getiriji tebigy minerallaryň biri we uly tehniki ähmiýete (meselem, keramika tehnologiýasynda) eýe bolan meýdan şpatlarynyň esasynda özara baglanyşan $[SiO_4]^{4-}$ we $[AlO_4]^{5-}$ tetraedrler toparlaryndan düzülen karkas ýatyr (Si^{4+} iony Al^{3+} iona izomorf ýagdaýda çalşyrylmagy), otrisatel zarýadlanan bu karkasyň boşluklarynda zarýadyň ýwezini dolýan aşgar we aşgar-ýar metallaryň (*K*, *Na*, *Ca*, *Ba*) kationlary ýerleşýärler. Meýdan şpatlarynyň wekilleri — minerallar: kalili meýdan şpaty (ortoklaz, mikroklin, sanidin) $K[AlSi_3O_8]$, natrili meýdan şpaty (albit) $Na[AlSi_3O_8]$, kalsili meýdan şpaty (anortit) $Ca[Al_2Si_2O_8]$, barili meýdan şpaty (selzian) $Ba[Al_2Si_2O_8]$, şeýle hem şu minerallaryň emele getirýän gaty haldaky erginleri.

Karkaslaýyn silikatlaryň beýleki bir wekillerine seolitler toparynyň minerallary degişlidirler. Seolitleriň gurluş-strukturalary meýdan şpatlarynyň gurluş-strukturalaryndan has açyklygy, biri-birleri bilen kanallar arkaly, kristalyň üst-ýüzi bilen bolsa, deşikleriň («penjireleriň») üsti bilen baglanyşan boşluklary-

nyň bardygy bilen tapawutlanýarlar. Şeýle bolansoň, seolitler öz gurluş-strukturalaryna dürli hili maddalaryň molekulalaryny ýa-da molekulalar toparyny siňdirip bilýärler. Munuň sebäbi, seolitleriň her bir aýratyn alnan görnüşiniň doly derejede kesgitli ululyk ölçegi bolan giriş «penjireleri» bar. Olar maddalary molekulalaryň ölçeg ululyklaryna baglylykda molekulýar derejede bölmek üçin molekulýar diýlip atlandyrylýan elekler hökmünde ulanylýar: molekulalarynyň ululyk ölçegleri «penjireleriň» ululyk ölçeglerinden uly maddalar gurluş-struktura gizmezler, molekulalarynyň ululyk ölçegleri «penjireleriň» ululyk ölçeglerinden kiçi maddalar bolsa, seolit tarapyndan siňdiriler, şeýlelikde, maddalaryň bölünmegi bolup geçer. Seolitleriň gurluş-strukturasyndaky boşluklar, meýdan şpatlarynyňky ýaly, aşgar we aşgar-ýer metallarynyň kationlaryny özünde saklaýarlar, ýöne meýdan şpatlarynyňkydan tapawutlylykda, seolitlerde bu kationlar beýleki kationlar bilen çalşyk geçip (natriý, meselem, kalsiý bilen çalşyrylyp bilner we tersine), aňsatlyk bilen çalşyrylýarlar. Seolitleriň şunuň ýaly kation çalşyga bolan ukyby kationyň ululyk ölçeginden, şeýle hem gurluş-strukturadaky kationlaryň hereketi amala aşyrylýan kanallaryň ululyk ölçeglerine bolup durýar. Seolitleriň kation çalşyga bolan ukyby, iş ýüzünde, kationlary dürli gurşawlardan alyp siňdirmek, meselem, suwuň talhylygyny aýyrmak üçin hem ulanylýar.

Meýdan şpatlarynyňkydan tapawutlylykda, seolitler öz gurluş-strukturasynda gowşak baglanyşan molekulýar suwy saklaýar. Bu suw seolitleriň gurluş-strukturasynyň karkasyndan boşluklaryň hem-de kanallaryň üsti bilen deňeşdirilendäkiden has ýeňil çykarylýar we şonuň ýaly hem ol aňsatlyk bilen gaýtadan siňdirilýär. Bu ýagdaý seolitleriň gurluş-strukturasynyň esasy karkasynyň nähili hem bolsa, bir üýtgeşikliklere alyp barmaýar. Şeýle ýagdaýlarda, meselem, hakyky gidratlardaky suw molekulalarynyň aýrylmagy onuň gurluş-strukturasynyň täzeden gurulmagyna eltýär. Maddanyň gurluş-strukturasy üýtgemezden aýrylýan molekulýar suwa seolit suwy diýilýär. Bu suwy gurluş-strukturanyň üýtgemegine getirmeýän, ýöne gurluş-strukturanyň düzümine girmeyän adsorbsiýalaýyn suw bilen garyşdyrmaly däl. Seolit suwunyň molekulalary maddanyň gurluş-strukturasynyň bir bölegi bolup durýar, sebäbi olar kesgitli görnüşde gurluş-strukturanýň boşluklarynda ýerleşýärler we ugrukdyrylýarlar. Bu suwuň uly bolmadyk baglanyşyga eýe bolsa-da hem-de tutuşlugyna gurluş-strukturadan aňsatlyk bilen çykarylyp bolýan bolsa-da, seolitiň gurluş-strukturasynyň ilki başky durka eýe bolmagy (formirlenmegi) diňe suwuň gatnaşmagynda geçip biler, ýagnysuw molekulasy gurluş-strukturany gurmak gerek bolup durýar. Suw aýrylandan soň, onuň ýerinibeýleki molekulalar, meselem, atmosfer gazynyň, ammiagyň, spirtiň we ş.m.-leriň molekulalary tarapyndan eýelenip bilner.

Seolitler tebigatda duş gelýärler. Örän wajyp tehniki häsiýetleri bilen baglanyşyklylykda olary emeli usulda hem alýarlar. Seolitleriň wekilleri analsim $Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$, şabazit $(Ca, Na)[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 6H_2O$, natrolit $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$ ýaly tebigy minerallardyr. Emeli sintetiki seolitiň mysaly hökmünde giriş «penjireleriniň» ululyk ölçegleri $0,42 \text{ nm}$ bolan «A» nusgawy görnüşli Lind molekulýar elegi diýlip atlandyrylýan $Na_{13}Al [Al_{12}Si_{12}O_{48}] \cdot O_2 \cdot 27H_4O$ -dir.

3.2. DÜRLI HALLARDAKY SILIKATLAR

Silikatlar barada düşünje. Silikatlar diýlipöz aralarynda ýa-da biri-birlerinden başga gurluş-strukturalaýyn elementler arkaly izolirlenen tetraedriki $[SiO_4]^{4-}$ toparlar tarapyndan esasy tutulan organiki däl birleşmeleriň giňişleýin toparyna aýdylýar. Aýratyn halatlarda silikatlaraa kremnili turşulyklaryň duzlary ýa-da ikili oksidler hökmünde hem garalýar. Ýöne olaryň aglabasynyň kationlaryň we anionlaryň nusgawy görnüşlerini özünde saklaýan çylşyrymly düzümi bolýar.

Köplenç silikatlarda *Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Ti, Zr, Mn, Fe, Zn, B, Al, Si, O, F* elementleri we OH^- topary has köp düş gelýär.

Ýer togalagynyň gatlagynda kremnezýomyň we silikatlaryň mukdary agram boýunça 86,65%-e barabardyr. Jyns emele getirýän minerallaryň aglabasy diýen ýaly silikatlardyr.

Silikatlar tehniki önüm hökmünde keramika, oda çydamly materiallar, aýna, sement, sitallar görnüşde giňden ýaýrandyr.

Tebigy we tehniki silikatlar, esasan, iki: kristallik we amorf we suwuk halda bolýarlar. Adaty şertlerde silikatlar gaty halda bolýar. Silikatlaryň suwuk haly: tehniki önümler — ýokary temperatura şertlerinde, tebigatda bolsa, patlawuklaryň hereket etmegindäki sintez proseslerinde ýüze çykýar.

Dirli hallardaky silikatlaryň gurluşy we häsiýetleri özara jebis baglanyşyklar hem-de silikatlaryň ol ýa-da beýleki ýagdaýlardaky gurluşy baradaky doggry düşüňjani olaryň gurluş-strukturalaryny deňeşdirmezden göz önüne getirmek mümkin däl,

Silikatlaryň gurluş-strukturasyny öwrenmeklik olaryň kristallik gözenekleriniň çylşyrymly gurluşy gözenegiň kristallardaky gaty haldaky erginleriň döremegindäki ep-esli ýoýulmagy, silikatlaryň çylşyrymly düzümi, köp fazalylyk, silikat materiallarynyň gurluş-strukturasynyň bir jynsly (endigan) dældigi we beýleki belli bir faktorlaryň netijesinde ýüze çykýan kynçylyklar bilen şertlendirilýär. Mundan başga-da, silikatlaryň gurluşy we häsiýetleri baradaky ynanarlykly maglumatlary diňe gurluş-strukturasyny öwrenmegiň birnäçe usullaryny bir wagtda ulanmak bilen bilelikde toplumlaýyn barlaglaryň esasynda alyp bolýar, sebäbi häzirki wagtda bar bolan belli usullaryň her biri aýratynlykdamaterialyň gurluş-strukturasynyň diňe bir tarapy barada maglumat berýär. Şu maksatlar üçin himiki, optiki, spektroskopiki, rentgen, emissiýaa, fluorometriki, magnetohimiki we beýleki usullar giňden ulanylýar.

Silikatlaryň gurluş-struktura barlagynda has wajyp we giňden ulanylýanlary: differensial tehniki analiz, rentgenstrukturalaýyn we rentgenfazalaýyn analiz, elektron mikroskopiýasy, kombinasiýalaýyn serpikdirme spektrleri we elektron paramagnit rezonansydyr.

3.3. KRISTALLIKI SILIKATLAR

3.3.1. Kristalliki ýagdaýyň aýratynlyklary

Maddalar üç — gaty, suwuk we gaz görnüşli agregat ýagdaýlarda duş gelýärler. Maddanyň gaty halynyň iki: kristalliki we amorf görnüş bolýar. Amorf görnüşüň hususy ýagdaýy aýna görnüşli halydyr. Esasy agregat ýagdaýlaryň hersi biri-birinden material bölejikleriniň hereketiniň aýratynlyklary bilen tapawutlanýarlar. Kristallik ýagdaýdaky maddada material bölejikleriň orunlary belli, pugta berkidilen, butnamaz ýagdaý-da bolýarlar.

Kristalliki ýagdaýyň esasy alamaty — uzak ara tertibiň bolmagydyr. Uzak ara tertip diýlip, islendik uzak aralyklarda berjaý edilýän, bölejikleriň yrgyldylarynyň merkezleriniň ýerleşişiniň kesgitli kanunalaýyklygyna düşünilýär. Başgaça aýdylanda, atomlar kristallardaky şol bir konfigurasiýa ähli üç ölçegde-de, deň aralykda (interwalda) gaýtalanýan ýagdaýda ýerleşýärler.

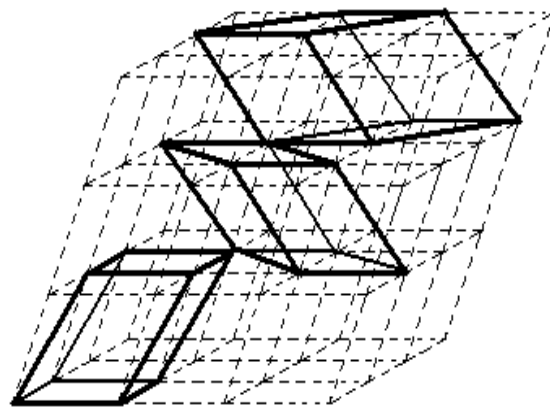
Şeýle gaýtalanýan konfigurasiýa kristalyň elementar öýjüginde emele getirýär, olaryň jemi bolsa, öz gezeginde, giňişlik gözenegini döredýär. Gözenek elementar öýjükleriň gyraňyny gyraňyna goýmak arkaly formirlenýär (7-nji surat). Gözenegiň şol bir giňişliginde gaýtalanma parallelopipedleri islendik görnüşde saýlanyp alnyp bilner, ýöne, şunlukda alnan elementar öýjükleriň göwrümi, haýsy usul bilen gurlandygyna garamazdan, üýtgemän galýar.

Kristallaryň esasy häsiýetleriniň biri — *a n i z o t r o p i ý a d y r*, ýagny ýagny häsiýetleriň ölçeg ugruna baglylykda olaryň üýtgemegidir. Şonuň bilen birlikde kristal — *b i r j y n s l y* jisim, sebäbi onuň birmeňzeş formaly we orientirlenen iki sany meýdançasyny tapaawutlanmaýan häsiýetlere eýedir. Tekizlikleýin köpgyraňlyklary emele getirme ukyby, ýa-da *ö z - ö z ü n d e n g y r a ñ l a n m a u k y b y* — kristalliki maddalaryň ýene bir wajyp häsiýetleriniň biridir. Mundan başga-da, *s i m m e t r i ý a n y ñ* görnüşleri boýunça tapawutlanýarlar.

Giňişlikleýin gözenegi umumy görnüşde aralarynyň göni bolmadyk α , β we γ burçlary bolan üç sany özara deň bolmadyk a , b we c oklar bilen häsiýetlendirilýär. Ýöne kristallaryň aglabasynyň kesgitli bir simmetriýa eýe bolan giňişlikleýin gözenegi bar. Meselem, biri-birlerine göre göni burç boýunça ýerleşen özara deň üç sany okly giňişlikleýin gözenek kubiki simmetriýa laýyk gelýär.

Hasaplasaň, giňişlikleýin gözenekleriň jemi 14 sany nusgawy görnüş bar.

Kristalliki maddalaryň gurluş-strukturasyny şertlendirýän tebigy faktorlara seredip geçeliň. Organiki däl birleşmeleriň gurluş-strukturalarynyň aglabasy, meselem, duzlar, silikatlar we çylşyrymly oksidler üçin baglanyşygyň ion nusgawy görnüş mahsusdyr. Şunuň ýaly gurluş-strukturalar üçin dürli koordinasiýalaýyn



7-nji surat. Giňişlikleýin gözenek.
Elementar öýjükleriň saýlap almagyň dürli
hili usullary görkezildi

sanlary bolan gurluş-strukturalaryň durnuklylygynyň geometriki çäklerini kesgitleýän elementleriň ion radiuslarynyň örän wajyp ähmiýeti bardyr.

Iki ion golaýlaşanda, olaryň soňraky ýakynlaşmagyna päsgel berýän, olaryň arasyndaky itekleýji güýçler atomara uzaklygyň kesgitli bir baha ululygynyň golaýynda birden ulalýar. Şu nukdaý nazardan ionlara her bir ion üçin belli radiusly galtaşýan sferalar hökmünde garasa bolýar. Ýöne, ionyň ululyk ölçeginiň onuň daşyny gurşaýan ionlaryň tebigatyna we sanyna baglydygyny belläp geçmeli. 1-nji tablisada silikatlaryň düzüminde has köp duş gelýän elementleriň ion radiuslarynyň ululyklary getirildi. Bu radiuslar diňe ion baglanyşykly kristallara degişli we diňe hem kationlarynyň hem-de anionlarynyň ýakyn töwereginiň gurşawynda alty iony bolan konfigurasyýasyna laýyk gelýär. Silikatlaryň mysalynda, meselem, $Si-O$ baglanyşygyň takmynan $0,16\text{ nm}$, uzynlygy şol elementleriň tablisada getirilen ion radiuslarynyň jeminden ep-esli azdyr. Bu bolsa $Si-O$ baglanyşygyň kem-käsleýin ion hem-de kem-käsleýin kowalent bolýandygyndandyr.

Kislorodyň anionynyň ululyk ölçeginiň silikatlarda has giňden duş gelýän Si , Al , Na , Mg we Fe kationlaryňka garanda ep-esli uly bolmagy adatdan daşary wajyp hakykatdyr. Mundan başga-da, minerallaryň aglabasynda we silikatlaryň gurluş-strukturasynda kislorod agdyklyk edýän ion bolmagynda galýar. Şonuň üçin hem ionlaryň gurluş-strukturasyndaky umumy gaplanyşy, esasan, kislorod ionlarynyň gaplanyşy bilen kesgitleýär. Kislorodyň iň golaý duran atomlarynyň merkezleriniň ortaça aralygy takmynan $0,270\text{ nm}$ -e deňdir.

1-nji tablisa

Ion radiuslary*

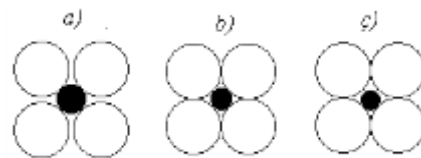
Ion	Radiusyň ululygy, nm	Ion	Radiusyň ululygy, nm	Ion	Radiusyň ululygy, nm
Li^{1+}	0,068	Ba^{2+}	0,138	V^{5+}	0,040
Na^{1+}	0,098	B^{3+}	0,020	V^{4+}	0,061
K^{1+}	0,133	Al^{3+}	0,057	As^{5+}	0,047
Cu^{1+}	0,098	Si^{4+}	0,039	Fe^{2+}	0,080
Be^{2+}	0,034	Ti^{4+}	0,064	Fe^{3+}	0,067
Mg^{2+}	0,074	Zr^{4+}	0,082	Cr^{3+}	0,064
Ca^{2+}	0,104	Sn^{4+}	0,067	Mn^{2+}	0,091
Zn^{2+}	0,083	Pb^{4+}	0,076	Mn^{3+}	0,070
Sr^{2+}	0,120	Pb^{2+}	0,126	O^{2-}	0,136
Cd^{2+}	0,099	P^{5+}	0,035	F^{1-}	0,133

*) Maglumatlaryň alnan ýeriniň salgysy: Г.Бокий. Кристаллохимия. М., «Наука», 1971.

Organiki däl birleşmeleriň gurluş-strukturalarynda uly bolmadyk kationlaryň töweregini birnäçe kislorod atomlary gurşap alýarlar. Adatça, anionlar kationyň töwerek-daşynda mümkin boldugyça dykyz ýagdaýda konsentrirenýärler. Şeýle birek-birege gyslyşykly galtaşan we göwrümi boýunça deň sferalaryň topary kada laýyk forma eýedir we merkezinde uly bolmadyk kation saklap biler. Hem-de tersine, kationlaryň anionlaryň töwerek-daşynda kadaly ýerleşmegi şeýle bir kanunala-

ýyk hem däl, sebäbi gurluş-strukturalarda kiçijik kationlar biri-birleri bilen galtaşmaýarlar.

Kation öz töwerek-daşyny gurşap alýan kislorod atomlarynyň kesgitli sany ýa-da koordinasiýalaýyn san arkaly häsiýetlendirilýär. Bu san merkezi atomyň we onuň goňşularynyň göräleýin ululyk ölçeglerine baglydyr. Gurluş-struktura diňe her bir ion garşylykly alamatly ionlar bilen galtaşanlarynda has durnukly bolýar (8-nji *a* surat). Anionlar biri-birleri bilen galtaşanlarynda, gurluş-strukturanyň durnuklylygy pes bolýar (8-nji *b* surat). Eger-de kation anionlaryň arasyndaky boşlukda erkin ýagdaý-da ýerleşýän bolsa, hem-de her bir anionyň merkezi atom bilen galtaşygy üpjün edilmese, onda gurluş-struktura durnuksyz bolýar we bu ýagdaý koordinasiýalaýyn sanyň üýtgemegine ýa-da ionlaryň doly de-rejede täzeden başgaça gurlan toparlara bölünmekle-rine getirip biler (8-nji *ç* surat).



8-nji surat. Dürli durnuklylyk derejeli gurluş-strukturalaryň çyzysy:

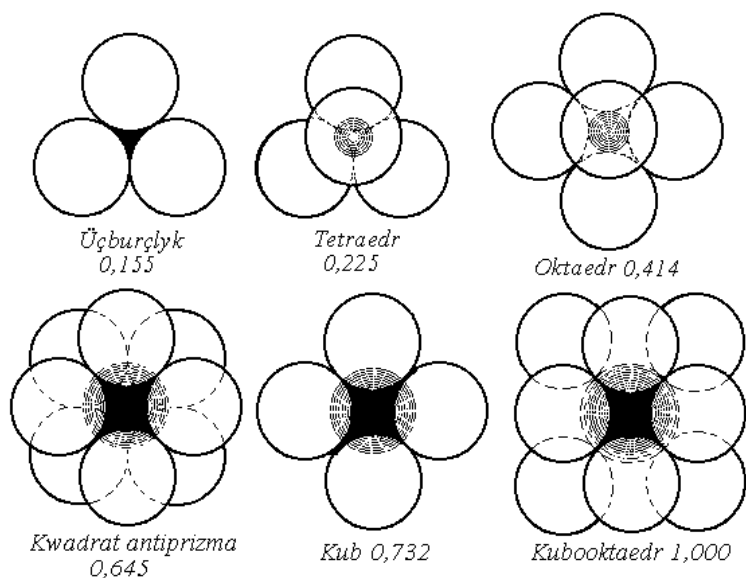
a – durnukly; *b* – durnuklylygy pes we *ç* – durnuksyz gurluş-struktura

Dürli koordinasiýalaýyn toparlaryň durnuklylyk çäkleri kationyň (r_k) radiusynyň anionyň (r_a) radiusyna bolan gatnaşygynyň ululygy bilen kesgitlenýär. Meselem, $r_k : r_a$ 0,155 ÷ 0,225 çäklerde koordinasiýalaýyn sany 3, 0,225 ÷ 0,414 çäklerde koordinasiýalaýyn sany 4, 0,414 ÷ 0,732 çäklerde koordinasiýalaýyn sany 6 we $r_k : r_a$ 0,732-den ýokary bolanda koordinasiýalaýyn sany 8-den 12-ä çenli

bolan gurluş-strukturalar durnuklydyrlar (9-njy surat).

Gurluş-strukturanyň durnuklylygy saklanýan maksimal koordinasiýalaýyn sany $r_k : r_a$ ululykdan kesgitlenýär. Kiçi koordinasiýalaýyn sanyň bolmagynyň ähtimallygy aradan aýrylmaýar.

Koordinasiýalaýyn sanyň kationyň we anionyň radiuslarynyň gatnaşygyna baglydygy baradaky meselä arassa geometriki taýdan çemeleşmeklik ýönekeýleşdirilýär, sebäbi onda ionlara gysylmaýan togalak şarlar hökmünde garalyp geçilýär we olaryň polýarlaşmalary hasaba alynmaýar.



9-njy surat. Kationyň töwerek-daşyndaky toparlanyşyklar. Bu ýerde radiuslarynyň in pes (kation:anion) gatnaşygy görkezildi.

Polýarlaşma ionlaryň formasyny üýtgedýär, olaryň radiuslaryny we in uzak (maksimal) aralyklary kiçeldýär. Položitel zarýadlanan ion anionyň ýadrosyny itekleýär we oňa in ýakyn ýerleşýän otrisatel ionyň tarapyna köp otrisatel zarýad-

lary dartýar, şonuň netijesinde şol tarapda onuň hususy elektron buludynyň dykzlygy azalýar. Polýar-laşmagyň bir taraplaýyn täsiri netijesinde ionyň togalak şar görnüşi bozulýar. Ionyň radiusy näçe uly boldugyça, şonça-da ol ýeňil polýarlaşýar. Ion radiusy kiçi kationlar anionlara garanda gowşak polýarlaşýarlar.

Ionyň goňşy ionlary polýarlaşdyrmak ukyby barada aýdylanda bolsa, onda kationyň ululyk ölçegi näçe kiçi we goňşy ionlaryň zaryady näçe köp boldugyça, şonça-da ol ukyp güýçli bolýar.

Eger-de ionlaryň ululyk ölçegi koordinasiýalaýyn sana täsir edýän bolsa, onda koordinasiýalaýyn sanyň ululygy hem, öz gezeginde, ionlaryň ululyk ölçeglerine öz täsirini ýetirýär. Ion birleşmeleri üçin has giňden ýaýran koordinasiýalaýyn san 6-dyr. Koordinasiýalaýyn sanyň ulalmagy bilen ion radiusy hem ulalýar.

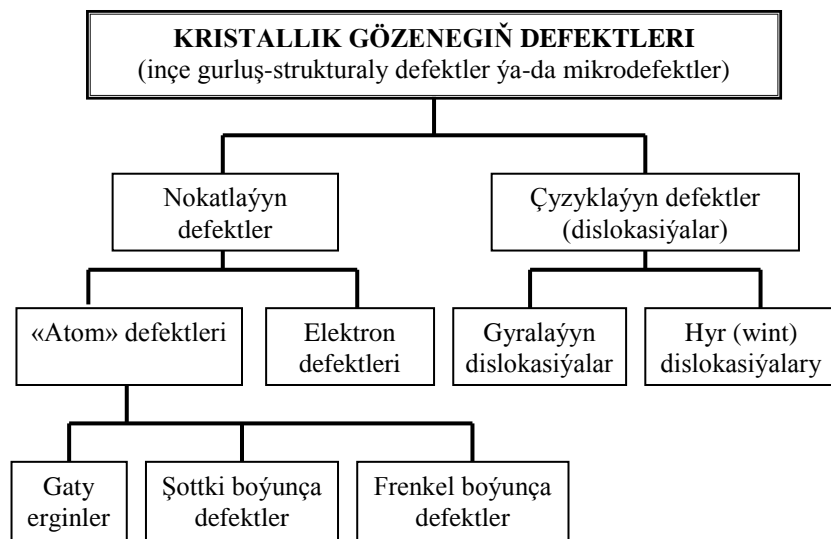
3.3.2. Kristallik gözenegiň defektleri

Hakyky bolmaly (ideal) kristala gözeneginiň giňişliginde atomlary (ionlary) tertipleşen we simmetriýanyň kanunlary pugta berjaý edilen ýagdaýda ýerleşen jisim hökmünde garalýar. Şunlukda elektronlar energiýasy iň pes (minimal) derejelerde bolmaly. Hakykatda bolýan real maddalarda geometriki we fiziki nukdaý nazardan hakyky bolmaly ideal düzüw kristaldan atomlary tertipleşdirilmän ýerleşdirilen — amorf ýa-da aýna görnüşli jisimlere üznüksiz geçýär. Hakyky bolmaly ideal kristal ýaly doly derejede tertipsiz gurluş-strukturaly amorf jisim hem bu hataryň gyraky agzalary bolup durýarlar. Iş öüzünde bolsa, şol hataryň aralyk agzalary bilen iş salynýar. Hakykatda bolýan real kristallaryň bir bölegi tertipsizlik derejesi ujypsyz hakyky bolmaly ideal diýen ýaly kristallara goşulýarlar. Öz gezeginde hakykatda bolýan real amorf jisimler käbir tertiplilik derejesini saklaýarlar. Hakykatda bolýan (real) kristalyň ideallaşdyrylan atomlarynyň ýerleşişleri geometriýa taýdan dogry kristallardan gurluş boýunça üýtgeşmelerine, ýagny her dürli ýoýulmalaryna ýa-da bozulmalaryna, adatça, kristallik gözenegiň defektleri diýilýär. Defektler hakykatda bolýan real kristallaryň häsiýetlerine öz uly täsirlerini ýetirýärler, köp halatlarda bolsa, defektsiz kristala ýakyn gurluş-strukturaly kristallara mahsus bolmadyk aýratyn häsiýetleriň ýüze çykmagyna şert döredýär.

Defektler *gödek* we *inçe* gurluş-strukturaly bolýarlar.

Gödek gurluş-strukturaly defektleriň hataryna iki ölçegli we üç ölçegli makrodefektler girýär. Iki ölçegli defektleriň mysallary: *kristalyň mozaika görnüşli gurluş-strukturasy* atly defekti, zireleriň gyralarynyň we gaplanyşynyň defektleri; üç ölçegli defektleriň mysallary: kristaldaky öýjükler, jaýryklar, kristalyň içine başga bir fazanyň girmegi we onuň bitewiliginiň bozulmagynyň beýleki görnüşleri bolup durýar. Mikroskop astynda gaty ulaldylanda, hatda daşyndan göräýmäge diýseň kämil kristalyň gyraňynda hakyky bolmaly ideal ýagdaýdan ol ýa-da beýleki burça gyşaran aýratyn meýdançajyklary — bloklary görse bolýar. Başgaça söz bilen aýdylanda, hakykatda bolýan real kristal bloklardan düzülen mozaika ýaly görünýär. Bloklaryň içinde kristallaryň geometriki dogry gurluşa gaty ýakyn bolýar. Bloklaryň özleri biri-birlerine görä oklarynyň gyşarmasy gyşarmasy birnäçe burç sekundyna ýa-da minudyna barabar aralyklara daşlaşýarlar. Aýratyn alnan bloklaryň ölçeg ululyklary takmynan $10^{-3} \div 10^{-5} \text{ cm}$ -e deňdir.

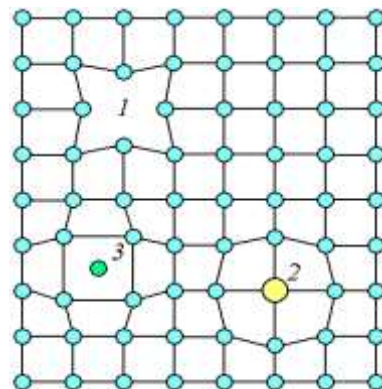
Inçe gurluş-strukturaly defektlere nokatlaýyn, çyzyklaýyn, üst-ýüzleýin we göwrümleýin defektler degişlidirler. Inçe gurluş-strukturaly defektleriň nusgawy görnüşler boýunça bölünişiniň çyzysy 10-njy suratda berildi.



10-njy surat. Inçe gurluş-strukturaly defektleriň nusgawy görnüşleri

Nokatlaýyn defektler. Ion kristalyny (silikatlaryň kristallarynyň esasy bölegi şeýle görnüşde) gurluş-strukturalaryndaky nokatlaýyn ýa-da atomlaýyn defektlere Şottki we Frenkel (wakansiýalar) boýunça hem-de goşundeýy atomlar bilen baglanyşykly (gaty haldaky erginler) degişlidirler. Nokatlaýyn defektlere elektron defektleri hem girýär.

Defektiň tebigaty dürli görnüşde bolup biler we mikroderejedäki (atomlaryň, elektronlaryň) defektlerinden başlap, tä mikrogöwrümdäki defektlere çenli giňişliklere ýaýlyp gidýär. Ol ýa-da beýleki defektleriň eýeleýän, şol tertipleşdirilen ýagdaýy bozulan ýaýlanyň (gözenegiň ýoýlan ýeriniň) ölçeg ululyklaryna baglylykda, olary arassa geometriki alamat bolan defektiň «ölçegliligi» boýunça toparlara bölünýär («ölçeglilik» — munuň özi defektiň tutýan makroskopiki (gödek) giňişligi boýunça eýe bolan ölçeg sanydyr). Defektleri şu toparlara bölünilişi boýunça nol ölçegli (nokatlaýyn), bir ölçegli, iki ölçegli we üç ölçegli defektlere bölünýärler. Ilkinji golaýlaşmada nol ölçegli defektler ähli ugurlar boýunça kristalldaky atomyň ýa-da elektronyň ölçeg ululyklary bilen deňeşdirip boljak ýoýulma giňişligini eýeleýär. Bir ölçegli defektleriň haýsy hem bolsa bir ugurdan (olar beýleki ugurlarda nol ölçegli bolýarlar), iki we üç ölçegli defektleriň bolsa, degişlilikde, — iki we üç ugurlardan atomlaryň ölçeg ululyklaryndan ep-esli uly giňişligi bar.



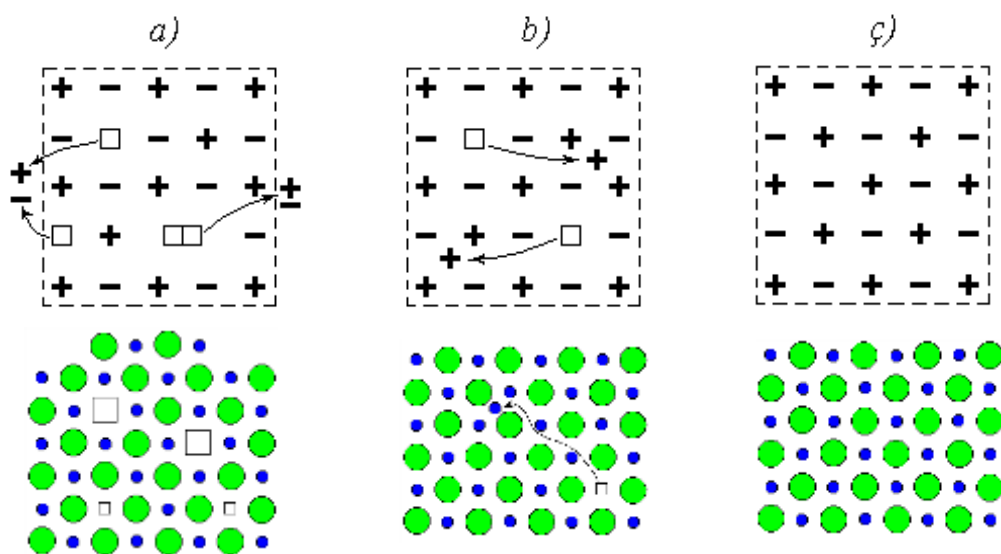
11-nji surat. Nol ölçegli atomlaýyn defektleriň nusgawy görnüşleri:

- 1 – wakansiýa (eýelenmedik ýer); 2 – gözenegiň düzümindäki goşundy atom; 3 – düwünara giňişlikdäki goşundy atom

Nol ölçegli we bir ölçegli defektler kristalyň mikrodefektlerine ýa-da onuň inçe gurluş-strukturalarynyň defektlerine degişlidir. Nol ölçegli defektler elektronlaýyn we atomlaýyn defektlere bölünýär. Elektronlaýyn defektlere artykmaç elektronlar, deşikler, eksitonlar degişlidirler. Nol ölçegli atomlaýyn defektlere (11-nji surat) wakansiýalar (gözenegiň eýelenmedik düwünleri, ýagny boş ýerler) maddanyň hususy atomlarynyň sazlaşykly tertipde (regulýar) ýerleşişinde (gözenegiň düwünlerinde), olaryň ýerini çalyşýan goşundy atomlar, şeýle hem gözenegiň düwünara giňişliklerinde irregulýar ýagdaýda ýerleşen (dislosirlenen) hususy ýa-da goşundy atomlar girýär (düwünara giňişlikde ýerleşýän bölejiklere, käte, düwünara ýa-da interstisial bölejikler hem diýilýär). Bir ölçegli defektlere gyralaýyn we wint şekilli dislokasiýalar degişlidir.

Gaty jisimleriň fizikasynda kristalliki gözenegiň defektleriniň öwrenilmegine uly üns berilmegi, olaryň kristalliki maddalaryň häsiýetlerine ägirt uly täsiriniň bardygyny bilen şertlendirilýär. Mundan başga-da defektler käte gaty jisimlerdäki kristallaryň ösmegi, massageçiriş (diffuziýa) ýaly proseslere, öz aýgytlaýjy gaty fazalaýyn täsirleşmeler, gyzartma, rekristallaşma we ş.m.-ler ýaly, silikat we beýleki eremesi kyn metal däl materiallaryň tehnologiýasynyň wajyp prosesleriniň kinetikasyny kesgitleýän täsirini ýetirýär.

Öňden belläp geçilişi ýaly, atomlaýyn nol ölçegli ýa-da nokatlaýyn defektlere wakansiýalar, gözenegiň sazlaşykly tertipde (regulýar) düwünlerindäki goşundy atomlar we düwünleriň arasynda dislosirlenen (paýlanyp ýerleşdirilen) goşundy atomlar degişli bolup durýarlar. Defektleriň bu nusgawy görnüşleri kristallaryň gözeneginde, umuman aýdylanda, aýratynlykda-da duşup biler, ýöne olar, köplenç, biri-birleri bilen utgaşan (kombinirlenen) ýagdaýda gatnaşýarlar. Şuňa baglylykda, atomlaýyn nol ölçegli defektler aşakdaky nusgawy görnüşlere: gaty erginlere (stehiometriki däl defektleri hem öz içine alýar), Şottki we Frenkel boýunça defektlere bölünýärler.



12-nji surat. Ion kristalynyň gurluş-strukturasynda Şottki (a) we Frenkel (b) boýunça nokatlaýyn defektleriň çyzylaýyn şekillendirilişi (ç — defektsiz hakyky bolmaly ideal gözenek)

Şottki we Frenkel boýunça defektler. Şottki we Frenkel boýunça defektler kristalyň gözeneginde tertipleşmedik ýagdaýda ýerleşen «hususy» bölejikler (atomlar ýa-da ionlar) bilen baglanyşykly ýylylyklaýyn deňagramly defektlere degişlidir. Şunuň ýaly ýerleşiş, eger-de bölejik gözeneginiň düwünindäki sazlaşykly tertipdäki (regulýar) ýerini eýelenmedik (wakant) ýagdaýda goýup, taşlap gidende ýüze çykýar. Bölejikleriň gözeneginiň düwüninden çykyp, ýerini üýtgetmeginiň hasabyna gözenekdäki defektleriň emele gelmeginiň iki sany mümkinçiligi bar. Olaryň biri Ýa.I.Frenkel, beýlekisi W.Şottki tarapyndan poslulat hökmünde hödürlendi.

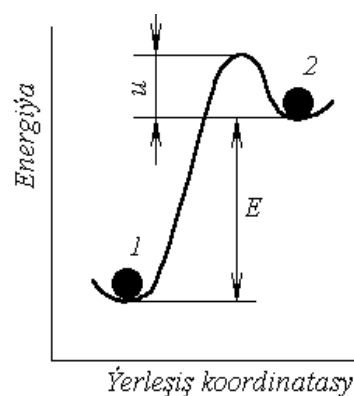
Eger-de atom (ion) gözeneginiň düwünini taşlap, onda wakansiýa galdyryp, gözeneginiň çäginde daşyna kristaly gurmaklygy dowam etdirmek bilen onuň üst-ýüzüne çyksa, onda gözenekde diňe wakansiýalar galýarlar. Defektiň gözenekdäki eýelenmedik (wakant) düwünli görnüşine Şottki boýunça defekt diýilýär (12-nji *a* surat), ýagny Şottki boýunça defektler käbir ionlar kristalyň üst-ýüzi boýunça ýerini üýtgedende we kristallik gözeneginiň «eýelenmedik» düwünü — *w a k a n s i ý a* ýüze çykanda emele gelýärler. Şunlukda gözeneginiň elektrik bitaraplygy saklanyp galýar. Wakansiýalaryň položitel (kation) hem-de otrisatel (anion) görnüşleri bolýar. Anion we kation wakansiýalaryň konsentrasiýalary takmynan deň mukdarda bolýar. Anion wakansiýasynyň duran ýerine golaý ýerleşýän anion göçüp biler, üstesine-de, şunuň bilen bir wagtda wakansiýalar yza tarap — ters ugra hereket edýärler. Kation wakansiýanyň ýerine diňe kation göçüp biler.

Atom ýa-da ion gözeneginiň düwüninden çykyp, ol ýerde wakansiýa (boş ýer) galdyryp, düwünden belli bir uzaklykda duran düwünara giňişlige geçmek bilen ýerini üýtgedip bilýär. Şunuň ýaly wakansiýa-düwünara atom (ion) jübüti görnüşinde döreýän defekte Frenkel boýunça defekt diýilýär (12-nji *b* surat). Başgaça aýdylanda, Frenkel boýunça defektler ionlar kristallik gözeneginiň düwüninden düwünara giňişlige ýerlerini üýtgedenlerinde döreýärler.

Adatça, ion kristallaryndaky bu defektler diňe kationlar arkaly emele getirilip bilnerler, sebäbi olar ululyk ölçegleri boýunça anionlardan has kiçi we ýerlerini ýeňil üýtgedýärler. Düwünarada duran kation goňşy kationy itekläp çykaryp biler.

Frenkel boýunça defektler gözeneginiň wakant düwünleriniň we düwünara giňişlikdäki atomlaryň özara deň mukdaryndan ybaratdyr. Defektleriň bu nusgawy görnüşü dörände kristallik gözeneginiň E energiýasy ýokarlanýar (13-nji surat), emma şol bir wagtda ulgamyň entropiýasy, ýagny tertipsizlik derejesi hem ulalýar. Ýokarlandyrylan temperaturalarda ulgamyň termodinamiki durnuklylygyny kesgitleýän erkin energiýa ($F = E + pV - TS$) iň pes minimal ýagdaýda bolýar (deňlemäniň TS agzasy ulalýar).

Atom düwünara giňişlige geçendäki energiýanyň üýtgemegi ep-esli derejede kristalliki gözeneginiň



13-nji surat. Ionyň gözeneginiň kadaly düwüninden düwünara giňişlige geçende potensial energiýanyň üýtgemegi:
1 – gözeneginiň düwünü;
2 – düwünara giňişlik

gurluşyna we şol atomyň häsiýetlerine baglydyr, Ionyň düwünara giňişlige geçiş energiýasyny ýokary derejelerinde Frenkel boýunça defektler göze dürtülip duran mukdarda emele gelmeýärler. Eger-de gözenekde iri düwünara boşluklar bar bolsa, onda şeýle defektleriň döreýiş energiýasy pes bolýar we olar has ýygy-ýygýdan duş gelýär. Mundan başga-da, Frenkel boýunça defektler güýçli polýarlaşma ukyply ionlary bolan kristallarda ýüze çykýar we oksidlerde hem-de kowalent maddalarda seýrek duş gelýär.

Şottki boýunça defektler — konsentrasiýalary deňagramlylykda saklanýan hem položitel, hem-de otrisatel ionlaryň wakansiýalarynyň bir wagtda emele gelmegidir. Wakansiýalaryň bolmagy şu ýagdaýda hem kristalliki gözenegiň energiýasyny ýokarlandyrýar we entropiýany ulaldýar. Eger-de temperatura ýokarlansa, onda wakansiýalaryň belli bir kesgitli lonsentrasiýalarynda in pes (minimal) erkin energiýa gazanylýar.

Nusgalaýyn kowalent görnüşli baglanyşygy bolan kristallarda wakansiýalaryň emele gelmegi himiki baglanyşyklaryň üzülmegi we wakansiýa bilen araçäkde ýerleşýän atomlarda doýgun däl walentlikleriň ýüze çykmagy bilen şertlendirilendir. Şonuň üçin hem wakansiýa käbir elektrik zaryadyny özünde göterýär.

Şottki boýunça defektleriň emele gelme energiýasy Frenkel boýunça defektleriňkä garanda biraz ýokary. Meselem, aşgar-galogenid kristallarynda Şottki we Frenkel boýunça defektleriň emele geliş energiýasy, degişlilikde, 2 we 1,5 V-a barabardyr.

Hakykatda bolýan real kristallarda, adaty, defektleriň nusgawy görnüşleriniň ikisi-de bilelikde bolýarlar. Gör, näme üçin wakansiýalaryň orunlarynyň eýelenmegi we atomlaryň düwünara giňişlikler boýunça böküp geçmeleri parallel ýagdaýda amala aşyrylýar ekeni? Kristalda her bir berlen temperaturada diňe bir defektleriň döremeginiň prosesi bolup geçmän, eýsem şol bir wagtda olaryň «bejerilmegi» hem amala aşýar, hem-de bu garşylykly ugurlarda geçýän prosesleriň arasynda kesgitli bir deňagramlylyk emele gelýär. Temperaturanyň ýokarlanmagy defektleriň sanynyň köpelmegine getirýär.

Şottki we Frenkel boýunça defektlerkristallardaky defektleriň migrasiýasynyň netijesinde ion geçirijilige we diffuziýa öz täsirini ýetirýär. Defektleriň bolmagy gaty haldaky täsirleşmeler, gyzartma we beýlekiler ýaly prosesler üçin ähmiýeti ägirt uludyr.

Frenkel we Şottki boýunça defektler emele gelmeginiň esasy sebäbi — atomlaryň (ionlaryň) ýylylyk yrgyldylarydyr. Adaty temperaturalarda atomlaryň yrgyldylarynyň amplitudasy deňeşdirilende kiçi bolýar (gözenegiň periodynyň ululygynyň $\sim 5 \div 10\%$ -ini tutýar). Ýöne, atomlar gözenekde pugta ylalaşykly yrgyldamaýarlar, şonuň üçin hem hatda şu şertlerde-de energetiki fluktasiýalaryň hasabyna, atomlaryň biri gözenegiň düwüninden çykmak üçin ýeterlik energiýany goňşy atomlardan alyp bilýär. Üstesine-de, bu proses ýokarlandyrylan temperaturalarda geçýär, şunlukda şunuň ýaly şertlerde atomlaryň yrgyldylarynyň bady güýçlenýär. Şeýlelikde, absolýut noldan tapawutly temperaturalardaky islendik kristal elmydama agzalan ýylylyk defektleriniň belli bir mukdaryny özünde saklaýar.

Frenkel we Şottki boýunça defektleriň emele gelmegi üçin belli bir energiýanyň (defektiň emele geliş prosesiniň işjeňleşdiriş energiýasynyň) harçlanmagyny

talap edýär, emma ol Gibbs energiýasynyň kiçelmegine getirýän gözenegiň tertipleşdirme derejesiniň ýokarlanmagynyň hasabyna energiýanyň ulalmagy bilen geçýär. Diýmek, şuna meňzeş defektleriň energetika taýdan bähbidi (amatlylygy) bar we kristalyň durnuklylygynyň artmagyna getirýär. Bu ýerden, Frenkel we Şottki boýunça ýylylyk defektleriniň deňagramlydygy we her bir temperatura olaryň kristaldaky belli bir konsentrasiýasynyň degişlidigi gelip çykýar.

Ýylylyklaýyn defektiň döremeginiň ähtimallykly prosesdigi, atomyň düwünden kristalyň üst-ýüzüne ýa-da düwünara giňişlige termiki işjeňleşdirilýän fluktasiýalaýyn geçişiniň ähtimallygy bolsa, $\exp(-E/kT)$ ululyga (bu ýerde E – defektiň emele gelme prosesiniň işjeňleşdiriş energiýasy, k – Bolsman hemişeligi we T – absolýut temperatura) proporsional bolýandygy sebäpli, T temperaturada, berlen defektiň deňagramly konsentrasiýasy hem şol ululyga proporsionaldyr. Eger-de gözenegiň düwünleriň umumy sanyny N bilen bellense, N_i – düwünara giňişlikleriň sany; n – wakant düwünleriň mukdar sany; n_i düwünara giňişlikdäki atomlaryň mukdar sany we α – düwünara giňişlikleriň sanynyň gözenegiň düwünlerine bolan gatnaşygy ($\alpha = N_i/N$) bolsa, onda $n \ll N$ we $n_i \ll N$ we N_i bolan ýagdaýynda, öz düzüminde atomlaryň diňe bir gärnüşini saklaýan kristallardaky wakansiýalaryň (n/N) we düwünleriň arasyndaky bölejikleriň (n_i/N) konsentrasiýasy

$$\frac{n}{N} \approx \exp\left(-\frac{E_V}{kT}\right),$$

$$\frac{n_i}{N} \approx \alpha \cdot \exp\left(-\frac{E_V}{kT}\right).$$

aňlatmalar arkaly kesgitlener, bu ýerde E_V – wakansiýalaryň emele geliş prosesiniň işjeňleşdiriş energiýasy, E_F – wakansiýa-düwünaradaky atom jübütiniň döreyiş prosesiniň işjeňleşdiriş energiýasy.

Getirilen deňlemelerden, Şottki we Frenkel boýunça defektleriň deňagramly konsentrasiýasynyň temperaturanyň we işjeňleşdiriş energiýasynyň peselmegi defektleriň deňagramly konsentrasiýasynyň ulalmagyna getirýär. Adaty temperaturalarda nokatlaýyn ýylylyk defektleriniň konsentrasiýasy, deňeşdirilende, biçak uly däl, emma ýokary temperaturalarda ep-esli bahalara ýetýär. Meselem, altyn üçin, adaty temperaturada wakansiýalaryň konsentrasiýasy $\sim 10^{-15}$ ýetýär (ýagny 10^{15} atoma bir wakansiýa), eräp akma temperaturasynyň (1063°C) golaýynda bolsa, 10^{-4} (10000 atoma bir wakansiýa) çenli köpeliýär.

Nokatlaýyn defektleriň emele geliş prosesiniň işjeňleşdiriş energiýasy olaryň görnüşlerine, maddanyň himiki tebigatyna we onuň gurluş-strukturasyna bagly bolup durýar, şonuň üçin hem islendik molekulýar däl kristalyň gözeneginde nokatlaýyn defektleriň bir wagtda ähli görnüşü bar bolsa-da, adaty, olaryň käbirleri (pes işjeňleşdiriş energiýalary) beýlekilerden agdyklyk edýär. Beýleki deň alnan şertlerde, Şottki boýunça defektleriň emele geliş energiýasy Frenkel boýunça defektleriňkiden pes, sebäbi atomy düwünara giňişlikde ýerleşdirmek üçin, adaty, ep-esli energiýa sarp etmeli bolýar. Şuna baglylykda, Şottki boýunça defektler Frenkel boýunça defektlere garanda has aňsat emele gelýärler. Meselem, NaCl üçin düwünara giňişliginde wakansiýa-kation jübütiniň döreyiş energiýasy $7 \div 8$

eV , şol bir temperaturada wakansiýalaryň emele geliş energiýasy bolsa, bary-ýogy 2 eV . Şonuň üçin hem, $NaCl$ -de wakansiýalar bar, emma düwünara giňişliklerde asla ýok diýen ýaly. Misiň kristalynda $1000^{\circ}C$ temperaturada wakansiýalaryň konsentrasiýasy $\sim 10^{-4}$, düwünara atomlarynyňky bolsa, $\sim 10^{-39}$ -a deň. Şeýle hem, defektleriň döremegi kristallik gözenegiň gurluşyna, ionlaryň polýarizasiýalaýyn häsiýetlerine we beýleki faktorlara bagly bolup durýar. Meselem, uly boşluklary bolan gurluş-strukturaly kristallarda ýa-da, haçanda, atomlaryň hem-de kationlaryň ölçeg ululyklarynyň tapawudy has uly bolanda, Frenkel boýunça defektler aňsatlyk bilen ýňze çykýarlar, sebäbi şeýle ýagdaýlar kationlaryň düwünara giňişliklerinde ýerleşişlerini ýeňilleşdirýärler. Mundan başga-da, Frenkel boýunça defektler polýarlaşyp bilujulugi güýçli kristallarda has ýygy-ýygýdan duş gelýär, bu hem olaryň düwünara giňişliklerde ýerleşmeklerini aňsatlaşdyrýar (meselem, $AgBr$ -niň düwünara giňişliginde köp sanly kümüş kationlary bar). Şottki boýunça defektleriň ýüze çykmagy üçin tersine, birmeňzeş atomlardan (ionlardan) emele gelen gözenekli, ýa-da kationlary we anionlary ölçeg ululyklary boýunça düýpli tapawutlanýan (meselem, aşgar metallaryň galogenidleri) kristallar amatly bolýar.

Frenkel boýunça arassa görnüşdäki, ýagny haçanda wakansiýalaryň sany düwünara giňişligindäki atomlaryň sanyna deň bolandaky defektler diňestehiometriki düzümlü kristallarda bolýar, adatça, koordinasiýalaýyn gözenekli hakykatda bolýan (real) kristallarda şeýle ýagdaý gabat gelmeýär. Şottki boýunça defektler hem kation, hem-de anion wakansiýalarynyň hasabyna ýüze çykyp biler. Ionly kristallarda, köplenç, wakansiýa jübütleriniň, ýagny kationyň we anionyň öň duran ýerlerinde wakant düwünleriň emele gelmegi energetika taýdan has amatly bolýar, sebäbi, şunlukda, kristalyň üst-ýüzüniň hem-de tutuşlygyna gözenegiň elektrik bitaraplylygyny (elektrik neýtrallygyny) saklamak ýeňil düşýär. Ýöne, umuman aýdylanda, bu hökman hem däl we kationyň hem-de anionyň ýylylyklaýyn wakansiýalarynyň deňligi hakykatda bolýan real kristallarda berjaý edilmeyär.

