

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

**«КЕРАМИК МАТЕРИАЛЛАР ФИЗИК
КИМЁСИ»**

фанидан маъруза матнлари

Билим соҳаси: 500000 – Инженерлик, ишлов бериш
ва қурилиш соҳалари

Магистратура 5A522413- Керамика ва оловбардош материаллар
мутахассислиги: кимёвий технологияси.

Тошкент–2011

Ушбу маърузалар матни ТКТИ «Силикат материаллар технологияси» кафедраси мажлисида муҳокама килинди ва «Ноорганик материаллар технологияси» факультети услубий кенгашига тавсия этилди.

Баённома №_1_ «_23_» август_____ 2011 йил

Кафедра мудири

проф.Арипова М.Х.

Маърузалар матни ТКТИ «Ноорганик материаллар технологияси» факультети илмий-услубий кенгашида муҳокама килинди ва талабаларга уқув қўлланма сифатида фойдаланишга тавсия этилди.

Баённома №_1_ «_24_» август_____ 2011 йил

НМТФ декани

доц. Исмоилова Л.А.

Маърузалар матни ТКТИ илмий-услубий кенгашида муҳокама килинди ва талабаларга уқув қўлланма сифатида фойдаланишга тавсия этилди.

Баённома №_2_ «18_» октябр_____ 2011 йил

Тузувчи: доц. Алимджанова Ж.И.

Такризчи: т.ф.д.,проф. Абдуллаева Р.

1-МАЪРУЗА

ФАННИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

КРЕМНИЙ, УНИНГ МЕНДЕЛЕЕВ ДАВРИЙ СИСТЕМАСИДАГИ ЎРНИ

Маъруза режаси:

1. Фаннинг асосий мазмуни.
2. Кремний унинг Менделеев даврий системасидаги ўрни.
3. Кремнийнинг бирикмалари.
4. Силикат моддаларнинг кристалл ҳолати бўйича тавсифланиши

Силикатлар физик кимё фани кимё саноатининг асосий талабларига тўла жавоб берадиган йўналишидир. Силикатларнинг физик кимё фани мураккаб моддаларда содир бўладиган кимёвий жараёнларнинг сабабини физика қонунлари ва тажрибалари асосида тушунтирувчи фандир. Ҳозирги замонда алоҳида мустақил фан ҳисобланиб, у силикатларнинг кимёвий жараёнларининг қандай боришини ва содир бўладиган ўзгаришларни олдиндан айтиб бериш имкониятини яратади. Силикатлар физик кимёси фани силикатларнинг оддий юқори ҳароратдаги тузилиши ва хоссаларини, улар орасидаги фазалар мувозанати қонуниятларини, силикатларнинг кристалл шишасимон ва суюқ ҳолатини силикатларнинг термокимёси ва термодинамикасини, механик ва реологик хусусиятларини, каттик ҳолатда борадиган реакцияларни, ҳамда силикатларни пишиш жараёнини ўрганиш билан шуғулланади. Ушбу фан ўзининг ривожланиш даврида, вазифаларни ечишда турли ҳил усуллардан фойдаланади. Бу усулларга ИК-спектроскопия, рентгенография, оптик ва электрон микроскопия, дифференциал-термик тахлили ва бошқалар киради.

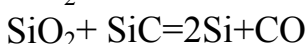
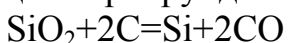
Ўзбекистон Ресубликаси мустақилликка эришгандан кейин, техника ва технологиялар узлуксиз ривожланиб келмоқда, шу тариқасида замонавий техникалар учун мураккаб хоссаларга эга бўлган янги материалларни ишлаб чиқариш масалалари кўрилмоқда. Янги техника талабига жавоб берадиган материаллар қаторига электр хусусиятларига эга ярим ўтказгичлар, ўта ўтказгичлар, пьезоэлектриклар, антиферромагнетиклар, иссиқликка бардошлиги билан ажралиб турадиган материаллар катта аҳамиятга эга. Бу материалларнинг ўзаги бўлмиш кремний киради. Замонавий технологиялар бўйича яратиладиган силикат материалларнинг асосида силикатларнинг физик кимёси фани ётади. Бу фаннинг энг муҳим бобларидан бири силикатлар ва қийин эрийдиган бирикмаларнинг фазалар мувозанатини ўрганиш. Мувозанатда бўлган фазаларнинг термодинамик хоссалари ҳақидаги маълумотлар, уларнинг ҳолат диаграммаларини ўрганиш ва бу диаграммалар асосида қийин эрувчан бирикмаларни олиш муҳим аҳамиятга эга. Ундан ташқари технологик жараёнларнинг назарий оптимал кўрсаткичларини, уларда содир бўладиган жараёнларнинг тезлигини, материалнинг таркиби ва хоссаларини аниқлаш мумкин.

Силикатларнинг физик кимёси фаннинг ривожланиши ўтган асрнинг ўрталарига тақалади. Ломоносов М.В. ўзининг «Соф физикаси» курсида шишаларнинг пишиши, тузилиши ва қайта қиздириш жараёни тўғрисида биринчи бўлиб маълумотлар берган. Рус олими Виноградов Д.И. биринчи ҳисоб рус чиннисини ишлаб чиққан, кейинчалик Ломоносов М.В. билан биргалида чинни қобиғини кристалл ва шишасимон фазалардан ташкил топганини маълум қилганлар.

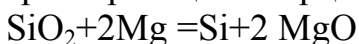
1864 йил Менделеев Д.И. силикатларнинг шишасимон ҳолатини илмий жиҳатдан асослаб, уни полимерланиш жараёни билан боғлиқлигини кўрсатиб берди. Фёдоров Е.Е. фазовий гуруҳлар назариясини яратди ва кристалл панжаралари тузилишидаги фазовий симметрия қонуниятларини ўрганди. 1882 йили моддаларни рентгеноструктура усулида текшириш усулини яратди. Бу силикатларнинг фазовий таркибини ўрганишга асос бўлди. Рус олими Вернадский В.И. ер қобиғида силикатларнинг катта ролини аниқлаб берди. Белянкин Д.С. силикатларнинг кристаллографияси, минералогия ва петрографияси тўғрисида илмий ишлар олиб борди. Ушбу фанга ҳиссасини қўшган Ферсман А.Е., Будников П.А., Китайгородский И.И. цемент технологиясида катта аҳамиятга эга А.А.Байковнинг илмий ишлари, айниқса цементни қотиш термохимия назарияси. Собиқ Советлар даврида ва ҳозирги мустақиллик даврида Ўзбекистон олимлари ҳам бу фаннинг ривожланишига ўз ҳиссаларини маълум миқдорда қўшганлар: Тожиев Ф.Х. – лёсс тупроқларидаги ион алмашилиш жараёнини ўрганиб, унинг тупроқларининг технологик хусусиятларига бўлган таъсирини ўрганган; Сирожиддинов Н.А. силикат материалларини олишда алюмосиликат тизимларини ўрганган ва турли силикат бирикмаларни яратган; цементни янги турларини олишда Т.А. Отақўзиевнинг хизматлари катта; Нудельман Б.И. паст ҳароратли цемент олиш бўйича илмий ишлари билан чет мамлакатларда ҳам яхши таниш.

Кремнийнинг кимёси. Ер қатламида 86,5% миқдорда кремнезём ва силикатлар бўлиб, уларни 55% дала шпатларга, 15% мета ва ортосиликатларга тўғри келади. Виноградовнинг билдиришича ер қатламини қобиғида 27,6% кремний, 8,8% алюминий ташкил этади. Кремний даврий системанинг 14 чи элементи бўлиб, ташқи электрон қобиғида 4та электрони жойлашган, табиатда эркин ҳолатда учрамайди. 1811 йил Гей-Люссак ва Тенар томонидан кремний SiF_4 металл ҳолатдаги калий билан қайтариш реакцияси натижасида олинган.

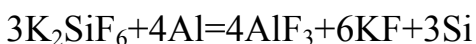
Соф техникавий кремний электропечларида 1900°C олиб борилади, реакция карборунд билан темир иштирокида қайтариш орқали олинади.



Кристалл холдаги майда донали кремний SiO_2 кварцни Mg билан қайтариш реакцияси орқали олинади.



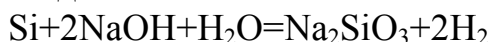
Кремнийни йирик кристалларини олишда қуйидаги реакция ўтиши керак.



Кремнийни атом оғирлиги 28,9. Унинг сунъий радиоактив 3 та изотоплари бор, атом оғирликлари 27, 31, 32 га тенг. Радиоактив бўлмаган масса оғирликлари 28, 29, 30 га тенг ҳам изотоплари мавжуд. Кремнийни суюқланиш ҳарорати 1414°C, қайнаш ҳарорати 2600°C. Кремний кубик сингонияда олмос панжарасига ўхшаб кристалланади. Ўқларнинг ўлчами: $a=5,43048$ кх, томонлари $z=8$, зичлиги $2,35-2,49$ г/см³. Синдириш коэффициентлари $N-3.87$. Панжарада Si-Si боғлари гомеополар характерга эга.

Кремний асосан ярим ўтказгич сифатида ишлатилади, яъни электрон ҳисоблаш машиналарда, радиотехника, телемеханикада қўлланади.

Кремний фтор ва азот кислоталарининг аралашмаларидан ташқари бошқа бачра кислоталарга чидамли, лекин эритилган ишқорлар унга таъсир кўрсатади.

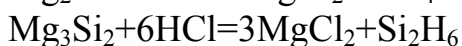
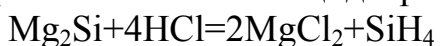


Кремний даврий системадаги 79% элементлари билан 160 дан ортиқ бинар бирикмалар ҳосил қилади. Кремний кучли қайтарувчи элемент, суюқланган металлларда эрийди, полимерланиш хусусиятига эга.

Кремнийнинг бирикмалари

Кремний водородли бирикмалар. Кремний водородлар билан ҳосил қилган бирикмалари кремний водородлар ёки силанлар деб аталади. Силанларнинг умумий формуласи $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$.

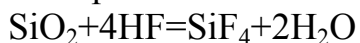
SiH_4 – моносилан Si_2H_6 – дисилан Si_3H_8 – трисилан ва бошқалар. $\text{Si}_{14}\text{H}_{30}$ гача. Улар тоза ҳолда гексасилангача ўрганилган. Уларни суюқлантирган хлор кислотасини силицидларга таъсири натижасида олиш мумкин.



Реакция натижасида газ аралашмаси (силанлар, водород, сероводород) ҳосил бўлади. Бу аралашмани 1%ли йоднинг КЖ эритмасидан ўтказиб 240°C ажратиб олинади.

Кремний атомининг сони ортиши билан силанларнинг мустаҳкамлиги пасаяди, юқори ҳароратда силанлар водород ва кремнийга парчаланади. Силанлар кремний органик моддаларни олишда ва қайтарувчи сифатида ишлатилади.

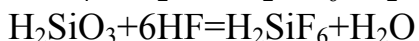
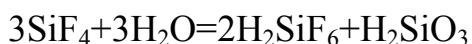
Кремнийгалогенлар. Кремнийнинг галогенлар билан бирикмалари кремнийгалогенлари деб аталади. Кремний галогенлар силанлардаги водород галогенлар билан алмашиш натижасида ҳосил бўлади: SiF_4 , SiCl_4 , SiJ_4 , SiBr_4



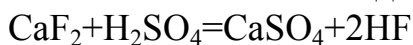
Кремнийгалогенлар SiJ_4 дан SiF_4 гача қараб мустаҳкамлиги ортиб боради. SiJ_4 қаттиқ ҳолдаги, SiCl_4 ва SiBr_4 лар суюқлик ва SiF_4 газсимондаги бирикмаликлар. Кремнийгалогенлардан энг кенг аҳамиятга эга SiF_4 .

Кремнийнинг фтор билан бирикмалари.

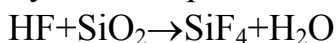
Бу бирикмаларга асосий кремнефторид комплекс бирикмаси H_2SiF_6 киради. Уни олишда сув бўғлари иштирокида SiF_4 га HF таъсир эттирилади.



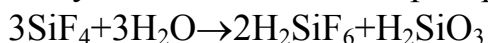
Суперфосфат ишлаб чиқаришда кремнефторид водородли кислота ноасосий махсулот сифатида олинади. Фосфорит ва апатитларни H_2SO_4 кислотаси билан ишланганда HF ҳосил бўлади.



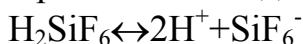
Бунда HF аралашмадаги SiO_2 билан реакцияга киришади.



Газ ҳолатдаги SiF_4 , CO_2 , H_2 ва бошқа газлар билан бирга вентилятор орқали сув ювиладиган минораларда ювилиб H_2SiF_6 ни ҳосил қилади.



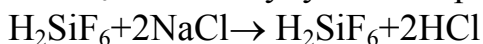
Минорадан чиққан кислотани концентрацияси 10% ташкил этади, бу эса ҳар қил тузларни олишга тўғри келади. Нормал концентрацияли H_2SiF_6 нинг эритмаси 25°C диссоцияланади.



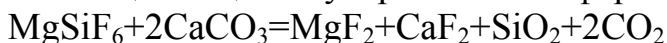
53% микдорида H_2SiF_6 ни Na, K, Pb, Cs, Rn, Cu, Ag, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Zn, Mn, Ni, Co, Ce, Al, Fe, Cr, Sn, Pb, V лар билан тузлари бор. Кремнийфторидлар: $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$, $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaSiF_6 , Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , $\text{Cr}_2(\text{SiF}_6)_3$.

Калий кремнефторидини олиш учун нейтрал ва кучсиз кислотали муҳитда H_2SiF_6 га концентрилган калий тузлари таъсир эттирилади.

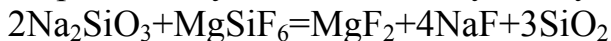
H_2SiF_6 ни олиш учун NaCl эритмаси таъсир эттирилади.



K_2SiF_6 аморф ва кристалл ҳолатдаги кремнийни олишда ишлатилади. Na_2SiF_6 сирлар, эмал, аморф шишалар, тиш ва кислотабардош цементларни олишда ишлатилади. MgSiF_6 қурилиш материалларни сиртида эримайдиган қопламани ҳосил қилиб уларнинг атмосфера бардошлигини оширади.



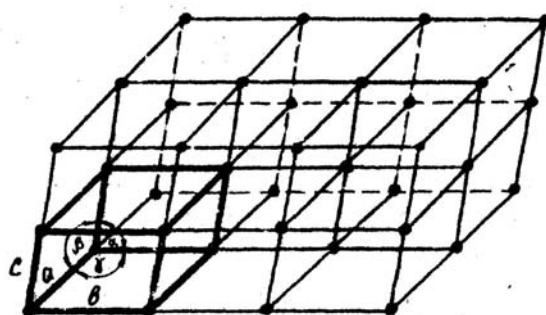
Бу реакция флюатлаш деб аталади. Қурилиш материал таркибида MgSiF_6 билан реакция кирадиган компонент бўлмаса, унга флюат билан реакцияга кирадиган аванфлюат деб аталадиган модда киргизилади (масалан Na_2SiO_3). Шунда реакция қуйидаги схема бўйича ўтади.



Кимёвий боғланишларда кремний 4 электронни ҳам олиш ҳам бериш қобилиятига эга, яъни оксидланиш даражаси -4 ва $+4$. Кремнийни электрон формуласи $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ички k ва l атом қобиклари тўла банд этилган, ташқи М қобиғи атом валентли орбиталларга эга – бир 3p ва 5та 3d орбиталлар. Тўрт валентли ҳолатида кремний атомининг 4та тетраэдрик гидрид $3p^3$ орбиталлари бор. Кимёвий бирикмаларда кремний атоми қуйидаги ҳолатда бўлади $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$.

Силикат моддаларнинг кристалл ҳолати бўйича тавсифланиши

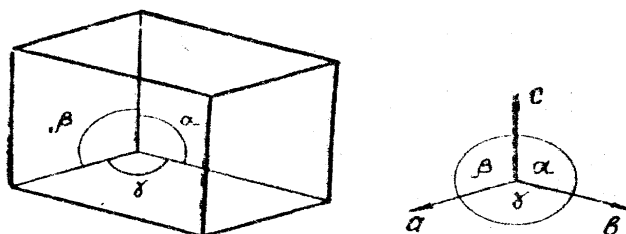
Силикат саноатидаги маҳсулотлар ва барча хом аше материаллар, бунга шишасимон маҳсулотлар мустасно, кристалл ҳолатда бўлади. Моддаларнинг кристалл ҳолати атом, ион ва молекулаларни фазовий муҳитда тартибли жойлашиши билан белгиланади. Бунда симметрия уч координата ўқлари бўйича панжара чексиз қайтарилади, натижада кристалл панжараси ҳосил бўлади (расм 1). Кристалл панжаранинг тугунларида структура элементлари (ион, атом, молекулалар) жойлашади. Кристалл панжаранинг асосида элементар ячейка ётади. Элементар ячейка деб, кристалл панжарадан ажралиб олинган ва унинг барча хоссаларини ўзида жамлаган панжаранинг кичик бир бўлагига айтилади. Элементар ячейканинг атомлари кристалл панжарага муносиб равишда жойлашган ва параллелепипедни ташкил қилади.



Расм 1. Кристалл панжаранинг структураси.

Кристалл панжарани олиш учун элементар ячейкани ОХ ўқи бўйича a , $2a$,

$3a$... та кесмлар бўйича қайтарамиз ва шу ҳолда ОУ ва ОZ ўқлари бўйича b , $2b$, $3b$... ва c , $2c$, $3c$... кесмларни оламиз (расм 2).



Расм 2. Элементар ячейка.

A , b , c векторларни энг кичик қайтарилиш векторлари, уларнинг сонли қийматлари ўқлар деб юритилади. Расмдаги a , b , c векторлардан тузилган параллелепипед элементар ячейка деб аталади.

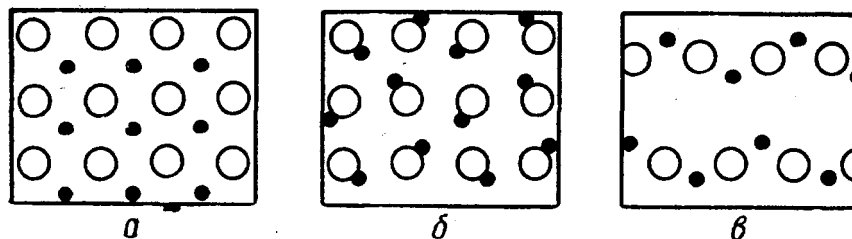
Кристалл панжарани ҳосил қилган элементар ячейкаларнинг шакли ва ўлчами бир ҳил бўлади. Ячейканинг томонлари ва қирралари бир бирига

эквивалент. Элементар ячейкани характерлаш учун, унинг учта томони (а, в, с) ва улар орасидаги учта бурчак (α , β , γ) берилиши керак. Бу ўлчамлар кристалл панжаранинг параметрлари дейилади.

Панжаларнинг синфлари.

Панжалар тузилиши бўйича учта синфга ажратилади: координацион, мураккаб ва қават-қаватли.

1. Координацион панжаларлар зарядланган (ион панжалари) ёки зарядланмаган (атом панжалари) бир хил ёки ҳар хил структуравий элементларидан тузилган (расм 3а).



Расм 3. Панжаларлар. а) координацион; б) мураккаб; в) қават-қаватли.

Турли элементлардан тузилган панжаларда ҳар бир ион (ёки атом) қарама-қарши зарядланган ион (ёки атом) билан ўралган. Ушбу ионни (ёки атомни) ўраб турган ионлар (ёки атомлар) сони координацион сони деб аталади. Панжарадаги турли хил ионлар координацион сонларнинг нисбати модданинг формуласидаги элементлар сонининг тескари нисбатига тенг. Масалан: SiO_2 нинг панжарасида Si^{+4} координацион сони 4га тенг, O^{2-} нинг координацион сони 2га тенг. Уларнинг нисбати 2:1, SiO_2 формуласида бўлса Si^{+4} билан O^{2-} нинг нисбати 1:2, яъни панжарадаги элементларнинг координацион сонларига тескари.

2. Мураккаб панжаларлар. Бу панжаларларнинг тугунларида молекулалар ёки комплекс ионлар жойлашган. (расм 3б).

3. Қават-қаватли панжаларлар. Бу панжаларлар бир томонли қутбланиш жараёнида пайдо бўлади, шунда ионлар орасидаги масофа турли йўналишларда бир хил бўлмайди. Қават-қаватли силикатларда қутбланувчи ионлар ичида жойлашган қутбловчи катионлардан тузилган учламчи «пакетлар» ҳосил бўлади. Пакетлар текисликда чексиз давом этиши мумкин. Текис қаватлар ичида (молекулаларда) валент кучлари таъсир эттиради, пакетлараро фақат Ван-дер Вальс кучлари пайдо бўлиб, кристалларнинг бирикишига олиб келади (расм 3в).

Силикатларнинг панжаларлари ионли, координацион ва комплекс анионли мураккаб панжаларлар синфлари оралиғидаги ўтиш гуруҳларига хос равишда тузилган.

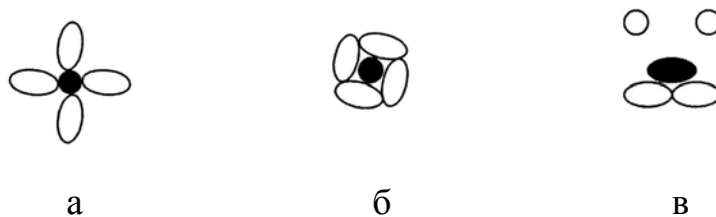
Қават-қават тузилишга эга силикат панжаларларнинг тузилишида 3та синфнинг белгилари мужассам этилган бўлади.

Кристаллокимёнинг асосий қонуни. Бу қонунга асосан кристалларнинг тузилиши структурасидаги атом, ион ёки атомлар гуруҳининг сонлари ва

ўлчамларининг нисбати ва уларнинг кутбланиш хоссаларидан келиб чиқади. Бу қонун Гольдшмит қонуни деб юритилади.

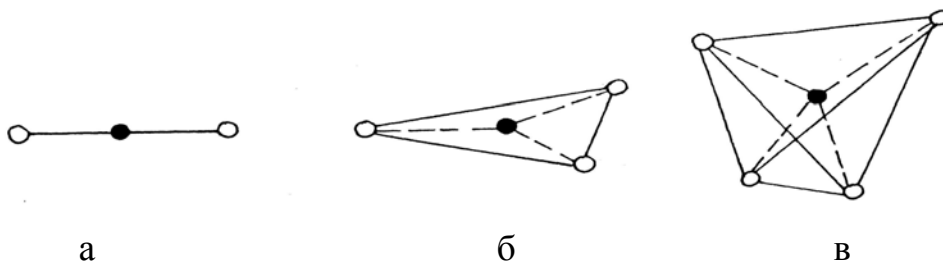
Кристаллардаги ион ва атомларни қаттиқ шарлар кўринишида тасаввур этган ҳолда кристаллокимё ион ва атом эффектив радиуслари тўғрисида тушунча киритди. Эффектив ион радиуслари бу ион ва атомларнинг марказлари орасидаги масофа. Демак, ион ва атомлар эффектив радиусини аниқлаш учун кристаллдаги ион ва атомлар марказлари орасидаги масофа аниқланади. Бунда ион ва атомлар маркази бўйлаб эффектив ион радиусларига тенг ўлчамдаги масофа билан қаттиқ сфера бўйлаб чизилса, улар бир бири билан қўшилиб келиши лозим. Кристалл панжаранинг потенциал энергияси кам бўлса, катион ва анионларнинг панжарадаги жойлашиши мустаҳкам бўлади, бунда ҳар хил зарядланган ионларнинг сфераси фақат бир бири билан туташади.

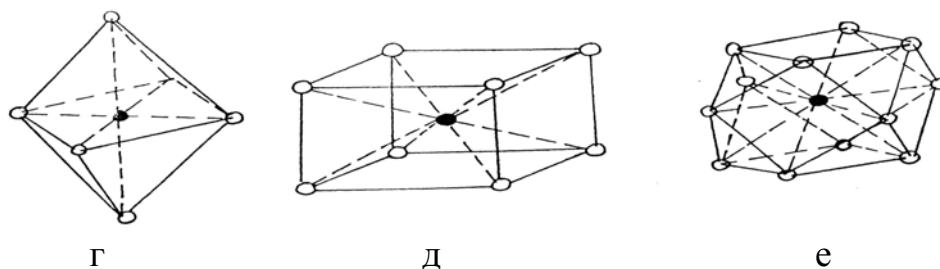
Структурада бир хил зарядланган ионларнинг сфераси бир бирига тутшиб кетса, унинг мустаҳкамлиги камаяди. Структурадаги бир хил зарядланган ионларнинг сфераси тутшиб, ҳар хил зарядланган ионларнинг бир бири билан туташмай қолса, унда структура ўз мустаҳкамлигини йўқотиб, бузилиб кетади (расм 4).



Расм 4. Хар хил барқарорлик даражасига эга структураларнинг схемаси. а) барқарор; б) унчалик барқарор эмас; в) беқарор.

Геометрик кўринишдаги тасаввурларга кўра икки компонентли бирикмалар учун $\frac{r_{\kappa}}{r_a}$ қийматининг юқори ва қуйи чегараларини аниқлаш мумкин. 3, 4, 6 ва 8 координацион сонлари учун бу интервал чегаралари қуйидагича: 0,15-0,22; 0,22-0,41; 0,41-0,73 ва >0,73. Ушбу координацион сонлар учбурчак, тетраэдр, октаэдр ва куб шаклида структураларнинг ҳосил бўлишига олиб келади (расм 5).





Расм 5. Координацион кўпқиррали полиэдрлар. а) гантел; б) учбурчак; в) тетраэдр; г) октаэдр; д) куб; е) кубооктаэдр.

Силикатлар структурасидаги баъзи катионларнинг координацион сонлари.

Катионлар	Гурухлар	Координацион сонлар	Структураларни мисоли
B^{3+}	учбурчак $[BO_3]$ тетраэдр $[BO_4]$	3 4	гамбергит
Be^{2+} Si^{4+}	тетраэдрлар $[BeO_4]$ тетраэдрлар $[SiO_4]$	4 4	Be барча бирикмалари силикатлар, SiO_2 модификациялари, силикат шишалар
Al^{3+}	тетраэдрлар $[AlO_4]$ октаэдрлар $[AlO_6]$	4 5 6	силиманит гурухи алюмосиликатлар андализит каолинит
Ti^{4+}	октаэдрлар $[TiO_6]$	6	рутил, титанит
Fe^{3+}	тетраэдрлар $[FeO_4]$	4	темирли ортоклаз
Mg^{2+}	$[MgO_4]$	4	шпинеллар...
Fe^{2+}	$[FeO_4]$		ставролит...
Zr^{4+}	$[ZrO_6]$	6	ловенит...
Ca^{2+}	$[CaO_6]$, $[CaO_8]$	6, 8	монтичеллит, амфибол
Ba^{2+}	$[BaO_6]$	6	бенитоит

Мисол қилиб SiO_2 нинг тузилишини кўриб чиқамиз. Si^{4+} ва O^{2-} учун $\frac{r_k}{r_a} = \frac{0,39}{1,36} = 0,29$ бу тетраэдр кўринишни ҳосил қилади. Координацион соннинг ортиши билан марказий катионнинг қутбланиш даражаси камаяди. Қутбланиш натижасида ионларнинг шакли ўзгаради, уларнинг радиус ва ионлар орасидаги масофа камаяди, шу масофа маълум бир миқдорга етганда координацион сон камаяди, панжара тузилиши бошқа синфга ўтиб олади. Катион қанча йирик бўлса, унинг координацион сони шунча катта бўлади.

Хулоса қилганда координацион соннинг $\frac{r_k}{r_a}$ қиймати, катионнинг типи (қутбланиш даражаси), бирикманинг кимёси, ҳарорат, босим, кристалланиш жараёнида муҳитнинг ишқорли ёки кислотали бўлиши билан аниқланади.

Катионнинг координацион сони ошган сари кристалларнинг синдириш кўрсаткичи ва зичлиги ортади.

Ионли кристалларнинг панжарасини тузиш қоидалари:

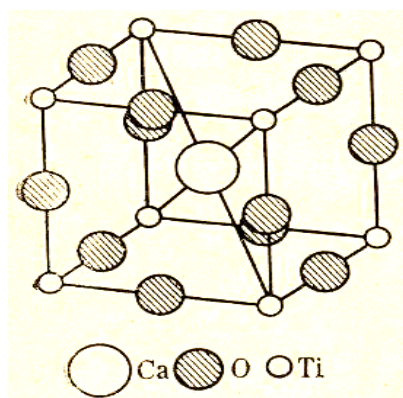
Кристалл панжараларнинг тузилиши тўғрисидаги қоидалар Л.Полинг назариясидан келиб чиққан. Унинг назарияси ион панжараларни потенциал энергиясига асосланган. Ион панжара минимал потенциал энергияга эга бўлса, у турғунликка эга бўлади. Полинг ионли панжараларнинг структура тузилиши тўғрисида 5 та қоида таърифлаб берди.

1 қоида. Ҳар бир катион кўп қиррали полиэдрнинг учларида жойлашган анионлар билан ўралган ҳолда бўлади. Катион ва анионлар марказлари орасидаги масофа уларнинг радиуслари йиғиндисига тенг бўлади.

Катионнинг координацион сони полиэдр учларининг сонига тенг ва $\frac{r_k}{r_a}$ нисбат бироз бузилган бўлади.

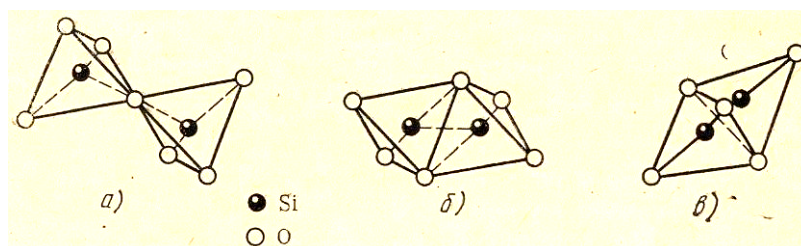
2 қоида. Электростатик валентлик қоидаси. Бу қоида бўйича барқарор ионли структурада ҳар бир анионнинг валентлиги шу анионнинг у билан бирга қўшни катионларнинг электростатик боғланиш кучларининг йиғиндисига тенгдир. Валентли боғланиш кучларини негизида катионнинг боғланиш кучининг координацион сонига нисбати ётади. Бу қоида текшириб чиқиш учун катион координацион сонини анионлар сонига нисбатини ва анионларнинг катионлар сонига нисбатини аниқлаб чиқиш керак, сўнг натижадан тенглама тузилади.

Мисол: шпинелни структурасида $MgAl_2O_4$ кислород атоми 3 Al_{VI}^{3+} ва 1 Mg_{IV}^{2+} катионлар билан ўраб олинган. Электростатик боғланиш кучларининг йиғиндиси кислород атомига тўғри келган ҳолда шпинел структураси учун $3 \cdot \frac{3}{6} + 1 \cdot \frac{2}{4} = 2$ тенг бўлади, яъни қоида шарти бажарилмоқда ва унда электростатик боғланиш кучи 2га тенг. Перовскит минералнинг $CaTiO_3$ структурасида 2 валентли кальцийнинг Ca^{2+} координацион сони 12, кислородга O^{2-} бўлган боғланиш кучи $2/12 = 1/6$ га тенг бўлади (расм 6). Титан атомини валентлиги 4, координацион сони 6, ундан боғланиш кучи $4/6$ тенг бўлади. Ҳар бир кислород атоми 4 та кальций атоми ва 2 титан атоми билан ўралган, унда катионларнинг электростатик боғланиш кучлари $4 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{4}{6} = 2$ га тенг, яъни кислород анионларининг валентлигига (зарядига) тенгдир. Мураккаб силикат структураларда 2 чи қоида бўйича электростатик боғланиш кучларининг йиғиндиси билан валентлик орасидаги фарқ тахминан $1/6$ деб олинади.



