

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ქიმიური ტექნოლოგიის და მეტალურგიის ფაკულტეტი

ფიზიკური და კოლოიდური ქიმიის მიმართულება (კათ. №34)

სტუ-ს პროექტი №43

პროექტის დასახელება

ფერადი ლითონებისა და ჟენადნობების  
მომინანქრების ფიზიკურ-ქიმიური ასპექტები  
(სამეცნიერო-თეორიული)

პროექტის ხელმძღვანელი:  
პროფ.  ლეონ ლაშინიძე

თბილისი 2011

## შესავალი

თანამედროვე მეცნიერება და ტექნიკა სულ უფრო ინტენსიურად მოითხოვს მასალებს, რომლებიც სრულიად დააკმაყოფილებენ სხვადასხვა ნაკეთობების ექსპლუატაციის ახალი სფეროებითა და პირობებით გამოწვეულ მოთხოვნებს.

როგორც პრაქტიკა გვიჩვენებს, უმეტეს შემთხვევებში მეცნიერებისა და ტექნიკის განვითარების ტემპები მასალათმცოდნეობის სფეროში მოღვაწე მეცნიერებისა და პრაქტიკოსების მეცადინეობათა ტემპებს უსწრებს. ამგვარი ვითარების ძირითადი მიზეზი ახალ მასალათა მიღების თეორიულად დასაბუთებული შედეგებიდან პრაქტიკულ რეალიზაციამდე გადასვლის დროში გაწეილი ხანგრძლივობაა. თუმცა, არცთუ იშვიათად არის შემთხვევებიც, როდესაც დროის მიხედვით ნაკლებად ეფექტურია თვით მასალის მიღების პროცესი, რადგან მოითხოვს ხანგრძლივ შრომას, ენერგო და მასალატევად ექპერიმენტებს ძირითადად იმის გამო, რომ უცნობი ან ნაკლებად შემეცნებულია შესაძლო მოვლენები კონკრეტული მასალის ბუნების სფეროში. ავტორთა აზრით, ასეთი ვითარება შეიქმნა სპილენძისა და მისი შენადნობების ზედაპირის დაცვისა და მისდამი ახალი თვისებების მინიჭების საქმეში.

ითვლება, რომ ლითონის ზედაპირისადმი ახალი, ამა თუ იმ მიზნებისათვის ეფექტური თვისებების მინიჭების ერთ-ერთი ძირითადი საშუალება მომინანქრებაა – ამ ზედაპირზე მინისებური დანაფარის შექმნა. ამ პროცესით ერთგვარი კომპოზიტი მიიღება, რომელშიც კარგადაა შეთავსებული ლითონისა და ამორფული მყარი სხეულის თვისებები.

სადღეისოდ, შავი ლითონების მომინანქრების საკითხებია სათანადოდ შესწავლილი, რაც ხშირად ამგვარი ახალი კომპოზიტების შექმნისას უფრო ტექნოლოგიურად, ვიდრე მასალათმცოდნეურად, განიხილება. ამა თუ იმ ახალი მოთხოვნის შესაბამისად იქმნება ახალი საფარი (მინანქარი), ძირითადად მასში შემავალი ოქსიდების მინანქრის ფიზიკურ-ქიმიურ და მომინანქრების ტექნოლოგიურ თვისებებზე გავლენის შესახებ არსებული მდიდარი გამოცდილების საფუძველზე, რომელმაც პროგნოზირების არაერთი საშუალება ჩამოაყალიბა.

სხვა ვითარებაა სპილენძისა და მისი შენადნობების მინანქრების სფეროში. მათი მომინანქრების ძირითადი მიზანი იყო და დღესაც არის ნაკეთობებისადმი მხატვრული ღირებულების მინიჭება, რადგან გამოყენების სფეროში არ ითხოვენ განსაკუთრებული საექსპლუატაციო პირობების მიმართ მედეგობას და, ოპტიკურის გარდა, სხვა თვისებების მინიჭებას. ამ გზით ვითარდებოდა

სპილენძის მომინანქრების საქმე. ძირითადად ექსპერიმენტალურად დადგენილი იქნა სპილენძის შენადნობთა სახეები მომინანქრებისთვის, მინანქრების შედგენილობები და მომინანქრების პროცესის ნიუანსები. ამ სფეროში იყვნენ და ჩართული არიან სტუ-ს ქიმიური ტექნოლოგიის დეპარტამენტში მოღვაწე თანამშრომლებიც, რომელთა მეცადინეობით არაერთი ტექნიკური თუ მხატვრული მინანქარი და მაღალმხატვრული მომინანქრებული ნაკეთობა შეიქმნა. რიგი მათგანი საზღვარგარეთ (უნგრეთი, გერმანია, ბალტიისპირეთი და სხვა) იყო ექსპონირებული. სწორედ რომ ამ პერიოდში შემჩნეული იქნა მთელი რიგი შეუსაბამობა საინფორმაციო წყაროებში არსებულ მონაცემებსა და ამ თანამშრომელთა მიერ მიღებულ შედეგებს შორის. ამას ისიც დაემატა, რომ მომინანქრებული სპილენძი და მისი შენადნობები მათი მაღალი ელექტრო და სითბოგამტარობის გამო სულ უფრო ხშირად გამოიყენება ტექნიკური დანიშნულების ნაკეთობებში (მათუღი, თბომცველი და ა.შ.), რამაც მოითხოვა თვისებრივად ახალი მინანქრების შექმნის აუცილებლობა და მრავალ ქვეყანაში საძიებო და პრაქტიკული სამუშაოთა განვითარება გამოიწვია. მაგრამ დღემდე ეს სამუშაოები ემპირიკაზე არიან დაფუძნებული, რაც, ერთის მხრივ, ამუხრუჭებს საკითხთა დროულ გადაწყვეტას, მეორე მხრივ კი ხელს უშლის მომინანქრების ზოგად კანონზომიერებათა ჩამოყალიბებას.

სპილენძისა და მისი შენადნობების (ასევე, როგორც სხვა ლითონთა) მომინანქრება დაკავშირებულია სამი საკმაოდ განსხვავებული პროცესის დროს მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური მოვლენების შემეცნებასთან. პირველი თვით ლითონის ზედაპირის დამუშავებაა, რათა იგი მინისებრ მასალასთან „შეხვედრისთვის“ მომზადდეს. მეორე, მინანქრის როგორც მასალის მიღების ფიზიკურ-ქიმიური საფუძვლების შემეცნებას მოითხოვს. მესამე მომინანქრების პროცესია, რაც ბუნებით განსხვავებული მასალების შერწყმისას მიმდინარე ურთიერთქმედებების ცოდნას მოითხოვს.

გასაგებია, რომ ხელშეკრულებით განპირობებული დროსა და დაფინანსების ზღვრებში სამივე პროცესის დეტალური შესწავლა პრაქტიკულად შეუძლებელია. ამიტომ გადაწყვეტილი იქნა სპილენძისა და მისი შენადნობების ფიზიკურ-ქიმიური ასპექტების იმ საკითხებს შევეხოთ, რომელთა გადაწყვეტა ხელს შეუწყობს პრაქტიკისათვის გამოსადეგი მინანქრის შედგენილობის პროგნოზირების საშუალებათა ჩამოყალიბებას.

# 1. საინფორმაციო წყაროებში არსებული მონაცემების ანალიზი

## 1.1 ორი ფაზის ზედაპირულად შეერთების

### ზოგადი ფიზიკური საკითხები

ცნობილია, რომ ორი სხვადასხვა მყარი ფაზის შერწყმის საკითხი განიხილება როგორც ამ ფაზათა შორის ძირითად ზედაპირზე და მის სიახლოვეზე მიმდინარე პროცესები. შემოთავაზებულია აღნიშნულ პროცესთა ორ ჯგუფად დაყოფა. პირველ მათგანს (პირველადებს) მიეკუთვნება ადგეზია ანუ ბუნებრივი ფიზიკური ან ქიმიური მიზიდულობის ძალთა გამო საფარისა და დასაფარ მასალათა შეკავშირება. ფიზიკურს ძირითადად ვანდერვანსული ძალების, ხოლო ქიმიურს – იონური, კოვალენტური ან მეტალური ბმების წარმოქმნა მიეკუთვნება [1-4].

ადგეზია (დიუპრეს მიხედვით) გამოისახება სისტემის ზედაპირული ენერჯის ბალანსის შეცვლით თხევადი ან მყარი აფსკის მყარი ზედაპირისაგან „მოგლეჯისას“:

$$W_{აბ} = n_{აა} + n_{ბბ} - n_{აბ} \quad (1) \text{ და}$$

$$W_{აბ} = n^I_{აა} + n^{II}_{აა} - n_{აბ} \quad (2)$$

სადაც  $W_{აბ}$  და  $W_{აბ}$  – ადგეზიის კუთრი მუშაობაა ანუ თხევადი და მყარი ფაზების ( $W_{აბ}$ ) და ორი მყარი ფაზის ( $W_{აბ}$ ) ერთიმეორისგან დაცილების მუშაობაა, როდესაც ფაზათა შორის კონტაქტების ფართობი ერთის ტოლია.

ნაღობის ადგეზია მყარი სხეულისადმი (1) განტოლების წარმოებულად წარმოადგინა იუნგმა:

$$W_{აბ} = n_{ბა} (1 + \cos\Theta) \quad (3)$$

ერთი შეხედით იოლად გადასაწყვეტი (3) განტოლება, ისევე როგორც (1), სინამდვილეში სირთულეებს ქმნის, რომელთა ექსპერიმენტით გადალახვა მეტად რთულია. მაგალითად, იუნგის მიერ შემოთავაზებული  $\Theta$  კუთხე ჭეშმარიტი, თერმოდინამიკურად წონასწორული სამხარეო კუთხეა, რომელიც უმეტეს შემთხვევაში არ ემთხვევა განდინების სამხარეო კუთხეს ( $\Theta_g$ ). ამის გარდა, „თხევადი-მყარი“ („თ-მ“) გამყოფი საზღვრის ფართობის მეორადი პროცესებით დაშლა (3)-ით გაანგარიშებულ სიდიდეებთან შედარებით რეალობაში არსებული  $W_{აბ}$ -გან იმდენად განსხვავდება, რომ იუნგის განტოლება მნიშვნელობას კარგავს.

(2) განტოლებით სარგებლობა პრაქტიკულად შეუძლებელია, რადგან მასში მოყვანილი სიდიდეების ( $n^I_{აა}$ ,  $n^{II}_{აა}$ ,  $n_{აბ}$ ,  $W_{აბ}$ ) მოპოვება რეალობაში მიუძღვება.

ადგეზიისგან განსხვავებით თხევადი ფაზის „მიწებების“ სიმტკიცე, ისევე როგორც კონტაქტური შეერთების სიმტკიცე, განისაზღვრება კუთრი ძალით ( $n/m^2$ , პა, კგძ/სმ<sup>2</sup>) და  $W_{მთ}$  – თან შემდეგი გამოსახულებით არის დაკავშირებული:

$$F_{მთ} = \frac{W_{მთ}(n-1)}{r} \quad (4)$$

სადაც,  $r$  გაგლეჯად ზედაპირებს შორის მიზიდულობის ელექტრომაგნეტური ველის მოქმედების სიშორეა ( $r \approx 10^{-9}$ );  $n$  – მანძილის გაზრდით მოსაზღვრე ძალების შემცირების მაჩვენებელი. უნდა აღინიშნოს, რომ (4)-ით გაანგარიშებული  $F_{მთ}$ , ისევე როგორც  $F_{აა}$ , რეალურთან შედარებით მეტად დიდ სიდიდეებს იძლევიან, რაც ორი მიზეზით შეიძლება აიხსნას:

- გამყოფი საზღვრის სტრუქტურული დეფექტებით;
- იმავე საზღვრის სიბრტყეში ძლიერად მოქმედი ნარჩენი დაძაბულობათა არსებობით.

სტრუქტურულად დეფექტების რიცხვს მიეკუთვნება კონტაქტის ორ ზედაპირს შორის ქიმიურ ბმათა განვითარების არასრულყოფილება. რაც შეეხება დაძაბულობებს, მათი წარმოქმნა მრავალი ფაქტორის და პირველ რიგში ნარჩენი დაძაბულობების შედეგია.

გამჭიმავი ნარჩენი დაძაბულობების (ისევე როგორც შემკუმშავების) დროს, ჩნდებიან ძალები, რომლებიც ზედაპირის მხების მიმართულებით (მჭრელი ძაბვები) მოქმედებენ. თუ საქმე გამჭინავ ძალებთან გვაქვს, შეკავშირების სიდიდეები მკვეთრად მცირდებიან – საჭიროა მცირე ძაბვა ორ მასალას შორის არსებული შეჭიდულობის მოშლისთვის. გასაგებია, რომ შემკუმშავი დაძაბულობები შეჭიდულობის მოშლისათვის საჭირო ძაბვის სიდიდეს ზრდის.

ამ ძაბვის სიდიდის მნიშვნელობა იმაზეცაა დამოკიდებული, თუ რამდენად სწორია დანაფარის ზედაპირი. იმის და მიხედვით, თუ რა სახითაა ზედაპირის გამრუდება, დანაფარში შეიძლება განვითარდეს ცხრ. 1-ში მოყვანილი დამატებითი დაძაბულობები.

ბრტყელი (სწორი) კონტაქტის ზედაპირშიც შესაძლებელია დაძაბულობების შექმნა. რაც უფრო დაცილებულია დანაფარის სიბრტყე კონტაქტის სიბრტყისგან, მით მეტია დანაფარის დასაფარი მასალის ზედაპირიდან მოწყვეტის საშიშროება. ანუ, რაც უფრო სქელია დანაფარი, მით ნაკლებია შეჭიდულობის ძალა.

ნარჩენი დაძაბულობები სფეროსებურ ზედაპირზე გაცივებულ დანაფარში

გაფართოების კოეფიციენტი	დაძაბულობა			ძალვის სქემა
	P გასწვრივი სიგრძივი	P მხები	P რადიუსებრივი	
გარე ფენაში				
$\alpha_{ღ} < \alpha_{ლ}$	შეკუმშვა	შეკუმშვა	მომწვევეტი ძალვა	
$\alpha_{ღ} > \alpha_{ლ}$	გაჭიმვა	გაჭიმვა	მიმწოლი ძალვა	
შიდა ფენაში				
$\alpha_{ღ} < \alpha_{ლ}$	შეკუმშვა	შეკუმშვა	მომწვევეტი ძალვა	
$\alpha_{ღ} < \alpha_{ლ}$	გაჭიმვა	გაჭიმვა	მომწვევეტი ძალვა	

▣ – ლითონი                      □ – დანაფარი

ზემოთ მოხსენიებული შემდეგი გამოსახულებით გამოისახება:

$$F_{აა} = \frac{W_{აა}(n-1)}{r} \pm f(p) \quad (5)$$

სადაც ფუნქცია  $f(p)$  დამოკიდებულია დანაფარის სისქეზე ( $h$ ), სიმრუდის რადიუსზე ( $R$ ) და ზედაპირის მომრგვალების ნიშანზე.

ამ საკითხებს ჩვენ კიდევ დაეუბრუნდებით, აქ კი შევნიშნავთ, რომ გამყარებული დანაფარის  $F_{აა}$ -სა და შესაბამისი ნაღნობის მყარი სხეულის მიმართ ადგეზიის ( $W_{აა}$ ) შორის კავშირის გამოვლინების ხარისხი მეტად რთული ამოცანაა. თუმცა, მრავალ ფაქტორზე დამოკიდებულობის გამარტივებით (ანუ  $f(p)$ -ს სიმცირისას)  $W_{აა}$ -სა და  $F_{აა}$ -ს შორის საშუალო სტატისტიკური

დამოკიდებულების დადგენა მაინც შესაძლებელია. მაგალითად,  $F_{\text{მთ}}^{1/4} \propto W_{\text{მთ}}$  (5) ანუ თუ  $W_{\text{მთ}} = n_{\text{თა}} (1 + \cos\Theta)$  იცვლება ორჯერ,  $F_{\text{მთ}}$  16-ჯერ იცვლება.

მიწებებისა და საკონტაქტო შეერთებისგან შეჭიდულობა იმით განსხვავდება, თუ დროსა და ტემპრატურის რა სიდიდეებისას იმყოფებოდა დანაფარი მყარ ზედაპირთან კონტაქტში. შეჭიდულობა მიეკუთვნება მეორად პროცესებს, რომლებიც იწყება რა ზედაპირზე ვითარდება სიღრმეში. ამ რეაქციათა რიცხვს მიეკუთვნება ქიმიური და ელექტროქიმიური რეაქციები, ხსნადობა, დიფუზია და ა.შ. ამ პროცესთა შედეგად იცვლება ზედაპირის რელიეფი, წარმოიქმნება ახალი პროდუქტები, იცვლება საწყის კომპონენტთა შედგენილობა – ე.ი. იქმნება კომპონენტთა შორის გარდამავალი, სხვადასხვა სისქის ფენა. ეს მოვლენა შეჭიდულობის ძირითადი ნიშანია.

შეჭიდულობის სიმტკიცე იმ ძალით განისაზღვრება, რომელიც დანაფარის ფუძიდან მოსაცილებლად არის საჭირო. რღვევა შეიძლება მოხდეს გაყოფის ერთ-ერთი სიბტყის (ადგეზიური რღვევა), შუალედური ფენის ზედაპირის, დანაფარის ან ფუძის მასალების სიბრტყეთა გასწვრივ (კოჰეზიური რღვევა). შესაძლებელია შერეული (კომპლექსური) რღვევაც.

აღნიშვნის ღირსია შეჭიდულობის დამოკიდებულება თერმული დამუშავების ხანგრძლივობაზე. ანუ ორი სხვადასხვა აგრეგატულ მდგომარეობაში მყოფი მასალების კონტაქტში ყოფნის დროზე. პრაქტიკა გვიჩვენებს, რომ შეჭიდულობის სიმტკიცე, გამომწვეული  $W_{\text{მთ}}$ -ის გაზრდით ( $n_{\text{მთ}}$ -ს შემცირებით), გარკვეულ მომენტში მცირდება. ამიტომ საჭიროა ამ მომენტის დაფიქსირება და სხვადასხვა ხერხით ურთიერთობათა შეწყვეტა.

საინფორმაციო წყაროებში არსებული მონაცემების ანალიზი [1-5] გვიჩვენებს, რომ დასველება ნაღნობის ადგეზიისა და მიწებების აუცილებელი პირობაა. დასველების არყოფნისას ( $\Theta = 180^\circ$ )  $W_{\text{მთ}}$  და  $F_{\text{მთ}}$  მყარი ზედაპირის მიმართ ნულის ტოლი ხდება. მაგრამ  $\Theta$ -ს და  $W_{\text{მთ}}$  (ან  $F_{\text{მთ}}$ )-ს შორის დამოკიდებულება არც თუ იოლად დასადგენია. ირკვევა, რომ დასველება ნაღნობის ადგეზიისა და მიწებების ძალის განმსაზღვრელი ფაქტორებიდან (როგორებიცაა  $n_{\text{თა}}$ ,  $S_{\text{მთ}}$ ,  $r$  და სხვა) ერთერთია.

შუალედური ფენის წარმოქმნა უმეტესად დასველების როლის ნიველირებას ახდენს. დადგენილად ითვლება, რომ მინანქრის დასველებისადმი უნარსა და შეჭიდულობის ინდექსს შორის შესაბამისობის დადგენა პრაქტიკულად შეუძლებელია. ეს ინდექსი უწყვეტად იზრდება ლითონის ზომიერი დაჯანგულობის

ხარისხის ზრდისას. ითვლება, რომ დასველება ფაქტორია, რომლითაც ნაღობის ლითონის ზედაპირზე თანაბარი განაწილების ხარისხი ხასიათდება.

არსებობს კიდევ ერთი ფაქტორი, რომელიც მოქმედებს  $W_{\text{მთ}}$ ,  $F_{\text{მთ}}$ -სა და დასველებაზე. ეს ნაღობის კოროზიული აქტიურობაა. მაგრამ, ამ ფაქტორის გავლენის ზემოაღნიშნულ თვისებებზე ერთსახოვანი ახსნაც არანაკლებ სირთულეებთანაა დაკავშირებული (ამ თვისებათა ურთიერთდამოკიდებულებაში არსებულებთან შედარებით). ერთის მხრივ, კოროზიული აქტიურობის გაზრდამ საკონტაქტო ფართობი უნდა გაზარდოს, წარმოიქმნება რა რთული, ანკერული ტიპის მიკრორელიეფი. მაგრამ არც ის უნდა დაგვავიწყდეს, რომ კოროზიული აქტივობა ლითონის ზედაპირზე არსებული ინგრედიენტების ნაღობში გადასვლასაც გულისხმობს, რაც შეჭიდულობის სიმტკიცეზე არც თუ სასიკეთოდ მოქმედებს.

ლოგიკურია დასკვნა, რომ მცდელობა დამაჯერებლობის ამა თუ იმ ხარისხით ვისაუბროთ ლითონსა და ნაღობს შორის პირველადი და მეორადი ურთიერთქმედების „სუფთა“ ფიზიკურ მოვლენებზე დაყრდნობით საკმაოდ მნიშვნელოვანი ცდომილებების მიზეზი შეიძლება გახდეს. ამით აიხსნება მკვლევართა მისწრაფება ისეთი მეთოდების (მიდგომების) შემუშავებისადმი, რომლებიც დამაკმაყოფილებელი სიზუსტით მოგვცემს საშუალებას ვიწინასწარმეტყველოთ ნაღობის, ხოლო გაცივების შემდეგ ერთი მყარი ფაზის მეორე მყარ ფაზასთან შეჭიდულობის ხარისხი. ამ სფეროში მიღწეული შედეგების განხილვა მომდევნო თავის მიზანია.

## 12. ლითონის ადგეზიის, საკონტაქტო აქტიურობის და შეჭიდულობის თეორიული კრიტერიუმები

სადღეისოდ მიღებულია, რომ სხვადასხვა სახის ნაღობებისა (მათ შორის სილიკატურების) და ლითონთა შორის ფაზათაშორისო ურთიერთობები შემდეგი თეორიული კრიტერიუმების საფუძველზე იქნას განხილული:

- თერმოდინამიკურზე – რომელიც ორგანზომილებიან მონოატომურ სასაზღვრო ფენაში მიმდინარე რეაქციების ჯიბსის თავისუფალი ენერჯიის ცვლილებას ( $\Delta G^0_T$ ) განიხილავს;
- ენერგეტიკულზე – შესაბამისი ნაერთების, ატომიზაციის საშუალო ენერჯიების ( $U_{\text{ატ}}$ ) განსაზღვრაზე;
- ელექტროქიმიურზე – „ლითონი-ნაღობი“ სისტემის საზღვარზე წარმოქმნილი ელექტროდული პოტენციალის შეფასებაზე;



- ელექტრონულ-სტრუქტურულზე – დაფუძნებული ტომთა ელექტრონული გარსაცმების შეუვსებლობის ხარისხსა და სტაბილური ელექტრონული კონფიგურაციათა მქონე ატომთა სტატიკური წონის განხილვაზე;
- ელექტროსტატიკურზე – დაფუძნებული „დიელექტრიკი-მეტალი“ სისტემის საზღვარზე განმუხტავი პოტენციალისა და მუხტის სიმკვრივის შეფასებაზე.

ამ კრიტერიუმებით ფასდება ლითონთა ადგეზია და საკონტაქტო აქტიობა. რაც შეეხება შეჭიდულობას, მისი განხილვისას შეფასებას ექვემდებარება შუალედური ფენის წარმოქმნისას შესაძლებელი მოვლენები და მათი შედეგები (დიფუზურ-ქიმიური და ჟანგვა-აღდგენითი ურთიერთქმედებანი, გახსნა და ფიზიკური შერევა, აღსორბციულ-ფიზიკური დალექვა, მექანიკური ურთიერთშეჭრა).

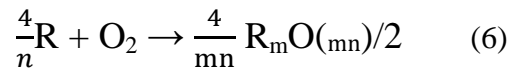
თვითოეული ზემოხაზოთვლილი მიდგომა საკმაოდ დამაკმაყოფილებლად ხსნის რიგი ლითონთა სილიკატურ ნადნობებთან საკონტაქტო ზედაპირზე შესაძლო მოვლენებს. არცთუ იშვითად საქმე სპილენძს როგორც კვლევის ობიექტსაც ეხება [11-15]. თუმცა, არ შეიძლება არ აღინიშნოს, რომ უმეტეს შემთხვევაში „ლითონი-ნადნობი“ სისტემის საკონტაქტო ზედაპირზე ან მის გარკვეულ მოცულობაში მიმდინარე პროცესების ლოკალური ურთიერთობები შეჭიდულობის დადგენაში ხელს გვიშლიან. ამისთვის საჭიროა ხანგრძლივი კვლევების ჩატარება ან საცნობარო ლიტერატურაში შესაბამისი ინფორმაციის მოძიება. ჩვენი აზრით ასეთი შესაძლებლობა თერმოდინამიკურ მიდგომებს „გააჩნია“, რაზეც ყურადღება შემდგომ გამახვილდება.

### 13. ადგეზიისა და საკონტაქტო აქტიურობის თერმოდინამიკური კრიტერიუმები

როგორც უკვე იქნა აღნიშნული, დანაფარის და სუბსტრატის საზღვარზე ქიმიური ბმები და მის შედეგად ახალი ქიმიური ნაერთები წარმოიქმნებიან. ითვლება, რომ ადგეზიის მუშაობა შესაბამისი ქიმიური ნაერთის წარმოქმნის ჯიბის თავისუფალი ენერგიის ტოლია. რაც უფრო უარყოფითია ენერგია, მით უფრო მოსალოდნელია ამ ნაერთის წარმოქმნა და მით უფრო დიდია ადგეზიის მუშაობა (6).

მაგალითად, „ლითონი-ოქსიდი“ საზღვარზე R-O ახალი ბმები წარმოიქმნება. ამიტომ სილიკატური (ოქსიდური) ნადნობების ლითონზე ადგეზია უნდა იზრდებოდეს ლითონის ჟანგბადისადმი თვისობის გაზრდით.

ნებისმიერი ვალენტობის ელექტროდადებითი ელემენტის ოქსიდის წარმოქმნის რეაქციას შემდეგი სახე აქვს:



სადაც  $n$  – ელემენტის ვალენტობაა;  $m$  – R-ის ატომთა რიცხვი ოქსიდის მოლეკულაში.

ამგვარი რეაქციის ჯიბსის თავისუფალი ენერგია ლითონის დისოციაციის დრეკადობით (ქანგბადის წონასწორული დრეკადობით) განისაზღვრება:

$$\Delta G^0_T = RT \ln P_{O_2} \quad (7)$$

ამ მოსაზრებებიდან გამომდინარე საინფორმაციო წყაროებში მოცემულია სტანდარტულ პირობებში ოქსიდთა წარმოქმნის ჯიბსის თავისუფალი ენერგიები (ცხრ. 2).

ცხრილში მოყვანილია მხოლოდ ის ოქსიდები, რომლებიც ჩვენი კვლევის ინტერესებში შედიოდა.

ცხრილი 2

**ოქსიდების წარმოქმნა თავისუფალ სტანდარტულ პირობებში (რეაქცია 6)**

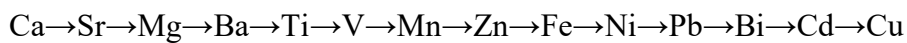
ოქსიდი	$\Delta G^0_{298}$ , კჯ/მოლი $O_2$	ოქსიდი	$\Delta G^0_{298}$ , კჯ/მოლი $O_2$
2 CaO	1208,7	2/3 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	495,3
2 SrO	1149,1	2 Fe <sub>0,95</sub> O	490,6
2 MgO	1139,7	2 H <sub>2</sub> O (თხ)	474,7
2 Li <sub>2</sub> O	1124,6	2 H <sub>2</sub> O (ა)	457,5
2/3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1055,5	2 CdO	457,1
ZrO <sub>2</sub>	1043,7	2/3 MoO <sub>3</sub>	445,5
2 BaO	1021,6	2 CoO	430,4
2 TiO	981,0	2 NiO	423,5
TiO <sub>2</sub> (რუტილი)	889,9	2 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	421,2
SiO <sub>2</sub> (კვარცი)	857,1	CO <sub>2</sub> (აირი)	394,6
SiO <sub>2</sub> (მინა)	849,6	2/3 As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	393,0
2/3 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (კრ)	795,9	2 PbO	376,1
2/3 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (მინა)	788,4	2/5 As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	313,0
2 Na <sub>2</sub> O	758,7	2 Cu <sub>2</sub> O	296,1
2 MnO	726,0	2 CO (ა)	274,5
2/3 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	706,8	2 CuO	256,2

2/3 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	706,1	2/5 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	540,0
2 ZnO	642,0	MoO <sub>2</sub>	534,7
2/3 Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	587,0	SnO <sub>2</sub>	520,3

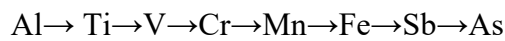
ცხრილში მოყვანილი მონაცემები და მათი განლაგება ნათლად მიუთითებს უანგბადისადმი თვისობის შემცირებაზე ( $\Delta G^0_{298}$ , კჯ/მოლი O<sub>2</sub>-ს ზრდაზე) CuO-დან CaO-მდე.

(4)-ს მიხედვით 1500K-ზე ელემენტთა უანგბადისადმი თვისობის შემცირების მწკრივები შემდეგი სახით შეიძლება წარმოვადგინოთ:

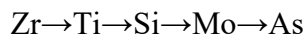
- მონოოქსიდებისთვის – RO:



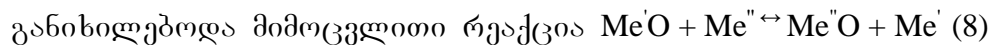
- R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> სახის ოქსიდებისთვის:



- RO<sub>2</sub> სახის ოქსიდებისთვის:



[4,7]-ში შემოთავაზებული იქნა ადგეზიის რაოდენობითი თეორია, რომელიც მიზნად “გამდნარი ლითონი - მყარი ოქსიდი” სისტემის გამყოფ ზედაპირზე ადგეზიის მუშაობის თეორიული საზომის დადგენას ისახავდა.