Hakykatda bolýan real kristallarda ýylylyklaýyn fluktasiýalaryň täsiri astynda, her bir berlen temperaturada, diňe bir defektleriň döreýiş prosesi bolup geçmän, eýsem, şol bir wagtda, wakansiýalaryň we düwünara giňişliklerde dislosirlenen bölejikleriň hereketleriniň hasabyna olaryň ýitip gidiş, ýagny «bejeriliş» prosesi-de amala aşýar. Bu biri-birlerine garşylykly ugrukdyrylan prosesleriň geçmegi netijesinde, her bir temperaturada emele gelýän we düzedilip «bejerilýän» defektleriň arasyndabelli bir kesgitli deňagramlylyk ýola goýulýar (durugyşýar), ýagny öňden belläp geçilişi ýaly, her bir temperatura defektleriň deňagramly konsentrasiýasy degişli bolup durýar, Emma kristalyň düzüminde nokatlaýyn defektleriň agdyklyk edýän (deňagramly bolmadyk) sany hem bolup biler. Meselem, eger-de berlen temperaturada düzüminde wakansiýalaryň ýa-da düwünara atomlarynyň deňagramly konsentrasiýasy bolan kristal alnyp, ýeterlik derejede çalt sowadylsa, onda olar «doňan» ýagdaýda galýarlar we pes temperaturada şol kristalda ondaky defektleriň agdyk, şol temperatura üçin deňagramly bolan konsentrasiýadan aşýan sany galýar. Kristalyň gyzdrylmagy şeýle termodinamiki durnuksyz defektleriň ýitip gitmegine («bejerilmegine») ýardam berýär.

Atomlaryň kristalliki gözenekdäki nokatlaýyn defektleriniň belli bir häsiýetleri bolýar. Meselem, ion kristallaryndaky wakansiýalar zarýad göteriji bolup hyz-

mat edýärler, onsoň hem, kation wakansiýasy otrisayel zarýady, anion wakansiýasy bolsa, položitel zarýady göterýär. Elbetde, wakansiýada zarýadyň hut özi bolmaýar, ýöne onuň daşynda gözenegiň berlen düwünini taşlap giden iona bahasy boýunça deň, zarýadyna bolsa, ters gelýän alamaty bolan zarýad ýerleşdirilýärendäki ýaly elektrik meýdany ýüze çykýar. Islendik nokatlaýyn defektler ýylylyk fluktasiýasynyň täsiri ýa-da kristala elektrik meýdanynyň goýulmagy netijesinde kristallik gözenekde migrasiýa (diffuziýa) ukyply bolýarlar. Meselem, düwünara giňişligindäki kation degişli derejede oýandyrylanda goňşy düwünara giňişlige geçip biler, goňşy ionyň wakant düwüne süýşüp, ýerini üýtgetmeginiň hasabyna, ýagny ionlaryň we wakansiýalaryň öz aralarynda ýerleşiş nokatlaryny yzygider üýtgetmekleri arkaly wakansiýalar migrirleýärler (diffuziýanyň wakansiýalaýyn mehanizmi diýlip atlandyrylýan şeýle ýerlerini üýtgetmelerde wakansiýalaryň bir ugra bolan hereketi ionlaryň beýleki tarapa süýşmegine ekwiwalentdir). Nokatlaýyn defektler, ýönekeý ýagdaýda, assosiatlary — goňşy kristallografiki ýerleşiş nokatlary eýeleýän defektleri emele getirip, biri-birleri bilen özara täsirleşip bilýärler. Meselem, gözenekde wakansiýalaryň baglanyşan toparlary (klasterler) ýüze çykyp bilerler. Baglanyşan jübütler izolirlenen wakansiýalara garanda, çalt, üçem klasterler bolsa, has çalt diffundirleýärler.

Frenkel we Şottki boýunça nokatlaýyn defektler kristallik jisimleriň häsiýetleriniň köpüsine düýpli täsirini ýetirýär. Hususan-da, olaryň kristallarda bolmaklary we migrasiýa bolan ukyby kristallik gözenekdäki ionlaryň elektrik geçirijiligine we üstaşyr massageçiriş (diffuziýa) prosesleriniň geçmegine şert döredýär (defektsiz hakyky bolmaly (ideal) kristallarda, iş ýüzünde, massageçiriş bolmagy mümkin däl). Şunuň bilen baglylykda, nokatlaýyn defektleriň bolmagy silikatlaryň we kyn ereýän metal däl materiallaryň tehnologiýasynyň tizlikleri material bölejikleriň diffuziýasynyň tizligi bilen kesgitlenýän gaty fazalaýyn täsirleşmeler, gyzartma, rekristallaşma we ş.m.-ler ýaly wajyp proseslerini tizlendirýär. Şottki boýunça defektleriň emele gelmegi kristalyň göwrüminiň giňelmegine (gözenegiň düwünlerinden aýrylyp daşlaşýan atomlaryň kristalyň üst-ýüzüniň gurulmagyny dowam etdirmeginiň hasabyna, ol «çişýän» ýaly bolýar) we onuň dykzlygynyň kiçelmegine getirýär (Frenkel boýunça defektleriň emele gelmegi, her näme bolsa-da, ilkinji golaýlaşmada, dykzlygyň üýtgemegine getirmeýär).

Gaty haldaky erginler. Goşundylar bilen baglanyşykly defektleriň biri gaty haldaky erginlerdir. Tebigatda absolýut arassa maddadan ybarat kristallar düýbünden ýokdur. Her bir madda goşundynyň, ýagny keseki maddanyň atomlarynyň ol ýa-da beýleki mukdaryny özünde saklaýar. Iň arasa himiki maddalar goşundylaryň 10^{-6} %-den hem köp mukdaryny ýa-da öz komponentleriniň biriniň agdyklyk edýän mäscherini öz içine alýar. Bu bolsa, ölçegi 1 cm^3 göwrümlü kristalda sany 10^{15} az bolmadyk atomlaryň bardygyny aňladýar.

Ähli goşundylary dört topara bölse bolar: 1) esasy madda bilen gaty haldaky erginleri emele getirýän goşundylar; 2) esasy madda bilen gaty haldaky erginleri döretmeýän goşundylar; 3) himiki birleşmeleri emele getirýän goşundylar we 4) mehaniki goşundylar.

Silikatlaryň aglabasy gaty haldaky erginleri emele getirmäge, ýa-da izomorfizme ýykgyň edýärler. Bu bolsa dürli hili düzümlü silikatlaryň köp görnüşiniň bolmagyna şert döredýär. Gaty haldaky erginleriň fiziki häsiýetleri eredilen maddanyň konsentrasiýasynyň üýtgemegi bilen kem-kemden üýtgeýär, ýöne, hatda kristalda eredilen goşundynyň mukdary juda ujypsyz bolanda hem, sap arassa kristallaryň häsiýetlerinden ep-esli derejede tapawutlanýar. Bu ýagdaý keseki maddanyň atomynyň gözenege, esasy maddanyň atomynyň ýerini eýeläp, ony ýeterlik derejede ýoýmagy bilen düşündirilýär. Gaty haldaky erginleri, umumy ýagdaýda, üýtgeýän düzümlü bir jynsly kristalliki fazalar hökmünde häsiýetlendirse bolar. Öz aralarynda üýtgeýän düzümlü gaty haldaky fazalary emele getirýän maddalar, adaty, bir simmetriýalar synpynda kristallaşýarlar we parametrleri kybapdaş bir meňzeş gözenekleri bolýar. Gaty haldaky erginlerde goşundynyň atomlary ýa-da ionlary esasy maddanyň kristalliki gözeneginiň eýeleýärler, ýöne biri-birlerine görä tertipsiz ýagdaýda paýlanyp ýerleşýärler. Goşundynyň atomlarynyň ýa-da ionlarynyň düwünara giňişlige girizilen halatlary hem bolmagy mümkin.

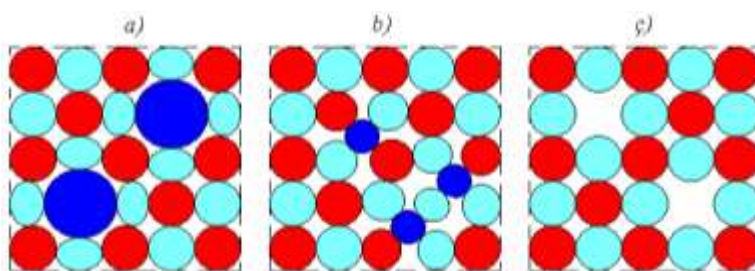
Eger-de garylan kristallar dürli hili düzümlü kristallaryň garyndysy bilen deňeşdirilende has pes energiýasy bolanda, gaty haldaky erginler durnukly bolýarlar. Erkin energiýa aşakdakydeňleme boýunça kesgitlenýär:

$$F = E + pV - TS,$$

bu ýerde E – kristalliki gözenegiň energiýasy, entropiýa S bolsa, onuň gurluş-strukturasynyň tertipsizlik derejesiniň ölçegi.

Eger-de gözenekde tertipsiz — bulam-bujar atomlar girizilende gözenegiň energiýasy ýokarlanýan bolsa, onda emele gelýän gaty haldaky ergin durnukly (stabil) däl hem-de ulgam özbaşdak iki sany kristallik fazany döretmäge ymtlyşy ýüze çykarýar. Beýleki bir tarapdan, eger-de keseki atomlaryň girizilmegi gözenegiň energiýasyny örän aşakladýan bolsa, onda ulgam täze tertipleşdirilen fazany emele getirmäge ymtylýar. Energiýanyň ujypsyzja üýtgemeginde keseki atomlaryň tertipsiz ýagdaýda ýerleşdirilmeginiň netijesinde entropiýanyň ýokarlanmagy erkin F energiýanyň peselmegine alyp barýar we ulgam stabil ýagdaýa geçýär (durnuklanýar).

Kesgitli gurluş-strukturaly gaty haldaky erginler — düzümi, täze fazalar ýüze çykmazdan, kesgitli çäklerde (gomogenlilik diýlip atlandyrylýan giňişlikde) üýtgäp bilýän ýeke-täk kristalliki fazadan ybarat bolýar. Gaty haldaky erginleriň birnäçe nusgawy görnüşi bar (14-nji surat). Iki nusgawy görnüş — gaty haldaky çalşyrylma erginleri (I jynsly gaty haldaky erginler — esasy madda-nyň ionlary goşundynyň ionlary bilen çalşyrylýar) we gaty haldaky girizilme erginleri (II jynsly gaty haldaky erginler — I jynsly erginlerden tapawutly-lykda, gurluş-strukturasynda bir elementiň atomy beýleki bir



14-nji surat. Gaty haldaky erginleriň nusgawy görnüşleri:
a – çalşyrylma; b – girizilme; c – aýrylma

elementiň atomlaryny çalyşman, eýsem olaryň aralaryndaky boşluklarda ýerleşýän üýtgeýän düzümlü fazalar, ýagny goşundynyň atomlary ýa-da ionlary kristalliki gözenegiň düwünara boşlugyna girizilýär) haýsy hem bolsa bir kristallik birleşmäniň gözenegine başga bir birleşmäniň atomlary ýa-da ionlary girizilende (gözenekde «eredilende») emele gelýärler. Üstesine-de, gaty haldaky çalşyrylma erginleri emele gelende, esasy maddanyň (matrisanyň) «hususy» atomlary girizilen atomlara çalşylýar, gaty hal-daky girizilme erginleri emele gelende bolsa, bu atomlar matrisa bolup hyzmat edýän maddanyň gözeneginiň düwünara giňişliginde ýerleşýärler. Gaty haldaky girizilme erginleri esasy maddanyň we goşundynyň atomlarynyň ululyk ölçeglerin-de ep-esli tapawut bolanda emele gelýärler. Şeýle-de, komponentleriň ikisiniň hem himiki baglanyşygynyň nusgawy görnüşi düýbünden başga hili bolup biler.

Gaty haldaky erginleriň üçünji nusgawy görnüşi keseki atomlaryň ýa-da ionlaryň gözenege girizilmegi bilen baglanyşykly bolman, eýsem berlen birleşmäniň olaryň stehiometriki düzüminden kadadan bir tarapa kesgitli çäklerde gysarýar. Şunuň ýaly gaty haldaky erginlere stehiometriki däl defektler diýilýär (olar üçin käte gaty haldaky aýrylma defektleri ady hem ulanylýar — kristallik gözenegiň esasy maddanyň ionlary tarapyndan eýelenmedik düwnleri bolýar).

Gaty haldaky erginler haýsy bolsa-da, aýratyn bir kadadan çykýan hadysa däl. Tersine, bu real (hakykatda bolýan) maddalara mahsus ýagdaý, sebäbi gaty halda biri-birine düýbünden eremeýän madda ýokdur. Edil şonuň ýaly-da, düzümi öz stehiometriki düzümine elmydama laýyk gelýän birleşme iş ýüzünde gabat gelmeýär.

Gaty haldaky çalşyrylma erginleri. Hem tebigy hem-de tehniki silikatlarda gaty haldaky erginleriň emele gelmegi, ýagny izomorfizmiň kadadan çykma ýagdaý däl-de, eýsem kanunalaýyk ýagdaýa ýakyndygyny belläp geçmek gerek. Silikatlaryň tehnologiýasyna has mahsus gaty haldaky erginler — gaty haldaky çalşyrylma erginleri.

Eger-de bir maddanyň atomlary ýa-da ionlary başga bir maddanyň gözenegine girizilip, onuň gözeneginiň düwünlerindäki hususy atomlaryny ýa-da ionlaryny çalyşsa, onda gaty haldaky çalşyrylma erginleri emele gelýär.

Gaty haldaky çalşyrylma erginleri diýip, haýsy hem bolsa bir kristalliki maddanyň (erginler ýa-da matrisalar) gurluş-strukturasyndaky atomlaryň ýa-da ionlaryň başga bir (erän) maddanyň statistiki çalşylmagy bilen, onuň kristalliki gözeneginiň sazlaşykly tertipdäki (regulýar) düwünlerini eýeleýän atomlarynyň ýa-da ionlarynyň çalşyrylmagy netijesinde emele gelýän erginlere aýdylýar.

Şeýle hem, gaty haldaky çalşyrylma erginlerini (14-nji *a* surat) köplenç garyşan kristallar we izomorf garyndylar diýip atlandyrýarlar, gaty haldaky çalşyrylma erginleriniň emele gelme prosesine bolsa, *izomorf çalşyrylma* diýilýär.

Izomorf çalşyrylmalar minerallarda örän köp duş gelýär, silikat minerallary üçin bolsa, olar kadadan çykma däl-de, eýsem kanuny halatlar bolmagynda galýar. Silikatlaryň ýönekeý himiki birleşmäniň düzümine eýe wagty örän seýrek bolýar. Tebigy silikatlaryň we tehniki önümleriň düzümindäki silikatlaryň häsiýetleriniň

aýratynlyklarynyň biri — olaryň hut olardaky köp sanly izomorf çalşyrylmalaryň bardygy bilen baglanyşykly çylşyrymly himiki düzümidir. Izomorf çalşyrylma has hem gatlakly we karkasly gurluş-strukturaly silikatlara mahsusdyr.

Gaty haldaky çalşyrylma erginleri emele gelende, umuman alnanda, hem kationlar, hem anionlar biri-birlerini çalşyp bilýärler. Meselem, forsterit $2MgO \cdot SiO_2$ bilen faýalitiň $2FeO \cdot SiO_2$ arasynda döreýän gaty haldaky erginleriň — oliwinler emele gelende, Mg^{2+} we Fe^{2+} kationlaryň özara çalşyrylmagy ($Mg^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ nusgawy görnüşli çalşyrylma) bolup geçýär, gaty haldaky ergin KCl bilen KBr arasynda emele gelende bolsa, $Cl^- \rightleftharpoons Br^-$ nusgawy görnüşli çalşyrylma amala aşýar. Şeýle hem, käbir maddalaryň gurluş-strukturasynda aýratyn bloklar (domenler) başga bir anionlarynyň gaplanyşy meňzeş bloklara çalşylyp bilner.

Käbir maddalar, meselem, olary erginlerinden bilelikde kristallaşdyryp alnan halatynda, gaty haldaky erginleri diýseň aňsatlyk bilen emele getirýärler. Ýöne, köplenç, meselem, silikat ulgamlarynda gaty haldaky erginleri almak üçin ep-esli işjeňleşdiriji energiýa talap edilýär, şonuň üçin hem, olaryň emele gelmegi her hili termiki prosesler (ýokary temperatura çenli gyzdyrylma, eredip akdyryp, soňra kristallaşdyrma, gidrotermal prosesler) bilen baglanyşyklydyr.

Esasy maddanyň gurluş strukturasyna girizilýän keseki atomlaryň ýa-da ionlaryň mukdary dürli hili bolup biler. Käbir maddalar öz aralarynda giň möçber çäklerinde, tä hususy atomlaryny başga bir atomyň atomlaryna doly çalyşýança, garyşyp bilýärler. Şeýle ýagdaýda gürrüň gaty haldaky erginleriň üznüksiz hatary, doly garyşmaklyk ýa-da kämil izomorfizm barada barýar. Şeýle maddalara, meselem, üznüksiz gaty haldaky erginleri — oliwinleri emele getirýän $2MgO \cdot SiO_2$ we $2FeO \cdot SiO_2$ degişlidirler. Üstesine-de, forsteritiň $2MgO \cdot SiO_2$ gurluş-strukturasynda demriň kationlary magniniň kationlaryna we, tersine, faýalitiň $2FeO \cdot SiO_2$ gurluş-strukturasynda magniniň kationlary demriň kationlaryna ($Mg^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ nusgawy görnüşli çalşyrylma) doly derejede çalşyp bilerler. Albit $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ we anorit $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ kationynyň iki görnüşli çalyşýan ($Na^+ + Si^{4+} \rightleftharpoons Ca^{2+} + Al^{3+}$ nusgawy görnüşli çalşyrylma) plagioklazlar diýlip atlandyrylýan (hek-natrili meýdan şpatlary) üznüksiz gaty haldaky erginleri emele getirýärler we beýl. Emma mukdar taýdan çalşyrylma diňe kesgitli çäklerde has ýygy-ýygýdan bolup geçip biler, şol çäklerden daşarda gaty haldaky erginler emele gelmeýär. Şeýle ýagdaýda gaty haldaky erginleriň çäklendirilen hatary, çäkli garyşmaklyk ýa-da kämil däl izomorfizm barada aýdylýar (juda ujypsyz we örän az ereýjiligi ýüze çykandaky gaty haldaky erginleriň emele gelmegine endokriptiýa — maskalaşmak diýilýär). Meselem, $\alpha\text{-}2CaO \cdot SiO_2$ kalsiniň we magniniň ortosilikatlarynyň ulgamynda 1580°C temperaturada diňe takmynan 10% (mol) $2MgO \cdot SiO_2$ eredip bilýär ($Ca^{2+} \longrightarrow Mg^{2+}$ nusgawy görnüşli çalşyrylma), $MgO - CaO$ ulgamynda — 2370°C -da birneme 10% (mas.)-den azrak CaO eredýär ($Mg^{2+} \longrightarrow Ca^{2+}$ nusgawy görnüşli çalşyrylma), CaO bolsa, takmynan 15% (mas.) MgO eredip bilýär ($Ca^{2+} \longrightarrow Mg^{2+}$ nusgawy görnüşli çalşyrylma). Berlen birleşmeleriň jübüti üçin olaryň biri-birlerinde eräp bilijiligi dürli hili bolup biler. Bu hadysa ugrukdyrylan (polýar) izomorfizm diýilýar, onda bir madda başga bir maddada aňsatlyk bilen we köp

mukdarda beýleki maddanyň gurluş-strukturasyna girýär, tersine eremek ýagdaýy bolsa çetin (kyn) bolýar. Şeýle m

Şeýle hem, gaty haldaky erginler emele gelende, ereýän maddanyň atomlarynyň eredijiniň gözenegine (matrisa) girizilmegi matrisa bolup hyzmat edýän maddanyň gurluş-strukturasynyň üýtgemegine alyp barmaýandygyny belläp geçmeli. Üstesine-de, berlen ulgamda, meselem, kämil izomorfizmde bir gaty haldaky ergin ýa-da, has takyk aýdylanda, gaty haldaky erginiň bir gurluş-strukturalaýyn nusgawy görnüşi, kämil däl izomorfizmde — iki ýa-da ondan-da köp (eger-de birleşmeleriň polimorfizmi bar bolsa) gaty haldaky erginleriň dürli hili: biri birinji birleşmäniň gurluş-strukturasynyň esasynda, beýlekisi — ikinji birleşmäniň gurluş-strukturasynyň esasynda gurluş-strukturalaýyn nusgawy görnüşleri emele gelýär.

Atomlaryň ýa-da ionlaryň başga bir maddanyň gurluş-strukturasyna girip bilijilik ukyby, bir tarapdan, atomlaryň ýa-da ionlaryň hususy häsiýetleri (ölçeg ululygy, zarýady, elektron gurluşy) bilen, beýleki tarapdan gaty haldaky erginleri emele getirýän maddalaryň kristallik gurluş-strukturasynyň aýratynlyklary bilen kesgitlenýär.

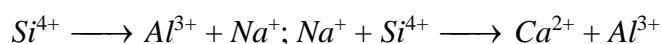
Gaty haldaky çalşyrylma erginleriniň ýa-da garyşan kristallaryň döremegi aşakdaky şertler ýerine ýetirilende mümkin bolýar:

1) orun çalyşýan bölejikleriň ölçeg ululyklarynyň ýakynlygy ($\pm 15\%$ -iň çäklerinde). Ýöne himiki elementleriň orun çalşyp bilijiligine komponentleriň ikisiniň hem gurluş-strukturasyndaky elementar öýjükleriň molekulýar göwrümi ýa-da ölçeg ululygy özüniň uly täsirini ýetirýär. Meselem, ýönekeýje gurluş-strukturalarda Na^+ iony Li^+ ionyny ion radiuslarynyň ölçeg ululyklarynyň düýpli tapawutlanýandygy — degişlilikde, $0,098\text{ nm}$ we $0,068\text{ nm}$ bolýandygy zerarly çalşyryp bilmeýär. Emma şol agzalan ionlar biri-birlerini has çalşyrymly, meselem, $LiMnPO_4$ we $NaMnPO_4$ birleşmelerde çalşyryp bilýärler. Bu ýagdaýda elementar öýjükleriň ululyk ölçegeleleriniň biri-birlerine görä tapawudy az. Diýmek, örän wajyp faktorlar aşakdakylardyr:

2) kristallik gözenegiň öýjügiň ululyk ölçegeleiniň we formasynyň ýakynlygy;

3) çalşyrylma wagtynda himiki baglanyşygyň nusgawy görnüşiniň üýtgemezligi. Misiň we natriniň bir deň ululyk ölçegele bar — $0,098\text{ nm}$, ýöne natriniň we misiň birleşmeleriniň himiki baglanyşyklarynyň nusgawy görnüşleriniň düýpli tapawutlanýandygy zerarly, olar, iş ýüzünde, biri-birlerini çalyşmaýarlar;

4) Çalşyrylýan komponentleriň zarýadlarynyň alamatlarynyň gabat gelmegi. Gaty haldaky erginler emele gelende çalşyrylýan ionlaryň walentlikleriniň deň bolmalydygynyň ähmiýeti ep-esli pes, sebäbi esasy we goşundy ionyň walentlikleriniň dürli hililiginiň öwezi goşmaça ionlary girizmek arkaly doldurylyp bilner. Meselem, Si^{4+} iony Al^{3+} ionyna çalşyrylanda, položitel zarýadyň ýetmezçiliginiň öweziasgar ýa-da aşgar-ýer kationlarynyň položitel zarýady bilen doldurylýar. Çalşyrylýan elementleriň walentlikleriniň jemi deň bolmaly:



(meselem, albit $NaAlSi_3O_8$ bilen anortitiň $CaAl_2Si_2O_8$ arasyndaky gaty haldaky erginleriň üznüksiz hatary).

Şu agzalan şertler doly ýerine ýetirilende ereýjiligi çäklendirilmedik gaty haldaky erginler döreyär. Eger-de sanalyp geçilen düzgünlerden gyşarma belli çäklerden çykmasa, onda ereýjiligi çäkli gaty haldaky ergin emele gelip biler. Onsoň, eger-de şol düzgünleriň çäklerinden çykylsa, onda izomorfizm ýüze çykmaýar.

Ýöne walentlikleriň jeminiň deň bolmagyny berjaý etmezden hem izomorf garyndylaryň emele gelýän halatlary-da bolýar. Meselem, montmorillonit gurluş-strukturasy bolan toýunly minerallarda Mg^{2+} bilen Al^{3+} we Fe^{2+} ionlaryň özara çalşygynda gaty haldaky erginiň bolmagy adatydyr. Üç walentli Al^{3+} ionlaryň ýerini iki walentli Mg^{2+} we Fe^{2+} ionlar arkaly çalşyrylanda ýüze çykýan zarýad ýetmezçiligi toýunyň uşajyk bölejikleriniň üst-ýüzünde absorbirlenen, çalyşmaga ukyply ionlaryň hasabyna öwezi doldurylýar.

Köplenç her dürli ionlaryň birnäçesiniň birbada çalşyrylmaklary arkaly emele gelýän gaty haldaky erginler duş gelýärler. Kowalent baglanyşykly kristallarda walentliligi has ýokary orun tutujy atom (meselem, almazyň kristalyndaky azot atomy) özüniň doýgunlaşmadyk baglanyşygynyň birini saklap galýar. Munuň netijesinde şol walentliligiň öwezini dolup biljek haýsy hem bolsa başga bir maddanyň atomy kristala girizilip bilner. Diýmek, defektleriň bir nusgawy görnüşi beýleki defektleriň döremegine sebäp bolup biler.

Walentlilikleriň umumylaýyn deňliginiň saklanmagy başga bir ýol — gözenegiň düwünlerinde wakansiýalaryň döremegi arkaly amala aşyp biler. Magnezial şpinel $MgAl_2O_4$ bilen Al_2O_3 -iň arasynda gaty haldaky erginleriň üznüksiz hatary şeýdip emele gelýär. Şunlukda, her bir girizilýän iki sany Al^{3+} iony üç sany Mg^{2+} ionyny gözenegiň bir düwünini wakant (boş) goýup çalşyryrlar. Şpineldäki ýaly, bu hataryň ahyrky agzasy Al_2O_3 kislorod ionlarynyň merkezleşdirilen gyraňly kubiki gaplanylyşy-da bolýar, ýöne kation düwünleriniň umumy mukdarynyň 1/9 bölegi wakant ýagdaýda galýar.

Edil şonuň ýaly, ýöne anion wakansiýalarynyň ýüze çykmagy bilen gaty haldaky erginiň emele gelmegi CaO -ny ZrO_2 -ä girizilende hem bolup geçýär. Zr^{4+} ionlarynyň bir bölegi Ca^{2+} ionlary tarapyndan çalşyrylyp, flýuorit nusgawy görnüşli kubiki gözenegi bolan gaty haldaky ergin emele gelýär. Her bir şeýle oruntutmada elektrik bitaraplylygynyň saklanmak şerti boýunça kislorod ionlarynyň düwünleriniň biri wakant galýar.

Gaty haldaky girizilme erginleri. Bir maddanyň atomlary ýa-da ionlary başga bir maddanyň atomlarynyň ýa-da ionlarynyň ýerine çalyşman, eýsem, olaryň aralaryndaky boşlukda (14-nji *b* surat) ýerleşip bilerler. Şeýle ýadgaýda gaty haldaky girizilme erginleri emele gelýär.

Gaty haldaky girizilme erginleri diýip, bir maddanyň atomlarynyň ýa-da ionlarynyň başga bir maddanyň — eredijiniň kristalliki gözeneginiň boş ýerlerine (düzünara giňişligine) girizilmegi netijesinde emele gelýän erginlere aýdylýar.

Gaty haldaky şeýle girizilme erginleriň nusgawy görnüşiniň wekili girizilme fazalary diýlip atlandyrylýan — geçiş metallarynyň dykyz gaplanan gözenekleriniň düwünara giňişligine metal dälleriň, meselem, wodorodyň (gidridler), azodyň (nitridler), uglerodyň (karbidler) we ş.m.-leriň atomlary girizilende emele gelýän

birleýmelerdir. Girizilme fazanyň aýdyň mysaly hökmünde polady — demriň gözenegindäki uglerodyň gaty haldaky girizilme erginini görkezse bolar. Üýtgeýän düzümlü girizilme fazalarynyň gomogenliligi, köplenç, ep-esli giňişligi tutýar.

Gaty haldaky girizilme erginleriniň emele gelmeginiň mümkinçiligi gaty haldaky çalşyrylma erginleri üçin hem mahsus faktorlar arkaly, ýagny ionlaryny göräleýin ululyk ölçegleri, olaryň walentliligi, we himiki taýdan ukyplylygy bilen kesgitlenýärler. Girizilýän ionyň ululyk ölçegi esasy maddanyň kristallik gözenegindäki doldurylmadyk giňişlik boşluklarynyň ýa-da düwünara giňişlikleriň ululyk ölçegleri tarapyndan şertlendirilýär.

Düwünara giňişlige ionlaryň girizilmegi umumy elektrik bitaraplylygyny saklamagyň şertlerini ýerine ýetirmegi bilen hem baglanyşyklydyr. Bu ýagdaý — wakansiýalaryň, gaty haldaky çalşyrylma erginleriň ýa-da ionlaryň elektron gabygyndaky üýtgeşmeleriň emele gelmegi bilen geçip biler. Silikatlaryň köpüsinde düwünara giňişliklerde ýerleşýän Li^+ ýa-da Na^+ ionlar bilen goşmaça zaryadlaryň girizilmegi Si^{4+} ionlarynyň käbir böleginiň Al^{3+} ionlaryna çalşyrylmany arkaly bitaraplaşdyrylýar.

Gaty haldaky girizilme erginleriniň emele gelme şertleri köplenç halatlarda gaty haldaky çalşyrylma erginleriniň emele gelme şertlerine ters gelýär. Ilki bilen girizilýän atomlaryň ölçeg ululygy maddanyň-eredijiniň düwünara boşluklaryň göwrümüne laýyk gelmeli. Meselem, dykyz gaplanan gurluş-strukturalar üçin onuň ölçeg ululygy maddanyň-eredijiniň atomlarynyň ölçeg ululygyndan kiçi bolmaly, sebäbi diňe şunlukda girizilýän atomlar şeýle gurluş-strukturalaryň düwün aralaryn sygyp ýerleşip bilýärler. Metallaryň dykyz gaplanan kubiki we geksagonal gurluş-strukturalaryň esasynda $r_X/r_{Me} \leq 0,59$ gatnaşykda (r_X we r_{Me} — deňişlilikde, metal däl we metalyň atomynyň radiusy) girizilme fazalarynyň emele gelmegi mümkinçilik bolýar. Eger-de görkezilen gatnaşyk 0,41-den kiçi bolsa, onda metal däl atomlary metalyň dykyz gaplanan gurluş-strukturasynyň tetraedriki boşluklarynda, eger-de 0,41-den uly bolsa, onda oktaedriki boşluklarynda ýerleşýärler. Adatça, ýa tetraedriki boşluk, ýa-da oktaedriki boşluk doldurylýar, juda seýrek halatlarda ol we beýleki boşluklar eýelenýär. Doýgun (predel) halatlarda ähli tetraedriki boşluklar doldurylan ýagdaýynda girizilme fazalarynyň düzümi MeX_2 formula bilen (Me we X — deňişlilikde, metal we metal däl), oktaedrik boşluklaryň hemmesi doldurylanda bolsa, MeX formula arkaly aňladylýar, ýagny umumy ýagdaýda girizilme fazalarynyň düzümi $MeX_{\leq 1}$ we $MeX_{\leq 2}$ formulalara laýyk geler, adatça bu düzümler Me_4X , Me_2X , MeX , MeX_2 formulalara laýyk gelýär.

Gaty haldaky çalşyrylma erginlerinde tapawutlylykda, gaty haldaky girizilme ergini emele gelende girizilýän maddanyň atomlary esasy maddanyň atomlaryndan elektron gurluşy, polýarizasiýa häsiýetleri we himiki baglanyşygyň nusgawy görnüşleri boýunça görnetin tapawutlanyp bilerler. Şonuň üçin hem, meselem, girizilme fazalaryna kowalent-metallaýyn baglanyşygyň geterodesmiki (garyşdyrylan) görnüşi mahsus bolýar. Bu baglanyşyklaryň her biriniň paýy özara täsirleşýän atomlaryň elektron gurluşy we agzalan fazalaryň kristalliki gurluşynyň aýratynlyklary bilen kesgitlenýär.

Gözenegiň elektrobitalarynyň (elektroneýtrallygynyň) saklanma şerti, gaty haldaky girizilme erginler emele gelende hem ýerine ýetirilmeli. Adatça bu ýagdaý wakansiýalaryň döremeginiň, gaty haldaky erginleriň bir wagtda ýüze çykmagynyň ýa-da atomlaryň elektron gurluş-strukturalaryndaky üýtgemeleriň hasabyna gazanylýar.

Gaty haldaky çalşyrylma erginlerden tapawutlylykda, gaty haldaky girizilme erginlerdiňe çäkli ýagdaýda bolup bilýändigini belläp geçmeli, sebäbi, adatça, erediji komponentiň käbir kesgitli konsentrasiasynda gözenegiň dartgynlylygy girizilýän atomlaryň hasabyna şeýle bir ýokary derejä ýetýär weli, gaty haldaky erginiň bolup biljekdiginiň ähtimallygy juda pes.

Girizilme fazalarynyň häsiýetleriniň, meselem, metallardaky häsiýetnamalaryndan-da öňe geçýän, ýokary derejedäki gatylygy we kyn ereýjiligi ýaly häsiýetleriň aglabasynyň bolmagyna metalyň we metal däl d -elektronlaryň gatnaşmagyndaky berk kowalent baglanyşygynyň bolmagy şert döredýär. Şuňa meňzeş fazalaryň atomara metallik baglanyşygyň bolmagy sebäpli, olaryň metalliki ýylpyldysynyň, ýokary elektrik geçirijiliginiň bolýandygy, olaryň käbirleriniň bolsa, absolýut noluň temperaturasynyň golaýynda aşýan geçirijilikli ýagdaýa geçmegi düşnükli bolýar durubýär.

Stehiometriki däl defektler. Komponentleriň biriniň mukdary onuň stehiometriki düzümine laýyk gelmeýän maddalar hem köp duş gelýär. Şeýle kristallarda boşluklar ýüze çykýar, kadaly kristallarda bolsa, bu boşluklar, adatça, atomlar ýa-da ionlar tarapyndan eýelenilýär. Bu nusgawy görnüşiň üýtgeýän düzümlü fazalaryna gaty haldaky aýrylma erginler diýilýär, olary gurluş-strukturalaryna bolsa, defisitli ýa-da defektli (defektli) gurluş-strukturalar diýlip atlandyrylýar. Olaryň ýüze çykmagyelementleriň biriniň üýtgeýän walentliligi bilen baglanyşykly bolmagy mümkin.

Gaty haldaky koordinasiýaly (atom, ion ýa-da metalliki) gözenegi bolan himiki birleşmeleriň ahlisiniň üýtgeýän düzüminiň bardygy, ýagny şol birleşmäniň formulasy arkaly aňladylýan stehiometriki düzüminden belli bir derejede bir tarapa gyşarýandygyny ýüze çykarylandygy belli boldy. Stehiometriki düzümiň bozulmalarynyň araçäkli bahalarynyň içinde ýatýan giňişlige gomogenliligiň ýaýran ýeri ýa-da stehiometriki dälligiň ýaýran ýeri diýilýär. Diňe molekulýar gözenekli birleşmeleriň öz stehiometriki formulasyna laýyk gelýän hemişelik we üýtgemeyän himiki düzümi bolup biler.

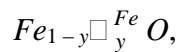
Stehiometriýadan bir tarapa gyşarmagyň özi gözenegiň ýa-da (stehiometriki däl) defektleriň berýän netijesidir. Olar (stehiometriki düzümi bilen deňeşdirilende), gözenekde anion wakansiýalarynyň (KCl , ThO_2 , CeO_2 , PbO , TiO we ş.m.) ýa-da gözenegiň düwünara giňişliginde kationlaryň (ZnO , CdO we ş.m.) bolmagy sebäpli artykmaç mukdar görnüşinde kationlaryň bolmagy netijesinde, gözenekde kation wakansiýalarynyň (FeO , NiO , FeS , TiO we ş.m.) ýa-da gözenegiň düwünara giňişliginde anionlaryň (UO_2 we ş.m.) bolmagy zerarly anionlaryň artykmaç mukdarynyň bolmagy netijesinde ýüze çykyp bilerler. Şol bir birleşmelerde defektleriň agzalan görnüşleriniň utgaşma kombinasiýalarynyň bolmagy hem mümkin.

Stehiometriki däl birleşmeler gomogenlilik giňişliginiň ýaýran çäginde üýtgeýän düzümlü ýeke-täk fazadan durýandygy sebäpli, olara gaty haldaky ergin hökmünde garasa boýar. Eger-de stehiometriýanyň bozulmagy gözenekde kation ýa-da wakansiýalarynyň bolmagy, ýagny gözenegiň deňişli anion ýa-da kation böleginde atomlaryň ýetmezligi netijesinde ýüze çykan bolsa, onda şeýle gaty haldaky erginlere käte gaty haldaky aýrylma erginleri hem diýilýär (14-nji ç surat), eger-de bu bozulmalar düwünara giňişliginde kationlaryň ýa-da anionlaryň artykmaç bolmagy bilendörän bolsa, onda şeýle gaty haldaky erginlere berlen birleşmäniň öz hususy anionlarynyň ýa-da kationlarynyň onuň kristallik gözenegine girizilen gaty haldaky ergini hökmünde bolar.

Stehiometriki däl birleşmeleriň ýüze çykmagy bilen kristalliki fazanyň daş-töwreginiň gurşawy, ýagny beýleki (gaz görnüşli, suwuk ýa-da gaty haldaky) fazalar bilen termodinamiki taýdan gutulgysyz madda çalşygynyň netijesinde amala aşýar. Stehiometriýadan gyşarma derejesi ilkinji nobatda birleşmäniň fiziki-himiki tebigatyna bagly bolup durýar we we dürli birleşmelerde dürli hili bolýar. Käte gomogenliligiň ýaýran ýeri (stehiometriki däl giňişlik) juda kiçi bolýar we onuň ýüze çykarylmagy ulanylýan barlag usullarynyň duýgurlygynyň ýeterlik derejede dældigi bilen çäklendirilýär. Şýle birleşmeler belli bir şert goýmak bilen gomogenliligiň ýaýran ýeri bolmadyk, ýagny düzümi hemişelik birleşme hökmünde garasa bolýar. Olara käte liniýalaýyn (çyzyklaýyn) fazalar diýilýär, sebäbi bu birleşmeleriň düzümi ýagdaý diagrammasynda dik çyzyk (wertikal liniýa) görnüşinde — deňişli düzümiň ordinatasy arkaly şekillendirilýär. Ýöne, diňe barlag usullarynyň ýeterlik derejede takyk dældigine koordinasion gözenekli kristallaryň gomogenlilik giňişliginiň ýoklugynyň şaýatlyk edýändigini belläp geçmeli. Diňe molekulýar kristallar hakyky liniýalaýyn fazalar bolup bilerler. Hatda düzümi hemişelik hasap edilýän $NaCl$ hem stehiometriýadan käbir kesgitli şertlerde düýpli gyşarma ýüze çykarýar: natriniň bugunda gyzdyrylanda natriniň atomlary-da $NaCl$ gözenegine girizilýärler (ýogsada, bu ýagdaý reňkiň açyk öwüşgininiň ýüze çykmagyna getirýär). Birleşmeleriň aglabasynda, meselem, metallaryň birleşmeleri, hususan-da, walentliligi üýtgeýän geçiş metallarynyň, şeýle hem eremesi kyn boridleriň, karbidleriň, nitridleriň, silisidleriň we ş.m.-leriň köpüsünde stehiometriýadan bir tarapa ep-esli gyşarmalar, gomogenliligiň giňişleýin ýaýran ýerleri ýüze çykýar.

Stehiometriki däl defektlere iki sany oksidiň mysalynda jikme-jik garap geçeliň:

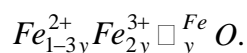
Wýustitiň FeO düzümi, ýagny onuň gomogenliliginiň ýaýran ýeri $100^{\circ}C$ temperaturada $Fe_{0,89}O$ -dan $Fe_{0,96}O$ -a çenli aralykda (adatça, $Fe_{0,95}O$ ýakynlaşyp) üýtgeýär. Düzümi boýunça FeO takyk laýyk gelýän birleşme durnuksyz we adaty şertlerde saklanyp bilmeýär («hyýaly» birleşme). Şeýlelikde, wýustitiň gözeneginde, stehiometrik düzümi bilen deňeşdirilende, demir atomlary ýetmezçilik edýär. Gurluş-struktura nukdaý nazaryndan wýustit gaty haldaky aýrylma erginine deňişli bolup durýar: onuň gözeneginde kislorod atomlary gözenegiň anion böleginiň ähli düwünlerini eýeleýär, gözenegiň kation böleginiň käbir düwünleri demriň atomlary bilen eýelenmeýär, ýagny wakant (boş) — eýelenmedik ýagdaýda galýarlar. Wýustitiň umumy formulasyny aşakdaky ýaly ýazsa bolar:



bu ýerde \square_y^{Fe} – gözenekdäki demriň eýeleýän bölegine degişli wakant düwüni aňladýar.

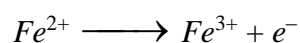
Meselem, $Fe_{0,89}O$ düzümi üçin $y = 0,11$ we demir oksidiniň formulasynyň görnüşi $Fe_{0,89}\square_{0,11}^{Fe}O$ bolar, bu ýerden bolsa, gözenegiň demre degişli düwünleriniň 11%-i wakant galýandygy gelip çykýar.

Wýustitiň gözeneginde Fe^{2+} kationlary, ýagny položitel zarýadlar ýetmezçilik edende, onuň elektrobitalaraplylygy bolsa, iki zarýadly Fe^{2+} kationlaryň bir böleginiň üç zarýadly Fe^{3+} kationlara $3Fe^{2+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + \square_y^{Fe}$ çyzy boýunça geçmeginiň hasabyna saklanýar. Şuny hasaba alyp, wýustitiň umumy formulasyny şeýle görnüşde şekillendirmek bolar:



Şeýlelikde, wýustitiň düzümindäki demir $Fe(II)$ we $Fe(III)$ ýagdaýlarda bolýar, şonuň üçin hemberlen stehiometriki däl birleşmä üç Fe^{2+} kationlaryny iki Fe^{3+} kationlarynyň ikisi bilen çalşyp, her şeýle çalşyrylmada kation wakansiýasyny emele getirmek arkaly ýüze çykarmagy bilen FeO oksidine Fe_2O_3 okside çalşyrylmagynyň gaty haldaky ergini hökmünde garamak bolar. Üç walentli demriň kationlary wakansiýalarda döreýär diýmäge esas bar. Şunlukda köp ölçegli agregatlaşmaga ukyply $[Fe_2^{3+}\square^{Fe}]$ kompleksler emele gelýärler, şunuň netijesinde $[Fe_2^{3+}\square^{Fe}]_n$ (bu ýerde n — 10...13-e çenli bolup bilýär) nusgawy görnüşli çylşyrymly kompleksler ýüze çykýar.

Titan TiO oksidiniň gomogenliliginiň ýaýran ýeri örän giň: meselem, $1200^\circ C$ temperaturada titan ýetmezçilikli $Ti_{0,83}O$ düzümden başlap, tä kislorod ýetmezçilikli $TiO_{0,88}$ düzümlü ýaýyl aralyga çenli ýaýylyp ýatyr. Hakykatda bolýan (real) ýagdaýda TiO_2 iki görnüşde — hem titan boýunça gaty haldaky ($Ti_{1-y}\square_y^{Ti}O$) aýrylma ergini, hem-de kislorod boýunça gaty haldaky ($TiO_{1-y}\square_y^O$) aýrylma ergini görnüşinde bolup bilýär, ýagny TiO_2 gözeneginde hem kation hem-de anion wakansiýalary bolup bilerler. Stehiometriki däl defektler kristallik maddanyň häsiýetlerine, hususan-da, olaryň elektrik geçirijiligine, düýpli täsir edýärler. Binar kristallik birleşmeleriniň aglabasy stehiometriýadan gyşaranda, olaryň elektrik geçirijiligi, adaty, ulalýar, bu bolsa, köplenç şeýle birleşmelerde dürli walentlilik ýagdaýyndaky ionlaryň bardygy bilen baglanyşyklydyr. Meselem, wýustitde, käbir Fe^{2+} kationlaryň ýerinde Fe^{3+} kationlaryň ýüze çykmagyny



proses görnüşde göz önüne getirse bolar, ýagny berlen ýagdaýda stehiometriki däl defekti potensiallaryň tapawudy birikdirilende elektrik geçirijiliginiň ulalmagyna şert döredýän erkin ýa-da gowşak baglaşan elektronlaryň çeşmesi bolup hyzmat edýär. Gäzenegiň düwünara giňligine girizilen metallaryň (meselem, Zn_{1+x} kristaldaky Zn) atomlary elektronlaryň donorlary bolup bilerler. Şeýle ýagdaýdaky metal dälleriň atomlary elektronlary tutup alyp galyp, we gözenekde deşikleriň

(meselem, UO_2 -deher bir girizilen kislorod atomyna iki sany deşik, ýagny iki sany U^{5+} döreyär, bu ýagdaý hem stehiometriki däl kristalyň elektrik geçirijiliginde yz galdyraýmaly) emele gelmegini üpjün edip, akseptorlar hökmünde çykyş edýärler.

Gaty haldaky erginleriň indiwiidual himiki birleşmelerden tapawutlylygy.
Gaty haldaky erginleriň gurluş-strukturasy. Goý, atomlaryň iki görnüşini (A we B) indiwiidual himiki birleşmäniň kristaly hem-de edil şonuň ýaly düzümlü, şol bir atomlary özünde saklaýan, ýöne gaty haldaky çalşyrylma ergini bar diýeliň. Şeýle ýagdaýda indiwiidual himiki birleşme gaty haldaky erginden ýeke-täk alamat — bu kristallaryň inçe gurluş-strukturasy boýunça ara tapawudyny bilip bolar.

Indiwiidual himiki birleşmäniň gurluş-strukturasynda A we B atomlar pugta tertipleşen ýagdaýda, hersi öz nokatlarynyň düzüw ulgamynda (gözenegiň düwünlerinde) ýerleşýärler. Gurluş-struktura gözenegiň iki bölümi barmyşyn diýip göz önüne getirse bolýar: biriniň düwünleri diňe A atomlar tarapyndan eýelenen, düzüminde B atomlary ýok, beýlekisini bolsa, diňe B atomlar eýeleýär, onuň düzümine A atomlar gatnaşmaýarlar, ýagny berlen düwün atomlaryň diňe bir görnüşü tarapyndan eýelenip bilinýär. Gaty haldaky erginde bolsa, A we B atomlar, birinjiden, nokatlaryň şol bir düzüw ulgamynda (gözenegiň düwünlerinde) we, ikinjiden, biri-birine bolan gatnaşyk boýunça statistika taýdan tertipleşdirilmedik ýagdaýda (ähtimallyk kanunyna laýyklykda) ýerleşýärler, ýagny gözenegiň berlen düwünü hem A atom, hem-de B atom tarapyndan eýelenip bilner. Atomyň her bir görnüşiniň gözenegiň islendik düwüninde bolup biljekdiginiň ähtimallygy şol atomyň gaty haldaky ergindäki atomlaýyn paýyna proporsionaldyr. Meselem, eger-de gaty haldaky erginde A atomyň 70%-i (at.), B atomyň bolsa, 30%-i (at.) bar bolsa, onda berlen düwünü A atomyň eýelejekdiginiň ähtimallygy 0,7, B atomyňky bolsa — 0,3. Gaty haldaky erginleriň şeýle gurluş-strukturasy izomorfizmiň, üýtgeýän düzümlü kristalliki fazanyň gözenegindäki ekwiwalent ýerleşme nokatlarynyň ulgamy boýunça, dürli elementleriň atomlarynyň (ionlarynyň) statistiki özara galyşyp biliş ukybyndan gelip çykýan kristallografiki many-mazmunynyň netijesi bolup durýar.

Gaty haldaky erginleriň inçe gurluş-strukturasyň rentgenografiki barlaglary olar baradaky düşüňjeleriň, olary doly derejede tertipleşdirip ýerleşdirilmedik, biri-birlerini özara çalşyp bilýän atomlardan ybarat ulgam hökmünde hasap etmekligiň köplenç o diýen bir hakykatda bolýan gelmeýändigini görkezdi.

Gaty haldaky çalşyrylma erginleriň gurluş-strukturasyň aýratynlyklary baradaky aýdylanlar gaty haldaky erginleriň beýleki — girizilme we aýrylma (stehiometriki däl birleşmeler) görnüşlerine-de degişlidir. Mundan başga-da, umumy ýagdaýda, gurluş-strukturadaky girizilen atomlaryň statistiki tertipleşdirilmän ýerleşdirilişi ýa-da gözenegiň wakant düwünleriniň edil şonuň ýaly ýerleşşi olaryň gurluş-strukturalary üçin mahsusdyr.

Gaty haldaky durnukly (stabil) erginleriň döremeginiň termodinamiki sebäpleri. Islendik öz-özünden amala aşýan prosesdäki ýaly, gaty haldaky durnukly (stabil) erginler diňe ulgamyň Gibbs energiýasy (garyşmagyň erkin energiýasy) ($\Delta G_{\text{garyş}} = \Delta H_{\text{garyş}} - T \cdot \Delta S_{\text{garyş}}$) peselende emele gelip biler, şunuň hasabyna ulgam energiýa harçlamakda utýar. Eredilýän komponentiň uly

bolmadyk mukdarynyň eredijiniň gurluş-strukturasyna gaty haldaky erginiň emele gelmegi bilen bilelikde girizilmegi-de, eýýäm S entropiýanyň birden ulalmagyna getirýär. Munuň özi — gaty haldaky erginler emele gelende, eredilen maddanyň atomlarynyň ýa-da ionlarynyň eredijiniň tertipleşdirilen gurluş-strukturasynda tertipleşdirilmedik ýagdaýda ýerleşmekleriniň netijesidir, tertipleşdirilen ulgamdan tertipleşdirilmedik (ýa-da tertipleşdirilişi pes) ulgama geçilende entropiýanyň ýokarlanmagy bolup geçýär.

Şeýlelikde, gaty haldaky erginler emele gelende, $\Delta S_{\text{garyş}}$ hemişe noldan uly, diýmek, $\Delta G_{\text{garyş}} < 0$, ýagny gaty haldaky erginleriň emele gelmegi ulgam üçin energetika taýdan bähbitli, sebäbi ol Gibbs energiýasynyň peselmegi bilen bilelikde geçýär. Şu ýerden, gaty haldaky durnukly erginleriň öz-özünden döremeginiň ýeke-täk sebäbiniň entropiýanyň ulalmagydygy gelip çykýar.