Расм 6. Перовскит CaTiO_3 нинг кристалл панжараси.

3 қоида. Координацион структурада умумий қирранинг ва айниқса икки қўшни координацион полиэдрларда умумий томонининг бўлиши структуранинг барқарорлигини камайтиради. Бунда бир хил зарядланган катионлар яқинлашганда итарилиш кучлари ошади ва кристаллнинг потенциал энергияси камаяди, структура бекарор бўлиб қолади. Бу қоида қўп валентли ва кичик координацион сонга эга катионларга аҳамият касб этади. Мисол тариқасида 7 расмда SiO_4 тетраэдрларнинг бир бири билан бирикканлиги кўрсатилган. SiO_4 тетраэдрлари учлари орқали бир бири билан бириккан ҳолда Si^{+4} ионлари орасидаги масофа 1 га тенг деб олсак, тетраэдрлар қирралари билан бириккан ҳолда бу масофа 0,58 ташкил этади, бирикиш томонлари орқали бўлса, масофа яна ҳам кичрайиб 0,33 га тенг бўлади. Октаэдрлар катори учун масофалар қуйидаги катталикларга тенг бўлади: 0,71 ва 0,58.



Расм 7. Кремний кислородли тетраэдрларнинг ҳар хил усулда бирикиши.

А) учлари билан (система барқарор); б) қирралари билан; в) томонлари билан (система бекарор).

4 қоида. Структурада ҳар бир катионни учларида анионлар жойлашган қўп қиррали полиэдр билан ўралган деб кўрилса бўлади. Катион-анион марказлари орасидаги масофа уларни ионли радиуслари йиғиндисига тенгдир. Катионларни координацион сони полиэдрнинг чўққилар сонига тенг

ва $\frac{r_k}{r_a}$ нисбати билан аниқланади.

5 қоида. Агар кристаллда катионларнинг бир неча тури бўлса, кичик координацион сонга ва юқори валентликка эга бўлган катионлар умумий учлари кам бўлган полиэдрларнинг ичига жойлашиб олишга ҳаракат қилади.

6 қоида. Иқтисодиёт қоидаси. Кристаллдаги кристаллокимё жиҳатдан атом – турли навдаги атом ва ионларнинг сони мумкин қадар кам бўлишига ҳаракат қилади.

Силикатларнинг структураси.

Силикатларнинг формуласи учта усул бўйича ёзилади. Биринчи усулда силикатларнинг формулалари катион зарядининг ошиб бориши тартибда оксидлар холида ёзилади. Мисол: К дала шпати - $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, монтичеллит - $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$. Иккинчи усулда катион зарядининг ошиб бориши бўйича, ундан кейин кремний ва сўнгида кислород ёзилади. К дала шпателини формуласи қуйидагича ёзилади: $K_2Al_2Si_6O_{16}$ ёки $KAlSi_3O_8$. Лекин 1 чи ва 2 чи усуллар бўйича ёзилган силикатларнинг формуласи силикатларни структурасини тўла очиб бермайди. Учинчи усул бўйича кремнекислородли ёки алюмокислородли гуруҳларни панжаралари тўғри қовус ичига олинади, думалоқ қовусларга изоморф алмашувчи катионлар жойлаштирилади. Мисол: К дала шпати – $(K, Na) [AlSi_3O_8]$. Орто ёки метакремний кислоталардан тузилган силикатлар орто ёки метасиликатлар деб аталади. Мисол: $CaO : SiO_2 : 2SiO_2$ – моносиликат, бунда кремний билан боғланган кислород атомларнинг сони кальций ва алюминий билан боғланган кислород атомларининг сонига тенг; $2 MgO \cdot SiO_2$ – ортосиликат; $MgO \cdot SiO_2$ – метасиликат Mg; $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ – дисиликат (лейцит); $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ трисиликат деб аталади.

Силикатларнинг структуралари рентгеноструктура таҳлили вужудга келганда аниқ аниқлана бошланди. Мисол: диоптазни ортосиликат формуласи $H_2Cu[SiO_4]$ Н.В.Белов томонидан аниқланди ва унинг кристалл холдаги структураси $Cu[Si_6O_{18}] \cdot 6H_2O$ – метасиликат шаклда ёзилди. Демак, кремнийни кислородга нисбати $\frac{1}{4}$ бўлиб ажратилган кремнекислородли тетраэдрларни борлигини аниқлаб бермайди.

Демак ҳар хил ионларнинг координацион сонининг нисбати моддаларнинг формуласидаги нисбатига тескаридир:

$$\frac{r(k)}{r(a)} \cdot \frac{2}{1}$$

2 компонентли бирикмалар учун юқори ва паст катион ва анион радиусларининг аниқлаш мумкин $r(k) / r(a)$ нисбати ошган сари анионлар кенгайиб катионнинг атрофида янги анион ҳосил қилиши мумкин.

Мисол: $Si^{4+} = r(k)=0,39$;

$O^{2-} = r(a)=1,36$

$$\frac{r(k)}{r(a)} = \frac{0,39}{1,36} = 0,29 \approx 0,3 \quad \text{тетраэдр}$$

Мисол: $Al_2O_3 \Rightarrow Al^{3+}=r(k)=0,57$

Мавзу бўйича назорат саволлари

1. «Боғловчи материалларнинг физик кимёси» фанининг вазифалари ва роли нимадан иборат?
2. «Боғловчи материалларнинг физик кимёси» фанининг моҳияти нимада?
3. «Боғловчи материалларнинг физик кимёси» фанининг ривожланишидаги олимларнинг ўрни ва уларнинг ишлари?
4. Соф техникавий кремний қандай усулда олинади?
5. Майда кристалл ҳолдаги кремнийни олиниши.
6. Кремнийни йирик кристалларини олиш реакциясини кўрсатинг.
7. Кремнийнинг қандай изотоплари бор?
8. Кремнийнинг қўлланилиши тўғрисида маълумот беринг.
9. Кремнийни суюқланиш ҳарорати.
10. Кремнийга ишқорларни таъсири.
11. Кремнийнинг электрон формуласини ёзиб, тушунтириб беринг.
12. Кремнийнинг қандай бинар бирикмалари мавжуд?
13. Кремний водородлар қандай олинади.
14. Кремнийнинг қандай бирикмалари кремнийгалогенлар деб аталади.
15. Кремнийгалогенларнинг қайси бирикмаси катта аҳамиятга эга?
16. Кремнийнинг фтор билан бирикмаларини тасвирлаб беринг.
17. Техник тоза бўлган H_2SiF_6 олиш йўллари.
18. Кремнефторидларнинг ишлатилиши.
19. Флюатлаш реакцияси деб қандай реакцияга айтилади?
20. Аванфлюат моддаларнинг аҳамияти нимада?
21. Кристалл панжарани қандай элементлар ҳосил қилади?
22. Элементар ячейкани қандай тушунасиз?
23. Панжараларнинг синфлари?
24. Координацион панжаралар қандай тузилган?
25. Мураккаб ва қават-қаватли панжараларнинг фарқи нимада?
26. Кристаллокимёнинг асосий қонуни нима ҳақида?
27. Эффектив ион радиуси деб нимага айтилади?
28. Координацион сони қандай аниқланади?
29. Л.Полинг назарияси нечта қоидадан тузилган?
30. Силикатларнинг структураси неча усулда ёзилади?

2-МАЪРУЗА

КРИСТАЛЛ ПАНЖАРА НУҚСОНЛАРИ БОҒЛОВЧИ МАТЕРИАЛЛАРДА КИМЁВИЙ БОҒЛАНИШЛАР. СИЛИКАТЛАРНИНГ СТРУКТУРАСИ

Маъруза режаси

1. Кристалл панжараларининг нуқсонлари.
2. Боғловчи материалларда кимёвий боғланишларнинг тури.
3. Силикатларнинг структураси

Дефектларнинг тавсифи. Кристалл панжаралар идеал ва реал бўлиши мумкин. Идеал кристалларда атомлар тўғри жойлашган. Бундай кристаллларнинг панжаралари тугунларида жойлашган атомлар ҳаракатсиз, электронлар эса паст ҳароратга эга ҳолатларда тақсимланган. Реал кристалларда четга чиқишлар ёки нуқсонлар бўлади. Шу пайдо бўлган структура бузилишлари кристалл панжаранинг дефектлари деб аталади. Реал кристаллларнинг кўп хоссалари – механик, электр ўтказувчанлиги, магнитик ва бошқалар панжара нуқсонларининг таъсирига боғлиқ. Бундай хоссалар структурага таъсирчан хоссалар деб аталади.

Кристалл панжаранинг нуқсонлари геометрик принципга кўра нуқтавий, чизикли, юза ва ҳажмий турларига ажратилади.

1. Нуқтавий нуқсонлар. Улар ўз навбатида бўлинади:

- а) энергетик нуқсонлар;
- б) атомли нуқсонлар;
- в) электронли нуқсонлар.

2. Чизикли нуқсонлар

- а) чизикли нуқсонлар;
- б) дислокациялар.

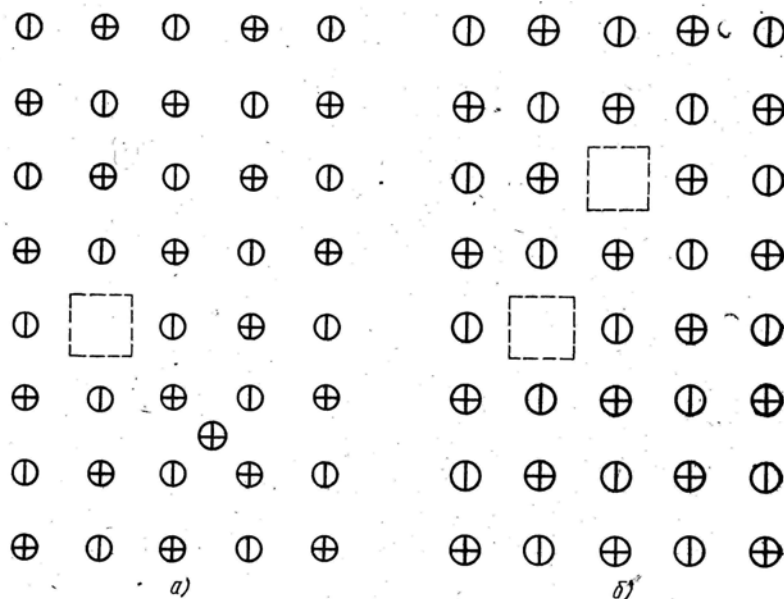
3. Юза нуқсонлар. Улар характерланади

- а) дислокациясиз нуқсонлар билан;
- б) дислокацияли нуқсонлар билан.

4. Ҳажмий нуқсонлар. Бу нуқсонлар ўз ичига нуқтавий, чизикли, юза нуқсонларни мужассамлаштирган.

Ион кристаллардаги нуқтавий атомли нуқсонлар. Я.И.Френкель ва В.Шоттки нуқсонлари. Френкель дефекти структурадаги атомлар зич жойлашмаган кристалл панжараларда, яъни тугунлар орасидаги масофа атомлар ўлчамига мос келадиган кристалларда рўй беради. Кристалл панжарадаги атом ўз ўрнини ташлаб, атом структура ички қисмларидаги иккита тугун орасига ёки тугунлараро майдонига жойлашиб олса, бунда пайдо бўлган дефект Френкель дефекти деб аталади. Панжарада ионнинг ўрнида вакансия пайдо бўлади, яъни озод эгалланмаган тугун ҳосил бўлади. Френкель дефектлари кўпгина ион кристалларда катионлар орқали пайдо бўлади, чунки катионлар анионларга нисбатан кичик ва тугунларда бемалол жойлашиши мумкин.

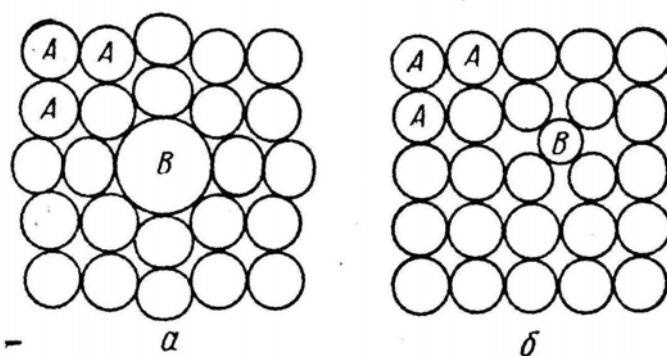
Вакансия ҳосил қилган атом ёки ионлар ўз жойини ташлаб, структура юзасига қараб ҳаракатланса ва манфий ва нисбий вакансияларни ҳосил қилса, бунда ион кристалларда Шоттки дефектлари ҳосил бўлади (расм 8).



Расм 8. Кристалл панжараларнинг нуқсонлари
а) Френкель нуқсони; б) Шоттки нуқсони

Атомли дефектлар. Бу ҳил нуқсон структура таркибига атомларнинг қўшимча миқдорда кириб қолиши. Структурага кириб қолган қўшимча атомлар 2 ҳил бўлиши мумкин.

1. Қўшимча атом ўз кимёвий табиати бўйича структура тугунларидаги асосий атом билан бир ҳил бўлади (расм 9).



Расм 9. А атомларидан ташкил топган асосий кристаллнинг В қўшимча атомлари: а) алмашиш қўшимчалари; б) кириб қолган қўшимчалар.

2. Структурага кириб қолган атом ўз кимёвий табиати бўйича структуранинг асосий атомидан фарқ қилади.

Структураларга кириб қолган атом структурасининг тугунлари оралиғида жойлашади.

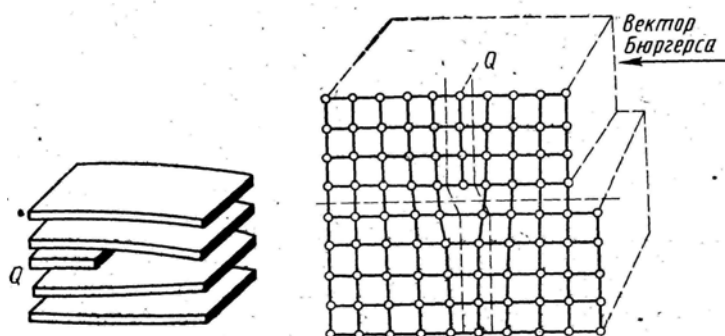
Энергетик нуқсонлар. Нуқтавий дефектлар бу структуранинг айрим нуқталаридаги рўй берган панжара тузилишидаги бузилишлар. Бу дефектлар панжарадаги атом, ион ва молекулаларнинг тебраниш ҳаракати билан вужудга келади.

Идеал кристалл панжарасида кристалл панжарага маълум бир куч таъсир эттирилса, тебраниш кучларининг энергияси шу атомларни жойидан қўзғата олади, тебранма ҳаракатда ҳар бир атом маълум масофага сурилади. Бунда энергетик дефекти вужудга келади. Атомларнинг тебраниши фоно деб аталади. Ҳар бир фоно ўз энергиясига тебраниш амплитудаси ва частотасига эга.

Дислокациялар. Дислокациялар кристалл панжарада қовушқоқли деформациялар рўй берганда пайдо бўлади. Бунда кристалл панжарасининг бир қисми иккинчи қисмига нисбатан сурилиши кузатилади. Деформация текислигидаги учта майдонни ажратиб олиш мумкин:

Биринчисида сурилиш рўй бермайди, иккинчисида деформация юзага келади, лекин панжарадаги атомлар кетма-кет тўғри жойлашган ва охириги учинчи майдонча деформацияланган ва деформацияланмаган панжаранинг орасидаги чегарасини ҳосил қилади. Бу чегара дислокация чизиғи деб аталади. Дислокацияларнинг пайдо бўлишига кристалл панжарасининг нотўғри ўсиши, паст ҳароратда бўшлиқларнинг пайдо бўлиши ва ҳар хил термик ва механик ўзгаришлар сабаб бўлади. Чизиқли дислокациялар чеккавий ва винтли дислокацияларга ажратилади.

Агар кристалл панжарасида параллел текисликлар жумласида бир бор текислик тузилиш пайтида узилиб қолса ва панжара ичида ярим текислик пайдо бўлиб қолса, бунда нуқсон чеккавий дислокация деб аталади, пайдо бўлган яримтекислик экстратекислиги дейилади (расм 10).

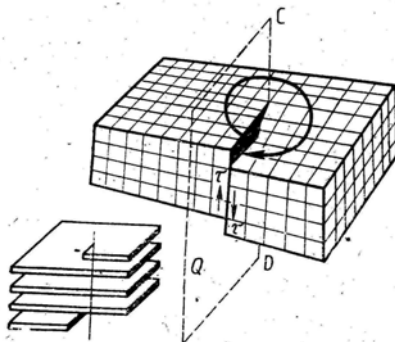


Расм 10. Чеккавий (чизиқли) дислокация; Q – экстратекислик

Бу расмда панжара дислокациянинг устида сиқилган, дислокациянинг пастки қисмида чўзилган, шунинг учун расмнинг тепа қисмидаги майдонида текисликлар сони биттага кўп. Панжаранинг дефекти дислокация нуқтасидан узоқлашган сари камайиб боради. Текисликнинг узилиш ўрни перпендикуляр ишораси билан белгиланади. Расмда Q чизиғи бўйлаб чеккавий дислокация рўй беради. Чеккавий дислокациялар рамзий ҳолда мусбат ва манфий дислокацияларга бўлинади. Биз кўрган ҳол мусбат

дислокациядир. Бир хил ишорали дислокациялар бир биридан итарилади, ҳар хил ишорали дислокациялар эса бир бирига яқинлашади.

Сурилиш чизикларга параллел бўлган дислокациялар винтли дислокация деб аталади. Бунда атом текисликларининг узилиши кутилмайди, текисликлар винтли зина сингари жойлашган бўлади (расм 11).



Расм 11. Винтли дислокация: CD-дислокация ўқи; τ – сирпаниш йўналиши.

Винтли дислокацияда панжара параллел атомлар текисликларидан тузилмаган, балки битта буралган текислик шаклида бўлади. Горизонталдаги тугунлар қатори ажратилган ва вертикал чизиғи бўйича бир параметрга сурилган. Стрелка бўйича текисликларнинг деформациясини тасвирласак, деформация винтли чизик бўйича сурилгандек бўлади. Дислокациялар қаттиқ моддаларнинг мустаҳкамлигига таъсир кўрсатади. Унинг таъсири мустаҳкамлигини пасайтиради.

СИЛИКАТЛАРНИНГ СТРУКТУРАСИ

Силикатларнинг структура бўйича тавсифланишида кристалл панжарада $[\text{SiO}_4]^{4-}$ кремний кислородли тетраэдрларнинг бир бири билан қўшилиш усули ётади. Бу тавсифланиш асосида силикатлар қуйидаги турларга ажратилади:

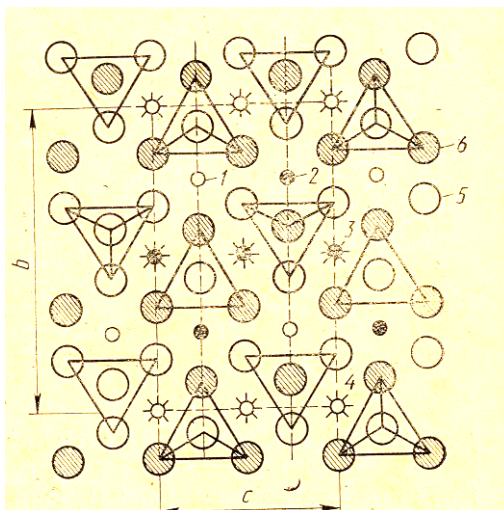
- 1) Ажратилган тетраэдрлардан ташкил топган ороллар туридаги силикатлар.
- 2) Сўнги ўлчамли радикаллардан тузилган силикатлар.
- 3) Занжирли силикатлар.
- 4) Тасмали турдаги силикатлар.
- 5) Қават-қаватли тузилишдаги силикатлар.
- 6) Синч структурали силикатлар.

Оролли силикатлар.

Силикатларни ёзилган формулаларида структуравий гуруҳлар, комплекслар ёки радикаллар квадрат кавс ичига олинган бўлади. Мисол $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{4-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$. Кавсдан кейинги чексизлик белгиси ∞ радикалнинг чексиз ўлчамда бўлишини кўрсатади. Силикатнинг структураси

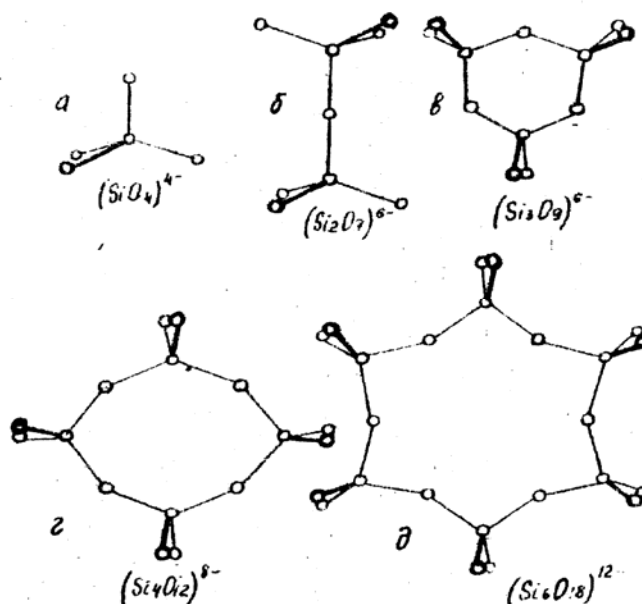
кават-каватли, яъни 2-и ўлчамли бўлса, чексизлик белгининг устига 2 сон қўшилади (∞^2), синч структурали силикатларда, яъни 3-ч ўлчамли бўлса, ∞^3 белгининг устига 3 ёзилади. Мисол: пироксен-диоксид $\text{Ca, Mg}[\text{SiO}_6]_{\infty^1}$, энстатит - $\text{Mg}[\text{SiO}_6]_{\infty^1}$, авгит $\text{Ca (Mg, Fe)[SiO}_6]_{\infty^1}$. Юмалоқ қавсларга бир бирини изоморф алмашган катионлар олинади.

Оролли силикатларга киради ортосиликатлар, уларда структуравий гуруҳлардаги атомлар орасидаги масофа ҳар ҳил қийматларга эга. Мисол: кварц кристаллида кремний ва кислород атомлари орасидаги масофа $1,62 \text{ \AA}$ га тенг. Кислороднинг 4 та атоми кремний атомининг атрофида $[\text{SiO}_4]^{-4}$ – оролли гуруҳни ҳосил қилади. Оролли силикатлар қаторига форстерит Mg_2SiO_4 , фаялит Fe_2SiO_4 , оливин $(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$ гуруҳидаги силикатлар киради. Ортосиликатларга клинкер минераллари Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 киради (расм 14).



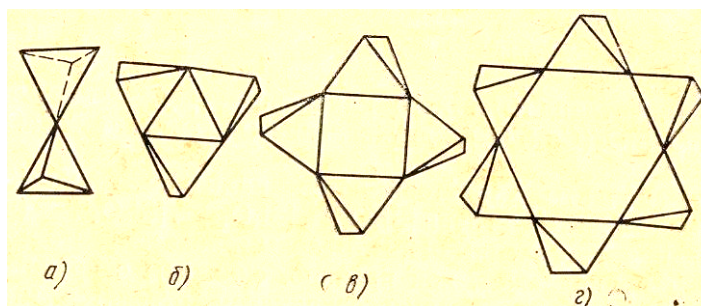
Расм 14. Форстеритнинг структураси. Расм текислигидаги Mg^{2+} ; 2-1/2a сатхидаги Mg^{2+} ; 3-4 – марказий симметрия позициядаги Mg^{2+} ; 5 - 3/4a сатхидаги O^{2-} ; 6- 1/4 a сатхидаги кислород; а-х ўқи бўйича панжарининг кўрсаткичлари.

Сўнги ўлчамли радикаллардан ёки комплекс гуруҳлардан ташкил топган силикатлар. Ушбу силикатлар икки, уч, тўрт, олти халқалардан кремний кислородли тетраэдрлардан тузилган ва $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ ва $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^{12-}$ формулалар билан ифодаланади (расм 15).



Расм 15. Оролли тетраэдр ва $[\text{SiO}_4]$ тетраэдрлардан тузилган мураккаб гурухлар.

Бунда 2 та кремний кислородли тетраэдр учун умумий бўлган кислород атомлари бошқа катионлар билан боғланмайди. Қолган кислород атомлари эса кремний билан бир валент куч билан боғланган, бўш иккинчи валент кучлари кремний кислород радикаларини катионлар билан боғланиб, кристалл структурасини ҳосил қилади. $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ радикалли мелилит – ранкинит силикат гуруҳларида учрайди. $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ - ранкинит, $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ – геленит, $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ – окерманит. Ушбу минераллар титанли ва юқори глинозёмли тошқоллар таркибида ҳосил бўлади. $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ радикалли силикатлар диортогурух силикатлари деб аталади (расм 16).



Расм 16. Сўнги ўлчамли тетраэдрлар гурухининг турлари:

а) диортогурухи $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$; б) учталиқ халқа $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$; в) тўрттинчи халқа $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$; г) олтиталиқ халқа $[\text{Si}_4\text{O}_{18}]^{12-}$.

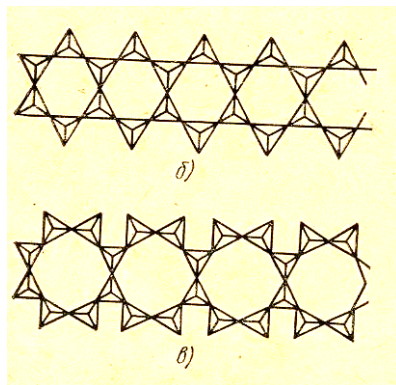
Чексиз ўлчамли радикаллардан тузилган силикатлар.

Улар $[\text{SiO}_4]^{4-}$ тетраэдрлардан тузилиб, умумий кислород атоми орқали узлуксиз занжирли силикатларни ҳосил қилади. Занжирли силикатлар барқарор Si-O-Si силаксан боғланиш турига эгадир. $[\text{SiO}_3]^{2-}_\infty$ радикалидан

тузилган чексиз занжирлар пироксен туридаги метасиликатларнинг тузилиши бўйича намоён этилади. Мисол: диоксид $\text{Ca,Mg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ кремнекислородли занжирларда ҳар бир тетраэдрга иккитадан кислороднинг бўш валентлиги тўғри келади, улар катионларни боғлаб олади. Катионларнинг энг маъкули Mg^{2+} ва Ca^{2+} катионлар. Ca , Mg катионларнинг изоморф алмашувга қобилияти бор учун Mg^{2+} ни Ca^{2+} га алмашган ҳолда клиноэнстатит ҳосил бўлади. Агарда Mg^{2+} ва Ca^{2+} Al^{3+} ва Zr^{4+} ионлар билан алмашса, сподумен минерали ҳосил бўлади.

Агарда иккита занжир бир бири билан умумий кислород ионлари орқали уланса, унда иккиламчи занжирлар ёки тасмалар ҳосил бўлади - $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ радикал шаклида ёзилади. Бу радикаллар айнан асбест минералининг турларида учрайди. Асбест табиатда тоғ жинслардан олинади, бойитиш натижасида. 1 тонна рудадан 3% асбест ажратилиб олинади. Кислотадаги эрувчанлигига қараб хризотил ва амфибол турларига ажратилади.

Амфибол ва хризотил асбестлар. Амфиболларнинг структураси $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ тетраэдрлардан ташкил топган. Бунда 2 та пироксен занжири қўшилиб амфибол тасмасини ҳосил қилади. 2та волластонитли занжирларнинг қўшилишидан, яъни кислород атоми билан кальцийнинг қўшилишидан ксонотлили тасмалар ҳосил бўлади - $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$. Ксонотли тасмалар кальций гидросиликатларига ҳос радикаллари. Тоберморит гуруҳига кирувчи қават-қаватли тизимида тузилган кальций гидросиликатлар портландцемент ва бошқа турдаги боғловчи материалларнинг асосий минералларига киради. Уларнинг структура тузилишининг асосида ксонотлили тасмалар ётади. Кальций гидросиликатлар боғловчи материалларнинг қотишига олиб келади (расм 17).



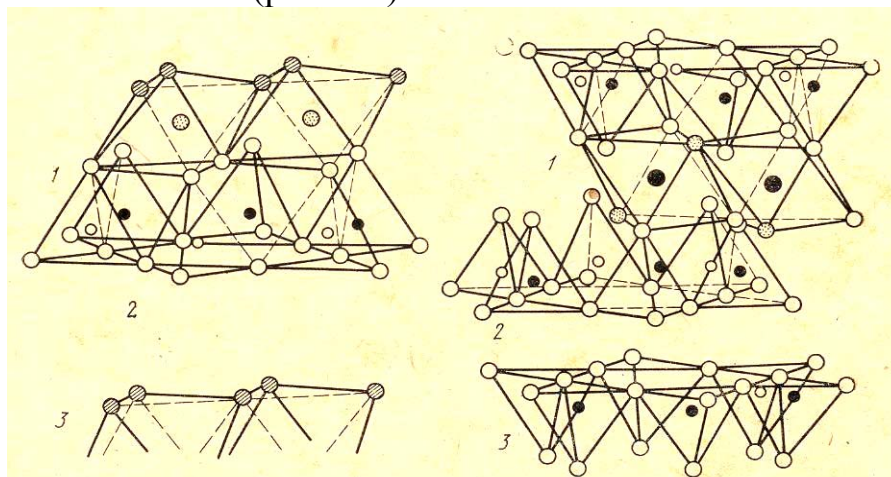
Расм 17. Кремний кислородли тасмаларнинг турлари:
 б) амфиболли; в) ксонотлитли.

Қават-қаватли тизимидаги силикатлар.

Қават-қаватли тузилишдаги силикатлар тупроқ минераллари, слюдалар, тальк, хлорит, тоберморит ва бошқаларнинг тузилишининг асосини ташкил этади. Уларда кремний кислородли тетраэдрлар SiO_4 учта умумий учлари орқали олти, саккиз ва беш ҳадли ҳалқаларга қўшиладилар. Бунда $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$

қаватлар биттадан бўш кислороднинг валентли боғига эга. Қаватлар бир бири билан оралиқ қаватлар билан бирикади. Оралиқ қаватларни $\text{Al}(\text{OH})_3$; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ёки Mg^{2+} , Al^{3+} , калий ионлари, гидроксил гуруҳлар ҳосил қилади.