სადაც Me''- გამდნარი ლითონი, Me'O - მყარი ოქსიდია. ადგეზიის საზომად მიიღებოდა ზედაპირული ფიზიკის თავისუფალი ენერჯიის ცვლილება -  $\Delta G^0_{T,S}$ .

$$\Delta G^0_{T,S} = \Delta G^0_{T,(Me''O)} - \Delta G^0_{T,(Me'O)} \quad (9)$$

ამ ანგარიშში განიხილებოდა მონოატომური ზედაპირული განსაზღვრული სისქის ფენა, ზედაპირის ერთეულზე განთავსებული მორეაგირე ნივთიერებათა მოლთა (გრამ-ატომთა) რიცხვის გათვალისწინებით. ნაშრომში რიგი საინტერესო დასკვნაა გამოტანილი, რომელთა შორის ჩვენი ყურადღება ერთმა მიიპყრო: აქტიურად უანგვადი ლითონები კარგად “ეჭიდებიან” სილიკატურ მინებსა და ოქსიდებს, ხოლო კეთილშობილები – ნაკლებად.

ზემოთ მოყვანილი მონაცემები მკაფიოდ ნაღნობისა და ლითონის ზედაპირების პირველად ურთიერთქმედებათა აღწერას, რაოდენობრივზე მეტად, თვისებრივად გვთავაზობენ და ხელს გვიწყობენ ამ პროცესთა გააზრების საქმეში. არც ის უნდა დაგვავიწყდეს, რომ თეორიულად დადგენილი პირველადი პროცესების შედეგები უმეტესწილად (მეტადრე გარდამავალი ფენით

შეჭიდულობის განვითარების შემთხვევაში) არ იძლევიან ორი სხვადასხვა ბუნების მასალათა მჭიდრო შეკავშირების საიმედო პროგნოზირების საშუალებას.

ამ თვალსაზრისით მეტად მიმზიდველია ფაზათა შორის განვითარებული რეაქციათა თერმოდინამიკური შესაძლებლობათა განსაზღვრის მეთოდი. იგი ძირითადად ჯიბსის თავისუფალი ენერჯის მინიმიზაციის მეთოდს (ჯთემმ) ემყარება [8-14].

თერმოდინამიკის კანონებიდან გამომდინარე ნებისმიერი რეაქციის შეფასებისთვის ევექტურია გამოსახულებები:

$$\Delta G_{T,r}^0 = \Delta H_{T,r}^0 - T\Delta S_{T,r}^0 \quad (10) \quad \text{და} \quad \text{LgKp} = -\frac{\Delta G_{T,r}^0}{2,303 RT} \quad (11)$$

სადაც  $\Delta G_{T,r}^0$ ,  $\Delta H_{T,r}^0$ ,  $\Delta S_{T,r}^0$  – შესაბამისად ქიმიური რეაქციის ჯიბსის თავისუფალი ენერჯის, ენტალპიისა და ენტროპიის ცვლილებაა T ტემპერატურაზე.  $T = 298 \text{ K}$  და  $P = 1$  ატმ-ისას. ზემოხაზოვანი თერმოდინამიკური თვისებები  $\Delta G_{T,r}^0$ ,  $\Delta H_{298,r}^0$  და  $\Delta S_{298,r}^0$  სიმბოლოებით აღინიშნება.

298,15 K-ზე თვითოეული პარამეტრის და მისი ტემპერატურული დამოკიდებულების განსაზღვრა შემდეგი გამოსახულებებით შეიძლება:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298,r}^0 &= \sum(n_i \Delta H_{f,298}^0)_{\text{პრ}} - \sum(n_i \Delta H_{f,298}^0)_{\text{რეაგ.}} \\ \Delta S_{298,r}^0 &= \sum(n_i \Delta S_{f,298}^0)_{\text{პრ}} - \sum(n_i \Delta S_{f,298}^0)_{\text{რეაგ.}} \end{aligned} \quad (12)$$

და ა.შ., სადაც  $\Delta H_{298,r}^0$  – ნივთიერებათა წარმოქმნის სტანდარტული მოლური ენტალპიაა,  $\Delta S_{298,r}^0$  – სტანდარტული მოლური ენტროპია,  $n_i$  – ნივთიერების i ოდენობის მოლთა რაოდენობა.

$$\Delta H_{T,r}^0 = \Delta H_{298,r}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (13)$$

$$\Delta S_{T,r}^0 = \Delta S_{298,r}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (14)$$

სადაც  $\Delta C_p = \Delta \alpha + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}$ , ხოლო  $\Delta \alpha = \sum(n_i \alpha)_{\text{პრ}} - \sum(n_i \alpha)_{\text{რეაგ.}}$  და ა.შ.,

$\alpha, b, c' - C_{p,T} = f(T)$  ფუნქციის კოეფიციენტებია.

ჯთემმ-ის რეალიზაციის ჩვენს მიერ გამოყენებული ხერხები და თანმიმდევრობა ნახ. 1-ზე არის მოყვანილი. ამ მეთოდით სარგებლობისას [8]-ს ავტორები შემდეგ ოთხ შემთხვევას აღნიშნავენ:

- ქიმიური ბმა და შესაბამისად შეჭიდულობა არ წარმოიქმნება, თუ ტემპერატურათა მეტად ფართო დიაპაზონში  $\Delta G_{T,r}^0 > 0$ ;

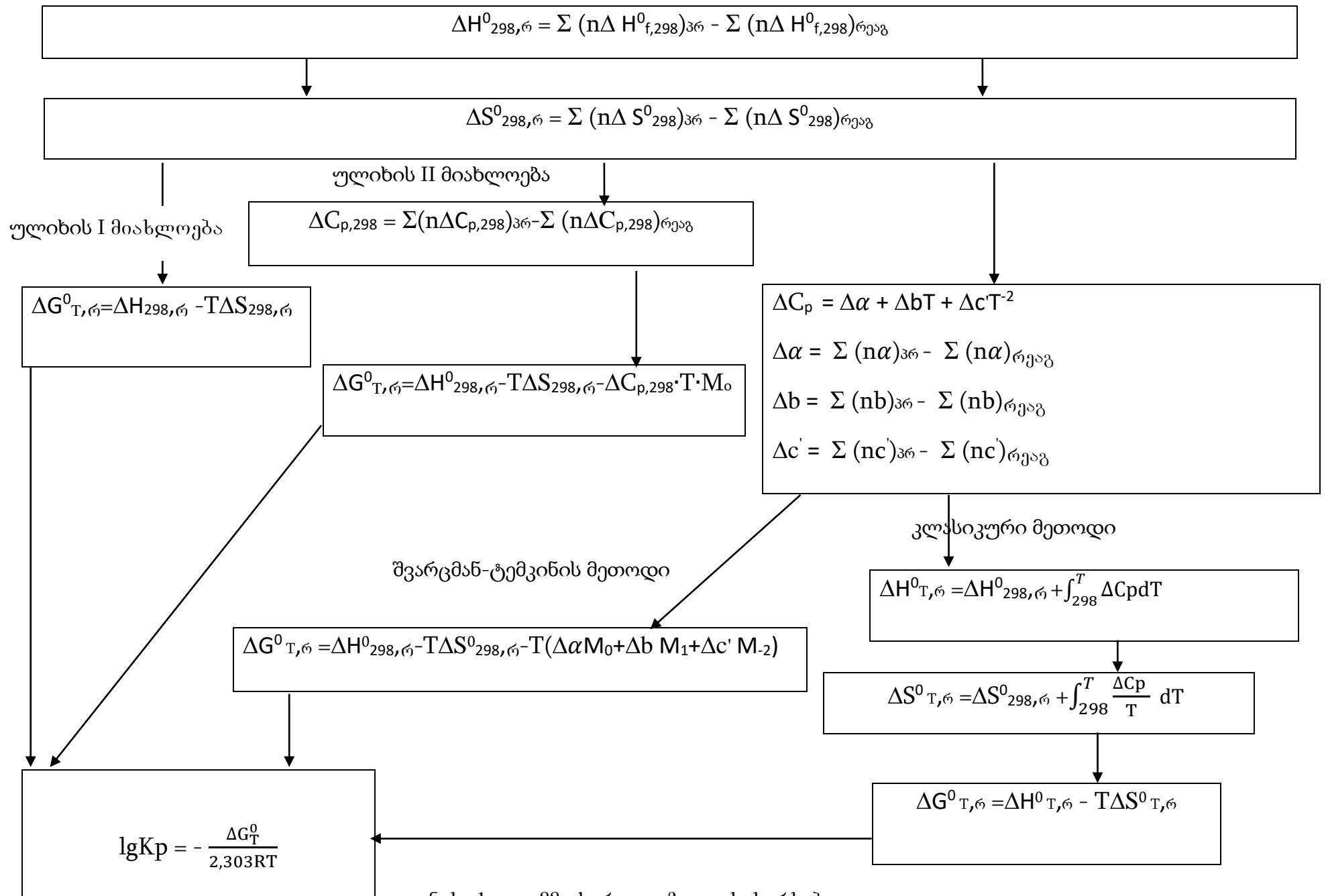
---

აქ და ყველგან „რ“ – რეაქცია, „პრ“ – პროდუქტი, „რეაგ“ რეაგენტი

- დანაფარი (კომპოზიტი) მიიღება, მაგრამ მისი ექსპლოატაციის ტემპერატურა მიღების (დანაფარის ფორმირების) ტემპერატურაზე უფრო მაღალი უნდა იყოს, თუ  $\Delta G^0_{T,r} < 0$  დაბალ და  $> 0$  მაღალ ტემპერატურებზე;
- დანაფარი მიიღება, მაგრამ მისი ექსპლოატაციის ტემპერატურა დანაფარის ფორმირების ტემპერატურაზე ნაკლები უნდა იყოს, თუ  $\Delta G^0_{T,r} > 0$  დაბალ და  $< 0$  მაღალ ტემპერატურებზე;
- მიღებული დანაფარი სწრაფად იშლება ან გარდაიქმნება ექსპლოატაციისას, თუ  $\Delta G^0_{T,r}$  ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში ყოველთვის ნაკლებია ნულზე.

ითვლება, რომ შეჭიდულობის თერმოდინამიკური შეფასების მეთოდი მოკლე დროში და რეალობასთან საკმოდ მიახლოებული შედეგების მიღების საშუალებას იძლევა. ეს კი მიგვიბრუნებს, რომ ჯთემში პროგნოზირების ეფექტურ მეთოდთა რიცხვს შეიძლება მივაკუთვნოთ.

აქ ერთი სირთულეა – არც თუ იშვიათად, მეტადრე რთული და რიგი კლასის მარტივი ნაერთების თერმოდინამიკური პარამეტრების სტანდარტული მოლური სიდიდეები უცნობია. ამ სირთულეების გადალახვა შესაძლოა სხვადასხვა ავტორთა მიერ შემოთავაზებული საანგარიშო მეთოდებით (8-14). რიგ მათგანს ჩვენ კლავ დაუბრუნდებით ანგარიშის შესაბამის ნაწილში.



ნახ. 1 ჯთამმ-ის რეალიზაციის ხერხები და თანმიმდევრობა

#### 14. შიდა დაჭიმულობები დრეკად საფარში (დანაფარში)

ლითონსა და მასზე დატანილ ბუნებით განსხვავებულ მასალას შორის საფარში სახიფათო დაჭიმულობების წარმოქმნა შესაძლებელია. ამის მიზეზი კონტაქტში შესული მასალების თვისებების და პირველ რიგში თერმიული გაფართოებების (თგ) განსხვავებაა.

ანსხვავებენ საფარში არსებული დაჭიმულობების ორ ჯგუფს – მუდმივ (ნარჩენ) და დროებით (თერმულ) დაჭიმულობებს. პირველი თგ-ს განსხვავებითაა გამოწვეული, მეორე - ტემპერატურული (სითბური) დარტყმებით.

ექსპლოატაციისას უმეტეს შემთხვევაში შეჭიმულობის სიმტკიცის შემცირების და დანაფარის სწრაფი დაშლის მიზეზი შიდა დაჭიმულობები ხდება.

კუმშვაზე სიმტკიცის გარკვეული ზღვრების გადალახვისას დანაფარები წყდებიან ფუძის ბრტყელ ან მომრგვალებულ ზედაპირს, ხოლო გაჭიმვაზე ამ ზღვრის გადალახვისას დანაფარში ბზარები ჩნდება. ამავე დროს დადგენილია, რომ სჯობს დანაფარს ზეზღვრული სიმტკიცე გააჩნდეს კუმშვაზე, ვიდრე ზეზღვრული სიმტკიცე გაჭიმვაზე. ეს იმ ფაქტიდან გამომდინარეობს, რომ ძალების (გამჭიმავი, შეკუმშვადი) მოქმედებისას მასალათა უმრავლესობას მნიშვნელოვნად მეტი სიმტკიცე კუმშვისას აქვს.

დრეკად დანაფარებში მექანიკურ დაჭიმულობათა გაანგარიშებისადმი მრავალი ნაშრომია მიძღვნილი [1-4, 18, 19]. მათი ანალიზით ირკვევა, რომ უმარტივეს შემთხვევაშიც კი (ბრტყელი ფირფიტა) ამ დაჭიმულობათა (დაძაბულობათა) ანგარიშით ზუსტი შედეგების მიღწევა მეტად რთული ამოცანაა. ამავე ანალიზის საფუძველზე შეიძლება ჩამოყალიბდეს ხუთი საშუალება, რომელთა გამოყენებით შესაძლებელია საფარში დაჭიმულობათა შემცირება:

- ფუძისა და საფარის თვისებების შეთანხმება;
- საფარის სისქის რეგულირება;
- ზედაპირის სიმრუდის შემცირება;
- საფარსა და ფუძეს შორის გარდამავალი ფენის შექმნა;
- დანაფარის სტრუქტურის მართვა.

წინამდებარე ნაშრომში ამ თანმიმდევობითაა მოკლედ განხილული დაძაბულობათა შესახებ საინფორმაციო წყაროებში არსებული მონაცემები.

ფუძისა და დანაფარის შერწყმისას შექმნილი დაძაბულობათა ანგარიშისას ორ შემთხვევას განიხილავენ – ხისტად დამაგრებული ფირფიტისა და თავისუფლად დეფორმირებადის. პირველში მეტი დაძაბულობა იქმნება, ვიდრე მეორეში.

თუ განვიხილავთ ხისტად დამაგრებულ ფირფიტას, რომელსაც ცალი მხრიდან აქვთ დანაფარი, შემდეგი დაშვებებია მიღებული:

- კვეთის გასწვრივ დაძაბულობები ერთნაირია;
- ფირფიტა ნელა ცივდება ანუ ფირფიტაში ტემპერატურული გრადიენტი არ არსებობს.

ამ დაშვებათა გათვალისწინებით დანაფარში დაძაბულობები ( $P_d$ ) შეიძლება ვიანგარიშოთ განტოლებით:

$$P_d = \frac{(\alpha_d - \alpha_l)\Delta T}{\frac{1-\mu_d}{E_d} + \frac{1-\mu_l}{E_l} \cdot \frac{h_d}{h_l}} \quad (16),$$

$$\text{ხოლო } P_l = -P_d \frac{h_d}{h_l} \quad (17)$$

სადაც  $\alpha_d$ ,  $E_d$ ,  $\mu_d$  და  $h_d$  – დანაფარის  $\Delta T$  ინტერვალში საზოგადოებრივი თერმული გაფართოების ტემპერატურული კოეფიციენტი (ხოგტკ), დრეკადობის მოდული, პუანსონის კოეფიციენტი, დანაფარის სისქე (შესაბამისად). ხოლო  $\alpha_l$ ,  $E_l$ ,  $\mu_l$  და  $h_l$  – ლითონის იგივე თვისებები.  $P_l$  – ლითონში არსებული დაჭიმულობები  $P_d$  –ს საწინააღმდეგო ნიშნით.

ჩვენ ყურადღებას ამ განტოლებებზე შევაჩერებთ, რადგან განხილული შემთხვევისგან განსხვავებულ პირობებში (მაგალითად, თავისუფლად დეფორმირებადი ფირფიტის შემთხვევაში) მოვლენები იმდენად რთულდებიან, რომ მათი აღწერა უმეტეს შემთხვევაში პრაქტიკულად შეუძლებელი ხდება.

განტოლებებიდან (16, 17) გამომდინარე ნათელია, რომ თვისებათა შეთანხმება პირველ რიგში შერწყმაში მოსული მასალათა ხოგტკ-ების მიახლოებას ნიშნავს.  $\alpha_d = \alpha_l$ -სას დაძაბულობები დანაფარსა და ლითონში პრაქტიკულად არ ჩნდებიან. ამის მიუხედავად, რეკომენდირებულია  $\alpha_d$ -ს რამდენადმე მეტობა, რაც მომინანქრების პრაქტიკაშიც ფართოდ გამოიყენება.

მომინანქრების თეორიასა და პრაქტიკაში არაერთი ნაშრომი არსებობს, რომელშიც შემოთავაზებულია ლითონზე დატანილი მინანქრის საფარში წარმოშობილი დაძაბულობათა ანგარიშისადმი მიდგომა [15]. დიტცელი, მაგალითად (16) გამოსახულებას იყენებდა და აღნიშნავდა არც თუ რეალურად მიღებულ სიდიდეებთან თანხვედრის ანგარიშის შედეგებს. დაიჰელმანი მინანქრის ფენაში განვითარებული დაძაბულობათა საანგარიშოდ T-ტემპერატურაზე (18) გამოსახულებას გვთავაზობს, რომლითაც  $P_l$ -ს განსაზღვრაც შეიძლება (17)



გამოსახულების დახმარებით. დაიჰკლმანის მიერ მიღებული შედეგები საკმარის შესაბამობაში იყვნენ გაანგარიშებულებთან.

$$P_{ა,ტ} = \frac{(\alpha_{ლ}-\alpha_{გ}) \cdot E_{გ}}{1-\mu_{გ}} \left( 1 - \frac{E_{გ} \cdot h_{გ}}{E_{ლ} \cdot h_{ლ}} \cdot \frac{1-\mu_{ლ}}{1-\mu_{გ}} \right) \quad (18)$$

ჩა-ს შეცვლით 2ჩა-ზე შეიძლება გაანგარიშდეს ორმხრივ მომინანქრებულ ფირფიტაში განვითარებული დაძაბულობები. იმ შემთხვევაში, თუ ფირფიტა მრავალფენიანია (მაგალითად, ლითონი-ფუძე მინანქარი (გრუნტი) – დამფარავი მინანქარი) შეიძლება ოელისა და დიტცელის (16, 20) მიერ შემოთავაზებული გამოსახულებებით ვისარგებლოთ:

$$P_{გ} = \frac{E_{გ}^*}{h_{გ}} \cdot \frac{E_{გ}^* \alpha_{გ,დ} - E_{ლ}^* \alpha_{ლ,გ}}{\Sigma E_{ლ,გ,დ}^*} \quad (19)$$

$$P_{დ} = \frac{E_{გ}^*}{h_{გ}} \cdot \frac{E_{ლ}^* \alpha_{ლ,გ} + E_{გ}^* \alpha_{გ,დ} + E_{ლ}^* \alpha_{გ,დ}}{\Sigma E_{ლ,გ,დ}^*} \quad (20)$$

სადაც  $E^* = Ed(1-\mu)$ ;  $\alpha_{ლ,გ} = (\alpha_{ლ} - \alpha_{გ}) \Delta T_{გ}$  და

$$\alpha_{გ,დ} = \alpha_{გ} \Delta T_{დ} - \frac{(E_{ლ}^* \alpha_{ლ} + E_{გ}^* \alpha_{გ})(\Delta T_{გ} - \Delta T_{დ})}{E_{ლ}^* + E_{გ}^*}$$

უკანასკნელ განტოლებაში  $\Delta T_{გ}$  და  $\Delta T_{დ}$  – გრუნტისა და დამფარავი მინანქრების გამყარებისა და ოთახის ტემპრატურათა სხვაობაა. აქ და დანარჩენ შემთხვევებში აღნიშვნები გ, დ და ლ გრუნტს, დამფარავ მინანქარსა და ლითონს შეესაბამება.

აღნიშნული გამოსახულებები ხისტად დამაგრებულ ფირფიტაში განვითარებულ მოვლენებს აღწერენ და განსხვავდებიან თავისუფლად დეფორმირებად ფირფიტასა და გამრუდებული ზედაპირის მქონე მომინანქრებულ ნაკეთობებში განვითარებულ დეფორმაციათა საანგარიშო ფორმულებისგან. მათ შესახებ ინფორმაცია მრავალ ნაშრომშია და მათ შორის [1-4]-ში.

რამოდენიმე სიტყვით მინანქრის და ლითონის სისქეების დაძაბულობების სიდიდეებზე გავლენას შევეხებით. (16) და (18) გამოსახულებებიდან გამომდინარეობს, რომ მინანქარში დაძაბულობები მით უფრო ნაკლებია, რაც უფრო მცირეა მისი სისქე. ლითონის შემთხვევაში ადგილი აქვს საპირისპირო მოვლენებს.

## 1.5. ზოგი რამ სპილენძსა და მისი ოქსიდების შესახებ

წინამდებარე მიმოხილვაში [21-26] ნაშრომებში წარმოდგენილი მონაცემები მოიყვანება.

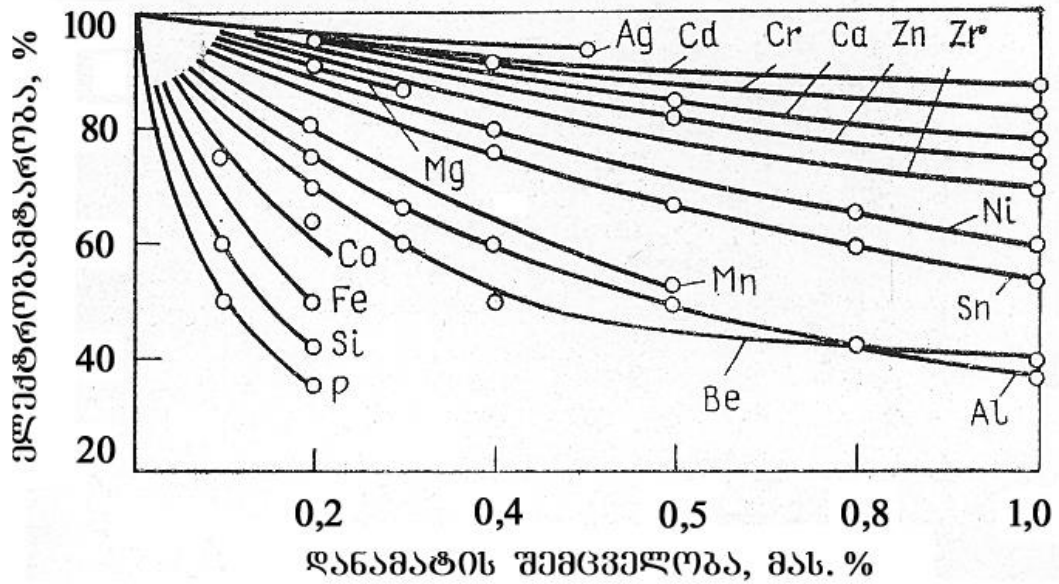
სპილენძი პერიოდული სისტემის პირველი (IB) ჯგუფის ელემენტია, რომლის ატომური მასა 63,546, რიგითი ნომერი 29, დნობის ტემპერატურა 1356K, ხოლო დუღილის ტემპერატურა 2633K.

მას წახნაგდაცენტრირებული კუბური გისოსი გააჩნია,  $\alpha = 0,316076$ მ-ს ტოლი პარამეტრით. 297K-ზე მისი სიმკვრივე 8,94 კგ/მ<sup>3</sup>-ს, სისალე 350 მპა-ს, ხოლო სიმტკიცე 22 მპა-ს ტოლია. სპილენძის სხვა თვისებებიდან გამოვყოფთ: დნობის ფარული სითბო – 205 ჯ/გ; აორთქლების ფარული სითბო – 6,34 კჯ/გ; კუთრი სითბოტევადობა – 0,385 კჯ/(კგ.K); კუთრი სითბოგამტარობა – 387ვტ/(სმ.K); ხოგტკ –  $168 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ; კუთრი ელექტროგამტარობა –  $172 \cdot 10^{-6}$  ომ.სმ; ნორმალური დრეკადობის მოდული – 125გპა; ძერის მოდული – 46,4 გპა; პუანსონის კოეფიციენტი – 0,34.

სპილენძი წარმოქმნის უწყვეტ მყარ ხსნარებს Au, Ni, Pa, Pt, Mn-თან. Ag მყარ სპილენძში უწყვეტად არ იხსნება. ზემოთ ჩამოთვლილი ლითონებიდან ტექნიკურ მიზნებში Ni და Mn გამოიყენება.

ელემენტებიდან, რომლებიც აღნაგობითა და თვისებებით სპილენძისგან ძლიერ განსხვავდებიან და თხევად მდგომარეობაში მასში სრულად არ იხსნებიან, გამოვყოფდით ჟანგბადს, ქრომსა და მოლიბდენს. მალეგირებელი ფუნქციის შემსრულებელ მინარევთა ელექტროგამტარობაზე გავლენა გამოსახება სმირიაგინისა და მისი თანამშრომლების [21] მიერ შემოთავაზებულ გრაფიკში (ნახ.2).

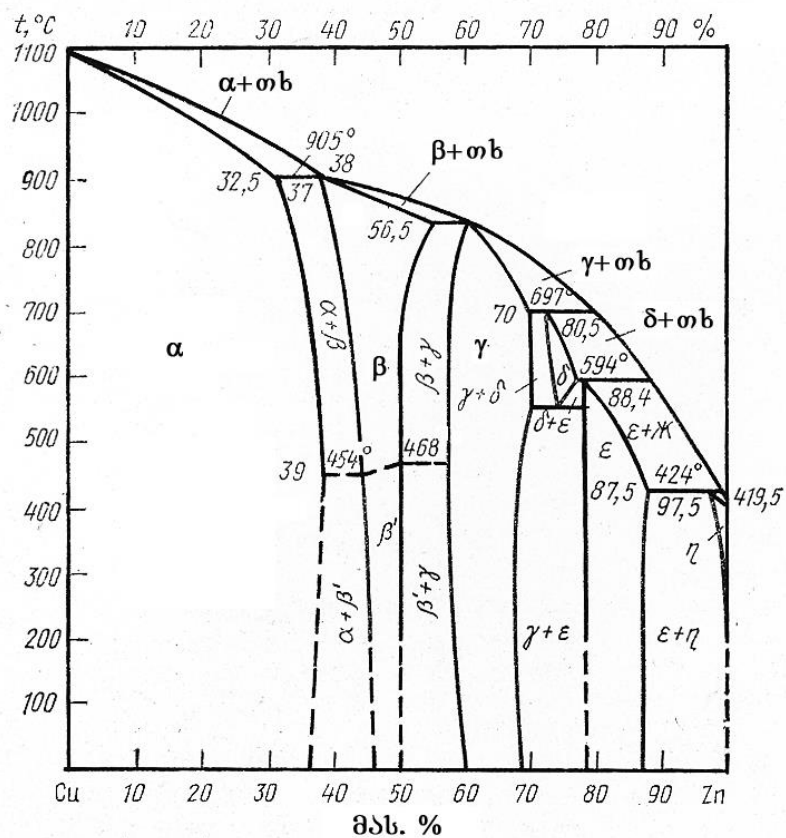
დადგენილად ითვლება, რომ სპილენძის შენადნობებში, რომლებსაც  $3/2=1,5$ -ს ტოლი ელექტრონული კონცენტრაცია ახასიათებთ ჩვეულებრივ მოცულობაცენტრირებულ გისოსებს წარმოქმნიან.



ნახ. 2. მალეგირებელი ელემენტებისა და მინარევების გავლენა სპილენძის ელექტროგამტარობაზე

ამის კლასიკური მაგალითია CuZn ნაერთი, რომლის საფუძველზე  $\beta$ -თითბერებად სხენებული მყარი ნაერთები მიიღებიან. ამ ნაერთში სპილენძის ერთ სავალენტო და ცინკის ორ სავალენტო ელექტრონებზე ორი ატომი მოდის, ანუ ნაერთი ელექტრონული კონცენტრაცია  $3/2$ -ს ტოლია. ამავე ტიპის ნაერთებს მიეკუთვნებიან CuBe, Cu<sub>3</sub>Al, Cu<sub>5</sub>Si, Cu<sub>5</sub>Sn და ა.შ.  $\gamma$ -თითბერების ელექტრონული კონცენტრაცია (ე.კ.)  $21/13=1,62$ -ს ტოლია. ამ შემთხვევაში ერთ ელემენტარულ უჯრედზე 52 ატომიანი რთული კუბური გისოსი (Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>, Cu<sub>2</sub>Cd<sub>8</sub> და ა.შ.) ყალიბდება.  $\epsilon$ -თითბერებში ე.კ.  $7/4=1,75$ -ს ტოლია და მკვრივად ჩაწყობილი ჰექსოგონური სტრუქტურა წარმოიქმნება. რაც შეეხება  $\alpha$  ფაზას, მასში აღნიშნული ფარდობა 1,4-ს ტოლია. ნახ. 3-ზე Cu-Zn მდგომარეობის დიაგრამა მოიყვანება, რომლის საშუალებით ზემოთ აღნიშნული შენადნობების ტემპერატურული უბნები შეიძლება განისაზღვროს [2].