Kristallaryň keseki goşundylar bilen hapalanmagynyň gutulgysyzdygyny goşundynyň az mukdarynda, gaty haldaky erginleriň emele gelme prosesi elmydama garyşma ($\Delta G_{\text{garyş}}$) energiýasynyň otrisatel bahasyna alyp barýandygyny görkezip, termodinamika taýdan subut etse bolýar.

Şeýlelikde, islendik tertipleşdirilen kristallik jisim öz gurluş-strukturasyna atomlary onuň gurluş-strukturasynda tertipleşdirilmedik ýagdaýda ýerleşýän keseki goşundylaryň käbir mukdaryny «öz içine çekip almaga» ymtylýar, sebäbi şunlukda tertipleşdirilen ulgamyň durnuklylygy ýokarlanýar (durnukly «tertiplilige» elmydama käbir «tertipsizlik» gerek). Hut şunuň üçin hem aşa arassa maddalary almaklyk adatdan daşary, çözmese kyn mesele bolup durýar.

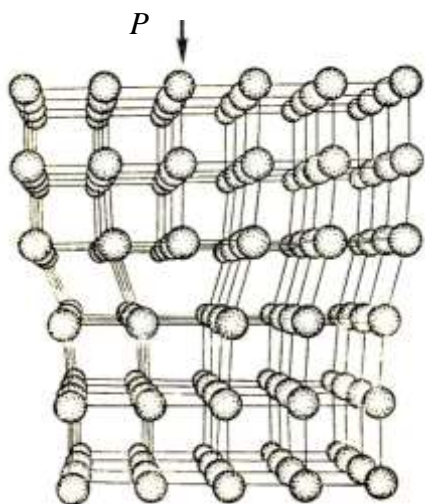
3.3.3. Dislokasiýalar

Dislokasiýalar gözenegiň liniýalaýyn defektlerine, ýagny tutýan ýeriniň uzaklygy bir ugra atomlaryň ýa-da ionlaryň ölçeg ululyklaryndan has köp geçýän giňişligi gurşap alýan defektlere degişlidir. Gözenegiň ýoýulmagynyň häsiýet aýratynlygy boýunça arassa görnüşdäki dislokasiýalar gyralaýyn (liniýa) we hyrlaýyn (wint) görnüşlere bölünýärler. Hakykatda bolýan real kristallarda dislokasiýalar ýokarda agzalan iki görnüşiniň hem utgaşdyrylan ýagdaýyndan ybaratdyr. Olara garyşan dislokasiýalar diýilýär. Dislokasiýalar kristallik jisimleri içki dartgynlygynyň çeşmesi bolup hyzmat edýär, olar hatda daşky ýüklemelerden azat kristallarda-da deformasiýa we dartgynlyk meýdanlaryny döredýärler.

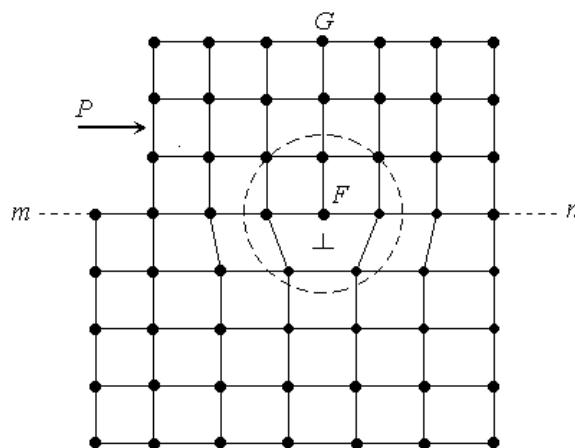
Dislokasiýalar nazaryetinde esasy düşüňjeleriň biri dislokasiýalar çyzygydyr (liniýasydyr). Dislokasiýa çyzygy diýip, kristaldaky göz önüne getirilýän hyýaly, gözenegiň uzaboýuna (iň ýakyn golaýyna) iň köp (maksimal) ýoýulmalarynyň üýşýän (konsentrirenlän) çyzyga aýdylýar. Hakykat ýüzünde dislokasiýalar ýüze çykanda, kristallik gözenegiň dislokasiýa liniýasyny gönüden-göni gurşap alýan giňişliklerden başga ähli ýeri ýoýulmadyk görnüşde saklanyp galýar. Dislokasiýa çyzygy hökman göni çyzyk bolmaly däl, onuň epinli ýerleri basgançaklary, ýagny islendik görnüşi bolup biler. Bu çyzygyň kristalyň içinde soňunyň ýokdugy (üzülmeýändigini), gaýtam onuň üst-ýüzüne çykýandygy, halka

emele getirip, özi-özüne ýa-da başga dislokasiýa gyzygy bilen sepleşýändigini onyň aýratynlygydyr.

Gyralaýyn dislokasiýa. Gyralaýyn dislokasiýanyň alamaty — kristalyň bir böleginde onuň beýleki böleginde dowamy artykmaç («kesilen» ýa-da «gurlup gutarylmadyk») atom tekizliginiň (ýarym tekizliginiň ýa-da ekstratekizliginiň) (15-nji suratda ekstratekizlik peýkamjyk arkaly görkezilendir) barlygydyr.



15-nji surat. Kristaldaky gyralaýyn dislokasiýanyň modeli



16-njy surat. Gyralaýyn dislokasiýanyň emele geliş çyzysy

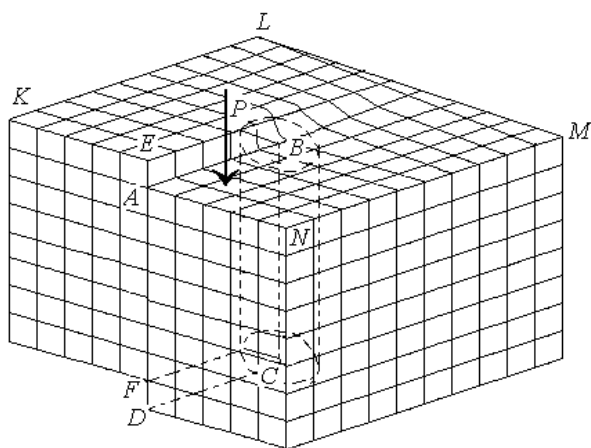
Gyralaýyn dislokasiýanyň emele gelişini aşakdaky ýaly görkezse bolar: Goý kristala belli bir taýma (mn) tekizligi boýunça onuň bir böleginiň beýleki bölegine görä süýşürýän P güýç (16-njy surat) täsir edýär diýeliň. Şunlukda süýşürme güýji gözenekdäki dik (wertikal) ýagdaýdaky atom tekizlikleriniň ählisiniň bir wagtda üzülmegi üçin ýeterlik bolmansoň (ýeterlik bolaýanda-da, kristalyň kesilmegi bilen deňeýer bolardy), ol diňe käbir tekizlikleriň üzülmegine alyp barýar. Egerde olaryň diňe birine seredip geçsek, onda şol tekizligiň ýokarky (FG) bölegi P güýjüň goýlan ugruna süýşer we gurlup gutarylmadyk ýagdaýynda galar, aşaky bölegi bolsa, kristalyň ýokarky böleginde ýatan goňşy tekizlikler bilen kadaly atom tekizliklerini emele getirip, birigerler. Şunuň netijesinde kristalyň ýokarky böleginde, onuň aşaky böleginde dowamy bolmadyk artykmaç ýarym tekizlik (FG) döreýär, ýagny gyralaýyn dislokasiýa (\perp nyşan bilen belgilenýär), üstesine-de, artykmaç ýarym tekizligiň gyrasynyň gönüden-göni üstünde (16-njy suratda — kristalyň ýokarky böleginde) ýerleşýän atomlar gysylma dartgynlygyna, aşagynda ýerleşýänler bolsa, süýnme dartgynlygyna sezewar bolýarlar.

Gyralaýyn dislokasiýa ýüze çykanda, gözenekde iň ýokary maksimal ýoýulmalar we dartgynlyklarartykmaç atom tekizligiň gyrasynyň uzaboýuna konsentirlenýär (ýygnaýar). 16-njy suratdaky üzük-üzük çyzykly töweregiň içine alnan zolaga dislokasiýanyň ýadrogy diýilýär. Şeýlelikde, gyralaýyn dislokasiýanyň çyzygy taýma tekizliginde artykmaç atom tekizliginiň uzaboýuna taýma ugruna (güýjüň goýlan ugruna) perpendikulýar ugra tarap çäklendirilmedik ýagdaýda uzalyp gidýär, ýagny dislokasiýa çyzygy suratyň tekizligine perpendikulýar ýagdaýda F nokadyň üstünden geçýär. Başgaça aýdylanda, arassa

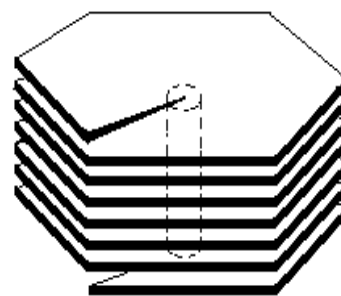
gyralaýyn dislokasiýa üçin süýşürme P güýjüniň goýlan ugruna we taýma ugruna perpendikulýar bolýar.

Hyr (wint) dislokasiýasy. Wint dislokasiýasynyň alamaty — parallel atom tekizlikleriniň (defektsiz kristallarda) gelikoidal üst-ýüz (wint tekizligine kybapdaş) görnüşdäki bitewi atom tekizligine öwrülmegidir hem-de kristalyň üst-ýüzünde özboluşly dislokasiýalaýyn atom basgançajygynyň (oýunyň, köwüniň) barlygydyr.

Wint dislokasiýasynyň emele gelşi 17-njy suratda görkezilendir: goýlan P süýşüriji güýjüň täsiri astynda $ABCD$ tekizlik kristalyň üzük-üzük çyzyk bilen bellenen silindr görnüşli ýeriniň (wint dislokasiýasynyň ýadrosynyň) daşynda BC



17-nji surat. Hyr (wint) dislokasiýasynyň döreýşiniň çyzysy

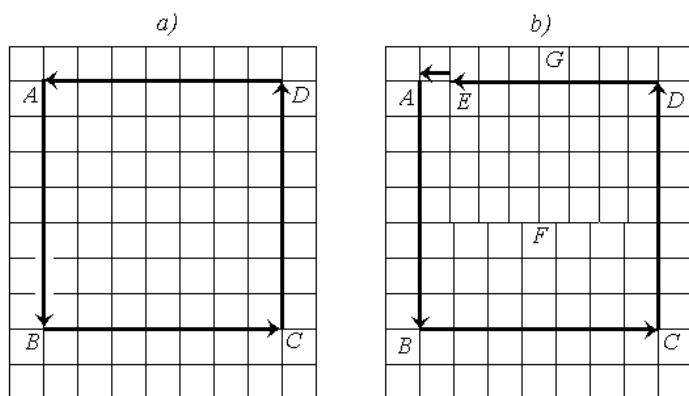


18-nji surat. Wint dislokasiýasyndaky atom tekizlikleriniň şekillendirilişi

ok boýunça tovlanyp, bir atomara uzaklyga aşak süýşen ýaly bolýar, ýagny atom tekizlikleri spiral görnüşli wint tekizligine öwrülýär, şu ýerden hem onuň **w i n t d i s l o k a s i ý a s y** diýen ady gelip çykýar (18-nji surat).

Býurgers wektory. Býurgers wektory diýlip atlandyrylýan ululyk islokasiýalaryň geometriki (hil) we mukdar taýdan häsiýetnamasydyr.

Onuň gyralaýyn dislokasiýa üçin guralyşyna seredip geçeliň (19-njy surat). Gözenekdäki haýsy hem bolsa bir, meselem, A düwünini alyp, ondan başlap, sagat



19-njy surat. Gyralaýyn dislokasiýa bolanda Býurgers wektorynyň guralyşy:
 a — ideal (defektsiz) gözenek;
 b — gyralaýyn dislokasiýaly gözenek

diliniň ugruna kristallografiki ugur boýunça atomara uzaklyklaryň belli bir sanyny sanap (meselem, ýedi sanysyny) alalyň (B düwüne çenli), soňra şonça atomara uzaklygy beýleki ugra (C düwüne çenli) ş.m. ugurlar boýunça sanawlary amala aşyryp, doly öwürüm tamamlanýança dowam etdireliň, Eger-de kristalda dislokasiýalar ýok bolsa, ahyrda ilki başky A düwüne baryp ýeteris (emele gelen $ABCD$ dörtburçluga **B ý u r g e r s k o n t u r y** diýilýär, 19-njy a surat).

Eger-de kristalyň bir böleginde artykmaç (FG) atom tekizliginiň bardygyna barabar ýagdaýda, ýagny onda dislokasiýa bolanda, (F nokadyň üstünden geçýän) dislokasiýalar çyzygynyň töwereginde, kristalyň deformirlenmedik ýerleriniň dürli kristallografik ugurlarynda atomara uzaklyklaryň deň sany sanalyp gurlan Býurgers kontury ýapylmadyk ýagdaýda galar, sebäbi biz E nokada baryp durarys. Býurgers konturynyň birigip ýapylmagy üçin zerur EA wektor — Býurgers wektorydyr. Şuňa meňzeşlikde, Býurgers wektoryny hyr (wint) dislokasiýa hem gurup, AE basgançajygyň beýikligine barabar (17-nji surat) Býurgers wektoryny alyp bolýar

Býurgers wektorynyň ugry dislokasiýanyň geometriýasyny, ýagny onuň aýratynlygyny kesgitleýär: arassa gyralaýyn dislokasiýada Býurgers wektory dislokasiýalar çyzygyna perpendikulýar, arassa hyr (wint) dislokasiýasynda bolsa, dislokasiýalar çyzygyna parallel ýagdaýda bolýar. Garyşan, hem gyralaýyn, hem wint dislokasiýalary bolan dislokasiýalarda bolsa, Býurgers wektory dislokasiýalar çyzygyna käbir (90° -a deň bolmadyk) burç boýunça ugrukdyrylýar.

Dislokasiýanyň energiýasy Býurgers wektorynyň kwadratyna proporsional bolandygy üçin, Býurgers wektorynyň ululygy dislokasiýanyň kuwwatyny, ýagny gözenegiň ýoýulma derejesini häsiýetlendirýär. Býurgers wektory — gözenegiň parametrlerine esse gatnaşykly ululykdyr. Onuň san bahasy bolsa, kristalyň kristalyň kristallografiki gurluş-strukturasy boýunça kesgitlenýär.

Dislokasiýanyň ýerleşiş dykyzlygy we onuň kesgitlenilişi. Kristaldaky dislokasiýalaryň sanyna olaryň dykyz ýerleşiş boýunça baha berilýär. Dislokasiýalaryň ýerleşiş dykyzlygy diýlip, kristalyň haýsy hem bolsa, bir böleginiň meýdan birligini (1 cm^2 -ini) kesip geçýän dislokasiýa çyzyklarynyň sanyna düşünilýär.

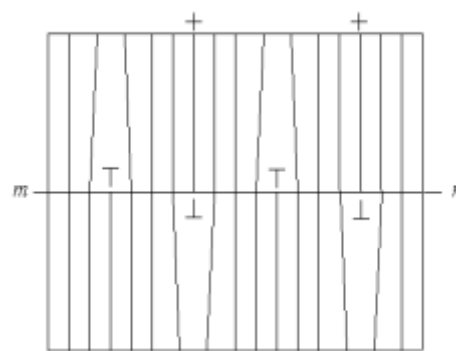
Iş ýüzünde bu ululyk kristalyň üst-ýüzüni, meselem, himiki taýdan degerli reagent bilen işlenilende (daglanyp eýlenende) dislokasiýa çyzyklarynyň çykýan nokatlarynyň emele getirýän daglanma diýlip atlandyrylýan çukurjyklarynyň bir meýdan birligine düşýänini mikroskop astynda sanamak arkaly kesgitlenýär.

Dislokasiýalaryň dykyzlygy has kämil kristallarda $10^2 \div 10^3\text{ cm}^{-2}$ (ýagny 1 cm^2 -a $100 \div 1000$ dislokasiýa), örän güýçli deformirlenen kristallarda bolsa — $10^{11} \div 10^{12}\text{ cm}^{-2}$. Adatça dislokasiýalaryň dykyzlygy metallaryň kristallarynda $10^6 \div 10^8\text{ cm}^{-2}$ ionly kristallarda $10^4 \div 10^8\text{ cm}^{-2}$ -a ýetýär, kowalent baglanyşykly kristallarda bolsa, birneme azrak.

Dislokasiýalaryň emele gelmeginiň sebäpleri. Dislokasiýalaryň emele geliş prosesiniň işjeňleşdiriş energiýasy $10 \div 100\text{ eV}$ töweregi bolýar. Bu bolsa olaryň deňagramly konsentراسiýalarynyň diňe bir kadaly temperaturada däl, eýsem eräp akma temperaturasyna golaý temperaturada hem juda ujypsyzdygyny aňladýar. Ýöne, öňden belläp geçilişi ýaly, hakykatda bolýan real kristallarda dislokasiýalaryň dykyzlygy örän uly we $10^4 \div 10^8\text{ cm}^{-2}$ -den pes wagty seýrek bolýar. Bu ýerden bolsa, dislokasiýalaryň deňagramly däl defektlere degişlidigi gelip çykýar. Şunuň ýaly deňagramly däl defektler emele gelende, olaryň hasabyna entropiýanyň ulalmagyna garanda kristallik gözenegiň energiýasy has hem ýokarlanýar, diýmek kristallik jisimiň Gibbs energiýasy ulalýar.

Dislokasiýalaryň döreme prosesiniň işjeňleşdiriş energiýasy atomlaryň ýylylyklaýyn yrgyldylary tarapyndan üpjün edilip bilinmeýär. Olaryň emele gelmeginiň esasy sebäpleriniň biri — kristalda süýşme, kesilme, egilme we ş.m. deformasiýalaryň ýüze çykmagyna eltýän daşky mehaniki dartgynlylyklaryň kristala bolan täsiridir. Görnüşi ýaly, dislokasiýalaryň adaty çeşmesi kristallaryň ösýän halatyndaky mehaniki dartgynlylyklar bolmaly. Kristaldaky termiki dartgynlylyklar hem dislokasiýalaryň emele gelmegine sebäp bolup biler: temperatura tapawutly üýtgände, onuň bölekleri gyradeň giňemeýärler, şunlukda dislokasiýalaryň emele gelmegi bilen geçýän plastiki akymyň hasabyna ýüze çykýan dartgynlylyklar azalyp biler. Käbir maglumatlara görä, wakansiýalaryň bir ýere üýşmegi hem dislokasiýanyň döremeginiň çeşmesi bolup biler. Kristallar sowadylanda, olarda wakansiýalardan aş doýdunlylyk ýüze çykmagy mümkin. Wakansiýalaryň assosiasiýasy wakansiýalara baý giňişlikleri emele getirer. Olar bolsa, wakansiýalaryň soňraky çöküşine görä, ösýän dislokasiýalaýyn döremegi bilen ýapylyp bilerler.

Dislokasiýalaryň häsiýetleri. Ilki bilen kristaldaky dislokasiýalara belli bir şertleýin alamatyň — oňyn (položitel) we tersin (otrisatel) alamatlaryň berilýändigini belläp geçmeli. Artykmaç atom tekizlikleri taýma tekizligine görä garşylykly taraplarynda ýatan kristalyň gyralaýyn dislokasiýalary tapawutlanýan (dürli hili) alamatlar bilen belgilenýärler. Meselem (20-nji surat), artykmaç atom tekizlikleri taýma mn tekizliginden ýokardaky dislokasiýalara plýus (ýa-da minus) berilse, onda taýma mn tekizliginden aşakda ýerleşen artykmaç atom tekizliklerine — minus (ýa-da plýus) alamat berip bolar. Hyr (wint) dislokasiýalary hem položitele we otrisatele, ýa-da başgaça, kristaldaky atom tekizlikleriniň tovlanýan ugruna — sagat diliniň ýöreyän ugruna ýa-da ters ugra aýlanmaagyna baglylykda saga we çepe tovlanýanlara bölünýärler.



20-nji surat. Položitel we otrisatel gyralaýyn dislokasiýalar

Dislokasiýalaryň biri-birleri bilen özara täsirleşme ukyby bar, şunlukda her bir dislokasiýanyň öz daşynda maýyşgak ýoýulmalaryň — goňşy dislokasiýalaryň deformasiýa meýdanlary bilen örtülýän deformasiýa meýdanyny döredýändigini sebäpli, bu özara täsir daş (uzak) aralykdan amala aşyrylyp bilner. Bir meňzeş alamatly dislokasiýalar itekleşýärler, eger-de olaryň alamatlary garşylykly bolsa, onda olar özara dartylyşýarlar. Dislokasiýalaryň özara dartylyşmaklary olaryň annigilýasiýasyna, ýagny özara ýok bolup ýitip gitmeklerine getirip biler. Bir taýma tekizliginde ýatan, hersi taýma tekizliginiň bir tarapynda ýerleşen iki sany artykmaç atom ýarym tekizlikleri bolan, garşylykly alamatly gyralaýyn dislokasiýalary göz önüne getirip göreliň. Olar goşulyşanlarynda, şol ýarym tekizlikler biri-birleriniň ugruna hatara durup, kadaly atom tekizligini emele getirip bilerler, bu bolsa, dislokasiýalaryň ýitip gitmegini aňladýar.

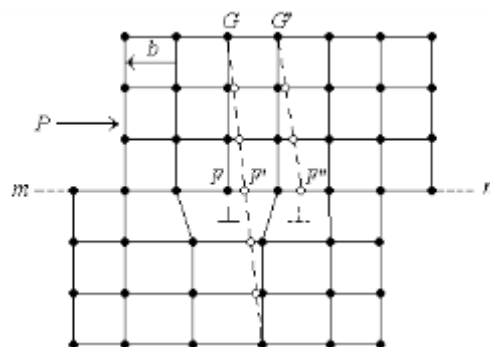
Dislokasiýalaryň kristallaryň käbir häsiýetlerine uly täsirini ýetirýän in wajyp häsiýetleriniň biri — olaryň kristallaryň gözeneginde hereket edip bilijilik ukybydyr hem-de şeýle hereketiň prosesinde köpelmegidir.

Dislokasiýalar kristalda daşky dartgynlylyklaryň, meselem, kristala goýlan ýüklemeleriň täsiri astynda süýşýärler. Şunlukda dislokasiýalaryň hereket ediş prosesiniň işjeňleşdiriş energiýasynyň ujypsyzdygyny, şonuň üçin hem dislokasiýalaryň o diýen uly bolmadyk daşky güýçleriň täsiri astynda süýşmäge ukyplydygyny (meselem, ýekeje duran dislokasiýa 1 H/cm^2 -dan pes dartgynlylyklarda-da ýerini üýtgedip bilýär)belläp geçmek möhümdir.

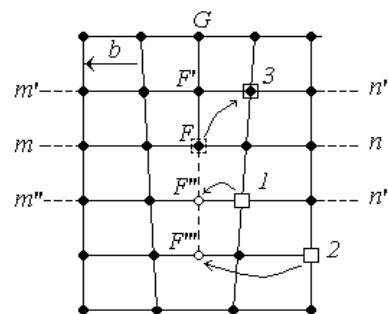
Dislokasiýalar iki sany özara düýpli tapawutlanýan usullar: taýmak (konserwatiw hereket) we süýşüp geçmek (konserwatiw däl hereket) arkaly ýerlerini üýtgedip bilýärler.

Taýmak arkaly hereketde dislokasiýalar çyzygy, öz taýma tekizliginde, Býurgers wektoryna parallel ýagdaýda ýerini üýtgedýär. Gyralaýyn dislokasiýa üçin bu hereketiň çyzysy 21-nji suratda berildi. Goý, ilki başky ýagdaýynda kristalyň artykmaç GF ýarym tekizligi bar diýeliň. P güýjüň täsiri astynda goňşy $G'F'H$ tekizlik ýolunýar, onuň aşaky bölegi, kadaly GH tekizligi döredip, GF şarym tekizlik bilen gysylýp birleşýär, onuň ýokarky bölegi bolsa, saga süýşüp, täze $G'F''$ ýarym tekizligi emele getirýär. Munuň netijesinde, gyralaýyn (suratyň tekizligine perpendikulýar F we F'' nokatlardan geçýän) dislokasiýanyň özüniň taýma mn tekizliginde, Býurgers b wektoryna parallel ýagdaýda sag tarapa ýerini üýtgedýär. Dislokasiýalaryň şuna meňzeş ýerlerini üýtgetmelerinde kristalyň taýma mn tekizliginiň üstündäki bölegi, aşaky bölegine görä, gözenegiň bir periodyna (Býurgers wektorynyň ululyk möçberine laýyk aralyga) süýşürilýär, bu bolsa, kristalyň plastiki deformasiýasyna barabardyr. Dislokasiýalar çyzygynyň şu teswirlenen ýerini üýtgetmeginde, käbit atomlaryň bir atomara uzaklyga süýşmegi b ululygyna garanda az bolýandygyna (ýagny material bölejikleriň ýerini üýtgetmeginiň, iş ýüzünde, amala aşmaýandygyna) üns bermeli. Çunuň bilen hem deňeşdirilende uly bolmadyk güýçleriň täsiri astynda dislokasiýalaryň hereketini üpjün edýän şuna meňzeş köpçülikleýin atom üýtgedip gurnasynyň geçip biljekdigi düşündirilýär.

Dislokasiýalaryň süýşüp geçme hereketiniň fiziki tebigaty başga hili: şeýle hereketde dislokasiýalar çyzygy taýma mn tekizligine we Býurgers wektoryna perpendikulýar ugurda ýerini üýtgedýär, ýagny dislokasiýalar çyzygy bir taýma tekizliginden başga birine geçýär. Bu prosesi çyzylaýyn görnüşde aşakdaky ýaly şekillendirse bolar (22-nji surat). Goý,



21-nji surat. Taýmak arkaly gyralaýyn dislokasiýanyň hereketi



22-nji surat. Gyralaýyn dislokasiýanyň süýşüp geçme arkaly hereketi

gyralaýyn dislokasiýaly kristalda F nokatdan geçýän (FG — artykmaç atom ýarym tekizligi) atom gözeneginiň sazlaşykly tertipdäki 1 düwüninden, düwünde wakansiýa goýup, F'' ýagdaýa, başga bir atom bolsa, FG ýarym tekizligi gurmaklygy dowam etdirip, 2 düwünden F''' ýagdaýa we ş.m. geçipdir diýeliň. Görkezilen proses dislokasiýalar çyzygynyň Býurgers wektoryna perpendikulýar ýagdaýda, aşaklygyna, bir taýma (mn) tekizliginden başga ($m''n''$ we ş.m.) tekizliklere ýerini üýtgetmegine barabardyr. Prosesi tersine geçýän görnüşde görkezse hem bolýar: artykmaç atom ýarym tekizliginiň gyrasyndaky F ýagdaýdan, ol ýerde wakansiýa goýup, gözenegiň haýsy hem bolsa bir eýelenmedik 3 düwüne geçýär, şunlukda FG ýarym tekizligi gysgaldýar. Munuň özi dislokasiýalar çyzygynyň ýokaryk F ýagdaýdan F' ýagdaýa, ýagny başga taýma ($m'n'$) tekizligine ýerini üýtgetmegine barabardyr.

Aýdylanlardan, dislokasiýalaryň süýşüp geçme arkaly ýerini üýtgetmegi (hereketi) maddanyň massageçişi — gözenekdäki atomlaryň (hem-de degişlilikde wakansiýalaryň) diffuziýasy bilen baglanyşyklydygy düşnükli, Munuň özi goşmaça işjeňleşdiriş energiýasynyň sarp edilmegini talap edýär, şonuň üçin hem süýşüp geçme hereketi taýma hereketine garanda has kyn geçýär, has haýal hem-de diňe bölekleriň göçgünli ýylylyk hereketini üpjün edýän, deňeşdirilende ýokary temperaturalarda geçýär. Dislokasiýalaryň beýan edilen süýşüp geçme hereketiniň mehanizminden şuna meňzeş hereketiň wakansiýalaryň döremegi, ýa-da tersine, ýitip gitmegi bilen bilelikde geçýändigini, başgaça aýdylanda, wakansiýalaryň çeşmesi ýa-da duzagy («üýşüringisi») bolup biljekdigi gelip çykýar.

Hyr (wint) dislokasiýalary taýma tekizliginde dislokasiýalar çyzygyna ýa-da taýma tekizligine perpendikulýar ugurda ýerlerini üýtgedip bilýäräer, ýöne gyralaýyn dislokasiýalardan tapawutlylykda, atomlaryň diffuziýasynyň hasabyna hereket edip bilmeýärler.

Adatça hakykatda bolýan real kristallarda dislokasiýalaryň hereketini kynlaşdyrýan, dürli aýratynlykly päsgelçilikler bar. Hereket prosesinde dislokasiýalar duşuşanlarynda dinamiki häsiýetleri ilki başky dislokasiýalaryň häsiýetlerinden düýpli tapawutlanyp bilýän, hususan-da, ol taýmagyň hasabyna aňsatlyk bilen ýerini üýtgetmäge ukypsyz (şeýle görnüşe oturan haldaky dislokasiýa diýilýär), täze dislokasiýany (onuň Býurgers wektorlary başky dislokasiýalaryň Býurgers wektorlarynyň jemine deň) emele getirip, birigip bilýär. Munuň özi dislokasiýalar çyzygy we onuň Býurgers wektory tarapyndan ýüzleý berlen taýma tekizliginiň kristaldaky käbir kristallografiki tekizlik bilen gabat gelip, utgaşmagy bilen düşündirilýär. Emma her bir kristallografiki tekizlik ýeňil taýma tekizligi bolup durmaýar (kristaldaky taýma tekizlikleriň ulgamynyň toplumu onuň gurluş-strukturasynyň aýratynlyklary bilen kesgitlenýär). Eger-de dislokasiýa dörände onuň çyzygy şoňa meňzeş tekizlige düşse, onda dislokasiýanyň hereketi kynlaşar hem-de ol oturan haldaky dislokasiýa öwürüler. Oturan haldaky dislokasiýa nähili-de bolsa, dislokasiýalaryň hereketini ýuwaşadyp, olaryň ýerini üýtgetmegini bökdedýär. Bu ýerden bolsa, dislokasiýalaryň özara täsirleşmesiniň olaryň hereket ediş prosesine päsgel berip biljekdigi gelip çykýar.

Dislokasiýalaryň hereketine päsgelçilik hökmünde başga bir fazanyň olaryň dislokasiýalar çyzygyn onuň aýratyn böleklerinde nähili-de bolsa, berkidýän uşak

dispersli bölejikleri hyzmat edip bilerler. Bu bölejikler dislokasiýalaryň hereketini togtadýarlar we olaryň golaýynda dislokasiýalaryň üýşmeleni ýüze çykyp biler. Şunuň netijesinde ýüze çykýan, goşundy bölejik tarapyndan saklanylýan öňdäki dislokasiýa täsir edýän dartgynlylyklar ol bölejigi öz taýma tekizliginden päsgelçiligiň ýokarsyndaky ýa-da aşagyndaky tekizlige — päsgelçilikden sowlup geçip biljek ýerine çykмага (süýşüp geçmäge) mejbur etmäge ukyplydyr.

Dislokasiýalaryň hereketini kynlaşdyryp biljek ýene-de bir sebäp bar. Dislokasiýalar çyzygynyň golaýynda elmydama Kottrel atmosferasy diýlip atlandyrylýan nokatlaýyn defektleriň ýokarlandyrylan konsentrasiýasynyň giňişligi bar. Hususan-da, gyralaýyn dislokasiýada, artykmaç ýarym tekizligiň gelýän tarapynda — taýma tekizliginiň ýokarsynda wakansiýalaryň agdyklyk edýän sany, taýma tekizliginiň aşagynda bolsa, düwünara atomlaryň agdyklyk edýän mukdary ýüze çykýar, Mundan başga-da, dislokasiýalar çyzyklary — kristaldaky goşundy atomlaryň ýokarlandyrylan konsentrasiýasynyň giňişligi bolup hyzmat edýär. Dislokasiýalar çyzygynyň uzaboýuna goşundy atomlaryň «buludynyň» bolmagy oňa böwet bolýar, netijede, dislokasiýa doly togtatýar ýa-da daşyny gurşap alan goşundy atomlaryň buludy bilen bilelikde örän haýal, ýöne hereket edýär.

Dislokasiýalaryň örän wajyp häsiýetleriniň biri — olaryň hereketde wagtyndaky köpelmegidir. Bu prosesiň mümkin bolýjak mehanizmi Frank Rid mehanizmidir. Dislokasiýalar çyzygy öz uçlarynda (goşundylar, kristalyň üst-ýüzi bilen kesişme nokatlary ýa-da beýleki dislokasiýalar arkaly) berkidilgi bolýar. Haçandaa kristala daşky dartgynlylyk goýlanda (täsir edende) iki nokatda berkidilen dislokasiýalar çyzygy halka emele getirip, egrelip we uzalyp başlaýar, onuň uçlary bolsa, berkidilme nokatlarynyň daşynda aýlanýarlar. Dartgynlylygyň belli bir derejede bahasynyň agdyklyk etmegi bilen täze dislokasiýany döredip, emele gelen halka üzülýär, üstesine-de, ony döreden köne dislokasiýa öz durkuny saklaýar. Nazary taýdan bu proses tükeniksiz gezek gaýtalanyp biler.

Dislokasiýalaryň kristallik jisimleriň häsiýetlerine täsiri. Dislokasiýalar baradaky düşünje XX asyryň 30-njy ýyllarynda Ýa.I.Frenkel, D.I.Teýlor, Ýe.Orowan we beýlekiler tarapyndan girizildi. Dislokasiýalar nazaryýetiniň ondan soňraky köp alymlar tarapyndan işlenip düzülmegi öz diýseň hasylly miwesini berdi we wajyp kristallik jisimleriň aglabasynyň häsiýetleriniň hem-de olaryň gatnaşmagyda prosesleriň aýratynlyklaryny düşündirmäge mümkinçilik berdi. Göze-negiň kämil dældiginiň nusgawy görnüşiniň kristalliki jisimleriň häsiýetlerine edýän täsiri baradaky degişli ylmy-nazary çaklamalar iş ýüzünde juda oňat tassyklandy. Munuň üstesine-de, kristallarda dislokasiýalaryň bardygy, olara gönüden-göni gözegçilik etmek arkaly subut edildi. Hususan-da, gyralaýyn dislokasiýalary artykmaç atom tekizlikleri görnüşinde käbir maddalaryň kristallarynda juda ulaldygy elektron mikroskopy arkaly gözegçilik etmek başartdy (23-nji surat). Kristaldaky dislokasiýalar çyzygyny dislokasiýalary dekorirlemek diýlip atlandyrylýan usul arkaly adaty mikroskopyň kömegi bilen gözegçilik etmek bolýandygyny belläp geçmek gerek. Kristala girizilen goşundy maddanyň keseki atomlary kristalyň defektli ýerlerinde hem-de, hususan-da, üzülen tekizlikleriň gyrasynda, ýagny gyralaýyn dislokasiýanyň çyzygynyň uzaboýuna ýygnanyp,

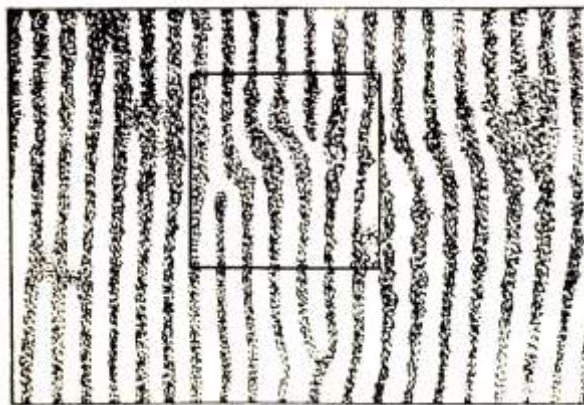
konsentrirlenmäge ymtylyş häsiýeti bar. Olaryň atomlar arkaly şuna meňzeş dekorirlenen çyzygyň uzaboýuna ýygnanyp üýşmegi kristaldaky dislokasiýalaryň ýerleşişini görmäge mümkinçilik berýär.

Dislokasiýalaryň bardygyna aýgrylaýjy derejede bagly häsiýetleriň biri kristalliki jisimleriň berkligidir. Kristaldaky atomlaryň arasyndaky himiki baglanyşygyň gurluş-strukturasyny we energiýasyny anyklap, hakyky bolmaly ideal (ýagny defektsiz) kristaly deformirmek we dargatmak üçin zerur güýji, ýagny onuň nazary berkligini hasaplasa bolýar.

Hakykatda bolýan real monokristallaryň deformasiýasyna we dargamagyna getirýän dartgynlylyklar, ýagny olaryň hakykatda bolýan real berkligi nazaryýet tarapyndan hasaplanandan $10^2 \div 10^4$ esse pes bolýandygyny tejribeler görkezýär. Häzirki wagtda ýokary plastikliğin we peselen berkligiň sebäbi hakykatda bolýan real kristallardaky ýeňil hereket edýän defektleriň — dislokasiýalaryň bardygdyr.

Dislokasiýalary bolmadyk hakyky bolmaly ideal kristalda daşky güýjüň täsiri astynda plastiki deformasiýanyň, ýagny haýsy hem bolsa bir taýma tekizliginiň uzaboýuna süýşmegiň amala aşmagy üçin, ähli taýma tekizligi boýunça atom tekizlikleriniň hemmesiniň bir wagtda kesilip üzülmekleri gerek. Munuň üçin uly güýç täsirleriniň bolmagy talap edilýär, bu bolsa, hakyky bolmaly (defektsiz) ideal kristallaryň ýokary derejede berkligine barabardyr. Dislokasiýalary bolan hakykatda bolýan real kristallaryň dargama mehanizmi başgaçadyr, ýagny munuň many-maznyny şeýleräk: gyralaýyn dislokasiýa bolan ýagdaýynda kristalyň bir böleginiň beýleki bir bölegine görä taýma tekizligindäki atom baglanyşyklarynyň ählisiniň üzülmekleriniň hasabyna däl-de, eýsem gyralaýyn dislokasiýanyň uly güýç täsir edilmegini talap etmeýän hereketiniň dowamynda belli bir baglanyşyklaryň kem-kemden (estafeta kybapdaş) üzülmekleri arkaly bolup geçýändigindedir. Uly bolmadyk güýç täsiriniň astynda başky dislokasiýalar ýerlerini üýtgedip başlanlaryndan soňra, olaryň hereketi tizlenýär, sany köpeliýär (dislokasiýalaryň köpelmegi), bu bolsa ahyrsoňunda kristalyň plastiki deformasiýasyna getirýär. Beýan edilen dargama mehanizminiň netijesinde hakykatda bolýan real kristallaryň hakyky bolmaly ideal kristallara garanda berkligi peseliýär.

Mälim bolşy ýaly temperaturanyň ýokarlanmagy bilen islendik materialyň plastikliگی ulalýar, Bu täsir köp halatlarda dislokasiýalaryň özlerini alyp barşy bilen hem baglanyşykly: temperatura ýokarlananda dislokasiýalaryň hereket etmegi üçin zerur dartgynlylyklar peseliýär we, mundan başga-da, olaryň beýleki taýma tekizliklerine süýşüp geçip biliş ukyby ýeňilleşýär netijede, taýmaklyk ähli tekizlikler boýunça geçip başlaýar. Meselem, *MgO*-da otag temperaturasynda (100) tekizlik boýunça dislokasiýalaryň hereketi üçin zerur dartgynlylyk (110)



23-nji surat. Platinanyň birleşmeleriniň biriniň kristalyndaky atom tekizlikleri (dörtburç çarçuwanyň içine dislokasiýalaryň barlygy zerarly atom tekizliginiň egreden ýerleri alyndy)

tekizlik boýunça bilen deňeşdirilende 50 esse köp, 1000°C-da bolsa, bu tapawut 2 – 3 essä çenli azalýar.

Dislokasiýalaryň sanyny we häsiýetlerini her hili edip üýtgedip, kristallik jisimleriň berkligine täsir edip bolýar. Ilki bilen dislokasiýalarynyň sany az kristallaryň berkligi ýokarlandyrylýandyr diýip, çaklasa bolar. Hakykatdan hem, dislokasiýadan azat käbir maddalaryň *sapak görnüşli* («murtlar») diýlip atlandyrylýan kristallaryna bolan ýüklenmelerde diňe maýyşgak deformasiýalara sezewar bolýarlar we adaty kristallara garanda ýüz, hatda münň esse berk bolýarlar. Hatda ýokarlandyrylan temperaturalarda dislokasiýasyz kristallar plastiki deformasiýa sezewar bolmaýarlar. Sapak görnüşli kristallaryň berkligi nazary taýdan on münlerçe *MPa* barabar berklige golaýlaşýar. Meselem, diametri $1 \div 3 \text{ mkm}$, berklik çägi $25 \cdot 10^3 \text{ MPa}$ golaýlaşýan sapak görnüşli *MgO* kristallary alyndy. Häzirki wagtda dürli hili birleşmeleriň: metallaryň, grafitiň, sulfidleriň, karborundyň, oksidleriň (*MgO*, *BeO*, *Al₂O₃* we beýlekileriň) we ş.m.-leriň sapak görnüşli kristallary alyndy, Aşa berk sapak şekilli kristallary almagyň senagatda ähmiýeti uludyr. Beýleki kristallary şol kristallar bilen armirlenmegi (berkleşdirilmegi) ýokary derejedäki berk, köplenç ýokary oda çydamly we himiki taýdan durnukly materiallary almaga mümkinçilik berýär.

Ýöne, dislokasiýasyz kristallary almaklyk materiallary berkleşdirmegiň ýeketäk usuly däl. Diňe bir dislokasiýasyz kristallaryň berkligi ýokary bolman, eýsem dislokasiýalarynyň ýerleşişiniň dykzlygy ýokary kristallaryň hem berkliginiň ýokarydygy belli boldy. Meselem, metallaryň olary sowuk halda mehaniki (urgy ýüklenmeleri arkaly) işlenmeginiň (metallaryň «berçinlenmeginiň») hasabyna berklendiriş usuly gadymdan bäri bellidir. Plastiki deformasiýanyň netijesinde, dislokasiýalaryň ýerleşiş dykzlygy, «berçinlenende», birden köpeliýär, berkligi bolsa, ýokarlanýar. Bu bolsa materialyň berkligine oňaysyz täsiriň ondaky dislokasiýalaryň barlygy bilen däl-de, eýsem olaryň öz ýerlerini üýtgetmäge bolan ukyplygy bilen şertlendirilýändigini bilen düşündirilýär. Eger-de şol ukyby nähilidir bir usul bilen çäklendirilse, onda materiallaryň berkligi artýar.

Dislokasiýalaryň hereketini togtadmagyň birnäçe usullary bar: Olaryň biri — eýýäm agzalyp geçilen berlen materialy mehaniki taýdan işlemek arkalygazanylan plastiki deformasiýanyň netijesinde dislokasiýalaryň ýerleşiş dykzlyklaryny artdyrmakdyr. Bu usul dislokasiýalaryň sanynyň köpelmegi bilen berlen dislokasiýanyň beýleki dislokasiýalaryň köpüsi içinden deşip geçen taýma tekizliginde öz ýerlerini üýtgetmeginiň has kynlaşýandygyna esaslanýar. Dislokasiýalaryň hereketini togtadmagyň ýene-de bir usuly bar, ol hem olaryň materialda keseki atomlary eretmek (meselem, metallar legirlenende ulanylýar) ýa-da başga bir fazanyň uşak bölejiklerini girizmek arkaly berkidilmegidir. Birinji ýagdaýda togtadylyş dislokasiýalaryň golaýyndaky başga görnüşli atomlaryň ereýjiligi, diýmek, konsentrasiýasy kristalyň ýoýulmadyk bölegine garanda elmydama ýokarylygy bilen düşündirilýär. Dislokasiýany erän atomlaryň «buludyndan» arasyňy açmak üçin üçin belli bir energiýany sarp etmeli bolýar. Şonuň üçin hem dislokasiýalary eredilen atomlaryň «bulutlary» arkaly berkidilen kristalyň plastiki deformasiýasy üçin has ýokary dartgynlylyklaryň bolmagy talap edilýär, bu bolsa materialyň berkidilmegine barabardyr. Materialda başga fazanyň uşak dispersli

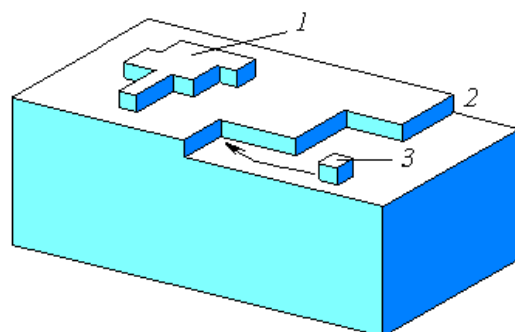
bölejikleriniň (meselem, demriň demir karbidinde) bolmagy hem dislokasiýalaryň hereketini togtadýar, sebäbi dislokasiýa hereket edende bölejikleriň arasyndan «böwsüp» geçmegi üçin goşmaça energiýa talap edýär.

Dislokasiýalaryň hereketini togtadmaklyga esaslanan usullar kristalliki jisimleriň berkligini artdyrsa-da, nazary taýdan berklige golaýlaşmaga mümkinçilik bermeýändigini belläp geçmeli. Şu babatda dislokasiýalary bolmadyk defektsiz kristallary almak usuly has çynlakaý netijesi bolup galýar.

Dürli hili materiallary öndürmegiň tehnologiýasy üçin kristallarda dislokasiýa görnüşli defektleriň barlygyna pugta bagly wajyp proses — kristallaryň ösmegidir.

Nazary hasaplamalar defektsiz ideal kristal, erginden ýa-da gyzdyrylyp akdyrylan erginden alnan kristal diňe örän ýokary ($25 \div 50\%$ töweregi) aş doýgunlylykda göze bildirýän tizlik bilen ösüp biler. Emma hakykatda bolýan real kristallar juda ujypsyz (nazary taýdan hasaplananlara görä mün we ondan-da köp esse az) doýgunlylyklarda hem ýeterlik derejede uly tizlik bilen ösýärler. Bu hadysa häzirki

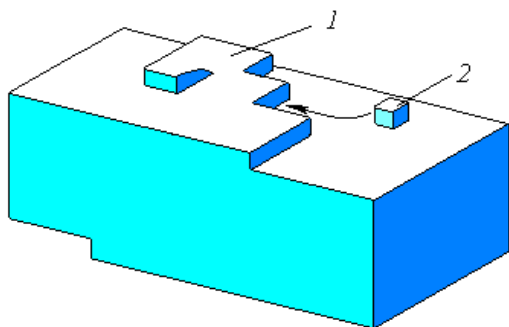
wagtda kristallarda hyr (wint) dislokasiýasyň barlygy bilen düşündirilýär. Hakyky bolmaly ideal kristalyň gyraňynda täze atom gatlagynyň döremegi üçin (munuň özi kristalyň şol gyraňyň tekizligine perpendikulýar ugurda ösmegine barabardyr) ilki bilen şol gyraňda basgançajyk (24-nji surat) emele getirýän belli bir görnüşde orientirlenen (ugrukdyrylyp ýerleşdirilen) atomlaryň topary görnüşindäki täze gatlagyň durnukly iki ölçegli dörediş başlangyjy döremeli. Bu prosesiň işjeňleşdiriş energiýasy biçak (adatdan daşary) ýokary, şonuň üçin hem dörediş başlangyjynyň emele gelmegi üçin erginiň ýa-da gyzdyrylyp akdyrylan erginiň aş doýgunlylyk derejesiniň örän ýokary bolmagy zerur, sebäbi



24-nji surat. Kämil kristalyň ösüşi:
1 – täze gatlagyň iki ölçegli dörediş başlangyjy; 2 – ösüş basgançagyjy; 3 – kristalyň gyraňynyň üst-ýüzünde adsorbirlenen aýratyn

aş doýgunlylygyň belli bir kesgitli kritiki bahasyndan aşakda ($\sim 25 \div 50\%$ derejede) onuň ýüze çykmagynyň ähtimallygy biçak (adatdan daşary) az bolýar. Dörediş başlangyjy döranden soň gyraňyň gurluşygynyň prosesi has ýeňil geçýär: atomlar erginden gyraňyň üst-ýüzüne adsorbirlenýärler we gyraňda täze, doly gurlan atom gatlagynyň döremegini üpjün edip, dörediş başlangyjy-nyň emele getiren basgançajygyna baryp goşluşyp, üstüni ýetirýärler. Gyraňyň soňraky ösmegi üçin ýüze çykan atom gatlagynyň üstünde täzedan dörediş başlangyjynyň döremegini we, şeýdip, her gezek gatlak üstüne gatlak emele getirip kristalyň ösüşiniň üpjün edilmelidigini belläp geçmeli. Pes derejedäki aş doýgunlylyklarda dörediş başlangyjynyň döremeginiň ähtimallygynyň juda azdygy sebäpli, eger-de kristal şol şertlerde össe, onda onuň ölçeg ululygy hatda Älem döranden bári wagt aralygynda-da düýpli üýtgemän galardy. Şuňa meňzeş ösüş mehanizmi diňe örän ýokary derejedäki aş doýgunlylyklarda amala aşyp biler.

Atom tekizliklerini bir bitewi hyr (wint) görnüşli üst-ýüze öwürýän, kristalyň gyraňynyň üst-ýüzüne çykýan, onuň üstünde özboluşly basgançajygy emele getirýän wint dislokasiýasy bolan kristaly göz önüne getirip göreliň. Bu basgan-çajygy



25-nji surat. Hyr (wint) dislokasiýaly kristalyň ösüşi:

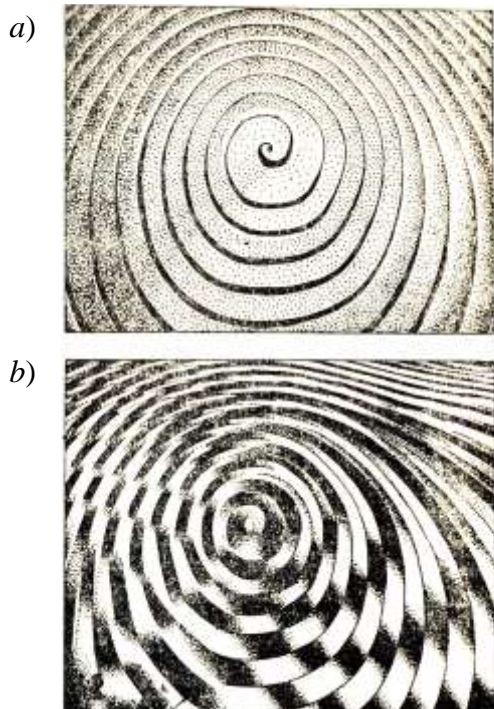
- 1 – dislokasiýalaýyn atom basgançajygy;
2 – gyraňnyň üst-ýüzünde adsorbirlenen aýratyn atom

zygynyň çykýan nokadynda, ýagny basgançajygyň gutarýan ýerinde berkidilendigi sebäpli, ol onuň gurluşygynyň üstüni ýetirýän atomlaryň hasabyna diňe dislokasiýalar çyzygynyň çykýan nokadynyň daşynda sagadyň dilleri ýaly aýlanyp, ýerini üýtgedip bilýär. Basgançajygyň kristalyň gyraňynda doly bir aýlaw edenden soň, täze bir atom gatlagy ösüp galnaýar. Şundan soňra basgançajygyň ýitip gitmeýän-

kristalyň ösüş prosesinde ähmiýeti ägirt uly, sebäbi hut şonuň özi hem täze atom gatlagynyň dörediş başlangygy bolýar. Şunlukda kristalyň ösüşini aşakdaky ýaly görkezse bolar (25-nji surat). Erginden ýa-da gyrdyrylyp, akyp erän erginden atomlar metalyň gyraňyna adsorbirlenýärler, onuň üsti boýunça basgançajyga tarap ugurda diffundirleýärler we onuň uzaboýunda ýerleşýärler. Munuň hasabyna basgançajyk gurlup gutarylýar we gyraňnyň üst-ýüzüniň uzaboýuna ýerini üýtgedip başlaýar. Dislokasiýanyň bir ujy kristalyň üst-ýüzünde dislokasiýalar çy-

digini, gaýtam täze atom gatlagynyň dörediş başlangygy bolup hyzmat etmegini dowam etdirip, saklanyp galýandygyny bellemek örän wajypdyr. Kristalyň gyraňyna soňraky aýlanmaklarynyň hasabyna, yzygider oralýan ýaly bolup, täze atom gatlaklary kristalyň ösüşini üpjün edýärler.