Қават-қаватли силикатларга икки ва уч қаватли пакетлардан тузилган силикатлар киради. Икки қаватли пакет битта тетраэдрли ва битта октаэдрли қаватлардан тузилади. Тетраэдрлик қавати кремний кислородли тетраэдрлардан тузилган. Пакетли қаватларда тетраэдр қатламининг ўрта қисмида қутбланувчи катионлар жойлашган бўлади ва қаватнинг ташқи икки томонидан қутбланувчи кислород анионлари жойлашади. Октаэдр қатламининг ташқи қисмларида кислород атомларидан ташқари гидроксил ионлари ҳам жойлашган, ўрта қисмида қутбланувчи Al^{3+} катионлари мавжуд. Мисол: каолинитнинг формуласи $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_\infty^{2-}(\text{OH})_3$. Унда бир қават $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ бир қават $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ билан бирикади. Пакет 5 та қаватдан тузилган: биринчи қаватда O^{2-} ионлари, иккинчи қаватда $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ионлари, учинчи қаватда O^{2-} ионлари OH ионлари билан алмашиб туради, тўртинчи қаватда Al^{3+} ионлари, бешинчи қаватда OH^- ионлари жойлашган. Бир пакетнинг гидроксил ионлари билан бошқа пакетнинг кислород ионлари орасида водород боғланиш кучи бор, шунинг учун икки пакетдан тузилган каолинлар бўкиш хусусиятига эга эмас (расм 18).



Расм 18. Тетраэдрлик ва октаэдрлик қаватлардан тузилган икки ва уч қаватли пакетлар.

1- тўла қават; 2- қаватлараро бўшлиқ; 3- иккинчи қаватнинг бошланиши; а)- икки қаватли пакет; б) уч қаватли пакет.

Уч қаватли пакетларда октаэдрлардан тузилган қатлам Al^{3+} катионлари ва O^{2-} ва OH^- анионлардан иборат, Al^{3+} ва O^{2-} , OH^- икки Si^{4+} ва O^{2-} тетраэдр қатламларни орасида жойлашган. Уч пакетли минералларга киради: монтмориллонит, гидрослюдадар, тальк, пиррофиллит, слюдадар.

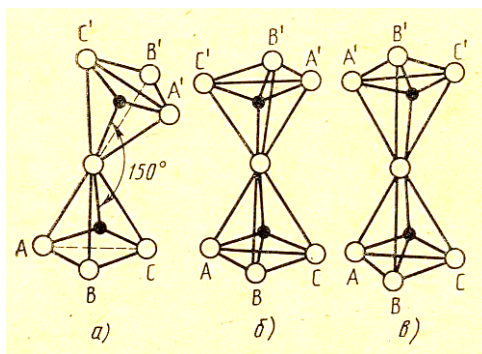
Монтмориллонитнинг формуласида $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}[\text{Al}_2(\text{OH})_3]$, қатлами иккита $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}_\infty$ тетраэдр қатламини боғлаб туради. Уч қаватли пакетларнинг ташқи қисмида кислород ионлари жойлашган, шу сабабдан пакетлараро боғлар кучсиз. Пакетлар орасида пакетлараро сув жойлашган,

улар вандерваальс кучлари билан боғланган. Нам муҳитда пакетлараро сувнинг миқдори кўпаяди, пакетлар орасидаги масофа ошади ва монтмориллонит бўкади.

Синч структурали силикатлар.

Агарда кремний кислородли тетраэдрлар бир бири билан қўшилиши натижасида барча 4та учида жойлашган кислород ионлари иккита қўшни кремний атомлари орасида жойлашса уч ўлчамли чексиз синч структурали силикатлар ҳосил бўлади. Бунда кремний билан кислород орасидаги қисбат 1:2 га тенг. Бундай синч структура электронейтрал деб ҳисобланади ва кремнеземнинг структурали модификацияларини хос этади. Агарда синч структурада қаватлар қўшилиши натижасида умумий бўлиб қолган кислород атомлари жуфт тетраэдрлар учун симметрия маркази бўлиб қолса, унда кварцнинг юқори ҳароратли α -кристобалит модификацияси ҳосил бўлади (расм 19а).

Агарда умумий кислород атоми орқали симметрия текислиги ўтса, унда юқори ҳароратли гексагонал α -тридимит ҳосил бўлади. Si_2O_5 халқалар кристаллдан ўтувчи дарзларни ҳосил қилади (расм 19б).



Расм 19. SiO_2 модификацияларидан $[\text{SiO}_4]^{4-}$ тетраэдрларнинг бириктиш усуллари а) альфакварц; б) альфакристобалит; в) альфа-тридимит.

Кристобалитда бу бўшлиқлар учта қаватнинг баландлигига тўғри келади. Бу структуралар зич таҳланиш қонунларига бўйсунмайди ва структура бўш ҳолатда қолади. Бу бўшлиқларда йирик ўлчамдаги ва кичик зарядли K^+ , Na^+ , Ca^{2+} катионлар жойлашади, улар бўшлиқларнинг ҳажмини тўлдириб синч структуранинг зарядини нейтраллаб туради. Синч структурали силикатларга қуйидаги алюмосиликатлар киради:

Дала шпати - альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^{3-} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

анортит – $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{3-} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

ортоклаз – $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^{3-} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

цеолитлар ёки сувли алюмосиликатлар – гиабазит – $(\text{Ca}, \text{Na}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Силикатлардаги қаттиқ эритмалар.

Кўп минералларнинг, айниқса силикат минералларнинг мураккаб кимёвий таркиби изоморфизм ходисаси билан боғлиқ. Кимёвий таркиби ва структураси ўхшаш бўлган кристалл моддаларнинг аралаш кристаллар ёки қаттиқ эритмалар ҳосил қилиш қобилияти изоморфизм деб аталади. Қаттиқ эритмалар 3 турда фарқланади:

1. Алмашилиш қаттиқ эритмалар кристалл панжаранинг бўғинларида жойлашган бир компонентнинг ионлари ёки атомлари 2чи компонентнинг ионлари ёки атомлари билан алмашиб, алмашилиш қаттиқ эритмасини ҳосил қилади.

2. Кириб олган қаттиқ эритмалар. Бир модданинг ионлари ёки атомлари бошқа модданинг кристалл панжарасидаги бўғинлараро кириб қолса кириб олган қаттиқ эритмалар ҳосил бўлади.

3. Айриш қаттиқ эритмалар. Қаттиқ эритмадаги бир компонентнинг ёки иккала компонентнинг ионлари (атомлари) кристалл панжарада бўш ўринларни ҳосил қилса, айириш қаттиқ эритмалар вужудга келади.

Изоморфизм ходисаси амалга ошиши учун қуйидаги шартлар бажарилиши керак:

1) алмашилиш ионларни (атомларни) радиусларининг ўлчами яқин бўлиши лозим;

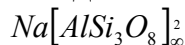
2) мусбат ва манфий ионларнинг сони ўхшаш бўлиши керак;

3) қаттиқ эритма ҳосил қиладиган компонентларнинг ион радиусларининг ўлчамида ва кутбланиш хусусиятида яқинлик бўлиши керак, ион радиусларининг фарқи 15% ошмаслиги керак, чунки 25-40% ташкил этса, паст ҳароратда изоморфизм тўла бўлмайди. Келтирилган икки хил орасидаги шароитда изоморфизм чегараланган ҳолда содир бўлади;

4) структураларда ҳосил бўлган нуқсонларни ва вакансияларни таъсири.

Бу ходисалар бирор бир элементнинг валентлигини ўзгариши билан боғлиқ.

Ҳар хил валентли, гетеровалентли изоморфизм альбит билан анортитларнинг қаттиқ эритмаларида Na^+ билан Ca^{2+} - нинг алмашилишда кузатилади.



Қаттиқ эритмаларда кимёвий кристалл моддалардан фарқли равишда бир бирини алмашинаётган ионлар симметрия қонунларига бўйсунмаган ҳолда жойлашади. Шунинг учун кимёвий кристалл модданинг таркиби ўзгармайдиган бўлса, қаттиқ эритманинг таркиби катта миқдорда ўзгариб туради.

Йирик катионларга эга бўлган силикатларнинг тузилиш структураси.

Инглиз олими В.Брэгг ва у ташкил этган мактабини ғоялари бўйича силикатларнинг тузилиш структурасини аниқловчи усуллар классик усули деб аталар эди. Силикатларнинг тузилиш структураси тасмаларга, занжирларга, халқаларга бирикган ҳолдаги кристалл панжарасида майда SiO_4 тетраэдрларнинг жойлашиши билан аниқланади. Бошқа атом гуруҳларига эътибор кам берилар эди. Лекин маълумки, силикатлар таркибида кремний бўлган ҳар хил кристаллар, силикатлардаги кремнийнинг сони ҳам ҳар хилдир.

Мисол: каолинитда – $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ – 25% кам;

Силимонитда – $\text{Al}^{\text{VI}}[\text{Al}^{\text{IV}}(\text{Si}_2\text{O}_5)]_\infty$ – 20%;

Анортитда – $\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_8]_\infty$ – 16-17%;

Муллитда – $\text{Al}^{\text{VI}}[\text{Al}^{\text{IV}}(\text{Si}_3^{\text{IV}} \cdot \text{Al}^{\text{IV}})]\text{O}_{20}$ – 13%;

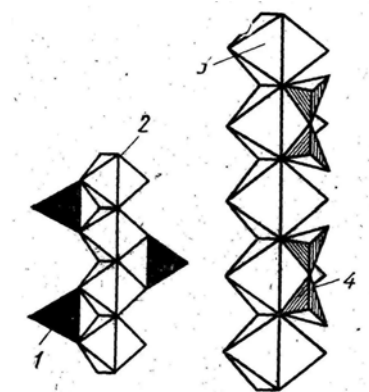
Калий дала шпати – ортоклазда – $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_8]_\infty$ – 30%;

Цемент таркибидаги алит минералида – 12%,

Турмалинда – 10% ва ҳ.к.

Академик Н.В.Белов ғояси бўйича кўпгина силикатларнинг асосий қисмини катта ўлчамдаги кальций, натрий, калий, марганец ва бошқа гуруҳларни атомлари ташкил этади. Агар кремний ўзининг тўртта кислород атомлари билан бирикиб, кремний кислородли тетраэдрни ҳосил қилса, металллар кўпгина ҳолатда октаэдр ҳосил қилувчи олтига кислород атомлари билан бириккан бўлади. Н.В.Беловнинг тадқиқотлари бўйича кальций, натрий ва бошқа йирик кислородли гуруҳлар минералларда октаэдрлардан устунларни ҳосил қилади. Бу устунларга кремний кислородли тетраэдрлар мажбурий бирикиб, ажойиб шаклдаги панжарани ҳосил қиладилар.

Демак, силикатларнинг тузилиши бўйича кристаллокимё классик Брэгг назарияси майда катионли магний, темир, алюминий синч структурасига асосланган ҳолда кристаллокимёнинг биринчи бобби деб ҳисобланади. Н.В.Беловнинг назарияси кристаллокимёнинг иккинчи боби деб қўлланган (расм 20).



Расм 20. Майда ва йирик катионли силикатларнинг структура элементлари.

а) $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ортогурухи; б) $[\text{Si}_2\text{O}_4]^{6-}$ - диортогурухи; в) майда катионлар атрофидаги октаэдр; г) йирик катионлар атрофидаги октаэдр.

Мавзу бўйича назорат саволлар

1. Кристалл панжарада пайдо бўладиган қандай нуқсонларни биласиз?
2. Реал ва идеал панжараларнинг фарқи нимада?
3. Панжара нуқсонларининг тури.
4. Нуқтавий нуқсонларга қандай нуқсонлар киради?
5. Дислокация дегани нима?
6. Дислокациялар неча хил бўлади?
7. Ёт қўшимчаларга нималар киради?
8. Фонон бу қандай ҳаракат.
9. Экстратекислик нимани белгилаб беради?
10. Винтли дислокацияни тушунтириб беринг.
11. Силикатларнинг структура тузилиши неча хилга ажратилади.
12. Занжирли ва тасмали силикатларнинг тузилиши хусусиятлари нимада?
13. Ҳалқали силикатларнинг тузилиши қандай?
14. Қават-қават силикатларнинг тузилишини тушунтириб беринг.
15. Синчли структурали силикатлар қандай ҳосил бўлади?
16. Мета ва ортосиликатлар қандай ҳосил бўлади?
17. Қандай кремний кислородли радикалларни биласиз?
18. Дала шпат гуруҳига қандай минераллар киради?
19. Клинкер минераллари қандай радикаллардан тузилган?
20. Тоберморит гуруҳига қандай тизимда тузилган боғловчи материаллар киради?

3-МАЪРУЗА

КИМЁВИЙ МОДДАЛАРНИНГ АГРЕГАТИВ ХОЛАТИ. СИЛИКАТ ВА ЗЎРҒА СУЮҚЛАНУВЧИ МОДДАЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ

Маъруза режаси

1. Кимёвий моддаларнинг агрегатив ҳолати.
2. Силикат суюқликларнинг тузилиши.
3. Силикат системаларнинг эркин юза энергияси:
4. Силикат ва зўрға суюқланувчи моддаларнинг хоссалари

Кимёвий моддалар тузилиши бўйича уч ҳолатда бўлиши мумкин: биринчиси – қаттиқ, иккинчиси – суюқлик, учинчиси – газ ҳолати.

Қаттиқ ҳолатдаги моддалар тузилишида ўзининг шакли ва ҳажмини сақлаб қолади. Газ ҳолатда моддаларнинг тузилиши босимнинг сиқилишига қараб ўзгаради. Суюқ ҳолатдаги модда ўз тузилиши бўйича газ ва қаттиқ ҳолатдаги моддаларнинг ўртасида туради.

Қаттиқ ҳолдаги моддалар 2 шаклда бўлади: кристалл ва аморф. Кристалларда ионлар, атомлар ёки молекулалар бир текис жойлашган ва модданинг физикавий хусусиятлари ҳар бир йўналишда ҳар хилдир. Қаттиқ модданинг бу хусусияти анизотропия деб аталади. Аморф ҳолдаги заррачаларнинг жойлашиши бир текис эмас ва уларнинг хоссалари ҳар бир йўналишида бир хил. Кристалл шаклдаги кимёвий моддалар энергияни кам сарфлайди. Кристалларнинг суюқланиши натижасида ионларнинг тебраниш амплитудаси ошади, кимёвий боғлар узилади ва уларнинг қўшилиб кетиш натижасида кристалл аста-секин юмшайди ва аниқ бир ҳароратда суюқликга айланади. Аморф моддалар мустаҳкамликка эга бўлгани учун улар ҳарорат пасайган сари кристалл формага айланиши мумкин. Мисол: шиша аморф ҳолатдан кристалл формага ўтишга ҳаракат қилади. Шиша аморф моддадир, қайта совитиш йўли билан олинган шишанинг қовушқоқлиги ошган сари у қаттиқ моддаларнинг механик хоссаларига эга бўлади. Қаттиқ ва суюқ моддалардан тузилган система конденсацияли система деб аталади. Паст ҳароратда гидроксидларни сувсизлантирса аморф ҳолатдаги оксидлар ҳосил бўлади. Мисол: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ларни сувсизлантирганда аста-секин иситиш натижасида эндотермик реакция орқали аморфли оксидлар ҳосил бўлади. Ҳароратни ошиши билан экзотермик ўзгариш рўй беради ва аморф формадаги ЭК оксидлар мустаҳкам кристалл формага айланади.

Суюқланиш жараёни кузатиш натижасида ҳарорат пасайиб кетса «ҳарорат-вақт» графигида модданинг кристалланиш ҳароратида горизонтал майдонча ҳосил бўлади. Бунинг сабабида кўп миқдорда иссиқлик чиқариш билан боғланган структуранинг ўзгаришлари ётади. Бу структурали ўзгаришлар суюқликларни кристаллга айлантиради. Ички группировкаларнинг ўзгариши секин кетса, графикда майдонча ҳосил

бўлмайди, суёқлик қайта совитилади, кейинчалик совитиш натижасида суёқлик шишага айланади.

Силикат суёқликларнинг тузилиши.

Силикатларнинг суёқлик формаси қаттиқ ва газ ҳолатдаги моддаларнинг ўртасида ўрин олади. Ван-дер Ваальс назариясига кўра суёқликлар сиқилган газ сифатида бўлиб, заррачалар орасидаги масофа жуда кичкина ва суёқлантириш ҳароратини пасайтирган ҳолда кристалланиш жараёнига яқинлашган сари, кристалл модданинг хоссалари ўзгаради, суёқланган модданинг тузилиши кристаллнинг тузилишига ўхшаш бўлади, лекин зич бўлмаган тузилишга эга бўлади. Қаттиқ моддаларда заррачаларнинг ҳаракати чегараланган ва қаттиқ моддалар ўзининг шакли ва ҳажми билан аниқланади. Суёқликларда заррачаларнинг ўрта потенциал ва кинетик энергияси бир ҳил, кимёвий боғланиши ҳар ҳил ва заррачалар ҳаракатсиз. Шунинг учун суёқлик модданинг ҳажми бор, шакли йўқ.

Суёқликларнинг тузилишига катта аҳамият берилган ва шу ҳақида 3та назария мавжуд:

1. Френкел суёқлиги.
2. Бернал суёқлиги.
3. Стюарт суёқлиги.

1. Френкелнинг назарияси квазикристаллик тартибсиз суёқлиги ёки квазикристаллик модели деб аталади. Бу моделга кўра кристаллни қиздириш даврида ҳароратига етгач кристалл суёқланиб қолади ва суёқликдаги узок масофа тартиблиги йўқолади, яқин масофа тартиблиги сақланиб қолади.

2. Бернел назарияси дефектлардан ҳоли суёқлиги деб аталади. Бунда суёқликнинг структураси кристаллнинг структурасига мос келади. Суёқликка ўтишида кристаллдаги боғлар узилмайди. Суёқликда нуқсонлар бўлмайди.

3. Стюарт назариясида суёқликларда сиботаксик гуруҳлар ҳосил бўлиши тўғрисида сўз юритилган. Сиботаксик гуруҳлар тартибли молекулалардан тузилган бўлади, молекулаларнинг ичида кучли боғлар таъсир этади. Сиботаксик гуруҳларнинг структураси деформацияланган кристалларга ўхшайди, ҳаракат давомида парчаланади ва яна боғланади. Суёқликлар бу микрогетероген системалар, яъни улар ҳар ҳил структурали гуруҳлардан ташкил топган.

Суёқ ҳолатдаги силикатларнинг хоссалари.

Қовушқоқлик – у модданинг тузилиши билан боғлиқ бўлади. Бир ҳил шароитда анион комплекси қанча мураккаб бўлса, суёқликнинг қовушқоқлиги ошади. Силикатларни қовушқоқлиги ўтга чидамли материалларни қуйдиришда, силикатлар технологияси жараёнларидаги диффузия, кристалл ва суёқ фазаларнинг ҳосил бўлишида муҳим аҳамиятга эга.

Суюкланган кремнезёмнинг қовушқоқлиги юқори η - $2,83 \cdot 10^4$ пауз, ҳарорати 2000°C . Модданинг қовушқоқлигини SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 кўпайтиради. Na_2O , K_2O , PbO , BaO , ZnO_2 – камайтиради.

Силикат системаларнинг эркин юза энергияси

2та фаза орасидаги чегара юзаси бирлигини ҳосил қилишга сарфланган энергия миқдори тўла юза энергияси дейилади.

$$E_s = \delta + q$$

δ - эркин юза энергияси – эрг/см², яъни юзанинг 1 см²га ортиши учун сарфланган иш;

Q – система томонидан ютилган иссиқлик.

Эркин юза энергияси ҳар вақт кичрайишга интилади, у миқдор бўйича сирт таранглигига тенг. Сирт таранглиги юзага нисбатан тангенциал йўналишда узунлик бирлигига таъсир этган куч. Сирт таранглиги таъсирида шиша бўлакларининг учлари юмалоқлашади, суюлмаган ҳаво пуфакчалари чиқиб кетади ва ҳоказо. А.Аппеннинг тавсифи бўйича сирт таранглигига таъсир кўрсатувчи оксидлар куйидаги 3 гуруҳга ажратилади:

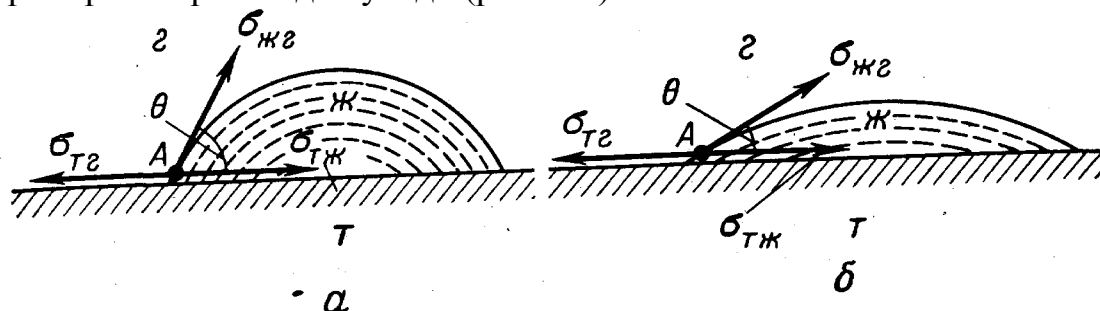
1. сирт бўйича актив бўлмаган оксидлар - SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Li_2O , Na_2O – улар кремнезём билан суюлтма ҳосил қилади, унинг сирт тарангдиги оксиднинг концентрацияси билан тўғри бўлмаган чизиқли боғланишда бўлади.

2. Сирт таранглигини пасайтириб берувчи оксидлар – As_2O_5 , V_2O_5 , PbO , K_2O .

3. CrO_3 ва V_2O_5 – уларнинг энг кичик концентрацияси ҳам сирт таранглигини камайтириб беради. Ҳароратнинг ошиши билан сирт таранглиги тез пасаяди, кейин секинлашади.

Хўлланиш. Бу суюқ ва қаттиқ ҳолдаги моддаларнинг бир бирига бўлган таъсиридир.

Агар қаттиқ модданинг юзасида суюқлик томчиси бўлса, унда $\sigma_{\text{к.с.}}$, $\sigma_{\text{с.г.}}$, $\sigma_{\text{к.г.}}$ сирт таранглири пайдо бўлади (расм 21).



Расм 21. Сирт таранглик кучлари. А) катта хўллаш бурчаги; б) кичик хўллаш бурчаги.

А-нуқта уч фазанинг юмалоқ чегарасига тегишли. У нуқтага таъсир кўрсатаётган сирт таранглик кучлари ҳар бир фаза чегарасига, тангенциал

йўналган бурчакни ҳосил қилади. Бу бурчак чеккавий хўлланиш бурчаги деб аталади. Мувозанат шарти бўйича

$$\sigma_{\text{к.г.}} = \sigma_{\text{к.с.}} + \sigma_{\text{с.г.}} \cos \theta$$

Тўла хўлланиш шароитида

$$\theta = 0^\circ \quad \cos \theta = 1$$

$$\text{Бунда } \sigma_{\text{к.г.}} = \sigma_{\text{к.с.}} + \sigma_{\text{с.г.}}$$

Хўлланиш қанча ёмон кетса, θ шунча катта ва хўлланиш юзаси кичик бўлади.

$$\cos \theta = \sigma_{\text{к.г.}} \cdot \sigma_{\text{к.с.}} / \sigma_{\text{с.г.}}$$

θ нинг камайиши билан суюқлик қаттиқ фаза устида юпқа қават билан ёйилади, $\sigma_{\text{к.г.}}$ ўсади.

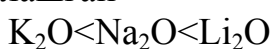
Силикат материалларнинг суюқланиш пайтида улар қаттиқ заррачалар юзасига ёйилади ва системанинг эркин юза энергияси камаяди.

Агар $\sigma_{\text{к.с.}} < \sigma_{\text{к.к.}}/2$ усул бажарилса, суюқлик зарралар орасига кириб олади.

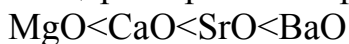
$\sigma_{\text{к.к.}}$ - 2-чи қаттиқ заррача орасидаги сирт таранглиги

Агар $\sigma_{\text{к.с.}} > \sigma_{\text{к.к.}}/2$ бунда суюқлик заррачалар орасига кира олмайди. Хўлланиш тўлиқ бўлганда $\theta = 0^\circ$ заррачаларнинг юзини тўлиқ қоплашга минимал суюқлик керак бўлади.

Ишқорий силикатларнинг хўлланишга бўлган таъсири қуйидагича жойлашган



Ишқорий ер металлари эса қуйидаги қатор бўйича жойлашади



Силикат ва зўрға суюқланувчан моддаларнинг хоссалари

1. Иссиқлик физик ва магнитик хусусияти

а) Силикатларнинг иссиқлик сиғими. Қаттиқ жисмнинг ҳароратини 1°C га ўзгартириш учун иссиқлик энергиясининг ўзгарган миқдори қаттиқ жисмнинг иссиқлик сиғими деб аталади.

Ўзгармас ҳажмдаги ва босимдаги иссиқлик сиғимларнинг орасидаги фарқ 3-5% ташкил қилади, у ҳароратнинг ошиши билан кўпаяди.

б) Иссиқлик ўтказувчанлиги. Қаттиқ жинснинг иссиқлик энергиясини паст ҳароратли томонига узатиш қобилияти иссиқлик ўтказувчанлиги деб аталади. Иссиқлик ўтказувчанлик коэффиценти деб, юза бирлиги мобайнида вақт бирлиги ичида ҳарорат градиенти бирга тенг бўлган шароитда намунадан ўтган иссиқлик миқдоридир.

в) Термик кенгайиш. Намунанинг 1°C га киздириш даврида унинг заррачалари орасидаги масофани ортиши – термик кенгайиш коэффиценти деб аталади. Термик кенгайишнинг коэффиценти иссиқлик сиғимига пропорционалдир.

г) Механик хусусиятлари – таранглик деформация. Моддага ташқи чўзувчи куч таъсир этилса атомларнинг орасидаги масофа катталашади ва

модда ичида ички кучланишлар пайдо бўлади. Бу кучлар жисм атомларини олдинги ҳолатига қайтаришга ҳаракат қилади. Ички кучларнинг кесим юзаси бирлигига тўғри келган миқдори ички кучланиш деб аталади. Агарда атомларнинг сурилиши ва ҳосил бўлган деформация қайтарма характерга эга бўлса, бу деформация таранг деформацияси деб аталади. Ишқорий оксидлар таранг модулини пасайтиради.

д) Мўрт деформация.

Агарда моддага берилаётган кучнинг катталиги унинг таъсир этган кучидан ошиб кетса модда мўрт деб ҳисобланади. Модданинг мўртлигини унинг таранг деформацияга бардош бергани билан синалади. Модда мўрт синганда кристалл қайтадан ўз ҳолига қайтмайдиган парчаларга бўлиниб кетади. MgO , Fe_2O_3 , SiO_2 оксидлар кристаллнинг мўртлигини бардошлигини 5-20% га оширади.

е) Механик хусусияти.

Модданинг тортиш ва чўзиш натижасида пайдо бўлган назарий мустаҳкамлиги тахминан 100 МПа ни ташкил этади.

Моддаларнинг амалдаги техникада намоён этадиган мустаҳкамлиги реал мустаҳкамлик ёки техник мустаҳкамлик деб юритилади. Бу мустаҳкамлик моддани сиқишда 5 дан 20 МПа гача, тортиш ва чўзишда эса 0,35-1 МПа гача ўзгаради. Модданинг назарий ва реал мустаҳкамлиги орасидаги фарқнинг сабаби модданинг сиртида ҳосил бўлган нуқсонлардир, яъни ҳосил бўлган микродарзлар. Нуқсонларнинг ҳосил бўлишига кўп омиллар таъсир қилади: массанинг яхши тайёрланганлиги, қолиплаш усули, ҳарорат, ташқи муҳит ва ҳ.к. Ҳароратнинг таъсирида деформация ошади. Ташқи муҳит таъсирида баъзи моддалар ҳавода мўрт бўлади, сувда эса пластик ҳолатда бўлиши мумкин. Модданинг мустаҳкамлигини SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO оксидлар оширади.

з) Электр хусусиятлари.

Қаттиқ моддалар электрон энергия спектрининг характериға кўра 2 та асосий гуруҳга ажратилади:

- 1) металллар
- 2) металлмаслар

Металллар электр токини яхши ўтказишади. Уларнинг электр қаршилиги кичкина. Металлларга ташқаридан электр майдони таъсир эттирилса, унда зичлиги электр майдонига пропорционал бўлган электр токи пайдо бўлади.

$$i = G \cdot E$$

i – электр токининг зичлиги

E – электр майдони

G – пропорционал коэффициент, солиштирма электр ўтказувчанлик, $[ом^{-1} \cdot м^{-1}]$.

Кучли электр ўтказувчи моддаларга $G = 10^7 - 10^8 \text{ } ом^{-1} \cdot м^{-1}$, яхши изоляторларда $G = 10^{-12} - 10^{-14} \text{ } ом^{-1} \cdot м^{-1}$ га тенг.

Амалда солиштирма электр қаршилик кўпроқ ишлатилади. У G нинг тескари қийматига эга.

$$P=1/ G \text{ ом}\cdot\text{м}$$

Яхши диэлектрикларда $P=10^{12}-10^{14} \text{ ом}\cdot\text{м}$

Яхши электр ўтказувчиларда $P=10^{-7}-10^{-8} \text{ ом}\cdot\text{м}$.

Металлларнинг электр ўтказувчанлиги ҳарорат ошиши билан камаяди.

Металлмасларнинг электр ўтказувчанлиги уларнинг таркибидаги ёт аралашмаларга боғлиқ. Ёт аралашмалар бўлмаса у ўзини изолятор сифатида намоён қилади. Ёт қўшимчалар натижасида вужудга келган ўтказувчанликлар аралашма электрон ўтказувчанлик деб аталади. Гетерополяр моддаларда юқори ҳароратда ионларнинг диффузияланиш тезлиги юқори бўлган пайтда ион ўтказувчанлик пайдо бўлади.

Демак, металлларда электр токи оддий шароитда, электронларнинг жонланмаган пайтида пайдо бўлади. Ярим ўтказгичлар ва ион ўтказгичларда электр токи электронларнинг ҳаракатланган пайтида пайдо бўлади.

к) Қутбланиши.

Қутбланиш натижасида атомда берилган кучланганлик йўналишига қарама-қарши бўлган э.ю.к. вужудга келади. Гетерополяр моддаларда қутбланиш уч турда бўлади: электрон қутбланиш, ион қутбланиш, ориентацион қутбланиш. Электрон қутбланиш молекула ва атомнинг ҳосил қилган электрон булутнинг сурилиши натижасида электрон қутбланиш пайдо бўлади. Атомдаги қарама-қарши зарядланган ионларнинг бир-бирига нисбатан сурилиши натижасида ион қутбланиш пайдо бўлади. Электр майдони таъсирида молекулаларнинг бурилиши натижасида ориентацион қутбланиш вужудга келади.

м) Диэлектрик сингдирувчанлик.

Диэлектрикдаги қутбланиш даражасини белгилаб берадиган миқдор диэлектрик сингдирувчанлик деб аталади. Диэлектрик сингдирувчанликни аниқлашда диэлектрикни конденсаторнинг иккита қатлами орасига жойлаштирилади, шунда конденсаторнинг энергияси ва майдон кучланганлиги камаяди. Шу камайган катталиқ диэлектрик сингдирувчанлик дейилади.

п) Диэлектрик йўқотишлар.