მომინანქრების მიზნით იყენებენ თითბერს (მათ ტომპაკებსაც უწოდებენ), მელქიორს, ნეიზილბერს და ბრინჯაოს. მოსამინანქრებლად გამოყენებადი სპილენძისა და მისი შენადნობების ქიმიური შედგენილობები და რიგი თვისებები ცხ. 3-ში არის მოყვანილი [2].



ნახ. 3 სპილენძი-ცინკი მდგომარეობის დიაგრამა

ცხრილი 3

მომინანქრების მიზნით გამოყენებადი Cu და მისი შენადნობები

ელემენტები, თვისებები	Cu და მისი შენადნობები				
	ტექნიკური	თითბერი	ბრინჯაო	ნეიზილბერი	მელქიორი
Cu	99-99,5	89,00-91,00	91,3-90,2	58-66	78,4-62,0
Sn	1-0,5	0,1	7,9-9,0	-	-
Ni		0,5	-	11-26	18,0-33,0
Fe		0,1	0,05	0,3	0,5-1,0
Pb		0,03	0,05	0,05	-
Zn		10,07-8,07	0,3	30,05-7,05	-
Al		0,1	-	-	-
Mn		0,1	-	0,6	0,5-1,0
P		-	<0,4	-	Cr 2,6-3,0
სიმკვრივე, γ, გრ/სმ <sup>3</sup>		8,9	8,8	8,8	-

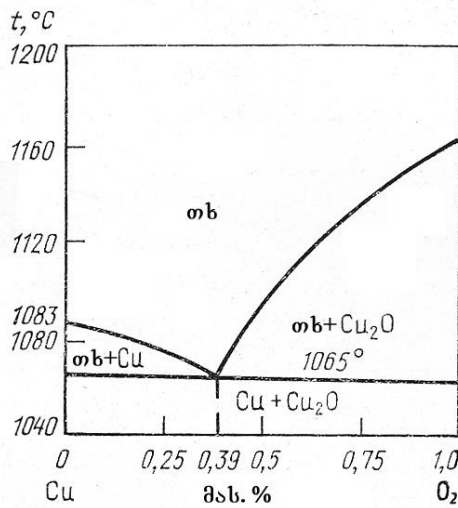
დრეკადობის მოდული E, გპა	125	225	-	-	-
სიმტკიცე კუმშვისას ნ, გპა	0,22-0,30	-	0,4-0,5	-	400
სოფტკ, $\alpha \cdot 10^{-7}$ , K <sup>-1</sup>	180	180	180	-	-
კუთრი სითბოგამტარობა, $\lambda$ , ვტ/გ·კ	360	155	50	-	-

ჩვენი აზრით, მომინანქრების თვალსაზრისით მეტად მნიშვნელოვანია Cu-O<sub>2</sub>, Mn-Cu-O, Ni-Cu-O, Si-Cu-O სისტემების მდგომარეობის დიაგრამები [21-24]. სისტემა Cu-O<sub>2</sub> [21]-ში მარტივი ევტექტიკით არის წარმოდგენილი (ნახ.4), რომლის დნობის ტემპერატურა 1338K-ს ტოლია. აღინიშნება, რომ ჟანგბადის ხსნადობა სპილენძში მეტად მცირეა და 1338K-ზე 0,011 მას. %-ს შეადგენს.

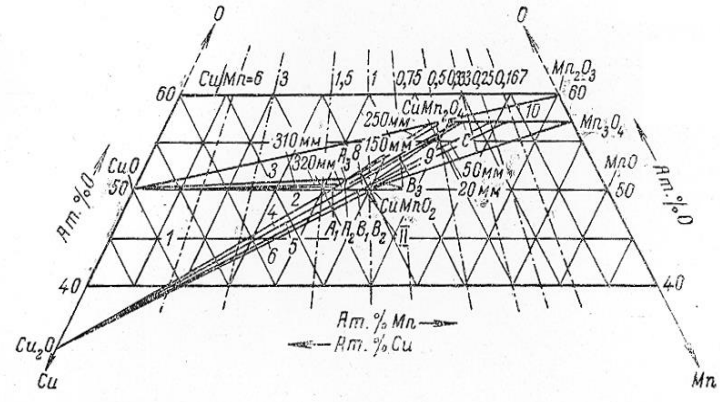
სმითი და რობერტსი ჯერ კიდევ XX საუკუნის 20-იან წლებში გეთავაზობენ Cu-CuO –ს დიაგრამას, რომელზეც ზემოთ აღნიშნულის გარდა აღინიშნებოდა Cu<sub>2</sub>O-CuO-L ევტექტიკა Cu-ს 80 და ჟანგბადის 20 მას. %-სას. ამ ევტექტიკის ტემპერატურა 1333K-ია. [25]-ში არის მითითებები, რომ არსებობს მყარ ხსნართა ფართო უბანი MgO-ს, Cu<sup>2+</sup>-სა და Cu<sup>+</sup>-ს არსებობით.

მოგვიანებით დადგენილი იქნა, რომ CuO-ს MgO-ში ზღვრული ხსნადობა 21 მოლ. %-ს აღწევს და რომ არსებობს Cu<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub> ნაერთი, ხოლო CuO-ში MgO-ს ხსნადობა 1%-ს არ აღემატება და შესაძლებელია Cu<sub>3</sub>MgO<sub>4</sub> –ს შედგენილობასთან მიახლოებული არასტექიომეტრული ნაერთის წარმოქმნაც [22]. იგივე ცნობარის თანახმად შესაძლებელია CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> შედგენილობის შპინელის წარმოქმნა, რომელთანაც თანაარსებობენ 1,16 CuO · 0,84 MnO და 1,1CuO·0,9MnO ნაერთები. არ გამოირიცხება Cu<sub>1+x</sub>Mn<sub>1-x-y</sub>O<sub>2+x</sub> (სადაც x = 0,06, ხოლო y = 0,048) ფაზა, რომელიც CuO-სა და შპინელებთან თანაარსებობს. გარდა ამისა წარმოიქმნება CuMg<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Cu<sub>1-x</sub>Mn<sub>2+x</sub>O<sub>2</sub>(x=0,212) მყარი ხსნარი. სისტემაში Cu-Si-O სილიკატები, Cu<sup>+</sup> და Cu<sup>2+</sup> არ წარმოიქმნება (ნახ. 5).

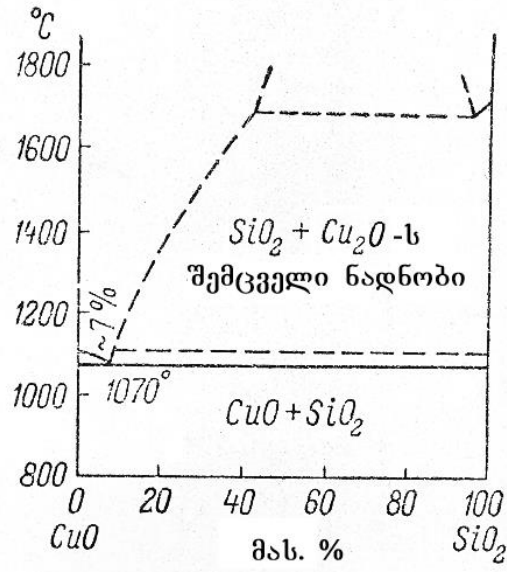
ის, რომ სპილენძის სილიკატები არ წარმოიქმნებიან, სხვა ნაშრომებითაც დასტურდება [23].



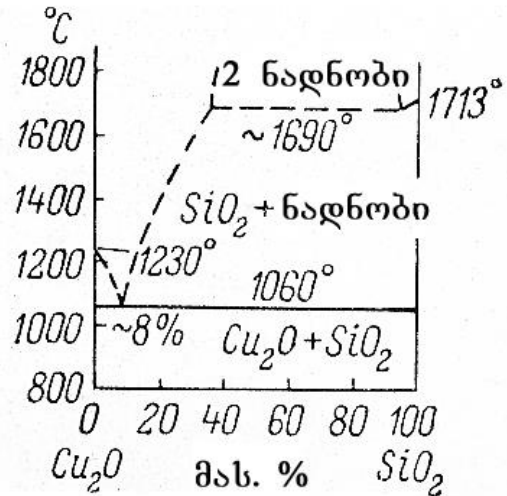
ნახ. 4 Cu-Cu<sub>2</sub>O სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა



ნახ. 5 Cu – Mn-O სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა



ნახ. 6. CuO – SiO<sub>2</sub> სისტემის დგომარეობის შესაძლებელი დიაგრამა, აგებული იმ შემთხვევისთვის, როდესაც CuO-ს დაშლა უმნიშვნელო იყო (არაწონასწორული სისტემა)



ნახ. 7 Cu<sub>2</sub>O -SiO<sub>2</sub> სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა (CuO-ს შემცველობა არაუმეტეს 5%-სა)

აღინიშნება, რომ არსებობენ მარტივი ვეტეკტიკები  $\text{CuO-SiO}_2$  და  $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$ , რომელთა შედგენილობაშია  $\approx 7$  მას %  $\text{CuO}$  (ნახ. 6) და  $\approx 8$  მას %  $\text{Cu}_2\text{O}$  (ნახ. 7), ხოლო ტემპერატურები  $\approx 1343\text{K}$ -ია.

ბორხერტმა და კრიომერმა შეისწავლეს რა  $1073\text{-}1323\text{K}$  ინტერვალში ურთიერთქმედებანი  $\text{MgO-CuO-SiO}_2$  სისტემაში, მივიდნენ დასკვნამდე, რომ  $\text{Cu}^{2+}$  იონებს შეუძლიათ შეცვალონ  $50\%$ -მდე  $\text{Mg}^{2+}$  რის შედეგად  $(\text{Mg, Cu})\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$  მყარი ხსნარი მიიღება. მიღება გაიოლებულია  $\text{Cu}^{+}$ -ს თანაარსებობისას, მაგრამ მისი გისოსში შესვლა არ იყო დაფიქსირებული. დადგინდა, რომ ტემპერატურის ზრდით სპილენძის შემცველობა მყარ ხსნარში მცირდება და  $1323\text{K}$ -ზე პრაქტიკულად არის მხოლოდ პროტონსტატიტი.

მყარი ხსნარები  $0\text{-}33$  მოლ %  $\text{CuO}$ -ს ინტერვალში  $\text{NiO}$ -შიც დადგინდა. რაც შეეხება  $\text{CuO}$ -ში  $\text{NiO}$ -ს ხსნადობას, მას  $\approx 4$  მოლ %-ით აფასებენ [26].

## 1.6. სპილენძისა და მისი შენადნობებისთვის განკუთვნილი მინანქრების შედგენილობისა და შეჭიდულობის არსებული წარმოდგენების შესახებ

ხანგრძლივი დროის განმავლობაში სპილენძის და მისი შენადნობებისგან დამზადებული ნაკეთობების მომინანქრება ძირითადად საიუველირო, საეკლესიო ნაკეთობების, მხატვრული პანოების, სამკაულების, სამკერდე ნიშნებისა და საყოფაცხოვრებო ნივთების დასამზადებლად გამოიყენებოდა. ამისათვის სუფთა სპილენძთან ერთად მელქიორს, ნეიზილბერს, თითბერსა და ბრინჯაოს იყენებდნენ.

სპილენძი და მისი შენადნობები ძვირფასი თვისებების გამო (მაღალი ელექტრო და სითბოგამტარობა, დაყალიბებისადმი მიდრეკილება და ა.შ.) უკანასკნელ დროს ფართოდ გამოიყენება მაღალი სიხშირის დენით ნაკეთობათა წრთობის ინდუქტორად, თბომცველებად, ელექტრული დენის გამტარებად, ნახევარგამტარებად და სხვა დანიშნულების ნაკეთობების დასამზადებლად. იმისათვის, რომ ფერადი ლითონებიდან (სპილენძისა და მისი შენადნობებიდან) დამზადებულმა ნაკეთობებმა გაუძლონ ექსლოატაციის ექსტრემალურ პირობებს მიმართავენ მათი ზედაპირის დაცვას სხვადასხვა სახის დანაფარებით (მათ შორის მინანქრებით).

როგორც პირველ, მეორე სფეროში ნაკეთობათა მომინანქრებისათვის აუცილებელია მინანქრისა და ლითონის ხოტკ-ს სიდიდეთა ერთმანეთთან მიახლოება, მჭიდრო შეჭიდულობის უზრუნველყოფა და ნაკეთობის ზედაპირისთვის

გარკვეული თვისებების მინიჭება. აქ მხოლოდ ერთი საშუალებაა – მოიძიოს ისეთი შედგენილობის მინანქრები, რომლებიც უზრუნველყოფენ ნაკეთობების ზედაპირისადმი წაყენებულ გარკვეულ მოთხოვნებს.

მხატვრული მინანქრებისათვის გარდა ხოგტკ-ს მიმართ მოთხოვნის დაკმაყოფილებისა, რომელიც ირიბად შეჭიდულობასაც განსაზღვრავს, ძირითადი მოთხოვნილებები ესთეტიკური ხასიათისაა. ამ სფეროში შემოთავაზებულია მინანქრების არც თუ მცირე ოდენობა. რიგი მათგანი ცხრ. 4-შია მოყვანილი, რომლებიც ვერცხლის, ოქროსა და სპილენძისგან დამზადებული ნაკეთობებისთვის არის რეკომენდირებული. აქვე მითითებულია საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტში დამუშავებული მინანქრები [1,2,27,28].

[1]-ში აღინიშნება, რომ ცხრილში მოყვანილი გამჭვირვალე მინანქრების ხშობისთვის SnO-ს გარდა ფტორიდები გამოიყენება, შედეგისათვის CoO, NiO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O.

ცხრილი 4

**მინანქრების შედგენილობები**

ოქსიდები	შემცველობა, მას %			
	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	14,0-35,0	44,0	22,5	34,0-52,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0-15,0	4,0	11,9	10,0-12,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	7,0	3,5	2,0-6,0
BaO	-	8,0	26,2	-
CaO	20,0-მდე	5,0	8,6	-
CuO	5,0	-	5,0	-
PbO	20,0-30,0	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	3,0	18,1	12,7	18,0-26,0
K <sub>2</sub> O		13,9	9,6	8,0-12,0
SnO	-	-	-	3,0-16,0
Li <sub>2</sub> O	-	-	-	3,0-4,0
ZnO	-	-	-	2,0-10,0

1, 2, 3 – სანქტ-პეტერბურგის ტექნოლოგიური ინსტიტუტი [1, 2];

4 – საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი [27, 28]



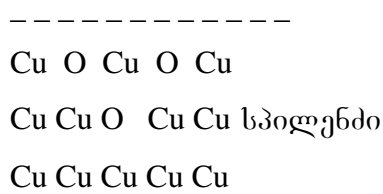
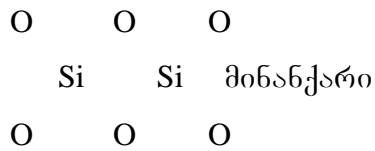
შრომისა და გარემოს უსაფრთხოების გამკაცრებული მოთხოვნების გამო, საერთაშორისო ჯანდაცვისა და ეკოლოგიის შესაბამისი საერთაშორისო ორგანიზაციების რეკომენდაციით საჭირო გახდა კალას ოქსიდის ამოღება შემადგენლობიდან და ტყვიის ოქსიდის შემცველობის შეზღუდვა. ამის გათვალისწინებითაა ავტორთა მიერ [1] ახალი შედგენილობათა შემუშავება (ცხრ. 4-ში, 2, 3). არ არის PbO სტუ-ში შექმნილ მინანქარში (28), მაგრამ მასში კალას ოქსიდის მნიშვნელოვანი რაოდენობაა.

მხატვრული და ტექნიკური მომინანქრებისთვის (სპილენძის მაღალტემპერატურული კოროზიისგან დაცვისთვის) ზუბეხინისა და თანაავტორების მიერ მიღებულია მინანქრები  $R_2O-CaO-MgO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  და  $R_2O-CaO-BaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  სისტემების საფუძველზე. მათში შეიყვანებოდა  $Fe_2O_3$ -ს,  $MnO_2$ -სა და სხვა საღებავების მცირე ოდენობა. დანაფართა შეღებისთვის პიგმენტებიც, ხოლო მსშობებად  $ZnO_2$  და  $TiO_2$  გამოიყენებოდა.

არ შეიძლება არ აღინიშნოს სპილენძისა და მათი შენადნობებისათვის განკუთვნილი მინანქრებისადმი მიძღვნილი ნაშრომთა სიმცირე. ჩვენი აზრით, ამის ძირითადი მიზეზი შეიძლება ამ ლითონთა მინანქრით დაცვის სფეროში უახლესი კვლევის შედეგების გამოქვეყნებისგან თავის არიდების პოლიტიკა იყოს. რაც ახალ საშუალებათა ან მასალათა ნებისმიერ სფეროში, პიონერული დამკვიდრების პერიოდში ხშირი მოლენაა.

რაც შეეხება სპილენძისა და მისი შენადნობების მომინანქრების პერიოდში მინასა და ლითონს შორის განვითარებულ პროცესს, უნდა აღინიშნოს ამ სფეროში გაბატონებული შემდეგი შეხედულება.

ავტორთა [1-3] თანახმად სპილენძისა და მინანქარს შორის ადგეზია და შემდგომი შეჭიდულობა ჟანგბადური “ხიდებით” ხორციელდება. ბმები იმით წარმოიქმნება, რომ მინანქრით სპილენძისა და მისი შენადნობების დასველება ჟანგბადის ატომთა დიფუზიით (ლითონთა გისოსის გავლით) განისაზღვრება. ზედაპირზე წარმოქმნილი და ლითონის ზედაპირულ ფენებში გახსნილი ჟანგბადის იონები წარმოქმნიან რა ბმებს მინანქრის სტრუქტურასთან იძლევიან შეჭიდულობას. შესაბამისად შეჭიდულობას შემდეგი სქემით წარმოადგენენ (ნახ.8).



ნახ. 8 სპილენძის შეჭიდულობის სქემა მინანქართან

მაშასადამე, აღნიშნული შეჭიდულობის ძირითადად ფაქტორად მინანქრის სასაზღვრო ფენის ოქსიდებით გაჯერება მიიჩნევა: - Cu – Cu – O – Si – O -.

აქედან გამომდინარეობს, რომ რადგან უწყვეტი Si – O – Cu ქიმიური ბმა უმთავრესი ვალენტობებით სორციელდება, შეჭიდულობა სპილენძის უოქსიდო ზედაპირთანაც უნდა იყოს. თუმცა დაიშვება ოქსიდური შუალედური ფენის წარმოქმნაც.

### 1.7. საინფორმაციო წყაროებში არსებული მონაცემების ძირითადი დასკვნები და კვლევის მიზნის დასაბუთება

პირველ თავში მოხსენებული და სხვა მონაცემების ანალიზის საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ორი ბუნებით სხვადასხვანაირი მასალის შერწყმის სფეროში შესრულებულია მრავალი კვლევა დაკავშირებული გამოფ ზედაპირზე და მის ახლობლად არსებულ ფენებში შესაძლო ურთიერთქმედებებთან და მათი შედეგების თეორიულ ასპექტებთან. ირკვევა, რომ მყარ ფაზათა საიმედო შერწყმის მიღება მრავალი ფიზიკური, ქიმიური და ფიზიკურ-ქიმიური მოვლენათა გათვალისწინებას მოითხოვს.

ლითონებისა და მინისებური მყარი ამორფული მასალის – მინანქრის შერწყმისას საკონტაქტო ზედაპირსა და შუალედურ ფენაში განვითარებული მოვლენები ზოგადად დადგენილ კანონზომიერებას ძირითადად ემორჩილებიან. თუმცა, მოითხოვენ მომიჯნავე მეცნიერებისა და პრაქტიკის ისეთ მონაცემებს, რომელთა მოპოვება არც თუ იშვიათად პრაქტიკულად შეუძლებელია.

კონკრეტულად, სპილენძისა და მინანქრის საფუძველზე კომპოზიტის მიღების საკითხების შესწავლა ბევრად ჩამორჩება შავი ლითონების მინანქრით დაფარვისას ანალოგიურ საკითხებში მიღებულ ინფორმაციას. აქ ძირითადად მხატვრულ მომინანქრებაზეა ყურადღება გადატანილი, რომლის ძირითად მიზანს სპილენძისა და მის შენადნობებიდან მიღებული ნაკეთობებისადმი ესთეტიკურ მოთხოვნილებებს უყენებენ.

სპილენძისა და მის შენადნობების ტექნიკური მომინანქრების სრულყოფილად შესწავლისთვის განსახორციელებელია კვლევათა მოცულობით მეტად მნიშვნელოვანი სამუშაოები. მათი სამ ჯგუფად დაყოფაა შესაძლებელი. პირველი ორი ლითონის ზედაპირის შესაბამისი წინასწარი დამუშავებისა და მინანქრის ოპტიმალური შედგენილობის დადგენის საკითხებთანაა დაკავშირებული, მესამე კი თვით მომინანქრების პროცესთან.

თითოეული ამ ჯგუფის სამუშაო ითხოვს მკაფიოდ გამოსახულ ამოცანათა გადაჭრას. პირველ შემთხვევაში საჭიროა ლითონის ფუძის უნაკლო მდომარეობა: ჰომოგენური სტრუქტურა, მაგნე მინარეგების და შიდა დაჭიმულობათა არყოფნა, ლითონის სუფთა გაუცხიმოებული ზედაპირი.

ახალი შედგენილობის მინანქრის მიღებისთვის პირველ რიგში საჭიროა ისეთი მინის მიღება, რომელსაც სპილენძთან მიახლოებული ხოტკი-ი აქვს, აკმყოფილებს მის მიმართ წაყენებულ მოთხოვნებს და უზრუნველყოფს Cu-სა და მის შენადნობებთან მჭიდრო შეჭიდულობას.

მესამე – მომინანქრების დამასრულებელ ნაწილში აუცილებელია მინის ლითონის ზედაპირზე დატანების ოპტიმალური პარამეტრების შემუშავება.

გასაგებია, რომ ჩვენს მიერ მოპოვებული გრანტის არც ხანგრძლივობა, არც ფინანსური მხარდაჭერის მოცულობა და არც შემსრულებელთა ოდენობა არ იძლევა ფართომასშტაბიანი კვლევის ჩატარების საშუალებას, რაც სათანადოდ იქნა გამოსახული თემის დასახელებაში. მასში Cu-სა და მის შენადნობების მომინანქრების ფიზიკურ-ქიმიურ ასპექტებზეა ყურადღება გამახვილებული.

ამ ასპექტთა რიცხვს ჩვენ მივაკუთვნებთ შემდეგ საკითხებს:

- საფარისა და სუბსტრატის საზღვარზე ახალი ქიმიური ნაერთების რაობისა და წარმოქმნის შესაძლებლობის თეორიული შეფასება;
- მინანქრის საკონტაქტო აქტიურობის თეორიული შეფასება;
- მიღებულ კომპოზიტში შიდა დაჭიმულობათა თეორიული შეფასება;
- მიღებული შედეგების კონკრეტულ კომპოზიტზე შემოწმება.

დასახული ამოცანები გულისხმობენ:

- სპილენძისა და მათი შენადნობებიდან პრაქტიკაში გამოყენებადი კონკრეტული სახის ლითონის გამოყენებას;
- აღნიშნული ლითონის წინასწარი დამუშავების არსებული მეთოდის გამოყენებას;

- არსებული შედგენილობის მინანქრისა და მომინანქრების ტექნოლოგიის გამოყენებას;
- კვლევების შედეგად დადებითი შედეგების მიღებისას ახალი შედგენილობის მინანქრის შემოთავაზებას.

გრანტით გათვალისწინებული სამუშაოთა შესრულებით დასახულია:

- ჩამოყალიბდეს ჩვენი მოსაზრებები სპილენძსა და მის შენადნობებთან მინანქრის შეჭიდულობის შესახებ;
- წარმოჩენილი იქნას ფიზიკურ-ქიმიური შესაძლებლობები მომინანქრების ცალკეული სტადიის თეორიულ შეფასებაში.

ამ მიზნების მიღწევით შესაძლებელი გახდება „ლითონ-მინანქარი“ ეფექტური კომპოზიციის მიღების რიგი პროცესის პროგნოზირება.

## **2. ფერადი ლითონების (სპილენძის) მომინანქრების ფიზიკურ-ქიმიური ასპექტების შედარებისთვის საჭირო საინფორმაციო ბაზის შექმნა**

როგორც აღინიშნა, მომინანქრების შეფასებისთვის ძირითადად ქიმიური თერმოდინამიკის, ფაზური წონასწორობისა და პეტროქიმიის დებულებათა გამოყენება იქნა დასახული.

ქიმიურ თერმოდინამიკაში უპირატესად პროცესთა (რეაქციათა) შეფასების ჯიბის თავისუფალი ენერჯიის მინიმუზაციის მეთოდია შერჩეული, რადგან მხოლოდ ამ მეთოდით შეიძლება ამ პროცესთა შედეგად მიღებული პროდუქტების დაყოფა მათი აგრეგატული მდგომარეობის მიხედვით. თუმცა თერმოდინამიკური შეფასებისას ჩვენ უმეტეს შემთხვევაში მიუღწერის მიერ მე-20 საუკუნის 50-60 წლებში გამოთქმულ და შემდგომში საყოველთაოდ აღიარებულ მოსაზრებებს ვეყრდნობოდით.

ამ მოსაზრებათა არსი გამომდინარეობს შემდეგი დასკვნებიდან:

- მინისებური მყარი ტანისთვის (სხეულისთვის) დამახასიათებელია სივრცობრივი კარკასის არსებობა, რომელიც კოვალენტურად ბმული ატომებისა და კვადრუპოლური დაჯგუფებებისგან შედგება. ასეთ სხეულებში ქიმიურად ბმული ატომებისა და იონების ჯგუფებთა შორის შეკავშირება მოკლედ მოქმედი კოვალენტური და ვანდერვალსური ბმებით ხორციელდება;

- კრისტალურ მყარ სხეულებში, გარდა ზემოაღნიშნულ ბმებისა, შორს მოქმედი კულონური ბმების ძალებიც მოქმედებენ, რაც განაპირობებს ამ სხეულთა სივრცეში მოწესრიგებული სტრუქტურის ჩამოყალიბებას;
- კრისტალურ მყარ სხეულებში არსებული კულონური ბმების მინისებრ სხეულში არყოფნა არ უნდა იწვევდეს მნიშვნელოვან გავლენას მინის შიდა ენერჯიაზე, რადგან მყარი სხეულის ორივე ფორმაში გადამწყვეტია მოკლედმოქმედი კოვალენტური და დიპოლური ბმები. რაც მტკიცდება კრისტალურ და მინისებურ მდგომარეობებში ნივთიერებათა ატომიზაციის ენთალპიის სიდიდეების მცირე განსხვავებებით – სხვაობა, როგორც წესი, 3%-ს არ აღემატება.

ზემოთ მოყვანილი დასკვნები იძლევიან საშუალებას უგულველყოთ მეტად მოშორებული ნაწილაკების ურთიერთქმედების ენერჯია, ანუ მადელუნგის კოეფიციენტი ერთს გავუტოლოთ და ვისარგებლოთ კრისტალური მყარი სხეულებისთვის საკმაო საიმედოდ დადგენილი თერმოდინამიკური პარამეტრებით მინის (მინანქრის) მიღების დროს მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური ურთიერთქმედებათა შეფასებისას.

სწორედ რომ ამ პრინციპითაა განხორციელებული მომდევნო თავებში მოყვანილი მინანქრის კომპოზიციაში თერმული დამუშავებისას და მინანქარსა და ლითონს შორის გამოწვისას მიმდინარე პროცესების თერმოდინამიკური შეფასებები. მაგრამ წინასწარ აუცილებელი იყო დაგვედგინა თერმოდინამიკური პარამეტრების მონაცემთა ბაზის „მზადყოფნა“ დასახული ამოცანების გადასაჭრელად.

ამ სფეროში ჩვენი მეცადინეობის შედეგები მეორე თავში არის წარმოდგენილი.

## **2.1 საინფორმაციო მონაცემთა ბაზის შექმნა მინანქრის კომპოზიციაში თერმულ დამუშავებისას მიმდინარე რეაქციების შესაფასებლად**

საინფორმაციო წყაროებში არსებული მონაცემთა ანალიზით დადგინდა, რომ სილიკატების წარმოქმნის ურთიერთქმედებათა შედარებისთვის საკმაოდ მდიდარი მასალა არსებობს [9-11, 29, 36]. მათში მოცემულია თერმოდინამიკური შეფასებისთვის აუცილებელი ენთალპიის, ენტროპიის და სითბოტევადობის სტანდარტული მოლური სიდიდეები, როგორც რეაგენტების, ისე პროდუქტების  $\Delta H_{f,298}^0$ ,  $S_{298}^0$  და  $C_{p,298}$ . ამ სიდიდეებს შემდგომში ჩვენ გამოსავალ (საწყის) პარამეტრებს ან “საწყის თერმოდინამიკურ პარამეტრებს (თ. პ.)” ვუწოდებთ.

იმ შემთხვევაში, თუ ნივთიერების აღნიშნული პარამეტრები იყო დაუდგენელი, ჩვენ [17, 31]-ში შემოთავაზებულ ე. წ. “სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიურ სისტემას” მივმართავდით.

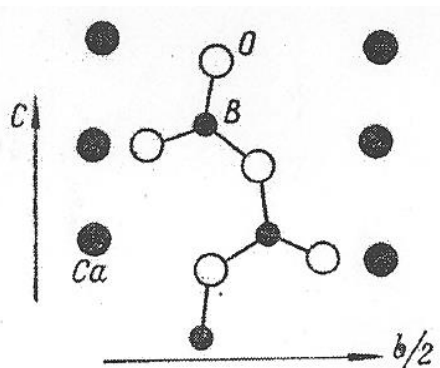
ბევრად მწირი აღმოჩნდა საჭირო საწყის პარამეტრთა შესახებ ინფორმაცია ბორატების მიღების ურთიერთქმედებათა შესადარებლად.