Şeýlelikde, ösüşin dislokasiýalaýyn mehanizminde hakyky bolmaly defektsiz ideal kristalyň ösüşiniň tizligini limitirleýji (kesgitleýji-çäklendiriji) ummasyz energiýanyň sarp edilmegini talap edýän proses bolan kristalyň gyraňynda täze atom gatlaklarynyň dörediş başlangyçlarynyň emele gelmegi hökman däl. Dörediş başlangygy hökmünde ösüş prosesinde öz-özünden gaýtadan дәreýän ýaly ýitmeýän atom basgançajygy hyzmat edýär. Şonuň üçin hem kristalyň ösüşiniň şuna meňzeş dislokasiýalaýyn mehanizmi hatda örän ujypsyz doýgunlylyklarda-da kristallaryň çalt ösmegini üpjün edýär.



26-njy surat. Hyr (wint) dislokasiýanyň kremniý karbidiniň monokristalynyň üst-ýüzüne çykýan ýeriniň daşyndaky spiral basgançajyk (a) we onuň interferensiýalaýyn şekili (b) (ulaldyş $\times 90$)

Kristallaryň ösüşiniň dislokasiýala-ýyn mehanizmi ösýän gyraňda özboluşly elektron, fazakontrastlaýyn mikroskopiýa we ş.m. usullar arkaly ýüze çykaryp, anyklap bolýan ösüş spirallarynyň ýa-da basgançaklarynyň emele gelmegine getirýär (26-njy surat).

Dislokasiýalaýyn defektleriň bolmagy kristallik jisimleriň beýleki häsiýetlerine-de täsir edýär. Dislokasiýalaryň ýokarlandyrylan diffuziýalaýyn syzyjylygy bar. Sebäbi dislokasiýalar çyzyklarynyň her biri diffuziýasynyň (massa geçirişiniň) ugry deformirlenmedik gözenege garanda, uzaboýuna has çalt geçýän ýol bolup hyzmat edýär. Munuň sebäpleriniň biri — dislokasiýanyň ýadrosynyň golaýynda-ky ýoýlan, beýlekilere görä tertipsiz ýerleşen ýerlerindäki atom toparlanyşyklarynyň ýygy-ýygýdan hem-de depginli geçip bilýänligidir. Agzalyp geçilişi ýaly, dislokasiýalaryň hereketi wakansiýalaryň emele gelmegi, ýa-da tersine, ýitmegi bilen bilelikde geçýär, bu bolsa, ionly kristallaryň geçirijiligine täsir etmelidir.

3.4. SUWUK HALDAKY MADDALARYŇ GURLUŞY

Belli bolşy ýaly, silikat we beýleki eremesi kyn materiallaryň önümçiliginde esasy amal olaryň ýokary temperatura astynda işlenilmegidir. Bu prosesde ilki başky gaty maddalar doly derejede (aýnanyň, syrçalaryň (emallaryň, glazurlaryň), gyzdyrylyp eredilen sementleriň, oda çydamly materiallaryň, üpürdikleriň (abraziwleriň) tehnologiýasy) ýa-da kem-käsleýin (portlandsement klinkrei, toýun-ýer (glino-zýom — alýuminiň oksidi) sementi, farfor, faýans, toýunly (köýdürilen şykgyly) we dinasly oda çydamlylyar we ş.m.-ler) suwuk ergine geçýär. Şonuň üçin hem silikatlaryň suwuk erginleriniň tebigatyny we olaryň häsiýetlerini bilmek örän wajypdyr.

Suwuk erginler — maddanyň suwuk halynyň görnüşleriniň biridir, belli bolşy ýaly, gaty we gaz görnüşli hallaryň aralyk ýagdaýy eýeleýärler.

Eräp akma temperaturasynyň golaýynda suwuklyklaryň aglabasy kristalliki ýagdaýa kybapdaşdyr. Suwuklyklaryň gaty jisimlerden düýpli tapawudy suwuklygy we kristallary düzýän bölejikleriň yrgyldy merkezleriniň ýerleşişini kesgitleýän özara kanunalaýyklyklardygynyndadyr. Gaty jisimiň ortaça potensial energiýasy olaryň kinetiki energiýasyndan uludyr, bölejikleriň hereketi atomara güýçleriň bölejikleri olaryň deňagramlyly ýagdaýynyň golaýynda saklaýan zerrarly, örän çäklendirilendir. Şuňa laýyklykda gaty jisimleriň öz hususy durk görnüşi (formasy) we göwrümi bar. Suwuk jisimlerde bolsa, bölejikleriň ortaça potensial we kinetiki energiýalary takmynan özara deň bölejikleriň arasyndaky baglanyşyklaryň güýjleri meňzeş däl, bölejikler herekete has ukyply, şunuň netijesinde-de, suwuklyklaryň göwrümi bolýar, ýöne durk görnüşi (formasy) bolmaýar.

Maddalaryň aglabasy kristallaşmada göwrümini takmynan 10% üýtgedýär, ýagny bölejikleriň arasyndaky uzaklyk suwuklykdan kristala geçilende bary-ýogy 3% üýtgeýär, diýmek, suwuklykdaky bölejikleriň ýerleşşi haýsy hem bolsa, bir derejede olaryň kristalliki ýagdaýdaky ýerleşişine meňzeş.

Şeýlelikde, bölejikleriň eräp akma temperaturasynyň golaýynda kristalliki gaty jisime mahsus tertipleşdirilen ýagdaýdaky ýerleşşi ol suwuk hala geçende, diňe kem-käsleýin ýitýär (doly ýitmeýär), diýmek, belli bir tertipleşmeklik

suwuklyklarda-da saklanyp galýar. Eger-de kristallar üçin bölejikleriň kanunalaýyk ýerleşşi islendik uzak aralyklarda dowam edýän bolsa (uzak aralykdaky tertip), suwuklyklarda uzak aralykdaky tertip berjaý edilmeyän halatlarynda, her bir bölejigiň golaýynda onuň ýakyn töweregindäki bölejikleriň tertipli ýerleşmegini aňladýan ýakyn aralykdaky tertip bolup biler.

Suwuk we gaty hallaryň üleşleýin (udel) göwrümlerindäki uly bolmadyk tapawut suwuk we kristallaiki ýagdaýlarda atomara uzaklyklarynyň tapawudynyň uly dældigi barada şaýatlyk edýär. Aýdylanlardan gelip çykyşy ýaly, maddanyň atomlarynyň (ionlarynyň) arasyndaky esasy baglanyşyk güýçleri suwuk we kristalliki ýagdaýlarda bir meňzeş bolmaly. Bu meňzeşlik bolsa, kristalliki jisimlerdäki we olaryň suwuk erginlerindäki gurluş-struktura toparlanyşyklaryň meňzeşliklerine esaslanmalydyr.

Suwuk halyň aýratynlyklary. Suwuklyklaryň bu aýratynlyklary suwuklyklaryň gurluşy baradaky düşüňjani döretmekde ulanyldy. Suwuklygyň gurluşynyň D.Bernal, Ýa.Frenkel we G.Stýuart tarapyndan teklipe edilen modelleri ykrar edildi. Şolara laýyklykda, ähli suwuklyklar öz gurluşy boýunça üç nusgawy görnüşe bölünýärler, ýagny suwuk hallaryň üç sany modeli bar:

1. ***Frenkel suwuklygy*** —suwuklugyň bu gurluş modeline laýyklykda suwuklyga, esasan hem kristallaşma temperaturasynyň golaýynda, uzak aralyklaýyn tertibi ýiten, ýöne ýakyn aralykdaky tertibi saklanyp galan, ýoýulan kristal ýökmünde garalýar, onuň hemişe üýtgäp duran fluktuirleýän jaýryklar arkaly aralary bölünen ion üýşmeleňlerden ybarat dinamiki gurluş-strukturasy bardyr. Şeýle suwuklyklar kristallaşma temperaturasynyň golaýynda ilki başky kristaldaky eredilip akdyrylandaky ilişme güýçleriniň ep-esli disproporsiýasynyň hasabyna kiçi şepbeşiklige eýe bolýarlar. Bu modelde suwuklyklaryň kristallardan tapawudy gurluş-strukturada defektleriň köp bolmagyna, şoňa görä-de atomlaryň arasyndaky baglanyşygyň energiýasynyň pes bolmagyna we olaryň hereket edip bilijilik ukybynyň artmagyna syrykdyrylýar.

2. ***Stýuart suwuklygy*** (kwazikristalliki suwuklyk) — «öýjüklere ýa-da sibotaksisler» çaklamasyna (gipotezasyna) laýyklykda, bu suwuklykda suwuklyk kristallaşdyrylanda bölünip çykýan degişli kristallaryň gurluşyna ýakyn gurluş-strukturaly pseudokristalliki emele gelmelerden ybarat sibotaksiki toparlar diýlip atlandyrylýan agregatlar bar. Olar ýokary molekulýar agramly, berk içki molekulýar we gowşak molekula ara güýçleri bolan molekulalardan ybaratdyr. Molekula toparlary tertipleşdirilen (sibotaksiki) meýdançajyklary emele getirýärler. Suwuklykda şol molekulalaryň durk görnüşine (formasyna) hem-de ululyk ölçegine baglylykda dartgynlylyk astynda belli bir ugra ugrukdyrylma (orientasiýa) döredilýär. Ugrukdyrylma ukyby bolan suwuklyklaryň wekili hökmünde $(B_2O_3)_x$ suwuk ergini, organiki maddalaryň aglabasyny we käbir silikatlaryň suwuk erginlerini getirse bolar. Sibotaksiki toparlaryň gurluş-strukturalaryna kristallaryň güýçli deformirlenen, ýoýulan gurluş-strukturasy hökmünde garasa bolýar. Sibotaksiki toparlar — hereket edende dargaýan we ýene-de täzedan döredýän hereket edip bilijiligi ýokary, dinamiki agregatlardyr. Bu toparlaryň aralary tertipsiz ýerleşen bölejikleriň ýaýlalary tarapyndan bölünendir, ýöne bölejikleriň

kem-käsleýin tertipleşdirilen we tertipsiz ýerleşdirilen ýaýlalarynyň arasynda birden geçilýän ýerleri ýokdur. Şeýle geçişler kem-kemden amala aşyrylýar. Şeýlelikde, şu çaklama laýyklykda, suwuklyklar mikrogetrogen ulgamlar (sibotaksiki toparlar jemi tertipleşdirilmedik ýagdaýly ýaýlalar bilen bilelikde) görnüşinde göz önüne getirilýär. Sibotaksisleriň bolmagy suwuklyklaryň köpüsiniň fiziki-himiki häsiýetleriniň olaryň düzümine we temperatura baglydygynyň çylşyrymly baglanyşyklaryny düşündirmäge mümkinçilik berýär, şonuň üçin hem bu çaklama, beýleki ikisi bilen deňeşdirilende, çylşyrymlylygyna garamazdan, häzirki wagtda has meşhurlyga eýe boldy.

3. **Bernal suwuklygy** (defektsiz suwuklyk) — bu suwuklygyň gurluş-strukturasy ilki başky kristalyň geometriýasyndan tapawudy az, ýagny onuň gurluş-strukturasy gyzdyrylyp eredilip alnan başky kristalyň gurluş-strukturasyna eýe bolýar. Ilişme güýçlerini kem-kemden ýeňip geçmek bilen, kristallaryň suwuklyga öwrülmeği baglanyşyklaryň üzülmegine getirmezden amala aşýar. Suwuklygyň «defektleri», üzülen ýerleri we «deşikleri» ýok. Onda ony emele getiren kristalyň geometriýasyndan ujypsyzja gyşarmalar ýüze çykýar. Eräp akma nokadynyň golaýynda in ýokary şepbeşiklige eýe bolýar. Aşa sowadylanda aňsatlyk bilen aýna emele getirýär. Suwuklyklaryň bu nusgawy görnüşine silikatlaryň suwuk erginleriniň köpüsi we aýna emele getiriji silikat suwuk erginleriniň aglabasy degişlidir. Diýmek, gyzdyrylyp eredilen suwuk we kristalliki silikatlaryň arasyndaky meňzeşlik örän ulydyr.

Suwuklygyň gurluş-strukturasyň üýtgäp durmagy — suwuk halyň gaty haldan esasy tapawudynyň biridir.

Silikatlaryň suwuk haldaky gurluşy. Alymlaryň köpüsi (O.A.Ýesin, O.Beýl we beýlekiler) silikatlaryň suwuk erginlerini erkin oksidleriň we dissosirlenmedik birleşmeleriň molekulalary ýok, düzüminde biri-birleri bilen kremniý-kislorod tetraedrleri arkaly baglanyşan iri polimer anionlary we metallaryň kationlary bolan dissosirlenen suwuklyk diýip hasaplaýarlar. Şeýlelikde, silikat suwuk ergini — çylşyrymly kremniý-kislorod anionlarynyň we metallaryň kationlarynyň toplumlaýyn jemidir. Silikatlaryň suwuk erginlerinde bitarap ýapyk (molekula meňzeş) atom toparlanyşyklarynyň ýokdugy olaryň ýokary ($0,3 \div 0,6 \text{ J/m}^2$) üst dartylyşy bilen tassyklanýar: O.A.Ýesiniň maglumatlaryna görä, nusgawy molekulýar suwuklyklaryň üst dartylyşy $0,02 \div 0,01 \text{ J/m}^2$ -dan geçmeýär. Suwuk erginleriň ionlaýyn gurluşy olaryň ýokary elektrik geçirijiligi bilen hem tassyklanýar.

Silikat suwuk erginleri öwrenmekde has kyny kremniý-kislorod kompleksleriniň düzümini kesgitlemekdir. Belli bir temperaturalarda bu kompleksleriň ululyk ölçegleri iki faktora: suwuk ergindäki kislorodyň we kremniniň mukdarynyň atomar ($O : Si$) gatnaşygyna we bir kation-kislorod baglanyşyga eltilen beýleki (Si we Al kationlaryndan başga) kationlaryň baglanyşyk energiýalarynyň bahalaryna baglydyrlar.

Suwuk erginiň düzümine kremniý-ýerden (kremnezýomdan) we toýun-ýerden (glinozýomdan) başga-da metallaryň oksidleri girizilende $O : Si$ gatnaşygyň artmagy bilen kremniý-kislorod kompleksleriniň owranmagy we kiçelmegi bolup geçýär. Bu gatnaşygyň kiçelmegi bilen, tersine, kremniý-kislorod tetraedrleriniň

gitdigiçe köp sany umumy depeleri arkaly baglanyşýarlar. Kremniý-ýeriň suwuk ergininde $O : Si$ gatnaşygyň mümkin bolan iň pes bahasy 2, bu bolsa, kremniý-kislorod tetraedrleriniň umumy depeleriň üsti bilen iň köp (maksimal) baglanyşygy üpjün edýär. $O : Si$ gatnaşygyň artmagy bilen kompleks owranyp başlaýar, munuň hasabyna köp komponentli silikat suwuk erginlerinde kristalliki silikatlaryň gözenekleriniň kremniý-kislorod motiwlerini ýada salýan, çylşyrymlylyk derejeleri we konfigurasiýasy dürli hili anion kompleksleri bolup bilerler. Olar hökmünde kremniý-kislorod zynjyrjagazlarynyň, halkalarynyň, lentalarynyň, gatlaklarynyň üzülip aýrylan bölekleri, şeýle hem ýekeleşýän $[SiO_4]^{4-}$ kremniý-kislorod tetraedrleri bilen bilelikde üç ölçegli giňişlikleýin kompleksler hem bolup bilerler. Suwuk erginde Si^{4+} bilen bilelikde beýleki, aglabasy kowalent baglanyşykly (Al^{3+} , P^{5+} , B^{3+}) kationlaryň bolmagy düzüminde alýuminiý, fosfor we bor saklaýan anionlaryň çylşyrymly anionlary emele getirmek arkaly birikmekleriniň mümkindigini belläp geçmek gerek.

Kremniý-kislorod ýa-da beýleki çylşyrymly anionlaryň düzümine we ululyk ölçegine kislorod bilen hususy koordinasiýalaýyn poliedrleri döretmäge ymtylýan beýleki, meselem, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} ýaly kationlar öz uly täsirlerini ýetirýärler. Kation-kislorod baglanyşygynyň energiýasy näçe uly boldugyça (ýagny kationyň zarýadynyň näçe uly we onuň radiusynyň koordinasiýalaýyn sanynyň näçe kiçi boldugyça), şonça-da şol kationlar bilen köp O^{2-} anionlary, Si^{4+} bilen az O^{2-} anionlary baglanyşýarlar. Baglanyşyk energiýasy näçe pes bolsa, şonça-da kationdan Si^{4+} -e köp O^{2-} geçýär. Aşgar-ýer metallarynyňky bilen deňeşdirilende, baglanyşyk energiýasynyň pesligi bilen häsiýetlendirilýän aşgar metallarynyň oksidleriniň, olara garanda, has köp derejede kremniý-kislorod anionlaryny depolimerleşdirýändigleri anyklandy.

Dürli hili kationlary özünde saklaýan silikat we alýumosilikat suwuk erginleri öwrenilende, hususan-da, aşakdakylar anyklandy: Ca^{2+} kationy bar bolan halatynda suwuk erginiň düzümine $[SiO_4]^{4-}$ we $[SiO_3]_n^{2-}$ girýärler. Bu ýagdaýda anion $[Si_2O_5]_n^{2-}$ hem durnuksyz bolýar we dargaýar. Na^+ kationynyň gatnaşmagynda $[SiO_3]_n^{2-}$ anion durnukly, ýöne $[Si_2O_5]_n^{2-}$ anion hem stabil ýagdaýda bolýar. Fe^{3+} ionynyň gatnaşmagy ähli kremniý-kislorod kompleksleriniň dargamagyna eltýär, hatda $[SiO_4]^{4-}$ -niň hem durnuklylygy pes bolýar. Demir ionlarynyň ýokary elektrostatiği potensialy alýumosilikat nusgawy görnüşli çylşyrymly anion kompleksleriniň emele gelmegine hem ýardam bermeýär.

Şeýlelikde, silikat suwuk erginine çylşyrymlylyk derejesi dürli hili anionlar gatnaşyp bilerler. Aşgar we aşgar-ýer metallarynyň oksidleriniň konsentrasiýasynyň ýokarlanmagy bilen kremniý-kislorod gözenegindäki üzülmeleriň sany köpeliýär. Bu ýagdaýda anion kompleksleri gatlaklaýyn, lentajagazlaýyn we zynjyrjagazlaýyn kremniý-kislorod radikallarynyň üzülip aýrylan bölekleri ýa-da ýöne $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrleri görnüşinde bolýarlar.

Suwuk erginleriň düzüminden başga-da, olaryň gurluşyna, hususanda, olary düzüýän bölejikleriň düzümine temperatura hem özüniň uly täsirini ýetirýär. O.W.Mazuriniň pikirine görä, temperaturanyň üýtgemeginde bolup geçýän gurluş-

strukturalaýyn öwrülişikleriň görnüşleri aşakdaky esasy mahsusy görnüşlere syrykdrylýar:

1. Dykyzlygyň temperaturalaýyn fluktasiýasy. Bir jynsly dälligiň bu görnüşü islendik suwuk ergin üçin mahsusdyr. Sowadyldygyça bu fluktasiýalaryň gyzgalaňlylygy (intensiwligi) temperaturanyň peselmegine proporsional ýagdaýda suwuk ergin metastabil ýagdaýda saklanýança dowam edip, gowşaýar.

2. Koordinasiýanyň üýtgemegi. Düzümiň suwuk ergindäki ionlaryň koordinasiýasyna täsiri jikme-jik öwrenildi, temperaturanyň suwuk ergindäki kislorod boýunça dürli koordinasiýalaýyn ýagdaýda saklanýan biratly atomlaryň gatnaşygy-na bolan täsiri bolsa, hatda hil taýdan juda az öwrenildi. Ýagdaýlaryň aglabasynda temperatura ýokarlananda koordinasiýalaýyn sanlaryň kiçelmegine garaşylmaly.

3. Gurluş-strukturalaýyn kompleksleriň emele gelmegi we dissosiasiiýasy. Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen ionlaryň ýylylyk ыргылдыларының güýçlenmegi $Si - O$ baglanyşygyň üzmegine we kompleksleriň owranmagyna eltýär. Temperatura aşaklanda bolsa, tersine, kompleksleriň iri bolmagy bolup geçýär, ýagny assosiasiiýanyň derejesiniň ulalmagyna getirýär.

Gurluş-strukturalaýyn görkezilen kompleksler we metallaryň kationlary esasan hem kristallaşma temperaturasynyň golaýynda, suwuk erginden bölünöýip çykýan kristallik fazanyň gurluş-strukturasyna meňzeşkem-käsleýin tertipleşdirilen gurluşly toparlary emele getirýär diýlip çak edilýär.

Şeýlelikde, temperaturalaýyn faktor suwuk ergini gurluş-strukturalaýyn düzüjileriň dinamiki tebigatyny kesgitleýär. Özara oriýentirlenmekligiň belli bir kesgitli pursatda iň köp dogrulygyň bolan ýerinde, indiki pursatda bölejikleriň tertipleşdirilen ýagdaýda ýerleşdirilmeginiň kem-kemden doly bozulmagyna getirýän deformasiýanyň bolup biljekdigini elmydama göz önünde tutmaly. Ozara geçiş tizligi suwuklygyň tertipleşdirilen we amorf bölekleriniň göwrümleriniň gatnaşyklaryny hem kesgitleýär. Üstesine-de, her bir temperatura şol göwrümleriň kesgitli gatnaşygy laýyk gelýär.

Seredilip geçilen düşüňjeler, beýlekilere garanda, has ýokary derejede sibotaksiki toparlaryň nazaryýetini tassyklaýar. Bu nazaryýet silikat suwuk erginleriň özlerini alyp barylaryny we häsiýetlerini düşündirmek üçin has oňaly nazaryýet bolup hyzmat edip biljek.

3.5. AÝNA GÖRNÜŞLI HALDAKY SILIKATLAR WE OLARYŇ GÖRNÜŞLERI

Aýna haldaky maddalaryň umumy häsiýetleri we gurluşy. Kristallik ýagdaý bilen bir hatarda gaty jisimler üçin giňden ýaýran görnüş — aýna şekilli haldyr. Maddanyň bu halyna aýna görnüşli maddalary beýleki gaty jisimlerden saýlap tapawutlandyryan käbir ýöriteleýin tapawutly fiziki-himiki aýratynlyklar mahsusdyr. Ähli aýna görnüşli maddalar, himiki düzümlerine garamaazdan, umumy häsiýetleriň tutuş bir hataryna eýedir. Olaryň iň wajyplaryny agzap geçeliň:

1. Häsiýetleriň izotroplylygy. Ähli aýnalar häsiýetleriniň izotroplylygy, ýagny olaryň ölçeg ululyklara bagly däldigi bilen häsiýetlendirilýär. Aýna şekilli maddalaryň şeýle aýratynlygy olaryň özboluşly gurluş-strukturasy bilen

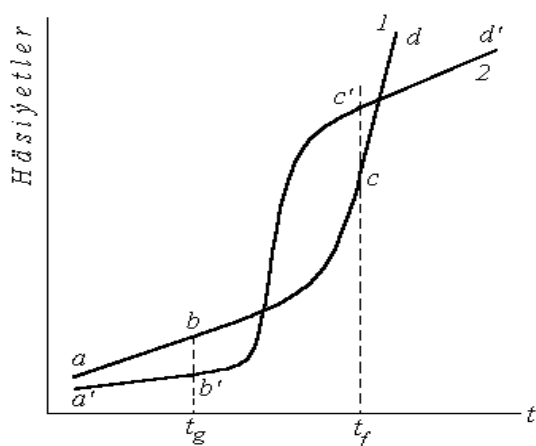
kesgitlenýär. Izotroplylyk bir jynsly tertipsizleşdirilen gurluş-strukturaly amorf maddalara mahsusdyr. Aýnalaryň gurluş-strukturasyna käbir tertipleşmeklik derejesi mahsus bolsa-da, olar amorf maddalara degişlidir. Ýöne aýnalar daşky we içki dartgynlylyklaryň täsiri astynda wektorial anizotrop häsiýetlere-de eýedir. Içki dartgynlylyklar birdenkä taplama netijesinde döredilip bilner. Mehaniki dartgynlylyklar aýrylanda häsiýetleriň anizotropiýasy ýitýär.

2. **Şol bir degişli maddanyň kristalliki ýagdaýyndaky içki energiýanyň agdyklyk edýän ätiýaçlyk möçberi.** Bu häsiýet hem izotroplylyk ýaly, aýna görnüşli maddalaryň kristalyň gurluş-strukturasyndan tapawutlanýan ýöriteleýin aýratynlykly gurluş-strukturasy bilen kesgitlenýär. Aýnalar suwuk ergini aşa sowatmak arkaly alynýar, şonuň üçin hem olar metastabil. deňagramlylykda bolmaýan ulgamlardyr. Ýöne içki diffuziýany kynlaşdyrýan adatdan daşary ýokary şepbeşikligiň hasabyna durnukly kristalliki ýagdaýa geçmegiň alamatlaryny ýüze çykarman, dowamlylygyny kesgitläp bolmaýan uzak wagtda metastabil ýagdaýda bolup biler. Emma içki energiýanyň agdyklyk edýän ätiýaçlyk möçberiniň bolmagynyň netijesinde aýna görnüşli kristallaşmagyň ýylylygyň bölünip çykmagy bilen bolup geçýär we ol ekzotermiki prosesdir.

3. **Kem-kemden gatamaga hem-de gaýtarylma gatamasyna bolan ukyp.** Aýna suwuk ergin ýagdaýyndan gaty hala geçiş prosesinde kristalliki maddalardan özüni alyp barşy bilen tapawutlanýar. Kristalliki maddalaryň suwuk erginlerine kristallaşma temperaturasynda olaryň şepbeşikliginiň birden ýokarlanmagy we gaty hala böküp geçiş mahsusdyr. Olardan tapawutlylykda, temperatura aşaklanda, aýnalaryň suwuk erginleriniň şepbeşikligi kem-kemden artyp, ahyrsoňy, mehaniki taýdan gaty jisime öwürülýär, ýagny suwuk ergin haldan mehaniki taýdan gaty aýna şekilli görnüşe geçende, şepbeşikligiň kem-kemden ýokarlanmagy we maddanyň häsiýetleriniň üýtgemegi birjik-de togtamaýar. Munuň özi aýnanyň gatama prosesiniň ulgamda täze fazanyň ýüze çykmagy bilen bolup geçmeýändigini bilen şertlendirilýär. Şeýlelikde, suwuk haldan gaty aýna görnüşli ýagdaýa geçiş prosesi temperaturanyň belli bir derejede giň aralygynda (interwalynda) amala aşýar.

Suwuk ýagdaýdan gaty hala geçişiniň gaýtarmlydygyny we, belli bir kada berjaý edilende, köp gezek gaýtalandyrylyp boljakdygy belläp geçmeli. Munuň sebäbi, aýnalar gyzdyrylanda şepbeşikligiň kem-kemden hem-de üznüksiz aşaklamagyna, port ýagdaýdan ýokary şepbeşiklige, soňra bolsa, akyp duran suwuk hala emaý bilen geçmegine, ýagny ters tarapa ug-rukdyrylan prosese gözegçilik etmek bolýar. Şonuň üçin hem aýnalaryň belli bir kesgitli eräp akma temperaturasy bolman, eýsem käbir ýumşama temperatura interwalyna eýe bolýarlar.

4. **Aýna şekilli maddanyň fiziki-himiki häsiýetleriniň birden üýtgemegi bilen häsiýetlendirilýän geçiş temperatura interwalynyň barlygy.** Seredilip geçilýän geçiş prosesinde aýnanyň häsiýetleriniň üýtgemeginiň aýratynlygy hem örän mahsusdyr.



27-nji surat. Aýnanyň ülüşleýin (udel) göwrüminiň 1 we ýylylyk saklaýjylygynyň 2 temperatura baglylygy

Aýna görnüşli maddalaryň garalyp ge-çilýän geçişe laýyk gelýän diapazonda tem-peratura baglylygynyň grafiki şekili 27-nji suratda getirildi. 1 we 2 egri çyzyk-larda üç sany aýratyn häsiýete eýe bolan bölek ýa-da aralyk bar: häsiýetleriň temperatura bilen bilelikde göni çyzykly üýtgeýän ýeri bolan pes temperaturalara laýyk gelýän ($a - b$ we $a' - b'$) aralyk, häsiýetleriň ýaňka meňzeş temperatura göni çyzykly baglanyşygy bo- lan ýokary temperaturalara laýyk gelýän ($c - d$ we $c' - d'$) aralyk we ýokarky agzalan iki aralyklaryň arasyndaky häsiýetleriň tem- peratura egri çyzyklaýyn baglylygyny gör-

kezýän ($b - c$ we $b' - c'$) aralyk. Pes we ýokary temperaturaly ýaýlaldan ortaky aralyk bölege geçiş nokatlary, degişlilik-de, t_g we t_f bilen belgilenýär. Olar islendik aýna şekilli maddalar üçin aýratyn häsiýete eýedirler. t_g — bu temperaturadan aşakda aýna port bolýar, t_f temperatura-dan ýokarda bolsa, aýnada suwuk ýagdaýa mahsus bolan häsiýetler ýüze çykýarlar. Adaty tehniki aýnalar üçin t_g takmynan $420 \div 560^\circ\text{C}$, t_f bolsa, — $680 \div 700^\circ\text{C}$ -a deň.

Köplenç a n o m a l i n t e r w a l diýlip atlandyrylýan t_g we t_f nokatlar bilen çäklendirilen ýaýlanyň özi hem aýratyn häsiýete eýedir. Bu temperaturalaýyn interwalda aýnanyň ähli häsiýetleri, hususan-da, dyklylyk, döwürleme görkezijisi, giňelme koeffisiýenti, şepbeşiklik, ýylylyk sygymy, entalpiýa we beýlekiler üznük-siz çýtgeýärler. Seredilip geçilýän ýaýlany çäklendirýän pes temperaturalaýyn t_g nokat aýnalaşma temperaturasyna laýyk gabat gelýär. Bu temperaturany kesgitle-mek üçin häsiýetleriň temperatura baglylygynyň egri çyzygynyň üstünde häsiýetle-riň temperatura baglylygynyň has çaltdan birdenkä üýtgemeginiň ýaýlasynyň ýo-karsyndan we aşagyndan iki sany takmynan göni çyzykly aralyk saýlanyp alynýar we olary tä biri-birlerini kesip geçýänçä ekstrapolirleýärler. Kesişme nokady hem t_g hökmünde kabul edilýär. aýnalaşma amala aşýan t_g bilen t_f —iň arasyndaky temperaturalaryň interwalyna a ý n a l a ş m a i n t e r w a l y hem diýilýär. Bu interwal, esasan, aýnanyň himiki tebigaty we onuň ýylylyk taryhy bilen kesgitlen-ýär. Dürli hili aýnalar üçin $t_g - t_f$ interwal birnäçe onluklardan ýüz gra-duslara çenli bolup bilýär. Aýna görnüşli maddalaryň şepbeşikligi t_g we t_f tem-peraturalarda pugta berkidilen (fiksirlenen) bahalary bar diýlip hasap edilýär: t_g -da $10^{13} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ we t_f -da bolsa, — $10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Ýöne munuň beýle däldigini belläp geçmek gerek. Hakykat ýüzünde O.W.Mazurin tarapyndan şepbeşikligiň duşulýan bahalary ýokarda görkezilen bahalarda takmynan ýarym dereje ýaly gyşaryp biljekdigini anyklanydyr, şonuň üçin hem onuň pikirine görä, aýnalaşma interwaly diýip gurluş-struktura gisterezisiniň amala aşýan temperatura interwalyny atlandyrmaly.

Aýna görnüşli maddalaryň ýokarda agzalan fiziki-himiki häsiýetlerini hasaba alyp, ylmy adalgalary boýunça topar aýnanyň aşakdaky getirilen kesgitlemesini hödürledi:

Aýna diýlip, gaty jisimleriň şepbeşikligini kem-kemden ýokarlandyrmagyň netijesinde mehaniki häsiýetlere eýe bolan maddalaryň himiki düzümine we temperaturalaýyn gatama ýaýlasyna bagly bolmazdan, olaryň suwuk erginlerini aýa sowatmak arkaly alynýan ähli amorf maddalara aýdylýar, üstesine-de, suwuk haldan aýna görnüşdäki ýagdaýa geçilmege gaýtalanýan proses bolmaly.

Aýna has gysga kesgitleme Synaglar we materiallar boýunça amerikan jemgyýeti (ASTM — American Society of tests and materials) tarapyndan berildi: aýna — munuň özi eräp akmagyň kristallaşmasyzdan, gaty hala çenli sowadylan organiki däl önümidir.

Aýna emele getiriş şertleri. Hemme maddany aýna görnüşli ýagdaýda alyp bolmaýandygy mälimdir. Ähli wekilleri aýna bermäge ukyply maddalaryň kesgitli bir synpy hem ýok.

Aýnalar elementleriň (P , Se , S), oksidleriň (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 we beýlekiler), silikatlaryň, fosfatlaryň, boratlaryň, floridleriň, selenidleriň, sulfoselenidleriň we çylşyrymly birleşmeleriň köpüsiniň tutuş hataryndan alyndy.

Maddanyň suwuk ergin halyndan kristalliki we aýna görnüşli ýagdaýlara geçmegiň düýpli tapawutlary aşakdakylardan ybaratdyr: Kristalliki ýagdaýa geçiş üleşleýin (udel) göwrümiň, entalpiýanyň, entropiýanyň, şepbeşikligiň we beýleki häsiýetleriň bökme görnüşli üýtgemegi bilen bolup geçýär. Suwuk ergin ýagdaýyndan aýna şekilli hala geçişde bolsa, fazalaýyn deňagramlylyk nokadyndan aşakda aýa sowayar we onuň häsiýetleri üznüksiz görnüşde, temperatura bilen bilelikde üýtgeýär.

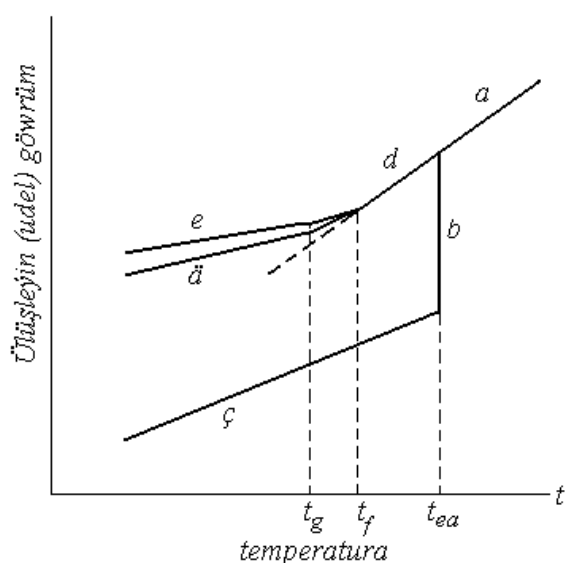
Munuň şeýledigine kristalyň suwuklygyň we aýnanyň üleşleýin (udel) göwrümleriniň temperatura baglylygyny anyklap seljerip (analizläp) göz ýetirse bolar (28-nji surat). Temperaturanyň aşaklamagy bilen suwuk erginiň gurluş-strukturasynyň dyngysyz üýtgeýär. Berlen temperaturalarda suwuk ergin ähli t_g -den uly ($> t_g$) temperaturalardaky in pes (minimum) erkin energiýa laýyk gelýän ýagdaýa geçip ýetişýär. Temperaturanyň soňraky aşakla-masy şepbeşikligiň artmagy hem-de gurluş-strukturasynyň relaksasiýa wagtyňyň uzalmaagy zerarly bölejikleriň hereket edip bilijiliginiň peselmegine getirýär. t_g -den aşakda gurluş-struktura deňagramlylygynyň durnuklanma tizligi ýeşle bir peselýär welin, zuwuk ergin öz metastabil ýagdaýyna relaksirläp ýetişmeýär. Gurluş-struktura has ýokary temperaturalarda mahsus bolan onuň «doňmasy» bolup geçýär. Käbir aýnalaryň (aýnalaryň) häsiýetlerine garalyp geçilende, fiktiw teperatura diýen düşünje ulanylýar. Ol aýnanyň we aýa sowadylan suwuk erginiň göwrüminiň üýtgame egri çyzyklarynyň kesişýän ýerindäki temperatura laýyk gelýär. Bu düşünje erginiň gözenegiň wagta görä relaksasiýasy arkaly şertlendirilen dürli tizliklerde sowadylmagynyň dürli strukturalary erginiň suwukugy aýa sowadylma göwrüminiň üýtgame egri çyzygynyň üstündäki nokatlardaky gurluşyna ekwiwalent aýnalaryň emele gelmegine getirýändigini hasaba almalydyr.

Şeýlelikde, aýnalaşma relaksasiýalaýyn bolup, onuň netijesinde aýna görnüşli ýagdaýa geçiş sowadyş tizligine bagly bolmaly. Şeýle özara baglanyşygy tassyklaýan tejribe üsti bilen ýygynalan maglumatlar ýeterlik derejede köpdür.

Aýna emele gelme prosesi aşakdaky faktorlar arkaly kesgitlenýär: 1) suwuk ergin ýagdaýdaky maddanyň tebigatyna bagly içki faktorlar; bu aýnalaşma faktorlary suwuk erginiň düzümine girýän atomlaryň gurluşy we olaryň arasyndaky özara täsirleşme güýçleri bilen baglanyşyklydyr; 2) termiki taýdan işlemegiň şertlerine bagly daşky faktorlar Aýna şekilli ýagdaýa geçmegiň has umumy şerti — suwuk erginiň, onuň şepbeşikliginiň ýeterlik derejede ýokary, $10^{13} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ töweregi ululyga ýetýän halatyndaky temperatura çenli sowadylmagynyň mümkinligidir.

Aýna tehnologiýasy köp ýyllaryň dowamynda aýna görnüşli maddalary kesgitli bir, hakykatda bolýan real, iş ýüzünde gazanyp boljak parametrlerde almak arkaly amala aşyryldy. Aýna emele getirmek boýunça işleriň aglabasynda aýnalary iş ýüzünde almagyň esasyny tutujy hökmünde ulanylýan maddalaryň düzüminiň we gurluşynyň aýratynlyklaryny anyklamak barada meseleler öňde goýuldy. Şunlukda has giňişleýin maglumatlar oksid aýnalary üçin alyndy.

Aýna emele gelmeginiň şertleri örän çylşyrymly we dürli-dürlüdür. Bir tarapdan, olar maddanyň özüne, hususan-da, atomlaryň elektron gurluşyna we



28-nji surat. Suwuklygyň (*a*); kristallaşýan suwuklygyň (*b*); kristalyň (*c*); aşsowan suwuklygyň (*d*) we dürli tizlikde sowadylan aýnanyň (*e*, *ä*) üleşleýin görnümleleriniň temperatura baglylykda üýtgemegi (t_{ea} – eräp akma temperaturasy)

olaryň arasyndaky özara täsir güýçleriň aýratynlygyna bolan talaplary, başga bir tarapdan bolsa, ilki başky alnan maddanyň aýna öwrülmeğini tehnologiýa prosesine bolan talaplary öz içine alýar. Olaryň esasy — suwuk ergin sowadylanda, kristallaşmagy aradan aýyryan şertleri döretmek bolup durýar. Kristallaşmagyň dörediş başlangyjynyň emele gelme tizliginiň tükeniksiz dældigi sebäpli, sowadyş tizlikleriniň artmagy, maddanyň düzümi we gurluşy tarapyndan düýbini tutýan, onuň güýşe şekilli ýagdaýa öwrülmeğini üpjün edýän potensial (aňrybaş) mümkinçilikleriň amala aşmagyna jogapkär faktor bolup durýar.

Häzirki wagtda aýna döremeginiň iki sany: himiki (kristallohimiki) we termodinamiki ýa-da energetiki kriteriýasy bar.

Kristallohimiki düşünjelere esasanlyk, W.Zahariassen atomlary kristalyňka mahsusu bolan giňişlikleýin gözenekde

tertipleşdirilmedik ýagdaýda ýerleşdirilen, üç ölçegli tory emele getirmeginiň we, degişlilikde, aýna döreme kriteriýalaryny, oksidler üçin aýna emele gelmeginiň düzgünini aşakdaky ýaly teswirledi:

1. Her bir kislorod ionynyň baglanyşan kationlary ikiden köp bolmaly däl;

2. Kislorod ionlary bilen daşy gurşalyp alnan merkezi kationlaryň koordinasiýalaýyn sany 4-den geçmeli däl;

3. Kislorod köpgyraňlylyklary (poliedrleri) biri-birleri bilen umumy burçlaryň üsti bilen üç ölçegli giňişlikleýin gözenek emele getirip baglanyşyp bilerler;

4. Her bir köpgyraňlylyk (poliedr) beýleki bir köpgyraňlylyk bilen, in bolmanda, üç sany umumy burç arkaly baglanyşmaly.

Bu düzgünler ähli ýönekeý oksidleri üç topara: 1) aýna döretmeýän; 2) aýna döredýän we 3) aralyk oksidlere differensirlemäge mümkinçilik berdi. Birinji topara Zahariasseniň talaplaryny kanagatlandyрмаýan R_2O we RO düzümlü oksidler degişli. Ikinji topara agzalan düzgünleri doly derejede berjaý edýän RO_2 we R_2O_5 düzümlü oksidler degişlidir we olara aýna döredijiler diýilýär. Oksidleriň R_2O_3 düzümlü nusgawy görnüşinde kislorod atomlary metal atomyň daşynda üçburçluklary emele getirende aýna döreýär. Munuň mysaly B_2O_3 bolup biler.

Aýnanyň gurluş-strukturasynda tutýan orny boýunça, aýna döretmeýän oksidler iki topara: aýnanyň gurluş-struktura torunyň görnüşini üýtgedýän oksid-modifikatorlara hem-de özbaşdak aýna emele getirmäge ukypsyz, ýöne beýleki oksidler bilen bilelikde utgaşyp, şeýle ukyba eýe bolýan aralyk oksidlere bölünýär. Aralyk oksidleriň has nusgawy wekilleri Al_2O_3 we BeO bolýarlar.

Aýnalaryň esasy görnüşleri. Häzirki wagtda D.I.Mendeleyewiň periodiki ulgamynyň 70-den hem köpräk elementleri üçýşe önümçiliginde ulanylýar. Muňa sowadyş sowadyş tehnikasynyň ösmegi, sowama tizliginiň 10^{10} K/s derejä ýetmegi ýardam berdi. A.A.Appen organiki däl aýnalary birnäçe: elementar, oksid, galogenid, halkogenid we garyşan nusgawy görnüşlere bölýär.

Elementar aýnalar — bir elementiň atomyndan düzülýärler. Adaty şertlerde kükürdi, seleni, myşýagy, fosfory aýna görnüşde almak bolýar. Arassa elementleriň — metalloidler (Ge, Te, Si, Bi, Sb, As) hem-de mahsusy metalliki elementleriň (Al, V, Cr, Fe, Ni, Pd, Zr, Hf, Mo, Re, Nb, Ta, W) aglabasynyň suwuk erginleriniň tizlikleýin taplamasynda bu sanaw, esasan hem, monometalliki aýnalaryň hasabyna giňeýär. Monometalliki erginleriň aýna hala geçirmeginiň önüşi çetindigini belläp geňmeli.

Oksid aýnalary — aýnalaryň has giňden ýaýran we iş ýüzünde ähmiýeti uly toparydyr. Olary toparlara bölmek boýunça in esasy parametrleriň aýna dörediji oksidiň tebigatydyr. Öň hem görkezilişi ýaly, nusgawy aýna döredijilere B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , şeýle hem çalt sowadylanda aýna hala geçýän As_2O_3 , Sb_2O_3 , TeO_2 degişlidirler.

Şunuň bilen baglanyşyklylykda, aýnalar silikat, borat, fosfat, germanat, tellurit, wanadat we beýleki toparlara bölünýärler. Bu toparlaryň her biri, öz gezeginde, aýnanyň düzümindäki Me_2O_3 , MeO_2 , Me_2O_5 , MeO_3 nusgawy görnüşli oksidleriň tebigatyna baglylykda toparlara bölünýärler. Agzalan oksidleriň aglabasy arassa görnüşde aýnalanmaýarlar, ýöne aýna döredijiler bilen bilelikde kombinirlenip utgaşanda aýnalaryň özbaşdak toparynyň esasy bolup hyzmat edip bilýärler.

Esasy orny silikat aýnalar eýeleýärler: olar bilen durmuşda we tehnikada ulanmakda giňden ýaýramak boýunça aýnalaryň hiç bir topary deňeşip bilmeýär. Munuň özi silikat aýnalarynyň dürli hili tehniki häsiýetnamalary bilen olaryň beýleki senagat önümçilikler bilen deňeşdirilendäki öndüriliş ýönekeýliginiň bilelikde örän oňalyly utgaşmagy bilen şertlendirilendir. Adaty silikat aýnalarynyň köp komponentli düzümi bolýar, üstesine-de, durmuşda we tehnikada giňden ulanylýan aýnalar, adaty, öz düzüminde elýeterligi pes we gymmat baha komponentler bolmaýar.

2-nji tablisada silikat aýnalarynyň iş wajyp nusgawy görnüşleriniň düzümi görkezil-di. Olaryň birinjisi — adaty ýaşaýyş we senagat jaýlarynda ulanylýan durmuş aýnasy, ikinjisinden — himiki barlag-hanalar da ulanylýan aýna gaplar ýasalýar, üçünjisi bolsa, hrustalyň esasy tutýar.

2-nji tablisa

Wajyp senagat silikat aýnalarynyň düzümi

Komponentler	Düzümi, % (mas.)		
	Natriý-kalsili silikat aýna	Yssa çydamly bor-silikat aýnasy	Gurşun aýnasy
SiO_2	70 ÷ 74	80,5	56 ÷ 58
B_2O_3	0 ÷ 0,2	12	—
Al_2O_3	0,5 ÷ 2,0	2	0 ÷ 1
MgO	0,4	—	—
CaO	5 ÷ 10	—	—
Na_2O	12 ÷ 17	4,5	12 ÷ 13
PbO	—	—	30

Bir komponentli oksid aýnalaryň arasynda esasy orny kremniý-ýer (kremnezýom) esasyndaky aýna — kwarsdyr. Bu senagat möçberinde öndürilýän bir komponentli aýnanyň ýeke-täk görnüşidir. Ol oda çydamlylyk, ultra-melewşe, göze görüňän, infra-gyzyl we radio-ýygyllyk diapazonlarynda ýokary optiki durulyk, himiki durnuklylygy we ýokary derejedäki termodurnuklylyk, adatdan daşary ýokary elektrik izolýasiýalaýyn häsiýetler ýaly juda ýokary baha berilýän fiziki-himiki we tehniki häsiýetleriň köpüsiniň utgaşmagy bilen häsiýetlendirilýär.

Halkogenid aýnalar topary — düzüminde kislorodyň ornuny, periodiki ulgam boýunça oňa meňzeşler: *S*, *Se* ýa-da *Te* tutýan aýnalar, ýagny sulfidleriň, selenidleriň, telluridleriň esasyndaky aýnalardyr. Aýna dörediji hökmünde myşýagyň, germaniniň, fosforyň selenidleri (As_2Se_3 , $GeSe_2$, P_2Se_3 ,) we myşýagyň hem-de germaniniň sulfidleri (As_2S_3 , GeS_2) çykyş edýär. Halkogenid aýnalary göze görüňän ýagtylyk üçin dury däl, ýöne spektriň giň infra-gyzyl ýaýlasyndaky durulygy bilen tapawutlanýar. Olar ýarym geçirijilere mahsus elektron geçirijiligine eýedir.

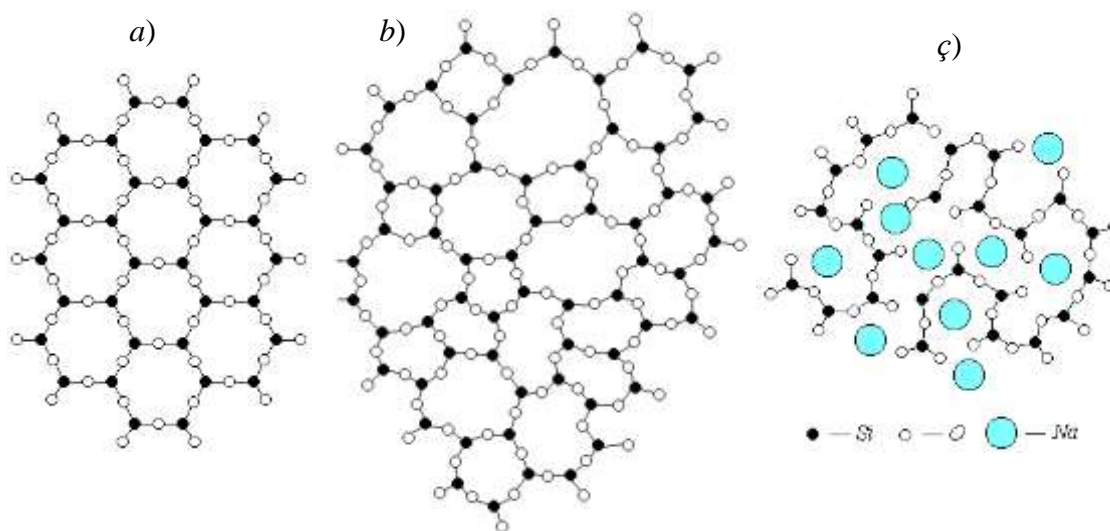
Galogenid aýnalary fluorberillat aýnalaryny öz içine alýar: esasy aýna dörediji madda — kristallohimiki taýdan SiO_2 -ä meňzeş BeF_2 -dir. Aýna dörediji

hökmünde käbir beýleki MeF_2 nusgawy görnüşli galogenidler, hususan-da, $ZnCl_2$ çykyş edýär. Aýnalaryň bu topary häzire çenli iş ýüzünde ulanylmaýar.

G a r y ş a n a ý n a l a r aýna dörediji birleşmeleriň dürli nusgawy görnüşlerini: oksidleriň we galogenidleriň, oksidleriň we halkogenidleriň, halkogenidleriň we galogenidleriň garyndysyndan emele getirilip (sintezlenip) alynýar. Bu toparyň içinde iş ýüzünde köp ulanylýany optiki häsiýetlerine ýokary baha berilýän ftorfosfat aýnalarydyr.