Диэлектрикнинг қутбланиши, унда ҳосил бўлган ярим ўтказгич моддаларнинг аралашмасининг намлиги ва ғоваклиги электр токини ўтказиб юбориб диэлектрикда электр қувватининг йўқолишига олиб келади ва диэлектрик йўқотишлар деб аталади. Диэлектрикдан ўтган токнинг миқдори маълум миқдордан ошиб кетса, ундан катта тезликда ток ўта бошлайди ва диэлектрик бузилади. Силикат моддаларнинг диэлектрик ўтказувчанлиги ҳар ҳил. Диэлектрик йўқотишлари ишқорий моддаларда юқори ва улар ёмон изоляторлар. Диэлектрик сингдирувчанлиги кристалл панжаранинг зичлигига ва диэлектрик йўқотишлар ўзгарувчи ток таъсирида ҳосил қилган диэлектрик йўқотиш бурчагига боғлиқ. Диэлектрик йўқотиш бурчаги қанча кичик бўлса, шунча яхши изолятор чиқади. Диэлектрик йўқотишлар техникада диэлектрикни қизитишда қўлланилади, бунинг афзаллиги иссиқлик ўтказувчанлик кам бўлган материални қизишининг тезлиги. Бу

ходиса металл бўлмаган материалларни қуритиш, суёқлантириш, ёпиштириш ишларида ишлатилади.

р) Пьезо, сегнето, пироэлектриклар. Агарда модданинг қутбланиши иссиқлик кенгайиши билан боғланган бўлса, бу пироэлектр эффекти деб аталади. Қутбланиш механик деформация кучи таъсирида ўзгарса, бу моддалар пьезоэлектрик дейилади. Модданинг қутбланиши кучсиз электр токи майдони таъсирида ўзгарса, бу моддалар сегнетоэлектриклар деб аталади. Бундай материаллар, ярим ўтказгичлар, конденсатор ва бошқа моддалар сифатида радиоэлектроника ва янги техникавий соҳаларда ишлатилади.

Мавзу бўйича назорат саволлари

1. Силикат моддаларнинг суёқ ҳолати деб қандай ҳолатга айтилади?
2. Шиша қандай ҳолатларда бўлади?
3. Суёқ ҳолатдаги силикатларнинг хусусиятларини айтиб беринг.
4. Қовушқоқлик нима ва у қандай аниқланади?
5. Суёқ ҳолатдаги моддаларнинг тузилиши ҳақидаги назария?
6. Эркин юза энергиясини қандай тушунасиш?
7. Сирт таранг коэффиценти қандай аниқланади?
8. Хўлланиш бу силикатларнинг қандай хоссаси?
9. Хўлланишнинг аҳамияти.
10. Сирт актив моддаларга қандай моддалар киради?
11. Электр хусусиятига қандай моддалар эга?
12. Қутбланиш бу қандай ҳодиса?
13. Иссиқлик ўтказувчанлиги бу силикатларнинг қандай хусусияти?
14. Термик кенгайиш коэффиценти қандай аниқланади?
15. Силикатларнинг таранглик деформацияси нимадан иборат?
16. Мўрт деформацияни тушунтириб беринг.
17. Электр қаршилиқ қандай аниқланади?
18. Диэлектрик қаршилиқ қандай аниқланади?
19. Диэлектрик йўқотишларни қандай тушунасиш?
20. Пиро, пьезо ва сегнето электриклар қаерда ишлатилади?

4-МАЪРУЗА

ЮҚОРИ ДИСПЕРС СИЛИКАТ СИСТЕМАЛАР. УЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ. БОҒЛОВЧИ МОДДАЛАРНИНГ ҚОТИШ ЖАРАЁНИ. УЛАРДАГИ КОЛЛОИД КИМЁ КЎРИНИШЛАР.

Маъруза режаси:

1. Юқори дисперс силикат системалари
2. Юқори дисперс хоссалари.
3. Боғловчи моддаларнинг қотиш жараёнидаги коллоид кимё кўринишлар

Юқори дисперс силикат системалари ва уларнинг хоссалари

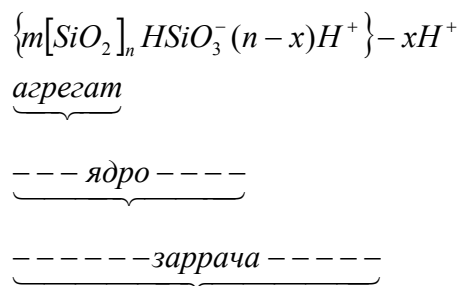
Суюқ моддаларнинг ичида ўтадиган жараёнлар, яъни электроосмотик оқувчанлиги эрувчанлиги, гидратланиш, коагулятланиш ва бошқалар электрокинетик ўзгаришларга олиб келади. Электрокинетик ўзгаришлар икки фаза чегарасидаги электр қатламга боғлиқдир ва асосан юза сирти катта бўлган юқори дисперс системаларда пайдо бўлади. Гетероген юқоридисперс (коллоид) системалар табиатда кенг тарқалган ва техникада жуда катта аҳамиятга эга. Модданинг коллоид ҳолати қаттиқ фазанинг дисперслиги (майдалаш даражаси) билан характерланади. Заррачаларнинг ўлчамига қараб дисперс системалар қуйидагича тавсифланади:

1) Йирик дисперс системалар - суспензиялар ва эмульсиялар, заррачаларнинг ўлчами 10^{-6} м гача.

2) Ўрта дисперс системалар – (ғовак жинслар, тутинлар) заррачалар ўлчами $10^{-6} \dots 10^{-7}$ м гача.

3) Юқори дисперс системалар – (коллоидлар) – заррачалар ўлчами $10^{-7} \dots 10^{-9}$ м. Коллоидли системалар 2 усул бўйича ҳосил бўлади: диспергацион, конденсацион. Диспергацион усулида молекулалараро кучларни енгиб ўтиш учун бажарилган иш. Конденсацион усулида парларни конденсациялаш натижасида дисперс системаларни олиш мумкин.

Юза сирти $2,5 \cdot 10^4$ мг/кг тенг бўлган аморфли ёки кристалл ҳолатдаги силикат коллоид деб ҳисобланади. Лаборатория шароитида коллоидли силикатлар конденсацион усули бўйича олинади, натрий силикати ва оғир металллар тузлари орасида ўтадиган алмашув реакциялар натижасида. Кўпгина синтетик коллоидли силикатлар сувли эритмалардан аморф қолдиқлар сифатида олинади, улар гидрозооллар деб аталади. Гидрозоолларда дисперсияли муҳит сув, дисперсион фаза эса – коллоид даражасидаги қаттиқ заррачалар. Бу заррачалар мицелла деб аталади. Кремний диоксиди гидрозолининг тузилишини қуйидаги формула ифодалаб беради:

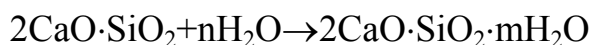


Мицелланинг асосий қисмини сувда эримайдиган кристалл ҳолатдаги кўп атомли, ионли ва молекулалар модда ташкил қилади. Кремний золининг юзасида жойлашган кремнезем сув молекулалари билан реакцияга кириб гидратланади ва Na_2SiO_3 ташқари гидролиз маҳсулотлари бўлмиш $NaOH$ ва H_2SiO_3 ҳосил бўлади. Na_2SiO_3 диссоциация реакцияси орқали ионларга парчаланади.



Ионлардан ва қарши ионлардан тузилган комплекс мицелла деб аталади. Агрегатнинг юзасида стабилизаторнинг ионлари жойлашган, бу ионлар термодинамик потенциалнинг қийматини ва белгисини аниқлаб беради. Мицелланинг бу қисми ядро дейилади. Ядро атрофида стабилизаторнинг қарши ионлари жойлашади. Улар адсорбцион қатлами дейилади. Ядро билан адсорбцион қатлами коллоид заррачани ҳосил қилади. Заррачанинг заряди термодинамик потенциални аниқловчи ионларнинг белгисига тўғри келади. Қолган қарши ионлар мицелланинг диффузион қатламини ҳосил қилади. Эксперимент натижасида аниқланган қаттиқ ва суюқ фазалар бир бирига қисман боғланса, суюқликнинг сирпаниши адсорбцион ва диффузион қатламлар чегарасида ўтади. Бу чегарада потенциаллар фарқи пайдо бўлади. Бу фарқ электрокинетик ёки Z потенциали деб аталади. Ташқари электромайдоннинг таъсирида суюқликнинг оқиши электроосмос дейилади. Электр майдони таъсирида дисперс фазанинг заррачаларининг ҳаракатга келиши электрофорез дейилади.

Дисперс фазанинг оғирлик кучи таъсирида ҳаракатга келиши потенциал чўкиши деб аталади. Дисперсион шароитнинг муҳити Z потенциалнинг ўлчамини белгилаб беради. Системада кўп зарядли ионлар бўлса, уларнинг заряди (+) (-) билан дисперсион фазанинг зарядидан фарқланади. Мисол: диаметри 100 мм, қалинлиги 5 мм ли листлар цементдан тайёрланади ва Z потенциали 28 сутка, 2, 3, 4, 5 ва 6 ойларда ўлчанади. Z потенциалнинг ўзгариши ва ишораси цементнинг гидратациясига боғлиқ. Гидратация тезлашганда Z потенциал пасаяди. Цемент минераллари $2CaO \cdot SiO_2$ – белит ва $3CaO \cdot SiO_2$ – алитда гидратация жараёнида Z потенциалнинг белгиси (-) томондан аниқланади.



Кремнезёмнинг коллоид формалари. Кремнезём сув билан реакцияга кириб коллоид ёки гидратланган массани ҳосил қилади. Кремнезёмнинг табиий коллоид формаларига киради: опаллар, халцедон ва қисман кварц.

Опаллар $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – қаттиқ гидрогеллар турида бўлиб, кремнезём гелининг дегидратация жараёнида пайдо бўлади. Қаттиқлиги 6,5 сувни миқдори 20%. Табиатда кўпинча кремнезём аморф ҳолатда учрайди. Буларга киради:

- диатомит – радиолярит скелетлардан тузилган, таркибида скелет тузилиши бўлмаса бу жинс трепел деб аталади. Зичланган ҳолдаги трепел опока дейилади;

- халцедон SiO_2 табиатда кенг тарқалган кремнезёмнинг метаколлоид минерали. Халцедон бир-бирига ёпишган массадан иборат, ҳар хил рангда бўлиши мумкин. Қаттиқлиги бўйича кварцга яқин.

- агат – халцедоннинг бир тури, турли рангда жилоланади.

- яшма – бу хил халцедоннинг бир тури.

Боғловчи моддаларнинг қотиш жараёнидаги коллоид кимё кўринишлари

Боғловчи материалларнинг қотиш жараёнининг синтези коллоид дисперс ҳолатдаги бирикмаларнинг пайдо бўлишидан иборатдир. Бу бирикмалар таркибидаги сув алоҳида молекула ва ионлар шаклида ва бирикмаларнинг структурасига кирган ҳолда учрайди. Гидратация маҳсулоти коллоид ўлчамли заррачалардан кристалларга ўзгаради. Бу принципга қараб боғловчи моддалар 3 гуруҳга ажратилади:

1. Боғловчи моддаларнинг қотиши коллоид бирикмаларга боғлиқ. Бу гуруҳга киради портландцемент. Портландцемент оддий ҳароратда кальций гидросиликатларнинг қотишида ҳосил бўлади. Мисол: тоза, уч кальцийли силикатдан тайёрланган массанинг маҳсулоти кальций гидросиликати ва $\text{Ca}(\text{OH})_2$; икки кальцийли силикатнинг $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ қотишида тоберморит гели ва кам миқдорда $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ҳосил бўлади.

2. Боғловчи моддаларнинг қотиши кристалл бирикмаларга боғлиқ. Бу турдаги боғловчиларга магнезиал цементи ва қурилиш гипс киради. Микроскопик тажрибалар ҳосил бўлган тошни фақат зич жойлашган кристалл массасидан тузилганлигини кўрсатади.

3. Боғловчи моддаларнинг қотиши ҳам коллоид ҳам кристалл бирикмаларнинг ҳосил бўлишига боғлиқ. Мисол: шлак-сульфатли цементлар: олдин этtringит кристаллари пайдо бўлади, кейнчалик кальций гидросиликатлари. Алюминатли цементлардан қотишига таъсир этади $\text{C}_2\text{AH}_8(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ ва $\text{C}_3\text{AH}_6(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ – кристаллари ва аморф ҳолатдаги $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Демак, боғловчи моддаларнинг қотиш жараёни коллоид ва кристалл ҳолатдаги бирикмалар билан боғланган. Майдаланган, қўшилмаларсиз клинкерли цемент сувда қорилганда, вақт ўтиши билан мустахкамлана борадиган ва тошсимон ҳолга ўтадиган цементтошга айланувчи пластик хамир ҳосил булади. Аноганик боғловчи моддаларнинг қотиши тўғрисида академик А.А. Байков ва унинг мактаби ишлаб чиққан классик назарияга кўра бу жараён уч босқичга бўлинади. Шу босқичлар давомида клинкер

кукуни сув билан кориштирилгандан сўнг мустахкам тошсимон материалга айланади.

Эриш босқичи. Цемент доналари сувга тушганда минериалларнинг юза қатламлари эритмага ўтади, натижада цемент доналарининг чуқурроқ қатламлари очилиб қолади. Эритма дастлабки модда-клинкер минераллари билан тўйинмагунча эриш жараёни давом этаверади. Одатдаги шароитларда клинкер минералларининг сув билан ўзаро таъсир этишиш реакциялари баъзи минераллар (C_2S ва C_3S) учун гидратация реакциялари бўлади.

Коллоидлаш босқичи. Клинкер минераллари ва уларнинг хосилалари сувда турлича тезликда эрийди. Кальций гидроксид сувда айниқса яхши эрийди. У уч кальций силикат гидролизлангани захоти охакка тўйинган эритма ҳосил қилади. Кальций гидросиликатлар, гидроалюминатлар, гидроферритлар дистилланган сувда бир оз эрийди, охакка тўйинган эритмада эса бутунлай эримади. Шу туфайли клинкер минералларининг сув билан ўзаро таъсири этишиш махсулотлари - кальций гидросиликатлар, гидроалюминатлар ва гидроферритлар $Ca(OH)_2$ сингари эритмага ўтмайди, балки шу захоти коллоид эритмалар ҳосил қилиб майда-майда қаттиқ заррачалар ҳолида ажралиб чиқа бошлайди.

C_3S яна гидролизланиши туфайли ҳосил бўладиган кальций гидрат оксидининг янги улушлари охакка тўйинган эритмада энди эрий олмайди ва

$Ca(OH)_2$ ҳам жуда майда коллоид заррачалар кўринишида ажралиб чиқа бошлайди.

Ҳосил бўлган коллоид массалар қовушқоқ ва ёпишқоқ бўлади. Шу сабабли цемент хаамири пластик ва боғловчилик хоссаларига эга. Цемент хаамирининг қовушқоқлиги бетонбоп қоришманинг айрим-айрим ташкил этувчилари шағал, кум ва цемент хаамирга ажралиб қатламлана бошлашига тўсқинлик қилади. Бироқ цемент хаамирида нисбатан қисқа вақт ичида ва фақат цемент қорилгандаги кейинги дастлабки вақтда, яъни коллоид массаларнинг анчагинаси сувга аралашгани ва каогуляцияланганда бундай ҳол юз беради.

Клинкер минералларининг янги улушлари сув билан ўзаро таъсир этишаверади. Натижада кўп миқдордаги сув кимёвий бирикма-гидратлар ҳосил қилади. Цемент хаамиридаги эркин сув миқдори камаяди, натижада айрим коллоид заррачалар бир-бирига яқинлашади, йириклашади ва ўзаро елимланиб қолади. Натижада цемент хаамирининг пластиклик ва боғловчи хоссалари йўқолади. Бу ҳолда тўлдиргичлар қўшиб қорилган цемент хаамиридан пластик бетонбоп қоришма ва мустахкам бетон ҳосил бўлади.

Кристалланиш босқичи. Цемент клинкер минералларининг янги коллоид хоссалари бир хилда кристалланмайди. Биринчи навбатда кальций гидроалюминатлардан ва қисман кальций гидроксиддан кристалл тўрлар ҳосил бўла бошлайди. Кальций гидросиликатлар эса анча вақтгача коллоид ҳолда туради. Шунинг учун цементнинг дастлабки қотиш давридаги мустахкамлиги кальций гидроалюминатлар. Шунингдек $Ca(OH)_2$ кристалларида ҳосил бўладиган кристалл тури мустахкамлигига боғлиқ. Бироқ цементтош бундан кейин асосан гидросиликатлар ҳисобига

мустахкамлана боради. Гидросиликатлар аста-секин зичланиб кристалланади. Зичланган коллоид массалар ва гидросиликатнинг кристалл хосилалари гидроалюминатлар ва $\text{Ca}(\text{OH})_2$ нинг кристалл турларига караганда анча мустахкам бўлади.

Асосан $\text{Ca}(\text{OH})_2$ билан ўзаро актив таъсир этишадиган аморф қумтупроқ SiO_2 дан ташкил топган гидравлик қўшилмалар портландцементнинг чучук сувга барқарорлигини оширади. Бунинг сабаби шундаки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ билан ўзаро реакцияга киришганда нисбатан яхши эрийдиган охак қумтупроқ билан амалда эримайдиган кальций гидросиликат $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ хосил қилади.

Шундай қилиб, портландцемент таркибида гидравлик қўшилмалар (ва гипс) бўлганда иккиламчи жараён рўй беради: клинкер минераллари билан сув ўртасидаги реакцияларнинг махсулотлари ва қўшилмалари кимёвий ўзаро таъсир этишади. Натижада портландцемент тишлашиш муддати узаяди ва сувга барқарорлиги ортади.

Портландцементнинг тишлашиш муддатлари бир қатор факторларга яъни цемент хамирининг температурасига, қоришмага солинадиган сув миқдорига, клинкернинг минералогик таркиби, цементнинг майдалаб туйилганлиги, гипс ва қўшилмалар миқдорига боғлиқ. Цемент хамирининг ҳаракатчанлиги йўқолган даслабки давр цементнинг тишлашиши бошланганлигини билдиради, унинг тошдек қаттиқ холга келгани эса цементнинг тишланиб бўлганлигини билдиради.

Стандартда кўрсатилган талабларга мувофиқ портландцемент 45 минутдан кейин тишлаша бошлаши ва камида 12 соатда тишлашиб бўлиши лозим.

Температура ортиб бориши билан цементнинг тишлашиш муддати тезлашади, температура пасайиб бориши билан эса секинлашади. Сув керакли миқдордан ортиқ қўшилса ҳам цементнинг тишлашиши секинлашади.

Клинкер минералогик таркибининг ва солиштирма сирт миқдорининг тишлашиш муддатларига таъсири клинкер минералларининг гидратацияланиш тезлиги билан характерланади, цемент хамирининг тишлашиш жараёни C_3A асосий роль ўйнайди, уч кальций алюминат қандай тезликда тишлашса, гипс қўшилмаган майдаланган портландцемент клинкери ҳам тахминан шундай тезликда тишлаша бошлайди.

Цементдан қанча иссиқлик ажралиб чиқиши у қанчалик майда туйилганлиги ва минералогик таркибига, унда минерал қўшилмалар бор-йўқлигига боғлиқ. Энг кўп иссиқлик гидратацияси C_3A (қарийиб 1050 кал/г) билан C_3S (тахминан 540 кал/г) да бўлади. Икки кальций силикат тегишли суръатда, 3 ва 2 марта кам иссиқлик чиқаради. Шунинг айтиш керакки, бетон конструкциясининг температураси жами гидратация иссиқлигига боғлиқ бўлмай, шу билан бирга иссиқликнинг ажралиб чиқиш тезлигига боғлиқ, C_3A ва C_3S дан айниқса кўп иссиқлик ажралиб чиқади. Демак яхлит бетон конструкциялари учун таркибида шу минераллар кўп бўлган портландцементлар ишлатиб бўлмайди. Натижада бетон конструкциялар ўз-ўзидан қизийди. Бу ҳолнинг яхши ва ёмон томонлари бор. Масалан қиш

вактида цемент экзотермияси бетон қилинаётганда конструкциянинг тез музлашига йўл қўймайди. Бу эса қотиш жараёнига яхши таъсир кўрсатади. Бироқ жуда кўп иссиқлик ажралиб чиқиши ҳам номақбул ходисадир, чунки цемент экзотермияси натижасида яхлит бетон конструкциялар ичидаги температуралар 50...60°C ва ундан ҳам ортади, демак, ташқи қатламлар ҳаво температурасида бўлади. Бу эса конструкциянинг ташқариси ва ичкарисидаги температуранинг турлича бўлишига олиб келади. Бетон элемент ҳам, ҳар қандай тош минерал каби температура ортиши билан ўлчами катталашади ва аксинча температура пасайиш билан тораяди. Бинобарин, бетоннинг ташқи анча совиган қатламлари сиқилишга интилади, лекин қизиқ кетган ички қатламлари бунга йўл қўймайди. Натижада бетоннинг сиртқи қатламлари чўзилган (зўриққан) ҳолатда қолади ва ёриқлар пайдо бўлади. Демак бу ходисанинг олдини олиш учун белит цемент ишлатилгани маъқул. Бироқ бундай цементларнинг мустаҳкамлиги анча паст.

Хажмий ўзгаришларнинг қуйидаги турлари бор: цемент хаамири чўкади, цемент-сув системасининг тортилиши рўй беради, хажмий кенгайиши, киришиши ва шишиши температура таъсирида хажмий ўзгаришлар содир бўлади. Цемент доналари оғирлиги кучи таъсирида сувда чўкиши туфайли сув юқори сиқиб чиқарилади, цемент доналари эса аввалига йириклари, сўнгра майдалари тўпланиб қолади.

Цемент аралашмаларининг қатламланиши деб аталадиган бу хоссаси бетон конструкциялари мустаҳкамлилигига катта таъсир қилади; цемент хаамирнинг юқорига серсув қатламларида, қотганидан сўнг унчалик мустаҳкам бўлмаган ғовак-цементтош ҳосил бўлади. Бундай қатламланиш натижасида тўлдиргич остига унчалик мустаҳкам бўлмаган ва энг ғовак бўлган цементтош қатлами жойлашади. Шунинг учун механик кучлар таъсирида бетон худди шу энг бўш еридан бузилади. Бундан ташқари бетон ғоваклари ва сув кириб музлаб қолиши туфайли унинг совуққа чидамлилиги, шунингдек, агрессив суюқликлар таъсирида коррозияланишга чидамлилиги ҳам камаяди.

Қатламланиш жараени кўп давом этмайди. Бироқ чўкишнинг нисбий миқдори анчага (2...3% гача) етади.

Цементнинг сув тутиб тура олиши қобиляти ўз навбатида цемент қанчалик майда туйилганига ва унинг таркибига боғлиқ.

Цементтош ҳавода қотаетганда, одатда хажми кичраяди, яъни киришади, сувда қотаетганда эса бир оз ортади, яъни шишади. У бир ой давомида қотганда 0,5...0,6% га кенгайиши еки киришиши мумкин (яъни 1м да 5...6 мм киришади). Оқибатда цементтошга қараганда бетон бир неча барабар кам киришса ёки шишса ҳам яхлит бетон конструкциялар дарз кетиши мумкин. Қотишнинг дастлабки даврларидаги киришиш ва шишиш бир ойлик шу жараеннинг 60...70% гача етади. Бунга сабаб кўрсатилган давр ичида гидратланаётган цемент доналарининг намни тортиш ва буғланиш ҳисобига хаамир айниқса тез сувсизланишидир. Сувсизланиши натижасида заррачалар бир-бирига яқинлашади ва цементтош киришади. Вақт ўтиши билан чўкиш

ва шишиш деформациялари тўхтайди, бироқ атроф мухитнинг намлиги ўзгариши билан бу жараён яна давом этиши мумкин.

Цементтош кимевий реакциялар натижасида ҳам хажмий кенгайиши мумкин. Мисол учун клинкер таркибидаги эркин оҳак ва магний оксиднинг сўниши, шунингдек уч кальций алюминат билан гипснинг ўзаро таъсири этиши ҳамда кимевий реакцияларда ажралиб чиққан иссиқлик натижасида цементтошда деформациялар содир бўлиши мумкин.

Портландцемент мустахкамлик кўрсаткичларга кўра маркаланади. 28 кун қотирилган намунанинг сиқилишдаги мустахкамлик чегараси цементнинг активлиги деб аталади, марка шу кўрсаткичга қараб белгиланади. Агар цементнинг активлиги 54,6 Мпа бўлса, унинг маркаси 500 қилиб белгиланади. Портландцемент учун 300, 400, 500, ва 600 маркалар белгиланган.

Қотаётган портландцементнинг мустахкамлиги вақт бўйича бир текис ортмайди. Портландцементдан тайёрланган бетон 3 кун давомида қотгандан сўнг унинг мустахкамлиги шу марка учун белгиланган 28 кунлик мустахкамликнинг ярмига етади, мустахкамликнинг қолган ярмига эса 25 кундан кейин эришилади. Бироқ портландцемент асосида тайёрланган бетоннинг 23 кунда эришилган мустахкамлиги бошқа хил гидравлик боғловчи моддалардан тайёрланган бетонларники каби охирги мустахкамлик бўлиб хисобланмайди, у максимал мустахкамликнинг ўрта хисобида 50% ни ташкил этади. Қулай шароитда бир неча йил давом этади, шу туфайли охирги мустахкамлик шу маркага хос мустахкамликдан баъзан бир неча марта ортиқ бўлиши мумкин. Цементтош мустахкамлиги ва мустахкамликнинг ўсиши айниқса клинкернинг минералогик таркибига боғлиқ. Уч кальций силикатнинг охирги мустахкамлиги ҳам, мустахкамлигининг ортиш тезлиги ҳам бошқа минералларникидан юқори. C_3S нинг мустахкамлиги айниқса қотишнинг дастлабки 7 кунда тез ортади. Шу давр ичада 28 кунлик мустахкамликнинг 70% га яқин таъминлайди.

Икки кальций силикат бутунлай бошқача қотиб мустахкамланади. C_3S га қараганда C_2S нинг мустахкамлиги дастлабки (28 кунгача) амалда ошмайди. Аммо кейинчалик C_2S нинг мустахкамлиги тезда орта бошлайди, ва натижада C_3S каби мустахкамланади. Бу минералларнинг бир-биридан бундай фарқланишига сабаб гидратацияланиш тезлигидир.

C_3S нинг гидратацияси тахминан бир ойда тугаши мумкин, C_2S нинг гидратацияси эса бу вақтга келиб эндиgina кучая бошлайди. Демак дастлабки даврда тез қотадиган бетон тайёрлаш керак бўлса таркибида уч кальций силикат кўп бўлган алит портландцемент ишлатиш лозим, бетон конструкциялари кўп вақт ўтгандан сўнг нихоятда мустахкамланиши талаб қилинса белит портландцемент ишлатиш керак. C_3A бошқа минералларга нисбатан унчалик мустахкам эмас, чунки у гидратланган ғовак ва унчалик мустахкам бўлмаган структура ҳосил қилади. C_3S ва C_2S гидратланганда эса янги анча зич структура ҳосил қилади.

Цемент клинкери сингари полиминерал аралашмаларда C_3A цементтош мустахкамлигининг ўсишига яхши таъсир кўрсатади ва коллоид силикат

массаларнинг зичланиш жараёнига ёрдам беради. Тез қотадиган цемент таркибида фақат C_3A ҳам кўп бўлиши билан характерланади. Таркибида 60...70% C_3S ва C_3A ва 10% C_3A бўлган цементнинг қотишининг дастлабки давридаги мустахкамлиги анча тез ортади.

Пластик цемент хаамири тайёрлаш учун зарур бўлган сув миқдоридан клинкер минераллари кимёвий йўл билан боғлаб олинadиган сув миқдори амалда доим кам бўлади. Масалан, бир ойдан сўнг цемент кимёвий суръатда ҳаммаси бўлиб ўз оғирлигига нисбатан 15...20% сув бириктиради, вахоланки нормал қуюқ хаамир олиш учун ҳам одатда 25% дан ортиқ сув талаб қилинади. Конструкция қолипга жойласа бўладиган бетонбон қоришмалар тайёрлаш учун одатда, цемент оғирлигининг камида 28...30% миқдorigа сув керак бўлади.

Шундай қилиб цемент хаамирида ҳамма вақт ортиқча сув бўлади. Бу сув буғлангандан сўнг цементтошда ғовак ва бўшлиқлар ҳосил бўлади.

Цементтошнинг ғоваклиги бетон конструкцияларининг чидамлигига сезиларли таъсир кўрсатади. Сув буғланиши туфайли ҳосил бўлган канал ва ғоваклардан цементтошга агрессив сув ва газлар ўтади, натижада унинг емирилишига йўл очилади.

Қотиш жараёни нормал ўтиши учун ва демак портландцементтош янада мустахкамланиб бориши учун цементтошда доим сув бўлиши керак. Шунинг учун, цементтош қотишнинг биринчи кунларида жуда нам шароитда туриши зарур. Цементтошнинг қуриб қолишига йўл қўйилса, унинг мустахкам қотиши тўхтаб қолади. Цементтошнинг қотиш учун зарур нам шароит амалда ҳар хил усулда ҳосил қилинади: бетон конструкцияларига сув сепилади, буғланади, конструкцияга буғ ўтказмайдиган пленка ҳосил қиладиган махсус эмульсиялар ёки полиэтилен пленкалар қопланади ва ҳоказо.

Мавзу бўйича назорат саволлари.

1. Портландцементнинг қотишининг кимёвий жараёнлари.
2. Гидросиликатларни ҳосил бўлиши.
3. Портландцемент минераллари гидратацияси.
4. Қотиш жараёни механизми.
5. Портландцементнинг хосса ва хусусиятлари, мустахкамлиги ва унга таъсир қилувчи факторлар.
6. Портландцемент қотиши учун сув миқдорининг таъсири.
7. Контракция, киришиш ва чўкиш деформацияси.
8. Байков А.А. нинг назарияси нима тўғрисида?
9. Тоберморит гелини тушунтириб беринг
10. Юқори дисперс силикат системаларга нималар киради?
11. Электроосмос – бу қандай кўриниш?
12. Электрокинетик ўзгаришларга қандай жараёнлар киради?
13. Гетероген система – қандай система?

14. Суспензиялар ва эмульсиялар қандай дисперс системаларни ҳосил қилади?
15. Коллоид зарраларнинг ўлчами бўйича дисперс системалар неча хилга бўлинади?
16. Силикатларнинг аморф ва кристалл ҳолатларининг фарқи нимада?
17. Мицелланинг тузилиши қандай?
18. Z потенциал нимага боғлиқ?
19. Кремнезёмнинг коллоид формаларига қандай минераллар киради?