საინფორმაციო წყაროებში შემოთავაზებული მეთოდებით ამ პარამეტრთა გაანგარიშებამ მნიშვნელოვანი ცდომილებები მოგვცა. რამაც გაანგარიშების ისეთი მეთოდის ძიება მოითხოვა, რომელიც აღნიშნულ ცდომილებებს მინიმუმამდე დაიყვანდა.

მრავალი მცდელობის შედეგად ჩვენი არჩევანი სილიკატების სფეროში აპრობირებულ “სტრუქტურულ ინგრედიენტთა სისტემის” მეთოდზე შეჩერდა. ეს მეთოდი, დაფუძნებული სილიკატების კრისტალოქიმიურ კლასიფიკაციაზე, ადგენს კლასიფიკაციაში შემავალ ნაერთთა საწყის პარამეტრებს შესწორებისა და ნიველირების კოეფიციენტების გამოყენებით.

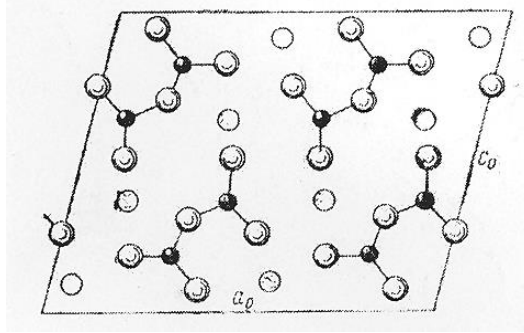
ბორატების შემთხვევაშიც არსებობს ანალოგიური კლასიფიკაცია, რომელიც ტენიუსონის მიერაა შემოთავაზებული, შემდგომში კი კონდრატიევას ცვლილებებითაა და დამატებებით კორექტირებული [31]. კლასიფიკაცია დაფუძნებულია  $[BO_3]$  ( $[B(OH)_3]$ ) – სამკუთხედებისა და  $[BO_4]$  ( $[B(OH)_4]$ ) – ტეტრაედრების არსებობასა და შერწყმის თაღარიგის შეფასებაზე. ამგვარად, ბორატები ნაერთთა 5 კლასითაა წარმოდგენილი (A, B, C, D, E). თითოეული მათგანი 3-4 ქვეკლასშია განთავსებული პოლიონების განაწილებისა და ერთმანეთთან შერწყმის საერთო ნიშნებით. ჩვენ მხოლოდ იმ კლასებსა და ქვეკლასებზე შევჩერდებით, რომლებიც შეიცავენ კვლევისთვის საინტერესო ბორატებს.

$R[B_2O_4]$  ( $R_2[B_2O_4]$ ) – მეტაბორატები C – კლასის  $C_1$  – ქვეკლასს მიეკუთვნებიან (ნახ. 9). ნაერთები მიიღებიან  $[BO_3]$  – სამკუთხედთა ისეთი შერწყმით, რომელიც ამ პოლიონებისგან შემდგარ ჯაჭვებს წარმოქმნიან.



ნახ. 9.  $Ca[B_2O_4]$  სტრუქტურის მოტივი მოურეზიოს, პლეთინგერისა და ზახარიასენის მიხედვით

$R_2[B_2O_5]$  – პირობორატები B-კლასის  $B_1$  – ქვეკლასის სუანიტის ჯგუფის ნაერთებს მიეკუთვნებიან (ნახ. 10). აქ დაწვეილებული  $[BO_3]$ -ს სამკუთხედები იზოლირებულად არიან განლაგებული.

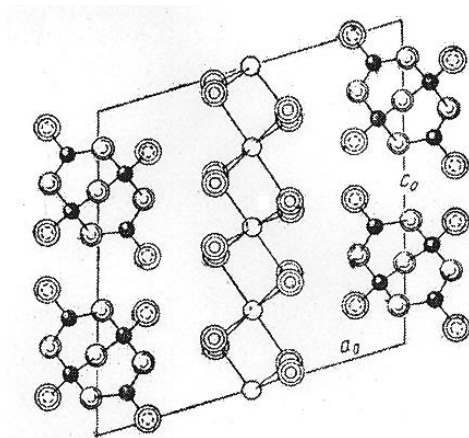


ნახ. 10. სუანიტის სტრუქტურის მოტივი ტენისონის მიხედვით

A-კლასის  $A_1$  – ქვეკლასის კოტიტის ( $Mg_3[BO_3]_2$ ) ჯგუფში ორტობორატები შედიან. მათთვის დამახასიათებელია ერთეული პოლიიონების (ერთეული  $[BO_3]$ -სამკუთხედები) იზოლირებული (კუნძულოვანი) განლაგება.

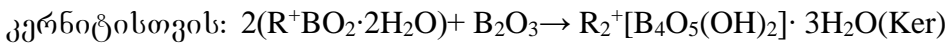
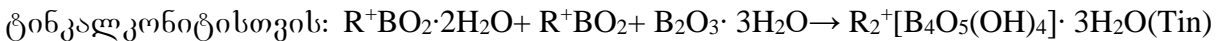
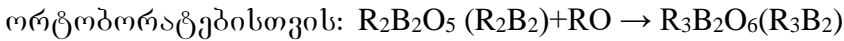
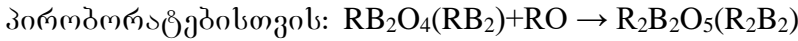
შესასწავლი ურთიერთქმედებათა სფეროში ბორატების კიდევ ერთი ჯგუფიც შედის – “ბორატი-ტინკალკონიტის” ჯგუფისა. იგი B-კლასის  $B_1$  – ქვეკლასის ბორატებს მიეკუთვნება, რომლებისთვის დამახასიათებელია  $[B(O,OH)_3]$ -სამკუთხედებისა და  $[B(O,OH)_4]$ -ტეტრაედრების ურთიერთშეკავშირებული პოლიიონები.

ნახ. 11-ზე წარმოდგენილია ბორაკის ( $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ ) სტრუქტურის პროექცია (010) სიბრტყეზე. იგი მკაფიოდ გამოსახავს ჯაჭვისებურ მოტივს, რომელიც ორი  $[BO_2(OH)]$  და ორი  $[BO_2(OH)_2]$  სამკუთხედებისა და ტეტრაედრებისგან შემდგარ პოლიიონებითაა წარმოქმნილი. მათ პარალელურადაა განლაგებული  $Na(H_2O)^6$  - სგან შემდგარი ჯგუფები.



ნახ. 11. ბორაკის სტრუქტურა ტენისონის მიხედვით

ზემოთ მოყვანილი სტრუქტურების თავისებურებებიდან და [17,31]-დან გამომდინარე სხვადასხვა ჯგუფების ბორატების წარმოქმნის რეაქციები შეიძლება შემდეგი სახით დაიწეროს:



ამ რეაქციებში რეაგენტები “სტრუქტურულ ინგრედიენტთა” (ს.ი.) როლში გამოდიან და, როგორც წესი, პროდუქტის სტრუქტურასთან შედარებით ბორატული პოლიმონების მიხედვით მეტად და ნაკლებად “ორგანიზირებულ” ნაერთებს წარმოადგენენ. მაგალითად,  $RB_2O_4$ -ის მისაღებად საჭიროა  $[BO_3]$  – სამკუთხედებიდან უწყვეტად შემდგარი ნაერთის (ს. ი.) -  $B_2O_3$ -ისა და უბორო ნაერთის - ბორატული ორგანიზაციის არმქონე ნაერთის (RO-ს) აღება.

ამ რეაქციების თანახმად შეიძლება დაიწეროს საწყისი პარამეტრების გაანგარიშების ტოლობები:

მეტაბორატებისთვის:  $\Delta H_{f,298,RB_2}^0 = \Delta H_{f,298,B}^0 + \Delta H_{f,298,RO}^0$ ;

პირობორატებისთვის:  $\Delta H_{f,298,R_2B_2}^0 = \Delta H_{f,298,RB_2}^0 + \Delta H_{f,298,RO}^0$ ;

ორტობორატებისთვის:  $\Delta H_{f,298,R_3B_2}^0 = \Delta H_{f,298,R_2B_2}^0 + \Delta H_{f,298,RO}^0$ ;

ბორაკისთვის:  $\Delta H_{f,298,Bor}^0 = \Delta H_{f,298,RBH_4}^0 + \Delta H_{f,298,RBH_8}^0 + \Delta H_{f,298,B_2H_6}^0 + \Delta H_{f,298,H_2O}^0$

ტინკალკონიტისთვის:  $\Delta H_{f,298,Tin}^0 = \Delta H_{f,298,RBH_4}^0 + \Delta H_{f,298,RB}^0 + \Delta H_{f,298,B_2H_6}^0$

კერნიტისთვის:  $\Delta H_{f,298,Ker}^0 = 2\Delta H_{f,298,RBH_4}^0 + \Delta H_{f,298,B_2O_6}^0$

განტოლებებში  $RBH_4 - R^+BO_2 \cdot 2H_2O$ ;  $RBH_8 - R^+BO_2 \cdot 4H_2O$ ;  $B_2H_6 - B_2O_3 \cdot 3H_2O$ .

აღნიშნული განტოლებებით შეიძლება დადგინდეს ბორატის საძიებელი საწყისი პარამეტრები  $\Delta H_{f,298}^0$ ,  $S_{298}^0$  და  $C_{P,298}$ . ამისთვის საჭიროა რიგი ოპერაციის ჩატარება, რომელთა არსი  $\Delta H_{f,298}^0$ -სა და  $S_{298}^0$ -სთვის ცხრ. 5 და 6-ის სახითაა წარმოდგენილი. იოლი დასადგენია, რომ  $\Delta H_{f,298}^0$ -ში ცდომილება 2%-ს არ აღემატება, ხოლო  $S_{298}^0$ -სთვის < 1%-ზე.



რიგი ბორატების  $\Delta H_{f,298}^0$ -ის ანგარიშის მსვლელობა და შედეგები

ბორატები	$\Delta H_{f,298}^0$ კკალ/ მოლი	ს. ი. და მათი $\Delta H_{f,298}^0$		q <sub>1</sub> კკალ/ მოლი	K <sub>წ</sub>	K <sub>6</sub>	$\Delta H_{f,298}^0$ კკალ/ მოლი	ცდომილება		
		ს. ი.	$\Delta H_{f,298}^0$ კკალ/ მოლი					$\Delta$ , კკალ/ მოლი	%	
მეტაბორატების ჯგუფი (RB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )										
CaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-485,41	CaO	-151,82	-456,02,	1,0644	1,0787	-491,909	6,499	1,34	
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-304,20							
Li <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-488,60	Li <sub>2</sub> O	-142,80	-447,00	1,0930		-482,179	-6,421	1,31	
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-304,20							
MnB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	MnO	-92,04	-396,24	-	1,0787	-427,424	-	-	
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-304,20							
MgB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	MgO	-143,80	-448,00	-	1,0787	-483,258	-	-	
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-304,20							
პირობორატების ჯგუფი (R <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )										
Ca <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-653,54	CaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-485,41	-637,23	1,0256	1,0256	-653,54	0	0	
		CaO	-151,82							
Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	MgB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-483,26	-627,06	-	1,0256	-643,113	-	-	
		MgO	-143,80							
Mn <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	MnB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-427,42	-519,46	-	1,0256	-532,758	-	-	
		MnO	-92,04							
ორტობორატების ჯგუფი (R <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )										
Ca <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-819,57	Ca <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-653,54	-805,36	1,0176	1,0176	-819,57	0	0	
		CaO	-151,82							
Mg <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-	Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-643,11	-786,91	-	1,0176	-800,760	-	-	
		MgO	-143,80							
Mn <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-	Mn <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-532,76	-628,80	-	1,0176	-639,87	-	-	
		MnO	-96,04							
ბორაკო-ტინკალკონიტის ჯგუფი (Bor-Tin)										
Bor	-1503,10	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	-523,10	-1479,11	1,0162	1,0152	-1501,59	-1,51	0,1	
		NaBO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-378,11							
		NaBO <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	-520,11							
		H <sub>2</sub> O	-57,79							
Tin	-1145,30	NaBO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-378,11	-1134,72	-1,0093		-1151,97	6,77	0,58	
		NaBO <sub>2</sub>	-233,51							
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	-523,10							
Ker	-1081,70	2(NaBO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	-756,22	-1060,42	1,0201		-1076,54	-5,16	0,47	
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-304,20							

ცხრილში: Ker – კერნიტი ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ );  $q = \sum \Delta H_{f,298,ბ.ი}^0$ ;  $K_6 = \frac{\sum K_{შ}}{n}$ , სადაც

$n$  – ეტალონების რიცხვია;  $K_{შ} = \frac{\Delta H_{f,298}^0}{q}$ ;  $\Delta = \Delta H_{f,298}^0 - \Delta H_{f,298,რ}^0$ .

ცხრილი 6

რივი ბორატების  $S_{298,რ}^0$ -ის ანგარიშს მსვლელობა და შედეგები

ბორატები	$S_{f,298}^0$ კკალ/ მოლი-კ	ს. ი. და მათი $S_{298}^0$		q კკალ/ მოლი-კ	$K_{შ}$	$K_6$	$S_{298,რ}^0$ კკალ/ მოლი-კ	ცდომილება		
		ს. ი.	$S_{298}^0$ კკალ/ მოლი-კ					$\Delta$ , კკალ/ მოლი-კ	%	
მეტაბორატების ჯგუფი ( $\text{RB}_2\text{O}_4$ )										
CaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25,06	CaO	9,50	22,40	1,119	1,118 5	25,05	0,01	0,04	
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,90							
Li <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	24,50	Li <sub>2</sub> O	9,01	21,91	1,118		24,51	-0,01	0,04	
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,90							
MgB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	MgO	6,43	19,33	-		21,62	-	-	
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,90							
MnB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	MnO	14,70	27,60	-		30,87	-	-	
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,90							
პირობორატების ჯგუფი ( $\text{R}_2\text{B}_2\text{O}_5$ )										
Ca <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	34,68	CaO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,06	34,56	1,003	1,003	34,66	0,02	0,06	
		CaO	9,60							
Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	MgO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,62	28,05					28,14	-
		MgO	6,43							
Mn <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	MnO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,87	45,27			45,71	-	-	
		MnO	14,40							
ორტობორატების ჯგუფი ( $\text{R}_3\text{B}_2\text{O}_6$ )										
Ca <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	43,91	Ca <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	34,66	44,16	0,9943	0,9943	43,90	0,01	0,02	
		CaO	9,50							
Mg <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-	Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27,13	33,56	-			33,36	-	-
		MgO	6,43							
Mn <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-	Mn <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45,71	60,11	-		59,75	-	-	
		MnO	14,40							
ბორაკი-ტინკალკონიტის ჯგუფი (Bor-Tin)										
Bor	140,05	2(NaBO <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O)	109,94	142,872	0,9802	0,9802	140,04	+0,01	0,01	
		HBO <sub>2</sub>	0							
		H <sub>3</sub> BO <sub>2</sub>	11,699							
			21,231							
Tin	-	2(NaBO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	74,09	116,552	-		114,247	-	-	
		2H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	42,46							
Ker	-	2(NaBO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	74,09	86,99	-		85,268	-	-	
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,90							

ცხრ. 6-ში იგივეა, რაც ცხრ. 5-ში, მხოლოდ  $\Delta H_{f,298}^0$  იცვლება  $S_{298}^0$  -ით.

აქ აუცილებელია ხაზგასმით აღინიშნოს, რომ [17,31]-ში შემოთავაზებული მეთოდის სიზუსტის ხარისხი საცნობარო ლიტერატურაში (წყაროში) კონკრეტულ კრისტალოქიმიურ ჯგუფში ე. წ. “ეტალონთა” რაოდენობაზეა დამოკიდებული. რაც უფრო მეტია მათი ოდენობა, მით ნაკლებია ცდომილება. სილიკატების შემთხვევაში ეტალონთა ოდენობა თითქმის ყოველთვის 2-3-ის ტოლი ან მეტია. ბორატები ამ მხრივ ნაკლებადაა შესწავლილი, ამიტომ არც თუ იშვიათად ეტალონად კრისტალოქიმიურ ჯგუფში ერთი ნაერთის გამოყენებაა შესაძლებელი, რამაც არ შეიძლება არ იქონიოს სიზუსტეზე მოქმედება. ის, თუ როგორ იმოქმედებს ცდომილება ამა თუ იმ რეაქციის თერმოდინამიკურ შეფასებაზე, აღწერილია შესაბამის თავში (იხ. თავი 2.3).

ცხრილებში წარმოდგენილ ინფორმაციასთან დაკავშირებით კიდევ ერთ მომენტზე შეეხერხებით. საქმე ბორაკის  $S_{298}^0$ -ს შეეხება. როგორც ჩანს, ჩვენს მიერ შერჩეული ს. ი. არ უზრუნველყოფენ ბორაკისთვის დამახასიათებელ სტრუქტურულ კომპაქტურობას, რაც მგრძობიარედ სტანდარტულ მოლურ ენტროპიის სიდიდეზე მოქმედებს. ამით აიხსნება  $\Delta H_{f,298,Bor}^0$ -სა და  $S_{f,298,Bor}^0$  -ის ს.ი.-თა როგორც თვისებრივი, ისე რაოდენობრივი განსხვავება.

## 2.2. საკვლევი ობიექტში შემავალი კომპონენტთა თ.პ.-ს სტანდარტული მოლური სიდიდეების შესახებ

როგორც აღინიშნა, მინანქარის კომპოზიციის შედგენილობაში შემავალი ბორატების თ. პ. მონაცემები არ გამოირჩევა სიუხვით. მრავალი ე.წ. მონაცემთა ბაზის ანალიზმა გვიჩვენა, რომ ყველაზე მეტი მონაცემი [29,30]-შია (იხ. ცხრ. 7).

ცხრილი 7

### ბორატების თ.პ. სიდიდეები [29,30]-ს მიხედვით

ბორატები და ელემენტები	$-\Delta H_{f,298}^0$ კკალ/მოლი		$S_{298}^0$ კალ/მოლი·K		$C_{p, 298}$ კალ/მოლი·K	
	[30]	[29]	[30]	[29]	[30]	[29]
B	0	0	1,40	1,40	-	2,65 (2,86)
Al	0	0	6,77	6,77	-	5,82
Ca	0	0	9,90	9,94	-	6,20
Cd	0	0	12,37	12,37	-	6,22

Co		0	0	7,18	7,18	-	5,93	
Cr		0	0	5,68	5,65	-	5,58	
Ba		0	0	15,01	14,93	-	6,71	
Mg		0	0	7,81	7,81	-	5,95	
Mn		0	0	7,65	7,65	-	6,28	
Mo		0	0	6,85	6,84	-	5,75	
Fe		0	0	6,52	6,49	-	5,97	
Na		0	0	12,24	12,26	-	6,74	
Ni		0	0	7,14	7,14	-	6,23	
Cu		0	0	7,923	7,923	-	5,84	
K		0	0	15,34	15,46	-	7,06	
O <sub>2</sub> (s)		0	0	49,00	49,00	-	5,237	
Si		0	0	4,50	4,50	-	4,79	
Sr		0	0	12,50	13,31	-	6,40	
Ti		0	0	7,32	7,32	-	6,00	
V		0	0	6,91	6,91	-	5,95	
W		0	0	7,80	7,81	-	5,81	
Zn		0	0	9,95	9,95	-	6,08	
Zr		0	0	9,32	9,32	-	6,06	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	კრ	304,20	304,23	12,90	12,90	-	15,00	
	ამ	299,84	299,71	-	18,59	-	-	
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> B(OH) <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O, სახლოინი, კრ	523,10	523,02	42,46	42,42	-	38,88	
HBO <sub>2</sub> γ - ფორმა	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O, მეტაბორმჟავა, კრ	384,34	384,24	23,40	23,40	26,05	-	
NaBO <sub>2</sub> β-ფორმა	NaO· B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , კრ	467,02	466,60	35,14	35,11	31,50	31,52	
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Na <sub>2</sub> O·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	კრ	786,59	786,10	45,30	45,29	44,66	44,64
		ამორფ.	-	779,60	-	47,50	-	44,42
Na <sub>2</sub> B <sub>8</sub> O <sub>13</sub>	Na <sub>2</sub> O·4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , კრ	-	1412,9	-	66,0	-	72,0	
Na <sub>2</sub> (B <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , კრ	1100,19	1100,3	55,50	55,50	58,2	58,2	
NaBO <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O, კრ	756,21	-	74,09	-	-	-	
NaBO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O, კრ	1040,15	1009,4	109,94	-	-	-	
Na <sub>2</sub> [B <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (OH)]· 8H <sub>2</sub> O ბორაკი, კრ Na <sub>2</sub> O· 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·10 H <sub>2</sub> O		1503,01	1503,20	140,06	-	146,99	-	

Na <sub>2</sub> [B <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ]·3H <sub>2</sub> O ტინკალკონიტი, კრ		-	1145,3	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O							
Na <sub>2</sub> [B <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ]·2H <sub>2</sub> O კერნიტი, კრ		-	1081,7	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O							
B <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub>		337,09	355,6	29,995	-	-	-
B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H <sub>3</sub>		301,70	295,7	40,00	-	-	-
CaO·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		803,12	803,18	32,19	32,2	37,83	37,75
2CaO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 მოდ.	653,54	653,58	34,68	34,70	35,14	35,16
	2 მოდ.	-	-	-	-	55,03	-
3CaO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	კრ.	819,57	819,61	43,91	43,90	48,19	44,90
	ამორფ.	-	-	-	-	68,80	-
CaO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , კალციობორიტი	კრ.	485,41	485,44	25,1	25,06	24,34	24,85
	ამორფ.	-	-	-	-	-	61,70
CaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, CaO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O ურალბორიტი, კრ		-	651,0	-	-	-	-
Ca[B(OH) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O		-	907,0	-	-	-	-
Ca[B <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>3</sub> ]·H <sub>2</sub> O, კოლემანიტი, კრ		-	829,3	-	46,4	-	52,35
Ca[B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (OH) <sub>5</sub> ]·4H <sub>2</sub> O, ინიონიტი, კრ		-	1110,7	-	79,6	-	88,1
CaO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> , დანბურიტი, კრ		-	928,0	-	37,0	-	44,24
CaB[SiO <sub>4</sub> ]·OH, დატოლიტი, კრ		-	589,3	-	260	-	-
2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , კრ		-	1112	-	-	-	-
KBO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , კრ	-	234,7	-	19,12	-	-
K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	K <sub>2</sub> O·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , კრ	-	798,5	-	49,8	-	-
K <sub>2</sub> O·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , კრ		-	1112,3	-	60,3	-	-
K <sub>2</sub> O·4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , კრ		-	1428,4	-	70,2	-	-
LiBO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , კრ	-	488,60	-	24,50	-	28,58
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Li <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , კრ	-	807,1	-	37,65	-	42,35
Li <sub>2</sub> O·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , კრ		-	1117,4	-	47,2	-	70,1
Li <sub>2</sub> O·4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , კრ		-	1421,8	-	60,4	-	77,8

**შენიშვნა:** ჩვენს მიერ დადგენილი რიგი ბორატის საწყისი თ. პ. მოიყვანება ცხრ. 5 და ცხრ. 6-ში.

ცხრ. 7-ში მოყვანილი მონაცემთა ანალიზის საფუძველზე შემდეგი ზოგადი დასკვნების გამოტანა შეიძლება:

- ელემენტთა თ.პ.-ის სტანდარტული მოლური სიდიდეები – საიმედოდ არის დადგენილი, თუმცა კი რიგ შემთხვევაში არსებობს შეუსაბამობები (Ba, K, Sr);
- ბორატების საკმაოდ მნიშვნელოვანი ნაწილისთვის უცნობია ცხრილში მოყვანილი ყველა პარამეტრი (Tin, Ker, ურალბორიტი,  $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  და ა.შ.);
- რიგი ბორატებისთვის [30]-ში აღინიშნება მოყვანილი მონაცემების დაზუსტების აუცილებლობა;
- სადღეისოდ ცნობილი ბორატების სიმრავლიდან ( $\approx 300$ ) დაახლოებით ერთი მეათედისთვისაა თ. პ. სტანდარტული მოლური სიდიდეები სიზუსტის ამა თუ იმ ხარისხით.

ყველაფერი ზემოთ აღნიშნული რამდენადმე ართულებს ჩვენს წინაშე დასმული ამოცანების გადაჭრას, თუმცა მათი გადალახვა შესაძლებელია. მაგალითისთვის, რიგი ბორატის თ. პ. დადგენის მიზნით უკვე ხსენებული სტრუქტურული ინგრედიენტთა სისტემის გამოყენების მცდელობის განხორციელებაა.

რაც შეეხება სილიკატებს, მათი თ. პ. მონაცემთა ბაზა ბევრად მდიდარია, ვიდრე ბორატებისა. გარდა ამისა, ჩვენი აზრით, [17,31]-ში შემოთავაზებული მეთოდით თერმოდინამიკურად უცნობ ნაერთთა თ. პ. საკმაოდ სიზუსტით დადგენა შეიძლება.

### 2.3 სპილენძთან მინანქრის ურთიერთქმედების თერმოდინამიკური შეფასებისთვის საჭირო ნაერთთა საწყისი თ. პ.-ს მონაცემთა შესახებ

საინფორმაციო წყაროებში არსებული მონაცემთა ანალიზისადმი მიძღვნილ თავში უკვე აღწერილი შეფასების განხორციელებისთვის ჩვენ მიერ ჩატარდა სპილენძისა და მინანქრის შესაძლო ურთიერთქმედების შედეგად მოსალოდნელი (გარდა სილიკატებისა და ბორატების) პროდუქტების თ. პ.-ის მონაცემთა ბაზის ანალიზი. ძიების ობიექტებში ძირითადად Cu-ის მონაწილეობით მიღებული მეტალიდები, სილიციდები და ბორიდები იყო.

#### 2.3.1. მეტალიდების (ინტერმეტალიდების) საწყისი თ. პ.

ცნობილია, რომ მეტალიდები უმეტეს შემთხვევაში ნორმალურ ვალენტობათა წესს არ ემორჩილებიან [21]. იონური და კოვალენტური ნაერთებისგან განსხვავებით მეტალიდებში დომინანტური ლითონური ბმბაა.

მეტალიდების უმთავრეს სახეებს შემდეგნაირად ახასიათებენ (სახეები მოიყვანება მეტალური ბმების შემცირების მწკრივის მიხედვით):

- კურნაკოვის ნაერთები – მოწესრიგებული მყარი ხსნარები, ზესტრუქტურები, რომელთათვის უმჭიდროესი ჩაწობის სტრუქტურებია დამახასიათებელი (FeCr, FeV, Cu<sub>3</sub>Au, CuAu, FeAl, Mg<sub>3</sub>Cd და ა.შ.);
- ლავესის ფაზები (AB<sub>2</sub>, ნაკლებად AB). ნაერთებში შემავალი ატომთა რადიუსების ფარდობა  $Z_A/Z_B = 1,1 \div 1,37$ . მათთვისაც დამახასიათებელია მჭიდროდ ჩაწობილი სტრუქტურები (MgCu<sub>2</sub>, MgNi, MgZn-ტიპის ნაერთები). ლავესის ნაერთებში წარმოიქმნება ბრტყელი, ხაზობრივი ან კუნძულოვანი სტრუქტურები;
- ელექტრონული ნაერთები – თითბერის ტიპის წარმონაქმნები, რომლებიც ერთის მხრივ Cu, Au, Ag-ისა და გარდამავალი ლითონებისგან, მეორე მხრივ კი პერიოდული სისტემის IIb-Vb ქვეჯგუფების ელემენტებისგან შედგებიან.

იუმ-როზერიმ ორმაგი მეტალიდების სამი ჯგუფი გამოყო. პირველში მან შემდეგი ნაერთები შეიყვანა:

- β – თითბერის ტიპის, CsCl-ისა და β-Mn-ის სახეობების კრისტალური სტრუქტურებით, ნაერთები ელექტრონული კონცენტრაციით 3/2 (მაგალითად, CuZn და γ-Cu<sub>5</sub>Si, შესაბამისად);
- γ – თითბერის ტიპის ნაერთები ელექტრონული კონცენტრაციით 21/13 (Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>);
- ε - თითბერის ტიპის ნაერთები ელექტრონული კონცენტრაციით 7/4 (CuZn<sub>3</sub>).

ლითონსა და მინანქარს შორის ურთიერთქმედებათა შეფასებისთვის ჩვენ ძირითადი ყურადღება იმ მეტალიდებზე გავამახვილეთ, რომელთა შედგენილობაში Cu შედიოდა. ჩვენს ხელთ არსებული საინფორმაციო წყაროებში არსებული Cu-მეტალიდები, რომლებისთვისაც საწყისი თ. პ.-ის სიდიდეები დადგენილია, ცხრ. 8-ში მოიყვანება.

## მეტალიდების თ. პ.

Cu-მეტალიდები	თ.პ. მნიშვნელობები		Cu-მეტალიდები	თ.პ. მნიშვნელობები	
	$\Delta H_{f,298}^0$ , კალ/მოლი	$S_{f,298}^0$ , კალ/მოლი-K		$\Delta H_{f,298}^0$ , კალ/მოლი	$S_{f,298}^0$ , კალ/მოლი-K
ZnCu	-5,02	18,70*	CaCu	-	18,70
ZnCu <sub>3</sub>	-4,8	35,30*	Ca <sub>2</sub> Cu	-	29,10
Zn <sub>8</sub> Cu <sub>5</sub>	-36,8	12,479*	CaCu <sub>5</sub>	-11,6	51,87
Ca <sub>2</sub> Cu	-	29,10	MgCu <sub>2</sub>	-8,01	17,67
Cd <sub>3</sub> Cu	-3,8	47,14*	Mg <sub>2</sub> Cu	-6,95	22,05
CdCu <sub>1,5</sub>	-2,75	-	NiCu	-	15,77*
Cd <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub>	-5,49	52,68	CoCu	-	15,81*
CdCu <sub>0,75</sub>	-2,86	-	MnCu <sub>4</sub>	-	41,18*
Cd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub>	-5,71	74,47	MnCu <sub>3</sub>	-	37,08*

\*მიღებულია ჩვენს მიერ.