Aýnanyň gurluşy. Aýnanyň gurluşy baradaky çaklamalardan rus akademigi A.A.Lebedewiň (kristallit gipotezasy) we amerikan kristallofizigi W.Zahariasseniň (gurluş-struktura-koordinasiýa gipotezasy) çaklamalary has ykrar edilmäge mynasypdyr.

Aýna dörediji maddalar üçin öz düzen kriteriýalaryna esaslanyp, aýnadaky atomlar hem kristallardaky ýaly üznüksiz üç ölçegli gözenegi emele getirmeli diýen netijä geldi. Ýöne bu gözenek kristalyň gözeneginden tapawutlylykda, simmetriki we periodiki däl, munuň netijesinde bu tapawut kyn kristallaşýan maddalar üçin şeýle bir uly bolmasa-da, aýnanyň içki energiýasy kristalyň içki energiýasyndan uly. Aýnanyň şeýle üç ölçegli gözenegini düzýän kation-kislorod poliedrleri şonuň ýaly düzümlü kristalliki maddanyň poliedrlerinden tapawutlanmaýarlar. Me-selem, kwars aýnasynyň gurluş-strukturasyny kristalliki kwarsyňky ýaly. Biri-birleri bilen baglanyşan $[SiO_4]^{4-}$ tetraedrlerden ybaratdyr. Kremniý-kislorod tetraedrleriniň göwrümleýin tora baglanyşdyrylmagy kwarsdaky ýaly diňe tetraedrleriň burçlary boýunça, kislorodyň «köprüleýin» anionlarynyň üsti arkaly bolup geçýär.



29-njy surat. Kristalliki kremniý-ýeriň (a), kwars aýnasynyň (b) we natriý-silikat aýnasynyň (ç) gurluş-struktura gözenekleriň çyzysy

29-njy a suratdan görnüşi ýaly, kwarsyň kristalliki gözeneginde kremniý-kislorod tetraedrleri biri-birlerine görä, pugta kanuna laýyk oriýentirlenýärler. Aýna şekiilli kremniý-ýeriň gurluş-strukturasynda bolsa (29-njy b surat), kremniý-kislorod tetraedrleriň biri beýlekilerine görä islendik ugra öwrülendir. Kislorod atomlarynyň merkezi kremniý atomlary bilen baglanyşyk burçy bir kislorod atomyndan beýleki kislorod atomyna geçilende üýtgeýär. Netijede, umuman, olar üç ölçegli üznüksiz atom gurluşygyny emele getirseler-de, takmynan iki atomara

uzaklygyndan köp bolan aralyklarda tetraedrleriň özara ýerleşşi islendik we tertipleşdirilmedik ýagdaýda bolýar.

W Zahariasseniň nazaryýetini ösdürmek arkaly dowam etdirip, B.Uorren iki we üç komponentli aýnalaryň gurluşy baradaky düşüňjeleri işläp düzdi. Düzümi has çylşyrymly, düzümine kremniden başga-da beýleki (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} we ş.m.) kationlar gatnaşýan aýnalaryň hem karkaslaýyn gurluşy bar, üstesine-de, karkasyň esasy gurluşyk birligi, kwars aýnasyndaky ýaly, kremniý-kislorod tetraedrleri bolup durýar. Bu karkas çar tarapa uzap gidýär we islendik uly göwrüme çenli ulalyp bilýär. Kremniý-kislorod tetraedrleriniň özara ýerleşşi simmetriýa kanunyna tabyn bolmaýar. Metallaryň kremnä öýkümäge ukypsyz kationlary, meselem, Ca^{2+} , Na^+ ionlary, kremniý-kislorod tetraedrleriniň arasyndaky boşluklarda ýerleşýärler. 29-njy ç suratdan görnüşi ýaly, bu kationlaryň karkasdaky paýlanyp ýerleşşi diňe statistikanyň kanunlaryna tabynlyk edýärler. Şeýlelikde, aýnalaryň we kristalliki maddalaryň belli bolan meňzeşliklerinde düýpli tapawutly ýerleri hem bar.

A.A.Lebedewiň öňe süren gipotezasyna laýyklykda aýnalaryň gurluş-strukturasyna atomlary tertipleşen ýagdaýda ýerleşen mikrostrukturalaýyn emele gelmeleriň (döreyişleriň) üýşmeleňi hökmünde garasa bolýar. Şeýle mikrostrukturalaýyn emelelemeler ýa-da ýaýlalar kristallitler adyna eýe boldy. Kristallitleriň merkezi bölegi kristaldaky tertipleşdirilen bölejikleriň ýerleşşine ýakyn ýagdaý bilen, daş-töweregi (periferiýasy) bolsa, bir mikroýaýlanyň beýleki bir mikroýaýla geçmegi arkaly häsiýetlendirilýär. Kristallitleri tapawutlandyrýan aýratynlyk — olarda fazalaryň bölünme araçäginiň (serhediniň) ýoklugydyr.

Kristallit — wagtyň geçmegi bilen hakyky kristaly emele getiriip biljek döreyiş başlangyjydyr, onuň emele gelmeginiň başydyr. Kristallit bilen kristalyň arabaglanýşygy islendik kristallitiň gelejekde belli bir şertlerde kristala geçip biljekliginden ybaratdyr. Ol aýnada şol birjynsly dälligiň kesgitli bir araçägi öüze çykýança kristallitligine saklanyp galýar: kristallitiň aýnalarda bolup biläýjek beýleki emelelemelerden tapawudy hut şundan ybaratdyr. Aýnalaryň mikrobirjynsly dälligi barlaglaryň dürli hili usullary ulanylyp tassyklanyldy.

Kristallit model bilen Zahariasseniň hödürlän modeliniň oňuksyzlyk serhediniň ýokdugyna üns bermek gerek. Olar şol bir meseläniň dürli taraplaryny häsiýetlendirýärler: olaryň hiç biri aýnanyň gurluşynyň aýratynlyklaryny doly derejede gurşap, öz içine alyp, digry düşündirip bilmeýärler.

Şeýlelikde, aýnanyň gurluşy baradaky bilimleriň häzirki zaman ýagdaýyny umumy görnüşde häsiýetlendirilse, onda alymlaryň aglabasy aýnanyň gurluş-strukturasynyň mikrobirjynsly dældigini ykrar edýärler, üstesine-de, gürrüň aýnanyň giň manydaky — geometriki, himiki we gurluş-strukturalaýyn birjynsly dældigi barada gidýär. Häzirki wagtda aýnalaryň köpüsinde himiki taýdan birjynsly dälligiň bardygyny, şeýle hem düzümi boýunça ol ýa-da beýleki himiki birleşmeleriň fragmentlerine laýyk gelýän gurluş-strukturalaýyn toparlanyşyklaryň emele gelmeginiň ähtimallygy alymlaryň aglabasyny ikerjeňlendirmeýär.

Aýdylanlardan ugur alynsa, onda aýnanyň häsiýetleri diňe himiki düzümine bagly ýönekeý amorf massa dældigi aýdyň görünýär. Belli bir çäklerde aýnalaryň düzümini üýtgetmän, olaryň häsiýetlerini olaryň gurluş-strukturalarynyň üýtgemeginiň hasabyna dolandyrsa bolýar.

3.6. SILIKAT WE BEÝLEKI EREMESI KYN ORGANIKI DÄL MATERIALLARYŇ MEHANIKI HÄSIÝETLERI

Ýokary dispersli ulgamlarda dispers fazanyň ulalmagy bilen gurluş-strukturanyň durkunyň emele gelmegi külleriniň struktirlenen suwuklara, soňra gel görnüşli ýagdaýa, iň soňunda bolsa, gaty hala geçmek bilen amala aşýar. Gurluş-strukturanyň şeýle geçişi, hususan-da, gataýan mineral berkidiji maddalar — sementler, hek, gips we beýleki maddalar üçin mahsusdyr. Dürli faktorlaryň täsiri astynda emele gelýän giňişlikleýin gurluş-strukturalar dispers fazanyň bölejikleriniň öz aralaryndaky ilişmekleriniň ýa-da biri-birlerine ýelmeşmekleriniň netijesidir. Gaty hem-de suwuk görnüşli gurluş-strukturalar materiallaryň dürli hili häsiýetlerini şertlendirip, silikat ulgamlarynyň aglabasynda emele gelýärler. Dispers fazanyň bölejikleriniň öz aralaryndaky ilişmekleriniň ýa-da biri-birlerine ýelmeşmekleriniň netijesinde, ulgamyň dykzlygynyň ulalmagy bilen geçýän, giňişlikleýin gurluş-strukturalaýyn karkasyň emele gelme prosesine gurluş-strukturalaryň emele gelme diýilýär. Gurluş-strukturanyň döremegi ulgamyň mehaniki häsiýetleriniň — şepbeşikliginiň, plastikliginiň, maýyşgaklygynyň, berkliginiň üýtgemegi bilen baglanyşyklydyr, şonuň üçin hem olara gurluş-strukturalaýyn-mehaniki ýa-da reologiki häsiýetler diýilýär. P.A.Rebinder ýokary dispersli ulgamlarda emele gelýän gurluş-strukturalary koagulyasiýalaýyn (tikotrop-gaýtarylýan) we kondensasiýa-kristallaşma (gaýtarylman dargaýan) toparlara bölmegi tekliptdi. Koagulyasiýalaýyn toparlar bölejikleriň wan-der-waals güýçleri tarapyndan zynjyrjagazlary, giňişlikleýin torlary, agregatlary emele getirip seplesmekleri netjesinde döreýärler.

Kondensasiýa-kristallaşma gurluş-strukturalary bölejikleriň himiki güýçleriň täsiri astynda seplesmekleri netijesinde, gaty gurluş-strukturany emele getirmek bilen ýüze çykýarlar. Amorf bölejikler seplesende emele gelýän gurluş-strukturalary kondensasiýalaýyn gurluş-strukturalar, kristalliki bölejikleriňki bolsa, — kristallaşma gurluş-strukturalary diýilýär.

Koagulyasiýalaýyn gurluş-strukturalar. Belli bir ölçeg ululygyna ýetende agregatlaşan bölejikler koagulyat (koagulyum) emele getirýärler. Dispers gurşawyň agregatlaşýan bölejikleriň giňişlikleýin torunyň içine çekilip alnanda, gel emele gelme bolup geçýär, ýagny kolloid erginiň erkin dispers (köl) haldan baglanyşyk-dispers (gel) ýagdaýyna geçiş amala aşýar.

Giňişlik-torlaýyn ýerleşen bölejikleriniň arasyndaky öýjükleri dispers gurşaw bilen doldurylan gaty görnüşli akýan kolloid ulgama gel diýilýär.

Maddanyň tebigatyna baglylykda port (elastiki däl) elastiki geller (studentler) bardyr.

Port geller SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , V_2O_5 we ş.m.-leriň kolloid bölejikleri tarapyndan emele getirilýär. Geller olary ölleýän suwuklygy özüne çekip siňdirip, göwrümi üýtgetmeýär diýen ýaly, suwuklygy ýitirseler, port bolýarlar-da öz häsiýetlerini birden üýtgedýärler. Port geliň mahsusy mysaly kremniý turşulygynyň gelidir. Suwuň buglary bilen doýgunlaşdyrylan atmosferada H_2SiO_3 dar gaty kapillýarlaryň (diametri $2 \div 4 \text{ nm}$ -e çenli) köplüginden ybarat güýçli öýjükli gurluş-strukturasy bolansoň, möwç bilen suwy siňdirýär. Kükürt turşulygynyň (kislotasynyň) üstünde goýlup, eksikatora ýerleşdirilen ýaňyja suwlandyrylan gel suwuny ýitirýär. Kremniý turşulygynyň geliniň suwsuzlanmagy we onuň suwy siňdirmegi gaýtarylma ýagdaýdadyr, ýöne suwlanma we suwsuzlanma egri çyzyklary gabat gelmeýärler. Göni we ters ugra geçýän prosesleriň şeýle tapawutlanmagyna g i s t e r e z i s diýilýär. Gisterezis halkasynyň demriň we alýumininiň gidroksidinde, şeýle hem käbir beýleki gidroksidlerde bardygy anyklandy. Göni we ters prosesleriň şeýle aýratynlygy kapillýarlaryň diwarjagazlarynda howanyň (suwlananda) ýa-da suwuň (suwsuzlananda) barlygynda öllenme şertleriniň tapawutlanmagy bilen düşündirilýär. Buguň dürli basyşlarynda siňdirilen suwuklugyň göwrümini ölçäp, dürli ululyk ölçegli kapillýarlaryň göräleýin sygymy kesgitlenilýär.

Elastiki geller (studenler), esasan, ýokary molekulýar polimerler üçin mahsusdyr. Şeýle geller olary ölleýän suwuklyklaryň hemmesini siňdirmän, eýsem diňe düzümi boýunça himiki meňzeşligi bolan suwuklyklary siňdirýärler. Elastik gel tarapyndan suwuklygyň siňdirilmegi göwrüm ulalmagy — çişme bilen geçýär.

Koagulyasiýalaýyn gurluş-strukturalary bolan dispers ulgamlara s i n e r e z i s hadysasy — gelde saklanýan dispers gurýawyň ondan bölünip çykmagy bilen geliň göwrüminiň öz-özünden kiçelmegi mahsusdyr.

Çişme, içinde ereme, gel emele geliş we guradyлма prosesleri maddanyň tebigaty bilen kesgitlenilýär we köp gezekleýin ýa-da bir gezek geçip bilerler. Meselem, natriý silikatynyň gowşadylan suw erginine duz turşulygynyň (kislotasynyň) goşulmagy bilen kremniý turşulygynyň kolloid geli emele gelýär. Şeýle geliň guradylmagy onuň göwrümini az üýtgedýär, sebäbi bölünip çykýan suw howa tarapyndan orny çalşylýar. Bu geliň häsiýetleri suwuň mukdarynyň azalmagy bilen kemkemden — plastiki haldan gaty ýagdaýa çenli üýtgeýär.

Içinden aýrylan gelleriň suwuk fazany olar tarapyndan täzedan siňdirmäge ukyply geller k s e r o g e l l e r diýlip atlandyrylýarlar. Meselem, gatan materialda emele gelen semendiň gidratasiýasynyň önümleri gaýtalanmagy bir gezek bolmadyk çyglylanmagyň we guradylmagynyň netijesinde fiziki-mehaniki häsiýetlerini peseldýän, soňra bolsa, birnäçe siklden soň durnuklaşýan (stabilleşýän) kserogelleriň häsiýetlerine eýedir. Gatan sement çyglylandyrylanda, onuň häsiýetlerine iki sany faktor: kolloid bölejikleriniň üst-ýüzleýin energiýasy we suwuň ara açyýjy basyşy öz düýpli täsirini ýetirýär. 50%-den pes göräleýin çyglylykda, sement daşynyň häsiýetlerine bolan esasy täsiri geliň bölejikleriniň sorbsiýanyň netijesinde üýtgeýän üst-ýüzleýin energiýasy ýetirýär. Göräleýin çyglylygyň 50%-den geçip, ýokary galdygyça, suwuň ara açyýjy basyşynyň täsiri astynda geliň bölejikleri suwuň ýukajyk ýorkasy (plýonkasy) arkaly biri-birlerinden daşlaşdyrylýar. Bu bolsa, ýokary derejedäki göräleýin çyglylykda sement geliniň gury ýagdaýda pes mehaniki berklige eýe bolmagyna getirýär. Gurşaw ara açyýjy basyşyň ýüze çykmagynyň

we emele gelen boşluklaryň dispers gurşaw tarapyndan doldurylmagynyň netijesinde kapillýarlaýyn sorulmagyň hasabyna hem-de geliň gurluş-strukturasynyň hasabyna siňdirilip bilner. Şunlukda kserogeliň çişmegi, sinerezise ters bolan hadysa — gelden dispers gurşawyň (intermisellýar suwuklygyň) bir wagtda bölünip çykmagy bilen bilelikde, onuň ölçeg ululyklarynyň öz-özünden kiçelmegi bolup geçýär. Munuň özi bölejikleriň olaryň ýylylyk hereketi, onuň yzy süre bölejikleriň arasyndaky galtaşmalaryň köpelmegi we kristallaşma köprüjikleriniň ýüze çykmagy bilen şertlendirilen täzedden toparlanmagynyň hasabyna bolup geçýär. Ahyrky netijede, şeýle proses monolit kristalyň emele gelmegine getirip biler. Meselem, geologiki döwürleriň dowamynda tebigatda aşakdaky proses geçýär:



Koagulyásiýalaýyn gurluş-struktura emelegetirmeleriň netijesinde suwuklygyň dykzylanma we bölünip aýrylma proseslerine demriň, alýumininiň, misiň we beýlekileriň gidroksidleriniň gellerinde hem gözegçilik etse bolýar. Sinerezisiň netijesi — berkligiň birden ýokarlanmasy we tiksotrop häsiýetleriň ýitmegi bolup durýar. Sinerezise koagulyásiýany ýüze çykarýan ähli faktorlar ýardam berýärler.

Silikat ulgamlardaky tiksotrop hadysalar. Koagulyásiýalaýyn ulgamlar, mehaniki täsir etmeleriň netijesinde, gurluş-strukturalary gaýtarmly dargamaga we dikelmäge ukyplydyr. T i k s o t r o p i ý a diýlip atlandyrylýan bu hadysa silikat dispers ulgamlaryň aglabasy üçin mahsusdyr. Meselem, bentonit toýunynyň suspenziýasy 10%-den köp dispers fazany özünde saklanda, maýyşgaklyk häsiýetlerine eýe bolup, akýjylygyny doly derejede ýitirýär, uly bolmadyk mehaniki ýüklemelerde (gowşagrak çaykalanda) bolsa, täzedden doly süýüklenýär.

Tiksotropiýa hadysasy külleriniň köpüsi üçin mahsusdyr. Meselem, Fe_2O_3 , WO_3 , V_2O_5 kolloid bölejikleriň we elektrolitleriň belli bir kesgitli konsentrasiýalarynda gel ýagdaýa köp gezekläp geçip bilýärler.

Tiksotrop gurluş-strukturalaryň emele gelmegi we dargamagy tehnologiýa proseslerinde giňden ulanylýar. Hususan-da, tiksotrop häsiýetlere eýe bolan toýunly suw suspenziýalary nebit we gaz guýularyny burawlamakda giňden ulanylýar. Guýunyň diwarjagazyna düşüp, jynslaryň guýa dökülip gaçmagynyň önüni alyp, toýunly ergin berkeýär.

Kä halatlarda sement hamyry ýa-da ergini tarapyndan howanyň çekilmegi ýalan tutluşma diýlip atlandyrylýan gatamagyň ýüze çykmagyna getirýär. Gatamagyň bu görnüşi öz tebigatyna görä tiksotrop bolup, gidrotirleşýän sementiň bölejikleriň üstünde ýüze çykýan garşylykly alamatly üst-ýüzleýin zarýadlaryň özara täsirleri bilen şertlenendir.

Ýalan tutluşma suw harçlanylyşyny peseldýän ýa-da gatamagy haýalladýan goşundylar girizilende kadaly ýagdaýa geçýär. Şeýle goşundylaryň adsorbsiýasy sementiň gidratirleşýän bölejikleriň ähli fazalarynda şol bir alamatly zarýadyň ýüze çykmagyna getirýär. Sement hamyryny $4 \div 11$ minudyň dowamynda garyşdyrmak arkaly tiksotrop tutluşmagyň öňi alynýar.

Mehaniki täsirleriň (ikilenji gezek garyşdyrma ýa-da garyndyny titretme) netijesinde sement erginleri we betonlary taýýarlananda ýa-da guýulanda emele

gelyän tiksotrop gurluş-strukturalar ilki başky süýüklendirilen, guýmaklyga oňaly ýagdaýa geçýärler.

Tiksotropiýa ters bolan hadysa *dilantansiýa* diýilýär. mehaniki täsiriň netijesinde goýalmagy aňladýan bu prosese kwars zireleriniň suwdaky suspenziýalarynda ýa-da kremniý turşulygynyň mukdarynyň agdaklyk etmeginde kaliý metasilikatynyň konsentirlenen erginlerinde gözegçilik etmek bolýar. Suwuk aýnanyň ýokary derejede konsentirlenen erginine mehaniki täsiriniň netijesinde onuň birden goýalmagy amala aşýar. Dilantasiýanyň mehanizmi süşme dartgynlygynyň birden ulalmagy netijesinde üznüksiz suw örtgi gabykjagazynyň bozulmagy bilen düşündirilýär. Şunlukda ulgamda goýulaşmaga ýardam berýän howaly boşluklar ýüze çykýarlar. Dilantasiýa hadysasyna kä halatlarda guýma toýunly goýy massasynda gözegçilik etmek bolýar.

Kondensasiýa-kristallaşma gurluş strukturalary. Bölejikleriň arasynda berk himiki baglanşyklaryň (kondensasiýalaýyn gurluş-strukturalaryň) döremeginiň ýa-da täze fazanyň ýüze çykyş prosesinde kristallaryň sepleşmegi (kristallaşma gurluş-strukturalary) netijesinde emele gelyän bu gurluş-strukturalar tiksotropiýany, plastikligi we elastikligi ýüze çykarman, eýsem maýyşgaklyk-portluk häsiýetlerine eýedir.

Kondensasiýa-kristallaşma gurluş-strukturasynyň mahsusy mysaly — gatan berkidiji mineral maddalaryň gurluş-strukturasydyr. Suwsuz berkidijileriň eredilmegi we gidrat täze emelegelmeleri aşa doýan erginlerden kristallaşdyryp bölüp çykaryp almak kondensasiýa-kristallaşma gurluş-strukturalarynyň emele gelmeginiň esasy şertidir. Şeýle gurluş-strukturanyň sazlaşdyrylyp regulirlenmegi aşa doýgunlylygyň derejesini we aşa doýgunlaşma döwrüniň dowamlylygyny üýtgetmek, ilk başky alnan berkidijiniň dispersiligi, gatap ugran ulgama elektrolitleriň we üstleýin-işjeň maddalary girizmek arkaly gazanylýar.

Gatama dispers gurluş-strukturasynyň iň wajyp häsiýetnamasyna onuň berkliginiň gurluş-strukturaemele getirji maddanyň — gidrat täze emelegelmeleriň mukdaryna baglylygy degişlidir.

Mahsusy kristallaşma gurluş-strukturalary gyzartmakda, meselem, toýunly minerallaryň kompozisiýalary gyzardylanda emele gelyärler. Bu ýagdaýda gurluş-struktura keramiki maddalaryň esasy häsiýetlerini — suw siňdirijiligi, dykzlylygy, öýjükliligi, şeýle hem kristalliki täze emelegelmeleriň aýratynlygyny şertlendirýärler.

N.N.Krugliskiý işgärleri bilen bilelikde dürli hili toýunly minerallaryň kompozisiýalarynyň kristallohimiki nusgawy görnüşleriniň gyzardylmagyndaky kristallaşma gurluş-strukturalaryň döreme proseslerini barlaglardan geçirdiler.

1000 ÷ 1100 °C temperatura interwalynda bişirilenkaolinit-gidroslyuda we kaolinit-glaukonit ulgamlaryndaky kompozisiýalaryň barlaglardan geçirilmegi toýunly materiallaryň genezisiniň kristallaşmalaýyn gurluş-struktura döreme proseslerine täsir edýändigini hem-de görkezijileriň absolýut ululyklarynyň üýtgemegine şert döredýändigini görkezdi. Şol bir wagtda barlaglardan geçirilen ulgamlardaky häsiýetleriň üýtgemeginiň umumy kanunalaýyklyklary bir meňzeşdir.

4. BİR KOMPONENTLİ ULGAMLAR

Bir komponentli ulgamlar üçin fazalar düzgünü aşakdaky görnüşe girýär:

$$f + P = 1 + 2 = 3.$$

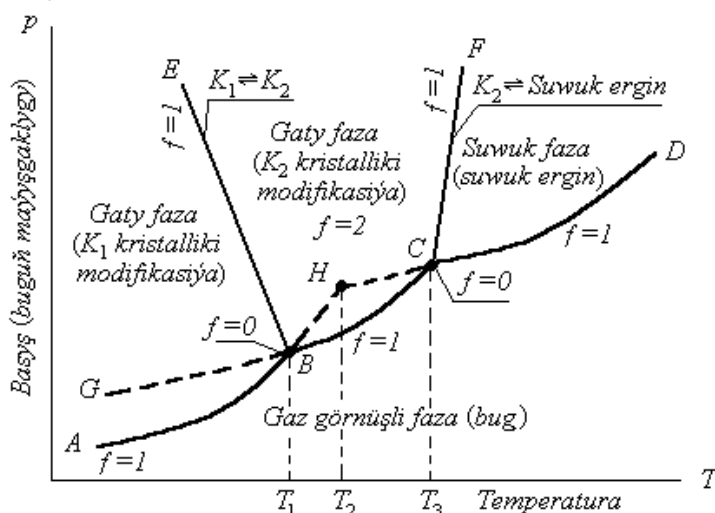
Invariant ýagdaýda ulgamyň deňagramlylykdaky fazalarynyň sany in köp bolar, ýagny $f = 0$ bolanda, $P = 3$. Şeýlelikde, bir komponentli ulgamda bir wagtyň özünde, deňagramlylyk ýagdaýda üçden köp faza bolup bilmeýär.

Fazalaryň sanynyň in az halatynda $P = 1$ ulgamyň erkinlik derejesi in köp sana — $f = 3 - 2 = 2$ -ä eýe bolýar. Diýmek, ulgamyň bolup biläýjek islendik deňagramlylyk ýagdaýlaryny beýan etmek üçin iki sany üýtgeýän garaşsyz parametri almak ýeterlikdir. Üýtgeýän garaşsyz parametrler hökmünde P basyş we t temperatura saýlanyp alynýarlar. Şu koordinatalarda hem bir komponentli ulgamyň ýagdaý diagrammasy şekillendirilýär.

Enantiotrop öwrülišikli ulgam. Bir komponentli ulgamlaryň ýagdaý diagrammalaryny gurmagyň elementlerine: koordinata oklary, buguň maýyşgaklyk çyzyklary (araçak çyzyklar), aýratyn alnan fazalaryň durnukly (stabil) ýagdaýda bolýan ýaýlalary we üçleýin nokatlar degişlidir.

30-njy suratda iki dürli — pes temperaturaly K_1 we ýokary temperaturaly K_2 polimorf modifikasiýalarda bolýan K komponentden ybarat bir komponentli ulgamyň umumy ýagdaý diagrammasy berildi.

Bir komponentli ýagdaý diagrammalary temperatura (absussalar oky) — gaz görnüşli fazanyň basyşy ýa-da kristalliki ýa-da suwuk fazalaryň üstündäki buglaryň maýyşgaklygy (ordinatlar oky) (kä halatlarda erkin şkala görnüşinde Gibbs energiýasy hem ordinatlar okuna goýulýar). Bu ýagdaýda basyş ulgamyň üýtgeýän parametri hökmünde kabul edilýänligi sebäpli, fazalar düzgünü bir komponentli ulgamlaryň deňagramlylyk ýagdaýlaryny häsiýetlendirmek üçin



30-njy surat. Bir komponentli ulgamyň umumy ýagdaý diagrammasy

$f = K + 2 - P$ görnüşde ulanylýar. Kondensirlenen ýagdaýdaky kyn ereýän silikat

fazalaryň üstündäki buguň maýyşgaklygyny ölçemegiň çetnligi we onuň temperaturanyň üýtgemegi bilen az üýtgeýändigini sebäpli ordinatlar oky hökmünde erkin ýagdaýdaky şkala hyzmat edýär, ýagny onuň üstünde buguň maýyşgaklygynyň bahalary görkezilmän, eýsem diňe bu parametriň ulalýan ugry bellenýär.

Bir komponentli ýagdaý diagrammalaryny gurmagyň esasy elementi buguň maýyşgaklyk çyzyklarydyr (AB , BC , CD , BE , CF çyzyklar, 30-njy surat). Olar diagrammanyň tutuş meýdanyny aýratyn alnan fazalaryň durnukly (stabil) ýagdaýda bolýan ýaýlalaryna bölýär (ol fazalaryň atlandyrylyşy diagrammanyň degişli ýaýla-synda görkezilýär). $ABCD$ egri çyzygynyň aşagynda gaz görnüşli fazanyň (buguň) ýaýlasy ýerleşýär, ABE we $EBCF$ ýaýlalar, degişlilikde, K komponentiň K_1 we K_2 modifikasiýalarynyň deňagramlylykda bolýan ýaýlalary hem-de FCD ýaýla — suwuk fazanyň (suwuk erginiň) ýaýlasy bolup durýar. Bu ýaýlalaryň ählisi bir fazalydyrlar we bir komponentli ulgamlar üçin fazalar düzgünine laýyklykda diwariant ýagdaýlydyr, ýagny bu ýaýlalaryň araçaýn, ulgamyň deňagramlylygyny bozman, ýagny fazalaryň sanyny we düzümini üýtgetmän, iki parametri (temperaturany we basyşy) erkin ýagdaýda üýtgedip bolýar. Buguň maýyşgaklygynyň aýratyn alnan fazalaryň bolýan ýaýlalaryny bölýän, AB , BC , CD , BE we CF çyzyklarynyň uzaboýuna, degişlilikde, iki fazadan: gaty faza K_1 – bug (AB), gaty faza K_2 – bug (BC), suwuklyk – bug (CD), gaty faza K_1 – gaty faza K_2 (BE) we gaty faza K_2 – suwuklyk (CF) deňagramlylykda bolýarlar. Bu çyzyklaryň nokatlaryna ulgamyň monowariantly ýagdaýy, ýagny ulgamyň deňagramlylygyny bozman, onuň haýsy hem bolsa, diňe bir parametrini, meselem, temperaturany erkin ýagdaýda üýtgetse bolýar, şunlukda ikinji garaşly parametr (basyş) bolsa, temperaturanyň üýtgemegine laýyklykda, pugta kesgitli bir baha eýe bolar. Şulukda ulgamyň ýagdaýyny aňlatýan figuratiw nokat buguň maýyşgaklyk çyzygynyň uza boýuna süýşer.

Diagrammadan (30-njy surat) görnüşi ýaly, her bir polimorf modifikasiýanyň özüniň temperaturalarynyň we basyşlaryny ýaýlasy bolýar. Şol ýaýlada ol durnukly (deňagramlyly) ýagdaýda bolýar we şol maddanyň modifikasiýalarynyň hiç biri hem şol bir ýaýlada durnukly ýagdaýda bolup bilmeýär. Munuň özi kristalliki maddanyň durnukly (stabil) görnüş durkunyň (formasynyň) minimal Gibbs energiýasyna eýe bolmalydygyndan gelip çykýar. Eger-de berlen temperaturada we basyşda dürli hili gurluş-strukturaly şol bir maddanyň iki sany modifikasiýasy bar bolsa, onda olaryň Gibbs energiýalary dürli hili bolmaly, ýagny modifikasiýalaryň biri üçin ol uly bolar we minimum Gibbs energiýaly formasyna görä, bu forma metastabil bolar. Ýöne kristalliki maddanyň haýsy hem bolsa bir polimorf formasynyň durnuklylyk ýaýlasynada beýleki modifikasiýalar metastabil ýagdaýda bolup bilerler. Eger-de K_2 modifikasiýanyň bugunyň maýyşgaklyk çyzygyny K_1 modifikasiýanyň durnukly (stabil) bolýan ýaýlasyna geçirip dowam etdirilse, onda emele gelen GB egri çyzyk K_1 formanyň stabil ýagdaýda bolýan ýaýlasynada metastabil ýagdaýda bolýan K_2 modifikasiýanyň bugunyň maýyşgaklyk çyzygy bolup durýar (adadça, diagrammalarda metastabil ýagdaýdaky fazalaryň bugunyň maýyşgaklyk çyzyklary üzük-üzük çyzyklaryň kömegi bilen şekillendirilýär). Metastabil formanyň (GB egri çyzyk) üstündäki buglaryň maýyşgaklygy stabil

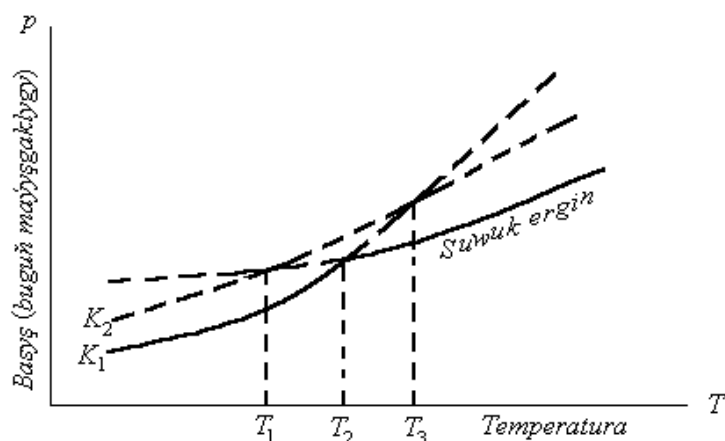
formanyň üstündäkiden (AB) elmydama uludygyny (bu bolsa diagrammadan görünýär) belläp geçmeli.

Bir komponentli ýagdaý diagrammalaryndaky üçleýin B we C nokatlar buguň maýyşgaklyk çyzyklarynyň üçüsiniň inip, birikmegi netijesinde emele gelýär. Bu nokatlarda üç (B nokatdaky K_1 , K_2 we gaz görnüşli faza; C nokatdaky suwuk we gaz görnüşli fazalar) sany faza deňagramlylykda bolýar, şonuň üçin hem fazalar düzgünine laýyklykda, şol nokatlara laýyk gelýän parametrlerde ulgam inwariant ýagdaýdadyr, ýagny deňagramlylyk ýagdaýyny saklamak üçin ulgamyň ähli parametrleri (şu berlen ýagdaýda temperatura we basyş) pugta berkidilgi bolmaly.

B we C inwariant ýagdaýdaky nokatlar bilen bilelikde buguň ähli maýyşgaklyk nokatlary, özlери bilen, üýtgände bir fazanyň beýleki faza öwürýän parametrleri häsiýetlendirýärler. Meselem, BE çyzyk, üýtgände $K_1 \rightleftharpoons K_2$ enantiotrop geçiş amala aşýan, temperaturany we oňa degişli basyşy kesgitleýär, CF çyzyk $K_2 \rightleftharpoons$ suwuklyk (suwuk ergin) geçişe laýyk gelýär, ýagny berlen basyşda özi bilen K_2 gaty fazanyň eräp akma temperaturasyny kesgitleýär.

Üçleýin C nokat, üç fazaly (gaty, suwuk we gaz görnüşli fazalary bolan) ulgamda, K_2 kristalliki modifikasiýanyň eräp akma T_3 temperaturasyny häsiýetlendirýär. Pes temperaturaly K_1 modifikasiýanyň eräp akma T_2 temperaturasy bu modifikasiýanyň bugunyň maýyşgaklyk AB çyzygynyň dowam etdirilip, suwuklygyň bugunyň maýyşgaklyk CD çyzygy bilen kesişme H nokady bilen kesgitlenýär. Emma bu metastabil eräp akma temperaturasy bolar, sebäbi, diagrammadan (30-njy surat) görnüşi ýaly, deňagramlylyk şertlerinde K_1 modifikasiýa temperatura ýokarlananda gönüden-göni eräp akman, eýsem K_2 modifikasiýa geçýär. K_1 modifikasiýany deňagramlylyk däl şertlerde gönüden-göni suwuk ergine geçirmek kä halatlarda, meselem, örän çalt gyzdyrylanda, pes temperaturaly K_1 formanyň gurluş-strukturasy ýokary temperaturaly K_2 forma geçip ýetişmeýänliginiň hasabyna mümkin bolýar. Maddanyň metastabil eräp akma temperaturasy, şol maddanyň deňagramlylyk şertlerindäki eräp akma temperaturasyndan elmydama pesdir ($T_2 < T_3$).

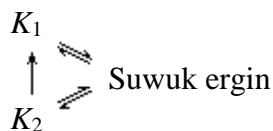
K_1 we K_2 modifikasiýalaryň gyzdyrylanda K_1 -den K_2 -ä, sowadylanda bolsa, tersine, K_2 -den K_1 -e geçişine enantiotrop geçiş diýilýär. Deňagramlylyk ýagdaýynda enantiotrop öwrülişiklerdäki geçişleri aşakdaky görnüşde görkezse bolar:



31-nji surat. Monotrop polimorf öwrülişikli bir komponentli ulgamyň ýagdaý diagrammasy

Monotrop öwrülişikli ulgam. Eger-de bir K_1 modifikasiýanyň beýleki K_2 modifikasiýa geçiş temperaturasy her bir aýratyn alnan fazanyň eräp akma temperaturasyndan ýokarda ýatsa, onda şeýle öwrülişige **monotrop öwrülişik** diýilýär (31-nji surat). Ol gaýtarylmaýaar we diňe bir

ugra amala aşyrylyp bilner. Gyzdyrylanda K_1 faza t_2 temperaturada suwuk ergine geçýär we K_2 faza geçip bilmeýär. Suwuk ergin sowadylanda durnuksyz K_2 faza durnukly K_1 fazadan ön bölünip çykмага ymtylýar, şonuň üçin hem soňraky haýal sowadylmagynda K_1 kristalla-ryna geçýän kristallar ilki baş-da bölünip çykýar. Diňe suwuk erginiň örän haýal sowadyl-magy K_1 fazanyň suwuklykdan kristallaşmagyna eltýär. Mono-trop öwrülişikleri aşakdaky görnüşde görkezse bolar:



Bu çyzy fazany diňe suwuk erginden onuň çalt sowadylmagynda alyp boljak-dygyny görkezýär.

Öň hem belläp geçilişi ýaly, durnukly ýagdaýlardan tapawutlylykda, ulgamda bolup biläýjek durnuksyz ýa-da metastabil ýagdaýlar üzük-üzük çyzyklar bilen şekillendirilýär.

Polimorfizm.

Şol bir düzümlü maddanyň daşky şertlere baglylykda, birnäçe dürli hili gurluş-strukturaly kristalliki formalarda (polimormodifikasiýalarda bolma ukybyna aýdylýar (sada maddalar üçin bu hadysa kä halatlarda allotropiýa diýilýär).

Polimorfizm tebigatda giňden ýaýrandyr we kristalliki maddalaryň mahsusy häsiýetleriniň biridir. Polimorf modifikasiýalar içki gurluş-strukturasy taýdan tapawutlanyp, şonuň bilen baglanyşykda dürli hili häsiýetlere eýedir. Şonuň üçin hem polimorfizm amaly işler üçin juda wajypdyr.

Polimorfizm kesgitlenýän daşky şertlere, ilkinji nobatda temperatura we basyş deňişlidirler, sebäbi her bir polimorf modifikasiýasynyň özüniň temperaturalarynyň we basyşlarynyň ýaýlasy bolýar. Onda ol termodinamiki durnukly stabil (deňagramlylykly) ýagdaýda bolýar hem-de onuň daşynda metastabil, ýagny deňagramlylykly däl ýagdaýda bolup bilse-de, durnukly stabil ýagdaýda bolup bilmeýär.

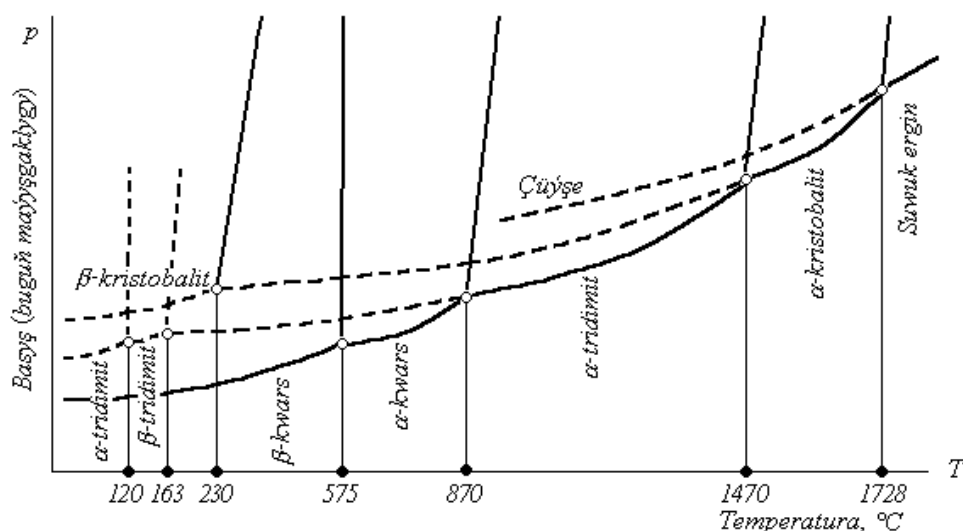
Polimorfizmiň nusgasy görnüşleriniň gurluş-strukturalaýyn topara bölünişi. Dürli hili polimorf formalaryň emele gelşiniň we stabil ýagdaýda bolmagynyň şertleri deňagramlylykly fazalaýyn geçişleriň termodinamikasynyň kanunlary bilen teswirlenýär. Ýöne termodinamika taýdan polimorf öwrülişiklerde gözegçilik etmek bolýan hadysalaryň aglabasyny, meselem, olaryň tizlikleriniň tapawutly bolmagy, metastabil ýagdaýdaky dürli görnüşleriň bolmagyny we ş.m.-leri düşündirmek çetini. Bu hadysalar polimorflaýyn geçişni amala aşyrylmagy üçin aşyp geçmegi zerur bolan energetiki päsgelçiligiň (işjeňleşme energiýasynyň) barlygy bilen baglanyşykly sap arassa gurluş-strukturalaýyn üýtgemeleriň mehanizminiň aýratynlyklary bilen düşündirilýär.

Polimorf formalar öz aralarynda dürliligi bilen tapawutlanýan baglanyşygynyň aýratynlygy, gurluş-strukturasy, simmetriýasy, koordinasiýalaýyn sany, gurluş-strukturalaýyn elementleriň tertipleşenliginiň derejesi, elementar öýjügiň göwrümi, özara meňzeş atom tekizlikleriň retikulýar dykzlygy we ş.m.-leri bilen tapa-

wutlanyp bilerler. Mundan başga-da, polimorf öwrülişiklere gurluş-struktura-syndaky üýtgemeler bilen baglanyşakly bolmadyk käbir öwrülişikleri hem degişli edilýär.

SiO₂ ulgamy. Kremniý ýeke-täk durnukly oksidi kremniý-ýerdir — SiO₂. K.Fenner taraptndan gurlan SiO₂ ulgamynyň bir komponentli ýagdaý diagrammasy 32-nji suratda berildi. Bu diagrammanyň esasy ýa-da örän wajyp düzüm bölegi SiO₂ bolan dinas oda çydamlylaryň, inçe keramikanyň (farfor, faýons), kwars aýnasynyň önümleriniň we ş.m.-leriň önümçilik tehnologiýasynda ähmiýeti uludyr.

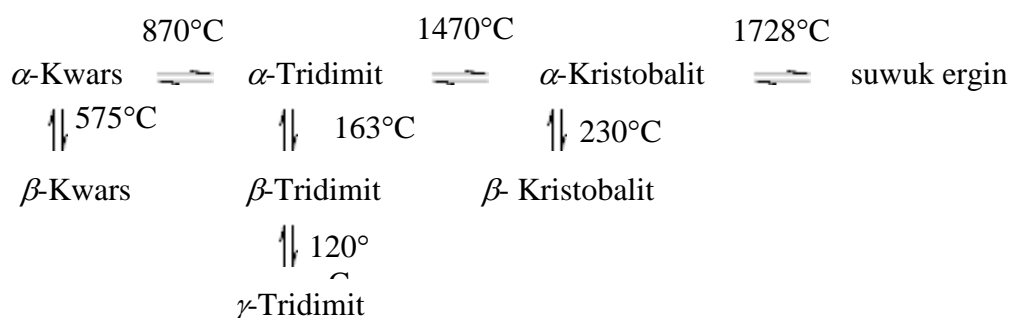
Fenneriň diagrammasynda kremniý-ýeriň emele getirýän köp polimorf modifikasiýalaryndan diňe adaty şertlerde tebigy we tehniki önümlerde duş gelýän esasy SiO₂ formalary berlipdir. Diagrammadan görnüşi ýaly, SiO₂ üç sany esasy modifikasiýany: kwarsy, tridimiti we kristobaliti, olaryň hersi bolsa, öz gezeginde, birnäçe ilkinji derejeli görnüşleri-modifikasiýalary: α - we β -kwarslary, α -, β - we γ -tridimitleri, α - we β -kristobalitleri* emele getirýärler.



32-nji surat. SiO₂ ulgamyň ýagdaý diagrammasy

Diagrammada görkezilen ähli kristaliki SiO₂ formalar iki topara bölünip bilner. Birinji topara kadaly (adaty) basyşda (hut şeýle basyşda hem Fenneriň diagrammasy guruldy) stabil bolmagynyň temperaturalaýyn ýaýlary bolan formalar (olar diagrammada üznüksiz çyzyklar bilen belgilendi): β -kwars (575°C çenli durnukly), α -kwars (575÷870°C), α -tridimit (870÷1470°C) we α -kristobalit (1470 ÷ 1728°C) degişlidir. Ikinji topara kadaly basyşda diňe metastabil ýagdaýda (diagrammadaky üzük-üzük çyzyklar) bolýan formalar: γ -tridimit (120°C-dan aşakda), β -tridimit (120÷163°C) we β -kristobalit (230°C-dan aşakda) degişlidir. SiO₂ ulgamyndaky fazalaýyn geçişleri aşakdaky görnüşde görkezmek amatlydyr:

*) Polimorf modifikasiýalaryň belgilenişinde birmeňzeşik ýok: kristallografiýada we mineralogiýada grek elipbiýiniň ilkinji harplary bilen pes temperaturaly formalary belgilemek kabul edilen; berlen şu ýagdaýda fiziki-himiki edebiýatda ulanylýan ters tertipdäki belgilenmesi: α harpyny has ýokary temperaturaly formalara dakmak usuly kabul edildi.



Çyzgydan görnüşi ýaly, ondaky görkezilenleriň ählisi enantiotrop öwrülişiklerdir. Her bir baş formanyň çäklerindäki öwrülişikler, ýagny β -kwars \rightleftharpoons α -kwars, γ -tridimit \rightleftharpoons β -tridimit \rightleftharpoons α -tridimit we β -kristobalit \rightleftharpoons α -kristobalit (çyzgydaky dik hatardaky öwrülişikler) ikilenji koordinasiýalaýyn sferada süýşmeli polimorf geçişlere degişlidir we olar örän çalt geçýärler. Bu bolsa, ikilenji tertipdäki modifikasiýalaryň gurluş-strukturalarynyň (ikilenji tertipdäki modifikasiýalaryň gurluş-strukturalary — esasy SiO_2 formalarynyň bir az ýoýulan önümleridir) meňzeşligi sebäpli bu geçişlerdäki ujypsyzja gurluş-struktura üýtgeşmeleri bilen düşündirilýär. Munuň tersine, esasy modifikasiýalaryň arasyndaky, ýagny α -kwars \rightleftharpoons α -tridimit \rightleftharpoons α -kristobalit öwrülişikler (çyzgynyň gorizontol hataryndaky öwrülişikler) ikilenji koordinasiýalaýyn sferadaky rekonstruktiv öwrülişiklere degişlidir we temperaturanyň üýtgemegi bilen örän haýal geçýär, sebäbi olar gurluş-strukturanyň düýpli täzeden üýtgedip gurulmagy bilen baglanyşyklydyr (esasy modifikasiýalaryň arasyndaky öwrülişikler goşundylaryň — mineralizatorlaryň, meselem, CaO , FeO we ş.m.-leriň gatnaşmagynda ep-esli tizleşýär).

Iş ýüzünde, meselem, dinasly oda çydamlylaryň önümçiliginde, SiO_2 -niň polimorf öwrülişiklerindäki dykzlygynyň we göwrüminiň üýtgemeleriniň ähmiýeti örän uludyr. SiO_2 -niň pes temperaturaly formalaryndan ýokary temperaturadaky formalaryna geçende dykzlyk kiçelýär, üleşleýin (udel) göwrüm bolsa ulalýar. Fenneriň diagrammasynda görkezilen SiO_2 formalaryndan iň dykzyzy β -kwars (dykzlygy $2,65 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$), iň dykzlygy pesi bolsa, — kristobalit ($2,32 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$). SiO_2 ulgamynda fazalaýyn geçişlerdäki göwrüm üýtgemeleri (gyzdyrylanda giňemegi, sowadylanda gysylmagy) ägirt uly (15%-e çenli) ululyklara ýetmegi we SiO_2 -niň esasynda alynýan önümleriň (meselem, dinas kerpijiniň) dargamagyna sebäp bolmagy mümkindir.

Fenneriň diagrammasyna laýyklykda amala aşyrylýan fazalaýyn üýtgemeleriň yzygiderliligi diňe deňagramlylykly şertlere degişlidir. Ýöne hakykatda bolýan real şertlerde beýleki silikat ulgamlaryň aglabasynda bolşy ýaly, bu ulgamda hem deňagramlylyk ýagdaýlardan düýpli gyşarmalara gözegçilik etse bolýar. Olaryň SiO_2 ulgamy üçin mahsuslary aşakdakylardyr:

1. Fazalaýyn öwrülişikler esasy modifikasiýalaryň arasynda haýal geçýändigine sebäpli, ýeterlik derejede çalt gyzdyrylanda, α -kristobalitden has pes temperaturaly SiO_2 formalary tridimitiň we kristobalitiň fazalarynyň duşundan, olary taşlap geçip, gönüden-göni suwuk ergine geçip bilýärler. Meselem, kwarsy tridimitiň we

kristobalitiň fazalaryny taşlap geçip, eredip akdyrsa bolar. Şeýle metastabil eräp akmagyň temperaturasy kristobalitiň deňagramlylykly eräp akma temperaturasyndan has pes bolar. Öwrülişikleriň görkezilen haýal-ýagallygy α -kristobalit sowadylanda α -tridimitiň deňagramlylykly formasyna geçmän, eýsem metastabil β -kristobalite öwrülmegine, α -tridimit bolsa, α -kwarsda geçmän, eýsem metastabil β -we γ -tridimitlere öwrülmegine şert döredýär.

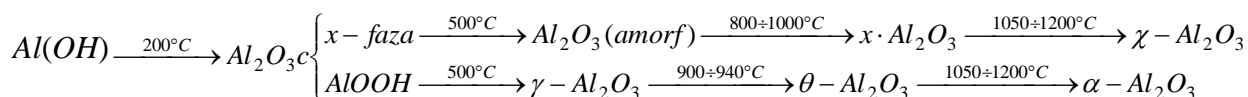
2. SiO_2 -niň suwuk ergini $<1000^\circ C$ temperaturalarda iş ýüzünde kristallaşmaga ukyby bolmadyk we metastabil ýagdaýda dowamlylygy kesgitli bolmadyk uzak wagtlap saklanyp bilýän kremniý-ýerli (kwars) aýnasyny emele getirip, diýseň ýeňillik bilen aşa sowayar. Deňagramlylykly ýagdaýdan şeýle gyşarma SiO_2 suwuk erginiň we kremniý-ýerli aýnanyň kristalliki ýagdaýa geçmegini kynlaşdyrýan, olaryň ýokary şepbeşiklikleri bilen düşündirilýär.