5-МАЪРУЗА

СИЛИКАТЛАРДАГИ ПОЛИМОРФ ЎЗГАРИШЛАР БОҒЛОВЧИ БИРИКМАЛАР СИСТЕМАЛАРДАГИ ФАЗАЛАР МУВОЗАНАТИ

Маъруза

1. Силикатлардаги полиморф ўзгаришлар
2. Боғловчи бирикмалар системалар.
3. Системалардаги фазалар мувозанати

Силикатлардаги полиморф ўзгаришлар

Ташқи шароитларга кўра бир хил таркибли модданинг бир нечта кристалл оралиғида мавжудлиги полиморфизм дейилади. Оддий моддаларда бу кўриниш аллотропик кўриниш деб аталади. Полиморфизм кристалл моддаларнинг асосий хусусиятидир. Кристалл моддаларнинг полиморф модификациялари ўзининг ички структураси билан фарқланади ва ҳар хил хоссаларга эгадир. Полиморф ўзгаришлар бу фазавий ўзгаришлардир, у ҳарорат ва босим таъсирига боғлиқ. Фазовий ўзгаришлар икки хилга бўлинади:

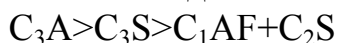
1) Кимёвий алоқалар ёки атомлар (ионлар) билан аниқланадигани, жараён иссиқлик ажралиши ёки ютилиши билан ифодаланади. Бу иссиқликка эриш эффекти дейилади. Кристалл (қаттиқ) модда суюқ эритувчидаги эриш иссиқлик эффектини Q эриш жараёнида содир бўладиган икки жараённинг иссиқлик эффектилари йиғиндиси деб тасаввур қилиш мумкин.

$$Q = Q_1 + Q_2$$

Q_1 - кристалл панжарани бузиш учун сарфланган энергия (иссиқлик), Q_2 – эрувчи билан эритувчи физик-кимёвий таъсирланганда ажралган иссиқлик. Бу иссиқликларнинг нисбатига қараб эриш жараёнида иссиқлик ажралиши ёки ютилиши мумкин. Кўп ҳолларда қаттиқ моддалар эриганда $Q_1 > Q_2$ бўлади ва иссиқлик ютилиши – эритма совийди. Агар эритувчи сув бўлса ва эрувчи сув билан гидратлар ҳосил қилса $Q_1 > Q_2$ бўлиши мумкин ва эриш жараёнида иссиқлик ажралади.

Мисол: белит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO} \cdot m\text{H}_2\text{O} - Q$

Бу иссиқлик (Q) суюлтириш ёки концентрлаш билан ўзгариб, бу жараёнда $Q_1 > Q_2$ ва $Q_2 > Q_1$ бўлиши мумкин. Портландцемент клинкери таркибидаги минераллар иссиқлик чиқариш бўйича қуйидаги қаторлар бўйича жой олади



Асбестцементли буюмларни тайёрлашда цементнинг қотишида иссиқлик ажралиб чиқиши ижобий аҳамиятга эга, чунки бунда қотиш даврининг бошидаёқ механик мустаҳкамлигининг ортиши тезлаштирилади. Ажралиб чиққан иссиқлик миқдорини билиб, уни иссиқлик камерада сарфланадиган энергия ҳисобига киритиш мумкин.

Ионли ўзгаришлар Клаузиус-Клайперон тенгламасига мувофиқ

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_2 - V_1)}{\Delta H};$$

Бу тенглама буғ босимининг ҳарорат таъсирида ўзгаришини ва бир фазадан ўтишда ҳарорат (музлаш, қайнаш, ҳайдалиш, қаттиқ модданинг бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш ва ҳоказо) босимга боғлиқ ҳолда ўзгаришини ифодалайди.

Бу ерда: ΔH – моляр буғланиш иссиқлиги

T – буғланиш ҳарорати

V_1 ва V_2 – юқори ва паст ҳароратдаги ҳолатга мансуб солиштирма ҳажм.

Демак, бу тенглама бир агрегат ҳолатдан бошқа агрегат ҳолатига ўтиш ҳароратини, аллотропик ўтиш ҳарорати босим билан ўзгаришини миқдорий ифода қилади.

Критик ҳароратдан узоқда, буғнинг солиштирма ҳажми (V_6) суюқлик ҳажмидан V_c кўп марта бўлади, яъни $V_6 \gg V_c$. Шунга кўра $V_6 - V_c = V_6$ қабул қилиб, юқоридаги тенгламада

$$\Delta H = T \frac{dP}{dT} V_6 \text{ деб қабул қилиш мумкин.}$$

V_6 – буғнинг ҳажми.

Шунда фазовий ўзгаришлари учун Клаузиус-Клайперон тенгламаси куйидагича ифодаланади:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}$$

Бу ерда Q – фазовий ўзгаришларнинг иссиқлиги;

$V_1 - V_2$ – юқори ва паст ҳароратдаги модификацияларга мансуб солиштирма ҳажм;

T – фазалар мувозанатининг ҳарорати.

Фазаларнинг бир-бирига ўтиш ҳарорат ўқи билан ўтмас ёки ўткир бурчак ҳосил қилишини Клаузиус-Клайперон тенгламасидан аниқланади

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}$$

2) Атомларнинг (ионларнинг) панжарасидаги ўзгаришлар атомларнинг тартиб даражасининг ўзгаришига боғлиқ. Мисол: β -кварц α -кварцга ўтишини олсак, бунда кристалл панжарадаги кремний атоми сурилиб кетади. Бу эса ўз навбатида панжаранинг симметриясини бузади ва олдинги структура кейинги турғун структурага ўтишига ҳаракат қилади. Бу модификацияларнинг ҳар бирида мавжуд бўлган паст ва юқори ҳароратли модификацияларга ўтиши тез ва осон кечади. Чунки уларнинг кристалл панжараси бир бирига анча ўхшаш бўлади.

Бюроген полиморфизм турини модданинг структурасига боғланган ҳолда, ўз классификациясини берган:

1) Биринчи координатсион сферада содир бўладиган ўзгаришлар билан боғлиқ полиморфизм. Бу ҳолатда панжаранинг қўшни атомларининг жойлашишининг ўзгариши янги панжара ҳосил бўлишига олиб келади. Панжарада ўтадиган деформациялар координатсион сонини пасайтиради ва бўш структураларни пайдо бўлишига олиб келади.

Мисол: икки кальций силикати, унинг бешта полиморф формаси борлиги аниқланган

β -C₂S, α -C₂S, α' -C₂S, γ -C₂S, β' -C₂S

Эриш ҳарорати 2130...1425°C чегарасида α -модификация барқарор бўлади, бу ҳароратдан пастда α' -формага ўтади. α -модификацияни барқарорлаштириш қийин бўлгани учун у кам учрайди. α' -C₂S 1425-83°C ҳароратда барқарор. Секин совитиш шароитида тоза α' -C₂S паст ҳароратда барқарор бўлган γ -C₂S формага ўтади. α' -C₂S тез совитилганда 670°C гача ҳамма ҳароратларда барқарор бўлмаган ва γ -C₂S га айланишига мойил бўлган β -C₂S формага ўтади. Аммо бу жараённинг кетишига β -C₂S форма кристалл ҳолатда кам (1-3%) миқдорда кириб қолган қўшимчалар ҳалақит беради. Барқарорлаштирувчи қўшимчалар вазифасини Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Na₂O, K₂O, Gr₂O₃ ва бошқалар бажаради. β -C₂S форманинг γ -C₂S га айланиши умумий ҳажми 10 баробарга ортиради. Бу модификацияда координацион алоқалар узилиб кремний кислородли тетраэдрлар ҳаракатланиши натижасида Са атомлари силжийди ва форманинг ҳажми ўзгаради. Шунинг учун материал доналарининг ёрилиши ва кукунга айланиши кузатилади. β -C₂S нинг зичлиги 3,28г/см³ га тенг, γ -C₂S ники эса 2,97 г/см³.

2) Иккинчи координацион сферада кузатиладиган ўзгаришлар билан боғлиқ полиморфизм. Бунда кристаллардаги атомларнинг узоқ тартиби ўзгаради, яқин тартиби ўзгармайди. Бу модификацияларда кристалл панжарадаги алоқалар узилмайди ва реакция тез кетади. Мисол: β -SiO₂ нинг икки кальций силикатига ўтишида, олтига полиморф ўзгариши (кристалл шакли) мавжуд. Уларнинг тузилиши тригонал шаклида бўлиб, бир-бирига шундай ўхшаб кетадики, холбуки атомлар озгина силжиса ҳам бир форма иккинчи формага тез алмашиб кетади, лекин бунда алоқалар бузилмайди.

3) Структуранинг бетартиблиги билан боғлиқ молиморфизм. У ўз навбатида икки формага ажратилади.

1. экантиотроп

2. монотроп

Маълум кристалл шакл ташқи шароит масалан, ҳарорат ўзгарганда бошқа кристалл шаклга ўтиши ва дастлабки шароитга қайтиши мумкин. Фазаларнинг бир бирига бундай ўтиши энантиотроп (икки томонлама) ўзгариш дейилади. Баъзан полиморф ўзгаришда модда метастабил шаклдан бошқа турғун шаклга ўз-ўзича ўтади, лекин акс томонга ўтмайди. Фазаларнинг бу ҳилда ўзгариши монотроп (бир томонлама) ўзгариши дейилади. Мисол: ҳарорат ошганда SiO₂ нинг ўзгариши α -SiO₂ ↔ β -SiO₂; α -тридимит ↔ β -кристобалит, бунда энантиотроп ўзгаришлар ўтади.

Полиморф ўзгаришларга таъсир этадиган омиллар: ҳарорат, босим, қўшимчалар. Полиморф ўзгаришлар қаттиқ фазода ўтадиган жараёндин, у диффузия билан аниқланади. Ҳарорат кўтарилган сари диффузия ошади, атомларнинг ҳаракатланиши ошади ва полиморф ўзгаришларнинг тезлиги ҳам ошади. Бу жараён Оствалднинг зина қоидаларига мансуб. Бир модданинг пайдо бўлиши зина тартиби бўйича оширилади. Олдин турғунмас, кейинчалик турғун форма ҳосил бўлади.

Босим Клаузиус-Клайперон тенгламаси бўйича таъсир этади (буни юқорида кўриб чиқдик). Қўшимчалар полиморф ўзгаришларга тўсиқ бўлиши ёки унинг метастабил ҳолатини сақлаб қолиши мумкин. Бу қўшимчалар кристаллохимияда стабилизаторлар деб аталади.

Мисол: цемент олишда клинкер таркибида $\beta\text{-C}_2\text{S}$ формадаги белитни сақлаб қолиш учун, унга стабилизатор B_2O_3 таъсир эттирилади. Унда $\beta\text{-C}_2\text{S} \cdot \gamma\text{-C}_2\text{S}$ формага ўтмайди.

Боғловчи материалларда кимёвий боғланишларнинг тури.

Немис олими М.Планк 1900 йилда ўзининг Квант назарияси бўйича атом ва молекулалардан нур энергияси муайян ва кичик порциялар билан ютилади ва чиқарилади деган ғояни олдиға сурган. Нурнинг энг кичик порцияси квант деб аталади. Эйнштейн назарияси бўйича нур энергиясининг ўзи ҳам айрим порциялардан (квантлардан) иборат бўлиши керак деган фикрга келади. Нур энергиясининг бу энг кичик порцияси фотон деб ҳам аталади. Демак, фотон нур энергиясининг гўё атомидир. Даниялик олим Нильс Бор квант назарияси асосида атом моделини тузди. У тубандагилардан иборат. Электрон атомларнинг ҳар қандай орбитасида эмас, фақат маълум квант назариясига мос шароитга жавоб берувчи радиусли орбиталарда айланади. Бунда электрон ўз ҳаракатида энергиясини йўқотмайди ва барқарор бўлади. Бу орбита эса барқарор-стационар ёки квант орбита дейилади. Электрон бир орбитадан бошқа орбитага ўтиши мумкин. Электрон ядрога яқин орбитага ўтганда энергия беради, ядродан узоқроқ орбитага ўтганда эса ташқаридан энергия ютади. Демак, электрон ядрога яқин турганда энергия запаси оз бўлади. Ядродан узоқ турган электроннинг энергия запаси кўп бўлади. Бу вазият юқори энергетик қават дейилади. Ҳозирги тасаввурга кўра, электронлар ядро атрофида бир неча қават ҳосил қилади. Бу қаватлар бир-биридан бош квант сони (n) қийматигача фарқ қилади. Электрон қаватлар, яъни орбиталар катта ҳарфлар билан белгиланади.

1 2 3 4 5 6 7n

K L V N O P Q

Демак, агар $n=1$ бўлса, қават K билан, $n=2$ бўлса L билан... $n=7$ бўлса Q билан белгиланади. Бир қаватдаги электронлар айрим орбиталарда айланади, орбиталар фазода бир-бирига нисбатан бурчаклар ҳосил қилиб ёндошган дейиш мумкин. Бир қаватдаги электронларнинг энергия запаси бир биридан кам фарқ қилади. Ядрога яқин K-қаватдаги электронларнинг энергия запаси Q-қаватдаги электронларникига қараганда кам бўлади.

Ҳар бир қаватда жойлашиши мумкин бўлган энг кўп электронлар сони – максимум электрон сони - қуйидаги формуладан аниқланади

$$N=2n^2$$

Бу ерда: N – максимум электронлар сони,

n – бош квант сони

1-қаватда (K) $2 \cdot 1^2 = 2$ электрон
 2-қаватда (L) $2 \cdot 2^2 = 8$ электрон
 3-қаватда (M) $2 \cdot 3^2 = 18$ электрон
 4-қаватда (N) $2 \cdot 4^2 = 32$ электрон бўлади.

Демак, K-қаватда электронлар сони 2 дан, L-қаватда 8 дан, M-қаватда 18 дан, N-қаватда 32 дан ортиқ бўлмайди.

Лекин электронлар ҳаракати жуда мураккаб бўлиб, уларнинг тезлиги ниҳоятда катта. Бор назарияси исботлай олмаган кўп ходисаларни тўлқин механикаси исботлаб беради. Электронлар атом ядроси атрофида атомнинг бутун ҳажми бўйлаб айланиб юриши мумкин, унинг тўлқини шу жойда зичроқ бўлади. Электронларнинг атом ҳажмининг айрим жойларида зичроқ бўлиши электронлар булути деб аталади.

Атомда электронларнинг ҳаракатини тасаввур этиш осон бўлиши учун электронлар орбитаси деб юритилади. Лекин, орбита дейилар экан, электронлар булути тасаввур этилиши лозим. Ҳар бир нарса – электроннинг атомдаги ҳолати – электрон вазияти n, l, m квант сонлари билан аниқланади. Унинг эгаллаган жойи орбитал деб юритилади. n, l, m квант сонлар қуйидаги миқдорда бўлиши мумкин

n 1, 2, 3, 4, 5.... ∞
 l 1, 2, 3, 4, 5.... $(n-1)$
 m 1, 2, 3, 4, 5.... $+1$

Орбитал квант сонининг миқдори кичик ҳарфлар билан ҳам аниқланиши мумкин

l 0, 1, 2, 3, 4, 5
 s, p, d, f, g, h

n -квант сони атомидаги электрон орбитасининг ўлчами тўғрисида тушунча беради. Чунки n^2 электроннинг ядрогача бўлган масофага тўғри пропорционал. n -квант сони юқорида айтилган бўйича бош квант сони дейилади.

1-квант сони электрон ҳаракат миқдорининг орбитал моментини аниқлаб беради. Ҳаракат миқдорининг momenti вектор характеристикасига эга, шу моментнинг йўналишини, электрон булутининг фазодаги вазиятини, ўрнини аниқлаб беради. Кўрсатилган квант сонларидан ташқари электронлар ядро атрофида ҳам айланади. Бундай айланиш электрон спини деб аталади. Спин квант сони электронларнинг қайси томонга айланишини кўрсатади. Спин квант сони ё мусбат ёки манфий бўлиши мумкин. $U + \frac{1}{2}$ ёки $-\frac{1}{2}$ квант энергия қийматга эга бўлади.

Атомдаги электронларнинг орасида юқорида айтилган тўрт квант сони тенг икки электрон асло учрамайди. Бу Паулнинг монелик принципи деб аталади. Демак, атом ёки молекулалар системасида 4-та квант сони бир хил катталиikka эга бўлган 2 та электрон асло учрамайди.

Тўрт квант сон, яъни элемент атомидаги электронларнинг квант сонлари ёрдами билан ва Паули принциpidан фойдаланиб, атом тузилишини, унинг электронлари жойланишини аниқлаш мумкин.

$n=1$ тенг бўлса, электронлар спин сонлари билан фарқланади.

n	l	m	s
1	0	0	-1/2
1	0	0	+1/2

$n=2$ бўлганда 4-та квант сонлари бир-бири билан қайтарилмаган 8-та вариантли бўлиши мумкин.

n	2	2	2	2	2	2	2	2
l	0	0	0	1	1	1	1	1
m	0	0	0	1	1	0	0	1
s	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2

Шу каби $n=3$ – электронлар максимал сони 18, $n=4$ – электронлар максимал сони 32.

Масалан элементларнинг электрон тузилиши

1) водород элементи атомида бир орбиталда бир электрон у S' деб ёзилади, бу унинг электрон формуласи деб аталади – $H(1) 1 S'$;

2) элемент гелий, бир орбиталда икки электрон бор, электрон формуласи $He(2) 1S^2$;

3) учинчи давр элементларида учинчи қават М энергетик сатҳ мавжуд. Бу давр №11 натрий билан бошланади

$Na(11) 1S^2 2S^2 2P^6 3S'$

4) $Si(14) 1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^2$

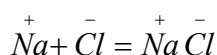
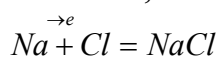
Кимёвий боғларнинг турларини кўриб чиқамиз

XIX асрда атом тузилиши ҳақида тўғри тушунча яратилганидан сўнггина молекулада элементларнинг қандай боғланганлигини анча яхши тасаввур этиш имконияти туғилди.

Элементлар реакцияга киришганда уларнинг, асосан, сиртки қават электронлари ва баъзи элементларнинг сиртдан иккинчи қават электронлари иштирок этади. Реакцияда иштирок этадиган электронлар валент электронлар деб аталади. Икки элемент орасида қандай кимёвий боғланиш вужудга келиши элементларнинг электроманфийлигига боғлиқ. Электроманфийлик элементларнинг электронга моиллигини характерлайди.

Ион боғланиш. Ишқорий металллар билан галогенлар қарама-қарши хоссали элементлар бўлганидан, улар реакцияга осон киришади. Элементларнинг бири мусбат, бири эса манфий ион ҳолига ўтганидан ўзаро электростатик тортишиб туради. Электроманфийликлари орасида катта тафовут бўлган элементлар бир-бири билан ион боғланишни ҳосил қилади.

Масалан,



бундай боғланиш ион боғланиш деб, баъзан электровалент, ёки гетерополяр – кўп кутбли – боғланиш деб ҳам аталади. Демак, валентлик ионлар заряди миқдорига, яъни йўқотилган ва қабул қилинган электронлар сонига боғлиқдир, шунинг учун бундай валентлик электровалентлик деб, боғланиш эса электровалент боғланиш деб аталади. Ион боғланишдаги моддалар кристалл ҳолда, суюқланган ҳолда, сувдаги эритмаларда ва буғ ҳолида ҳамisha ионлардан иборат бўлади.

Ковалент (атом) боғланиш. Агар реакцияга киришувчи элементларнинг электроманфийлиги тенг ёки бир-бирига яқин бўлса, электронлар бир атомдан иккинчи атомга ўтмайди. Кимёвий бирикмаларда атомларининг бундай боғланишида электронлар атомлардан узилмайди ва бошқа элемент атомларига ўтмайди. Ўзаро таъсир этувчи элементлар атомларининг валент электронлари бу элементларга умумий бўлган жуфт электронлар ҳосил қилади. Атомларнинг жуфт электронлар орқали боғланиши ковалент ёки атом боғланиш деб аталади. Масалан, H_2 , Cl_2 , F_2



Кимёвий хоссалари бир-бирига яқин элементлар ҳам ўзаро ковалент боғланади, масалан: H_2O , CO_2 , NH_3 , CH_4

Поляр боғланиш. Агар реакцияга киришувчи элементларнинг электроманфийлиги бир биридан фарқ қилса ва бу фарқ электровалент боғланиш ҳосил бўлган даражада катта бўлмаса поляр боғланиш вужудга келади. Поляр боғланишли бирикмаларда электронлар узилмайди, икки элементдан ҳосил бўлган жуфт электронлар, ковалент боғланишдаги каби, шу икки элементга таалукли бўлиб, шу икки элемент атомларининг ядролари атрофида айланади, лекин элементларнинг бирига яқинроқ сурилган бўлади.

Масалан HCl , HF , SO_3 бирикмалар поляр боғланишли бирикмалардир. HCl ни олсак водороднинг электрони ва хлорнинг битта электрони жуфт умумий электрон ҳосил қилади, бу жуфт электрон водород атомининг ядроси атрофида ҳам, хлор атомининг ядроси атрофида айланади.

Бунда иккала атом ҳам барқарор қават билан таъминланган. Аммо хлорнинг металлоидлик хоссалари ва электроманфийлиги водородникидан кўп марта ортиқ, шунинг учун у умумий жуфт электронни ўзига кучлироқ тортади. Бундай бирикманинг тузилиши симметрик бўлмайди ва жуфт электрон хлор атоми ядросига яқин турганидан, электрон булути хлор ёнида куюкроқ, хлорнинг манфий заряди эса ортикроқ бўлади, яъни унда манфий кутб вужудга келади. Водородда жуфт электрон узок турганлиги учун, мусбат кутб ҳосил бўлади. Бу зарядлар эффектив зарядлар деб аталади, боғланиш эса поляр (кутбли) боғланиш дейилади. Элементларнинг қайси бирида металлоидлик хоссалари кучлироқ бўлса ўша элемент электроманфий бўлади. Демак, поляр боғланиш ковалент боғланиш билан ион боғланиш оралиғида бўлиб, характери ион боғланишга яқинлашган сари унинг полярлиги ортиб боради.

Молекулалараро куч. Молекулалар электронейтрал ҳамда валентликлари туйилган бўлса-да, улар бир бирини тортади. Молекулалар орасидаги бу куч

молекулалараро куч деб аталади. Бу тортилиш кучлари молекула ва ундаги атомларнинг электр зарядларидан келиб чиқади ва электр қонунига бўйсунди, яъни зарядли заррачаларнинг ўзаро тортишув кучи зарядлар миқдорига тўғри пропорционал ва зарядларнинг марказлари орасидаги масофага тескари пропорционалдир. Молекулалар, атомлар ва ионлар доимо ҳаракатда бўлади. Улар бу ҳаракатда бир бирига яқин келганда уларнинг электр майдонлари ўзаро таъсир этади. Юқоридаги қонунга кўра, заррачаларнинг заряди қанча катта ва улар орасидаги масофа қанча кичик бўлса, уларнинг ўзаро таъсири шунча кучли бўлади. Натижада, бу молекулаларда зарядланган заррачалар ўз жойини ўзгартиради – силжийди ёки жойлашади. Бу ҳодиса қутбланиш (поляризация) деб аталади.



Расм . Қутбланган молекула.

Молекулалараро куч Ван-Дер Ваальс кучи деб ҳам аталади. У уч хил кучлар йиғиндисидан иборат:

- 1) ориентациялаш кучи, бунда поляр молекулалар ўзаро таъсир этади;
- 2) индукция кучи – поляр ва полярмас молекулаларнинг тортишуви;
- 3) дисперсион куч – молекулада электронлар тебранганда орасидаги тортишув кучи бўлиши.

Мавзу бўйича назорат саволлари

1. Атомларнинг тузилишига оид назариянинг моҳияти.
2. Электронлар сони нимани беради ва у қандай аниқланади?
3. Электронлар булути деб нимага айтилади?
4. Квант сонларнинг эгаллаган жойи нима деб юритилади?
5. Электрон спини бу электронларнинг қандай айланиши?
6. Бош квант деганда нимани тушунасиш?
7. Паулнинг монелик принципи нимадан иборат?
8. Ион ва ковалент боғланишлар орасидаги фарқ нимадан иборат?
9. Молекулалараро боғланишга қандай кучлар киради?
10. Боғловчи материалларни тузилишида қандай кимёвий боғланиши вужудга келади.
11. Полиморфизм бу қандай кўриниш?
12. Полиморф ўзгаришлар неча ҳилга бўлинади?
13. Портландцемент клинкери таркибидаги минераллар иссиқлик чиқариш бўйича қандай жойлашган?
14. Полиморфизм турларини Бюргеннинг классификацияси.
15. Икки кальций силикатнинг нечта полиморф ўзгаришлари мавжуд?

6-МАЪРУЗА.

БИР КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРНИНГ ХОЛАТ ДИАГРАММАСИ. ИККИ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРНИНГ ХОЛАТ ДИАГРАММАСИ

Маъруза

1. Боғловчи бирикмалар системаларидаги фазалар мувозанати
2. Бир компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси.
3. Икки компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси

Боғловчи бирикмалар системаларидаги фазалар мувозанати

Боғловчи моддаларнинг кимёвий жараёнлари анчагина мураккаб тарзда боради – жараён давомида моддаларнинг ҳолати ва аллотропик шакллари ўзгаради, янги фазалар ҳосил бўлади ёки йўқолади.

Система – бу бошқа қисмларидан чегара сиртлар билан ажратилган моддалар ёки моддалар аралашмаси. Улардан ўз термодинамик хоссалари ва кимёвий таркиби билан фарқ қиладиган қисми фаза дейилади. Фазанинг ҳамма томони бир хил таркиб ва бир хил физик кимёвий хоссаларга эга бўлади. Бир фазадан иборат система гомоген система ва бир неча фазадан система гетероген система дейилади. Суюқ ва қаттиқ фазалар қуюқлашган фазалар, яъни конденсатланган деб аталади. Мувозанатда турган система ҳолати фазалар сони, кимёвий таркиби ва термодинамик хоссалари билан характерланади. Системани таркиби – компонентлар сони, термодинамик хоссалари эса эркинлик даражалари сони билан характерланади.

Компонентлар сони. Системадан ажратиб олинганда мустақил мавжуд бўла оладиган моддалар – компонентлар ёки таркибий қисмлар дейилади. Системадаги ҳар қайси фазанинг кимёвий таркибини аниқлаш учун зарур бўлган модда компонентларнинг энг кичик сони системанинг компонентлар сони дейилади. Компонентлар сонига қараб системалар 1, 2, 3, 4 ва кўп компонентли бўлиши мумкин. Масалан, CaO ва SiO_2 системада CaO , SiO_2 , $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ва $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ лар қаттиқ фазалар. Суюқ фаза ҳар хил нисбатдаги CaO ва SiO_2 дан тузилган. Системадаги CaO ва SiO_2 унинг компонентлари деб ҳисобланади. Ca , Si , O ҳамма фазалар таркибига киради, уларнинг сони 3, шунинг учун улар компонент деб ҳисобланмайди.

Системанинг термодинамик хоссаси ҳарорат, ҳажм, босим, концентрация билан характерланади. Системанинг термодинамик хоссасини аниқлаш учун зарур бўлган параметрнинг энг кичик сони – эркинлик даражалари сони дейилади. Мисол: система газ ҳолатдаги бир компонентдан иборат. Бу системанинг термодинамик ҳолатини аниқлаш учун камида нечта параметр маълум бўлиши керак? Фараз қилайлик, бир параметр, масалан ҳарорат маълум бўлсин. Маълум бу ҳароратда V ва P лар Бойл-Мариотт қонуни чегарасида бир қанча қийматга эга бўлиши мумкин: яъни V , P лар қийматини аниқлаш учун шунинг ўзи кифоя эмас, бунинг учун икки параметр, масалан T , P маълум бўлиш керак. Бу қийматни $PV=nRT$

тенгламасидан фойдаланиб ҳисоблаш мумкин. Демак, системанинг термодинамик хоссасини аниқлаш учун камида икки параметр қиймати маълум бўлиши керак. Бу мисолда системадаги эркинлик даражалари сони 2 га тенг. Эркинлик даражалари сони фазалар сонини ўзгартирмасдан туриб, маълум чегарада ўзгартириши мумкин бўлган мустақил ўзгарувчи катталиклар параметрлари сонига тенг. Масалан: агарда системанинг ҳарорати ва босимини ўзгартирган ҳолда, унинг ҳолатини сақланиб қолинса, эркинлик даражасининг сони 2 га тенг бўлади. Чунки 2 та термодинамик кўрсаткич ўзгартирилмоқда. Шунга ўхшаб мувозанат яъни нонвариант нуқталарида эркинлик даражасининг сони 0 га тенг. Демак, мувозанатни сақлаб қолиш учун бирорта ҳам параметрни ўзгартириб бўлмайди. Эркинлик даражалари сонига қараб, системанинг ионвариантли, моновариантли, бивариантли ва мультивариантли ҳолатини ажратиш мумкин. MgCO_3 парчаланиши икки параметрларнинг (ҳарорат ва босим) биттасини, масалан ҳароратни белгилаб берсак, иккинчиси, унга боғлиқ босимни аниқлаш мумкин. Ҳароратни ўзгартириб, фазалар сонини ва уларнинг характерини ўзгартира олмаймиз (MgCO_3 , MgO ва CO_2). Бу ҳолда система моновариантли. Ҳарорат ошган сари Al_2O_3 ва SiO_2 оксидлар ва суюқ фазадан тузилган система мувозанат ҳолатига эришиш учун ҳароратдан ташқари бир компонентнинг концентрациясини ҳам аниқлаш керак. Бунда газ ҳолатни ҳисобга олмаган ҳолда система бивариант ҳолатда бўлади. Ҳарорат ошган сари қаттиқ фаза йўқолса, пасайган сари суюқ фаза йўқолса, система нонвариантли ҳолатда бўлади.

Термодинамик параметрлар системанинг ҳолатини аниқлаб берувчи кўрсаткич. Системанинг мувозанат ҳолатида термодинамик параметрларнинг қиймати ўзгармай қолади. Мувозанат бир оз сурилса, термодинамик кўрсаткичларнинг қиймати ҳам ўзгаради. Термодинамик параметрларни сони 0 га тенг бўлса, мувозанат ҳолати ёки нонвариант ҳолат бўлади. Агарда параметрлар сони 1 га тенг бўлса, моновариант 2 га тенг бўлса дивариант деб аталади.

Термодинамик мувозанат деб, ташқи муҳит таъсирини ҳисобга олмаган ҳолда ҳам вақт ўзгариши давомида ўзининг ҳолатини ўзгартирмайдиган системанинг ҳолатига айтилади.

$f=0$ – нонвариантли система, $f=1$ – моновариантли система, $f=2$ – дивариантли система.

Мувозанат ҳолатидаги системалар учун фазалар қоидаси киритилган. Бу қоида баъзан Гиббснинг фазалар қоидаси деб ҳам юритилади. Фазалар қоидаси мувозанатдаги гетероген системаларга қўлланилади, у гетероген системани характерловчи катталиклари – фазалар сони (Φ) компонентлар сони (K) ва эркинлик даражалари сони (C) ни бир-бири билан боғлайди

$$f(\Phi, K, C)=0$$

Мувозанатда ҳамма фазаларда ҳарорат, босим ва ҳар қайси компонентнинг кимёвий потенциали бир ҳил бўлади, системадаги компонентлар 1, 2, 3... K билан, фазалар эса 1, 2, 3, 4... Φ билан ифодаланади.

$$C+\Phi=K+2$$

Бу тенглама фазалар қоидасининг ифодасидир.

Бу қоидадан келиб чиқадиган баъзи бир натижаларни кўриб чиқайлик. Фараз қилайлик, системада компонентлар сони бирга тенг бўлсин ($K=1$) бунда тенгламага мувофиқ

$$C + \Phi = 3$$

Демак, агар $\Phi=1$ бўлса $C=2$

$\Phi=2$ бўлса $C=1$

$\Phi=3$ бўлса $C=0$

бўлади. Эркинлик даражалари сони камайган сари мувозанатда турадиган фазалар сони кўпайиб боради. Демак, бир компонентли системада бир вақтнинг ўзида энг кўпи билан 3 фаза мувозанатда бўлиши мумкин. Икки компонентли системадаги мувофиқ бу қиймат 4 га тенг. Гетероген системалар икки синфга бўлинади: компонентлар сони бўйича- бир-икки ва ҳоказо компонентли системалар ва эркинлик даражалари сони бўйича $C=0$ бўлганда ноль вариантли, $C=1$ да бир (ёки моно) вариантли, $C=2$ да (би) вариантли система ва ҳоказо.