ცხრ. 8-ის ანალიზი გვიჩვენებს, რომ მონაცემები Cu-მეტალიდების წარმოქმნის სტანდარტული მოლური ენტალპიის, სტანდარტული მოლური ენტროპიისა და სითბოტევადობის (სტანდარტულ პირობებში) შესახებ მეტად მცირეა. შემდგომში ამ მონაცემთა გამოყენებისთვის აუცილებელი იყო სრულად შეგვევსო იმ ნაერთთა თ.პ., რომელთა შესახებ ერთი მათგანი მაინც მოცემული იყო.

ცნობილია, რომ რიგ შემთხვევებში ნივთიერების სტანდარტული მოლური ენტროპიის დასადგენად მათში შემავალი ელემენტების (ოქსიდთა)  $S_{298}^0$  ჯამდება შესაბამისი ინკრემენტთა გამოყენებით [9,30]. ჩვენ შემთხვევაში ინკრემენტთა დადგენისთვის საჭირო მონაცემები არ მოიპოვება, რაც ამ მიდგომის გამოყენებას ართულებს. ამ ვითარებიდან გამოსავალი ჩვენ კვლავ სტრუქტურულ ინგრედიენტთა სისტემის გამოყენებით განვიზრახეთ, რისთვისაც გამოყენებულ იქნა ის Cu-მეტალიდები, რომელთა  $S_{f,298}^0$  ცნობილია და ორ სხვადასხვა საინფორმაციო წყაროში ცდომილების მცირე ზღვრებით ხასიათდებოდა. ამგვარ მეტალიდთა შორის MgCu<sub>2</sub>, CdCu<sub>2</sub>, Cd<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub> და Cd<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> აღმოჩნდნენ. მათი გამოყენებით მიღებული შედეგები ცხრ. 9-შია მოყვანილი, სადაც  $S_{f,298}^0$ -ს დადგენის თანმიმდევრობაცაა წარმოდგენილი.



Cu-მეტალიდების  $S_{f,298}^0$  -ის -დადგენის თადარიგი და შედეგები

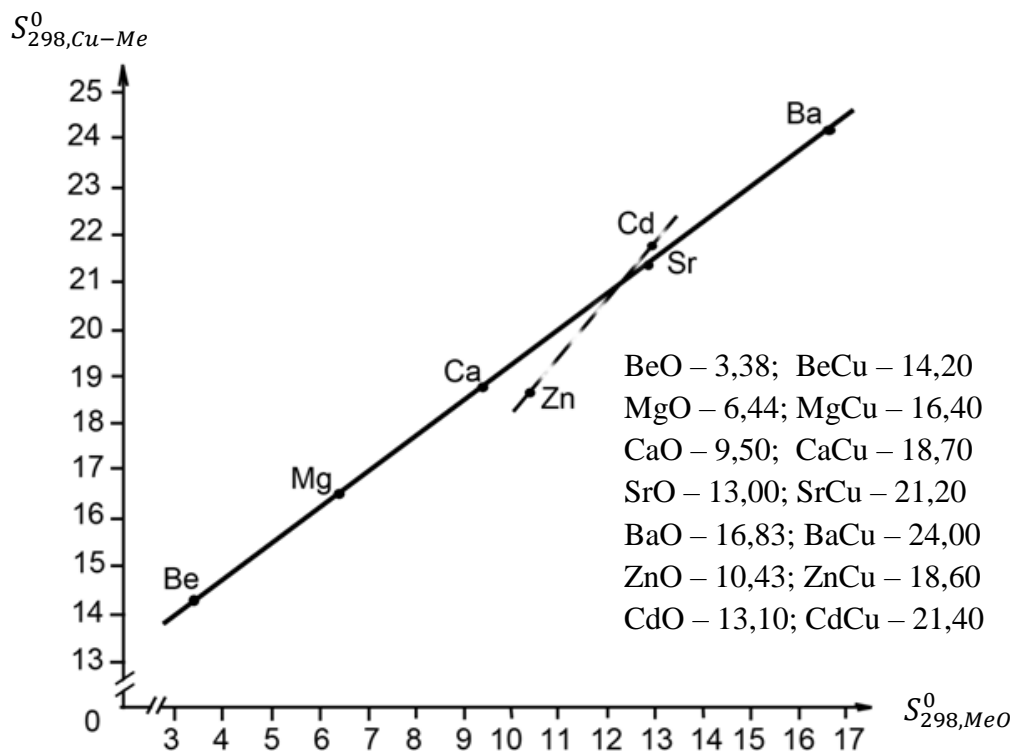
Cu-მეტალიდები	$S_{298}^0$ , კალ/მოლი-K [29, 30]	ს.ი. და მათი $S_{298}^0$ , კალ/მოლი-K		$q = \sum S_{298}^0$	$K_0 = \frac{S_{298}^0}{q}$	$K_6 = \frac{\sum K_0}{n}$	$S_{298, \theta}^0$ კალ/მოლი-K	ცდომილება	
		ს.ი.	ს.ი. და $S_{298}^0$					$\Delta$ კალ/ მოლი-K	%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
MgCu <sub>2</sub>	24,6	Mg 2Cu	7,81 15,846	23,656	1,0399	1,03	24,37	0,23	0,93
CdCu <sub>2</sub>	30,195	Cd 2Cu	12,37 15,846	28,216	1,0701	1,03	29,06	1,135	3,76
Cd <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub>	52,68	2Cu 3Cd	15,846 37,11	52,956	0,9948	1,03	54,54	-1,86	3,53
Cd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub>	74,47	4Cu 3Cd	31,692 37,11	68,803	1,0824	1,03	70,87	3,6	4,83
Mg <sub>2</sub> Cu	22,05 [33]	2Mg Cu	15,62 7,923	23,543	0,9366	1,03	24,25	-2,2	9,98
CaCu	-	Ca Cu	9,90 7,923	17,823	-	1,03	18,36	-	-
BaCu	-	Ba Cu	14,93 7,923	22,853	-	1,03	23,54	-	-
ZnCu	-	Zn Cu	9,95 7,923	17,873	-	1,03	18,41	-	-
ZnCu <sub>3</sub>	-	Zn 3Cu	9,95 23,769	33,719	-	1,03	34,73	-	-
Zn <sub>8</sub> Cu <sub>5</sub>	-	8Zn 5Cu	79,6 39,615	119,215	-	1,03	122,79	-	-
Ca <sub>2</sub> Cu	-	2Ca Cu	19,88 7,923	27,803	-	1,03	28,64	-	-
CaCu <sub>5</sub>	51,6 [29]	Ca 5Cu	9,90 39,615	49,515	1,0421	1,03	51,00	-0,6	1,16
MnCu <sub>4</sub>	-	Mn 4Cu	7,65 31,692	39,342	-	1,03	40,52	-	-
MnCu <sub>3</sub>	-	Mn 3Cu	7,65 23,769	31,419	-	1,03	32,36	-	-
NiCu	-	Ni Cu	7,14 7,923	15,063	-	1,03	15,51	-	-
CoCu	-	Co Cu	7,18 7,923	15,103	-	1,03	15,56	-	-
BeCu	-	Be Cu	- 7,923	-	-	-	-	-	-
SrCu	-	Sr Cu	12,50 7,923	20,423	-	1,03	21,04	-	-

ცხრილში შეტანილია ორი Cu-მეტალიდი, რომელთა  $S_{298}^0$  მითითებულია მხოლოდ ერთ წყაროში (CaCu<sub>5</sub> – [29]-ში, ხოლო Mg<sub>2</sub>Cu – [33]-ში). ნიველირების კოეფიციენტის გამოყენებით მათთვის მიღებული სიდიდეთა ცდომილება ერთ

შემთხვევაში 0,45-ის, ხოლო მეორეში – 11,77%-ის ტოლია. ჩვენი აზრით, [33]-ში მოყვანილი  $S^{0}_{298}$  დასაზუსტებელია. როგორც ჩანს, ერთი და იგივე შედგენილობის Cu-მეტალიდების  $S^{0}_{298}$  –ები წრფივი დამოკიდულებით უნდა გამოისახებოდეს.

ჩვენს მიერ გაკეთდა მცდელობა გამოგვეყენებინა [32]-ში შემოთავაზებული თ.პ.-ების ანალოგიის მეთოდი, რომელიც  $S^{0}_{298,Cu-Me}$  და  $S^{0}_{298,MeO}$  დამოკიდებულებას გამოსახავს (ნახ. 12).

ნახაზზე მიღებული დამოკიდებულება  $S^{0}_{298,MeO} - S^{0}_{298,Cu-Me}$  როგორც II ჯგუფის ა-ქვეჯგუფის, ისე ბ-ქვეჯგუფის ელემენტების მონაწილეობით წარმოქმნილი ნაერთებისთვის წრფივია. თუმცა, განსხვავდება ღერძების მიმართ დახრის კუთხით. შორს მიმავალ დასკვნებისგან თავს ვიკავებთ, მაგრამ ვთვლით, რომ წრფეების დახრის კუთხის განსხვავება, როგორც ჩანს, დამოკიდებულია ვალენტურ და მეტალურ ბმათა წილის განსხვავებაზე (Cu-Me<sub>IIa</sub> და Cu-Me<sub>IIb</sub> ელემენტთა მონაწილეობით მიღებულ ნაერთებში). პირველებში, როგორც ჩანს, ვალენტური ბმები დომინანტურია.



ნახ. 12.  $S^{0}_{298,Cu-Me} - S^{0}_{298,MeO}$  დამოკიდებულება

სხვა მიდგომის გამოყენება დაგვიჭირდა მეტალიდების (კუპრიდების) წარმოქმნის სტანდარტული მოლური ენთალპიების დასადგენად.

ცხრ. 8-ში მოყვანილი მონაცემთა ანალიზით დადგინდა, რომ მეტალიდების  $\Delta H_{f,298}^0$  -2,7÷-12,0 კკალ/მოლის ფარგლებშია და დამოკიდებულია ნაერთებში შემავალ ლითონთა რაოდენობაზე. თუ მივიღებთ მეტალიდში შემავალი ლითონისა (Me) და Cu-ს ატომების  $\Delta H_{f,298}^0$ -ზე ტოლფასოვანი ზეგავლენის დაშვებას, შეიძლება დავადგინოთ თითოეული მათგანის ამ სიდიდეზე გავლენის წილი. მათი ფარდობა ფორმულაში მითითებულ ელემენტთა ოდენობათა ფარდობის ტოლია. მაგალითად,  $\text{CaCu}_5$ -ის შემთხვევაში, რომლის  $\Delta H_{f,298}^0 = -11,6 \frac{\text{კკალ}}{\text{მოლ}}$ -ია, Ca-ის წილი შეადგენს -1,933 კკალ/მოლ-ს, ხოლო Cu-სა - (-9,665)კკალ/მოლ-ს. ამ სიდიდეების (Cu/Ca) ფარდობა 5-ს უდრის (იხ. ცხრ. 10).

ცხრილი 10

კუბრიტების  $\Delta H_{f,298}^0$ -ის მნიშვნელობები და ატომური წილები

ნაერთი	$\Delta H_{f,298}^0$ კკალ/მოლი	ატომთა რაოდენობა	თითოეული ატომის წილი, კკალ/მოლი	Me-ის წილი, კკალ/მოლი	Cu-ის წილი, კკალ/მოლი	ფარდობა Cu-Me	f
$\text{MgCu}_2$	-8,01	3	2,67	2,67	5,34	5,34/2,67	2
$\text{Mg}_2\text{Cu}$	-6,95	3	2,317	4,633	2,317	2,317/4,634	0,5
$\text{CaCu}_5$	-11,6	6,	1,933	1,933	9,665	9,665/1,933	5
$\text{ZnCu}$	-5,02	2	2,51	2,51	2,51	2,51/2,51	1
$\text{ZnCu}_3$	-4,8	4	1,20	1,20	3,60	3,60/1,2	3
$\text{Zn}_8\text{Cu}_5$	-36,8	13	2,83	22,65	14,15	14,15/22,65	0,625
$\text{Cd}_3\text{Cu}$	-3,8	4	0,95	2,85	0,95	0,95/2,85	0,333
$\text{Cd}_3\text{Cu}_2$	-5,49	5	1,098	3,294	2,196	2,2196/3,294	0,667
$\text{Cd}_3\text{Cu}_4$	-5,71	7	0,816	2,447	3,263	3,263/2,447	1,333

გამოვიყენებთ რა ცხრილში მოყვანილ მონაცემებს, შეგვიძლია დავუშვათ, რომ Mg-ის სერიისთვის თითოეული ატომის წილი ნაერთში იქნება  $(2,67+2,317):2=2,494$ ; Cd-ის სერიისთვის -  $(0,95+1,098+0,816):3=0,955$ . იგივე ლოგიკით Zn-ის სერიისთვის თითოეული ატომის წილი  $(2,51+1,20+2,83):3=2,18$ -ის ტოლი იქნება.

მიღებული შედეგების გამოყენებით დადგენილი Mg-ის Cu-თან შენადნობების  $\Delta H_{f,298}^0$ -ის სიდიდეები და მათი საინფორმაციო წყაროებში მოყვანილ მნიშვნელობებთან შედარების შედეგები და ცდომილება ცხრ. 11-შია წარმოდგენილი.

კუპრიტების  $\Delta H_{f,298}^0$ -ის მნიშვნელობები და ცდომილების სიდიდე

ნაერთი	$\Delta H_{f,298}^0$ კკალ/მოლ	ნიველირების კოეფიციენტი $K_6$	$\Delta H_{f,298,a}^0$ მიღებული სიდიდე, კკალ/მოლ	ცდომილება	
				სხვაობა კკალ/მოლ	%
MgCu <sub>2</sub>	-8,01	2,494	-7,482	0,528	6,59
Mg <sub>2</sub> Cu	-6,95	2,494	-7,482	-0,532	7,65
CaCu <sub>5</sub>	-11,6	1,933	-11,598	პრ. არ არის	
CaCu	-	1,933	-3,866	-	-
Ca <sub>2</sub> Cu	-	1,933	-5,799	-	-
CaCu <sub>2</sub>	-	1,933	-5,799	-	-
ZnCu	-5,02	2,18	-4,36	0,66	13,15
ZnCu <sub>3</sub>	-4,8	2,18	-8,72	3,92	81,17
Zn <sub>8</sub> Cu <sub>5</sub>	-36,8	2,18	-28,34	8,46	23,0
Cd <sub>3</sub> Cu	-3,8	0,955	-3,82	0,02	0,52
Cd <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub>	-5,49	0,955	-4,775	0,715	13,02
Cd <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub>	-5,71	0,955	-6,685	0,975	17,07

ცხრილში მოყვანილი მონაცემები გვიჩვენებენ, რომ ჩვენი დაშვება იმის შესახებ, რომ Me-ისა და Cu-ის ატომებს შეაქვთ თანაბარი წილი ნაერთის (მეტალიდის)  $\Delta H_{f,298}^0$ -ში, მხოლოდ მიახლოებად უნდა მივიღოთ და ისიც Zn-ის სერიის მეტალიდების გამოკლებით. თუმცა ისიც გასათვალისწინებელია, რომ ზემოაღნიშნული ნაერთების თ. პ.-ები, გარდა Mg-ისა, მოითხოვს დაზუსტებას.

ჩვენს მიერ დაშვებით მიღებული შედეგების გამოყენება შემდგომი ანგარიშებისას მისაღებია, რადგან  $\Delta H_{f,298}^0$ -ის სიდიდეები საკმაოდ მცირეა და ცდომილება 20%-ის ფარგლებში რეაქციების შეფასებისას დასაშვებია.

## 2.3.2. ბორიდების საწყისი თ. პ.-ის შესახებ

**ბორიდები** – ბორის უფრო ელექტროდადებით ელემენტებთან, პრაქტიკულად ლითონებთან ნაერთებია (Me<sub>4</sub>B, Me<sub>3</sub>B, Me<sub>2</sub>B, Me<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, MeB, Me<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, MeB<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, MeB<sub>4</sub>, MeB<sub>6</sub>).

ერთი და იგივე ლითონის ატომს შეუძლია ბორთან ზემოთ აღნიშნული ნაერთების მწკრივის წარმოქმნა. ბორს ერთი დაუწყვილებელი 2p ელექტრონი აქვს გარე ორბიტაზე. ამიტომ, ბორის ატომები იძლევა ძლიერ კოვალენტურ ბმებს, როგორც თავის ისე სხვა ელემენტებთან შექმნილ ნაერთებში.

ლითონთა ატომების სიჭარბისას ბორის ატომები გისოსში ჩვეულებრივად ერთიმეორესაგან იზოლირებულნი არიან, ხოლო ბორის სიჭარბისას წარმოიქმნებიან ჯაჭვები, ბადეები, კარკასები.

არსებობს კეისლინგი-ს კლასიფიკაცია, რომლის მიხედვით ბორიდებს შემდეგ ჯგუფებად ჰყოფენ:

- ნაერთები ბორის იზოლირებული ატომებით, მაგალითად  $Mn_4B$  (რომბული),  $Fe_2B$  (ტეტრაედრული). ამ ჯგუფში ბორიდების სიმრავლე შედის. მათში ლითონით წარმოქმნილი ტეტრაედრებით შექმნილ ზოლებს შორის ბორის ატომები განლაგდებიან. B-B ბმის სიგრძე ამ ბორიდებში 2Å-ს აღემატება;

- ნაერთები ბორის ატომთა ჯაჭვებით, მაგალითად  $FeB$  (რომბული),  $MoB$  (ტეტროგონური). ბორის ატომების ტრიგონული პრიზმების ცენტრებში განლაგდებიან, აქვთ ექვს-ექვსი მეზობელი ლითონის ატომი და ორ სხვა ბორის ატომთან არიან კონტაქტში. B-B ბმის სიგრძე მერყეობს 1.74-1.86 Å-ის შუალედში;

- ნაერთები ბორის ატომებისგან შემდგარი გაორმაგებული ჯაჭვებით, მაგალითად  $Cr_3B_4$ ,  $Mn_3B_4$ . ბორის ერთი ატომი ლითონის 6 ატომის გარემოცვაშია. ბორის ატომთა შორის მანძილი ჯაჭვში 1.74Å-ის ტოლია, ჯაჭვებს შორის 1.54Å-ის. ნაერთები ნაკლებად მდგრადია სტრუქტურაში, ბორის ატომთა შორის სხვადასხვა მანძილებით, ორმაგი ჯაჭვების არსებობის გამო.

- ნაერთები B-ის ატომებისგან შემდგარი ბადეების სტრუქტურით  $MeB_2$ , სადაც Me გარდამავალი ლითონებია. ნაერთები სტაბილური და მდგრადია, მათ მიაგაოთ  $Me_2B_5$  ტიპის ნაერთებიც. ასეთ ნაერთებში ლითონის ატომებისგან შემდგარი ფენები ენაცვლებიან ბორით წარმოქმნილ ფენებს. თითოეული ბორის ატომს სამი B ერთვის (მანძილი 1.73 Å) და გარემოცულია 6 Me-ით.

• ნაერთები ბორის ატომებისგან შემდგარი კარკასით (CaB<sub>6</sub>). Me-ის ატომები კარკასის სიცარიელებშია. ბორის ერთი ატომი გარემოცულია 5 Me-ის ატომით, ხოლო 1Me-ის ატომი – 24 ბორის ატომით.

არც ბორიდების თერმოდინამიური პარამეტრების მონაცემთა ბაზა გამოირჩევა სიუხვით, თუმცა უფრო სრულია, ვიდრე მეტალიდებისა. არც თუ იშვიათობაა ერთი და იგივე ბორიდის შესახებ თ.პ.-ების სხვადასხვა საინფორმაციო წყაროში განსხვავებული სიდიდითა მითითება.

ჩვენთვის ხელმისაწვდომი სტანდარტული ცხრილების ანალიზის შედეგად არჩევანი სამზე შეჩერდა [29, 30, 33], რომლებშიც ბორიდების ყველაზე მეტი ოდენობაა მოყვანილი (ცხრილი 12)

ცხრილი 12

ბორიდების საწყისი თ. პ.

ნაერთი	[29]-ს მიხედვით			[30]-ს მიხედვით			[33]-ს მიხედვით	
	Hf <sub>298</sub> , კკალ/ მოლ	S <sup>0</sup> <sub>298</sub> კალ/ (მოლ.კ)	Cp <sup>0</sup> <sub>298</sub> კალ/ (მოლ.კ)	Hf <sub>298</sub> , კკალ/ მოლ	S <sup>0</sup> <sub>298</sub> კალ/ (მოლ.კ)	Cp <sup>0</sup> <sub>298</sub> კალ/ (მოლ.კ)	Hf <sub>298</sub> , კკალ/ მოლ	S <sup>0</sup> <sub>298</sub> კალ/ (მოლ.კ)
ALB <sub>2</sub>	-	-	-	-36.09	8.29	10.43	-16.0	-
CoB	-	-	-	-	-	-	-22,5	-
COB <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-30.0	-
CrB	-	-	-	-18.00	5.75	8.56	-18.0	5.75
CrB <sub>2</sub>	-	-	-	-22.50	6.25	12.80	-22.5	6.25
FeB	-	-	-	-17.00	6.62	12.00	-17.00	13.54
Fe <sub>2</sub> B	-	-	-	-17.00	13.54	17.98	-	-
MgB <sub>2</sub>	-10.50	8.60	11.43	-21.98	8.59	4.71	-22.0	8.60
MgB <sub>4</sub>	-13.70	12.44	16.81	-25.10	12.51	7.89	-8.5	19.25
MnB	-	-	-	-17.31	7.75	8.56	-18.0	7.75
MnB <sub>2</sub>	-	-	-	-22.50	8.25	9.00	-22.5	8.25
MoB <sub>1.65</sub>	-	-	-	-36.17	6.23	9.47	-	-
MoB <sub>2.15</sub>	-	-	-	-40.34	7.02	11.38	-	-
MoB <sub>3.8</sub>				-40.74	9.80	16.07	-	-

Mo <sub>2</sub> B	-22.60	22.8	18.78	-28.92	12.58	13.94	-	-
NiB	-	-	-	-24.00	7.19	8.28	-24.0	7.2
Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub>				-74.50	27.39	30.61	-74.5	27.4
TiB	-36.00	8.3	7.1	-38.29	8.29	6.66	-	-
TiB <sub>2</sub>	-	-	-	-77.39	6.81	10.57	-77.4	6.81
TiB <sub>2.022</sub>	-	-	-	-77.35	6.90	-	-	-
VB	-	-	-	-33.10	4.78	8.39	-	-
VB <sub>2</sub>	-	-	-	-48.70	7.19	11.16	-	-
ZrB <sub>2</sub>	-	-	-	-78.01	8.59	11.51	-	-

ცხრ. 12-ში მოყვანილი მონაცემების მიხედვით შეიძლება დავასკვნათ, რომ შემდგომში განსახორციელებელი ანგარიშებისათვის უმჯობესია გამოყენებულ იქნას [30] –ში გამოყენებული მონაცემები ნეგმანი-სა და ბერიინი-ს მიხედვით (მოიყვანება ნაშრომებში მითითებული პირველი ავტორების გვარები).

თუმცა ისიც აღსანიშნავია, რომ რიგი ბორიდების თ.პ. სხვადასხვა საინფორმაციო წყაროსა და [30]-ში იმდენად განსხვავდება, რომ საჭირო გახდა იაპონური მონაცემების რომელიმე ხერხის შემოწმება. ჩვენ S<sup>0</sup><sub>298</sub> სიდიდეთა შესამოწმებლად “ს.ი. ადიციური სისტემის” მეთოდი გამოვიყენეთ. მიღებული შედეგები და თვით მეთოდის განხორციელების თაღარიგი ცხრ. 13-ში არის წარმოდგენილი.

ცხრილი 13

**ბორიდების S<sup>0</sup><sub>298</sub>–ის შემოწმების თაღარიგი და შედეგები**

ბორიდი	ბორიდის S <sup>0</sup> <sub>298</sub> კალ/(მოლ.К)	ს.ი. და მათი S <sup>0</sup> <sub>298</sub> ,კალ/(მოლ. К)		q=Σ S <sub>298</sub> , ს.ი.	K <sub>შ</sub> = $\frac{S_{298}^0}{q}$	შენიშვნა
		ს.ი.	ს.ი-თა S <sup>0</sup> <sub>298</sub>			
AlB <sub>2</sub>	8.29	Al	6.77	9.57	0.8662	ბორიდების S <sup>0</sup> <sub>298</sub> აღებულია [30] –დან. ცხრილში მოყვანილია ბორიდები, რომლებშიც ბორის ატომებს შეუძლიათ წარმოქმნან ჯაჭვები და ბადეები. მოყვანილი ბორიდების შორის მხოლოდ
		2B	2.80			
CrB	5.75	Cr	5.68	7.08	0.8121	
		B	1.40			
FeB	6.62	Fe	6.52	7.92	0.8359	
		B	1.40			
Fe <sub>2</sub> B	13.54	2Fe	13.04	14.44	0.9377	
		B	1.40			
MgB <sub>2</sub>	8.59	Mg	7.81	10.61	0.8096	

		2B	2.80			ერთია (MgB <sub>4</sub> ), რომელშიც შე- საძლებელია ბორის ატომებით შექმნილი კარკასის წარმოქმნა. გაანგარიშებამ გვიჩვენა, რომ Fe <sub>2</sub> B, MgB <sub>4</sub> და TiB ხასიათდებიან K <sub>3</sub> -ის უდიდესი სიდიდით, ხოლო უმცირესებით TiB <sub>2</sub> , VB, VB <sub>2</sub> და ZrB <sub>2</sub>
MgB <sub>4</sub>	12.51	Mg 4B	7.81 5.60	13.41	0.9329	
MnB	7.75	Mn B	7.65 1.40	9.05	0.8564	
MnB <sub>2</sub>	8.25	Mn 2B	7.65 2.80	10.45	0.7895	
Mo <sub>2</sub> B	12.58	2Mo B	13.70 1.40	15.10	0.8331	
NiB	7.19	Ni B	7.14 1.40	8.54	0.8419	
Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub>	27.39	4Ni 3B	28.56 4.20	32.76	0.8361	
TiB	8.29	Ti B	7.32 1.40	8.72	0.9507	
TiB <sub>2</sub>	6.81	Ti 2B	7.32 2.80	10.12	0.6729	
VB	4.75	V 2B	6.91 1.40	8.31	0,5740	
VB <sub>2</sub>	7.19	V B	6.19 2.8	9.71	0.7404	
ZrB <sub>2</sub>	8.59	Zr 2B	9.32 2.80	12.12	0.7087	

ცხრილში მოთავსებული ინფორმაცია, ჩვენი აზრით, უნდა იყოს საკმარისი რაღაც გამოთქვას ორი მოსაზრება: ან [30]-ში მოყვანილი S<sup>0</sup><sub>298</sub> სიდიდეები დასაზუსტებელია, ან ცხრილში მითითებული ბორიდები სტრუქტურით მნიშვნელოვნად განსხვავდებიან დანარჩენებისგან, რომელთა მოტივის აგებაში ბორის ატომებთან ერთად “თანატომ” მონაწილეობს ლითონის ატომებიც ასრულებენ. აქ შესაძლოა ლითონის ატომთა ნაწილის მონაწილეობა ბადების და კარკასის წარმოქმნაში.

### 2.3.3. სილიციდების საწყისი თ. პ.-ის შესახებ

სილიციდები ისეთივე ნაერთებია, როგორც ბორიდები. მათ სამ ძირითად ჯგუფზე ჰყოფენ: იონურ-კოვალენტურებს, კოვალენტურებსა და ლითონმსგავსებს.

პირველ ჯგუფს მიაკუთვნებენ ძლიერდადებითი მეტალების კაუბადთა ნაერთებს. ამ მეტალებს გარე ორბიტაზე S ელექტრონი აქვთ (ტუტე და ტუტემიწა მეტალები). ტუტე ლითონთა სილიციდებში (MeSi, სადაც Me- Na, K, Pb, Cs) კაუბადის ატომები წარმოქმნიან ტეტრაედრულ ჯგუფებს, რომლებსაც Sp<sup>3</sup> ელექტრონული



კონფიგურაცია აქვთ. მიიღება პოლიანიონები  $(Si_4)^{4-}$ , გარშემორტყმული 16 Me-ის ანიონით. ამ სილიციდებში მოქმედებს იონური ბმის  $(R^+ \dots Me)$  კოვალენტურთან  $(Si - Si)$  შერწყმა, რის შედეგად წარმოიქმნება ჯგუფი (სტრუქტურული ერთეული)  $(RSi_6)$ . Li –ს განსაკუთრებული ადგილი უკავია. მას იონიზაციის უმაღლესი პოტენციალი აქვთ, რაც ანიჭებს მას უნარს ხელსაყრელ პირობებში სტრუქტურული დაჯგუფებები წარმოქმნას. აღნიშნავენ, რომ არსებობენ  $Li_5Si_4$ ,  $Li_2Si$  და შესაძლოა  $Li_4Si$ .

ტუტემიწა მეტალების და Cu-სა და Zn-ის ატომებთან Si-ის შერწყმით მიიღებიან  $MeSi$ ,  $Me_2Si$  და  $MeSi_2$  შედგენილობის სილიციდები. მათთვის დამახასიათებელია Si-ის ატომებისგან წარმოქმნილი სტრუქტურული ელემენტები, რომლებიც რთულდებიან Si/Me ფარდობის ზრდით. ასე,  $CaSi$ -ხასიათდება ჯაჭვებით,  $CaSi_2$ -ში გოფირებული ფენებია.