3. Kristobalit, temperaturalaryň giň interwalynda, gyzdýrylanda kwarsdan, ýa-da sowadylanda kwars aýnasyndandan ilkinji faza hökmünde bölünip çykмага ymtylýar. Bu ilkinji bolup ýüze çykýan kristobalit metakristobalit diýlip atlandyrylýar. Öwrülişigiň bu aýratynlygy Ostwald başgançaklar düzgünine laýyk gelýär, sebäbi SiO_2 -niň ähli formalaryndan kristobalit, giň temperatura interwalynda, SiO_2 -niň durnuklylygy iň pes (bugunyň uly maýyşgaklygyna eýe bolan) formasy bolup durýar.

Häzirki wagtda Fenneriň diagrammasynda görkezilenlerden başga, kremniý-ýeriň ýene-de birnäçe adaty basyşda we temperaturada metastabil formalary mälimdir. Olara ýokary basyşlarda alnan kitit (tebigatda duş gelmeýär), koesit we stişowit (meteorit kraterlerinde gabat gelýärler), şeýle hem süýümleýin kremniý-ýer degişlidirler.

Al_2O_3 ulgamy. Toýunýer Al_2O_3 (glinozýom) polimorf dürli görnüşlikleriň köpüsini emele getirip bilýär. α -, β - we γ - Al_2O_3 -lerden başga-da toýunýeriň δ -, η -, θ -, κ -, ρ - we λ -formalaryň barlygyna görkezmelere duş gelinýär. Toýunýeriň dürli görnüşleriniň sany we häsiýetleri, stabil ýa-da metastabil bolýan temperaturalaýyn ýaýlary barada häzirki wagta çenli bir pikire gelinmändir, hatda olaryň adalgalary hem ýok.

Toýunýeriň agzalan formalarynyň aýrybaşgalygy gutarnykly subut edilenok. Toýunýeriň dürli görnüşleriniň aglabasyna, meselem, θ -, μ -, ρ -, λ - Al_2O_3 aluminiý gidroksidleriniň – gidrargilitiniň $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ýa-da $Al(OH)_3$, bemitiň we diasporyň $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ýa-da $AlOOH$ degitrasiýa prosesi öwrenilende gözegçilik edildi. Olara gidratlar suwsyz Al_2O_3 -e geçenlerinde ýüze çykýan durnuksyz aralyk emele gelmeler hökmünde garamak gerek. Meselem, A.M.Kalilina $200^\circ C$ -de gidrargilitiň degitrasiýasynda x -fazanyň we $AlOOH$ fazanyň (bemitiň) garyndysynyň emele gelýändigini ýüze çykardy. Bu fazalaryň her biri soňra termiki taýdan işlenilende, aralyk önümleriň tutuş bir hatarynyň üsti bilen α - Al_2O_3 -e öwrülüp, biri-birlerine garaşsyz üýtgeşmelere sezewar bolýarlar:



Toýunýeriň käbir durnuksyz dürli görnüşleriniň keseki oksidleriň ujypsyz goşundylary arkaly stabilleşdirilenden soň bolup bilmegi mümkin.

Häzirki wagtda $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -niň Al_2O_3 -iň aýratyn modifikasiýasy däl-de, eýsem toýunýeriň aşgar we aşgarýer metallar bilen emele gelen umumy formulasy $R_2\text{O}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ýa-da $\text{RO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ geksagonal ýokary toýunýerli (alýumintar) birleşmedigi subut edildi. Umumy formuladaky R —degişlilikde aşgar we aşgarýer metal, n bolsa $11 \div 12$ -ä çenli ýetip biler.

Aslynda toýunýeriň iki sany: α -we $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ özbaşdak modifikasiýalaryny bardygyny hakykatdan hem subut edilen diýlip hasap etse bolar.

Tebigatda k o r u n d mineraly görnüşinde duş gelýän $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ toýunýeriň giň temperaturalar interwalynda has durnukly dürligörnüşlilik Korund-toýunýeriň ähli beýleki dürligörnüşlilikleriň termiki işlenilmeginiň ahyrky önümidir. Ony alýuminiň gidratlaryny ýa-da duzlaryny $>1000 \div 1200^\circ\text{C}$ -da aşa gyzdyryp, ýa-da tehnik $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ toýunýeri ýa-da boksidleri — düzüminde gidrargillit, bemit, diaspor saklaýan tebigy $2100 \div 2500^\circ\text{C}$ -da eredip akdyryp almak bolar.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (t e h n i k i t o ý u n ý e r) alnyş usulyna baglylykda birnäçe formada bolýan toýunýeriň amaly tarapdan wajyp emeli formasydyr.

Al_2O_3 ulgam ýokary oda çydamlylygy, üpürdik (abraziw), himiki durnukly we beýleki keramiki materiallaryň tehnologiýasy üçin wajyp ähmiýeti bardyr. Monokristal görnüşde korund optiki kwant generatorlarda, paramagnit güýçlendirijilerde, infragyzyň şöhlelenmesi hasaba alýan hasaplaýjylarda we ş.m.-lerde ulanylýar.

MgO ulgamy. Magniý oksidi MgO -magniniň ýeke-täk kislorod birleşmesidir. Bu birleşme polimorf öwrülişikleri ýüze çykarmaýar we *periklaz* diýlip atlandyrylýan ýeke-täk kristalliki formada bolýar. Periklaz kubiki ulgamda (NaCl gurluş-struktura nusgawy görnüşi) kristallaşýar we iň kyn ereýän (eräp akma temperaturasy 2800°C) oksidleriň biridir.

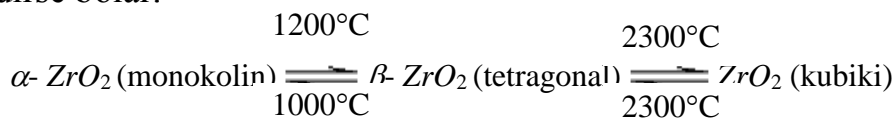
MgO -magnitiň tebigy birleşmelerini-magneziti MgCO_3 , dolomiti $\text{MgCO}_3\cdot\text{CaCO}_3$, brusiti $\text{Mg}(\text{OH})_2$ himiki we termiki taýdan işlemek, metalliki magnini kislorodda ýakmak arkaly, şeýle hem deňiz suwundan alynýan emeli materialdyr. Şunlukda emele gelen önümiň häsiýetleri güýçli derejede çig malyň materialynyň görnüşine, alnyş usulyna we termiki işlenişiniň temperaturasyna bagly bolýarlar.

MgO periklaz görnüşinde esasy magnezit, dolomit, magnezit-hromit oda çydamlylaryň dürli görnüşleriniň wajyp mineralogiki düzüjisidir. MgO esasyndaky zireleýin massalaryndan taýýarlanan önümlerini howada ýa-da hatda aşgar metallaryň bugunda; 2000°C -a çenli temperaturada işleýän ýokary temperaturaly peçleriň futerowkasy üçin ulanmak bolar. MgO -dan ýasalan tegilleri ýokary derejede arassa (MgO -ny gaýtarmaýan) metallary eredip akdyrmak üçin ulanylýar. Şeýle hem MgO -dan spektriň görünýän we infragyzyň böleginde ýeterlik derejede ýokary ýagtylyk geçirijiligi bolan dury keramika alyndy.

ZrO₂ ulgamy. Sirkoniý dioksidiniň tebigy formasy bolan mineral b a d d e - l e i t — juda ýokary derejede kyn ereýijiligi (sap arassa ZrO_2 eräp akma tempe-

raturasy — 2715°C) bolan birleşmelere degişli bolan birleşmelere degişli bolan ýeke-täk durnukly sirkoniý oksididir.

ZrO_2 ýeterlik derejede çylşyrymly polimorfizme eýedir. Ol üç sany: monoklin ($\alpha-ZrO_2$), tetragonal ($\beta-ZrO_2$) we kubiki polimorf modifikasiýasyny emele getirýär. Bu modifikasiýalaryň arasyndaky enantiotrop öwrülişikleri aşakdaky ýaly şekillendirse bolar:

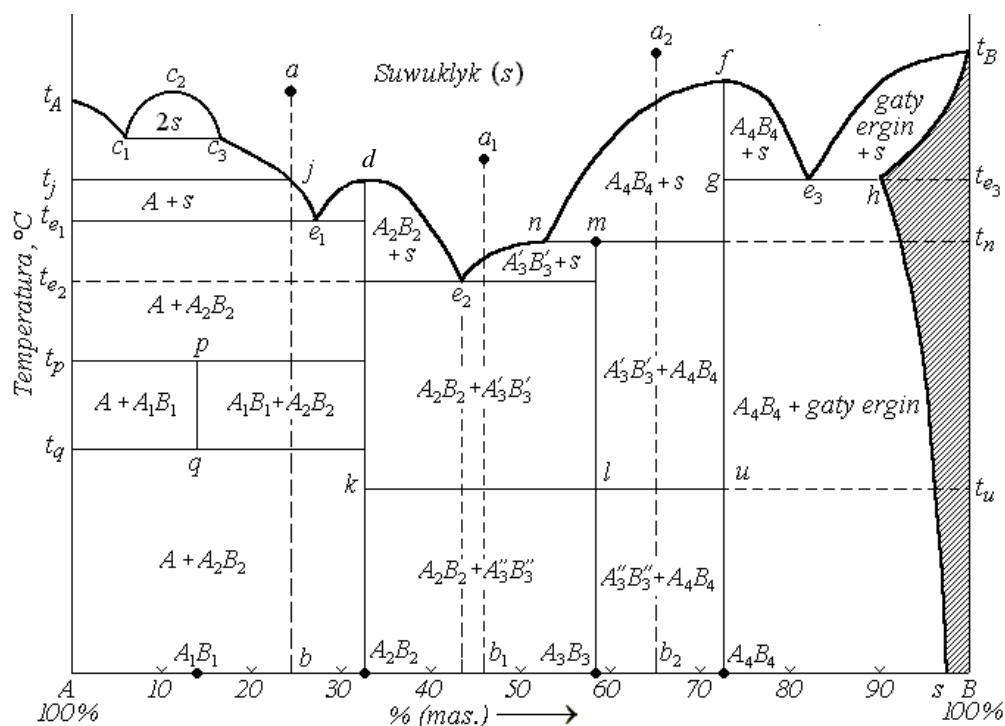


Ýokary temperatura gyzaryjylaryň, ýokary temperaturada işlemegi üçin gaty elektrolitler, polat guýujy susaklar futerowka etmek, ýokary temperaturadaky ýylylyk izoliýasiýasy, käbir oda çydamlylaryň daşky gorag çalgylary, reaktiv hereketlendirijileriň çaýlaryny posdan (korroziýadan) we eroziýadan gorag hökmünde, dürli hili metallary ýokary temperaturada eredip akdyrmak üçin ulanylýan tigelleri ýasamakda, konstruksiýalaýyn materiallar we ş.m.-ler hökmünde ulanylýan sirkoniý dioksidiniň esasynda dürli hili önümleri we keramiki massalary öndürmek üçin uly ähmiýeti bardyr.

5. IKI KOMPONENTLI ULGAMLAR

Iki komponentli (binar) ýagdaý diagrammalarynyň esasy gurluş elementleri-ne: koordinata oklary, düzümleriň wertikallary, izotermalar, himiki elementleriň düzümler nokatlary, likwidusyň we solidusyň egri çyzyklary, ewtektika we peritektika nokatlary, ewtektoid nokatlar, polimorf öwrülişikleriň izotermalary, binodal egri çyzyklar degişlidir.

33-nji suratda iki komponentli diagrammalarynyň ähli esasy gurluş elementle-riň görkezilen iki komponentli ulgamyň umumy (harplaýyn) ýagdaý diagrammasy



33-nji surat. Iki komponentli ulgamyň ýagdaý diagrammasynyň esasy gurluş elementleri

şekillendirilendir. Diagrammanyň tutuş meýdany kesgitli belli bir fazalaryň (bu fazalaryň belgilenmeleri, adaty, diagrammanyň degişli ýaýlasynnda ýazylýar) deňagramlylykda bolmagyna degişli ýaýlalara bölünýär.

Koordinata oklary. Iki komponentli diagrammalar temperatura (ordinatalar oky)–komponentleriň konsentrasiýasy (mukdary) (abssisalar oky) koordinatalarynda gurulýar. Basyş buguň maýyşgaklygy parametri iki komponentli silikat ulgamlary üçin hemişelik ululyk hökmünde kabul edilýär, ýagny olar bilen işlenende Gibbs fazalar düzgüni $f = K + 1 - P$ görnüşinde ulanylýar. Abssisalar okundaky sanlar (33-nji surata seret) komponentleriň haýsy hem bolsa biriniň (meselem, B 33-nji suratda) mukdary köplenç % (massada) görkezilýär (beýleki komponentleriň mukdary: $\%A = 100\% - B$ tapawut boýunça tapylýar). Abssisalar okunyň başyndaky we ahyryndaky A we B nokatlar belgisi şol degişli nokatda duran komponentiň 100%-li mukdaryna laýyk gelýär.

Düzümleriň wertikallary. Izotermalar. Düzüm wertikaly diýlip, diagrammanyň islendik nokadyndan konsentrasiýalar okuna düşürilen ýa-da şol okuň haýsy hem bolsa bir nokadyndan dikeldilen perpendikulýara (meselem, ab , $d-A_2B_2$, a_1b_1 , $m-A_3B_3$ we ş.m.) aýdylýar. Bu perpendikulyň ähli nokatlaryna komponentleriniň birmeňzeş mukdary bolan şol bir düzüm degişlidir.

Iki komponentli ýagdaý diagrammalaryndaky izotermalar-konsentrasiýalar okuna parallel geçirilen (meselem, temperaturalar okundaky üstünde laýyk t_{e_1} , t_{e_2} , t_p , t_q we ş.m. nokatlar ýatan) göni çyzyklardyrlar.

Himiki birleşmeleriň düzümleriniň nokatlary. Binar himiki birleşmeleriň düzümleri olardaky komponentleriň mukdarynalaýyk gelýän, konsentrasiýalar okunyň üstündäki (meselem, 33-nji suratdaky A_1B_1 , A_2B_2 , we ş.m.) nokatlar bilen belgilenýärler. Her bir himiki birleşmä özüniň düzüm wertikaly (meselem, A_2B_2-d , A_3B_3-m we ş.m. wertikallar) laýyk gelýär.

Birleşmeler gyzdyrylanda bolup geýýän prosesleriň we şunlukda ýäze çykýan fazalaryň aýratynlyklaryna baglylykda himiki birleşmeleriň üç sany: dargamazdan (kongruent), gargap (inkongruent) we gaty haldaka temperatura üýtgände dargaýan (ýa-da emele gelýän) nusgawy görnüşi bolýar. Dargamazdan eräp akmaklyk diýmek, belli bir düzümlü kristalliki birleşme gyzdyrylyp eredilende, diňe şol düzümlü suwuklyk (suwuk ergin) emele gelýändigini aňladýar; dargamak arkaly gyzdyrylyp eredilende suwuklyk hem-de başga birleşmäniň krisstallary bölünip çykýar, şunlukda, elbetde, suwuklygyň hem-de emele gelýän birleşmäniň düzümleri ilki başky alnan, eredilýän birleşmäniňkiden tapawutlaýandygy tebigydyr; birleşmeleriň üçünji nusgawy görnüşine suwuk faza emele gelmänkä, gaty haldaka temperaturanyň üýtgemegi bilen dargaýan (ýa-da emele gelýän) birleşmeler degişlidirler.

Likwidusyň we solidusyň egri çyzyklary. Iki komponentli ýagdaý diagrammalarynyň gurluşynyň in wajyp elementleriniň biri likwidus egri çyzyklardyr (meselem, 33-nji suratdaky t_{AC1} , c_3e_1 , e_1d_1 , de_2 , e_2n , nf , fe_3 , e_3t_B egri çyzyklar). Likwidusyň egri çyzyklarynyň nokatlary degişli temperaturada (likwidusyň temperaturasynda) gaty krisstalliki fazanyň birne görä doýgunlaşan, ýagny onuň bilen deňagramlylykda bolýan (meselem, c_3e_1 egri çyzykda suwuk faza bilen A

birleşmäniň kristallary, fe_3 egri çyzykda bolsa, — A_4B_4 birleşmäniň kristallary deňagramlylykda bolýar we ş.m.) suwuk fazanyň (suwuk erginiň) düzümini görkezýär. Şeýle hem likwidusyň egri çyzygynyň nokatlary suwuk ergin sowadylanda onuň kristallaşyp başlaýan temperaturasyny ýa-da gaty madda gyzdyrylanda onuň eräp akmagynyň ahyrky temperaturasyny hem görkezýär.

Nokatlary suwuk (düzümini likwidusyň egri çyzyklarynyň nokatlary görkezýän) faza bilen deňagramlylykda duran gaty fazanyň, hususan-da, doýgun gaty erginiň düzümini, şeýle hem gaty faza gyzdyrylanda, onuň eräp başlama temperaturasyny ýa-da suwuk ergin sowadylanda, onuň kristallaşmagynyň soňuny görkezýän solidusyň egri çyzyklary — gurluşyň beýleki bir wajyp elementidir. Solidus döwür çyzyk görnüşinde hem (meselem, 33-nji suratdaky fge_3 , ht_B) görkezilip bilner.

Likwidusyň we solidusyň egri çyzygynyň uzaboýuna iki sany — suwuk we bir gaty faza deňagramlylykda saklaýanlygy sebäpli, bu egri çyzyklaryň ähli (üçleýin nokatlardan we individual himiki birleşmelere degişli nokatlardan başga) nokatlary, fazalaryň düzgüni boýunça, ulgamyň monowariant ýagdaýyny aňladýarlar ($f = K + 1 - P = 2 + 1 - 2 = 1$). Suwuk fazanyň likwidusyň egri çyzyklarynyň üstündäki birfazalaýyn ýaýlasy diwariant ýagdaýdadyr.

Ewtektikanyň we peritektikanyň nokatlary. Ewtektoid nokatlar.

Likwidusyň egri çyzyklarynyň şahalary şahalary ewtektika nokatlary diýlip atlandyrylýan nokatlara (meselem, 33-nji suratdaky e_1 , e_2 , e_3 we ş.m. nokatlarda) kesişýärler, şol nokatlara laýyk gelýän düzümlere ewtektiki düzümler diýilýär. Ewtektiki düzümler her bir berlen hususy iki komponentli ulgam üçin (33-nji suratda tutuş $A-B$ ulgama bolan gatnaşygy boýunça $A-A_2B_2$, $A_2B_2-A_4B_4$, A_4B_4-B ulgamlar hususydyrlar) pugta hemişedir, üýtgeşsizdir we bu hususy ulgamy emele getirýän birleýmeleriniň düzümleriniň nokatlarynyň arasynda ýerleşýär. Islendik düzümindäki şeýle ulgamlaryň eräp akmagy ýa-da kristallaşmagy şol bir pugta hemişe üýtgeşsiz we ewtektiki temperatura diýlip atlandyrylýan (şol hususy ulgamyň beýleki ähli düzümleri bilen deňeşdirilende) iň pes temperaturada (meselem, 33-nji suratdaky t_{e_1} , t_{e_2} temperaturalar) bolup geçýär (başlanýar we tamamlanýar).

Ewtektika nokatlarynda üç sany: bir suwuk hem-de iki sany gaty faza deňagramlylykda durýar (meselem, e_2 ewtektika nokadynda — şol nokadyň düzümine eýe bolan suwuk faza hem-de gaty A_2B_2 we A_3B_3 fazalar durýar), şonuň üçin hem ewtektika nokatlary, fazalaryň düzgünine laýyklykda, ulgamyň invariant ($f = K + 1 - P = 2 + 1 - 3 = 0$) ýagdaýyny aňladýarlar. Bu bolsa ulgam ewtektika nokady bilen häsiýetlendirilýän ýagdaýdan, iň bolmanda bir faza ýitýänçä, beýleki bir ýagdaýa geçip (ýagny özüniň parametrlerini —temperaturasyny we konsentrasiýasyny üýtgedip)bilmeyär.

Ewtektikanyň nokatlarynda diňe krisstallaşdyrylmagyň (sowadylanda) ý-da eredilip akdyrylmagyň (gyzdyrylanda) fiziki prosesiniň bolup geçýändigini we elmydama şol nokatda tamamlanýandygyny ýagny suwuk haldaky faza ýitýändigini belläp geçmek gerek.

Likwidusyň (nf) egri çyzygynyň dargamak bilen bilelikde eräp akýan himiki (A_3B_3) birleşmäniň inkongurent eräp akys (tn) izotermasy bilen özara kesişýän (33-nji suratdaky n) nokadyna peritektika nokady diýilýär, oňa degişli temperatura bolsa, peritektiki temperatura diýlip atlandyrylýar. Şuňa meňzeş nokatlar, ewtektiki nokatlar ýaly, ulgamyň inwariant ýagdaýyny aňladýarlar (n nokatda üç faza: bu nokadyň düzümine laýyk gelýän düzümlü bir suwuk haldaky faza we iki sany gaty haldaky faza — A_3B_3 we A_4B_4 birleşmeleriniň kristallary—deňagramlylykda bolýar). Ewtektiki nokatdan tapawutlylykda, peritektika nokady — himiki täsirleşmäniň (reaksiýanyň) nokadydyr we kristallaşma ilki başky düzüme baglylykda, bu peritektika nokadynda tamamlanyp (suwuk haldaky faza ýiter) ýa-da aňryk — ewtektika nokadyna çenli dowam edip hem biler (gaty haldaky fazalaryň biri ýiter). Ewtektika we peritektika nokatlarynyň ýene-de bir tapawudy — ol hem ewtektiki nokatlaryň elmydama sap arassa komponentleriniň kristallaşdyrylma (ýa-da eredilip akdyrylma) temperaturalaryndan aşakda, peritektiki nokatlaryň bolsa, agzalan temperaturalaryň aralarynda ýerleşýändigleridir.

Gaty haldaky erginleriniň hatary çäkli bolan ulgamlardaky, ewtektiki nokada meňzeş bolan inwariant ýagdaýdaky (33-nji suratdaky e_3) nokat ewtektoid nokat diýlip atlandyrylýar, oňa degişli t_{e_3} temperatura bolsa, — ewtektoid temperatura diýilýär.

Polimorf öwrülišikleriň izotermalary. Iki komponentli ulgamda birnäçe polimorf modifikasiýalarda bolup bilýän birleşmeler (meselem, 33-nji suratdaky A_3B_3 birleşme $A'_3B'_3$ we $A''_3B''_3$ polimorf formalar görnüşinde) bolsa, onda ýagdaý diagrammasynda bu formalaryň durnukly (stabil) bolýan temperatura ýaýlalary bölýän (t_u temperaturadan ýokarda A_3B_3 birleşme $A'_3B'_3$ -forma, aşakda bolsa, — $A''_3B''_3$ -forma görnüşinde bolýar) izoterma (klu) ýüze çykýar.

Binodal egri çyzyklar. Eger-de iki komponentli ulgamda likwasiýa (bir jynsly suwuk haldaky fazanyň iki sany özara garyşmaýan suwuklyklara fazalaýyn bölünmegi) hadysasy bolýan bolsa, onda likwidusyň egri çyzygynda binodal egri çyzyk diýlip atlandyrylýan, likwasiýanyň ýaýlasyny çäklendirýän, örküç görnüşli mahsusy (33-nji suratdaky c_1, c_2, c_3) egri çyzyk ýüze çykýar. Bu egri çyzygyň çepki we sagky ganatlarynyň (c_2c_1 we c_2c_3) nokatlary berlen temperaturalarda deňagramlylykda duran iki sany suwuk haldaky fazalaryň düzümini häsiýetlendirýär. Iki komponentli ulgam likwasiýa ýaýlasynynda suwuk erginiň kristallaşdyrylyp başlamazyndan öň (başlamanka) monowariant ýagdaýda, kristallaşdyrylyp başlandan soň bolsa, — inwariant ýagdaýdadyr.

Düzüminde çäklendirilen gaty haldaky erginler emele gelýän ulgamlarda ewtektoid (t_{e_3}) temperaturadan aşakda deňagramlylykda saklanýan gaty haldaky erginleriniň düzümini häsiýetlendirýän egri çyzyklara (meselem, 33-nji suratdaky hs egri çyzyk) hem binodal egri çyzyklar ýa-da solwusyň çyzyklary diýilýär.

Konnadalar. Ýagdaý diogrammalaryndaky konnodalar diýlip ahyrky uçlary bilen temperaturada deňagramlylykda bolýan fazalaryň düzümleriniň nokatlaryny

birikdirýän göni çyzyklaryň kesimlerine aýdylýar. Iki komponentli ulgamlarda, **k o n n o d a l a r** — munuň özi konsentrasiýalar okuna parallel göni çyzyk kesimlerdir, ýagny konnodalar izotermalara gabat gelýärler (meselem, likwidusyň egri çyzygyny özüniň uçlary bilen birikdirilýän c_1c_3 degişli temperaturada, düzümleri c_1 we c_2 nokatlar bilen aňladylan suwuk fazalaryň deňagramlylykda saklanýandygyny görkezýär. A_2B_2 we A_3B_3 birleşmeleriň düzümleriniň wertikallaryny özleriniň uçlary bilen birikdirip ýatan kl konnoda bolsa, düzümleri k we l nokatlar arkaly aňladylýan fazalaryň, ýagny A_2B_2 hem-de A_3B_3 we ş.m. birleşmeleriň deňagramlylykda bolýandygyny görkezýär.

5.1. Iki komponentli ulgamlaryň ýagdaý diagrammalarynyň esasy nusgawy görnüşleri we olar bilen işlemegiň düzgünleri

Ýagdaý diagrammalary ilkinji nobatda berlen ulgamda islendik düzüm üçin kristallaşdyrma ýoluny kesgitlemäge mümkinçilik döredýärler. «Kristallaşdyrma ýoly» diýlen şertleýin adalga (termine) fazalaýyn üýtgemeleriň we berlen düzümlü suwuk erginiň suwuk we gaty haldaky fazalarynyň üýtgemeginiň yzygiderliligine düşünilýär, «eredilip akdyrylma ýoly» diýlip bolsa, şol bir ýokarky ýaly, ýöne doly eräp akdyrylmagyna çenli gyzdrylma sezewar edilýän gaty haldaky garyndy üçin bolan yzygiderlilige düşünilýär. Şol bir düzüm üçin çyzgyda (grafiki taýdan) kristallaşdyrmagyň ýoly we eräp akdyrylmagyň ýoly birmeňzeşdigini, emma fazalaýyn öwrülişikleriň ugry we yzygiderligi boýunça garşydyklaryny belläp geçmek gerek.

Ýagdaý diagrammalaryndaky fazalaýyn öwrülişikleriň yzygiderligini kesgitlemeklik olar bilen işlemegiň düzgünlerine esaslanýar. Bu düzgünleri iki komponentli ýagdaý diagrammalarynyň aýratyn nusgawy görnüşlerinde olaryň umumy aňladylmagynda seredip geçmek amatlydyr (diagrammanyň nusgawy görnüşü bu diagrammanyň gurluş elementleriniň has mahsusy toplumy bilen kesgitlenýär). Kristallaşdyrmagyň we eredilip akdyrylmagyň çyzgyda (grafiki taýdan) gurlanda diagrammadaky islendik gurluş elementiniň kesilip geçilmeginde kesgitli belli bir fazalaýyn üýtgeşmeler bolup geçýändigini göz önünde tutmaly.

1. Ilki başdaky düzümdäki komponentleriň we kristallaşdyrylmagyň ahyrky fazalaryň mukdaryny kesgitlemegiň düzgüni

Iki komponentli ýagdaý diagrammalarynda suwuk fazadaky komponentleriniň konsentrasiýasyny ýa-da olaryň berlen düzümlü gaty haldaky maddadaky mukdaryny kesgitlemek üçin, bu düzümi aňladýan figuratiw nokatdan konsentrasiýalar okuna düzüm wertikalyny aşak düşürmeli we şol okdaky nokatdan komponentleriň mukdaryny hasaplap almaly.

Meselem (33-nji surata seret), a (ýa-da degişli düzüm wertikalynynda ýatan islendik beýleki nokadyň) düzümine eýe bolan fazadaky komponentleriň mukdary konsentrasiýalar okunyň üstündäki b nokat (ab düzümlü wertikal) arkaly kesgitlener, ýagny 76% A we 24% B barabar bolar (berlen komponentiň mukdary berlen komponentiň konsentrasiýalar okundaky nol mukdarly tarapyndan hasaplanyp başlanýar).

Ýagdaý diagrammasy hatda kristallaşdyrma ýoluny gurmazdan berlen düzümi üçin ahyrky kristallaşdyrylma fazalary dessine kesgitlemäge mümkinçilik berýär (ahyrky kristallaşdyrylma fazasy diýlip, diňe bir suwuk erginiň kristallaşdyrylmagy tamamlanandan soň däl, gaty haldaky ulgamyň diagrammada bellenen iň pes (minimal) temperatura çenli soňraky sowadylmagyndan soň emele gelýän şertleýin gaty haldaky kristalliki faza düşünilýär). Kristallaşdyrylmagyň ahyrky fazalaryny kesgitlemek üçin ilki başky suwuk erginiň düzüminiň nokadyndan konsentراسیالار okuna düzümi wertikalyny aşaklygyna düşürmelidir.

Kristallaşdyrylmagyň ahyrky fazalary — munuň özi düzümleriniň nokatlarynyň arasyna (konsentراسیالار okunyň üstüne) agzalan düzümi wertikalý düşýän şol kristalliki fazalardyr (birleşmelerdir).

Meselem, (33-nji surata seret) A_2B_2 we A_3B_3 birleşmeler a_1 düzümi üçin kristallaşdyrylmagyň ahyrky fazalarydyr, sebäbi a_1b_1 düzümi wertikalý konsentراسیالار okuna şol birleşmeleriň (A_2B_2 we A_3B_3) düzümleriniň nokatlarynyň arasyna düşýär; A_3B_3 we A_4B_4 birleşmeler a_2 düzümiň kristallaşdyrylmagyň ahyrky fazalary bolar we ş.m. Nokatlary şol bir düzümi wertikalýnda ýatan islendik düzümi kristallaşdyrylmagyň şol bir ahyrky fazalaryny berer.

2. Himiki birleşmäniň gyzdyrylanda özüni alyp barşynyň aýratynlygyny kesgitlemegiň düzgüni

Indiwidual himiki birleşmeleriň düzümi wertikallarynyň ýagdaý diagrammasyndaky likwidus egri çyzyklaryna we izotermalara görä ýerleşşi bu birleşmeleriň gyzdyrylanda ýa-da, umuman, temperatura üýtgände özlerini alyp barylarynyň aýratynlyklaryny kesgitleýärler.

Eger-de (meselem, 33-nji suratdaky A_2B_2) birleşmäniň düzümi (A_2B_2 — α) wertikalynyň baryp ýeten likwidus egri çyzygy bilen kesişme nokadynda şol egri çyzygyň maksimumy (d nokady) bar bolsa, onda bu birleşme dargamazdan (kongruent) eräp akýar.

Likwidus egri çyzygyndaky temperaturalaýyn maksimum (d) nokadyna **diştekli** diýilýär.

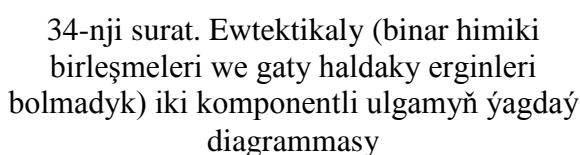
Eger-de (meselem, 33-nji suratdaky A_3B_3) birleşmäniň düzümi (A_3B_3 — m) wertikalý likwidus egri çyzygyna ýetmän, eýsem şol egri çyzyk bilen n kesişme nokadynda epini bolan (t_n) izoterma arkaly çäklendirilen bolsa, onda bu birleşme dargamak bilen (inkongruent ýagdaýda) eräp akýar.

Eger-de (meselem, 33-nji suratdaky A_1B_1) birleşmäniň düzümi (pq) wertikalý ewtektiki temperaturanyň izotermasyndan aşakda ýerleşýän (t_p we t_q) izotermalar arkaly çäklendirilen bolsa, onda bu birleşme şol izotermalara degişli temperaturalar interwalynda durnuklydyr, ýagny bu interwalyň daşynda temperatura üýtgände, ol gaty haldaka dargaýar.

1. Ewtektikalý iki komponentli ulgamda kristallaşdyrylmagyň ýollaryny we eredilip akdyrylmagyň ýollaryny kesgitlemegiň düzgüni

34-nji suratda ewtektikalý iki komponentli (binar himiki birleşmeleri we gaty haldaky erginleri bolmadyk) A — B ulgamyň ýagdaý diagrammasy berildi. Geliň, a düzümi bolan erginiň kristallaşdyrylmagyň ýoluna garap geçeliň. Ilkinji nokatda, bu ulgamda islendik binar düzüminiň kristallaşdyrylmagyň ahyrky

haldaky faza tutuşlygyna ýetýänçä, t_e temperatura we suwuk fazanyň (E) düzümi üýygewsizligine galar, sebäbi ulgam şu parametrlerde invariant ýagdaýdadyr (ýylylyk ulgamdan bir gapdala sowlup aýrylanda, temperatura kristallaşdyrylma ýylylygynyň bölünip çykmagynyň hasabyna hemişelik üýtgewsizligine saklanýar). Kristallaşdyrylma ewtektikanyň E nokady tamamlanar.


$$a \rightarrow b \rightarrow E$$

kristallary t_b temperaturada bölünip çykyp başlaýar. Şu temperaturadan t_e temperatura çenli gaty haldaky faza diňe gaty haldaky faza görä hasap edilende 100% A kristallardan ybaratdyr. Ewtetiki suwuklyk kristallaşdyrylanda gaty haldaky fazanyň düzümi B komponent tarapyndan baýlaşyp başlaýar we gaty haldaky fazanyň jemleýin düzümini aňladýan figuratiw nokat t_e nokatdan sag tarapa ewtetiki temperaturanyň çyzygy boýunça süýşer. Gaty haldaky fazadaky A we B kristallarynyň gatnaşygy olaryň ilki başky suwuk ergindäki gatnaşyklaryna deň bolan pursadynda, ýagny haçanda agzalan figuratiw nokat ilki başky a suwuk erginiň ad düzümlü wertikalynda ýatan c nokada ýetende suwuklyk ýiter. Temperaturanyň soňraky aşaklanmagynda diňe A we B kristallaryň gaty haldaky garyndysynyň cd çyzyk boýunça sowamagy bolup geçer.

Şeýlelikde, gaty haldaky fazanyň düzüminiň üýtgemegini çyzgy görnüşde aşakdaky ýaly şekillendirse bolar: $t_b \rightarrow t_e \rightarrow c \rightarrow d$.

Doly kristallaşan düzüme mikroskop astynda gözegçilik etmek bilen, emele gelýän kristallaryň dürli aýratynlykdadygyny görmek bolýar. Suwuk erginden ilki başda bölünip çykýan, meselem, A (a düzümlü ilki başky nokat üçin) komponent, adaty, iri, ýeterlik derejede gowy durka eýe bolan kristallar görnüşinde emele gelýär, sebäbi olaryň ösmegi suwuk haldaky fazanyň mukdarynyň köp bolmagynda, ýokary temperaturada, ýeterlik derejede erkin, päsgelçiliksiz geçýär. Ewtetiki düzümiň indi has gyslyşykly şertlerde (suwuk haldaky fazanyň mukdarynyň azlygynda, A komponentiň öň çöken kristallarynyň bolmagynda) geçýän kristallaşdyrylmada eýýäm A we B kristallarynyň uşak kristalliki garyndysy emele gelýär. Ewtektiki garyndynyň komponentiň has ýokary temperaturalarda ilki başda bölünip çykýan iri kristallaryndan tapawudy hem şundadyr.

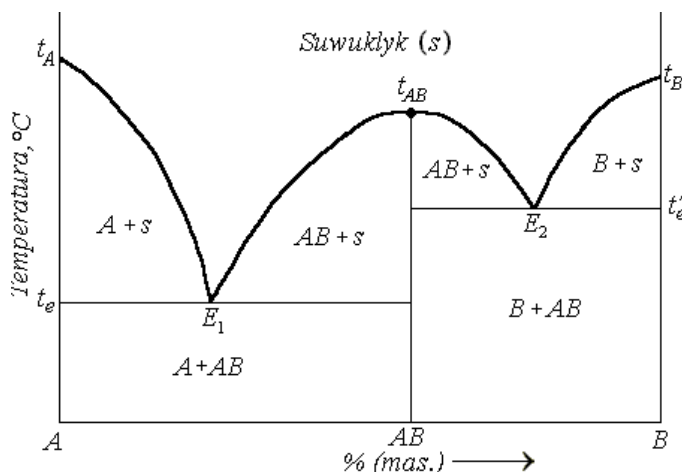
Eger-de suwuk erginiň başga bir, meselem, a_2 düzümini alynsa, onda kristallaşdyrylma ýoly eýýäm seredilip geçilene meňzeşlikde kesgitlenýär, ýöne ilki başky gaty haldaky faza hökmünde B komponent kristallaşdyrylar, suwuk haldaky fazanyň düzümi bolsa, t_{e_2} nokatdan başlap, t_B E likwidus egri çyzygy boýunça üýtgär. Bu suwuk ergin hem bir wagtda A we B kristallary bölüp çykarmak bilen bilelikde t_e ewtektiki temperaturada gutarnykly gataýar.

Eger-de ilki başda suwuk ergin däl-de, meselem, düzümi boýunça d (34-nji surata seret) nokada laýyk gelýän komponentleriň gaty haldaky garyndysy alynsa, onda gyzyrdyrylanda onuň fazalaýyn üýtgemeleriniň ýoly (eredilip akdyrylma ýoly) çyzgy (grafigi) taýdan kristallaşdyrylma ýoly bilen deňeşdirilende, onuň tersine bolar: d c çyzgy böleginde diňe gaty haldaky garyndysynyň temperaturasynyň ýokarlanmagy ewtetiki E düzümlü suwuklygyň emele gelmegi bilen garyndynyň eräp akmagy başlanýar; B komponentiň kristallary doly derejede suwuk ergine geçende, garyndyda A komponentiň agdaklyk edýän mukdary galar we onuň kristallarynyň eräp akmagy başlanar, şunlukda suwuklygyň düzümi E b likwidus egri çyzygy boýunça E nokatdan b nokada çenli üýtgär; b nokatda A komponentiň iň soňky kristallary ýiterler we bir fazaly suwuk ergin emele gelýär, ondan soňra bolsa diňe b a çyzgy boýunça onuň temperaturasynyň ýokarlanmasy bolup geçer.

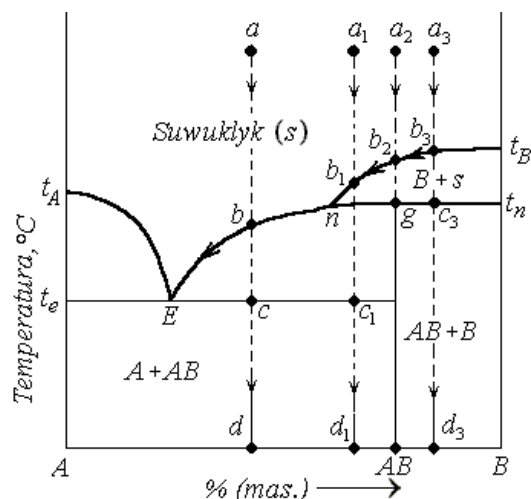
Eger-de ilki başky suwuk ergin (meselem, a_1 düzümlü suwuk ergin ýa-da d_1 düzümi bolan gaty haldaky garyndy) ewtektiki düzüme takyky laýyk gelýän bolsa, onda ol ewtektiki temperatura baryp ýetende, A we B kristallaryň ewtektiki garyndysyny bölüp çykaryp, dessine tutuşlygyna eger-de suwuk ergin sowadylsa, kristallaşar, ýa-da ewtektiki düzümlü suwuklyk emele getirip, (eger-de gaty haldaky komponentleri garyndysy gyaýzdyrylsa) eräp akar. Bularyň hemmesi (ählisi) hemişelik we üýtgewsiz temperaturada bolup geçer. Edil şonuň ýaly, sap arassa A we B komponentleriň eredilip akdyrylmasy we kristallaşdyrylmagy (degişlilikde t_{AtB} temperaturalar) hem hemişelik üýtgewsiz temperaturalarda bolup geçer. Edil şonuň ýaly, sap arassa A we B komponentleriň eredilip akdyrylmasy we kristallaşdyrylmagy (degişlilikde t_{AtB} temperaturalar) hem hemişelik üýtgewsiz temperaturalarda bolup geçer.

4. Kongruent we inkongruent ýagdaýlarda eräp akýan himiki birleşmelerden ybarat iki komponentli ulgamlardaky kristallaşdyrma ýollaryny kesgitlemegiň düzgüni

35-nji suratda dargamazdan eräp akýan individual himiki AB birleşmelerden ybarat iki komponentli ulgamyň ýagdaý diagrammasy getirildi. Bu diagramma iki sany ýönekeý ewtektikalary bolan iki komponentli ýagdaý diagrammasy: biri —



35-nji surat. Dargamazda (kongruent ýagdaýda) eräp akýan individual himiki birleşmeli iki komponentli ulgamyň ýagdaý diagrammasy

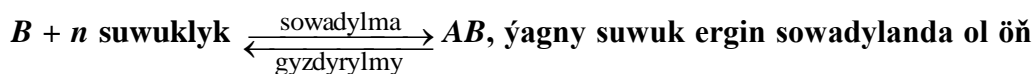


36-njy surat. Dargama bilen bilelikde (inkongruent ýagdaýda) eräp akýan himiki birleşmeli iki komponentli ulgamyň ýagdaý diagrammasy

komponentleri A we AB komponentleri bolan A — AB ulgamyň diagrammasy we ikinjisi — A we AB komponentlerden ybarat A — AB ulgam. Kristallaşdyrylmagy ahyrky fazalaryň kesgitlemegiň düzgünine laýyklykda t_{AB} — AB düzümiň wertikalýndan çep tarapynda ýatan ähli düzümler E_1 ewtektikada kristallaşyp bolýarlar, sag tarapda ýatanlar bolsa, — E_2 ewtektikada kristallaşmaklaryny tamamlýarlar. Şunlukda kristallaşdyrylmagyň ýollary ýokarda seredilip geçilen ewtektikaly iki komponentli ýagdaý diagrammasynyňka kybapdaşdyr. AB individual himiki birleşme bolansoň, bu birleşmä takyk laýyk gelýän düzüm doly derejede hemişelik üýgewsiz t_{AB} temperaturada kristallaşýarlar (ýa-da eräp akarlar).

Eräp akan-da dargayan AB himiki birleşmeli iki komponentli ulgamyň ýagdaý diagrammasy 36-njy suratda getirildi. Bu diagrammanyň aýratynlykly nokady peritektikanyň invariant ýagdaýdaky n nokadydyr.

Suwuklygyň şol nokada degişli düzüminde we t_n peritektiki temperaturada ulgamyň hemişelik üýtgeşsiz temperaturada sowadylmagynda ýa-da gyzdyrylmagynda bolup geçýän himiki täsirleşmegi (reaksiýany) aşakdaky çyzygy görnüşde şekillendirse bolar:



çöken B kristallar bilen AB birleşmäni emele getirmek bilen täsirleşýär (reaksiýa çepden saga gidýär), gaty haldaky madda gyzdyrylanda bolsa, AB birleşme n düzümlü suwuklyga we B kristallaryna dargaýar (reaksiýa sagdan çepde gidýär).

Ilkinji reaksiýanyň netijesinde B kristallary doly derejede ýa-da kem-käsleýin ýitýärler (öňden bölünip çykan gaty haldaky fazanyň şeýle doly derejede ýa-da kem-käsleýin ermegine *re z o r b s i ý a* diýilýär). Aşakdakylary belläp geçmek zerurdyr: Berlen ulgamda AB birleşmäni özünde saklaýan gaty haldaky garyndy gyzdyrylanda, peritektiki temperaturada eredilip akdyrylanda bu birleşme dargaýar, tersine, suwuk ergin sowadylanda bu AB birleşme şol bir temperaturada suwuk erginiň B kristallar bilen özara täsirleşmeleriniň hasabyna emele gelýär. Üstüsine-de, bu ýagdaý n peritektiki nokatdan sagrakda ýerleşýän düzümler üçin hakykatdyr (36-njy surata seret); bu nokatdan çepräkde ýatýan düzümler üçin bolsa, gaty haldaky garyndylar gyzdyrylanda AB birleşme t_e ewtektiki temperaturada dargamazdan eräp akýar ýa-da suwuk ergin sowadylanda ýöne kristallaşýar. Munuň özi şu düzümler üçin eredilip akdyrylma we kristallaşdyrylma prosesleriniň agzalan reaksiýanyň bolup geçýän t_n peritektiki temperaturasyndan aşakda geçýändigini bilen baglanyşyklydyr.

Garalyp geçilýän ulgamda suwuk erginiň kristallaşdyrylmagy ewtetiki temperaturada E nokatda ýa-da peritektiki temperaturada n nokatda tamamlanyp biler. Kristallaşdyrylmagyň ahyrky fazalany kesgitlemegiň düzümine laýyklykda AB birleşmäniň düzümi wertikalynyň $AB-g-a_2$ çyzygynyň sagragynda ýatýan düzümleriň ählisiniň kristallaşdyrylmagy t_n peritektiki temperaturada n nokatda tamamlanyp biler, sebäbi şeýle ýagdaýda $B + \text{suwuklyk} \rightarrow AB$ täsirleşme reaksiýasynda ilkinji bolup suwuklyk ýiter (harçlanyp gutarar), ýagny kristallaşdyrylma AB we B kristallaryň emele gelmegi bilen tamamlanar. $AB-g-a_2$ çyzygyň çepräginde ýatan düzümleriň ählisi ewtektiki temperaturada ewtektikanyň E nokadynda kristallaşyp bolarlar, sebäbi, eger-de B komponentiniň kristallary ilkinji kristalliki faza bolsa, onda täsirleşme reaksiýanyň netijesinde hut şol kristallar hem ilkinjiler bolup ýiterler, suwuklyk bolsa galar we kristallaşdyrylma ewtektika nokadyna çenli dowam eder, şol ýerde ol A we AB kristallarynyň bölünip çykmagy bilen bilelikde tamamlanar.

Bu ulgamdaky käbir düzümleriň kristallaşdyrylma ýollaryna garap geçeliň (36-njy surata seret).

a düzümi. n nokatdan çepräkde ýatan düzümleriň ählisi, şol sanda a nokat bilen aňladylýan düzümi hem ewtektikaly binar ulgamdaky düzümlere meňzeşlikde kristallaşýarlar.

a_1 düzümi. Düzümi a_1 bolan suwuk ergin sowadylanda düzümi wertikalynyň $a_1 b_1$ böleginde onuň temperaturasynyň aşaklanmagy bolup geçýär. likwidusyň egri çyzygyndaky b_1 nokada laýyk gelýän temperaturada B komponentiň kristallaşdyrylmagy başlanar, suwuk haldaky fazanyň düzümi bolsa, B komponentiň şol bir wagtdaky kristallaşmagy bilen bilelikde likwidusyň egri çyzygy ($b_1 n$ bölegi) boýunça üýtgär. Peritektikanyň n nokadynda şol bir üýtgeşsiz t_n hemişelik temperaturada, netijesinde AB komponent bölünip çykýan peritektiki $B + \text{suwuklyk} \rightarrow AB$ peritektiki täsirleşme reaksiýasy bolup geçýär. suwuk erginiň berlen ilki başky düzümi üçin kristallaşdyrylma peritektika nokadynda tamamlanyp bilmeýär, sebäbi a_1 düzümiň kristallaşdyrylmagynyň ahyrky fazasy A we AB birleşmeler bolýarlar, ($a_1 d_1$ düzümlü wertikal A we AB birleşmeleriň düzümi nokatlarynyň arasyna düş-

ýär), A komponent bolsa, peritektiki temperaturada kristallaşdyrylma önümlerinde ýokdur. Şonuň üçin hem peritektiki täsirleşme reaksiýasynyň netijesinde B komponent doly derejede ýiter, suwuklyk bolsa galar. Mundan soňra, suwuk haldaky fazanyň düzümi AB kristallarynyň bölünip çykmagy bilen bilelikde likwidusyň nE egri çyzygy boýunça üýtgeýär, iň ahyrynda bolsa, kristallaşdyrylmagyň ahyrky fazalarynyň — A we AB kristallarynyň şol bir wagtda bölünip çykmagy bilen bilelikde kristallaşdyrylma E ewtektika nokadynda tamamlanýar. Ewtektiki temperaturasyndan aşakda, temperatura aşakladylanda diňe A we AB kristallaryň garyndysynyň (c_1d_1 wertikalyň düzümi boýunça) sowamagy bolup geçýär. Şeýlelikde, a_1 suwuk ergin sowadylanda suwuk haldaky fazanyň düzüminiň üýtgeýiş ýoluny grafiki çyzgy görnüşde şeýle şekillendirse bolar: $a_1 \rightarrow b_1 \rightarrow n-E$.

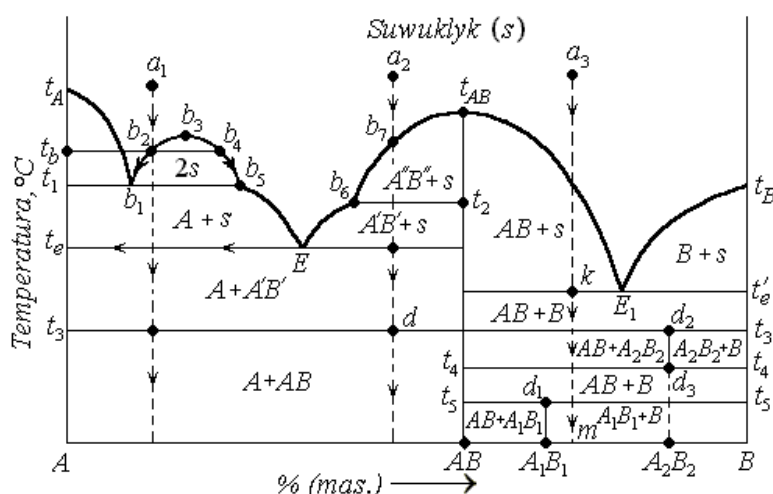
a_2 düzüm. Ilkinji nobatda, bu düzümiň kristallaşdyrylmagynyň ýeke-täk ahyrky fazasynyň bardygyny belläp geçmeli. Munuň özi ilki başky suwuk erginiň düzüminiň AB birleşmäniň düzümine (a_2 suwuk erginiň düzüminiň wertikaly haýsy-da bolsa bir birleşmeleriň düzümleriniň arasyna düşmän, eýsem göni AB nokada) laýyk gelýändiginden gelip çykýar. Sowadylanda a_2 suwuk erginiň ilki başky (n nokadyna çenli) kristallaşdyrylmagynyň ýoly a_1 düzümiňkiden düýpli tapawutlanmaýar. Peritektiki temperaturada suwuk haldaky fazanyň n düzümine baryp ýetenden soň, $B + \text{suwuklyk} \rightarrow AB$ peritektiki täsirleşme reaksiýasy bolup geçýär. Bu reaksiýanyň netijesinde şol bir wagtda B kristallar hem-de suwuklyk ýitýär, ýagny kristallaşdyrylma tamamlanýar. Ahyrky faza hökmünde diňe reaksiýanyň netijesinde emele gelen AB kristallar galýar. Suwuk haldaky fazanyň düzüminiň üýtgeýiş ýoly: $a_2 \rightarrow b_2 \rightarrow n$.

a_3 düzüm. Düzümi a_3 bolan suwuk erginiň kristallaşdyrylmagynyň ahyrky fazalary AB we B birleşmelerdir ($a_3 d_3$ düzüm wertikaly AB we B birleşmeleriň düzüm nokatlarynyň arasyna düşýär). Peritektika nokadyna çenli bu düzümiň kristallaşdyrylmagynyň başlangyç ýoly garalyp geçilen a_1 we a_2 düzümleriňkiden tapawutlanmaýar. Peritektiki temperaturasynda hem $B + \text{suwuklyk} \rightarrow AB$ peritektiki täsirleşme reaksiýasy bolup geçýär. onuň netijesinde suwuklyk doly derejede ýitýär, ýagny kristallaşdyrylma n peritektika nokadynda tamamlanýar, suwuklykda eremedik B kristallarynyň agdaklyk edýän mukdary we reaksiýanyň netijesinde emele gelen AB kristallary kristallaşdyrylmagyň ahyrky fazalary hökmünde galýarlar (berlen ýagdaýda kristallaşdyryş E ewtektika nokadyna çenli dowam edip bilmeýär, sebäbi onda hökmany suratda A kristallar ýüze çykmaly, olar bolsa kristallaşdyrylmagyň ahyrky fazalarynyň düzümine girmeýär). Berlen düzüm üçin suwuk haldaky fazanyň üýtgemeginiň ýoly: $a_3 \rightarrow b_3 \rightarrow n..$

5. Likwasiýaly, polimorf öwrülişikleri bolan hem-de gaty ýagdaýda temperatura üýtgände dargaýan ýa-da emele gelýän birleşmeli iki komponentli ulgamda kristallaşdyrylmagyň ýollaryny kesgitlemegiň düzgüni

37-nji suratda likwasiýaly ($b_1 b_3 b_5$ ýaýlasy), polimorf öwrülişikli (AB birleşme üç sany: AB , $A'_3B'_3$ formalarda bolýar) we gaty ýagdaýda temperatura üýtgände dargaýan ýa-da emele gelýän (A_1B_1 we A_2B_2) birleşmeleri bolan iki komponentli ulgamyň ýagdaý diagrammasy getirildi.