Бир компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси

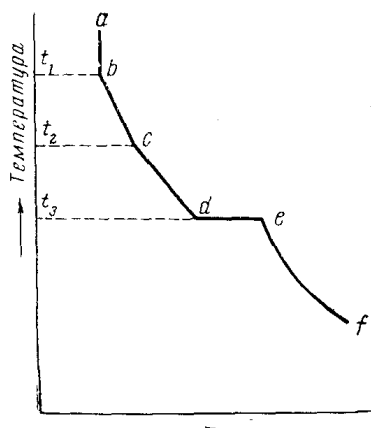
Система ҳолатини ва ундаги фазалар мувозанатини ташқи шароит билан ёки унинг таркиби билан боғланганлигини тасвирлайдиган диаграмма системанинг ҳолат диаграммаси дейилади. Ҳолат диаграммани олиш учун қуйидаги маълумотлар ишлатилади.

1. Қиздириш ва совитиш графиги. Вертикал чизиклар қатори асосида диаграммани тузиш. Бу чизиклар термик таҳлил усули бўйича олинади: модданинг ҳарорати – вақт. Силикат материалларнинг нотекис шишасимон қотишини ҳисобга олганда бу усул силикат системаларда кенг тарқалган.

Икки компонентли системаларда бир пайтда учта фаза пайдо бўлиши мумкин, қачонки суюқ фаза L иссиқликни чиқарган ҳолда икки қаттиқ A ва B фазаларга парчаланади. Бу жараён турғун ҳароратда ўтади. Бунда икки жараён бўлиши мумкин.

а) эвтектив жараёни $L \leftrightarrow A+B$

б) перитектик жараёни $A + L \leftrightarrow B$



22 чи расмда уч компонентли системанинг совитиш чизиғи кўрсатилган. Олдин А модданинг кристаллари, кейин В модданинг кристаллари, охири С модданинг кристаллари пайдо бўлади. Совитиш графигида тик чизиклар пайдо бўлади. Кейин компонентлар суюқлашади ва горизонтал СД чизик пайдо бўлади. Бунда совитиш бир мунча вақт давом этмайди ва ҳарорат ўзгаришсиз қолади. Бу диаграмма А-В-С системанинг турғун босимда совитилишининг ўзгаришини тасвирлайди. Бу ҳолда

$$\Phi = K + 1 - P$$

2 жадвалда фазалар ва эркинлик даражалари сонининг ўзгариши кўрсатилган

2 жадвал

Совитиш чизиклари	Ҳарорат	Ф	Суюқликлар билан мувозанатда бўлган каттик фазалар	Янги фазанинг ҳосил бўлиши	
				нуқта	ҳарорат
a-b	$>t_1$	3	Фақат суюқ фаза	b	t_1
b-c	t_1-t_2	2	A; (P=2)	c	t_2
c-d	t_2-t_3	1	A+B; (P=3)	d	t_3
d-e	t_3	0	A+B+C; (P=4)		t_3
e-f	$<t_3$	1 (t)	Суюқ фаза камаяди		

Қаттик фазаларнинг сони ошиши билан чизиклар пастга қараб кетади d-e бўлакда горизонтал (эвтектик) тўхтов пайдо бўлади ва жараён қаттик уч фазанинг кристалланиши билан якунланади.

2. Чиниқтириш усули – бунда маълум таркибга эга бўлган аралашмани кўп марта пишириб, суюқлантириб олинади, майдаланади яна мувозанат ҳароратигача қиздирилади ва тез совитиш инерт суюқликда (симоб) совитилади. Бунда моддадаги кристалл фазалар ўз ҳолича қолади, суюқ шиша эса шишага айланади. Чиниқтирилган намунани микроскопик ёки рентгенографик усулларда текшириб, унда қандай фазалар ҳосил бўлганлиги аниқланади. Тажриба йўли билан чиниқтиришда қолган битта кристалл фаза ва шиша фазасининг ҳарорати аниқлаб олинади. Ҳарорат ошган сари кристалл фазанинг тўла суюқ фазага ўтгани аниқланади. Олинган концентрациялар ва аниқланган ҳароратлар нуқталар тўпламини беради. Бу нуқталардан ҳарорат чизиклари ўтади ва ўрганилаётган системанинг диаграммаси ҳосил бўлади.

Ҳолат диаграммаларини ўрганиши қуйидаги аҳамиятларга эга:

1. Модданинг фазовий таркибини унинг сифатига, хоссаларига ва кўлланилишига бўлган таъсири.

2. Системада мувозанат ўрнатилдими ёки қанча даражага четга чиқди ва нимага.

Бир компонентли системанинг ҳолат диаграммаси.

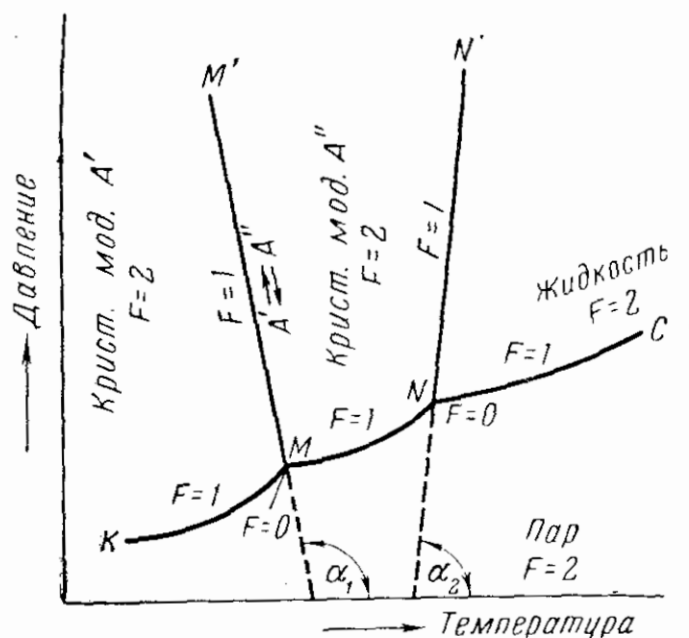
Бир компонентли система мувозанатда бўлганда,

$$P_{\min}=1 \quad F_{\max}=2$$

Фазалар сони бирга тенг бўлган шароитда, системада иккита термодинамик кўрсаткичнинг қийматини ўзгартирса бўлади ва система мувозанатдан четга чиқмайди. Системадаги термодинамик кўрсаткичларга босим ва ҳарорат киради. Бир компонентли системада минимал эркинлик даражалари сонига максимал фазалар сони тўғри келади, яъни

$$F=0 \quad P_{\max}=3-F=3$$

Бир компонентлик системанинг ҳолат диаграммаси босим билан ҳарорат ўқларининг боғланиши асосида тузилади (расм 23).



Бир компонентли системанинг ҳолат диаграммаси.

Бу диаграммада бир компонентнинг паст ҳароратли ва юқори ҳароратли модификацияларининг суюқланиш ҳароратининг босим билан ўзгариши тасвирланган. Ҳолат диаграммасида бир фазали майдонлар совитиш, суюқлантириш ва буғлатиш чизиклар билан ажратилган ва 3та чегарадан ташкил топган. Бу майдончаларда фазалар сони бирга тенг, эркинлик даражалари сони 2 тенг бўлади. Ўтиш чизикларда фазалар сони иккига тенг, эркинлик даражалари сони бирга тенг. Фазалар майдонларида 2 та термодинамик параметрларни, яъни босим ва ҳароратни ўзгартирсак, фазалар тури ва ҳолати ўзгармайди. Чизикларда эса фақат битта термодинамик параметрни ўзгартира оламиз. Чизмада чизиклар бўйлаб A_1 кристалл A_2 кристаллга, A_2 кристалл суюқликка ҳамда икки кўринишдаги кристалл ва суюқ фазалар буғ фазасига ўтадилар. Бу чизиклар бўйлаб 2 та фаза

мувозанатда бўлади. Диаграммада М ва N нуқталар учлама нуқталар деб аталади. Бу нуқтада учта фаза мувозанатда туради, эркинлик даражалари сони 0 га тенг, яъни система ноль вариантли. Мувозанатда турган фазалар сони учтадан ошмайди. М нуқтада 2 та кристалл ва суюқ фаза мавжуд, N нуқтада кристалл, суюқ ва буғ фазалар мувозанатда турибдилар. Бирор бир термодинамик параметрни ўзгартирсак, система мувозанатдан чиқиб кетади. ММ' ва NN' чизиқлар ҳарорат ўқи билан ўтмас ёки ўткир бурчак ҳосил қилиши Клаузиус-Клайпейрон тенгламаси ёрдамида аниқласа бўлади.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}$$

$$1) \operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)} < 0 \quad (\text{ММ}' \text{ чизиқ ва } T \text{ учун ўтмас бурчак})$$

$$2) \operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)} > 0 \quad (\text{NN}' \text{ чизиқ ва } T \text{ учун ўткир бурчак})$$

SiO₂ системанинг ҳолат диаграммаси

Табиий силикатларнинг таркибининг асосий қисмини эркин ҳолатдаги ёки турли-туман бирикмалар сифатида кремнезем (SiO₂) ташкил этади. SiO₂ система мураккаб полиморфизмга эга бир компонентли система деб ҳисобланади. Унинг 10 дан кўп кристалл ва 2 та шиша формалари мавжуд.

Кварц модификацияларнинг бир-бирига ўтиши қайтарма ҳолда бўлади. Феннер схемаси бўйича қуйидаги ўзгаришлар содир бўлади.

Диаграмма бўйича SiO₂ учта асосий модификациядан иборат:

1. Кварц.
2. Тридимит.
3. Кристобалит.

Улар ўз навбатида бир неча модификацияларга эга. α ва β-кварц, α, β, γ-тридимит ва α, β – кристобалит.

SiO₂ нинг кристалл формаси икки кўринишда учрайди.

1. Нормал босимда учрайдиган формаси (тўғри чизиқлар).

β-кварц турғунлиги; 575°C да

α-кварц 575-870°C да

α-тридимит 870-1470°C да

α-кристобалит 1470-1728°C да

2. Метастабил ҳолатдаги SiO₂ нинг формалари (пунктир чизиқ) -γ-тридимит 128°C дан паст ҳароратда ҳосил бўлади.

β- тридимит 120-163°C да ҳосил бўлади.

870°C	1470°C	1728°C
α-кварц ↔ α-тридимит ↔ α-кристобалит ↔ эритма		
α-кварц ↔ α-тридимит ↔ α-кристобалит ↔ эритма		

$\uparrow 573^{\circ}\text{C}$	$\uparrow 163^{\circ}\text{C}$	$\uparrow 150-275^{\circ}\text{C}$	$\uparrow 117^{\circ}\text{C}$
β -кварц	β -тридимит	β -кристобалит	γ -тридимит

Схемадан кўриниб турибдики, ҳамма ўзгаришларда энантиотроп ходисаси юз беради. Вертикал ўзгаришлар полиморф ўзгаришлардир. Бундай реакция тез кетади, чунки панжара тузилишидаги ўзгаришлар катта эмас. Модификацияларнинг структураси бир-бирига ўхшаш бўлади. Горизонтал қаторларда асосий модификацияларнинг реакцияси аста-секин кўчади. Чунки панжаралар тузилишида чуқур ўзгаришлар рўй беради. Бунда бир структура иккинчи структурага ўтишда ҳажми 15% гача ўзгаради. Юқори босимда SiO_2 нинг бошқа формалари ҳам ҳосил бўлади: китит, коэсит ва толали кремнезём.

Модификацион ўзгаришларни тезлатиш ва осон кечиш мақсадида минерализаторлар қўлланади. Минерализаторлар модификацион ўзгаришлардаги ҳажм ўзгаришларни олдини олади.

Кристалл кремнеземнинг турлари. Табиатда кремнеземнинг кристалл турлари жуда кўп тарқалган, уларнинг қарийб барчасида SiO_4 – тетраэдрлари учлари орқали бир-бирлари билан бирикадилар. Лекин турли модификацияларда тетраэдрларнинг бир бирига нисбатан жойлашиши турлича бўлади. Синч тузилишдаги кремнеземларда кислород бўш тахланади. Шу сабабдан уларнинг структураси зич бўлмайди. Структурадаги бундай бўшлиқ юқори температурали модификацияларда кўпроқ бўлади. Шунинг учун энг бўш структура α -кристобалитда бўлса, энг зич структура β -кварцдир.

Кварц. Кварцнинг иккита модификацияси бор: β -кварц, тригонал сингонияда α -кварц гексагонал сингонияда бўлади.

Табиатда β -кварц кўпроқ тарқалган, у ер қобиғининг асосий таркибини ташкил этади. Табиатда кварцнинг монокристаллари деярли учрамайди, лекин улар катта аҳамиятга эга материаллардир. Шунинг учун улар сунъий равишда олинадилар. Табиий кварц кристалларининг кўпи гексагонал призма холида учрайди.

Раухтопаз – бу ранги қўнғирдан жигаррангача бўлган минерал. Морион – қора рангда бўлади. Цитрин – сариқ олтин рангда бўлади., мовий кварц ва пушти кварцлар ҳам мавжуддир. Ана шу кристалларни $450-600^{\circ}\text{C}$ қиздирилса, уларнинг ранги кўкаради. Кичик ва майда кварц кристалларининг аралашмасидан темирсимон кварц ҳосил бўлади. Улар динас, нафис керамика маҳсулотлари олишда ишлатилади. Кварцнинг бирламчи конларини шамол таъсирида ўзгаришидан кремнеземнинг тўпламлари, яна кварц қумлари вужудга келган, улар кейинчалик зичлашиб оддий қумларни ёки кварцитларни ҳосил қилганлар. Қумлар кварц доналаридан ва уларни бир бирларига бириктириб турувчи аморф ҳолдаги кремнезем моддаси билан ҳамда яшириш кристалланган модда билан ҳосил қилинган бирикмадан иборат. Улар асосан қурилишда, динас ва ферросилицидларни олишда ва шишасини олишда ишлатилади. Табиатда яна баъзи ҳолларда кварцнинг майда кукунсимон тури учрайди, уни

маршалитлар ёки оқ кварц уни деб аталади, ундан ўтга чидамли материаллар олишда ишлатилади. Кварцнинг яна яширин кристалланган турлари ҳам мавжуддир. Уларга халцедон, агат ва яшмалар киради.

Халцедон – бу бир бирига ёпишган массадан иборат, яшил, қизил, қўнғир, жигарранг холда бўлиши мумкин. Уни қиздириб олиб ўтга чидамли материал олишда фойдаланилади.

Агат – халцедоннинг бир тури бўлиб, у турли рангдаги 10 микрондан иборат юпқа қатламлардан тузилган, яширин кристалланган, қаттиқлиги 6,0-6,5, у турли рангда жилоланади. Ундан ёдгорлик материаллари ва техник идишлар ясалади. Масалан, агат хавончаси.

Яшма – халцедоннинг бошқа тури бўлиб, у қизил, яшил, сариқ, қўнғир, қора рангда ва уларнинг қўшилишидан ҳосил бўлган бошқа ранглarda учрайди. Қимматбаҳо ёдгорлик материали сифатида ишлатилади.

Тридимит. Тридимитнинг 3 та модификацияси бор: γ -тридимит, β -тридимит ва α -тридимит. Табиатда тридимит метеорит таркибида асманит минерали сифатида учрайди. Яна баъзи жинслар таркибида ҳам бор. У сунъий равишда динас ғиштлирини олишда ҳосил бўлади.

Кристобалит. Кристобалитнинг 2 та модификацияси бор: α -кристобалит кубик сингонияда ва β -кристобалит тетрагонал сингонияда.

Табиатда андезит, дацит, обсидианлар таркибида ва вулқон туфлари таркибида кенг тарқалган. У ҳам динасли ғишт олишда ҳосил бўлади. Андезит кислотабардош цементлар олишда ишлатилади.

Коэсит – бу жуда зич, майда донали шаффоф материал бўлиб, 1953 йили сунъий равишда олинган, моноклин сингонияда учрайди. Табиатда коэситлар метеорит қумлари таркибида топилган.

Меланофлогит – кубик сингонияда кристалланади. Қаттиқлиги 6-7, у Италияда топилган. Унинг таркибида S, C ва H лар бўлиб, улар органик қўшимчалар билан турли ранглр ҳосил қиладилар.

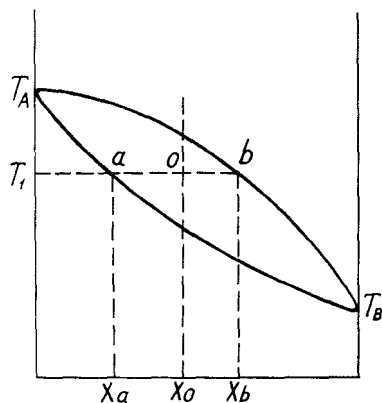
Стишовит – бу энг зич рангсиз шаффоф минерал бўлиб, 1961 йили олинган. Сунъий стишовит узунлиги 0,5 мм бўлган игнасимон кристаллардан иборатдир. У метеорит қумлари таркибида топилган. Бошқа модификациялардан фарқи HF кислотасида эримайди.

Китит – тетрагонал сингонияда олинган бўлиб, табиатда учрамайди. Толали кремнезём бу энг бўш тузилган модификацияси бўлиб, кубик сингонияда кристалланади. Кремнезём – O охириги топилган модификация бўлиб, у α -кварцга яқиндир.

Икки компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси

Система икки компонентли бўлса, Гиббснинг фазалар қонунига асосан $P+F=K+2$. Эркинлик даражалари сони энг кўпи билан 3-га тенг бўлиши мумкин. Агар $P=1$ $F=3$. Демак, икки компонентли системаларнинг ҳолат диаграммасини тасвирлаш учун уч ўқли координата керак, лекин бу анча ноқулай. Агар система конденсатланган бўлса, яъни суюқлик ва қаттиқ

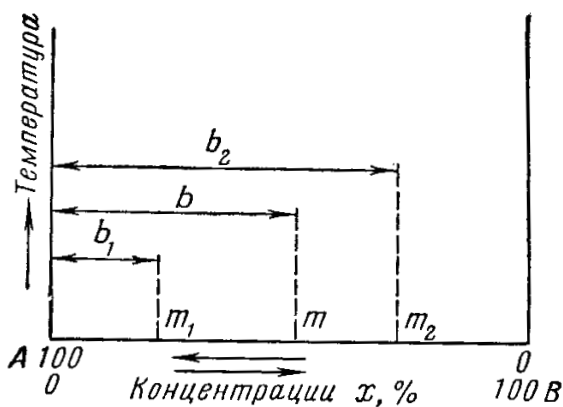
фазалардан бўлса, бу системага босим жуда ҳам кам таъсир қилади: газларга босимнинг таъсири катта. Шунга кўра, конденсатланган системаларда босимни турғун деб фараз қилиш мумкин. Баъзан системанинг ўзгариши турғун ҳароратда кузатилади. Шунда фазалар коидаси $P+F=K+1$ кўринишга киради ва эркинлик даражалари сони энг кўпи билан 2-га тенг бўлади: натижада системанинг ҳолат диаграммаси икки ўқли координатада тасвирлаш мумкин бўлиб қолади. 24 расмда кўрсатилган диаграмма қўлланилади



Расм. Икки компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси. Ричаг коидаси.

Ординаталар ўқига T , абсцессалар ўқига аралашманинг таркиби қўйилади. Таркиб моль нисбатида, кўпинча процент концентрациядан ифодаланади. Таркиб ўқининг икки чеккасида тоза модда ($A=1$ $B=1$) бўлади, бунда чапдан ўнгга борган сари биринчи компонентнинг концентрацияси кўпайиб боради. A ва B нуқталар абсцесса ўқининг икки чеккасида жойлашган, компонентларнинг 100% миқдорига тўғри келади.

$$\%A=100-\%B$$



Расм. t - x диаграммаси.

M_1 , m_2 , m_3 фазалар нуқталари

Расмда «а» нуқта, «б» нуқта бу системани ташкил қилган суюқлик ва буғ фазанинг фигуратив нуқтаси. Фигуратив нуқта деб, диаграммада

системанинг параметрларини ва унинг ҳолати ва мавжуд бўлиш шартини тасвирлаган нуқтага айтилади. «аоб» бир чизикда жойлашган. Гетероген соҳа ичидаги фигуратив нуқталарда суюқ ва буғ фазада бўлган моддаларнинг миқдори, яъни фазаларнинг таркиби, ричаг қондаси асосида аниқланади.

Расмда кўрсатилгандек X_0 таркибли эритма температурагача иситилганда фигуратив нуқта 0 да бир қисм суюқлик буғга айланади. Суюқлик ва буғ фазаларнинг таркибини аниқлаш учун 0 нуқтадан таркиб ўқиға параллел равишда буғ ва суюқлик эгрисиға чизик ўтказилади. Суюқлик эгриси учрашган «а» - нуқтаға тўғри келган таркиб – суюқлик таркибини (X_a), буғ эгриси билан учрашган нуқтаға тўғри келган таркиб эса буғ таркибини (X_b) кўрсатади, «оа» чизиғи суюқлик елкаси, «об» чизиғи эса буғ елкаси дейилади. Ҳарорат кўтарилган сари суюқликнинг миқдори камаяди, буғнинг миқдори кўпаяди. Елкалар узунлигининг ўзгариши эса аксинча бўлади. Агар m_c -суюқликнинг, m_b -буғнинг миқдори бўлса ричаг қондасига мувофиқ:

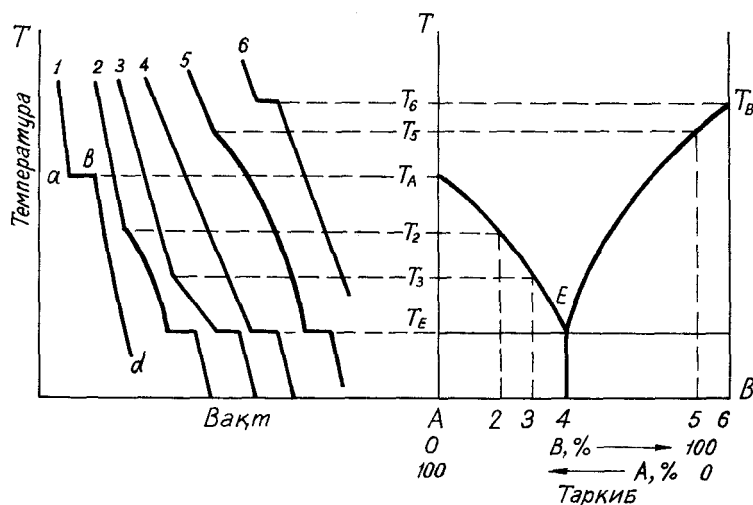
$$m_c \cdot \overline{O_a} = m_b \cdot \overline{O_b}$$

Ва

$$\frac{m_c}{m_b} = \frac{\overline{O_b}}{\overline{O_a}}$$

Демак, елкаларни графикдан ўлчаб, уларнинг нисбатини олиб, фазаларнинг нисбий миқдорини билиш мумкин. Агар олдинги олинган эритманинг миқдори $m = m_c + m_b$ маълум бўлса, m_c , m_b ларнинг абсолют миқдорини ҳисоблаш мумкин.

Мувозанат ўзгаришларда системадаги битта фаза иккита бошқа таркибли фазаларга ажралади ёки бирор-бир таркибли иккита фаза янги фазани ҳосил қилади. Агар « m » таркибли фазани « n » грамда олсак ва уни иккита фазага ажратсак (расм 26):



Расм. Икки компонентли оддий системанинг ҳолат диаграммаси.

а) таркиби m_1 v_1 В моддани n_1 оғирлиги гр.

б) таркиби m_2 v_2 В моддани n_2 оғирлиги гр.

Бунда $n=n_1+n_2$

«m» фаза оғирлиги «n» В компонентнинг «v» % иборат ёки

$$\frac{bn}{100} = \frac{b(n_1 + n_2)}{100} = B$$

Фаза m_1 оғирлиги n_1 В компонентнинг v_1 % дан иборат ёки

$$\frac{b_1 n_1}{100} = B$$

Фаза m_2 оғирлиги n_2 В компонентнинг v_2 % дан иборат ёки

$$\frac{b_2 n_2}{100} = B$$

В комопонентнинг умумий массаси ўзгаришлар натижасида ўзгармайди, шунинг учун

$$\frac{b_1 n_1}{100} + \frac{b_2 n_2}{100} = \frac{b}{100} (n_1 + n_2)$$

Бундан

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{b - b_1}{b_2 - b} = \frac{m_1 \cdot m}{m \cdot m_2}$$

Демак, рычаг қондаси: Агарда битта фаза иккига ажралаётган бўлса, ҳосил бўлган фазалар миқдорларининг нисбати бошланғич фаза таркибини аниқловчи нуктадар ҳосил бўлган фазалар таркибининг белгиловчи нукталаригача бўлган чизиклар узунлигига тескари пропорционалдир.

Қаттиқ ва суяқ фазалар мувозанати.

Изоморф бўлмаган қаттиқ моддалар аралашмаси суяқланиш ҳолат диаграммаси.

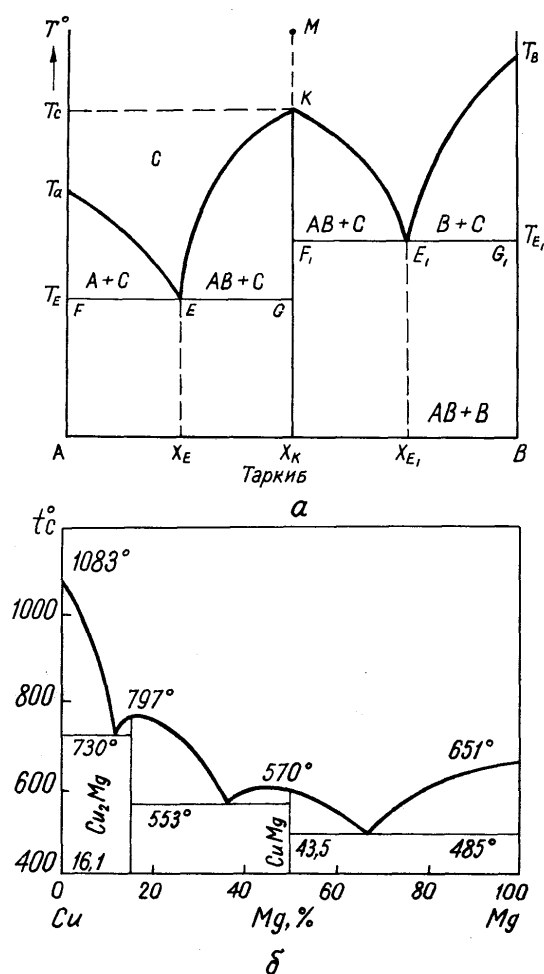
Қаттиқ моддаларнинг суяқланиши ёки суяқликларнинг кристалланиши натижасида қаттиқ ва суяқ фазалар ҳосил бўлади.

Икки қаттиқ А, В моддалардан иборат системани $P=\text{const}$ да қиздирганда ёки уларнинг суяқ қотишмаси совитилганда содир бўладиган жараёни тасвирлаган диаграммага суяқланиш диаграммаси дейилади.

А ва В моддалар изоморф – бир шаклли бўлмаган суяқ ҳолда чексиз аралашади ва суяқ ҳолда кимёвий бирикма ҳосил қилади. Бундай системаларнинг ҳолат диаграммасига – оддий диаграмма дейилади. (расм)

T_A , T_B – нукталар А ва В компонентларнинг суяқланиш ҳарорати. T_{AC} эгри чизик таркиб ўзгариши билан суяқ қотишмадан А модданинг кристаллга тушиш ҳарорати ўзгаришини кўрсатади, бу чизик бўйлаб суяқ қотишма А кристаллари билан мувозанатда туради, яъни маълум ҳароратда А нинг қотишмадаги эрувчанлигини кўрсатади. T_{BE} чизиғи ана шу ҳолни В моддага нисбатан кўрсатади. $T_A E T_B$ – суяқлик чизиғи ёки ликвидус чизиғи дейилади. (Ликвидус дегани - суяқлик). Ликвидус чизиғидан юқорида битта фаза – суяқ фаза мавжуд. Е нукта эвтектик нукта дейилади, таркиб ўқиға $t_{\text{ў}}$ нукта эвтектик нукта дейилади, таркиб ўқиға $t_{\text{ў}}$ ри келган таркиб С-нукта эвтектик таркиб, ординат ўқиға эвтектикаға $t_{\text{ў}}$ ри келган ҳарорат $T_{\text{Э}}$ эвтектик ҳарорати дейилади.

Қотишманинг ҳарорати пасайтирилганда кристалланиш жараёнини кузатайлик (расм 27). Диаграммада системанинг ҳарорати ва таркибини кўрсатган нукта фигуратив нукта дейилади. Система М – фигуратив нуктасида турган бўлсин. М – нуктада биргина суюқ фаза мавжуд. $F+K=P+1$ тенгламага мувофиқ эркинлик даражалари сони $F=2$. Демак, бу майдончада маълум чегарада мустақил равишда икки параметр ўзгартирилганда фазалар сони ўзгармай қолади. Ҳарорат «а» гача пасайтирилганда А модданинг кристаллари тушади, яъни битта янги фаза ҳосил бўлади. Натижада суюқ қотишмада А нинг миқдори камайиб, В нинг нисбий миқдори ортади. Шунга кўра А нинг янги улушлари пастроқ ҳароратда кристаллга тушади. А модданинг кристалланиши а, в, Е чизиғи бўйича боради. Агар фигуратив нукта E_c дан ўнг томонга бўлса (M_1 - нукта) бунда суюқ фаза совутилган сари В кристаллга тушади. Е нуктада 3 фаза: суюқлик, А ва В кристаллари мувозанатда туради. Шундай қилиб Е нуктада $F=0$. Агар бу нуктада бирор параметр ўзгартирилса, фазалар сони ҳам ўзгаради. Агар T_E ҳарорат бир оз пастга тушса, қолган ҳамма муюқлик, А ва В кристаллга тушади. T_EEN чизиғи солидус (қаттиқлик) чизиғи дейилади.



Расм. Икки компонентли системанинг кристалланиш йўналиши.

T_E дан юқорига тушган кристалларга идиоморф T дан пастга тушган кристалларга эвтектик аралашма – кристаллар дейилади. Эвтектик нукта системанинг энг пастки кристалланиш (қотиш) ҳароратидир. Ҳароратни пасайиши қуйидаги тенглама бўйича борилади. Буни Рауль-Вант-Гофф қонуни деб аталади.

$$\Delta t = t_0 - t_x = \frac{RT^2}{Q \cdot 100} \cdot \frac{x}{M}$$

t_0 – соф модданинг суюқланиш ҳарорати;

t_x – бирикманинг суюқланиш ҳарорати;

R – газ доимийси;

T – ҳарорат;

Q – яширин суюқлик иссиқлиги.

Системани ташкил қилган фазаларнинг таркибини кўрсатган фигуратив нукталарга ёндош нукталар дейилади (v_1 , v_2) қатор ёндош нукталарни бирлаштирган чизиққа T_AE ва T_AT_E ёндош чизиқлар дейилади. Ёндош нукталарни бирлаштирган чизиққа v_1 , v_0 , v_2 нода ёки коннода чизиқлари дейилади.

Изоморф моддалар аралашмасининг ҳолат диаграммаси.