მეორე ჯგუფს მიეკუთვნებენ გარე Sp- ელექტრონის მქონე ელემენტების სილიციდებს. მათ მხოლოდ პირობითად თუ მივაკუთვნით სილიციდებს, რადგან შერწყმაშია Si (ელექტროუარყოფითობა პოლინგის მიხედვით 1,8) ბორთან (2,0), ნახშირბადთან (2,5), აზოტთან (3,0), ჟანგბადთან (3,5), ფოსფორთან (2,1), გოგირდთან (2,5). ამიტომ უკეთესია მათ ნიტრიდები, ფოსფიდები, ოქსიდები და ა.შ. ვუწოდოთ.

მესამე ჯგუფში შედიან სილიციდები წარმოქმნილი გარდამავალი მეტალებით. ამ სილიციდებში შერწყმულია ლითონთა შორის მეტალური და კაუბადების შორის კოვალენტური ბმები. ამ ბმების წილი d- და f-ელექტრონული გარსების შეუვსებლობის ხარისხთან დამოკიდებულებაში ფართო ინტერვალში იცვლება. ამგვარი ცვალებადობა სილიციდებში ლითონების და კაუბადის ატომთა ფარდობითი შემცველობითაც შეიძლება იყოს გამოცვეული.

d- ელექტრონების გარსის შეუვსებლობის ხარისხის ანუ ამ გარსის აქცეპტორული უნარის, ზრდისას იზრდება მეტალური ბმის წილი Me-ისა და Si-ის ატომთა შორის, ხოლო ამ ხარისხის შემცირებისას იზრდება Si-Si კოვალენტური ბმის წილი.

კაუბადის შემცველობის ზრდისას სილიციდების სტრუქტურა რთული ხდება. უმაღლეს სილიციდებს ტიპური მეტალური სტრუქტურა აქვთ კაუმიწის იზოლირებული ატომებით. ასეთებია, მაგალითად,  $Me_3Si$ , რომლებიც წარმოიქმნებიან Si-ის ატომების ლითონთა ატომებით ჩანაცვლებისას იმ შემთხვევაში თუ  $R_{Si}/R_{Me} \geq 0.84-0.85$ .

Si-ს შემცველობის ზრდისას Si -ის ატომთა იზოლირებული წყვილები (FeSi<sub>2</sub>), ჯაჭვები (Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>), ფენები (MoSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub>, TiSi<sub>2</sub>) და კარკასი (ThSi<sub>2</sub>) წარმოიქმნება.

თერმოდინამიკურად სილიციდები მეტად შესწავლილია ვიდრე მეტალიდები და ბორიდები. მათი წარმოქმნის სტანდარტული მოლური ენთალპია, სტანდარტული მოლური ენტროპია და სითბოტევადობა ცხრ. 14-შია მოყვანილი.

ცხრილი 14

სილიციდების საწყისი თ.პ. [29,30,33]-ის მიხედვით

სილიციდები	[30]- მიხედვით			[29]- მიხედვით			[33]- მიხედვით		შენიშვნა
	H <sup>0</sup> <sub>f,298</sub>	S <sup>0</sup> <sub>298</sub>	Cp <sup>0</sup> <sub>298</sub>	H <sup>0</sup> <sub>f,298</sub>	S <sup>0</sup> <sub>298</sub>	Cp <sup>0</sup> <sub>298</sub>	H <sup>0</sup> <sub>f,298</sub>	S <sup>0</sup> <sub>298</sub>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
BaSi	-45,0	-	-	-	-	-	-	-	
CaSi	-	-	-	-36.09	10.80	11.29	-36.0	-	
Ca <sub>2</sub> Si	-	-	-	-49.95	19.04	17.39	-50.0	-	აქ და სხვაგან
CaSi <sub>2</sub>	-	-	-	-36.09	12.09	16.45	-36.0	-	Cp <sub>298</sub> -ს
CoSi	-	-	-	-24.00	10.30	10.58	-22.7	10.2	დასადგენად [29]-
CoSi <sub>2</sub>	-	-	-	-24.59	15.32	15.59	-23.6	15.3	ის მიხედვით
Co <sub>2</sub> Si	-	-	-	-	-	-	-28.0	-	Cp <sub>298</sub> =f(T)
Cr <sub>3</sub> Si	-	-	-	-30.11	20.96	21.51	-22.0	20.6	ფუნქციის შემდეგი
CrSi	-	-	-	-15.06	10.47	10.79	-12.7	10.5	განტოლება იყო
CrSi <sub>2</sub>	-	-	-	-22.94	13.97	15.19	-19.1	14.0	გამოყენებული
Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-	-	-	-64.05	43.44	-	-50.50	40.40	C <sub>p,t</sub> = a + b · 10 <sup>-3</sup> ·
FeSi	-18.30	11.0	11.00	-17.59	10.99	10.79	-18.30	10.00	· 298+c · 10 <sup>5</sup> (1/T) <sup>2</sup> + d · 10 <sup>-6</sup> T <sup>2</sup> +e · 10 <sup>8</sup> / (1/T) <sup>3</sup>
Fe <sub>3</sub> Si	-	-	-	-22.39	24.81	23.38	-	-	
FeSi <sub>2</sub>	-18.20	13.2	15.8	-19.41	13.29	15.33	-	-	
FeSi <sub>2,43</sub>	-16.0	16.8	18.0	-	-	-	-	-	
FeSi <sub>2,33</sub>	-	-	-	-14.10	16.61	-	-	-	
Fe <sub>2</sub> Si	-20.0	24.7	23.5	-	-	-	-	-	
Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-46.0	50.1	47.7	-	-	-	-	-	
FeSi <sub>2,33</sub>	-14.10	16.61	-	-	-	-	-	-	
Mg <sub>2</sub> Si	-18.95	18.11	16.35	-18.59	17.93	16.23	-18.90	15.25	
MnSi	-18.60	11.25	10.98	-14.48	11.10	12.70	-14.50	11.10	
Mn <sub>3</sub> Si	-26.50	24.95	23.80	-19.02	24.97	23.86	-19.0	24.80	
MnSi <sub>1.7</sub>	-20.0	13.26	14.03	-18.07	13.42	14.00	-	-	
Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-	-	-	-47.99	57.11	46.66	-48.0	57.00	
Mn <sub>4</sub> Si <sub>7</sub>	-	-	-	-	-	-	-73.7	54.50	
Mo <sub>3</sub> Si	-	-	-	-22.94	24.69	22.05	-27.8	25.45	
Mo <sub>2</sub> Si	-24.41	25.4	22.22	-	-	-	-	-	
MoSi <sub>2</sub>	-28.40		15.50	-27.96	15.54	15.30	-31.50	15.55	
Mo <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	-72.30		49.20	-68.12	49.68	43.09	-74.10	49.70	
NiSi	-	-	-	-20.60	11.21	10.69	21.40	10.60	

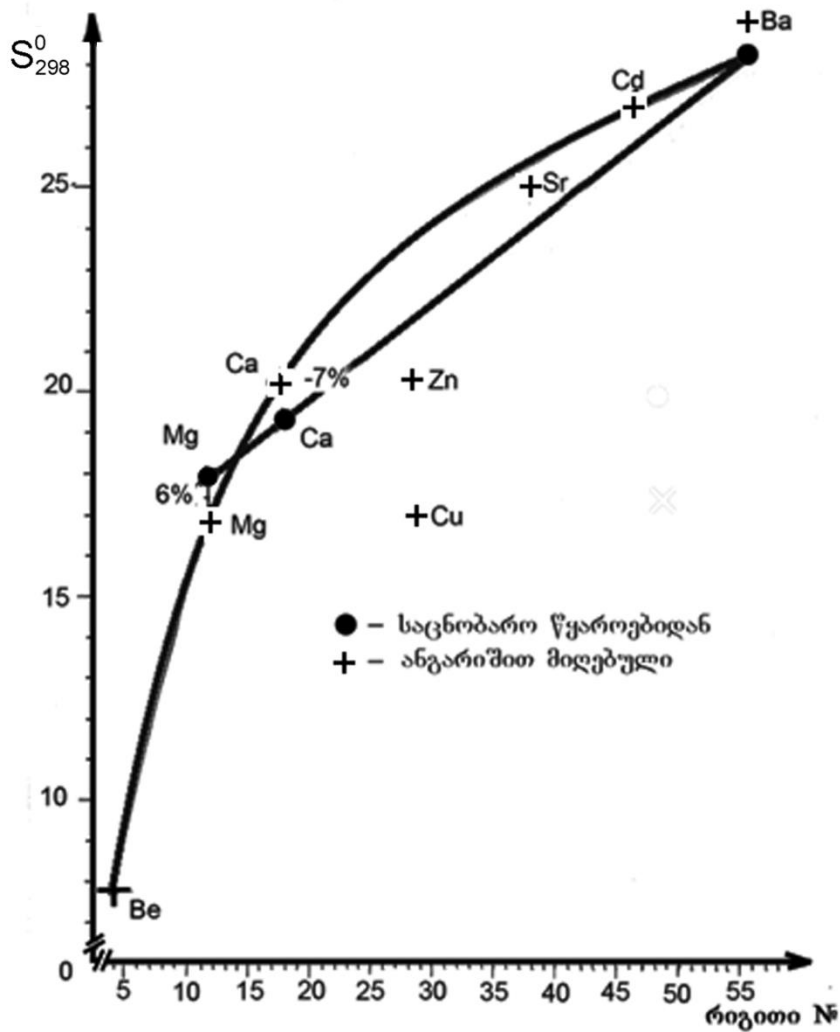
NiSi <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-22.50	15.60
Ni <sub>2</sub> Si	-	-	-	-33.60	18.31	16.97	-34.10	-
Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-55.5	-
TiSi <sub>1</sub>	-31.00	-	-	-31.07	11.71	10.85	-31.00	11.70
TiSi <sub>2</sub>	-32.00	-	-	-32.03	14.60	15.65	-32.1	14.6
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-139.0	-	-	-	-	-	-138.	52.10
ZrSi	-35.00	-	10.80	-37.05	13.91	10.65	-35.5	-
ZrSi <sub>2</sub>	-36.00	-	15.60	-38.00	17.09	15.45	-	-
Zr <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	-92.00	-	26.0	-	-	-	-	-
Zr <sub>2</sub> Si	-50.00	-	25.20	-49,95	3,90	16,44	-81,0	-
Zr <sub>4</sub> Si	-51.00	-	-	-	-	-	-	-
Zr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-147.0		44.0	-137.97	62.91	43.33	-146.7	-
Zr <sub>6</sub> Si <sub>5</sub>	-203.0	-	-	-	-	-	-203.0	-
WSi <sub>2</sub>	-	-	-	-21.99	15.30	15.36	-	-
W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-	-	-	-32.31	54.99	43.27	-	-
SrSi	-45	-	-	-	-	-	-	-
Sr <sub>2</sub> Si	-60	-	-	-	-	-	-	-
SrSi <sub>2</sub>	-45	-	-	-	-	-	-	-
V <sub>3</sub> Si	-25.00	27.0	21.7	-41.20	23.47	20.88	-	-
VSi <sub>2</sub>	-36.00	14.10	15.4	-29.18	14.13	15.49	-	-
V <sub>2</sub> Si	-37.00	-	-	-	-	-	-	-
V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-112.0	-	-	-	-	-	-	-

სილიციდების შემთხვევაშიც მრავლადაა შეუსაბამობა ჩვენს მიერ გამოყენებულ საინფორმაციო წყაროებში მოყვანილი საწყისი თ.პ.-ის სიდიდეთა შორის. (იხ.ცხრ.14). რიგი ნაერთთა საწყისი თ.პ.-ის დასადგენად კვლავ მოგვიხდა [31]-ში შემოთავაზებულ ანგარიშის მეთოდის გამოყენება. ანგარიშის შედეგები ცხრ.15-შია მოყვანილი.

ცხრილში გამოყენებული მონაცემებით აგებული გრაფიკი (ნახ. 13) გვიჩვენებს, რომ ანგარიშით მიღებული სიდიდეების გამოყენებისას მრუდხაზობრივი დამოკიდებულება მიიღება. Mg<sub>2</sub>Si და Ca<sub>2</sub>Si-ის სტანდარტულ ცხრილში მოყვანილი S<sup>0</sup><sub>298</sub>-ის სიდიდეებზე გატარებული და Ba<sub>2</sub>S-მდე ექსტროპოლირებული დამოკიდებულება ანგარიშით და მოპოვებული სიდიდეთა შორის 6-დან 10%-მდე ცდომილებას იძლევა, თუ რა თქმა უნდა, S<sup>0</sup><sub>298</sub>-ის დამოკიდებულება ელექტრონთა რაოდენობაზე წრფივად შეიძლება ჩავთვალოთ. ის რომ არცერთი დამოკიდებულება არ იძლევა დამაკმაყოფიებელ შედეგებს Cu<sub>2</sub>Si-ის, Zn<sub>2</sub>Si-ის და Cd<sub>2</sub>Si-ის შემთხვევაში ნათელია.

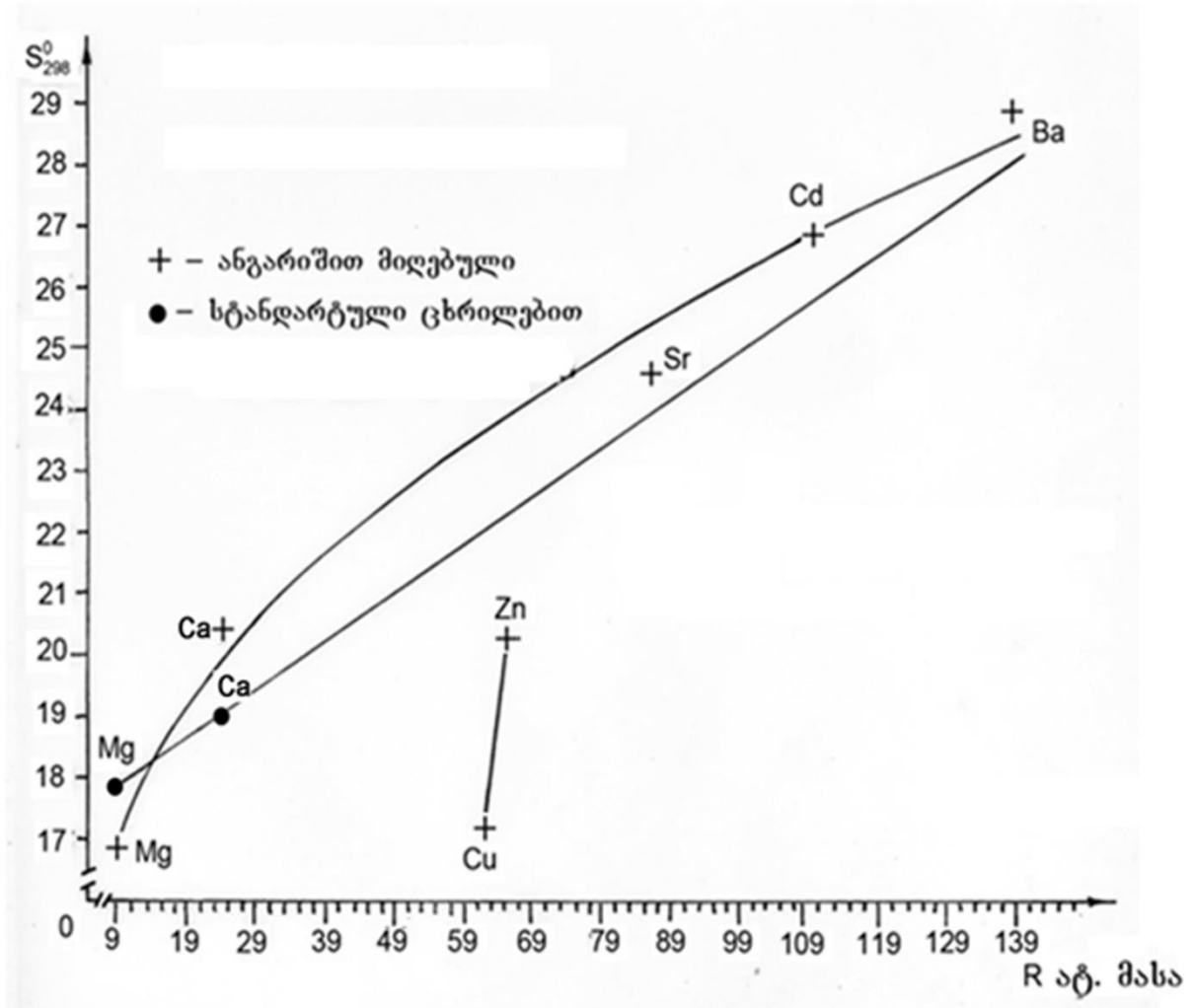
იონურ-კოვალენტური სილიციდების  $S_{298}^0$ -ს ანგარიშის შედეგები

სილიციდი	$S_{298}^0$ , კალ/(მოლ.კ)	$q$ , კალ/(მოლ.კ)	$K_{\text{ფ}}$	$K_{\text{ბ}}$	$S_{298}^0$ , კალ/(მოლ.კ)	ცდომილება	
						$\Delta$ ,კალ/ (მოლ.კ)	%
$C_2Si$	17.93	20.12	0.8912	0.8374	16.85	1.08	6
$Ca_2Si$	19.04	24.3	0.7835		20.35	-1.31	6.9
$Sr_2Si$	-	29.50	-	0.8374	24.70	-	-
$Zn_2Si$	-	24.40	-	0.8374	20.43	-	-
$Cu_2Si$	-	20.34	-	0.8374	17.03	-	-
$Ba_2Si$	-	34.52	-	0.8374	28.91	-	-

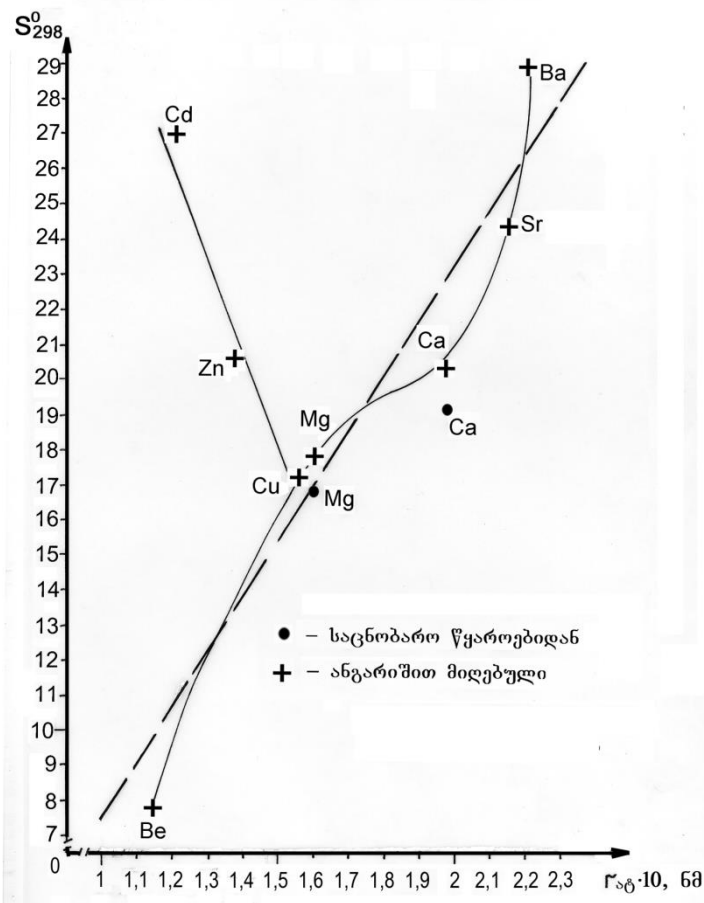


ნახაზი 13.  $R_2S$  სილიციდებში  $S_{f,298}^0$ -სა და  $R$ -ის რიგით  $N^i$ -ს შორის დამოკიდებულება

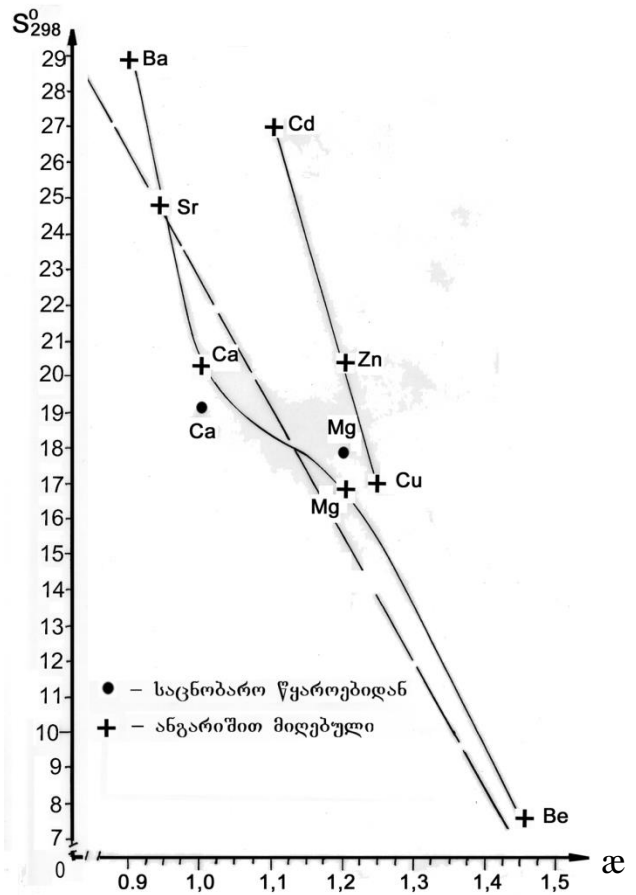
დაახლოებით იგივე შედეგებს ვღებულობთ  $S^{298} - R$  ატ.მ. დამოკიდებულების შემთხვევაშიც (ნახ. 14). აქაც ერთი შეხედვით არც თუ დამაკმაყოფილებელ შედეგებს ვღებულობთ. თუმცა არც იმის შემჩნევაა რთული, რომ მეორე ჯგუფის მთავარ ქვეჯგუფში შემავალ ატომთა სილიციდების  $S^{298}$  ცვლილება ერთ, ხოლო B-ქვეჯგუფში შემავალებით იგივე ნაერთების  $S^{298}$  განსხვავებულ კანონზომიერებებს, თითოეულისთვის ინდივიდუალურ კანონზომიერებებს ემორჩილებიან.



ნახაზი 14. პროგნოზირებული  $S^{298}$ -ის სიდიდეების დამოკიდებულება სილიციდებში ( $R_2Si$ ) R-ს ატომურ მასაზე.



ნახაზი 15. პროგნოზირებული  $S_{298, R_2Si}^0$  –  $r$  დამოკიდებულება



ნახაზი 16. პროგნოზირებული  $S_{298, R_2Si}^0$  –  $\alpha$  დამოკიდებულება

ეს მოვლენა მეორდება ჩვენს მიერ აგებულ კიდევ ორ დამოკიდებულებაში. პირველი მათგანი გამოსახავს სილიციდების  $S_{298}^0$ -სიდიდების დამოკიდებულებას. R ელემენტის რადიუსებზე, რომლებიც აღებულია [42]-დან. ჩვენ ბოკის მიერ შემოთავაზებულ სიდიდეებს ვიყენებდით.

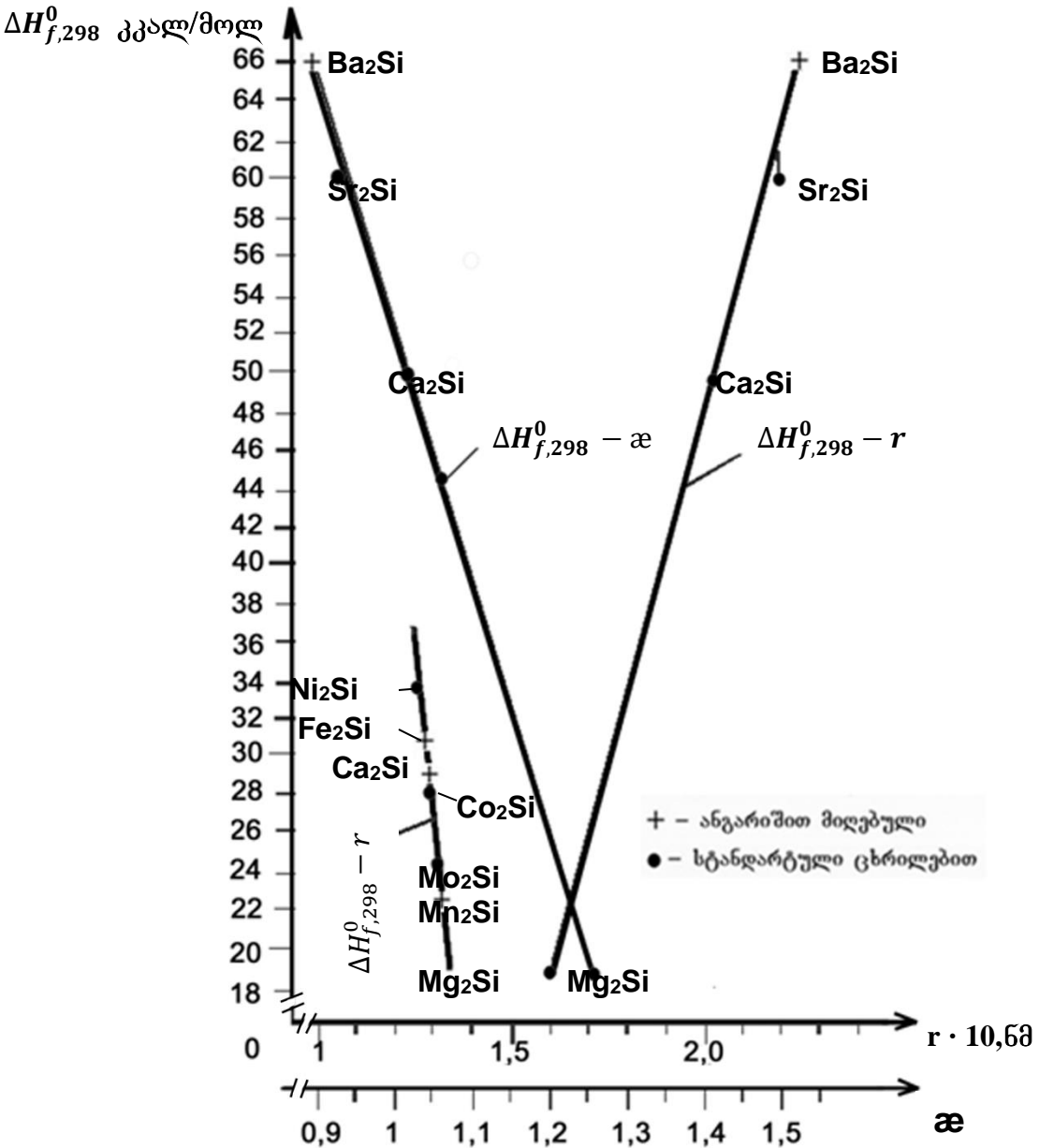
აქ პერიოდული სისტემის მეორე ჯგუფის მთავარი ქვეჯგუფის ელემენტების სილიციდების აღნიშნული დამოკიდებულება მეტად რთულია, თუმცა მისი გამოსახვა წრფითაა შესაძლებელი – იგი წყვეტილი ხაზითაა წარმოდგენილი ნახ.15-ზე. როგორც ჩანს, ამ წრფითაც შეიძლება ვისარგებლოთ თერმოდინამიკურად უცნობი  $R_2Si$  -ის  $S_{298}^0$ -ის დასადგენად.

ამავე ჯგუფის B-ს ქვეჯგუფის ელემენტებიან  $R_2Si$ -თვის  $S_{298, R_2Si}^0$  –  $r$  წრფივ ხასიათს ატარებს. საინტერესოა, რომ დამატებით ნაანგარიშები  $Cd_2Si$ -ის  $S_{298}^0$ -ს სიდიდე ამ წრფეს კარგად მოერგო.

$S_{298, R_2Si}^0$  –  $\alpha$  დამოკიდებულება იმეორებს ხასიათით წინამორბედს (ნახ.16). ელექტროუარყოფითობის დასადგენად [43]-ის გამოყენებით იქაც შეიძლება რთული

დამოკიდებულების წრფივით შეცვლა  $S_{298}$ -სიდიდის 5-დან 10%-ის ცდომილების ზღვრებში.

ზემოთ მოყვანილი დამოკიდებულებებიდან ორი უკანასკნელი მივიჩნით გამოყენებისთვის მოსახერხებლად. ამით იყო გამოწვეული, რომ იგივე რიგის სილიციდებისთვის (იონურ-კოვალენტურების), ისევე როგორც ლითონის მსგავსებისთვის, რომელთა  $\Delta H_{f,298}^0$  არ არის დადგენილი, დაგვედგინა ამ დამოკიდებულებათა გამოყენების შესაძლებლობა. დამოკიდებულებები ნახ. 17-ზეა მოყვანილი.