Bu ulgamdaky käbir düzümleriň kristallaşdyrylmagynyň ýollaryna seredip geçeliň.



37-nji surat. Likwasiýaly, polimorf öwrülişikleri bolan hem-de gaty ýagdaýda temperatura üýtgände dargaýan ýada emele gelýän birleşmeleri bolan iki komponentli ulgamyň ýagdaý diagramması

($f = 2 + 1 - 2 = 1$). Ulgamyň ondan soňraky sowadylmagy netijesinde bu iki suwuklygyň düzümleri binodal egri çyzygyň degişli ganatlary boýunça ($b_2 \rightarrow b_1, b_4 \rightarrow b_5$) kristallaşdyrylmasyz üýtgeýärler. Binodal egri çyzygyň $b_1 b_5$ esasyňa laýyk gelýän t_1 temperatura barlyp ýetende A komponentiň kristallaşdyrylmagy başlanýar. Ulgam bu temperaturada invariant ýagdaýdadyr, sebäbi iki sany suwuklykdan başga-da A komponentiň kristallary ýüze çykýar ($f = 2 + 1 - 3 = 0$). Fazalaryň biri ýityňçä, soňraky sowadylmada temperatura aşaklamaz, şu berlen ýagdaýda A komponente has baý b_1 düzümlü suwuk haldaky faza bu komponentiň kristallaryny bölüp çykaryp ýiter, netijede, b_5 düzümlü suwuk haldaky faza hem-de A kristallar galar. Temperaturanyň ondan soňraky sowadylmagynda suwuklygyň düzümi likwidusyň $b_5 E$ egri çyzygy boýunça üýtgär we kristallaşdyrylma, adaty, ewtektikaly iki komponentli ulgamdaky ýaly geçýär. a_1 düzümi üçin suwuk haldaky fazanyň düzüminiň üýtgeýişini çyzgyda aşakdaky ýaly şekillendirse bolar:

$$a_1 \rightarrow b_2 \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} b_2 \rightarrow b_1 \\ b_4 \rightarrow b_5 \end{array} \right\} \rightarrow b_5 \rightarrow E$$

a_2 düzümi. Düzümi a_2 bolan suwuk erginiň kristallaşdyrylma ýoly grafiki çyzgy taýdan ewtetikaly ulgamkýlardaky düzümleriň kristallaşdyrylma ýollaryndan hiç bir tapawudy ýok. Ýöne AB birleşme üç sany polimorf forma eýedir: t_3 temperatura çenli durnukly pes temperaturaly AB, t_3 -den t_2 temperatura çenli durnukly ýagdaýda bolýan ýokary temperaturaly $A_3''B_3''$ formalary bar. Şonuň üçin hem görkezilen temperaturalarda polimorf formanyň biri beýleki forma geçýär (şu temperaturalarda ulgam invariant ýagdaýdadyr).

a_2 düzümi sowadylanda likwidusyň egri çyzygyna (b_7 nokada) barylýp ýetlenden soň, AB polimorf modifikasiýanyň kristallary aşak çöküp başlaýar, soňra ol

a_1 düzümi. Düzümi a_1 bolan suwuk ergin t_b temperatura çenli sowadylanda, haçanda b_2 figuratiw nokat $b_1 b_3 b_5$ binodal egri çyzyga baryp ýetende, ilki başky bir jynsly suwuklyk düzümi bu egri çyzygyň ganatlarynda ýatan (b_2 we b_4 nokatlar), $b_2 b_4$ konnodalaryň uçlary bilen kesgitlenýän iki sany suwuklyga dargaýar. $b_1 b_3 b_5$ egri çyzygyň üstünde (b_1 we b_5 nokatlardan başga) iki sany suwuk haldaky faza deňagramlylykda durýar we ulgam monowariant ýagdaýdadyr

t_2 temperaturada AB modifikasiya geçýär (şu temperaturada likwidus egri çyzygynynda epin — b_6 nokat bardyr). Suwuklyk t_e ewtektiki temperaturada A we AB kristallary bölüp çykaryp, doly derejede kristallaşýar, bu kristallaryň garyndysynyň ondan soňraky sowadylmagynda, t_3 temperaturada (d nokat) AB modifikasiya AB birleşmä geçýär we, ahyrky netijede, A we AB kristallaryň garyndysy emele gelýär.

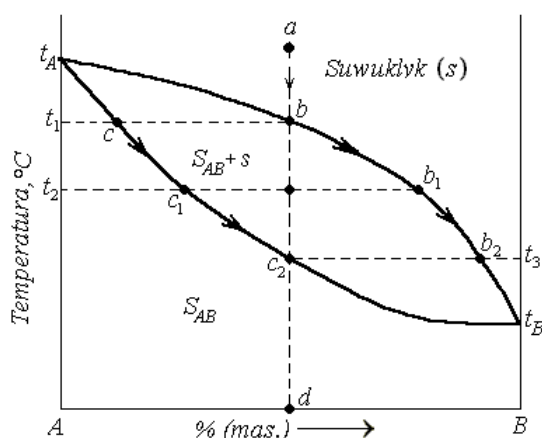
a_3 düzümi. Hut a_3 düzüminde ulgamda gaty ýagdaýda, ýagny ewtektiki temperaturadan aşakda, temperatura üýtgände dargaýan ýa-da emele gelýän himiki birleşme bar bolan ýagdaýynda fazalaýyn üýtgemeleriň yzygiderliligi görünýär.

Bu ýagdaý diagrammanyň (37-nji surata seret) sag böleginde $AB-B$ hususy ulgamda görkezildi. Bu ulgamdaky AB we B birleşmeleriň arasynda emele gelýän A_1B_1 himiki birleşme (munuň şeýledigini bu birleşmäniň $A_1B_1-d_1$ düzümi wertikalynyň bardygy hem görkezýär) t_5 temperaturadan aşakda durnuklydyr: bu temperaturadan aşakda, gyzdyrylanda, ol AB we B birleşmelere dargaýar. Tersine, şol t_5 temperaturada sowadylanda bu birleşme AB we B komponentlerden emele gelýär. Edil şonuň ýaly hem beýleki A_2B_2 birleşme (onuň düzümi wertikaly d_2-d_3) diňe t_3-t_4 temperatura interwalynda durnuklydyr. Agzalyp geçilen birleşmeleriň emele gelmegindäki ýa-da dargamagyndaky degişli temperaturalarda ulgam inwariant ýagdaýdadyr, ýagny bu prosesler hemişelik üýtgeşsiz bir temperaturada geçýär.

Düzümi a_3 bolan suwuklyk sowadylanda likwidus egri çyzygynda AB kristallar bölünip çykýarlar, düzümi $A+B$ kristallaryň garyndysyny emele getirip, t_e' ewtektiki temperaturada gutarnykly gatar, ewtektiki temperaturadan aşakda bolsa, AB we B kristallaryň (km wertikal boýunça) sowamaklary bolup geçer. Bu birleşmeleriň özara täsiriniň hasabyna t_3 temperaturada A_2B_2 birleşme emele gelýär hem-de AB kristallaryň agdaklyk edýän mukdary galýar; t_4 temperaturada A_2B_2 birleşme A we AB komponentlere dargar we garyndy ýene-de diňe şol birleşmeleriň kristallaryndan ybarat bolar; t_5 temperaturada AB we B komponentleriň arasyndaky özara täsiriň hasabyna A_1B_1 birleşme emele geler hem-de agdaklyk edýän mukdarda B kristallar galar, ýagny ulgam diňe A_1B_1 we B kristallardan ybarat bolar.

6. Iki komponentli ulgamlarda gaty haldaky erginleriň emele gelmegi bilen bilelikdäki kristallaşdyrylmagyň ýollaryny kesgitlemegiň düzgüni

38-nji suratda gaty haldaky erginleriň üznüksiz hatary bolan iki komponentli ulgamyň ýagdaý diagrammasy berildi. Likwidusyň t_{ABt_B} egri çyzygyndan ýokarda doýgunlaşmadyk suwuk haldaky fazanyň bir fazaly ýaýlasy; likwidusyň egri çyzygynyň hem-de $t_{AC_2t_B}$ solidusyň arasynda—suwuklygyň A we B komponentleriň arasynda emele gelen S_{AB} bilen belgilenen gaty haldaky erginiň iki fazaly ýaýlasy hem-de solidusyň $t_{AC_2t_B}$ egri çyzygyndan aşakda bolsa, S_{AB} gaty haldaky erginiň bir fazaly ýaýlasy ýerleşýär (gaty haldaky ergin —bir faza). Berlen gaty haldaky erginiň düzümlerindäki üznüksizlikleriň üzük ýeri bolmadyk ulgamda elmydama şol bir üýtgän düzümlü gaty haldaky ergin ýagny şol bir gurluş-struktura nusgawy görnüşli gaty haldaky erginiň emele gelýändigini, üstüsine-de, iki komponentli düzümleriň ählisiniň diňe gaty haldaky S_{AB} ergin görnüşinde kris-



38-nji surat. Gaty haldaky erginleriň üznüksiz hatary bolan iki komponentli ulgamyň ýagdaý diagrammasy

tallaşandyklaryny, şeýle düzümlerden A we B komponentler arassa görnüşde çökmeyändiklerini belläp geçmeli.

Bu ulgamdaky ähli iki komponentli düzümleriň kristallaşdyryş ýollary birmeňzeş. Meselem, a düzümlü suwuk ergine garap geçeliň. t_1 temperaturada (likwidus egri çyzygynda b nokat) suwuk haldaky faza, düzümi solidus egri çyzygynda ýatan b nokatdan geçirilen bc konnodanyň ujy (c nokady) bilen kesgitlenýän gaty haldaky ergine görä doýgunlaşan ýagdaýda bolar. Ondan soňraky sowadylmada suwuk haldaky fazanyň düzümi likwidusyň egri çyzygy boýunça (b nokatdan b_2 nokada çenli), kristallaşdy-

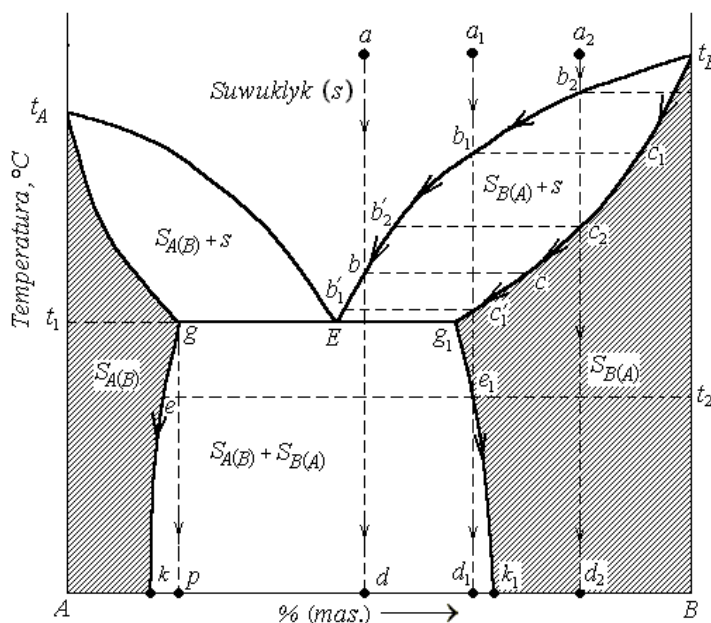
rylýan gaty haldaky erginiň düzümi bolsa,—solidus egri çyzygy boýunça (c nokatdan c_2 nokada tarap) üýtgär. Haçanda gaty haldaky erginiň düzümi suwuklygyň ilki başky düzümi bilen birmeňzeş bolanda, ýagny gaty haldaky erginiň, berlen ýagdaýda c_2 nokat başlangyç düzümiň (abc_2d) wertikalynyň üstündäkä, t_3 temperaturada, düzümi berlen pursatda b_2 bolan suwuk erginiň gutarnykly gatamasy bolup geçer. Şeýlelikde, suwuk haldaky fazanyň düzüminiň üýtgemegiň ýoluny: $a \rightarrow b \rightarrow b_2$ görnüşde, gaty haldaky fazanyňkyny bolsa, — $c \rightarrow c_2 \rightarrow d$ görnüşde şekillendirse bolar.

Şeýle hem kristallaşdyrylmagyň gidişinde dürli temperaturalarda suwuk erginden dürli hili (meselem, t_1 temperaturada c düzümlü, t_2 -de c_1 düzümlü we ş.m.) düzümlü gaty haldaky erginiň kristallarynyň çökyändigi sebäpli, bir hili doly derejede gatan suwuk ergin dürli düzümlü gaty erginiň kristallarynyň garyndysyndan ybarat bolmaly ýaly täsir döredýänligini belläp geçmeli. Emma deňagramlylyk şertlerinde (ýagdaý diagrammalary bolsa diňe maddanyň deňagramlylyk ýagdaýy aňladýar) beýle zat bolup geçmez. Gutarnykly gatan suwuk ergin diňe düzüme ilki başky suwuk erginiň bir jynsly kristallaryndan ybarat bolar. Munuň özi hut ulgamyň, haçanda onuň deňagramlylyk ýagdaýy durugyşanda solidus ergi çyzygynyň nokatlary ulgamyň şeýle ýagdaýyny aňladýandygy sebäpli bolup geçer. Ulgamyň durguşan deňagramlylygy bolsa diffuziýa prosesiniň soňuna çenli geçmegini talap edýär. Solidus egri çyzygynda deňagramlylyk şertlerinde berlen temperatura gaty erginiň diňe haýsy hem bolsa bir kesgitli düzümine laýyk gelýändigi sebäpli ön çöken beýleki düzümi başga kristallar ýitip ýok bolmaly: diffuziýanyň netijesinde maddanyň suwuklyk bilen çöken kristallarynyň arasynda täzeden paýlanmagy bolup geçer we diňe düzümi degişli temperatura bilen kesgitlenýän kristallar emele gellerler. Diffuziýa prosesiniň, beýlekiler bilen deňeşdirilende, haýal geçýänligi sebäpli, hakykatda bolýan real şertlerde ýeterlik derejede çalt sowadylanda ol elmydama soňuna çenli geçip ýetişmeýär.

Şonuň üçin hem köplenç zonal gurluş strukturaly bir jynsly bolmadyk, ýagny daşky we içki gatlaklary dürli hili himiki düzümlü kristallaryň emele gelýändigini

görmek bolýar. Şeýle ulgamlarda deňagramlylyk gazanylmaýar, olar deňagramly bolmadyk metastabil ýagdaýda berkidilýär.

39-nji suratda gaty haldaky erginleriň hatary çäkli öndürilen hem-de ewtektiod nokatly ulgamyň ýagdaý diagrammasy görkezildi. Bu ýagdaý A we B



39-njy surat. Iki komponentli gaty haldaky erginiň çäklendirilen hatary we ewtektiki nokady bolan ulgamyň ýagdaý diagrammasy

emele, B komponentde eräp biler. Şeýlelikde, g we g_1 gaty haldaky erginleriň aňrybaş (predel) konsentrasiýalaryny kesgitleýärler. $S_{A(B)}$ we $S_{B(A)}$ gaty haldaky erginleriň bir fazaly diwariant ýaýlary diagrammada strihlendi. g we g_1 nokatlaryň arasyndaky konsentrasiýalaryň çäklerinde (predellerinde) A we B komponentleriň arasynda gaty haldaky erginler emele gelinmeýär (üzüksizligiň arasyňyň üzülmegi), ýagny sap arassa komponentler şeýle gatnaşyklarda biri-birlerinde özara eremek ukyplary ýokdur. Şeýle hem kgg_1k_1 ýagdaýda diňe gaty haldaky erginler durnuklydyrlar (sebäbi berlen diagramma arkaly görkezilen ulgamda, ähli ýagdaýlarda, komponentler iki komponentli suwuk erginlerden sap arassa görnüşinde çökýärler), emma olaryň binodal egri çyzygynyň gk_1 we g_1k_1 nokatlary arkaly aňladylýan düzümleri g nokadyň çepräginde ýa-da g_1 nokatdan sagrakda ýerleşýärler. Gaty haldaky erginleriň üzüksiz hatary bolan ulgamdan tapawutlylykda garalyp geçilýän ulgamda bir däl-de, eýsem iki sany dürli hili gurluş-struktura nusgawy görnüşli (tipli) biri A komponentiň gurluş-strukturasyna esaslanan $S_{A(B)}$ beýlekisi – B komponentiň gurluş-strukturasyna esaslanan $S_{B(A)}$ gaty haldaky erginleriniň bardygyny belläp geçmek gerek.

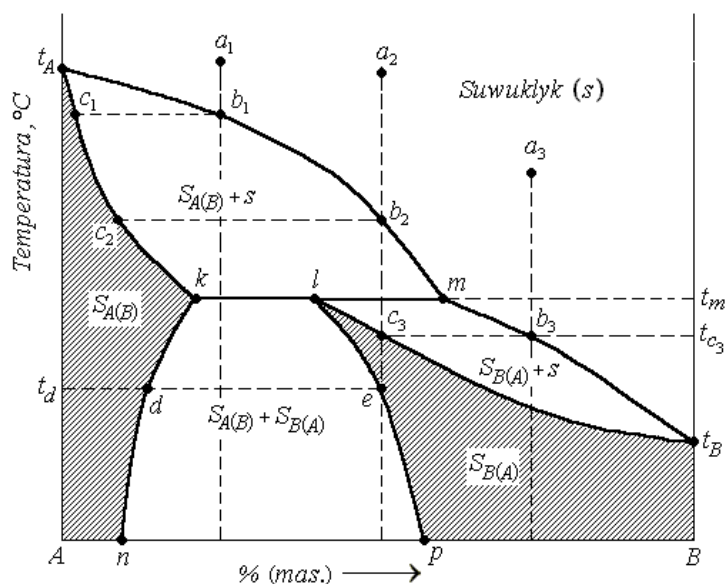
Bu ulgamdaky käbir düzümleriň kristallaşdyryş ýoluna garap geçeliň:

a düzümleri. Likwidus egri çyzygyna (b nokadyna) ýetilende şeýle düzümleri suwuk erginden c (solidus egri çyzygynyň üstündäki nokat) düzümleri $S_{B(A)}$ gaty haldaky erginiň kristallary çöküp başlaýar. Sowadylmanyň soňraky dowam edilmeginde, suwuklygyň düzümi likwidus egri çyzygy boýunça b nokatdan E

ewtektoid nokada çenli, çökýän gaty haldaky erginleriň düzümi bolsa,— likwidus egri çyzygy boýunça c nokatdan ζ nokada çenli üýtgär. Ewtektoid t_1 temperaturada E ewtektoid düzümlü suwuklyk iki sany g düzümlü $S_{A(B)}$ we g_1 düzümlü $S_{B(A)}$ gaty haldaky erginleri bölüp çykarmak bilen bilelikde doly derejede kristallaşýar. Ondan soňraky sowadylmada bolsa, bu iki deňagramlykda saklaýan gaty haldaky erginleriň düzümleri gk we g_1k_1 binodal egri çyzyklar boýunça üýtgärler. Şeýlelikde, a düzümlü suwuk erginiň kristallaşdyrylma ýoluna grafiki çyzgy arkaly aşakdaky ýaly şekillendirse bolar:

$$a \rightarrow b \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} b \rightarrow E \\ c \rightarrow g_1 \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} g \rightarrow k \\ g_1 \rightarrow k_1 \end{array} \right\}$$

a_1 düzümlü. Suwuk erginiň bu düzüminiň başdaky kristallaşdyrylyş ýoly öňki a düzümiňkä meňzeş: sowadylanda, suwuklygyň düzümi b_1 -den b'_1 -e çenli, $S_{B(A)}$ gaty haldaky erginiň düzümi bolsa, — ζ -den ζ' -e çenli üýtgeýär. Suwuk erginiň gutarnykly gatamagy ζ' nokada deňişli temperaturada bolup geçer. Soňraky sowadylmada



40-njy surat. Iki komponentli gaty haldaky erginleriň çäklendirilen hataryly we peritektikaly ulgamyň ýagdaý diagrammasy

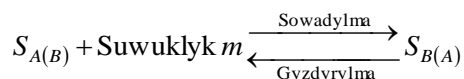
gaty haldaky erginiň temperaturasynyň c_1 nokatdan g_1k_1 binodal egri çyzygynyň üstünde ýatan c_1 nokada çenli aşaklanmagy bolup geçer. e_1 nokadyna deňişli bolan t_2 temperaturada gaty haldaky $S_{B(A)}$ ergin sap arassa däl-de, eýsem düzümi (e nokat) gk bi-nodal egri çyzygyň üstünde ýatan e_1e konnodalaryň uçlary bilen kesgitlenýän beýleki gaty haldaky $S_{A(B)}$ ergin görnüşinde bölünip çykyp başlaýan A komponente görä doýgun bolýar (bu prosesi likwasiýa prosesine meňzeşlikde bir gaty haldaky iki sany özara garyşmaýan gaty haldaky erginlere «gatлага» bölünmegi hökmünde

de garasa bolar). Ondan soňraky sowadylmada emele gelen suwuk erginleriň düzümleri binodal egri çyzyklar boýunça, deňişlilikde, e_1 nokat-dan k_1 nokada hem-de e nokatdan k nokada çenli üýtgär.

a_2 düzümlü. a_2 düzümlü suwuk erginiň kristallaşdyrylma ýoly gaty haldaky erginleriň üznüksiz hatary bolan ulgamdaky şeýle düzümiňkiden hiç bir jähtden tapawutlanmaýar (38-nji surata seret).

40-njy suratda çäklendirilen hataryly gaty haldaky erginleri bolan hem-de peritektikaly ulgamyň ýagdaý diagrammasy şekillendirilýär. Mundan öňki garalyp geçilen ewtektoid nokatly ýagdaý diagrammasyndan (39-njy surata seret) tapawut-

lylykda, bu diagrammada himiki täsirleşme reaksiýanyň inwariant m nokady — peritektika nokady bardyr. Oňa degişli t_m temperaturada



peritektiki täsirleşme reaksiýasy bolup geçýär, ýagny sowadylanda hemişelik t_m temperaturada k düzümlü gaty haldaky $S_{A(B)}$ ergin m suwuklyk bilen l düzümlü gaty haldaky $S_{A(B)}$ ergin m suwuklyk bilen l düzümlü gaty haldaky $S_{B(A)}$ ergini emele getirip, özara täsirleşýär, gyzdyrylanda bolsa, tersine, l düzümlü gaty haldaky $S_{B(A)}$ ergin m suwuklyga hem-de k düzümlü gaty haldaky $S_{A(B)}$ ergine dargaýar.

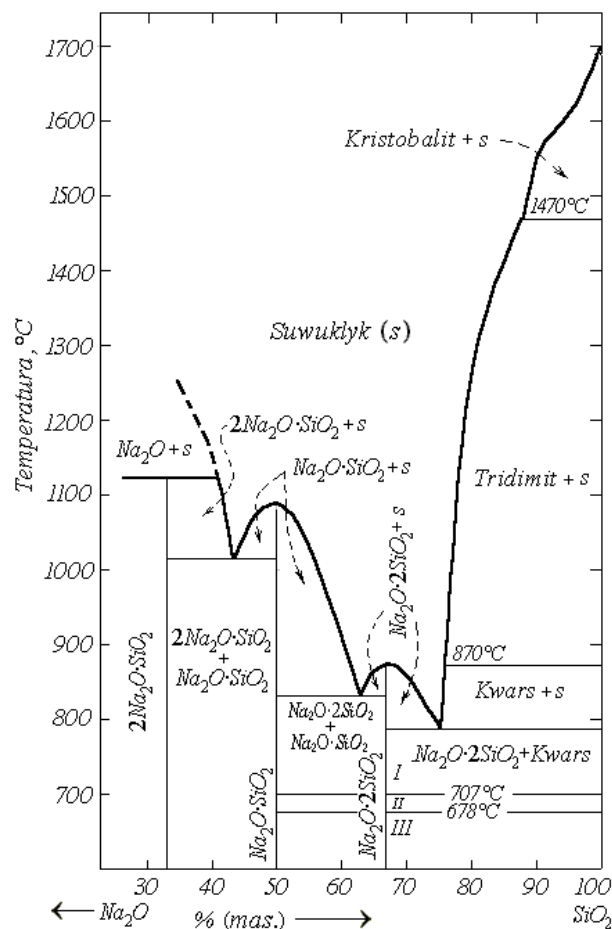
Bu ulgamdaky käbir düzümleriň kristallaşdyrylyş ýollaryna garap geçeliň.

a_1 düzümlü. a_1 düzümlü suwuk ergin sowadylanda suwuk fazanyň düzümi t_{Am} likwidus egri çyzygy boýunça b_1 nokatdan m nokada çenli, kristallaşýan gaty haldaky $S_{A(B)}$ erginiň düzümi bolsa, — t_{Ak} solidus egri çyzygy boýunça c_1 nokatdan k nokada çenli üýtgeýär. t_m temperaturada ýokarda görkezilen täsirleşme reaksiýasy bolup geçer, ýagny k düzümlü gaty haldaky $S_{A(B)}$ erginiň kristallary l nokadyň düzümine laýyk gelýän gaty haldaky $S_{A(B)}$ ergini emele getirip, m düzümlü suwuklyk bilen özara täsirleşýär. Bu täsirleşme reaksiýasynyň netijesinde suwuklyk doly derejede ýitip ýok bolýar, gaty haldaky $S_{A(B)}$ erginiň kristallarynyň agdaklyk edýän mukdary bolsa, — galýar, ýagny kristallaşdyrylma düzümleri ondan soňraky sowadylmada degişli kn we lp binodal egri çyzyklar boýunça üýtgeýän gaty haldaky $S_{A(B)}$ (k nokat) hem-de $S_{A(B)}$ (l nokat) erginleriň emele getirip tamamlanýar.

a_2 düzümlü. Mundan öňde seredip geçilen ýagdaýdaky ýaly, a_2 düzümlü suwuk ergin sowadylanda, suwuk fazanyň düzümi ilki bilen t_{Am} likwidusyň egri çyzygy boýunça b_2 -den m -e çenli, kristallaşýan gaty haldaky $S_{A(B)}$ erginiň düzümi bolsa, — t_{Ak} solidus egri çyzygy boýunça c_2 nokatdan k nokada çenli üýtgeýär. peritektiki t_m temperaturada peritektiki täsirleşme reaksiýasy bolup geçer, ýöne mundan öňdäki düzümden tapawutlylykda, bu täsirleşme reaksiýanyň netijesinde gaty haldaky $S_{A(B)}$ erginiň kristallary doly derejede ýitip ýok bolar, m düzümlü suwuk fazanyň agdaklyk edýän mukdary bolsa, galar, ýagny peritektiki täsirleşme reaksiýanyň geçmegi netijesinde kristallaşdyryşma tamamlanar we täsirleşme reaksiýasy tamamlanandan soň, ulgam l düzümlü gaty haldaky $S_{A(B)}$ erginden hem-de suwuk m fazadan ybarat bolar. Ondan soňky sowadylmada galan suwuk fazanyň düzümi mt_b likwidus egri çyzygy boýunça m nokatdan b_3 nokada çenli, şol bir wagtda, düzümi, öz gezeginde, lt_b solidus egri çyzygy boýunça l nokatdan c_3 nokada üýtgeýän gaty haldaky $S_{A(B)}$ erginiň kristallaşdyrylmany bilen bolup geçýär. c_3 nokada laýyk gelýän t_{c3} temperaturada kristallaşdyrylma tamamlanar. Emele gelen gaty haldaky $S_{A(B)}$ erginiň temperaturasy c_3 nokatdan binodal egri çyzygyň üstündäki e nokada çenli sowar, bu e nokada laýyk gelýän t_d temperaturada bir jynsly gaty haldaky $S_{A(B)}$ ergin iki sany gaty haldaky ergine gargaýar: soňraky sowadylmada olaryň biriniň düzümi lp binodal egri çyzyk boýunça e -den p_e çenli, ilkinjisiniňki bolsa, — kn egri çyzyk boýunça d -den n -e çenli üýtgär.

a_3 düzüüm. Bu ulgamdaky a_3 düzümiň kristallaşdyrylma ýoly gaty haldaky erginleriň üznüksiz hatary bolan ulgamdaky şeýle düzümiňkiden (38-nji surata seret) tapawutlanmaýar.

Na_2O-SiO_2 ulgamy. 41-nji suratda $Na_2O - SiO_2$ ulgamyň –70% (mas.) Na_2O düzümden başlap, has doly öwrenilen bölegi şekillendirildi. Ulgamyň bu böleginde



41-nji surat. Iki komponentli Na_2O-SiO_2 ulgamynyň ýagdaý diagrammasy

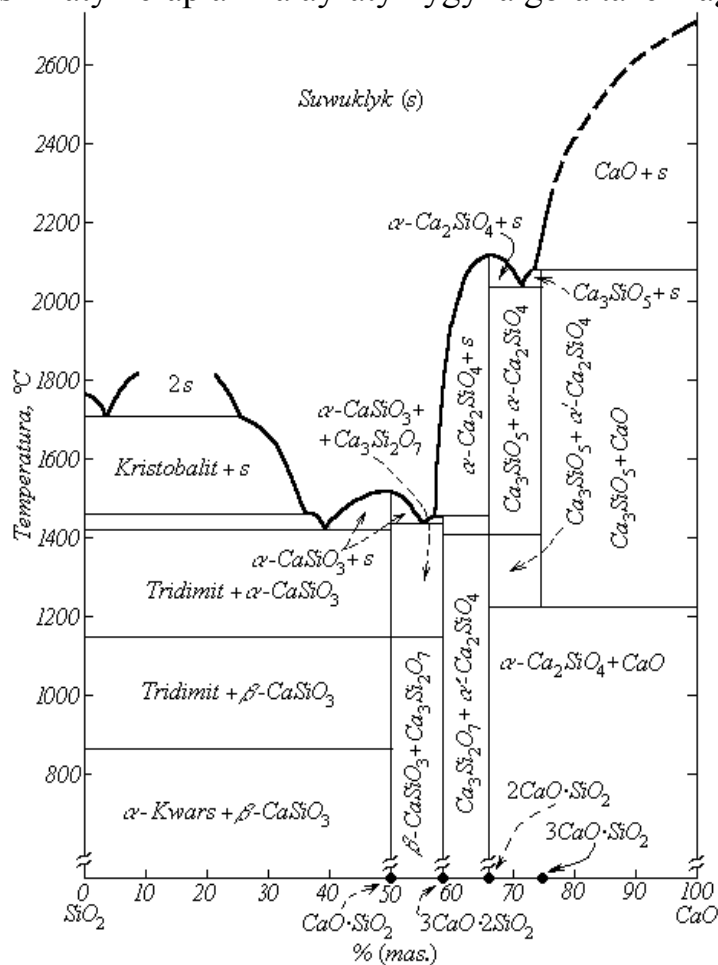
Diagrammasy ewtektikalaryň emele gelmeginiň hasabyna garyndylaryň eräp akma temperaturalaryň nä derejede güýçli aşaklap biljekliginiň aýdyň mysalydyr. Meselem, likwidusyň temperaturasy sap arassa SiO_2 üçin 1728°C-da 73,9% (mas.) SiO_2 -den we 26,1% (mas.) Na_2O -dan ybarat SiO_2 bilen $Na_2O \cdot 2SiO_2$ -niň arasyndaky ewtektika üçin 790°C-a çenli ýagny 1000°C-a çenli diýen ýaly peselýär. Sunuň bilen hem bu diagramma mahsus bolan likwidus egri çyzygynyň SiO_2 bilen $Na_2O \cdot 2SiO_2$ -niň arasyndaky ewtektikadan kristobalitiň eräp akma temperaturasyna çenli birden dik ýokaryk galmagy düşündirilýär. Munuň özi bu ulgamda dürli hili ýeňil eräp akýan aýnalary almaklyga mümkinçilik berýär.

Iki komponentli Na_2O-SiO_2 ulgam umumy formulasy $mNa_2O \cdot nSiO_2$ bolan natriniň üýtgeýän düzümlü aýna görnüşli silkatlardan ybarat natrili ereýän (suwuk) aýnalary öndürmegiň tehnologiýasy üçin ýörite ähmiýeti bardyr.

aşakda görkezilen ikili birleşmeler: natriniň ortosilikaty $2Na_2O \cdot SiO_2$, meta-silikaty $Na_2O \cdot SiO_2$ hem-de disilikaty $Na_2O \cdot 2SiO_2$ bar. Natriniň ortosilikaty 1118 °C-da 59,3% (mas.) Na_2O we 40,7% (mas.) SiO_2 düzümi bolan suwuklyga hem-de Na_2O -nyň kristallaryna dargap, inkongruent ýagdaýda eräp akýar. Natriniň meta- we disilikatlary kongruent ýagdaýda, degişlilikde, 1089°C we 874 °C temperaturalarda eräp akýar. Natriniň disilikatynyň birnäçe tapawutly görnüşleri bar: olar I, II we III rim sifrleri arkaly diagrammada belgilendi. Olaryň polimorf öwrülişikleriniň temperaturalary 707°C (I \rightleftharpoons II) we 678°C (II \rightleftharpoons III). Bu polimorf öwrülişiklerden başga-da, F.Kraçek tarapyndan natriniň disilikatynyň 593, 573 we 549°C temperaturadaky polimorf geçişleri tapyldy. Şeýlelikde, F.Kraçek boýunça alty sany polimorf tapawutly görnüş bar.

Beýleki silikat birleşmeleriň aglabasy bilen deňeşdirilende, ulgamynyň birleşmeleri örän ýeňil eräp akýarlar.

CaO–SiO₂ ulgamy. CaO–SiO₂ ulgamynyň ýagdaý diagrammasy (42-nji surat), esasan, G.Rankiniň hem-de F.Raýtyň maglumatlary boýunça üç kalsili silikatyň eräp akma aýratynlygyna görä täze maglumatlary hasaba alyp guruldy.



42-nji surat. CaO–SiO₂ ulgamynyň ýagdaý diagrammasy

CaO–SiO₂ ulgamda aşakdaky binar birleşmeler bardyr: bir kalsili silikat (kalsiniň metasilikaty) CaO·SiO₂ ýa-da CaSiO₃, üç kalsili disilikat 3CaO·2SiO₂ ýa-da Ca₃Si₂O₇; iki kalsili silikat (kalsiniň ortosilikaty) 2CaO·SiO₂ ýa-da Ca₂SiO₄; üç kalsili silikat 3CaO·SiO₂ ýa-da Ca₃SiO₅.

Kalsiniň metasilikatynyň CaO·SiO₂ iki sany polimorf modifikasiýasy bar: pes temperaturaly forma β-CaO·SiO₂ (wollastonit) 1125°C temperatura çenli durnukly, ondan ýokarda ol 1544°C-da kongurent ýagdaýda eräp akýan ýokary temperaturaly α-CaO·SiO₂ forma (pseudowollastonite) geçýär.

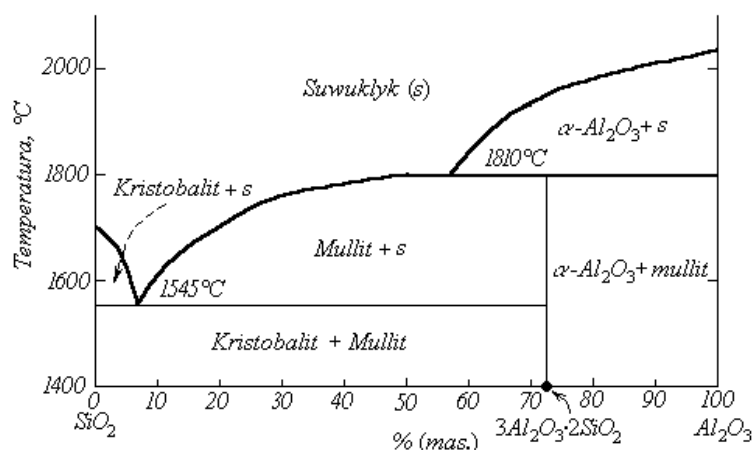
Üç kalsili disilikat 3CaO·2SiO₂ 1464°C-da, inkongurent ýagdaýda, 58,2% (mas.) CaO we 41,8% (mas.) SiO₂ düzümlü suwuklyga hem-de α-2CaO·SiO₂-

niň kristallaryna dargap, eräp akýar. Üç kalsili disilikatyň 3CaO·2SiO₂ iki sany modifikasiýasynyň — rankitiniň hem-de pes temperaturaly dürli görnüşiniň — kilhoanitiň (diagrammada bellenişmedi) bardygyny barada maglumatlar bar.

Iki kalsili silikat 2CaO·SiO₂ — 2130°C-da kongurent ýagdaýda eräp akýan birleşme çylşyrymly hem-de soňuna çenli öwrenilmedik polimorfizme eýedir.

CaO–SiO₂ ulgamynyň ähmiýeti ondaky bolan birleşmeler tehniki önümleriň köpüsiniň — sementleriň, dolomit we beýleki oda çydamlylaryň keramikanyň käbir görnüşleriniň, gara metallurgiýanyň şkalalarynyň we ş.m.-leriň wajyp düzümleri bolup hyzmat edýändigileri bilen kesgitlenýär. Hususan-da, 3CaO–SiO₂ alit mineraly görnüşde portlandsementiň esasy mineral bolup durýar (alit — munuň özi oksidleriň ilkinji nobatda, Al₂O₃-iň we MgO-nyň köp bolmadyk mukdarynyň goşundylarynyň 3CaO·SiO₂-daky gaty haldaky erginidir), şeýle hem portlandsementiň düzümine 2CaO·SiO₂-niň β-formasy kelit mineraly görnüşinde girýär we ş.m.

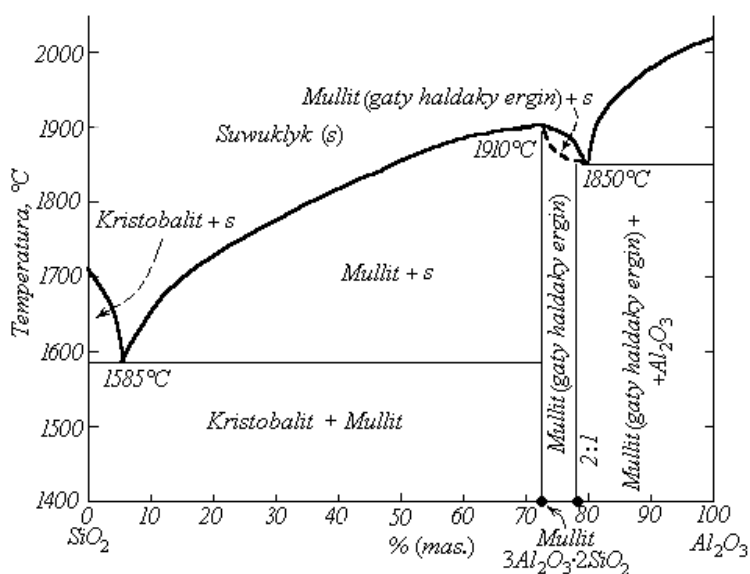
Al₂O₃–SiO₂ ulgamy. Bu ulgamy ilkinji bolup jikme-jik öwrenen N.Bouen we D.Greýgdir (43-nji surat). Olaryň maglumatlaryna görä ulgamda diňe bir binar



43-nji surat. Al_2O_3 – SiO_2 ulgamyň N.Bouen we D.Greýg boýunça ýagdaý diagrammasy

kinçilik berdi. Ilkinji nobatda, mullit eräp akanda korundýň bölünip çykmagy (ýagny onuň inkongruent eräp akmagy), diňe mullit düzümlü suwuk erginlerden kremniýeriň ýokary temperaturalarda uçup gitmegine çäreler görölmedik halatlarynda görmek bolýandygy görkezildi. Haçanda kremniýeriň mümkingadar bolup biläýjek kem-käsleýin uçmagyň öňi alnandaky şertlerde, mullit dargamazdan eräp akýar, ýagny kongruent eräp akma bilen häsiýetlendirilýär.

N.A.Toropow we F.Ýa.Galahow boýunça Al_2O_3 – SiO_2 ulgamyň ýagdaý diagrammasy 44-nji suratda berildi. Bu diagramma laýyklykda mullit 1910°C-da kongruent ýagdaýda eräp akýar we iki sany ewtektikany: biri — SiO_2 bilen 1585°C-daky ewtektika we ikinjisi — 79% (mas.) Al_2O_3 hem-de 21% (mas.) SiO_2 -den ybarat düzümdä (gaty haldaky ergin görnüşinde) — Al_2O_3 bilen 1850°C-da ewtektika emele getirýär. Mullitiň korund bilen emele getirýän gaty haldaky erginleriň ýatýan giňişligi mullitiň 71,8% (mas.) Al_2O_3 we 28,2% (mas.) SiO_2 (3:2) düzümine laýyk gelýän düzüminden tä ~78% (mas.) Al_2O_3 we 22% (mas.) SiO_2 düzüme laýyk gelýän aňryçäk (predel) (2:1) düzüme çenli dowam edýär.



44-nji surat. Al_2O_3 – SiO_2 ulgamyň N.A.Toropow we F.Ýa.Galahow boýunça ýagdaý diagrammasy

Ilkinji nobatda bu ulgamyň ýagdaý diagrammasyndaky likwidus egri çyzygynyň üstünde sillimanit toparynyň minerallary (sillimanit we onuň dürli görnüşleri – kianit we andazulit) görünüşde tebigatda giňden duş gelýän $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ [62,9% (mas.) Al_2O_3 we 37,1% (mas.) SiO_2] düzümlü birleşmä laýyk gelýän

birleşme — mullit bar: onuň düzümi $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ formula laýyk gelýär, hem-de ol 1810°C-da inkongruent ýagdaýda korunda $\alpha-Al_2O_3$ we 45% (mas.) SiO_2 bilen 55% (mas.) Al_2O_3 -den ybarat suwuklyga dargap eräp akýar.

Rus alymlary N.A.Toropow hem-de F.Ýa.Galahow tarapyndan geçirilen has soňky barlaglar Al_2O_3 – SiO_2 ulgamyň ýagdaý diagrammasynda düýpli üýtgeşmeler girizmäge müm-

kinçilik berdi. Ilkinji nobatda, mullit eräp akanda korundýň bölünip çykmagy (ýagny onuň inkongruent eräp akmagy), diňe mullit düzümlü suwuk erginlerden kremniýeriň ýokary temperaturalarda uçup gitmegine çäreler görölmedik halatlarynda görmek bolýandygy görkezildi. Haçanda kremniýeriň mümkingadar bolup biläýjek kem-käsleýin uçmagyň öňi alnandaky şertlerde, mullit dargamazdan eräp akýar, ýagny kongruent eräp akma bilen häsiýetlendirilýär.

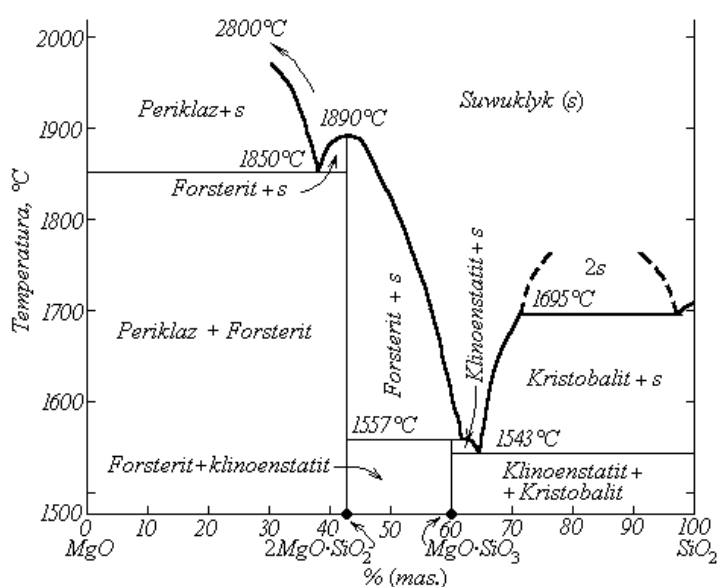
Al_2O_3 – SiO_2 ulgamyň käbir aýratynlyklaryna garap geçeliň.

maksimumyň ýokdygyna üns bermeli. Munuň özi şu getirilen diagrammalar adaty basyşda gurlansoň, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ birleşmäniň onda durnukly deňagramlylykly ýagdaýda bolýan ýaýlasy ýok, ýöne käbir barlaglaryň görkezilişi ýaly, ýokary basyşlarda $Al_2O_3-SiO_2$ ulgamyň ýagdaý diagrammasynda ýüze çykýar. Ynha, meselem, 2520 MPa basyşda bu ulgamyň durnukly binar birleşmesi bolup mullit däl-de, eýsem $\sim 1500^\circ C$ -da inkongruent ýagdaýda eräp akýan kianit hyzmat edýär. Tebigatda silimanit toparynyň minerallary kaolinitden $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ -dan ýöritileşdirilen aýratyn şertlerde ýokary temperaturalaryň we basyşlaryň täsiri astynda emele gelipdir. Sintez arkaly adaty basyşda olary başartmaýar, sebäbi gyzdyrylanda olar gaýtarylmasyzdan mullite hem-de kristoballite geçýärler:



$Al_2O_3 - SiO_2$ ulgamyň ýagdaý diagrammasynyň düzümleri bu ulgamda ýerleşýän käbir tehniki önümleriň iş ýüzünde ulanylmagyna öz uly täsirini ýetirýän beýleki aýratynlygy mullitiň düzüminden çepräkde ýatýan onuň kristallaşdyrylma ýaýlasyndaky likwidus egri çyzygynyň eňňitlik häsiýetiniň peüdiginden ybaratdyr. Likwidus egri çyzygynyň pes eňňitli hereketi, düzüminde 5,5% (mas.)-den (ewtektika $1585^\circ C$ -da) $\sim 72\%$ (mas.)-e çenli Al_2O_3 saklaýan garyndylar gyzdyrylanda sowuk fazanyň mukdarynyň çalt ýokarlanmagy bilen şertlendirilýär. Bu ýerden $1600^\circ C$ -dan ýokary temperaturada Al_2O_3 -iň ýokarda görkezilen mukdary özünde saklaýan düzümler üçin ulgamdaky suwuk fazanyň mukdarynyň nusgalardaky Al_2O_3 bilen SiO_2 -niň özara gatnaşyklaryna güýçli derejede bagly boljakdygy gelip çykýar.

$Al_2O_3-SiO_2$ ulgamyň dürli hili alýumosilikat oda çydamlylaryň we inçe keramikanyň önümleriniň önümçiliginiň tehnologiýasynda hem-de olar ýakylanda bolup geçýän prosesler teswirilenende, şeýle hem alýumosilikat oda çydamlylaryň dürli hili iýiji (agressiw) gurşawlar bilen özara täsirleşmede bolup geçýän hadysalara düşünmek üçin aýratyn uly ähmiýeti bardyr.



45-nji surat. $MgO-SiO_2$ ulgamyň ýagdaý diagramması

$MgO - SiO_2$ ulgamy.

Ilkinji gezek N.Bouen hem-de O.Andersen tarapyndan jikme-jik öwrenilen $MgO - SiO_2$ ulgamyň ýagdaý diagramması 45-nji suratda getirildi.

Ulgamda iki sany binar birleşme: magniniň ortosilikaty $2MgO \cdot SiO_2$ hem-de magniniň metasilikaty $MgO \cdot SiO_2$ bar.

Magniniň ortosilikaty (forsterit) — polimorf tapawutly görnüşleri bolmadyk birleşmedir, $1890^\circ C$ -da kongruent ýagdaýda (başga maglumatlar boýunça $1860^\circ C$) eräp akýar. Tebigatda forsterit, esasan,

oliwinler diýlip atlandyrylýan, düzümi umumy $(Mg, Fe)_2SiO_4$ formula laýyk gelýän demir (II) oksidiniň ortosilikaty — faýalit $2FeO \cdot SiO_2$ bilen emele gelen gaty haldaky erginler görnüşinde duş gelýär. Forsterit faýalit bilen gaty haldaky erginleriň üznüksiz hataryny emele getirýär. Bu hatarda forsterit gaty haldaky erginleriň oliwin hatarynyň ahyrky agzalarynyň biri bolup durýar.

Magniniň metasilikaty 1557°C -da inkongruent ýagdaýda, düzümi 37,5% (mas.) MgO we 62,5% (mas.) SiO_2 bolan suwuklyga hem-de $2MgO \cdot SiO_2$ -niň kristallaryna dargap, eräp akýar. Magniniň ortosilikatyndan tapawutlylykda, onuň metasilikatynyň üç sany polimorf — entatit, klinoenstatit hem-de protoenstatit diýlip atlandyrylan tapawutly görnüşleri bar.

Tebigatda magniniň metasilikaty köplenç giňden ýaýran minerallaryň piroksen toparlarynyň düzümine girýän bilen emele gelen gaty haldaky erginler görnüşinde duş gelýär.

Ulgamyň ýokary kremniýerli düzümlerinde likwasiýa hadysasyna syn etmek bolýar, üstüsine-de, 1695°C temperaturada kristobalitiň kristallary bilen bilelikde iki sany suwuklyk: biri — düzümi 0,8% (mas.) SiO_2 beýlekisiniň düzümi 31,0% (mas.) MgO we 69,0% (mas.) SiO_2 , deňagramlylykly ýagdaýda bolýar.

Bu ulgamdaky düzümleriň eräp akyjylygynyň juda ýokarlanandygy (ýokary derejede ermeleriň kyndygyny) belläp geçmeli. Hatda ewtektiki düzümleriň-de örän ýokary eräp akma temperaturasy bar, hususan-da, MgO bilen $2MgO \cdot SiO_2$ -niň arasyndaky ewtektika 1850°C $MgO \cdot SiO_2$ hem-de SiO_2 -niň arasyndaky ewtektika 1543°C temperatura eýedir.