Суюқ ҳолатида ўзаро кимёвий бирикмалар ҳосил қиладиган системаларнинг ҳолат диаграммаси ҳосил бўлган бирикманинг ҳоссасига қараб икки хил кўринишда бўлади. Агар ҳосил бўлган бирикма барқарор бўлиб, ўзининг суюқланиш ҳароратидан юқорида ҳам мавжуд бўлса (расм 28а.) даги диаграмм ҳосил бўлади. Бундай бирикмаларга конгруэнт бирикмалар дейилади. Ликвидус чизиғи максимумдан ўтади ва максимум нукта K – конгруэнт нукта дейилади. Конгруэнт нуктага тўғри келган таркиб нуктаси X_K бирикма A_nB_m таркибини ҳосил қилади. Бу нуктада бирикма шу бирикма таркибидаги суюқ қотишма билан мувозанатда бўлади. Бу диаграмма гўё A - A_nB_m ва B - A_nB_m моддалар системасининг оддий диаграммасини бир-бирига жипслаштиргандек бўлиб кўринади. Майдонлари қандай фазалар бўлишини оддий диаграмма асосида аниқлаш мумкин. Агар компонентлар бир неча таркибли бирикма ҳосил қилса, конгруэнт нукталар сони бирикмалар сонига тенг бўлади.

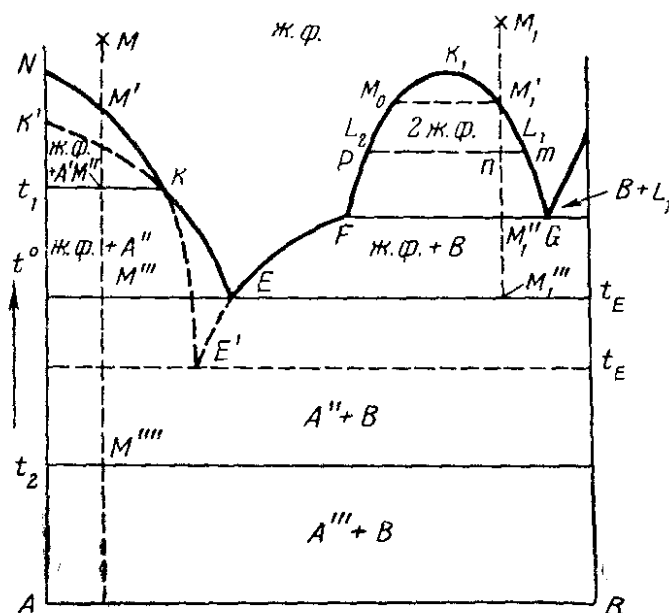
Агар ҳосил бўлган бирикма беқарор бўлиб, суюқланиш ҳароратига T_S етмасдан ажралиб кетса, яъни инконгруэнт бирикма ҳосил бўлса, ликвидус чизиғида бурилиш юз беради. Бурилиш нукта K ҳосил бўлган бирикма таркибига тўғри келмайди (расм) Бу реакцияни перитектика реакцияси деб юритилади.

Бирикма суюқланиш ҳарорати T_S га бормасдан T_K нуктада ажралиб кетади. Агар ҳарорат T_K дан озгина кўтарилса, бирикма B ва суюлتماга ажратилади ва 2 фаза ҳосил бўлади. K -нукта суюлтиманинг таркибини кўрсатади. Агар фигуратив нукта M даги суюқ қотишма совитила бошласа «а» нуктада B нинг кристаллари ажралиб чиқа бошлайди ва бу жараён T_{BK}

чизиғи бўйлаб давом этади, К нуктада тўхтайди ва бу нуктада A_nB_m бирикма кристаллари ажралиб, бу жараён А ёки В тамом бўлгунча давом этади. К нуктада 3 фаза: суюқ аралашма, В нинг кристаллари, A_nB_m нинг кристаллари мавжуд. Бунда $F=0$, шунга кўра К нуктадаги жараён ўзгармас ҳароратда боради. Янада совитилса, A_nB_m бирикманинг қаттиқ ҳолда ажралиши КЕ чизиғидан давом этади, эвтектик Е нуктада тўхтайди. T_K да инконгруэнт нуктада (пастда битта фаза бирикма) кристаллга тушади, бошқа бир қаттиқ фаза В-кристаллари эрийди. Эвтектик нукта Е да бир вақтда 2 қаттиқ фаза А ва A_nB_m чўкмага тушади, «d» нуктада ҳамма В мода эриб бўлади. Шундай қилиб D ва N майдончалар қаттиқ моддалардан иборат. Инконгруэнт нуктада бирикма бошқа таркибли суюқ қотишма билан мувозанатда туради. A_nB_m таркибли бирикма C_K концентранган суюлتما билан мувозанатда туради.

Лтквидус чизиғидаги максимум нуктада доимо стехиометрик таркибга эга бўлган бирикма ҳосил бўлавермайди. Баъзан кичик чегарада стехиометрик таркибга бўйсунмайдиган, ўзгарувчан таркибли бир қанча бирикма ҳосил бўлади. Бундай бирикмалар бертоллидлар дейилади, стехиометрик формула мувофиқ таркибли бирикмалар эса дальтонидлар деб аталади.

Баъзан силикат системаларда ҳар хил таркибдаги икки суюқ қатламларнинг ҳодисаси кузатилади. Бунда $F=2+1-2=1$. Демак, маълум бир ҳароратда суюқлик қатламларидаги 2 та концентрациянинг катталиги маълум бир даражага эришадилар. Бу диаграммалар ликвация ҳолатдаги системалар деб аталади. (расм 29).



Расм. Ликвация кўринишида системаларнинг ҳолат диаграммаси.

$CaO-SiO_2$ системанинг ҳолат диаграммаси.

Сисиема $CaO-SiO_2$ техник томонидан катта аҳамиятга эга. Диаграмма 4 та бирикмаларни ўз ичига олган. Бу системанинг силикатлари қурилиш материалларини, асосан цементларни олишда кенг қўлланади.

$CaO \cdot SiO_2$ – волластонит

$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ –раннинит

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ –алит

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ –белит

$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ нинг икки модификацияси мавжуд α ва β . α - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -псевдоволластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -псевдоволластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ нинг юқори ҳароратли формаси, конгруэнт ҳолатда эрийди, CaV_2O_6 иштирокида қизитиш натижасида β - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ га ўтади.

β - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – табиий волластонит 1150°C α формага ўтади. Қаттиқ эритмаларида диоксид, окерманит, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -лар ҳосил бўлиши мумкин. Кислоталарда осон парчаланади.

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - C_3S_2 -кам учрайдиган минерал ранкинит, асосан шлаклар таркибида бўлади. Инконгруэт бирикмаларни ҳосил қилади: $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ва H' суяқликни.

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - ортосиликат - C_3S – белит. Табиатда нодир минерал-ларнит (β - C_3S) сифатида учрайди. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ нинг 5та модификацияси мавжуд.

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - C_3S портландцементнинг асосий минерали. 1900°C да парчаланади. Структураси псевдогексагонал панжарадан тузилган (расм).

Моноклин элементар ячейка шаклидаги $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ алит деб аталади.

Система $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. Асосий минераллари

$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ -ортосиликат

$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ -метасиликат

$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ -минерал форстерит

$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ -икки кристалл модификацияси мавжуд клиноэнстатит ва энстатит. Қаттиқ эритмаларни ҳосил қилади ва пироксен гуруҳига киради.

Система $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$.

Асосий минераллари

$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ -натрийнинг ортосиликати

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ -натрийнинг метасиликати

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -натрийнинг дисиликати.

Система $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

Асосий минераллари

$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ -муллит

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ -каолинит

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ -силлимонит

Al_2O_3 – корунд.

Мавзу бўйича назорат саволлари

1. Система деганда нимани тушунаси?
2. Системанинг қисмларига нималар киради?
3. Эркинлик даражалари сони бу қандай кўрсаткичлар?
4. Системанинг термодинамик мувозанат ҳолати дегани нимани билдиради?

5. Системанинг ҳолат даиagramмаси нимани тасвирлаб беради.
6. Системанинг ҳолатини қандай кўрсаткичлар аниқлаб беради?
7. Ҳолат диаграммаларнинг аҳамияти нимада?
8. Системалар неча ҳилга бўлинади?
9. Фазалар қоидаси қандай ифодаланади?
10. Кварц неча модификациялардан иборат?
11. Система ва фазани тасвирлаб беринг.
12. Мувозанатда турган системани қандай омиллар характерлайди?
13. Компонент нимани билдиради?
14. Компонент сонига қараб системалар неча компонентли бўлади?
15. Эркинлик даражалари сони нимани билдиради?
16. Системанинг термодинамик хоссалари нималар киради?
17. Параметрларнинг сони 1-га тенг бўлганда система қандай ҳолатда бўлади?
18. Дивариантли системани тушунтириб беринг.
19. Гиббс қонуни қандай ифодаланади?
20. Икки компонентли системалар учун Гиббс фазалар қонуни қандай тасвирланади?
21. Ричаг қоидаси аҳамияти нимадан иборат?
22. Изотерма чизиқлари нимани билдиради?
23. Ликвидус ва солидус нимани билдирувчи чизиқлар?
24. Эвтектика нуқтаси деб қандай нуқтага айтилади.
25. Гофф қонуни қандай ифодаланади?
26. Конгруэнт бирикмани қандай тушунаси?
27. Инконгруэнт бирикмалар қандай аралашманинг ҳолат диаграммасида кўринади?
28. Ликвация бу қандай ҳодисанинг кузатилиши?
29. CaO-SiO_2 системанинг асосий бирикмалари ва уларнинг аҳамияти.

7-МАЪРУЗА
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ МИНЕРАЛЛАРИНИНГ КОЛЛОИД КИМЁ
ВА МЕХАНОСТРУКТУРАВИЙ ХОССАЛАРИ.
УЧ КОМПОНЕНТЛИ СИСТЕМАЛАРНИНГ ХОЛАТ
ДИАГРАММАСИ

Маъруза

1. Портландцемент минералларининг коллоид кимё ва механоструктуравий хоссалари.
2. Уч компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси

**Портландцемент минералларининг коллоид кимё ва механо-
структурали хоссалари**

Мураккаб таркибли портландцементнинг сув билан бирикишини ва янги ҳосил бўлган маҳсулотларнинг физик-механик хоссаларига таъсирини аниқ билиш учун унинг ҳар бир компонентининг сув билан реакцияга киришини кўриб чиқиб, сўнгра мураккаб жараён ҳақида тўла тушинчага эга бўлиши мумкин.

Алит-клинкерда Al_2O_3 ва MgO қўшимчаси билан бирга учрайдиган C_3S нинг қаттиқ эритмаси бўлиб, сув билан реакцияга киришганда атроф-мухитнинг температурасига ва кальций гидроксиднинг концентрациясига боғлиқ ҳолда турли гидросиликатлар ҳосил қилади.

Одатдаги температура ва $Ca(OH)_2$ нинг эритмадаги концентрациясида CaO ҳисобланса, унинг миқдори 0,05..1,1 г/л гача бўлганда маълумотларга кўра C_3S нинг гидратацияси туфайли кам даражада кристалланган ўзгарувчан таркибли $CaO_{0,8-1,5} \cdot SiO_2 \cdot nH_2O_{2,5-1}$ ҳосил бўлади. Эритмада $Ca(OH)_2$ нинг концентрацияси қанча кам бўлса, ҳосил бўлган гидросиликатларнинг асослиги шунча паст бўлади. Бундай гидросиликатлар Богг $CSH(B)$ кўринишидаги умумий формула билан ёки Тейлор - $CSH(1)$ билан белгиланган.

Эритмада $Ca(OH)_2$ нинг концентрацияси тўйинган ва ўта тўйинган, $Ca(OH)_2$ нинг эрувчанлиги ошадиган даражага етганда C_3S метастабил таркибли гидросиликат $CaO_{1,5-2} \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ га айланади.

Богга кўра у C_2SH_2 формуласи билан, Тейлорга кўра $C_2SH(II)$ билан белгиланади. Бироқ қотувчи цемент хаамири аралашмасининг температураси 30...50°C га етганда, шунингдек $Ca(OH)_2$ нинг эрувчанлигани камайтирувчи эритмада ишқорларнинг борлиги асосан $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ таркибли гидросиликатларни ҳосил қилишга имкон беради. Бу бирикма $CSH(B)$ группасига таалуклидир. Шунинг учун яхши кристалланган тоберморит $C_5S_6H_5$ ҳам шу группага киради.

Агар цемент хаамирида асосан $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ҳосил бўлади деб фараз килсак, у ҳолда C_3S нинг сув билан реакцияси қуйидагича ёзилади.



Кўриниб турибдики, бу реакцияда уч кальцийли силикат гидрolitik парчаланиш натижасида кўп миқдорда эркин кальцийли гидрат оксид ҳосил бўлади. Бу гидрат цементтош структурасини ўзгартириш билан бирга унинг сувда емирилишини тезлаштиради. Бу ҳолнинг олдини олиш учун қуйидаги фикрлар баён этилган.

$\text{CSH}(\text{B})$ группасидаги кальций гидросиликатлар қатлами кристаллик структурага эга бўлиб, турли миқдорда H_2O молекулаларини (2; 5; 1; 0,5) қатор орасида ушлаб туради. Бу сув эса кристалл текисликлари орасидаги бўшлиқдан буғланиб кетиши ва яна сингиб кириши мумкин. Натижада кристаллик тўр киришидан ва сув сингиб кирганда шишади. 2...2,5 молекула сувли гидросиликатлар одатдаги ва бир оз температура кўтарилганида ҳам барқарор туради. Температура 100°C атрофида бўлганда гидрат сувнинг миқдори бир молекулагача камаяди, температура 250°C гача ортса, сув молекуласи 0,5 қолади. $450\ldots 500^\circ\text{C}$ температурада гидрат структураси ўзгармасдан гидросиликатларнинг тўла сувсизланиши бошланади. $700\ldots 800^\circ\text{C}$ да тўр ўзгариб анчагина киришади ва натижада β -волластонит ҳосил бўлади.

$\text{CSH}(\text{B})$ ва C_2SH_2 группасидаги гидросиликатлар қалинлиги $20\ldots 30^\circ\text{A}$ икки-уч молекула қатлам атрофида, кенглиги $400\ldots 500^\circ\text{A}$, ўртача узунлиги 1 мкм га яқин жуда юпқа барг каби ҳосил бўлади.

Янги маҳсулот заррачаларининг солиштира сатҳи: икки қатламнинг қалинлиги $376\text{ м}^2/\text{г}$, уч қатламининг қалинлиги $252\text{ м}^2/\text{г}$.

$\text{CSH}(\text{B})$ ва C_2SH_2 гидросиликатларни мунтазам равишда сув билан ишланса, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ эриб ювилиши ҳисобига улар тўла парчаланади. Ювилмай қолган қаттиқ қисм асосан ғовак ҳолатдаги сувли қумтупрокдан иборат.

Замонавий маълумотларга кўра, C_2S нинг $175\ldots 200^\circ\text{C}$ температурадаги гидратацияси $\text{Ca}(\text{OH})_2$; C_2SH_2 ; $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$; (1,8...2,4) $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (1...1,25) $\cdot\text{H}_2\text{O}$ лардан иборат турли маҳсулотларни ва уч кальцийли гидросиликат $\text{C}_3\text{SH}_{1,5}$ ни ҳосил қилади. Кўрсатиб ўтилган гидросиликатларнинг қайсиси кўп ҳосил бўлиши температура, иссиқ-нам шароитда ишлов беришнинг вақтига ва бошқа факторларга боғлиқ.

β -икки кальций силикат 160°C температурагача гидратация жараёнида C_2SH_2 ни ҳосил қилади. Бу бирикма яна юқорироқ температураларда $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ га, Тейлор бўйича эса α -гидратига ўтади.

C_3S ва C_2S нинг кварц қуми билан 10:30 ва 50:50 нисбатдаги аралашмаси $175\ldots 200^\circ\text{C}$ температурада 8...10 соат давомида иссиқ-нам шароитда ишлов берилганда $\text{CSH}(\text{B})$ қум кам бўлганда $\text{CSH}(\text{B})$ билан биргаликда $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ ҳосил бўлади.

$\text{CSH}(\text{B})$ типдаги гидросиликатлар $150\ldots 200^\circ\text{C}$ температурада 10...20 мономолекулалар қалинлигидаги пластинкадан иборат бўлади. Бу эса янги маҳсулотларнинг оддий температурада ҳосил бўлгандагига нисбатан

солиштирма сатхини жуда ҳам камайтириб юборади. Кристалланиш даражаси анча ортади.

Уч кальций алюминат СзА одатдаги шароитда гидратацияланганда олдин метастабил гексогонал пластинкасимон бирикма- $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(10\ldots 12)\text{H}_2\text{O}$ ҳосил бўлади. Аммо бу модда икки кальций ва тўрт кальций гидроалюминатларнинг эквимоляр нисбатдаги аралашмасидан иборат деб тахмин қилинади. Бу фаза нисбатан паст температураларда ва намлик камроқ бўлган муҳитда бир қисм гидрат сувни йўқотади ($10\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ гача) 105°C температурада гидрат сувнинг миқдори $6\ldots 8\text{H}_2\text{O}$ гача камаяди.

Сув эритмасидан $\text{Ca}(\text{OH})_2$ нинг концентрацияси кўпи билан CaO ҳисобида $1,08$ г/л бўлса, юқорида кўрсатилган фаза аста-секин $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ га айлана бошлайди.

25°C температурадан юқорида гексогонал пластинкасимон фаза C_3AH_{12} , 105°C да барқарор кубиксимон $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ га ўтиш қобилиятига эга бўлади. 275°C ва ундан юқори температурада бу бирикма $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ га айланади.

C_3A сув ва гипснинг турли модификациялари иштирокида одатдаги температурада гидратланиб гидросульфалюминат деб аталувчи комплекс бирикма $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4(30\ldots 32)\text{H}_2\text{O}$ ҳосил қилади. Бу бирикма гидросульфалюминатнинг юқори сульфатли шакли деб ҳам аталади. У одатда $\text{Ca}(\text{OH})_2$ нинг тўйинган эритмасидан қуйидаги реакция бўйича ҳосил бўлади:

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaSO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O} + 25\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ табиатда учрайдиган бундай таркибли минерал модда этtringит деб аталади.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ва кальций сульфатнинг паст концентрацияларида асосан гидросульфалюминатнинг бир сульфатли формаси ҳосил бўлади. У кўпинча $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ билан қаттиқ эритма ҳосил қилади, унинг формуласи қуйидагича: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

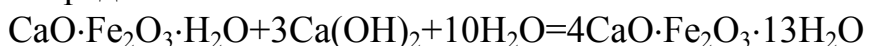
Сувли эритмаларда кальций оксиднинг миқдори $0,027$ г/л дан кам бўлса уч сульфатли формадаги гидросульфалюминат барқарор бўлмайди.

Таркиби ва структурасига кўра гидросульфалюминатларга ўхшаш бошқа сулфо-, карбо-, хлоралюминат деб аталувчи комплекс бирикмалар ҳам бор, улар қуйидагилар: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_3\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ -гидросульфалюминат, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaCO}_3\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ - гидрокарбоалюминат, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -гидрохлоралюминат кальций ва бошқалар.

Алюмоферрит фазаси сув билан қуйидаги реакцияга киришади:



Аммо кўп миқдордаги сув таркибида $\text{Ca}(\text{OH})_2$ нинг бўлиши бир кальций гидроферритнинг тўрт кальций феррит гидратга қуйидаги реакция бўйича айлантиради.



Целит ва ферритли цементлар таркибида икки кальций феррит бор. У гидратацияланганда икки кальций гидроферрит $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ни беради. Бу бирикма $\text{Ca}(\text{OH})_2$ эритмаларида $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ га айрим маълумотларга биноан эса $4\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ га ўтади.

Клинкер минералларининг сув билан ўзаро таъсир этишиш жараёни ҳамма вақт бир хил тезликда ўтаверади. C_3A сув билан анча тез таъсир этишади, C_4AF эса бир мумча секинроқ C_3F ундан ҳам секин, C_2F жуда суст таъсир этишади.

Уч ва тўрт кальций гидроалюминат ва гидроферритларнинг бир хил таркиблиси бир вақтнинг ўзида ҳосил бўла бошласа, умумий формуласи $3\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ва $4\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ бўлган қаттиқ эритмалар ҳосил бўлади.

Гидроферритлар гидроалюминатлар сингари гипс ва кальций хлор билан комплекс бирикмалар $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot (30-32)\text{H}_2\text{O}$ ва $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ҳосил қилади. Туйилган қум билан $175\ldots 200^\circ\text{C}$ температурада гидрогранатларни $3\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot x\text{SiO}_2\cdot (6-2x)\cdot \text{H}_2\text{O}$ ва шунингдек $\text{CSH}(\text{B})$ типдаги гидросиликатларни ҳосил қилади. C_2F ҳам автоклавда иссиқ-нам ишловга учратилса, худди шундай жараён намоён бўлади.

Цемент таркибидаги алюминат, алюмоферрит ва шиша фазасидаги $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ сув билан реакцияга киришганда унда эриб NaOH ва KOH ҳосил бўлади. CaSO_4 иштирокида ишқорлар у билан реакцияга киришиб Na_2SO_4 ва K_2SO_4 ни беради. Натрий ва калий ишқорлари сувда $\text{Ca}(\text{OH})_2$ нинг концентрациясини пасайтириб, белвосита вужудга келадиган кальций гидросиликатларнинг таркибига таъсир кўрсатади. Одатда цемент хамирининг сувли эритмасида ишқорларнинг умумий миқдори 1% дан ортмайди.

Портландцементнинг сув билан реакцияга киришиб, бирданига цемент таркибига кирувчи айрим минералларнинг ва фазаларнинг гидратацияси ва гидролизидан бошланади. Биринчи навбатда сув билан C_3A реакцияга киришиб, умумий таркибли гидроалюминатлар аралашмасини ($\text{C}_3\text{AH}_{10-12}$) ва сўнгра, C_4AF нинг гидратини ҳосил қилади. C_3S бир мунча суст гидратланади ва гидролизланади. У сувни $\text{Ca}(\text{OH})_2$ га тўйинтириб боради. Белит эса сув билан ўта суст реакцияга киришади. Айни бир вақтда мураккаб иккиламчи реакциялар ҳам кетади. Улардан айримлари уч сульфат формадаги гидросульфоалюминат ва гидросульфоферритларни ҳосил қилади. Бу бирикмаларнинг қаттиқ эритма ҳолда ҳосил бўлиши суяк муҳитда $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ва CaSO_4 нинг концентрацияси юқорилигини кўрсатади. Умумий таркибли гидросульфоалюминатлар $\text{C}_3(\text{AF})\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot (30-32)\text{H}_2\text{O}$ ёмон эрувчанлиги туфайли ўта майда дисперс заррачали қаттиқ фаза ҳосил қилади. Кейинчалик системада кальций сульфатнинг миқдори камайиб бориши туфайли, уч сульфатли фаза аста-секин бир сульфатли фазага айлани шу вақтнинг ўзида таркиби $\text{C}_3(\text{AF})\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ва $\text{C}_4(\text{AF})\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ дан ташкил топган мураккаб

каттик эритмали бирикмаларни ҳосил қилади. Ҳаводаги CO_2 нинг иштирокида қисман $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ҳам ҳосил бўлиши мумкин.

Портландцемент дастлаб сув билан бирикканда серсув гидратли бирикмалар $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ва бошқалар ҳосил бўлади. Вақт ўтиши билан аста-секин қотиш жараёнида кўрсатилган бирикмалар парчаланиб портландцемент кам сувли гидратларга, жумладан $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$; C_3AH_6 ; $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ га ўтади. Шу нарса маълумки C_2S ва C_3S нинг эрта гидратацияланишида таркиби жихатидан яқин бўлган кальций гидросиликатлар ҳосил бўлади, C_3S нинг гидратацияси мобайнида эркин ҳолда ажралиб чиқадиган $\text{Ca}(\text{OH})_2$ кристаллари қотаётган массанинг микротўлдиргичи вазифасини бажаради, яъни C_2S ва C_3S бир хил даражада гидратацияланганда улардан ҳосил бўлган мономинерал тошларнинг мустаҳкамлига бир-бирига яқин бўлиши керак.

Кальций гидросиликатларни кальций силикатларнинг гидратлари дейиш мумкин. Айрим гидросиликатларда, сув турлича боғланган бўлади: OH , H_2O -гидратли, кристалик цеолитли. Шунинг учун уларнинг дегидратацияси ҳам турличадир.

Тейлор кальций гидросиликатларнинг қуйидаги асосий группаларини белгилади.

1. Структурасига кўра волластонитга яқин бирикмалар: некоит, окенит, ксонитлит, фашогит, геллебрандит.

2. Тоберморитли.

3. Гидролитли: гидролит, трускоттит, Z-фаза

4. $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ структурасига кўра яқин бирикмалар: кальций хондродит (гидрат $\gamma\text{-C}_2\text{S}$).

5. Бошқа кальций гидросиликатлар: афвиллит, гидрат C_2S , У-фаза. Волластонит группаси. Бу группага некоит, окенит, ксонотлит, фошагит ва гиллебрандит киради. Ана шу бирикмаларнинг ҳаммаси учун $7,3 \text{ \AA}$ яқин текисликлараро масофа ҳос. Шунингдек, волластонит учун бир йўналишда такрорланаверадиган $7,3 \text{ \AA}$ га яқин текисликлараро масофа характерли, бу эса мазкур группа гидросиликатларни гидратланган волластонит дейишга имкон беради. Волластонит структурасида метасиликат занжирлар шундай боғланганки, унда ҳар учинчи тетраэдр такрорланади. Шунга кўра уларни уч қиррали дейиш мумкин $\text{Si}=\text{O}$ элементлар волластонит структурасида ўқ бўйлаб ҳар $7,3 \text{ \AA}$ да $\text{Ca}=\text{O}$ элементлари эса ҳар $3,65 \text{ \AA}$ да такрорланади.

Некоит $\text{C}_3\text{S}_6\text{H}_6$ ва окенит CS_2H_2 800°C температурада бир қанча ўзгаришлардан сўнг улар волластонитга айланади.

Ксонотлит гидротермал шароитларда $150\ldots 400^\circ\text{C}$ температура оралиғида реакцияга мойил турли материаллардан $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}1\text{:}1$ шароитда осон синтез қилиб олинади. Бу бирикма 374°C критик нуқтага қадар сув буғида тўйинган муҳитда, шунингдек, қизитилган буғда ҳосил қилинган. Н.Н.Белов фикрича, ксонотлит таркиби $\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})\cdot(\text{OH})_2$ формуласига мос келади.

Фошагит- $\text{Ca}_4(\text{Si}_3\text{O}_9)\cdot(\text{OH})_2$. Бу модда Тейлор бўйича илк бор Флинт томонидан тегишли таркибли шишада $300\ldots 350^\circ\text{C}$ температурада тўйинган

буғ мухотида синтез қилинган. У 700°C температурада парчаланиб, волластонит ҳосил қилади.

Гиллебрандит C_2SH -табiiй минерал бўлиб унинг хоссалари яхши ўрганилган. У тегишли таркибдаги оҳак ва қумтупроқ аралашмасидан $150\ldots 250^{\circ}\text{C}$ температурада тўйинган сув буғида ишлов бериб синтез қилинади. Гиллебрандит $520\ldots 540^{\circ}\text{C}$ температурада дегидратацияланади. Унинг Белов ва Мамедов белгилаган структур формуласи $\text{Ca}_{12}(\text{Si}_6\text{O}_{17})\cdot(\text{OH})_4\cdot 12\text{Ca}(\text{OH})_2$. Гиллебрандит CO_2 таъсирида парчаланиб CaCO_3 ва аморф SiO_2 ҳосил бўлади.

Тоберморитлар группаси. Бу группага одатда ишлаб чиқариш шароитида портландцемент гидратациясида ҳосил бўладиган барча кальций гидросиликатлар киради. Тоберморитларнинг барчаси ОН группаси ва ҳар хил микдорда H_2O га эга. Улар структурасига кўра монтомориллионит гиллари за вермикулитни эслатади. Сув турли ораликдаги қатламлар ўртасида бўлади. Битта SiO_2 молекуласига $2\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-0,5\text{H}_2\text{O}$ тўғри келади. Бу жуда мураккаб группа бўлиб унинг таркиби ҳам аниқ эмас.

Бошқа кальций гидросиликатлар. Афвиллит $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ илк бор 1956 йил тавсифланган, унинг турлари, параметри маълум. Структура формуласи $\text{Ca}_32\text{H}_2\text{O}[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2$. У SiO_2 ҳамда CaO аралашмасидан синтез қилиб олинади, паст температураларда ҳосил бўлади, 240°C температурага қадар қиздирилганда ўз таркибидаги сувни йўқотади. Атомларнинг қайта группаланишига мувофиқ келадиган экзоэффектга (820°C) эга.

Y-фаза ($\text{C}_6\text{S}_3\text{H}$) табиатда топилмаган. Синтез қилиш йўли билан олинган. У C_2S нинг барча хилларидан, шунингдек $350\ldots 800^{\circ}\text{C}$ температурада ва $50\ldots 200$ МПа босимда оҳак билан қумтупроқ аралашмасидан осонгина олинади.

15-37%- $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ёки C_2S -белит

7-15%- $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ёки C_3A -учкальцийли алюминат

10-18%- $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ёки C_4AF -турткальций алюмоферрит

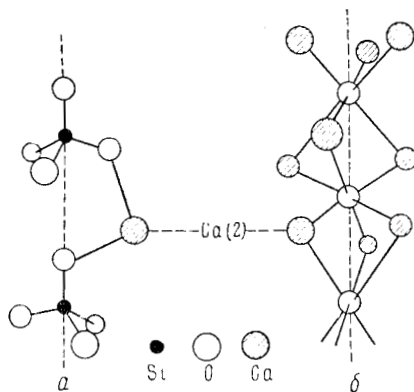
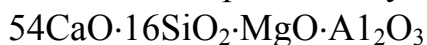
Ишлаб чиқариш шароитларида CaO ни юқорида кўрсатиб ўтилган минераллар кўринишида батамом бириктириш қийин. Шунинг учун клинкер таркибида эркин, бирикмаган ҳолда бир оз CaO қолиши мумкин. Клинкерда эркин CaO бўлса, у портландцемент хоссаларига магний оксидига нисбатан хавфлироқ таъсир кўрсатади, яъни унинг ҳажми жуда нотекис ўзгаради. Эркин CaO цементтошни бузиб юбормаслиги учун клинкерни туйишдан олдин эркин CaO ҳолдаги нам таъсирдан сўниб улдирадиган қилиб маълум вақт омборларда етилтиради. Шунда клинкер бирмунча юмшайди ва уни туйиш осонлашади. Клинкернинг минералогик таркибига қараб, портландцемент куйидаги турларга бўлинади: алит портландцемент, ундаги уч кальций силикат 60% дан ортиқ, $\text{C}_3\text{S}:\text{C}_2\text{S}$ нисбатан эса 4 дан катта; белит портландцемент таркибида 37% дан ортиқ икки кальций силикат бор, $\text{C}_3\text{S}:\text{C}_2\text{S}$ нисбатига 1 дан кам; алюминат портландцемент таркибида уч кальций алюминат микдорига қараб цементлар оз алюминатли (C_3A дан 5% гача), ўртача алюминатли (5...9% C_3A) ва кўп алюминатли (C_3A 9%) дан

ортиқ цементларга бўлинади; алюмоферит (целит) портландцемент, таркибидаги тўрт кальций алюмоферрит 18% дан ортиқ.