ნახ. 17.  $\Delta H_{f,298,R_2Si}^0 - r$  და  $\Delta H_{f,298,R_2O}^0 - \chi$  დამოკიდებულებები

ირკვევა, რომ როგორც იონურ-კოვალენტურების, ისე ლითონმაგვარი სილიციდების საცნობარო წყაროებში მოცემული სილიდები  $R_2Si$ -ში შემავალი R-ის როგორც r-თან, ისე ჯ-თან სწორხაზობრივ დამოკიდებულებას იძლევიან. გარკვეული დისონანსი  $\Delta H_{f,298,Sr_2Si}^0$ -ის სიდიდეს შეაქვს. თუმცა, თუ მივიღებთ მხედველობაში, რომ ეს თერმოდინამიკური პარამეტრი მხოლოდ ერთ საცნობარო წყაროშია მოყვანილი [29] შეიძლება დავასკვნათ, რომ იგი ითხოვს შემოწმებას. ჩვენს მიერ მოწოდებული დამოკიდებულებებიდან გამომდინარე

$$\Delta H_{f,298,Sr_2Si}^0 = -61,82 \text{ კკალ/მოლ.}$$

ამავე დამოკიდებულებებიდან ირკვევა, რომ  $\Delta H_{f,298,Ba_2Si}^0 = -66,12$  კკალ/მოლ. წრფივია გარდამავალი ლითონების მონაწილეობის მიღებული სილიციდების დამოკიდებულება r-სა და ჯ-ზე. მან მოგვცა საშუალება დაგვედგინა  $Fe_2Si$ -ის,  $Cr_2Si$ -ისა და  $Mn_2Si$ -ის წარმოქმნის სტანდარტული მოლური ენთალპიები.

მეორე თავის დასასრულს არ შეიძლება არ აღინიშნოს, რომ თერმოდინამიკური პარამეტრების, როგორც ყველა გრაფიკული თუ საანგარიშო დადგენის მეთოდი, უმაღლესი ხარისხის სიზუსტით არ ხასიათდება. თუმცა, თუ გავითვალისწინებთ იმ გარემოებას, რომ არც საცნობარო წყაროებში არსებულ მონაცემებს შეუძლიათ უზრუნველყონ ზედმიწევნით მაღალი სიზუსტე, ჩვენი აზრით, ჩვენს მიერ მოპოვებული მონაცემებით შესაძლებელია რიგი ნივთიერებათა შორის ურთიერთქმედებათა დამაკმაყოფილებელი თერმოდინამიკური შეფასება.

### 3. მინანქრის მიღებისას მიმდინარე პროცესების შეფასება

წინამდებარე ნაშრომის საინფორმაციო წყაროებში არსებული მონაცემების ანალიზისადმი მიძღვნილ თავში ჩვენ კომპოზიციაში შესაძლო ფიზიკურ-ქიმიურ პროცესებსაც შევეხეთ.

ვინაიდან მინანქარი მინის სახესხვაობას წამოადგენს, მის კომპოზიციაში მიმდინარე პროცესები ერთი შეხედვით მინის მიღებისთვის განკუთვნილ კომპოზიციებში მიმდინარე პროცესთა ანალოგიური უნდა იყოს. მაგრამ, ეს მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ მინისა და მინანქრის კომპოზიციათა თვისებრივი შედგენილობა ერთნაირია.

მინანქრის ფუნქციონალური დატვირთვა მინისგან მკვეთრად განსხვავება, რაც უმეტეს შემთხვევაში მოითხოვს კომპოზიციისადმი განსაკუთრებული მოთხოვნათა დაკმაყოფილებას.



მინანქარი ადვილდნობადი მინა უნდა იყოს, რათა სრულად დაფაროს ლითონის ნაკეთობის ზედაპირი და უზრუნველყოს მიღებული კომპოზიტის მუშაობა სხვადასხვა (არც თუ იშვიათად ექსტრემალურ) პირობებში.

მინანქრისადმი ადვილდნობადობის მინიჭება კომპოზიციაში შემაჯავლი კომპონენტების დასტას მოითხოვს. ამ თვისების მისანიჭებლად მიზანშეწონილია კაზმში მრავლად იყოს ტუტე ლითონთა და ბორის ოქსიდთა შემცველი კომპონენტები. მაგრამ,  $R_2O$  ოქსიდები ადვილდნობადობის მინიჭებასთან ერთად საფარის ქიმიური მედეგობის მკვეთრი შემცირების მიზეზი ხდება. იგივე ნაკლი  $B_2O_3$ -საც აქვს. დამატებით იგი ამცირებს მინანქრის თერმული გაფართოების ტემპერატურულ კოეფიციენტს, რაც ხდის მას ლითონთან შეუთავსებელს – საფარში და ზედაპირულ შუა შრეში მეტად სახიფათო დაჭიმულობები წარმოიქმნება.

ის რომ  $SiO_2$  დადებითად მოქმედებს მინანქრისა და მინის ქიმიურ და ფიზიკურ თვისებებზე საყოველთაოდაა ცნობილი. მაგრამ, იგი მნიშვნელოვნად ამცირებს ადვილდნობადობას. ისიც გასათვალისწინებელია, რომ კაჟმიწის ოდენობა არ უნდა იყოს გარკვეულ ზღვარზე ნაკლები, რათა უზრუნველყოს ამორფული მყარი სხეულის მიღება.

აღნიშნულ ოქსიდთა დადებითი და უარყოფითი მხარეების გათვალისწინებით მიმართავენ სხვა ელემენტთა ოქსიდების შეყვანას, რომლებიც სადღეისოდ პერიოდული სისტემის თითქმის ყველა ელემენტს მოიცავს.

განსაკუთრებულია სპილენძისა და მისი შენადნობებისთვის მინანქრის შედგენილობისადმი მოთხოვნა. პირველ რიგში მინანქარს უნდა ახასიათებდეს სპილენძის თერმული გაფართოების ტემპერატურულ კოეფიციენტთან მიახლოებული ამ თვისების სიდიდე. ამით უნდა მიიღწეოდეს სპილენძისა და მისი შენადნობებიდან მიღებული ნაკეთობათა მხურვალმედეგობა, გარკვეული იზოლატორული თვისებები, ქიმიური მედეგობა და ა.შ.

ამ თვისებების უზრუნველყოფისთვის ერთ დროს ტყვია და კალაშემცველი მინანქრები გამოიყენებოდნენ, თუმცა შემდგომში მათი წარმოებიდან “ამოღება” მოხდა, რადგან  $Pb$  და  $Sn$  მეტად ტოქსიკურ ელემენტთა რიცხვს მიაკუთვნეს.

სადღეისოდ სპილენძისა და მისი შენადნობების მოსამინანქრებლად ორი მინანქარი იქნა შემოთავაზებული. მათი შედგენილობები მოყვანილია 1.6.-ში. ორივე მათგანი შეიცავს  $BaO$ -ს (8.0 და 26.2)  $R_2O$  ოქსიდებს (32,0 და 22,3),  $B_2O_3$ -ს (4 და 11,9),  $Al_2O_3$ -ს (7 და 3,5),  $CaO$ -ს (5 და 8,6),  $SiO_2$ -ს (44 და 22,5). მეორე უხვბარიუმიან

შედგენილობაში  $\text{CuO}$ -ცაა (5მას%). მოლელებში ამ მინანქართა შედგენილობა ცხრილი 16-შია მოყვანილი.

ცხრილი 16

მინანქრების შედგენილობა მოლელებში

მინის ობა, მას. %	შედგენილობა მოლელებში									შენიშვნა
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{BaO}$	$\text{CaO}$	$\text{CuO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\Sigma$	
100მას.%	0.7323	0.0687	0.0575	0.0522	0.0892	-	0.1476	0.2920	1.4395	I კომპოზი- ცია
1 მოლი მინის მასაში	0.5087	0.0477	0.0400	0.0363	0.0620	-	0.1025	0.2028	1.0	
100 მას%	0.3745	0.0343	0.1709	0.1709	0.1534	0.0719	0.1019	0.2049	1.2827	II კომპოზი- ცია
1 მოლი მინის მასაში	0.2920	0.0267	0.1332	0.1332	0.1196	0.0561	0.0794	0.1598	1.0	

თუ დავუშვებთ, რომ მინანქრის თერმულ დამუშავებისას ორივე კომპოზიციაში  $\text{B}_2\text{O}_3$ -ის მთელი რაოდენობის B-ის 30% გადადის სამიდან ოთხკოორდინირებულ მდგომარეობაში, მაშინ მინანქარში Si - B უანგბადიანი კარკასის ბმულობის კოეფიციენტი ( $f_b$ ) ტოლი იქნება:

$$\text{I კომპოზიციაში: } f_b = \frac{\gamma\text{SiO}_2 + 0.3\gamma\text{B}_2\text{O}_3}{\nu\text{Na}_2\text{O} + \nu\text{K}_2\text{O} + \nu\text{BaO} + \nu\text{CaO} + 3\nu\text{B}_2\text{O}_3 + 3\nu\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\nu\text{SiO}_2} = \frac{0.5207}{1.6841} = 0.3092$$

აქ და სხვაგან  $\nu$ -ოქსიდთა მოლური ოდენობაა 1 მოლ. მინანქარში

$$\text{II კომპოზიციაში: } f_b = \frac{0.3320}{1.6118} = 0.21$$

ამ ანგარიშიდან გამომდინარეობს, რომ არც ერთმა კომპოზიციამ მდგრადი (მინანქარი) არ შეიძლება მოგვცეს, მეტადრე მეორემ. მინანქრის ლითონზე გამოწვისას ორივე დაკრისტალებისადმი მაღალ მიდრეკილებას უნდა იჩინდეს.

ანგარიშისას ჩვენ არ მივიღეთ მხედველობაში  $\text{Al}^{3+}$ -ის ოთხკოორდინაციულ მდგომარეობაში გადასვლის შესაძლებლობა – მოდიფიკატორები, როგორც დადგენილია (4,35), პირველ რიგში უანგბადით არა  $\text{B}_2\text{O}_3$ -ს, არამედ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ს “ამარაგებებ”. ამის გათვალისწინებით  $f_b$ -ის სიდიდეები იცვლება:

$$\text{პირველ კომპოზიციაში } f_b = \frac{0.5684}{1.68441} = 0.34$$

$$\text{მეორეში } f_b = \frac{0.3587}{1.6118} = 0.22$$

Al-ის საკოორდინაციო მდგომარეობის შეცვლის გათვალისწინებით ირკვევა, რომ პირველი კომპოზიცია მეტადაა მიდრეკილი მინის წარმოქმნისადმი, ვიდრე მეორე – მას დაკრისტალებისადმი მაღალი მიდრეკილება უნდა გააჩნდეს. აღნიშნული

დასკვნის სხვა ფორმულირებაც შეიძლება მოვიყვანოთ: მეორე კომპოზიციიდან სწრაფი გაცივებით მიღებული მინანქარი მოითხოვს დამატებით ღონისძიებებს, რათა ლითონზე გამოწვისას არ წარიმართოს მომინანქრებისთვის არასასურველი მოვლენები. ეს ღონისძიებები შლიკერის სათანადო მომზადების სფეროშია ჩასატარებელი.

საჭირო ოქსიდების შეყვანისთვის გამოსაყენებელი ნედლეულის (მასალების) შერჩევის თვალსაზრისით, ორივე კომპოზიციის შედგენის სხვადასხვა ვარიანტი არსებობს. ჩვენ ამ ვარიანტებიდან ორს წარმოვადგენთ.

პირველ მათგანში ოქსიდების შესაყვანად ძირითადად ქიმიური რეაქტივები შეიძლება გამოვიყენოთ (ტექნიკური თიხა-მიწა, კალიუმის, ნატრიუმის, კალციუმის, ბარიუმის კარბონატები, ბორის მჟავა, სპილენძის ოქსიდი). ასეთ კომპოზიციაში ბუნებრივი ნედლეულიდან კვარცის ქვიშა და მიღვრის შპატი, ან პეგმატიტი შეიძლება იყოს – პირველი როგორც  $\text{SiO}_2$ -ის ძირითადი “მომწოდებელი”, დანარჩენი ორი კი როგორც საჭირო  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ის კომპოზიციაში შემყვანი და კვარცის ქვიშისა და ტუტე ლითონთა კორბონატების დამზოგავი ნედლეული.

მინისა და მინანქრის მიღების პრაქტიკაში არსებული ინფორმაციის გამოყენებით ამგვარი შედგენილობის კომპოზიციებში, თერმული ზემოქმედების გავლენით, შემდეგი ფიზიკურ-ქიმიური გარდაქმნების (ურთიერთქმედებების) ნუსხა შეიძლება ჩამოყალიბდეს [1,3,36-38].

- 1273 K ტემპერატურამდე შესაძლებელია:

- ჰიგროსკოპული წყლის მოცილება (293-493K)

- ბორის მჟავასთან დაკავშირებული მოვლენები (კონსტიტუციური წყლის მოცილება და  $\text{HBO}_2$ -ის წარმოქმნა, თხევადი ფაზის პირველი უბნების წარმოქმნა 503-573 K)

- კორბონატების, მეტადრე  $\text{R}_2\text{CO}_3$ -ის ურთიერთქმედება ბორის მჟავასა და მისგან წარმოქმნილ ნაერთებს შორის შესაბამისი ბორატების წარმოქმნით ( $\text{B}_2\text{O}_3$ -ის სიჭარბისას) – მისი ღლობა (503-723 K);

- ტუტე და ტუტემიწა ელემენტთა სიჭარბისას კარბონატების ურთიერთქმედების დაწყება მინდვრის შპატსა და პეგმატიტებში შემავალ მინერალთა შორის,  $\text{SiO}_2$ -ის მონაწილეობით და მის გარეშე ( $\geq 723$  K);

- ქიმიურ ურთიერთქმედებებში  $\text{SiO}_2$ -ის აქტიური მონაწილეობა სილიკატური და ბორსილიკატური ნაერთების წარმოქმნით, ადვილდნობადი ნაერთების წარმოქმნა და დნობა, თხევადი ფაზის ოდენობის ზრდა (723-1273K);

- 1473K ტემპერატურამდე გახურებისას ძირითადად უნდა მიმდინარეობდნენ შემდეგი პროცესები:

- აირადი ფაზის კომპოზიციიდან გამოყოფის გააქტიურება, ძნელდნობადი ნაერთების გახსნა მომრავლებულ თხევად ფაზაში, ახალი ევტექტიკების წარმოქმნა და ნაერთების დნობა (1273-1473K)

- 1673 K ტემპერატურამდე კომპოზიციის თერმული დამუშავებისას:

- თანდათანობით თხევადი ფაზის ქიმიური შედგენილობა რთულდება შემდეგი სქემით  $B_2O_3 - mH_2O \rightarrow R_2O(RO) - nB_2O_3 \rightarrow R_2O(RO) - nB_2O_3 - pSiO_2$ , ჰეტეროგენული თხევადი სისტემა სულ უფრო მეტად ღებულობს ჰომოგენურობის ნიშნებს.

გასაგებია, რომ ზემოთ მოყვანილი ინფორმაცია თვისებრივად აღწერს კომპოზიციის მიმდინარე პროცესებს. ამ პროცესთა რაოდენობრივ მხარეს ჩვენ არ ვეხებით, რადგან იგი საკმაო სირთულით შესაბამის წყაროებშია მოყვანილი. აღვნიშნავთ მხოლოდ იმას, რომ აქ მოყვანილი მიმდინარე პროცესების ტემპერატურული გრადაცია მეტად პირობითია და დამოკიდებულია კომპოზიციის კონკრეტულ შედგენილობასა და თერმული დამუშავების ხერხებზე.

სულ სხვა ვითარებაა კომპოზიციის შედგენის მეორე ვარიანტის შემთხვევაში, როდესაც გამოსავალი მასალების როლში ძირითადად კომპლექსური (მათ შორის ტექნოგენური წარმომავლობის) ნედლეული გამოიყენება.

### 3.1 კომპლექსური ნედლეულის გამოყენებით მიღებული კომპოზიციის პროექტირება

მინანქრის ტექნოლოგიაში კომპლექსური ნედლეულის აქტიური გამოყენების ისტორია არცთუ დიდია და ამ საქმეში მნიშვნელოვანი როლი სტუ-ს თანამშრომლებსაც მიუძღვით. მათი მეცადინეობით დადგინდა, რომ კომპლექსური ნედლეული (ბუნებრივი ქანები, სხვადასხვა მყარი ნარჩენები) იძლევა საშუალებას არა მხოლოდ შემცირდეს მრავალი სახის დეფიციტური და ძვირადღირებული ნედლეულის (მასალების) ხარჯი, არამედ რადიკალურად შეცვალოს მინანქრის მიღების ტექნოლოგიური სქემა (34). ისიც დადგინდა, რომ კომპლექსური ნედლეულის გამოყენებით, საბაზო შედგენილობის შენარჩუნებისას, მინანქარში ისეთი ოქსიდებიც შედიან, რომლებიც მას თვისებრივად ახალ თვისებებს ანიჭებს.

ამის მაგალითად ჩვენ ადრე განხილულ შედგენილობათა გასაშუალებით მიღებული მინანქრის კომპოზიციას მოვიყვანთ. მისი შედგენილობაა:  $SiO_2$  33,25

(0.5534);  $Al_2O_3$  5.2(0.0515);  $B_2O_3$  7.95 (0.1142);  $BaO$  17.1(0.1115);  $CaO$  6.8(0.1213);  $CuO$  2.5 (0.0359);  $K_2O$  11.75(0.1247);  $Na_2O$  15.40(0.1896)\*

აღნიშნული შედგენილობის

$$f_b = \frac{\gamma SiO_2 + 0.3\gamma B_2O_3 + \nu Al_2O_3}{\nu Na_2O + \nu K_2O + \nu CuO + \nu CaO + 3\nu B_2O_3 + 3\nu Al_2O_3 + 2\nu SiO_2} = \frac{0.4908}{1.6794} = 0.29,$$

ანუ მინის მიღების ზღვარზეა.

დავუშვათ ამ შედგენილობის მისაღებად გამოიყენება ისეთი კომპლექსური ნედლეული, როგორცაა ჭიათურის ადგილმდებარეობის მანგანუმის მადნის გამდიდრების ნარჩენები – წვრილდისპერსული შლამი (მმგნ). მისი ოქსიდური შედგენილობა ცხრ. 17-შია მოყვანილი, ხოლო მინერალოგიური – ცხრ. 18-ში. ამის გარდა  $B_2O_3$ -ის შესაყვანად არა ბორის მუავა, არამედ ბორაკი, ხოლო კომპლექსური ნედლეული ძირითადად  $Al_2O_3$ -ის საჭირო რაოდენობის შესაყვანად გამოიყენება.

ცხრ. 16-17-ში მოყვანილი მონაცემების თანახმად 5.25მას%  $Al_2O_3$ -ის მინანქარში შესაყვანად დაგეგმირდება 51.39 წონითი ნაწილი მმგნ. ამ რაოდენობით მმგნ-ს კომპოზიციაში აღება იძლევა ოქსიდთა გარკვეულ რაოდენობას (იხ.ცხრ 19). თუ დავუშვებთ, რომ კომპოზიციაში შესაყვანი სხვა ნედლეული (მასალა) “სუფთაა”, მათი ოდენობის დადგენა მრავალ ფაქტორზეა დამოკიდებული (პირველ რიგში თითოეული ოქსიდის მინის თვისებების გავლენაზე). ჩვენ შემთხვევაში კომპოზიციაში მანგანუმის ოქსიდთა არსებობამ რამდენადმე  $BaO$ -ს ფუნქცია უნდა შეასრულოს, რადგან ითვლება, რომ მინაში ძირითადად  $Mn^{2+}Mn^{4+}O_4$  ( $Mn_3O_4$ ) უნდა არსებობდეს [39]. ეს კი იმაზე მიგვანიშნებს, რომ  $MnO$  ოდენობა მინანქარში ორჯერ უნდა აღემატებოდეს  $MnO_2$ -ს, რომელსაც შეუძლია მიიღოს მონაწილეობა კაუბადუანგბადური ბადის აგებაში. ერთადერთი განსხვავება საწყის შედგენილობასთან ისაა, რომ ვერ იქნა უზრუნველყოფილი  $CaO$ -ს მოცემული შემცველობა, რომლის ძირითადი დანიშნულებაა საფარის ქიმიური მედეგობის გაზრდა. თუმცა ამის მიღწევა შლიკერის მომზადების პროცესშიცაა შესაძლებელი.

თეორიული მოსაზრებიდან გამომდინარე, კომპოზიციაში მანგანუმის ოქსიდთა თერმული დამუშავებისას 0.0380  $MnO$   $Mn^{2+}Mn^{4+}O_4$  მარილს 0.0190  $MnO_2$ -თან უნდა წარმოქმნიდეს (იხ ცხრ. 15). დანარჩენი დიოქსიდი მაღალ ტემპერატურებზე  $MnO$ -მდე უნდა აღდგეს (0.0192 მოლი, რაც 1.36 მას%-ს უდრის). მაშასადამე, 0.0192 მოლი უანგბადი კომპოზიციას უნდა მოსცილდეს, თუმცა მანგანუმის თვითაღდგენა

---

\* – რიცხვები ფრჩხილებს გარეშე გამოსახავენ შემცველობას მას.%-ში, ფრჩხილებში – მოლთა რაოდენობას.

მგნ-ის ოქსიდური შედგენილობა

განზომი- ლება	ოქსიდთა შემცველობა																Σ
	P <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ti O <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Si O <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	BaO	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
მას%	0.32	0.30	8.50	53.50	10.22	2.50	0.14	0.80	6.90	4.40	1.35	1.36	2.10	0.4	4.59	2.65	100.03
მოლ. რ-ბა	0.0023	0.0038	0.0978	0.8904	0.1002	0.0156	0.0019	0.0052	0.0973	0.0785	0.0335	0.0144	0.0339	0.0050	0.1043	0.1472	1.6313
მოლ. წილი	0.0014	0.0023	0.0600	0.5458	0.0614	0.0096	0.0012	0.0032	0.0597	0.0481	0.0205	0.0088	0.02080	0.0031	0.0639	0.0902	1.0000

მგნ-ის მინერალოგური შედგენილობა

განზომი- ლება	მინერალოგური შემცველობა												
	Ap	Ru	B-S	Gtt	Mu	Gl	Kt	Mt	Gt	H	O <sub>r</sub>	Ab	
მას%	0.70	0.30	1.11	2.49	3.98	1.10	0.77	1.08	0.88	2.06	4.90	17.41	
მოლ. რ-ბა	0.0007	0.0037	0.0052	0.0140	0.0050	0.0013	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0088	0.0332	
მოლ. წილი	0.0009	0.0047	0.0066	0.0179	0.0064	0.0017	0.0038	0.0039	0.0038	0.0039	0.0112	0.0424	

განზომი- ლება	An	Cc	Mc	M'c	Man	Psl	Pyz	Wad	Q	Op	შეკან. H <sub>2</sub> O	Σ
	მას%	8,43	3,82	2,74	3,86	2,11	3,84	1,84	6,78	26,59	3,15	
მოლ. რ-ბა	0,0303	0,0382	0,0325	0,0336	0,0120	0,0148	0,0045	0,0324	0,4425	0,0517	0,0061	0,7832
მოლ.წილი	0,0387	0,0488	0,0415	0,0430	0,0154	0,0189	0,0058	0,0414	0,5654	0,0661	0,0078	1,0000

კომპოზიციის პროექტირების მიმდევრობა და ოქსიდური შედგენილობა

ნედლეული	რაოდენობა	თერმული დამუშავებისას არააქროლად ოქსიდთა შემცველობა, მას%																Σ	ქროლადი, მასა%		საერთო Σ
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	CuO	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	
მგნ	51.39	0.16	0.16	4.37	27.49	5.25	1.28	0.07	-	0.41	-	3.54	2.26	0.69	0.70	1.08	0.21	47.67	1.36	2.36	51.39
კრისტ. ბორაკი	21.78								7.95							3.53		11.48	10.27		21.78
კვარცხის ქვიშა	5.76				5.76													5.76			5.76
CuO	2.5										2.5							2.50			2.50
BaCO <sub>3</sub>	13.84																	10.75		3.10	13.84
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	16.25																11.05			5.21	16.25
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	18.44															10.79		10.79		7.66	18.44
	129.9	0.16	0.16	4.37	33.25	5.25	1.28	0.07	7.95	11.16	2.5	3.54	2.26	0.69	11.75	15.40	0.21	100.0	11.63	18.33	129.96

კომპოზიციის ოქსიდური შედგენილობა მოლებში

განზომილება	ოქსიდთა შემცველობა																Σ
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	CuO	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	
მოლ. რაოდენობა	0.0011	0.0020	0.0503	0.5534	0.0515	0.0080	0.0010	0.1142	0.0728	0.0359	0.0499	0.0403	0.0171	0.1247	0.1896	0.0026	1.3144
მოლ. წილი	0.0008	0.0015	0.0382	0.4210	0.0392	0.0061	0.0007	0.0869	0.0555	0.0273	0.0380	0.0307	0.0130	0.0949	0.1442	0.0020	1.0000

დაჟანგვის უნარის გათვალისწინებით კვლავ  $MnO$ -ს დაჟანგვაზე შეიძლება დაიხარჯოს  $Mn_2O_3$ -ის ( $MnO \cdot MnO_2$ ,  $Mn^{2+}Mn^{4+}O_3$ ) წარმოქმნით. ჩვენ უგულებელვყოფთ ასეთ ვითარებას და ვთვლით, რომ  $MnO_2$ -ით გამოყოფილი ჟანგბადი იხარჯება სხვადასხვა ვალენტობაში მყოფი რკინის ოდენობათა ბალანსის შენარჩუნებაზე, რისი გათვალისწინებაც პრაქტიკულად შეუძლებელია. ამითაა გამოწვეული, რომ ცხრ. 19-ში კომპოზიციის შედგენილობა მას%-ში 100-ს ვეღარ გაუტოლდება.

ცხრილი 21

**შედგენილობა Mn-ის ვალენტური მდგომარეობის გათვალისწინებით**

განზომილება	ოქსიდთა შემცველობა							
	$P_2O_5$	$TiO_2$	$MnO_2$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$FeO$	$B_2O_3$
მას%	0,16	0,16	2,17	33,25	5,25	1,28	0,07	7,95
მოლ. რ-ბა	0,0011	0,0020	0,0250	0,5534	0,0515	0,0080	0,0010	0,1142
მოლ.წილი	0,0008	0,0015	0,0190	0,4210	0,0392	0,0061	0,0007	0,0869

ცხრილი 21-ის გაგრძელება

განზომილება	ოქსიდთა შემცველობა								$\Sigma$
	$BaO$	$CuO$	$MnO$	$CaO$	$MgO$	$K_2O$	$Na_2O$	$SO_3$	
მას%	0,16	0,16	2,17	33,25	5,25	1,28	0,07	7,95	99,59
მოლ. რ-ბა	0,0011	0,0020	0,0250	0,5534	0,0515	0,0080	0,0010	0,1142	1,3144
მოლ.წილი	0,0008	0,0015	0,0190	0,4210	0,0392	0,0061	0,0007	0,0869	1,0000

ცხრ. 21-ში მოყვანილი მონაცემებით:

$$f_0 = \frac{vSiO_2 + vAl_2O_3 + 0.3vB_2O_3 + vMnO_2 + vP_2O_5 + vTiO_2 + 3vB_2O_3 + 2vSiO_2}{vNa_2O + vK_2O + vMgO + vCaO + vMnO + vCuO + vBaO + vFeO + 3vFe_2O_3 + 3vAl_2O_3 + 2vMnO_2 + 2vTiO_2 + 5vP_2O_5} =$$

$$= \frac{0.5076}{1.7764} = 0.29$$

როგორც ირკვევა  $f_0$ -ის სიდიდე არ იცვლება მმგნ-ის კომპოზიციაში შეყვანის შემთხვევაში და იგი პრაქტიკაში გამოყენებადი მინანქრების  $f_0$ -სგან მნიშვნელოვნად არ განსხვავდება.

ზემოთ მოყვანილი მონაცემებით შეიძლება გამოვიტანოთ შემდეგი დასკვნები:



- მზგნ-ის გამოყენებით მნიშვნელოვნად მცირდება კომპოზიციაში შემავალი კვარცის ქვიშის ოდენობა – ნაცვლად ~34-მას. ნაწილისა ~6 მას. ნაწილი;

- მნიშვნელოვნად მცირდება კალცინირებული სოდის რაოდენობა 26.33 მას.ნ.-18.44მ.ნ;

- მზგნ სრულად აკმაყოფილებს მოთხოვნილებას  $Al_2O_3$ -ში. რაც გამორიცხავს ტექნიკური თიხამიწის, მინდვრის შპატებისა და პეგმატიტების გამოყენებას;

- მზგნ საგრძნობლად ამცირებს ბარიუმის კარბონატის ოდენობას – ნაცვლად ~22.1 მ.ნ-სა ~13.8 მ.ნ.

ამ დასკვნებით თვალნათლივ ირკვევა, რომ მზგნ-ს შეყვანა კომპოზიციაში ეკონომიურად მომგებიანი უნდა იყოს.

ამას ისიც ემატება, რომ კომპლექსურ მასალას შეუძლია დადებითად იმოქმედოს თვით მინანქრის მიღების პროცესზე, რაც გამოწვეულია, მისი პოლიმინერალური შედგენილობით.

ამის დასადგენად საჭიროა ყურადღების გადატანა მზგნ-ის გამოყენებით მიღებული კომპოზიციის მინერალოგიურ შედგენილობაზე. განვიხილოთ ამ კომპოზიციაში თერმული დამუშავებისას შესაძლო პროცესები.

### **3.2 კომპლექსური ნედლეულის გამოყენებით მიღებულ კომპოზიციაში თერმული დამუშავებისას მიმდინარე პროცესები**

ჩვენ მიერ მიღებული კომპოზიციის მინერალოგიური შედგენილობის დადგენა მასში თერმული დამუშავებისას მიმდინარე პროცესების სრულფასოვანი შეფასების წინაპირობაა. მინერალოგიური შედგენილობის უგულველყოფას შეუძლია თერმული დამუშავებისას კომპოზიციის ქცევის შესახებ არამართებულ დასკვნებამდე მიყვანა.

ტრადიციული ნედლეულის (მასალის) გამოყენებით მიღებული კომპოზიცია რვაკომპონენტის სისტემაა, მაშინ როდესაც მზგნ-ით მიღებული 26-კომპონენტის (მხოლოდ მზგნ-ს კომპოზიციაში 22 მინერალური წარმონაქმნი შეაქვს). ეს გარემოება ითხოვს სისტემის თითოეული კომპონენტის თერმულ დამუშავებისას ინდივიდუალურ და კომპონენტებთან ერთად ქცევის დადგენას. ისევე, როგორც ეს ტრადიციული მინანქრების შემთხვევაშია განხორციელებული.