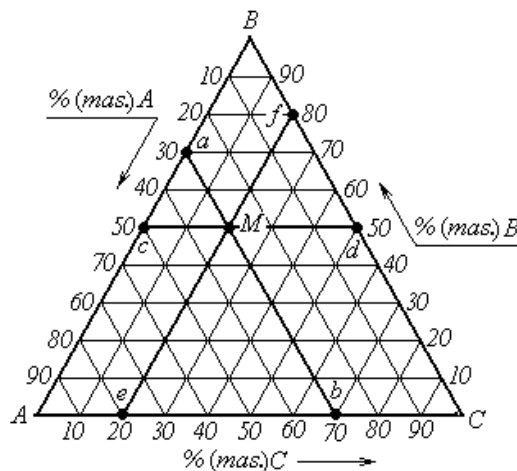
$MgO - SiO_2$ ulgamyň magnezial oda çydamly we magnezial keramiki materiallaryň hususan-da, oliwin, forsterit, magnezit, talk, steatit keramikalaryň dürli görnüşleriniň önümçilikleriniň tehnologiýasy üçin ähmiýeti ägirt uludyr.

6. ÜÇ KOMPONENTLI ULGAMLAR

6.1. Üç komponentli ulgamlaryň ýagdaý diagrammalarynyň gurluş elementleri

46-njy we 47-nji suratlarda görkezilen, ulgamlaryň ýagdaý diagrammalarynyň gurluş elementleri üç komponentli konsentrasıýalar üçburçlygyny; izotermalary; himiki birleşmeleriň düzümleriniň nokatlaryny; araçäkleýin egri çyzyklary; kristallaşdyryşyň meýdanlaryny; üçleýin nokatlary; birikdiriji göni çyzyklary; elementar üçburçluklary; binodal egri çyzyklary; polimorf egri çyzyklaryny öz içine alýar.

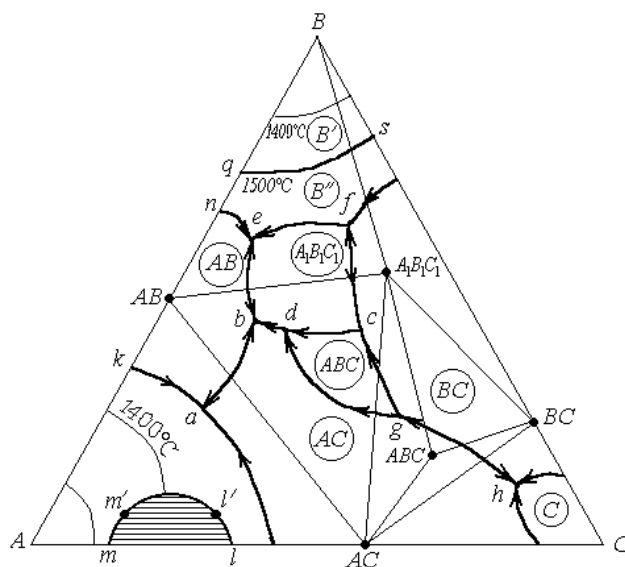
Konsentrasıýalar üçburçlugy. Üç komponentli ýagdaý diagrammalarynyň esasy taraplaryna komponentleriniň adatça % (mas.)-lerde aňladylýan mukdar goýlan deňtaraply konsentrasıýalar üçburçlyk (46-njy surat) tutýar. Üçburçlugyň (A , B we C) depeleri sap arassa komponentlere, ýagny belgisi üçburçlugyň berlen burçunda duran komponentiň 100% mukdaryna, üçburçlugyň beýleki iki burçlaryna bolsa, onuň nol mukdaryna laýyk gelýär. Şeýlelikde, berlen komponentiň mukdarynyň başdan hasaplanyp alynmagy üçburçlugyň bu komponentiniň belgisi arkaly belgilenen burçy emele getirýän islendik iki tarapy boýunça, onuň nol mukdary burçundan başlaýan ugurdan alnyp barylýar (bu üçburçlugyň taraplarynyň uzaboýuna urukdyrylan peýkamjyklar arkaly, 46-njy suratda, görkezildi).



46-njy surat. Üç komponentli ulgamyň ýagdaý diagrammasynyň konsentrasıýalar üçburçlugy

Izotermalar. Temperatura tekizlikleýin üç komponentli diagrammada deň temperaturalar çyzyklary — izotermalar görnüşinde, adatça, her 100°C-dan ýerleşdirilýän, berlen izoterma laýyk gelýän temperaturany belgilemek (47-nji suratda 1400, 1500°C we ş.m. izotermalar) bilen bilelikde şekillendirilýär.

Himiki birleşmeleriň düzümleriniň nokatlary. Berlen ulgamda bar bolan ýekebar (aýrybaşga, individual) himiki birleşmeleriň düzümleriniň nokatlary diagrammalarda goýlup çykylýar. Berlen ulgamy emele getirýän komponentleri bolan birleşmeleriň düzümleriniň nokatlary konsentrasıýalar üçburçlugyň burçlarynda (A , B we C nokatlar, 47-nji surat), haýsy ulgamyň hem bolsa iki komponentiniň bilelikde emele getiren ikileýin (binar) birleşmeleriň düzümleriniň nokatlary (mysal üçin, 47-nji suratdaky AB , AC we BC nokatlar) konsentrasıýalar üçburçlugynyň taraplarynda ýerleşýärler, hem-de, iň soňunda, ulgamyň üç komponentleriniň bilelikde emele getiren üçleýin birleşmeleriniň düzümleriniň nokatlary (meselem, 47-nji suratdaky ABC , $A_1B_1C_1$) konsentrasıýalar üçburçlugynyň içinde ýerleşýär.



47-nji surat. Üç komponentli ulgamyň ýagdaý diagrammasynyň esasy gurluş elementleri

Iki komponentli ulgamlardaky ýaly, üç komponentli ulgamlarda: 1) dargamazdan (kongruent ýagdaýda) eräp akýan; 2) dargamak bilen bilelikde (inkongruent ýagdaýda) eräp akýan we 3) gaty haldaka gyzdyrylanda suwuk ergin emele getirmzden dargaýan himiki elementler bolup bilýär.

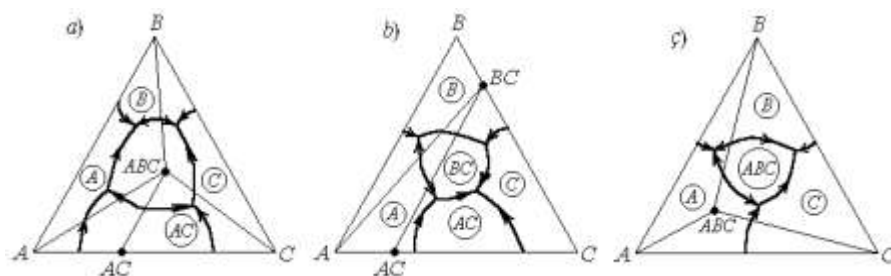
Araçäkleýin egri çyzyklar we ilkinji kristallaşdyryş meýdanlary.

Konsentrasiýalar üçburçlygynyň tutuş meýdany araçäkleýin egri çyzyklar (meselem, ab , be , ef , dg we ş.m., 47-nji surat) ilkinji kristallaşdyrylma meýdanlary diýlip atlandyrylýan meýdan böleklerine (meselem, $k-n-e-b-a-k$, $b-e-f-c-d-b$, $d-c-g-d$ we ş.m

meýdanlara) bölünýärler. Berlen ulgamda her himiki birleşmä ýzüniň belli bir kesgitli ilkinji kristallaşdyryş meýdany bolýar) ilkinji kristallaşdyryş meýdanynyň ol ýa-da beýleki birleşmä degişliligi şol birleşmäniň formulasynyň daşyna töwerek aýlap, çyzmak arkaly belgilenýär. Kristallaşdyryş başlandan soňra islendik ilkinji kristallaşdyrylyş meýdanynyň çäklerinde iki sany faza — suwuklyk hem-de şol meýdanyň degişli bolan birleşmesiniň kristallary deňagramlylykda bolýarlar (meselem, 47-nji suratda) $d-c-g-d$ meýdan ABC birleşmäniň ilkinji kristallaşdyryş meýdanydyr, diýmek, şol meýdanda suwuklyk bilen deňagramlylykda bu birleşmäniň kristallary saklanýar, ýagny fazalar düzgüni boýunça ulgam ilkinji kristallaşdyryş meýdanynyň çäklerinde diwariantdyr. Eger-de kristallaşdyryş tamalanmadyk bolsa, onda ilkinji kristallaşdyryş meýdanlarynyň ähli nokatlary gaty faza — şol ilkinji kristallaşdyrylyş meýdanynyň degişli bolan birleşmäniň kristallary bilen deňagramlylykda bolan suwuk fazanyň (suwuk erginiň) düzümini görkezýär (eger-de kristallaşdyryş tamamlanan bolsa, onda ilkinji kristallaşdyryş meýdanlarynyň nokatlary gaty fazalaryň jemleýin himiki düzümini häsiýetlendirýär).

Berlen birleşmäniň düzüminiň nokatlarynyň hem-de onuň ilkinji kristallaşdyryş meýdanynyň ýagdaý diagrammasynda ýerleşşi bu birleşme gyzdyrylanda bolup geçýän prosesiniň aýratynlygyny ýagny:

1) eger-de ikileýin ýa-da üçleýin birleşmäniň düzüminiň nokady ilkinji kristallaşdyrylyş meýdanynyň içinde ýatan bolsa, onda bu birleşmäniň dargamazdan, ýagny kongruent ýagdaýda eräp akýandygyny (meselem, AC we ABC birleşmeler, 48-nji a surat);



48-nji surat. Kongruent (a), inkongruent (b, c) ýagdaýlarda we gaty haldaka dargayan (b) birleşmeler üçin düzümleriň nokatlarynyň hem-de ilkinji kristallaşdyryş meýdanlarynyň özara ýerleşşi

2) eger-de ikileýin birleşmäniň düzüminiň nokady onuň ilkinji kristallaşdyrylyş meýdanynyň daşynda ýerleşse kristallaşdyrylyş meýdany üçburçlygyň, bu birleşmäniň düzüminiň nokadynyň ýatan tarapyna ýanaşyp, deşip duran bolsa, onda bu birleşmäniň dargamak bilen bilelikde, ýagny inkongruent eräp akýandygyny (meselem, AC birleşme, 48-nji b surat);

3) eger-de ikileýin birleşmäniň düzüminiň nokady onuň ilkinji kristallaşdyrylyş meýdanynyň daşynda ýerleşse, kristallaşdyrylyş meýdany bolsa, üçburçlygyň, bu birleşmäniň düzüminiň nokadynyň ýatan tarapyna ýanaşman, oňa degip durmazdan onuň içinde ýerleşýän bolsa, onda bu birleşme gyzdyrylanda gaty haldaka dargandygyny (meselem, BC birleşme, 48-nji b surat)

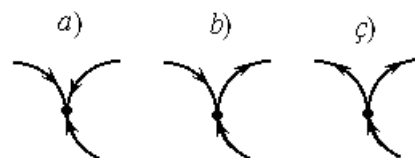
4) eger-de ikileýin birleşmäniň düzüminiň nokady onuň ilkinji kristallaşdyrylyş meýdanynyň daşynda ýatýan bolsa, onda bu birleşme dargamak bilen bilelikde, ýagny inkongruent ýagdaýda eräp akýandygyny (meselem, ABC birleşme, 48-nji c surat) kesgitlenýär.

Her biri iki sany kristallaşdyryş meýdany bölýän araçäkleýin egri çyzyklaryň üstünde üç sany faza — suwuklyk hem-de meýdanlaryny bu egri çyzyk bölýän iki sany birleşmäniň kristallary deňagramlylykda ýagdaýda bolýar (mysal üçin, 47-nji suratdaky araçäkleýin ab egri çyzygyň üstünde suwuklyk bilen bilelikde AB we AC birleşmeleriň kristallary deňagramlylykda saklanýarlar), ýagny berlen ýagdaýda ulgam fazalaryň düzgüni boýunça monowariantdyr. Kristallaşdyryş prosesinde araçäkleýin egri çyzyklaryň ähli nokatlary degişli birleşmeleriň kristallary bilen deňagramlylykda suwuk fazanyň düzümini görkezýär. Araçäk egri çyzyklaryň üstündäki peýkamjagazlar arkaly temperaturanyň aşaklaýyn ugry görkezilýär. Ulgamda temperaturanyň araçäkleýin egri çyzyklarynyň uzaboýuna üýtgemegi bilen bilelikde bolup geçýän prosesleriň aýratynlyklaryna baglylykda olar kongruent we inkongruent araçäkleýin egri çyzyklar bolup bilýär. Kongruent araçäk egri çyzyklaryň üstünde kristallaşdyrylmagyň (temperaturanyň aşaklanmagynda) ýa-da eräp akmagyň (temperatura ýokarlananda) fiziki prosesi bolup geçýär. Kongruent araçäkleýin çyzyklardan tapawutlylykda, inkongruent egri çyzyklaryň üstünde ulgamdaky bir fazalaryň ýitmegi, beýleki fazalaryň ýüze çykmagy bilen bilelikde geçýän himiki reaksiýa bolup geçýär. Şeýle hem kongruent we inkongruent araçäk egri çyzyklar kristallaşdyryş ýoly kongruent egri çyzyklardan hiç wagt düşmeýär (çykmaýar), inkongruent araçäkleýin egri çyzyklardan

bolsa, (bu hökman bolmasa-da hem) inkongruent çyzygy taşlap, çykyp (egri çyzykdan düşüp) gidýär.

Üçleýin nokatlar. Ýagdaý diagrammalaryndaky üç sany bir nokatda birikýän araçäk egri çyzyklar *üçleýin nokatlar* diýlip atlandyrylýan (meselem, 47-nji suratda b, e, f we ş.m nokatlary) emele getirýärler. Olarda, eger-de kristallaşdyrylma tamamlanmadyk bolsa, onda dört sany faza — bu nokadyň düzümine eýe bolan suwuklyk hem-de ilkinji kristallaşdyryş şol nokada birikýän üç sany birleşme deňagramlylykda bolýar (meselem, 47-nji suratdaky üçleýin b nokatda suwuk faza bilen bilelikde AB, AC we $A_1B_1C_1$ birleşmeleriň kristallary deňagramlylykda saklanýar). Fazalar düzgüni boýunça, parametrleri şeýle nokada laýyk gelýän ulgam inwariantdyr, ýagny erkinlik derejeleri ýokdur.

Temperaturanyň aşaklama ugruna baglylykda araçäkleýin egri çyzyklary üçleýin nokatlar *ewtektikanyň nokatlaryna, ikileýin ýokary galma nokatlaryna* hem-de *ikileýin aşak düşme nokatlaryna* bölünýärler. Ewtektikanyň nokady üç sany egri çyzygyň ählisi boýunça bu nokada düşýän temperatura arkaly üç sany egri çyzyklar tarapyndan emele getirilen nokatdyr (49-njy a surat). Ikileýin ýokary galmagyň nokady üç sany araçäkleýin egri çyzyk arkaly emele gelýär: olaryň ikisi şol nokada aşak düşýär, biri bolsa, ondan çykýar (49-njy b surat). Ikileýin aşak düşme nokady bolsa, haçanda temperatura araçäkleýin egri çyzygyň biri boýunça bu nokada aşak düşende, araçäkleýin egri çyzyklaryň beýleki ikisi boýunça bolsa, nokatdan çykyp, aşak düşende, ikileýin aşak düşme nokady emele gelýär (49-njy c surat). Mysal üçin, 47-nji suratda, ewtektika nokady hökmünde üçleýin a, e, h we beýleki nokatlar, ikileýin ýokary galma bolup — c, d , ikileýin aşak düşme hökmünde q nokady hyzmat edýär.



49-njy surat. Temperaturanyň aşaklamagynyň ewtektikanyň (a), ikileýin ýokary galmagyň (b) hem-de ikileýin aşak düşmegiň (c) nokatlaryny emele getirýän üç sany araçäkleýin egri çyzyklardaky ugurlary

Ulgamda üçleýin nokatlar (ulgamyň inwariant ýagdaýynda) üýtgemeyän hemişelik temperaturada, haçanda suwuk fazanyň düzümi bu nokada laýyk gelende bolup geçýän prosesleriň aýratynlyklary boýunça tapawutlanýarlar. Ewtektika nokadynda, ýylylyk sowlup aýrylanda, gaty haldaky fazalaryň (birleşmeleriň) kristallaşmagynyň fiziki prosesi bolup geçýär, ikileýin ýokary galma we ikileýin aşak düşme nokatlary bolsa, köne (öňki) fazalaryň ýitmegi we täze fazalaryň emele gelmegi bilen bilelikde bolup geçýän himiki täsirleşmeleriň (reaksiýalaryň) nokatlarydyr. Mundan başga-da, kristallaşmagyň elmydama tamamlanýan ýeri bolan ewtektikanyň nokatlaryndan tapawutlylykda, ikileýin ýokary galma we aşak düşme nokatlarda kristallaşma ilki başky düzüme baglylykda tamamlanar, ýöne ýene-de dowam edip biler.

Birikdiriji göni çyzyklar we elementar üçburçlyklar. Üç komponentli ýagdaý diagrammalaryndaky ýanaşyk ilkinji kristallaşma meýdanlary bolan ýekebara-özbaşdak (indiwiidual) himiki birleşmeleriniň düzümleriniň nokatlaryny birleşdirýän (mysal üçin, 47-nji suratdaky $AB-A_1B_1C_1, AB-AC, ABC-A_1B_1C_1$ we

ş.m.) göni üzyyklara birikdiriji göni çyzyklar diýilýär. Birikdiriji göni çyzyklary diňe ýanaşyk ilkinji kristallaşma meýdanly, ýagny kristallaşma meýdanlary haýsy hen bolsa bir araçäkleýin egri çyzyk boýunça galtaşýan birleşmeleriň düzümleriniň nokatlarynyň arasynda geçirip bolýandygyny belläp geçmeli. Meselem, 47-nji suratdaky ýagdaý diagrammasynda AB hem-de BC birleşmeleriň düzümleriniň nokatlarynyň arasynda birikdiriji göni çyzygy geçirmek bolmaýar, çünki olaryň ilkinji kristallaşma meýdanlary ýanaşyk dälidirler. Şonuň ýaly hem, ýagdaý diagrammasyndaky her bir araçäkleýin egri çyzyga şol araçäkleýin egri çyzygyň uzaboýuna deňagramlylykda saklanýan kristalliki fazalaryň (birleşmeleriň) düzümlerini birleşdirýän öz araçäkleýin egri çyzygynyň laýyk gelýändigini göz önünde tutmalydyr. Mysal üçin, 47-nji suratdaky ab araçäkleýin egri çyzyga $AB-AC$ birikdiriji göni çyzyk, araçäkleýin dc egri çyzyga, $A_1B_1C_1-ABC$ birikdiriji göni çyzyk degişlidir. we ş.m. Birikdiriji göni çyzyklar üç komponentli ýagdaý diagramalarynyň wajyp elementi bolup durýar. Hususan-da, leňner düzgünini ulanmak arkaly berlen araçäkleýin egri çyzygyň uzaboýuna deňagramlylykda durýan gaty fazadaky fazalaryň san taýdan mukdaryny kesgitlemeklik hut birikdiriji göni çyzyklaryň kömegi bilen amala aşyrylýar. Üstesine-de, hasaplamalarda, diagrammalardaky ähli grafiki gurulmalary diňe berlen araçäkleýin egri çyzyga degişli birikdiriji göni çyzyga gatnaşdyrylmalydygyny ýatda saklamaly.

Birikdiriji göni çyzyklar konsentراسیالار üçburçlugynyň tutuş meýdanyny üç sany birikdiriji göni çyzyk (47-nji suratdaky $AB-B-A_1B_1C_1$, $AC-ABC-BC$, $AB-A_1B_1C_1-AC$ we ş.m.) arkaly emele getirilýän **elementar üçburçlyklara** bölýärler. **Elementar üçburçlyklar** — munuň özi öz içinde beýleki birikdiriji göni çyzyklary we, diýmek, beýleki üçburçlyklary saklamaýan üçburçlyklardyr. Elementar üçburçlyklar islendik düzümlü üç komponentli suwuk erginden bölünip çykýan ahyrky kristallaşma fazalary (birleşmeleri) wee, şonuň esasynda — kristallaşmagyň ahyrky nokadyny (temperaturasyny) kesgitlemäge mümkinçilik berýär.

Binodal egri çyzyklar. Eger-de üç komponentli ulgamy düzýän hususy ikileýin ulgamlaryň biriniň (mysal üçin, 47-nji suratdaky $A-C$ ulgamda) likwasiýa ýaýlasy bar bolsa, onda ol üçleýin ulgamda, konsentراسیالار üçburçlugynyň degişli (AC) tarapyna ýanaşyp degip duran, iki komponentli ulgamlardaky ýaly, binodal egri çyzyk diýlip atlandyrylýan (m , p , l) çyzyk bilen çäklendirilen görnüşde-de saklanýar. Bu egri çyzygyň (şahalarynyň — pm we pl) nokatlary berlen temperaturada deňagramlylykda durýan, suwuk fazalar gatlaklara bölünende emele gelýän iki sany suwuk fazanyň düzümlerini görkezýär. Bu fazalaaryň düzümleri eksperimental tejribe taýdankesgitlenilýär we bu düzümleriň nokatlary uçlary binodal egri çyzygyň ganatlarynyň (şahalarynyň) üstünde ýatan göni çyzyklar — konnodalar (meselem, $m'l'$) arkaly birikdirilýärler. Şeýlelikd, mysal üçin, m' düzümlü suwuk faza onuň bilen garyşmaýan beýleki bir l' düzümlü suwuk faza bilen deňagramlylykda durýar.

Polimorf öwrülişikleriň egri çyzyklary. Deňagramlylykly ýagdaýda üýtgeşsiz hemişelik temperaturada bolup geçýän polimorf öwrülişikleriň egri çyzyklary polimorf öwrülişikleriň temperaturasynda degişli izoterma bilen laýyk gabat gelýärler. Meselem (47-nji surata seret), eger-de üç komponentli ýagdaý diag-

rammasynda B komponentiň öwrülişik temperaturasy 1500°C bolan iki sany polimorf (B' we B'') modifikasiýasy bar bolsa, onda polimorf öwrülişigiň egri çyzygy 1500°C temperatura degişli qs izoterma çyzygyna laýyk gabat gelýär.

6.2. Üç komponentli ulgamlaryň ýagdaý diagrammalarynyň nusgawy görnüşleri we olar bilen işlemegiň düzgünleri

Öňden belenilip geçilişi ýaly, ýagdaý diagrammalary, ilkinji nobatda, kristallaşma ýoluny ýa-da eräp akma ýoluny kesgitlemäge mümkinçilik berýär, üstesine-de, şol bir düzüm üçin bu ýollar birmeňzeş, ýöne ugurlary we fazalaýyn öwrülişikleriniň yzygiderliligi boýunça tersdir. Şonuň üçin hem üç komponentli ýagdaý diagrammalarynda eräp akma ýollary gurlanda, köplenç degişli düzümiň kristallaşma ýoluny onuň kristallaşmagyň soňky nokadynda doly derejede gataýança kesgitlemek, soňra bolsa, bu nokatdan başlap, deňagramlylykly şertlerde, sowadylanda bolup geçýän fazalaýyn öwrülişikleriniň (kristallaşma ýoly) öz aýratynlykly häsiýeti boýunça gyzdýrylanda bolup geçýän öwrülişiklere, eräp akma ýoluna garşylyklydygyny göz önüne tutup, şol kesgitleme ýoly ters ugra geçmek maksada laýyk bolýar. Meselem, eger-de sowadylanda haýsy hem bolsa bir birleşmäniň kristallaşmasy bolup geçýän bolsa, onda ol gyzdýrylanda onuň kristallarynyň eräp akmagy bolup geçýär. Eger-de sowadylanda suwuk ergin bilen ön çöken gaty haldaky fazanyň arasyndaky özara täsiriniň hasabyna haýsydyr bir kristallaryň bölünip çykmagy bolup geçýän bolsa, onda gyzdýrylanda, tersine, şol kristallaryň dargamagy bolup geçýär we ş.m.

Aşakda üç komponentli ýagdaý diagrammalary bilen bu diagrammalaryň aýratyn alnan nusgawy görnüşlerinde, olaryň umumy aňladylmasynda işlemegiň düzgünlerine garalyp geçilýär. Bu düzgünler fazalaýyn üýtgeşmeleriň ýollary kesgitlemende adaty ugur alynýan yzygiderlilikde seredilip geçildi.

1. Komponentleriň mukdarynyň konsentراسیýalar üçburçlyk boýunça kesgitlenilişi

Üç komponentli suwuk erginde berlen figuratiw M nokada (46-njy surata seret) laýyk gelýän haýsy hem bolsa bir, meselem, A komponentiň mukdaryny (ýa-da gaty haldaky fazalardaky komponentleriň jemleýin mukdaryny) kesgitlemek üçin bu M nokadyň üstünden konsentراسیýalar üçburçlygynyň (üçburçlygyň bu, ýagny A komponentiň 100% mukdarly depesine bolan gatnaşygy boýunça) garşydaky BC tarapyna parallel ab göni çyzygy geçirmeli. Bu göni çyzyk üçburçlygyň beýleki iki AB we AC taraplaryndan iki sany A komponentiň (berlen ýagdaýda 30%) mukdaryny häsiýetlendirýän deň (aB we bC) kesimleri bölüp alýar.

Edil şonuň ýaly edip, B we C komponentleriň mukdaryny kesgitlemek üçin AC we AB taraplara parallel (degişlilikde cd we ef göni çyzyklar geçirilýär. Şunlukda, B we C komponentleriň mukdary degişlilikde A (ýa-da dC) we eA (ýa-da fB) kesimler (berlen ýagdaýda 50% B we 20% C) arkaly kesgitlener.

46-njy suratdan komponentleriň mukdaryny konsentراسیýalar üçburçlygynyň haýsy hem bolsa bir tarpynda kesgitlemegiň has aňsat bolýandygyny ýeňillik bilen göz ýetirse bolýar. Munuň üçin berlen M nokatdan üçburçlygyň haýsy hem bolsa

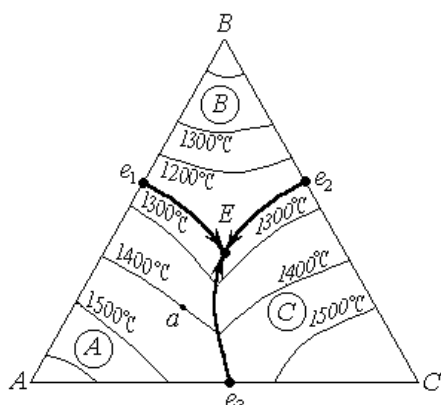
bir, mysal üçin, AC tarapyna, üçburçlygyň beýleki iki tarapyna parallel Me we Mb kesimler geçirilýär, netijede, birinji AC tarap ähli üç komponentiň mukdaryna laýyk gelýän üç kesime bölünär: A komponentiň mukdaryny bC kesim — 30%, C komponentiňkini — eA kesim — 20% we B komponentiň mukdaryny bolsa, be — 50% kesim kesgitlär.

2. Suwuk erginiň kristallasyp başlamagynyň (ýa-da gaty haldaky garyndynyň eräp akmagynyň ahvrynyň) temperaturasynyň kesgitlenilişi.

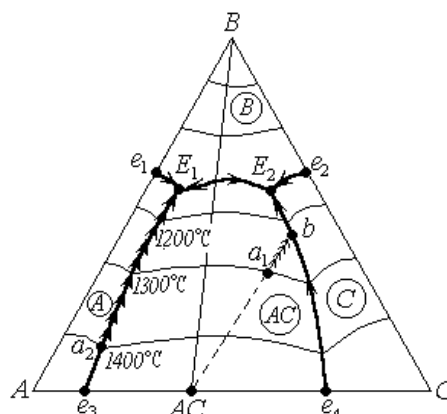
Suwuk erginiň düzümi nokadynyň düşýän izotermasyna laýyk gelýän temperatura şol suwuk erginiň kristallasyp başlamagynyň (ýa-da gaty haldaky garyndynyň eräp akmagynyň) temperaturasydyr.

50-nji suratda E ewtektikasy bolan ikili ýa-da üçli birleşmeleriz we gaty haldaky erginleri bolmadyk ulgamyň üç komponentli diagrammasynyň nusgawy görnüşi görkezildi. a düzümiň kristallasyp başlama temperaturasy 1400°C bolar, çünki a nokat şu temperaturaly izotermada ýerleşýär (şu temperaturada hem bu düzümiň gaty haldaky garyndysynyň doly derejede suwuk ergine geçmekligi tamamlanar).

Eger-de düzümiň nokady iki sany izotermanyň arasynda düşýän bolsa, onda temperatura olaryň arasynda göni çyzyklaýyn baglylyk boýunça üýtgeýär diýip şertleýin kabul edip (takyk dogrusyny aýtsak, şeýle edilse elmydama dogry bolup durmaýar), interpolýasiýa arkaly düzümiň berlen nokadyna degişli temperatura tapylýar.



50-nji surat. Ewtektikaly (ikili ýa-da üçli himiki birleşmesiz hem-de gaty haldaky erginleri bolmadyk) üç komponentli ulgamyň ýagdaý diagrammasy



51-nji surat. Kongruent ýagdaýda eräp akýan ikili (binar) AC himiki birleşmeli üç komponentli ulgamyň ýagdaý diagrammasy

3. Gaty haldaky fazanyň suwuk erginden birinji tapgyrda kristallaşýan düzümiň kesgitlenilişi. Ilki başky suwuk erginiň düzüminiň nokady ilkinji kristallaşma meýdanynda ýatan birleşmäniň kristallary kristallaşmada birinji tapgyrda çököýän fazadyr.

51-nji suratda kongruent ýagdaýda eräp akýan binar AC himiki birleşmeli üç komponentli ýagdaý diagrammasynyň nusgawy görnüşi şekillendirildi. Düzümi a_1 bolan suwuk erginden ilkinji bolup degişli temperaturada (berlen ýagdaýda

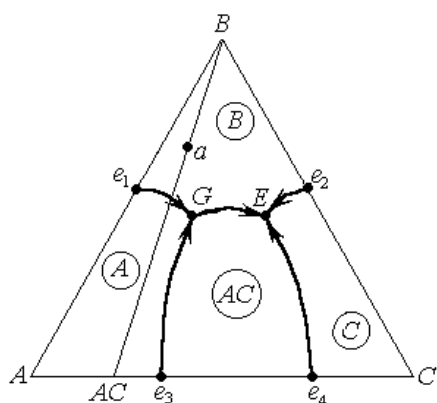
1300°C) AC birleşmənin kristallary çöküp başlaýarlar, çünki bu düzümiň nokady şol birleşməniň ilkinji kristallaşma meýdanlynda ýatýar.

Eger-de ilki başky suwuk erginiň düzüminiň (meselem, a_2) nokady kongruent araçäkleýin (mysal üçin, E_1e_3) egri çyzygyň üstüne düşýän bolsa, onda degişli (1400°C) temperaturada ilkinji kristallaşma meýdanlaryny şol egri çyzyk bölýän iki sany A we AC birleşmeleriň kristallaşmasy başlanar. Eger-de ilki başky suwuk erginiň düzüminiň nokady inkongruent araçäkleýin egri çyzygyň üstüne düşse, onda kristallaşma ýoly ondan şol bada düşüp gider hem-de suwuk fazanyň düzüminiň nokadynyň şondan soň düşen meýdanynyň birleşmeleriniň biriniň kristallary çöküp başlarlar.

4. Ýagdaý diagrammalarynda kristallaşmagyň ahyrky fazalarynyň we ahyrky nokadynyň kesgitlenilişi. Ýagdaý diagrammasy ilki başky suwuk erginiň düzümi öňden berlende, hatda kristallaşma ýoluny gurmazdan, suwuk erginiň kristallaşmagyndan soňky ahyrky kristallik fazalaryň düzümini kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Diagrammada ahyrky fazalar boýunça kristallaşma tamamlanandaky temperaturany häsiýetlendirýän kristallaşmagyň ahyrky nokadyny we kristallaşmagyň soňky pursadyndaky suwuk fazanyň düzümini kesgitlep bolýar. Öňden belgilenilişi ýaly, kristallaşmagyň ahyrky nokady kristallaşma tamamlanandaky temperaturany häsiýetlendirýär. Ýagdaý diagrammalary bilen meşgullanylanda, muny kristallaşma ýoly gurulmanka etmek maslahat berilýär. Munuň özi bu ýoly başky (ol öňden berilýär) we ahyrky nokatlar arkaly çäklendirmäge, şunlukda, fazalaýyn öwürülişikleriň yzygiderlilikleri kesgitlenende goýberilýän ýalňyşlardan saplanmaga mümkinçilik berýär. Üç komponentli suwuk erginiň kristallaşmagynyň tamamlanmagyndan soňraký ahyrky kristallik fazalaryň düzümi elementar üçburçlyk düzümi boýunça kesgitlenilýär.

Kristallaşmagyň ahyrky önümleri — munuň özi düzümleriniň nokatlary ilki başky suwuk erginiň düzüminiň nokady içinde ýerleşýän elementar üçburçlugyň depelerinde ýatan üç sany birleşmedir. Üç komponentli suwuk erginiň kristallaşmagynyň ahyrky nokady bolsa, kristallaşmagyň ahyrky fazalarynyň ilkinji kristallaşma meýdanlarynyň üçleýin nokadydyr.

Mysal üçin, inkongruent ýagdaýda eräp akýan AC binar birleşmeli üç komponentli ulgamyň diagrammasy (52-nji surat) iki sany $A-B-AC$ we $AC-B-C$ elementar üçburçlykdan ybarat diýeliň. Düzümleriniň nokatlary $A-B-AC$ elementar üçburçluga düşýän ähli üç komponentli suwuk erginler üçin, ýokarda beýan edilen düzgüne laýyklykda, kristallaşmagyň ahyrky fazasy bu elementar üçburçlugy emele getirýän A , B we AC birleşmelerden ybarat bolar, ahyrky kristallaşma nokady bolsa, bu birleşmeleriň ilkinji kristallaşma meýdanlarynyň tapyşýan ikileýin aşak düşme G nokady bolar. Edil şunuň ýaly düzümleriň nokatlary $AC-B-C$ elementar üçburçlyga düşýän ähli suwuk erginler kristallaşmagyň ahyrky fazalary hökmünde AC , B we C birleşmeleri bölüp çykarmak bilen bilelikde E ewtektikada kristallaşmaklaryny tamamlayaýlar.



52-nji surat. Inkongruent ýagdaýda eräp akýan ikili (binar) AC himiki birleşmeli üç komponentli ulgamyň ýagdaý diagrammasy

Ýagdaý diagrammalary bilen iş salşylanda, hususy ýagdaýlar diýlip atlandyrylýan, käbir umumy düzgünleri ulanyp hemişe bolmaýan halatlaryň duş gelip biljekdigini belläp geçmeli. Meselem, bu, haçan-da ilki başky suwuk erginiň nokady birikdiriji göni çyzygyň üstüne düşende, ýa-da berlen ulgamdaky haýsy hem bolsa bir birleşmäniň düzüminiň nokadyna takyk laýyk gabat gelendäki kristallaşmagyň ahyrky fazalarynyň kesgitlenmegine degişli bolýar. Eger-de ilki birikdiriji başky düzümiň nokady (meselem, 52-nji suratdaky a nokat) göni çyzygynyň üstüne düşse, onda kristallaşmagyň ahyrky fazalary düzümleriň nokatlaryny bu birikdiriji göni çyzygyň birleşdir-

ýän iki (B we AC) birleşmeler bolar (şuňa meňzeş ýagdaýlarda ilki başky düzüme bu birleşmeler tarapyndan emele gelen hususy iki komponentli ulgama degişli düzüm hökmünde garamaly. Eger-de suwuk erginiň düzüminiň nokady haýsy hem bolsa bir birleşmäniň düzümine takyk laýyk gelse, onda kristallaşmagyň ahyrky önümi bir faza – bu birleşmäniň kristallarydyr.

Suwuk fazanyň düzüminiň ilkinji ýolunyň üýtgemeginiň kristallaşma başlandan soňraky kesgitlenilişi.

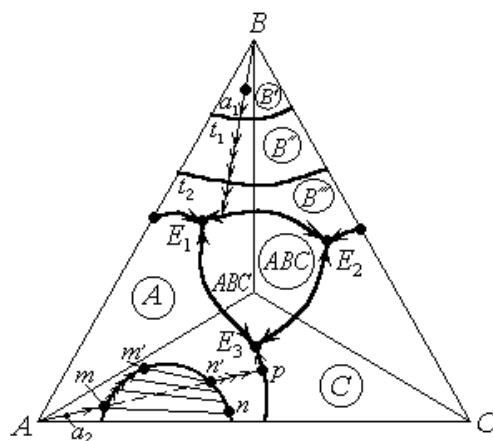
Gaty fazanyň biri suwuk erginden kristallaşanda suwuk fazanyň (suwuk erginiň) düzümi (ýagny kristallaşma ýolunyň geçmegi) ilki başky suwuk erginiň düzüminiň nokadynyň kristallaşan birleşmäniň düzüminiň nokadynyň we ilki başky suwuk erginiň düzüminiň nokadynyň üstünden geçirilen göni çyzygyň dowamy boýunça temperaturanyň peselme tarapyna üýtgeýär.

Ilki başky a_1 suwuk ergin üçin (51-nji surata seret) AC birleşme kristallaşanda suwuk fazanyň düzümi (ýagny kristallaşma ýoly) AC we a_1 nokatlary birikdirýän $AC-a_1$ göni çyzygyň dowam etmegi boýunça, ýagny a_1b göni çyzyk boýunça peýkamjyklar arkaly görkezilen tarapa (ugra) üýtgeýär. eger-de ilki başky suwuk erginiň nokady (meselem, a_2) kongruent araçäkleýin egri çyzygyň üstüne düşse, onda suwuk fazanyň düzüminiň üýtgemegi (kristallaşma ýoly) iki sany (berlen ýagdaýda A we AC) gaty haldaky fazanyň bir wagtda kristallaşmagyna temperaturanyň peselýän tarapyna bu egri çyzyk boýunça bolup geçer. eger-de ilki başky suwuk erginiň düzüminiň nokady inkongruent araçäkleýin egri çyzygyň üstüne düşse, onda kristallaşmagyň ýoly ondan çykyp gider we bu ýagdaýda suwuk fazanyň düzüminiň üýtgemeginiň ilkinji ýoluny kesgitlemegiň ýokarda teswirlenen düzgüni hereket eder, ýagny kristallaşma ýoly kristallaşan fazanyň düzüminiň nokadyny hem-de ilki başky suwuk erginiň düzüminiň nokadyny birikdirýän göni çyzygyň dowamy boýunça geçýär.

6. Polimorf öwrülişiklere kristallaşma ýolunyň kesgitlenilişi. Kristallaşma ýoly ulgamda polimorf öwrülişikler bolanda özüniň ugruny üýtgetmeýär we umumy düzgünler arkaly kesgitlenilýär. Polimorf öwrülişigiň temperaturasyna laýyk gelýän izoterma kesilip geçilende, kristalliki maddanyň (üýtgewsiz hemişelik

temperaturada) bir polimorf modifikasiýasyn-dan beýlekisine geçmegi bolup geçýär.

53-nji suratda kongruent ýagdaýda eräp akýan üçli ABC himiki birleşmeli üç komponentli ýagdaý diagrammasynyň nusgawy gör-nüşi berildi (onda polimorf öwrülişikleriň we likwasiýa ýagdaýlary şekillendirildi. B kompo-nent $A-B-C$ ul-gamda üç sany B' , B'' we B''' harplar bilen bel-gilenen formalary bar. Düzü-mi a_1 bolan suwuk ergin sowadylanda ilki bilen B' modifikasiýanyň kristallary çöküp başlaýar-lar, polimorf $B' \rightleftharpoons B''$ öwrülişiğe degişli t_1 temperaturada bu kristallar B modifikasiýa ge-çerler, t_1 we t_2 temperaturalarynyň arasynda su-wuk erginden B'' modifikasiýasynyň kristallary bölünip çykyp başlarlar, öz gezeginde olar hem t_2 temperaturada B''' modifikasiýa geçerler.



53-nji surat. Kongruent ýagdaýda eräp akýan we likwasiýaly üçli himiki ABC birleşmeli üç komponentli ulgamyň ýagdaý diagrammasy

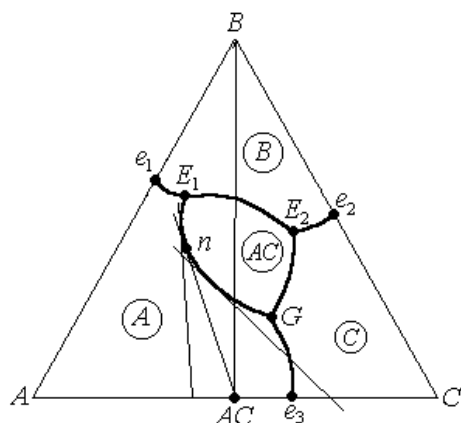
7. Likwasiýa ýagdaýynda kristallaşma ýolunyň kesgitlenilişi. Likwasiýa ýagdaýyn-daky kristallaşma ýoluny kesgitlemegi a_2 dü-zümli (53-nji surat) suwuk erginiň mysalynda garap geçeliň. Bu suwuk erginiň kristallaşmagy A kristallaryň bölünip çykmagyndan başlanýar, şunlukda, suwuk fazanyň düzümi Aa_2 göni çyzygyň dowamy boýunça üýtgeýär. suwuk fazanyň düzüminiň nokady binodal egri çyzygyň çep ganatyna (m nokadyna) baryp ýeten badyna bir jynsly suwuk er-gin iki sany garyşmaýan, birinjisiniň düzümi m nokada laýyk gelýän, ikinjisiniň düzümi — n nokada, ýagny binodal egri çyzygyň sag ganatynda ýatan konnodanyň m nokadynyň üstünden geçýän çyzygyň garşy uýyndaky nokada laýyk gelýän su-wuklyklara gatlaklaýyn bölünýär. A komponentiň ondan soňky kristallaşmagyny dowam etmeginde birinji suwuklygyň düzümi binodal egri çyzygyň çep ganaty bo-ýunça m nokada tarap ugurda, ikinji suwuklygyňky bolsa, sag ganat boýunça — n nokatdan n' nokada çenli üýtgär. Haçanda ikinji suwuklygyň düzümi n' ýeten ha-latynda (ol binodal egri çyzygyň sag ganaty bilen Aa_2 göni çyzygyň dowamy bilen kesişme nokadynda ýerleşýär), onuň bilen deňagramlylykda bolan birinji suwuklyk (konnodanyň garşy tarapdaky uýy bolan m' nokat onuň düzümini görkezýär) doly derejede kristallaşyp, — ýiter, ýagny likwasiýa tamamlanar. Mundan soňra ýeke özi galan suwuklygyň kristallaşma ýoly $n'p$ göni çyzyk boýunça kristallaşmagyň ilkinji ýoluny kesgitlemegiň umumy düzgünine laýyklykda gider.

8. Araçäkleýin egri çyzyklaryň aýratynlyk häsiýetleriniň kesgitlenişi.

Araçäkleýin (kongruent ýa-da inkongruent) egri çyzygyň onuň haýsy hem bolsa bir bölümindäki aýratynlyk häsiýetini kesgitlemek üçin, şol bölümi çäklendirýän nokatlarda bu egri çyzyga galtaşma çyzygyny geçirmeli. Eger-de bu galtaşma çyzyklary bu araçäkleýin egri çyzygyň uzaboýuna deňagramlylyk-da gaty haldaky fazalaryň düzümleriniň nokatlaryny birleşdirýän degişli birikdiriji göni çyzygy kesip geçýän bolsa, onda ol berlen bölümde kongruent ýagdaýda, eger-de kesmeýän bolsa, inkongruent ýagdaýda bolar.

Şu ýerde bir bellemeli zat, ol hem şol bir araçäkleýin egri çyzyk özüniň dürli bölümlerinde dürli hili häsiýet aýratynlygynyň bolýandygydyr.

54-nji suratda gaty haldaka gyzdyrylanda dargaýan binar AC himiki birleşmeli üç komponentli ýagdaý diagrammasynyň nusgawy görnüşi getirilip, onda araçäkleýin egri çyzyklaryň häsiýet aýratynlyklaryny kesgitlemegiň düzgüni şekillen-



54-nji surat. Gaty haldaky ýagdaýda gyzdyrylanda dargaýan AC ikili himiki birleşmeli üç komponentli ulgamyň ýagdaý diagrammasy

dirildi. Uzaboýlugynda A we AC birleşmeler deňagramlylykda duran araçäkleýin GE_1 egri çyzyk kongruent häsiýet aýratynlyga eýedir, çünki bu bölümiň islendik nokadyndan egri çyzyga geçirilen ähli galtaşma çyzyklary bu egri çyzyga degişli (berlen ýagdaýda konsentراسیالار üçburçlygyň tarapynyň bölegi bilen gabat gelýän) A–AC birikdiriji çyzygy kesip geçýärler. nG bölümde bolsa, araçäkleýin egri çyzyk inkongruent ýagdaýda bolar, çünki bu bölümiň nokatlaryna geçirilen galtaşma çyzyklar degişli A–AC biridiri göni çyzygy kesip geçmezler.

54-nji suratdan görnüşi ýaly, araçäkleýin egri çyzygyň onuň kongruent hem-de inkongruent bölümlerini bölýän n nokady degişli brikdiriji göni çyzygyň ujynyň ahyrky nokadyndan, ýagny berlen birikdiriji göni çyzygy emele getirýän birleşmeleriň biriniň düzümine laýyk gelýän AC nokatdan araçäkleýin egri çyzyga geçirilen galtaşma (AC– n) çyzygyny geçirip tapsa bolar.

9. Temperatura üýtgände araçäkleýin egri çyzyklaryň uzaboýuna bolup geçýär prosesiniň häsiýet aýratynlyklarynyň kesgitlenililişi.

Öňden bellenip geçilişi ýaly, figuratiw nokat suwuk ergin sowadylanda kongruent araçäkleýin egri çyzyk boýunça hereket edende, iki fazanyň – ilkinji kristallaşma meýdanlaryny şu egri çyzyk kesip geçýän birleşmeleriň kristallarynyň bilelikdäki kristallaşmagyň fiziki prosesi bolup geçýär, gyzdyrylanda bolsa, tersine, agzalan birleşmeleriň bir wagtdaky eräp akmagy bolup geçýär. Mysal üçin (54-nji surat), araçäkleýin E_1G egri çyzygyň kongruent ýagdaýdaky bölümünde, temperatura aşaklanda, A we AC birleşmeleriň bilelikdäki kristallaşmagy bolup geçýär, temperatura ýokarlarda bolsa, bu birleşmeleriň eräp akmagy bolup geçýär.

Suwuk ergin sowadylanda inkongruent araçäkleýin egri çyzyklarda suwuk fazanyň (onuň düzümini bu egri çyzygyň nokatlary kesgitleýärler) ilkinji kristallaşma meýdanlaryny bu egri çyzyk bölýän iki kristalliki fazanyň biri, adyny tutup takyk aýdylanda, düzüminiň nokatlary bu egri çyzyga geçirilen galtaşma çyzyklardan daşda (aňyrdan) ýatan birleşmäniň öňräk çöken kristallary bilen özara täsiriniň himiki reaksiýasy bolup geçýär.

Bu reaksiýanyň netijesinde täsir edýän birleşmäniň kristallary suwuklykda eräp, dolulygyna ýa-da kem-käsleýin ýitip gidýärler, bu araçäkleýin egri çyzygyň uzaboýuna deňagramlylykda durýan we düzüminiň nokatlary agzalan galtaşma çyzyklara ýakyn duran ikinji birleşme bolsa, suwuk erginden kristallaşýar (kristal görnüşinde bölünip çykýar).

ЕДЕБІҰАТ

1. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. –М: Высшая школа, 1988, 400 с.
2. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физическая твердого тела. –М: Высшая школа, 1985, 368 с.
3. Бобкова Н.М. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. –М: Высшая школа, 1984, 256 с.
4. Физическая химия силикатов, под ред. Пащенко А.А. –М: Высшая школа, 1986, 368с.
5. Епифанов Г.И., Физика твердого тела. –М: Высшая школа, 1977, 288 с.
6. Кингери У.Д. Введение в керамику. -М.: Строиздат, 1967, 679 с.
7. Карапетянц М.Х., Дракин С.И. Строения вещества. –М: Высшая школа, 1978, 304с.
8. Веет А. Химия твердого тела. –Мир, 1988, т.1,-558с; т.2-336с.
9. Диаграммы состояния силикатных систем Торопов М.А. и др. –Л.: Наука; вып.1,1969.-822с: вып.2,1970.-372с. вып.3., 1972, - 448с., вып.4, 1974-514 с.

MAZMUNY

GIRIŞ.....	2
1. ÝOKARY TEMPERATURALARDAKY SILIKAT ULGAMLARYNYŇ GETEROGEN DEŇAGRAMLYLYKLARYNYŇ ÝAGDAÝ DIAGRAMMALARY WE OLARY ÖWRENMEGIŇ USULLARY	4
1.1. Eremesi kyn ulgamlaryň ýagdaý diagrammalary baradaky umumy düşüňjeler	4
1.2. Ýagdaý diagrammalaryny gurmagyň usullary	6
2. SILIKAT ULGAMLARYNDAKY FAZALAÝYN DEŇAGRAMLYLYKLAR	12
2.1. Esasy düşüňjeler we kesgitlemeler	12
3. KISTALLIK ÝAGDAÝDA SILIKATLARYŇ WE BEÝLEKI EREMESI KYN BIRLEŞMELERIŇ GURLUŞY	23
3.1. Silikatlaryň struktura gurluşy	23
3.1.1. Umumy maglumatlar	23
3.1.2. Silikatlaryň gurluş-strukturalaýyn toparlara bölünilişi we olaryň gurluş-strukturalarynyň aýratyn nusgawy görnüşleriniň häsiýetnamasy	26
3.2. DÜRLI HALLARDAKY SILIKATLAR	33
3.3. KRISTALLIKI SILIKATLAR	34
3.3.1. Kristalliki ýagdaýyň aýratynlyklary.....	34
3.3.2. Kristallik gözenegiň defektleri	37
3.3.3. Dislokasiýalar	55
3.4. SUWUK HALDAKY MADDALARYŇ GURLUŞY	67
3.5. AÝNA GÖRNÜŞLI HALDAKY SILIKATLAR WE OLARYŇ GÖRNÜŞLERI	71
3.6. SILIKAT WE BEÝLEKI EREMESI KYN ORGANIKI DÄL MATERIALLARYŇ MEHANIKI HÄSIÝETLERI	80
4. BIR KOMPONENTLI ULGAMLAR	84
5. IKI KOMPONENTLI ULGAMLAR	92
5.1. Iki komponentli ulgamlaryň ýagdaý diagrammalarynyň esasy nusgawy görnüşleri we olar bilen işlemegiň düzgünleri	96

6.	ÜÇ KOMPONENTLI ULGAMLAR	114
6.1.	Üç komponentli ulgamlaryň ýagdaý diagrammalarynyň gurluş elementleri	114
6.2.	Üç komponentli ulgamlaryň ýagdaý diagrammalarynyň nusgawy görnüşleri we olar bilen işlemegiň düzgünleri	119
EDEBIÝAT.....		125
MAZMUNY		126