Алит-портландцементнинг юқори мустаҳкамлиги, тез қотувчанлиги ва бошқа қатор хоссаларини таъминловчи клинкернинг муҳим силикат минераллидир. Унинг миқдори клинкер таркибида 45...80%. Ҳозирги кунда уни уч кальций силикатнинг кам миқдордаги MgO , Al_2O_3 , P_2O_5 , Cr_2O_3 ва бошқалар билан каттиқ эритмаси деб ҳисобланади. C_2S таркибида бу моддаларнинг миқдори кам бўлишига (2...4%) қарамай, улар C_3S нинг структура за хоссаларига маълум даражада таъсир кўрсатади.

Алит кристаллар одатда олтиёқлик ёки тўртбурчаклик шаклида бўлади. Унинг зичлиги $3,15 \text{ г/см}^3$. Тоза C_3S $1200...1250^\circ\text{C}$ дан $1900...2070^\circ\text{C}$ гача температура оралиғида барқарор бўлади. Бу температурадан пастда C_3S - C_2S ва CaO га парчаланади, 2070°C дан юқорида эса C_3S эрийди. Пастки температура чегараси амалий аҳамиятга эга. Чунки клинкер саноат печида совиш зонасига ўтиб совиётганда бир оз вақт $1200...1250^\circ\text{C}$ чегарада туриб қолади, бу аса C_3S нинг парчаланишига олиб келади, клинкер сифатини ёмонлаштиради.

Портландцементнинг мустаҳкамлигига ва бошқа хоссаларига клинкердаги алит кристалларининг шакли ҳам анча таъсир кўрсатади. Петрографик таҳлилларнинг кўрсатишига, 500...600 маркадаги портландцементни тайёрлаш учун клинкер таркибидаги турли ўлчамли алит кристалларининг орасида асосан ўлчами 3...80 мкм йирикликдаги кристаллар кўпроқ бўлиши керак. Портландцемент клинкерида ҳосил бўладиган алит таркибини қуйидаги формула билан ифодалаш мумкин.



Расм. $3CaO \cdot SiO_2$ структурасининг икки асосий элементи: а – оролли гуруҳ $[SiO_4]$; б-мустақил O^{2-} анионлари.

Белит - портландцемент клинкерининг иккинчи асосий минералларидан биридир. У алитдан дастлабки кунларда секин қотиши билан фарқланади. Икки кальций силикат, алит сингари кам миқдордаги қўшимчалар (1...3%)

билан каттиқ эритма ҳосил қилиб белитга айланади. Бундай қўшимчаларга Al_2O_3 , Fe_2O_3 , C_2O_3 ва бошқалар киради. Икки кальций силикатнинг бешта полиморф формаси борлиги аниқланган $\beta\text{-C}_2\text{S}$; $\alpha\text{-C}_2\text{S}$; $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$; $\gamma\text{-C}_2\text{S}$; $\beta'\text{-C}_2\text{S}$.

Эриш температураси $2130\ldots 1425^\circ\text{C}$ чегарада α -модификация барқарор бўлади, бу температуралардан пастда α -формага ўтади. Саноат клинкерларида α -модификацияни барқарорлаштириш қийин бўлгани учун у кам учрайди, $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ $1425\ldots 830^\circ\text{C}$ температурада барқарор. Бундан паст температурада, секин совитиш шароитида тоза $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ тури паст температурада барқарор бўлган $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ формага ўтади. $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ тез совитилганда 670°C гача ҳамма температурада барқарор бўлмаган ва $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ га айланишига мойил бўлган $\beta\text{-C}_2\text{S}$ формага ўтади. Аммо бу жараённинг кетишига $\beta\text{-C}_2\text{S}$ кристаллик турига кам миқдорда ($1\ldots 3\%$) кириб қолган қўшимчалар ҳалақат беради. Барқарорлаштирувчи қўшимчалар ролини Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O ва C_2O_3 ҳамда бошқалар бажаради. $\beta\text{-C}_2\text{S}$ форманинг $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ га айланишда умумий ҳажми 10 га ортади. Шунинг учун материал доналарининг ёрилиши ва кукунга айланиши кузатилади, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 100°C гача температура муҳитида деярли сув билан реакцияга киришмайди. Шунинг учун у боғловчилик хусусиятларини намоён қилмайди. Фақат нам иссиқ шароитда ишлов берилганда у боғловчилик хусусиятларини намоён қилади. $\beta\text{-C}_2\text{S}$ нинг зичлиги $3,28\text{ г/см}^3$ тенг, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ нинг эса $2,97\text{ г/см}^3$.

Белитнинг гидравлик активлиги, алит каби кристалларининг тузилиши, кристалларнинг ўлчами, зичлиги, ёриқлар, қўшимчаларнинг структурасига боғлиқ. Таждор четли думалоқ зич структурали ўртача ўлчамлари $20\ldots 50\text{ мкм}$ бўлган белитли цементлар юқори мустаҳкамликка эга. Юқори температура таъсирида эриган ҳолдаги алюминат, алюмоферритлар ва бошқа иккинчи даражали минераллар оралиқ модда таркибига киради.

Тўйиниш коэффиценти (ТК) юқори бўлмаган ва одатдаги қумтупрок модулли клинкерларда кальций алюминатларнинг C_{11}A_7 ва C_3A шакли учрайди. ТК юқори бўлган клинкерда эса алюмоферритлар билан бирга фақат C_3S ҳосил бўлади. Клинкернинг алюмоферритли қисми ўзгарувчан таркибга эга бўлиб C_2F , C_{11}A_7 ва эркин CaO дан иборат каттиқ эритма ҳолида бўлади.

Кальций алюмоферритларнинг каттиқ эритмасида қуйидаги бирикмалар аниқланган: $\text{C}_8\text{A}_3\text{F}$, $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$, C_4AF , C_2F . Клинкерда кўп учрайдиган C_4AF модда каттиқ эритмалардаги қатор бирикмаларнинг оралиқ моддаси ҳисобланади.

Паст температурали пишириш босқичида (1300°C) гача ҳомашёдаги барча дастлабки таркибий қисмлар парчаланади, шу жараёнларнинг кечишида кристаллар бузилиб, минераллар «аморф» ланади. Кўпчилик гил минераллар «аморф» ҳолатининг температураси $300\ldots 800^\circ\text{C}$ га тенг.

Портландцемент хом ашё аралашмаларининг реакцияга киришиши қобилятининг энг муҳим параметри қумтупрокли таркибий қисмнинг дисперслигидир.

Реакцияга мойил CaCO_3 да ва унинг доналарида CA , CS ва бошқалардан иборат қобиклар ҳосил бўлиши мумкин, бу эса CO_2 нинг ажралиб чиқишига ва тузнинг парчаланишига мойиллик қилади. Фақат қобик қайта

кристаллангандан кейингина жараённинг кечиши яна тезлашади, яъни CaCO_3 нинг парчаланиши икки босқичда бўлиши ва у жараённинг кечишига ижобий таъсир қилиши мумкин, чунки у CaO нинг қайта кристалланишига тусқинлик қилади, бу ҳолда активлиги кам бўлган CaCO_3 нинг бир босқичда диссоциацияланиши кузатилади. Куйдирилаётган аралашмада дастлабки эритма $580\ldots 680^\circ\text{C}$ температурада ҳосил бўлади ва қаттиқ фазада реакцияларнинг кечишини тезлаштиради.

Масалан, йирик дисперсли шихталарда белит икки босқичда ҳосил бўлади: биринчиси $1115\ldots 1125^\circ\text{C}$ температурада кузатилиб, бундан SiO_2 доналарида C_2S дан иборат қобиқ ҳосил бўлади: иккинчиси $1150\ldots 1165^\circ\text{C}$ температурада рўй беради, бундан ана шу қобиқлар бузилиб C_2S нинг янги кристаллари ҳосил бўлади.

Аралашмалар иштирокида паст температурали босқичда қуйидаги оралиқ бирикмалар ҳосил бўлади:

$2/2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2/\cdot\text{CaCO}_3$ - спуррит; $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{CaF}_2$;

$3/\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\cdot\text{CaSO}_4$; $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$;

$2/2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2/\cdot\text{Ca}\cdot\text{O}_4$;

Бир қанча хромит-хроматлар ва кальций фосфатлар, шунингдек CaCO_3 нинг ишқор сульфатлари билан туташган жойларида иккиламчи тузлар ҳосил бўлади. Таркиби мураккаб бўлган оралиқ бирикмаларнинг ҳосил бўлиши CaCO_3 ва SiO_2 нинг ўзаро таъсирлашиш температурасини $38\ldots 80^\circ\text{C}$ га пасайтириб юборади.

Юқори температурали босқичда (1300°C дан юқори) нордон ва асосий ишқорий эритмалар қўшилиб кетади, бироқ, клинкер доналарнинг қизиб зич ёпишган айрим қисмларида таркиби фарқланадиган эритма томчилари мавжуд бўлиши эҳтимол. C_2S ва CaO дан иборат қобиқлар оралиғидаги эритмада Ca^{2+} ионларининг асосан (SiO_2) ионларига диффузияланиши йўли билан кристаллари ҳосил бўла бошлайди. Агар C_3S кристаллар ўсган зонага Ca^{2+} кира олмаса, бунда нордон C_3S кристалларини C_2S ва CaO га қадар парчалаб емирилиши мумкин. Клинкер зоналарида 1450°C температурада ҳосил бўлган эритма қуйидагича хоссаларга эга; ковушқоқлиги $0,1\ldots 0,3$ Па.с, сирт таранглиги $350\ldots 480\cdot 10^{-3}$ н/м. У ҳолда кальций ионларининг диффузия коэффициенти $D_{\text{Ca}^{2+}}(53\ldots 86)\cdot 10^{-5}$, темирники $D_{\text{Fe}^{3+}}(5,7\ldots 14,2)$, алюминийники $D_{\text{Al}^{3+}}(2,3\ldots 7,1)\cdot 10^{-6}$ ва кремнийники $D_{\text{Si}^{4+}}(4,7\ldots 15,8)\cdot 10^{-7}$ см²/с.

Кўрсатиб ўтилган миқдорларнинг ўзгариб туришга Na, K, Sr, P, F аралашмалар сабабчидир. CaO доналарининг 1450°C температурадаги эритмада эриш тезлиги $(16\ldots 8)\cdot 10^{-6}$; C_2S доналарининг эриш тезлиги эса $(2\ldots 3)\cdot 10^{-6}$ см/с, яъни CaO нинг эриш тезлиги C_2S нинг эриш тезлигидан 3...4 марта кўп. Бироқ жараёнда эритмани микроликвацияга олиб келувчи кўплаб Na ва K иштирок этса, C_2S нинг эриш тезлиги кескин ортади, ҳатто C_2S нинг эриш тезлигидан бир неча марта ўзиб кетиши мумкин.

Кам миқдорда фосфор, хром ва олтингугурт (0,1...0,3%) ҳамда барий, фтор, хлор, марганецнинг анчагина миқдори (1% дан ортиқроқ) муайян шароитларда клинкер ҳосил бўлиш жараёнига яхши таъсир кўрсатади.

Совиш жараёнида C_3S , C_3A , C_2S парчаланиши мумкин; парчаланишининг қандай кечиши бир қанча факторларга боғлиқ; совиш тезлиги, аралашмаларнинг тури ва миқдори, газ атмосферасининг хусусияти ва бошқалар. Эритма шиша сифатида қотаётганда ҳажман кичраяди. Mg , F , Cl иштирокида эса кристалланиш жараёнининг кечиши туфайли турли температура интервалларида белги ўзгартирувчи деформация кузатилади. C_3S , C_3A ва C_4AF минералларининг 25...600°C температурада чизикли термик кенгайиш коэффициенти $(10...13) \cdot 10^{-6}$. C_2S термик кенгайишнинг чизикли коэффициенти $15,5 \cdot 10^{-6}$ градга тенг, яъни C_2S нинг термик кенгайиш коэффициенти бошқа минерал кристаллариникига нисбатан тахминан икки марта катта, бу ҳол клинкер доналарида физик кучланишларга сабаб бўлиши мумкин.

Уч компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси

Уч компонентли система учун мувозанат шартлари Гиббснинг фазалар қонунига асосан қуйидагича тасвирланади

$$F+P=K+1 \quad K=3 \quad F+P=4$$

Уч компонентли система учун эркинлик даражалари сонининг максимал қиймати учга тенг бўлиши мумкин. Эвтектик нуқтада фазалар сони максимал 4га тенгдир, улардан биттаси суюқ фаза ва 3 таси қаттиқ кристалл фазалар.

Уч компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси уч ёқли тўғри бурчакли призмада тасвирланади. Бу призманинг асоси тенг томонли учбурчак бўлиб, унинг юзасида системанинг таркиби, призманинг баландлиги бўйлаб унинг бирор хоссаси, масалан суюқланиш ҳарорати қўйилади.

Учбурчак учларида компонент 100% қабул қилинади. Расмдан А нуқтада А модда 100%, С нуқтада С модда 100%, В нуқтада В моддadan 100% бордир. Учбурчак учулу томонларига қўйилган фигуратив нуқталар икки компонентли система таркибини кўрсатади. Масалан, АС чизигига жойлашган фигуратив нуқталар А-С компонентлардан иборат системанинг таркибини кўрсатади. Учбурчакнинг ичида жойлашган нуқталар эса уч компонентли система таркибини кўрсатади. Демак, A_1 нуқтада (СВ чизигида) А модда, B_1 нуқтада В модда, C_1 нуқтада С модда 0 га тенг. А модданинг миқдори унинг қаршисидаги томондан бошлаб ҳисобланади. Худи шундай B_1C моддаларнинг миқдори ҳам шу ҳилда ўзгаради. Масалан, C_1B_1 чизигининг ҳамма нуқталарида А 50%, MM_1 чизигида В нинг миқдори 20% га тенг.

Учбурчакнинг бирор учидан унинг қаршисига туширилган чизик бўйлаб жойлашган фигуратив нуқталарда икки компонентнинг нисбий миқдори бир ҳил бўлади, учинчи компонентнинг нисбий миқдори эса ҳар ҳил бўлади.

Масалан 31 расмда CN чизиғида C нуктада C нинг миқдори 100% ва N нукталарда нолга тенг, CN ва CI бўйлаб A:B нисбати бир ҳил, C миқдори ҳар

ҳил бўлади. Масалан CN чизиғи бўйлаб A:B=3:7 ва CB бўйлаб 1:1 га тенг, лекин C нинг миқдори ҳар ҳил.

Агар тенг томонли учбурчакнинг учала баландлигини 100 бўлакка бўлиб, бу нукталардан учбурчак томонларига параллел чизиклар ўтказилса, учбурчакнинг юзаси ўлчов катакчаларига бўлиниб қолади. Бу қаторлар сони ҳисобланиб, тик чизикларнинг узунлиги топилади.

Фараз қилайлик система таркибида A-50%, B-20% ва C-30%. Бу таркибни кўрсатувчи фигуратив нукта қуйидагича топилади. AA₁ чизиғида 50% A кўрсатган нуктадан CB чизиғига параллел чизик ўтказилади, бу чизик бўйлаб A-50% бўлади. BB₁ чизиғидан B-20% ни кўрсатган нуктадан AC чизиғига параллел чизик ўтказамиз, бу чизик бўйлаб B-20% бўлади. CC₁ чизиғида 30% C кўрсатган нуктадан AB чизиғига параллел чизик ўтказамиз, бу чизик бўйлаб C-30% бўлади. Бу параллел чизиклар бир нукта P да учрашади. Демак, P юқоридаги таркибни кўрсатган фигуратив нуктадир. Агар P нукта берилган бўлиб, бу нукта қандай таркибни кўрсатишини билиш керак бўлса, юқоридаги ишларнинг акси қилинади. Бу нуктадан учбурчак баландликларига тик чизик туширилади ва бу тик чизикларнинг баландликлари билан учрашган нуктаси компонентларнинг фоизли миқдорини кўрсатади.

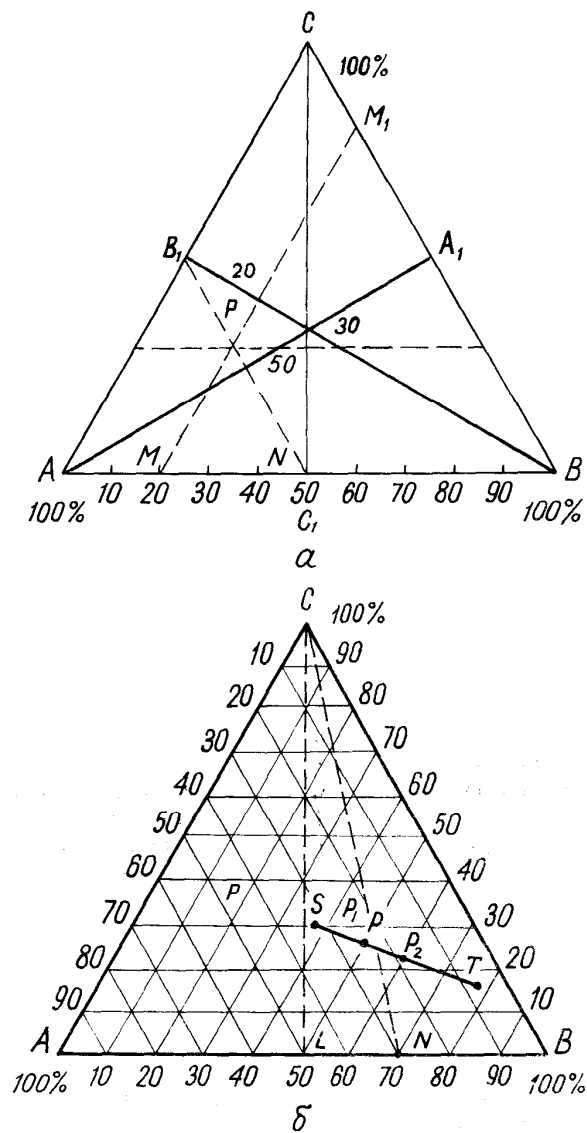
Агар R 32 расмда фигуратив нукта билан характерланган система S ва T таркибли икки фазада ажралса, бирлаштирувчи тўғри чизиклар қоидасига мувофиқ бу учула фазанинг фигуратив нукталари бир тўғри чизикда ётади. Бу системаларга ҳам ричаг қоидасини қўллаш мумкин.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\overline{RT}}{\overline{RS}} \quad m_0 = m_1 + m_2$$

m_1, m_2 – массалар S ва T нуктадаги фазалар массаси S₁T – нукталар фазалар концентрациясини кўрсатади. RS, RT лар 1- ва 2- фазалар елкаси, m_0 – системанинг дастлабки (R нуктадаги) массаси.

Ричаг қоидасига 2-чи масала. Олдин белгиловчиларни киритамиз

- 1) учталиқ M таркибининг миқдори m гр., компонент A миқдори – $a_1\%$;
- 2) учталиқ N таркибининг миқдори n гр., компонент A миқдори – $a_2\%$;



Расм. Уч компонентли системанинг (а, б) ҳолат диаграммасини тасвирлаш.

3) Р нуктадаги йиғинди таркиб. Миқдори $(m+n)$ гр. таркибида А компонент Х фоизда.

4) Ричаг қоидаси бўйича фазалар сонининг нисбати ушбу фазалар таркибини белгиловчи нукталар билан бошланғич суюлتما таркибини белгиловчи нукталар орасидаги кесмларга тесқари пропорционалдир.

$$a_1 m + a_2 n = x(m + n) \text{ бўлгани учун}$$

$$n(a_2 - x) = m(x - a_1) \text{ га тенг}$$

$$\frac{n}{m} = \frac{x - a_1}{a_2 - x}$$

$$\text{Лекин } x - a_1 = Mq \quad a_2 - x = qQ$$

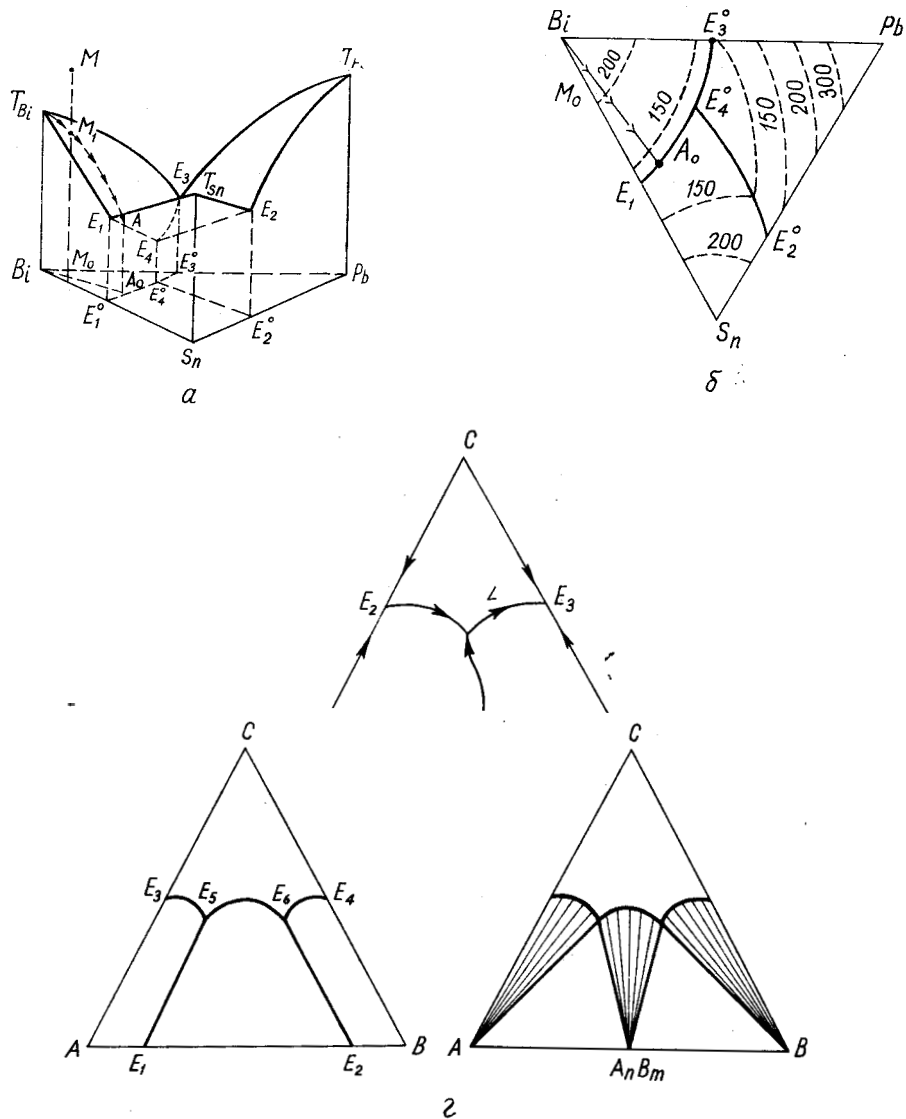
MPq ва MNQ учбурчакларнинг бир ҳиллигидан

$$\frac{Mq}{q \cdot Q} = \frac{MP}{PN}$$

$$\frac{n}{m} = \frac{MP}{PN}$$

Уч компонентли системаларнинг ҳажмий диаграммалари. Таркибнинг ўзгариши билан хоссанинг ўзгариши призманинг баландлиги бўйлаб кўрсатилади. Бир бири билан кимёвий бирикма ҳосил қилмайдиган масалан Bi-Sn-Pb системани кўриб чиқамиз. Призма юзаларида икки компонентли система, унинг учда уч компонентли система тасвирланади. T_{Bi} , T_{Sn} , T_{Pb} – компонентларнинг суюқланиш ҳарорати.

E_1 , E_2 , E_3 икки компонентли E_4 – уч компонентли системалар учун мансуб эвтектив нуқталар. E – нуқта Bi-Sn, E_2 нуқта Sn-Pb, E_3 нуқта Bi-Pb системалар эвтектикаси - E_1 , E_2 , E_3 эвтектикалар призма юзаларида. E_4 – призма ичида жойлашган. Призма ичидаги T_{Bi} E_3 E_4 E_1 T_{Pb} E_2 E_4 E_3 ва T_{Sn} E_1 E_4 E_2 лар ликвидус юзалари бўйлаб, бу юзалардан юқорида битта суюқ фаза бор. Бу юзалардан пастда икки фаза – суюқ фаза ва тегишли қаттиқ кристалл фазаси. Масалан T_{Bi} E_3 E_4 E_1 юзасидан пастда – суюқ фаза ва Bi кристаллари мавжуд. Одатда призманинг бўйини кесиб, фазовий диаграммалар проекцияси призма асосидаги учбурчак юзасига туширилади. Бу пунктлар чизиқлар билан кўрсатилган ва проекцияси олинган нуқталар тагига «О» ишораси қўйилган (расм 32). Одатда бу хил проекциялар қуйидаги кўринишда бўлади (расм 32в) E_1 E_2 E_3 икки компонентли системалар учун ва E_4 уч компонентли системалар учун мансуб эвтектив нуқталар. Ўқлар билан ҳароратнинг пасайиши кўрсатилган. Агар ҳароратнинг қиймати секин ёки кескин ўзгаришини кўрсатиш керак бўлса, буни пунктлар чизиқлар билан кўрсатилади (расм 32б). Проекцияда компонентлар ўртасида содир бўладиган ўзгаришларни ҳам тасвирлаш мумкин. Масалан, в расмда оддий диаграмма компонентлар бир бири билан кимёвий реакция ҳосил қилмаган ҳолати тасвирланган. 32г расмда А-В лар бирикма ҳосил қилгандаги ҳолат диаграммасининг проекцияси берилган.



Расм. Уч компонентли системанинг хажмий диаграммалари.
(а, б, в, г)

Уч компонентли система совитилганда унинг қотишини кузатайлик – а расм. Ликвидус тўғриси юзларнинг юқорисида бир фазада суюқ қотишмалар бор. М фигуратив нуктадаги суюқлик совита борилса, M_1 нуктада Bi кристаллари туша бошлайди. Совитиш янада давом эттирилса, қотиш жараёни M_1A юза бўйлаб боради, унинг проекцияси M_0A_0 бўлади. Демак, суюқ фазада $Sn:Pb$ ўзгармасдан қолади, фақат Bi миқдори ўзгаради – камаяди. А нуктада Bi билан бир қаторда Sn кристаллари ажрала бошлайди. Демак фазалар сони 3 тенг $C-1$ бўлади, яъни ҳар қайси ҳароратга маълум таркибдаги суюқ қотишма тўғри келади. Ҳарорат янада пасайтирилса жараён «а» да AE_4 томон «б» да A_0E_4 томон боради. E_4E^o да Pb кристаллари ажрала бошлаб, система 4 фазадан: Bi , Sn , Pb кристаллари ва суюқ фазадан иборат бўлади $C-0$; 4-фаза мавжудлигида системанинг ҳолатини белгиловчи факторлар ҳарорат ва таркиб ўзгармасдан қолади. Агар ҳарорат яна пасайтирилса, қолган суюқ қотишманинг ҳаммаси кристалланади ва

системада 3 та фаза мавжуд бўлади, демак $C=1$. шунга кўра, ҳарорат янада пасаяди, қолган суюқланма $MAE_4(M_0A_0E_4^0)$ йўли билан кристалланади – $E_4E_4^0$.

Кальций оксиди - магний оксиди – кремний оксиди системаси

$CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$

$CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ - монтичеллит

$2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ - оперманит

$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ - диоксид

$3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ – мервинит

Натрий оксиди – алюминий оксиди – кремний оксиди системаси

$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – натрийнинг алюмодисиликати

$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ – натрийнинг алюмотетрасиликати

$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ – натрийнинг алюмогексасиликати

Магний оксиди – алюминий оксиди – кремний оксиди системаси

$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ – кордиерит

$4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – сапфирин

$MgO \cdot Al_2O_3$ – шпинел

Мавзу бўйича назорат саволлари

1. Клинкер деган қандай модда?
2. Полиморф бу қандай ҳодиса?
3. C_3S ни асосий хусусиятлари қандай?
4. C_2S нинг нечта модификациялари мавжуд?
5. $CSH(A)$ ва $CSH(B)$ қандай структураларга эга?
6. C_3A ва $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ қандай комплекс бирикмани ҳосил қилади?
7. C_3S ни эриш ҳарорати.
8. Кальций гидросиликатларда қандай бирикмалар бор?
9. Геллиброндит қандай олинади?
10. Уч компонентли системанинг ҳолат диаграммаси қандай кўринишда тасвирланади?
11. Уч компонентли системалар учун Гиббснинг қонуни қандай ифодаланади?
12. Концентрация учбурчаги қандай тузилади?
13. Учбурчакнинг проекцияси нимани белгилайди?
14. Фигуратив нуқта нима?
15. Эвтектика нуқтасида бирикмалар тартиби қандай белгиланади?
16. $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ асосий бирикмаларига нималар киради?
17. $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ асосий бирикмаларга нималар киради?
18. Концентрация учбурчагида ричаг қоидаси қандай ифодаланади?

АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ

1. Ж.И. Алимжорова, А.А. Исмаилов “Силикат ва қийин эрийдиган нometалл материаллари физик қимёси” “Ўқитувчи” нашриёт-матбаа ижодий уйи. Т.:2009 й. 286 б.
2. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов.- М.Высшая школа. 1966.462 с.
3. Таджиев Ф.Х. Кремний и физическая химия силикатов.- Ташкент:ТашХТИ, 1982.-83 с.
4. Физическая химия силикатов/ Под ред. А.А.Пашенко.- Киев:Высшая школа, 1986.-368 с.
5. W.Burger.Direct Coagulation Casting-Verfahren serieneif für keramische Eistoff-systeme. Keramik zeitschrift. 2000, №11. 1084-1086.
6. Н.П.Лякишев и др. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Том 3. Книга 1 и 2. М.:Машиностроение, 1999. - 880с., 2000.-448с.
7. Куколев Г.В., Пивень И.Я. Задачник по химии кремния и физической химии силикатов.-М.:Высшая школа, 1971. 240 с.
8. Тихонов В.А. Практикум по химии кремния и физической химии силикатов. –Львов. Из-во Львовского ун-та. 1965.-292 с.
9. Бобкова Н.М.Физическая химия силикатов.-Минск. Высшая школа. 1977.-267 с.
10. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. – М.: Высшая школа, 1988.- 440с.

МУНДАРИЖА

№	Мавзулар	бет
1	1-маъруза. Фаннинг асосий мазмуни. Кремний унинг Менделеев даврий системасидаги ўрни. Кремнийнинг бирикмалари. Силикат моддаларнинг кристалл ҳолати бўйича тавсифланиши	3
2	2-маъруза. Кристалл панжараларининг нуқсонлари. Боғловчи материалларда кимёвий боғланишларнинг тури. Силикатларнинг структураси	15
3	3-маъруза. Кимёвий моддаларнинг агрегатив ҳолати. Силикат ва зўрға суюқланувчи моддаларнинг хоссалари	27
4	4-маъруза. Юқори дисперс силикат системалари ва уларнинг хоссалари. Боғловчи моддаларнинг қотиш жараёнидаги коллоид кимё кўринишлари	34
5	5-маъруза. Силикатлардаги полиморф ўзга-ришлар Боғловчи бирикмалар системалардаги фазалар мувозанати	43
6	6- маъруза. Бир компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси. Икки компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси	51
7	7-маъруза. Портландцемент минералларининг коллоид кимё ва меҳаноструктуравий хоссалари Уч компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси	67
8	Адабиётлар рўйхати	82