ვისარგებლეთ რა [40,41]-ში მოყვანილი ინფორმაციით ჩატარდა პეტროქიმიური გადათვლა, რომლის შედეგები ცხრ. 18-შია წარმოდგენილი.

ცხრილში განთავსებული მინერალები შეიძლება დაიყოს მათთვის დამახასიათებელი საერთო ნიშნით 7 ჯგუფად (იხ. ცხრ. 22-ის შენიშვნა).

აქცესორულ მინერალებიდან მინანქრის მიღებაზე რაოდენობის გათვალისწინებით Gtt-ს შეუძლია იქონიოს გავლენა. Mu და GI სილიკატების კლასიფიკაციაში ერთ ქვეჯგუფში შედიან და მათი გავლენა მინანქრის მიღებაზე ერთ-ერთი მათგანით შეიძლება შეფასდეს. ასევე Kt, Gt და Mt-დან ერთ-ერთის შერჩევა შესაძლებელია, ხოლო ჰერიდანდიტის ურთიერთქმედება სხვა კომპონენტებთან ცალკე განსახილველია. Or, Ab და An მინდვრის შპატებია და ერთ-ერთი მათგანის განხილვით შესაძლებელია შესაძლო ურთიერთქმედებათა დახასიათება.

კარბონატების ექვსი წარმომადგენელიდან რომელიმეს ზოგად მახასიათებლად გამოყენება არ უნდა იყოს მიზანშეწონილი, რადგან პრაქტიკა გვიჩვენებს, რომ თითოეულ მათგანს ტემპერატურის ზრდისას მათთვის დამახასიათებელი ქცევა ახასიათებს.

ცალკე ბორაკის ქცევა განსახილველი, რადგან იგი დაბალ ტემპერატურებზე მრავალ გარდაქმნას განიცდის, რაც გადამწყვეტ როლს უნდა ასრულებდეს კომპოზიციაში თერმული დამუშავებისას მიმდინარე პროცესებზე. ასევე ცალკე SiO<sub>2</sub>-ის როლის შესწავლაა საჭირო. მე-7-ე ჯგუფის მინერალები ძირითადად მანგანუმის ოქსიდებისა და ჰიდროქსიდებისგან შედგებიან, რაც საშუალებას იძლევა განვიხილოთ თითოეული ნაერთი ცალცალკე.

ამ მოსაზრებებიდან გამომდინარე შედგა შესაძლო ურთიერთქმედებათა ნუსხა, რომელიც 300-მდე რეაქციას შეიცავდა და ჯიბსის თავისუფალი ენერჯის მინიმუზაციის მეთოდით შეფასდა ენერგეტიკულად ყველაზე მომგებიანი ურთიერთქმედებანი. რიგი მათგანი ცხრ. 23 და 24-ში და დანართშია მოყვანილი. რეაქციათა შეფასებისას გამოიყენებოდა ჩვენს მიერ შემოთავაზებული მეთოდი რიგი ბორატისა და სილიკატების  $\Delta H_f^0$  და  $fS_f^0$  და C<sub>p,298</sub>-ის დასადგენად.

კომპოზიციის მინერალოგიური შედგენილობა

განზომილება	მინერალთა შემცველობა																				Σ						
	Ap	Ru	B-S	Gtt	Mu	Gl	Kt	Mt	Gt	H	Or	Ab	An	Cc	Mc	M'c	Man	PsI	Pyr	Wad		Q	CuO	Bor	Nc	Bc	Kc
მას. %	0.36	0.15	0.57	1.28	2.05	0.57	0.59	0.56	0.45	1.06	2.52	8.95	4.33	1.96	1.41	1.98	1.08	1.97	0.95	3.48	21.04	2.50	21.78	18.44	13.84	16.25	130.12
მოლ. რ-ბა	0.04	0.18	0.27	0.72	0.26	0.07	0.23	0.16	0.15	0.15	0.45	1.71	1.56	1.96	1.67	1.72	0.61	0.77	0.23	1.67	35.02	3.59	13.57	17.40	7.01	11.76	102.93
	1			2						3				4			7			5	6	4					

მინერალების (ნაერთების) ნაშრომში გამოყენებული აღნიშვნები:

- |                       |                               |
|-----------------------|-------------------------------|
| Ap - აპატიტი          | Cc- კალციტი                   |
| Ru - რუტილი           | Mc - მაგნეზიტი                |
| B-S- ბარიუმის სულფატი | M'c - როდიქროზიტი             |
| Gtt - ჰოეთიტი         | Man - მანგანიტი               |
| Mu - მუსკოვიტი        | PsI - პსილომელანი             |
| Gl - გაუკოქროიტი      | Pyr - პიროლუზიტი              |
| Kt - კოლინიტი         | Wad - მანგანუმის ჰიდროქსიდები |
| Mt - მონტმორილონიტი   | Q - კვარცი                    |
| Gt - გალუაზიტი        | Op - ოპალი                    |
| H - ჰეიდანდიტი        | Bor - ბორაკი                  |
| Or - ორტოკლაზი        | Nc - ნარტიუმის კარბონატი      |
| Ab - ალბიტი           | Bc - ბარიუმის კარბონატი       |
| An- ანორტიტი          | Kc – კალიუმის კარბონატი       |

შენიშვნა: უკანასკნელ სტრიქონში მითითებული რიცხვები საერთო ნიშნებით გაერთიანებული მინერალების (ნაერთების) ჯგუფების ნომრებია:

1. მმგნ-ის აქცესორული მინერალები
2. წყალშემცველი ალუმინსილიკატები
3. უწყლო ალუმინსილიკატები
4. კარბონატები
5. ოქსიდები
6. ბორაკი
7. მანგანუმის ოქსიდები და ჰიდროქსიდები

თერმოდინამიკური ანალიზით მოპოვებული ინფორმაციის ანალიზმა შემდეგი მოსაზრებების გამოთქმის უფლება მოგვცა:

- 298-473K ინტერვალში ძირითადად Bor-ის გაუწყლოება უნდა მიმდინარეობდეს ტინკალკონიტის (Tin) წარმოქმნით. ამ პროცესის გარდა მმგნ-ში შესავალი რიგი მინერალის (Gtt-ს, წყალშემცველი სილიკატების, კვარცის, კარბონანტების) ურთიერთქმედებების დაწყება შეიძლება ვივარაუდოთ, რასაც Bor-ს დაTin-ის ნაწილობრივი დნობა უწყობს ხელს;

- 473-723K-ის ინტერვალში კომპოზიციაში მიმდინარე ურთიერთ-ქმედებანი სამ ჯგუფად შეიძლება დავეოთ. რეაქციათა პირველ ჯგუფში Tin-ის მონაწილეობით მიმდინარე პროცესებია დომინანტური. მოსალოდნელია გარდამავალი წყალშემცველი ნატრიუმის ბორატების გავლით უწყლო ნატრიუმის ბორატის მიღება, ისევე როგორც კალიუმის და RO-ს შემცველი ბორატებისა. ამ პროდუქტთა მიღება შეიძლება მეორე ჯგუფის რეაქციათა რიცხვს მივაკუთვნოთ, ისევე როგორც ბორატულ-სილიკატურ ნაწილებს შორის ურთიერთქმედებები. მესამე ჯგუფის რეაქციები SiO<sub>2</sub>-ის მონაწილეობით უნდა მიმდინარეობდნენ. ამ რეაქციათა შედეგია ბინარული და სამმაგი სილიკატური ნაერთების წარმოქმნის დასაწყისი.

ცხრილი 23

**ბორაკის (Bor) ინდივიდუალური და კომპოზიციის სხვა შემადგენელთა ურთიერთობისას ქცევის შეფასების შედეგები სხვადასხვა ტემპერატურაზე (T,K)**

№	რეაქცია	შეფასების პარამეტრები		
		$\Delta G^0 = f(T)$ , კკალ/მოლ	$\Delta G_T^0$ , კკალ/მოლ	$\lg K_{P,T}$
1.	$Bor \rightarrow Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O(Tin) + 5 \cdot H_2O$	49,49-0,1926T	298K	
			-7,89	5,79
2.	$Bor \rightarrow Na_2O \cdot 2B_2O_3 + 10 H_2O$	135,5-0,3563T	423K	
			-12,21	7,38
3.5	$Bor \rightarrow B_2O_3 \cdot 3H_2O + Na_2O \cdot B_2O_3 + 7H_2O$	105,19-0,2531T	473	
			-14,54	6,76
4.5 <sup>I</sup>	$Bor \rightarrow B_2O_3 \cdot 3H_2O + Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O + 3H_2O$	47,10-0,1117T	473 K	
			-5,73	2,65
5.6	$Bor + 2CaCO_3 \rightarrow Na_2O \cdot B_2O_3 + 2CaO \cdot B_2O_3 + 2CO_2 + 10H_2O$	190,37-0,4404T	473 K	
			-17,95	8,29
6.6 <sup>I</sup>	$Bor + MnO \rightarrow Na_2O \cdot B_2O_3 + MnO \cdot B_2O_3 + 10H_2O$	119,52-0,3622T	373 K	
			-15,58	9,13
6.6 <sup>II</sup>	$Bor + MnCO_3 \rightarrow Na_2O \cdot B_2O_3 + MnO \cdot B_2O_3 + 10H_2O + CO_3$	144,15-0,4017T	373 K	
			-5,68	3,33

5.6 <sup>III</sup>	Bor + MnO <sub>2</sub> → Na <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO· ·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1/2O <sub>2</sub>	152,12-0,3887T	423 K	
			-12,30	6,35
5.6 <sup>IV</sup>	Bor + CaCO <sub>3</sub> → Na <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CaO· ·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +10H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub>	163,80-0,4002T	423 K	
			-5,48	2,83
6.6 <sup>V</sup>	Bor + MgCO <sub>3</sub> → Na <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO· ·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +10H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub>	139,51-0,4031T	373 K	
			-10,85	6,36
6.6 <sup>VI</sup>	Bor + 2MnCO <sub>3</sub> → Na <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO· ·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +10H <sub>2</sub> O + 2CO <sub>3</sub>	164,28-0,4415T	423K	
			-22,47	11,61
7	Bor + CaCO <sub>3</sub> + 2SiO <sub>2</sub> → CaO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · ·2SiO <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> O ·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +10H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub>	156,92-0,3929T	423K	
			-9,28	4,79
11.	Bor + 2CaCO <sub>3</sub> + 2SiO <sub>2</sub> → 2CaO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · ·2SiO <sub>2</sub> ·Na <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 9H <sub>2</sub> O + +2CO <sub>2</sub>	158,57-0,3926T	423K	
			-7,50	3,87
I	Bor + Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> (Ab) + CaO· ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> → 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> O· ·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub> + CaO·SiO <sub>2</sub> + +4SiO <sub>2</sub> +10H <sub>2</sub> O	163,29-0,3318T	573K	
			-26,83	10,23
II	Bor + Or + An → 2SiO <sub>2</sub> ·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> O· ·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> + K <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub> + CaO·SiO <sub>2</sub> + +3SiO <sub>2</sub> +10H <sub>2</sub> O	172,25-0,3369T	573K	
			-20,794	7,93
III	Bor + 2SiO <sub>2</sub> → Na <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> + +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O+7H <sub>2</sub> O	97,89-0,2411T	473K	
			-16,43	7,59

ცხრილი 24

ტინკალკონიტის (Tin) ინდივიდუალური და კომპოზიციის სხვა  
შემადგენლობასთან ურთიერთობისას ქცევის შეფასების  
შედეგები სხვადასხვა ტემპერატურაზე (T,K)

№	რეაქცია	შეფასების პარამეტრები		
		$\Delta G^0 = f(T)$ , კკალ/მოლ	$\Delta G_T^0$ , კკალ/მოლ	$\lg K_{P,T}$
T-1	Na <sub>2</sub> O·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O(Tin) → Na <sub>2</sub> O· ·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	85.76- 0,1636T	573K	
			-7,93	3,02
T.2	Tin → B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +2H <sub>2</sub> O	55.70- 0,0606T	773 K	
			8,85	- 2,50
T.3	Tin → Na <sub>2</sub> O · 2 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O	28.26- 0,0249T	773 K*	
			9,02	-2,55
T.4	Tin → Na <sub>2</sub> O · 2 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	20.88- 0,0174T	573 K*	
			10,91	-7,96
T.5	Tin + 2CaCO <sub>3</sub> → Na <sub>2</sub> O·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +2CaO · B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5H <sub>2</sub> O+2CO <sub>2</sub>	20.55- 0,2479T	298 K	
			-53,22	39,10
T.6	Tin + CaCO <sub>3</sub> → Na <sub>2</sub> O · B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +CaO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub>	114.27- 0,2077T	573 K	
			-4,74	1,81
T.7	Tin + MnO → Na <sub>2</sub> O · B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MnO+ +5H <sub>2</sub> O	70,03- 0,1696T	473 K	
			-10,0	4,62
T.8	Tin + MnCO <sub>3</sub> → Na <sub>2</sub> O · B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +MnO· B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5H <sub>2</sub> O+2CO <sub>2</sub>	94.66- 0,2092T	473 K	
			-4,29	2,27

T.9	$\text{Ti} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{O}_2$	102,63-0,1961T	473 K	
			-9,86	4,50
T.10	$\text{Ti} + \text{MgCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	89,19-0,2106T	473 K	
			10,46	4,83
T.11	$\text{Ti} + \text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	107,22-0,2003T	573 K	
			-7,55	2,88
T.12	$\text{Ti} + 2\text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$	108,86-0,2001T	573 K	
			-5,80	2,21
T.13	$\text{Ti} + \text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	88,61-0,1969T	573 K	
			-24,22	9,23
T.14	$\text{Ti} + \text{Ab}^{**} + \text{An}^{**} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 4\text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	113,80-0,1393T	873 K	
			-7,81	1,95
T.15	$\text{Ti} + \text{Or}^{***} + \text{An} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	122,76-0,1444T	873 K	
			-3,30	0,83
T.16	$\text{Ti} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	48,40-0,0491T	873 K	
			5,53	-1,30

\*  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  - დნება 327K –ზე

\*\* Ab -  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ; An -  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

\*\*\*  $\text{O}_r - \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

- 723-1123K შუალედში ზემოაღნიშნული სილიკატური მყარფაზა რეაქციები გრძელდება. მნიშვნელოვანი უნდა იყოს რიგი კომპოზიციაში არსებული და კომპონენტთა შორის ურთიერთქმედებათა შედეგად მიღებული პროდუქტების დნობა, ევტექტიკების წარმოქმნა. ამის შედეგად თხევადი ფაზის ოდენობა მატულობს.

- 1123-1373K შუალედში მოსალოდნელია კომპოზიციის კომპონენტთა შორის ურთიერთქმედებათა დასრულება, ახალი ევტექტიკების წარმოქმნა. აღნიშნული ტემპერატურული ინტერვალის ზედა ზღვრის მიახლოებისას კომპოზიცია ძირითადად ამორფული სისტემის სახით უნდა წამოგვიდგეს. რომელშიც, არის ძნელდნობადი პროდუქტების (ძირითადად  $\text{SiO}_2$ -ის და რიგი მინდვრის შპატების) ჩანართები.

- 1373-1573K ინტერვალში კომპოზიცია სრულად ამორფული უნდა იყოს, თუმცა არასრულად ჰომოგენული. თუ მივიღებთ მხედველობაში, რომ მინანქრის წარმოებაში სრულ ჰომოგენიზაციამდე საქმე არ მიჰყავთ,

შეიძლება ჩაითვალოს, რომ კომპოზიციის თერმული დამუშავება ინტერვალის ზედა ზღვარზე დასრულებულია.

კვლავ აღსანიშნავია, რომ 3.2 ქვეთავში მოყვანილი ინფორმაცია ძირითადად კომპოზიციაში თერმული დამუშავების შედეგად მიმდინარე პროცესების თეორიული (თერმოდინამიკურ-პეტროქიმიური) განსჯის შედეგია. თუ რამდენად შეესაბამება ამ განსჯით მიღებული შედეგები რეალურად მიმდინარე გარდაქმნებს, ამის გარკვევა ექსპერიმენტული კვლევით შეიძლება. ამ მიზანს ისახავს ინფორმაცია მოყვანილი მეხუთე თავში.

#### 4. შეჭიდულობის წარმოქმნის შესაძლო პროცესთა შესახებ

როგორც აღინიშნა, სპილენძის ზედაპირის მინანქართან შეჭიდულობის მთავარ მიზნად სპილენძის ოქსიდურ მდგომარეობაში ( $Cu_2O, CuO$ ) გადასვლა სახელდება [1, 2, 3]. ლითონსა და მინანქარს შორის შეჭიდულობა დაკავშირებულია ჟანგბადის ატომთა დიფუზიასთან ლითონის კრისტალურ გისოსში, რის შედეგადაც ზედაპირულ შრეში წარმოიქმნებიან ზემოაღნიშნული ოქსიდები. ამის გამო, წარმოიქმნება ჟანგბადური ხიდური ბმები ( $Si-O-Cu$ ), რაც განაპირობებს მინანქრისა და ლითონის შეჭიდულობას. არ გამოირიცხება შეჭიდულობის შუალედური ოქსიდური ფენის მეშვეობითაც განხორციელება.

აღნიშნული მოსაზრება თერმოდინამიკური კრიტერიუმითაც მტკიცდება, მეტადრე ლითონთა ჟანგბადისადმი სწრაფვის (ჯიბსის თავისუფალი ენერგიების) სიდიდებით. ცხრ.2.-დან გამომდინარე სტანდარტულ პირობებში



ლითონის შემთხვევაში მერყეობს  $-1213,8 \div -256,2 \frac{\text{კჯ}}{\text{მოლ}}$  ( $-290,11 \div -61,23 \frac{\text{კკალ}}{\text{მოლ}}$ )

შუალედში. ამ ინტერვალის ქვემო ზღვარი შეესაბამება  $2Cu_2O$ -ს  $-296,1 \frac{\text{კჯ}}{\text{მოლ}}$

$(-70,77 \frac{\text{კკალ}}{\text{მოლ}})$  და  $2Cu_2O$ -ს წარმოქმნას  $-256,2 \frac{\text{კჯ}}{\text{მოლ}}$  ( $-61,23 \frac{\text{კკალ}}{\text{მოლ}}$ )

ამით ირკვევა, რომ სპილენძის ოქსიდთა წარმოქმნა ენერგეტიკულად მომგებიანი კი არის, მაგრამ ლითონთა ოქსიდების წარმოქმნის შემთხვევებთან შედარებით ბევრად უფრო წამგებიანია. ის, რომ სპილენძის ზედაპირის გარკვეულ შრეში ჟანგბადის გარეშე ძნელია წარმოვიდგინოთ მინანქრის ნაღობით ამ ზედაპირის დასველება და მასალათა შორის კონტაქტის

პირველადი პროცესების განვითარება, ეჭვს არ იწვევს. მაგრამ, მხოლოდ ამ ფაქტორს ლითონის ზედაპირსა და მინანქარს შორის სათანადო შეჭიდულობის წარმოქმნაზე გადამწყვეტი მნიშვნელობა არ უნდა ენიჭებოდეს. ამ საკითხებს ეძღვნება ქვემოთ მოყვანილი ინფორმაცია.

#### 4.1 შეჭიდულობაზე მინანქრის შემადგენელთა ოქსიდურ აფსკთან ურთიერთქმედების თერმოდინამიკური შეფასება

როგორც აღინიშნა, ითვლება, რომ ფერადი ლითონების (კერძოდ, სპილენძის) ზედაპირთან მინანქრის ურთიერთქმედების ძირითად მიზეზად  $Si-O-Cu$  ბმის წარმოქმნაა. ეს, როგორც ჩანს იმას გულისხმობს, რომ გამყოფ ზედაპირსა და მის ახლოვლად სპილენძში შემცველი სილიკატური ნაერთის მაგვარი წარმონაქმნები უნდა იყოს. ვახსენეთ განსაზღვრება „წარმონაქმნი“ და განვმარტავთ, რომ მინანქრის ნადნობი სწორად რომ ამ დაჯგუფებისგან შედგება. რადგან, მინამსაღათა შორის უმაღლესი მიკროჰეტეროგენულობით იგი ხასიათდება.

მინის შემთხვევაშიც კი მიკროჰეტეროგენულობა საყოველთაოდ არის აღიარებული. მასში (მინაში) არსებული წარმონაქმნები კრისტალურ მდგომარეობაში მყოფი ნაერთების მაგვარია. მათ შორის განსხვავება მოწესრიგების ხარისხშია. ამორფულ და კრისტალურ მყარ სხეულებში ახლომოწესრიგების ხარისხი პრაქტიკულად ერთნაირია, ხოლო შერეული მკვეთრად განსხვავდება – კრისტალურში იგი სივრცობრივად განმეორებადია, მაშინ როდესაც ამორფულში – ქაოტურია [10-15].

რ. მიულერმა გამოთქვა მოსაზრება და მოიყვანა შესაბამისი მტკიცებანი იმისა, რომ პირველ მიახლოებაში შეიძლება მიღებული იქნას დებულება შერეული გეომეტრიული მოწესრიგებულობის მცირე გავლენის შესახებ ურთიერთობათა საერთო ენერგიაზე. მან გვიჩვენა, რომ ეს ენერგია საშუალოდ 90-99%-ით ახლო მოწესრიგებულობის ენერგიას პასუხობს. ამგვარად, გამოტანილი იქნა დასკვნა მინისებურ და კრისტალურ მდგომარეობაში ატომთა ქიმიური ურთიერთქმედების ენერგიას იგივეობაზე [44].

ამ დებულების გამოყენებით, ჩვენს მიერ შერჩეული მინანქარი შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც შემდგარი ძირითადად  $Si$ -ისა და  $B$ -ის ატომებისგან, რომლებიც სხვადასხვა სახის ურთიერთქმედებაში არის შესული მინანქარში შემავალ სხვა ატომებთან. წარმოქმნიან რა გარკვეულ დაჯგუფებებს, მათ ჩვენ ნაერთის გამოსახვას ვაძლევთ. მაგალითად,  $Na_2O \cdot SiO_2$ ,  $CaO \cdot SiO_2$ ,  $BaO \cdot B_2O_3$  და



ა.შ. ამ განმარტების შემდეგ, შეიძლება დავუბრუნდეთ ქვეთავის დასახელებით განსაზღვრულ თემას.

ირკვევა, რომ  $Cu-Si-O$  სისტემაში აირად ფაზასთან წონასწორობაში არ არსებობს არც ერთი სილიკატი. ამავე და სხვა წყაროებში მოიყვანება

მონაცემები, რომ  $Cu$  იძლევა ნაერთს  $Al$ -თან ( $CuAl_2O_4$ ,  $CuAlO_2$ , რომლებიც ინკონგრუენტულად დნებიან),  $Mg$ -თან ( $2CuO \cdot MgO$  და  $3CuO \cdot MgO$ ),  $Mn$ -თან ( $CuMn_2O_4$ ) და სხვა ატომებთან. მათ შორის არის მინიშნებები, რომ  $Cu-V-O$ ,  $Cu-Na-W-O$  სისტემებში წარმოიქმნებიან დაბალტემპერატურული ნაერთები და ევტექტიკები [52].

[53]-ში მოიყვანება  $CuB_2O_4$ -ის არსებობის შესაძლებლობა  $1148 K$ -მდე, ამავე წყაროში მითითებულია  $Cu_2Al_6B_4O_{17}$ -ის,  $Cu_2AlBO_5$ -ის,  $CuAlO_2$ -ის,  $CuAl_2O_4$ -ის,  $Cu_3B_2O_6$ -ისა და სხვა არასილიკატური ოქსიდური ნაერთების არსებობაზე.

ზემოთ მოხსენიებულიდან შეიძლება შემდეგი დასკვნების გამოტანა: შეჭიდულობაზე  $Si-O-Cu$  ბმაზე მეტად, მინანქრის სხვა შედგენელებთან სპილენძის ოქსიდთა ურთიერთქმედებით წარმოქმნილ ბმებსაც შეუძლიათ იმოქმედონ. ამის დასადგენად „მინანქარი-სპილენძის ოქსიდები“ სისტემაში შესაძლო ურთიერთქმედებათა მეტად მრავალრიცხოვანი დასტაა, რომლის ნაწილი ქვემოთაა მოყვანილი.

ურთიერთქმედებათა დასტის შედგენისას აღმოჩნდა, რომ სპილენძის შემცველი პრაქტიკულად ყველა ნაერთი „თერმოდინამიკურად უცნობია“ – ჩვენ ხელთ არსებულ საინფორმაციო ბაზაში ვერ აღმოვაჩინეთ მათი  $\Delta H_{f,298}^0$  და  $S_{298}^0$ -ის მნიშვნელობები, რაც არ გვაძლევდა აღნიშნულ ურთიერთქმედებათა თერმოდინამიკური შეფასების საშუალებას.

ამ ვითარებიდან გამოსავალი [17, 31]-ის ავტორების მიერ შემოთავაზებული მეთოდი აღმოჩნდა. ამ მეთოდით მიღებული შედეგები ცხრ.25-ში მოიყვანება.

ურთიერთქმედებათა რეაქციები:

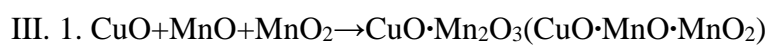
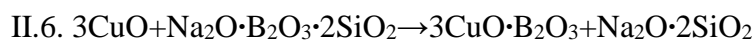
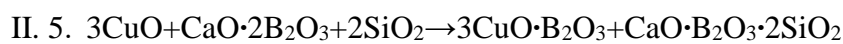
- I 1.  $4CuO + Al_2O_3 \cdot SiO_2 + CaO \cdot B_2O_3 \rightarrow 4CuO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3 + CaO \cdot SiO_2$
- I 2.  $4CuO + Al_2O_3 \cdot SiO_2 + BaO \cdot B_2O_3 \rightarrow 4CuO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3 + BaO \cdot SiO_2$
- I 3.  $4CuO + Al_2O_3 \cdot SiO_2 + MnO \cdot B_2O_3 \rightarrow 4CuO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3 + MnO \cdot SiO_2$
- I 4.  $Cu_2O + Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 2(CaO \cdot B_2O_3) \rightarrow Cu_2O \cdot Al_2O_3 + CaO \cdot SiO_2 + CaO \cdot 2B_2O_3$
- I 5.  $Cu_2O + Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 2(BaO \cdot B_2O_3) \rightarrow Cu_2O \cdot Al_2O_3 + BaO \cdot SiO_2 + BaO \cdot 2B_2O_3$
- I 6.  $CuO + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + CaO \cdot B_2O_3 \rightarrow Cu_2O \cdot Al_2O_3 + CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$
- I 7.  $CuO + Al_2O_3 \rightarrow CuO \cdot Al_2O_3$

- II 1.  $\text{CuO} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$   
 II 2.  $\text{CuO} + 2(\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \rightarrow \text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{SiO}_2$   
 II 3.  $3\text{CuO} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$   
 II. 4.  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

ცხრილი 25

რიგი ნაერთთა  $\Delta H_{f,298}^0$  და  $S_{298}^0$

№	ნაერთი	$-\Delta H_{f,298}^0$ კაღ/მოლი	$S_{298}^0$ კაღ/კ·მოლ
1	$\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	455,37	39,56
2	$\text{CuO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$	265,50	39,05
3	$\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	439,92	24,13
4	$4\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	909,07	76,00
5	$3\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	530,12	50,17
6	$\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	778,20	32,13
7	$2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	643,27	27,13
8	$\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	427,34	30,87
9	$\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	483,17	21,62
10	$2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	653,79	34,66
11	$2\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	532,88	45,71
12	$3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	820,11	43,90
13	$3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	801,24	33,36
14	$3\text{MnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	636,17	59,75
15	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	909,68	50,1
16	$\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	397,55	39,44
17	$3\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	465,40	46,05



რეაქციათა თერმოდინამიკური შეფასების შედეგები ულისის პირველი მიახლოებით ცხრ.26-შია მოყვანილი. ავლნიშნავთ, რომ ამ შეფასებისას [9, 29, 30, 33, 54]-ში არსებული ინფორმაციაა გამოყენებული.

ცხრილი 26

**რეაქციათა თერმოდინამიკური შეფასების შედეგები**

№	თერმოდინამიკური შეფასების შედეგები			№	თერმოდინამიკური შეფასების შედეგები		
	$\Delta H_{f,298,r}^0$ კკალ/მოლი	$S_{298,r}^0$ კალ/კ*მოლ	$\Delta G_{T,r}^0 = f(T)$ კკალ/მოლი		$\Delta H_{f,298,r}^0$ კკალ/მოლი	$S_{298,r}$ კალ/კ*მოლ	$\Delta G_{T,h}^0 = f(T)$ კკალ/მოლი
I. 1	-57,38	6,79	-57,38-0,0068 T	II. 1	-40,15	2,74	-40,15-0,0027 T
I. 2	-51,56	5,83	-51,56-0,0058 T	II. 2	-17,87	16,3	-17,87-0,0163 T
I. 3	-40,15	2,68	-40,15-0,0027 T	II. 3	-57,4	2,58	-57,4-0,0026 T
I. 4	-19,49	-4,02	-19,49+0,0040 T	II.4	4,28	-14,34	4,28+0,0143 T
I. 5	15,36	-6,54	15,36+0,0065 T	II.5	-51,04	1,28	-51,04-0,0013 T
I. 6	-55,90	11,63	-55,90-0,0116 T	II. 6	-32,48	4,78	-32,48-0,0048 T
I. 7	-4,84	1,77	-4,84-0,0018 T	III. 1	-14,54	1,91	-14,54-0,0019 T
				III. 2	-23,62	0,95	-23,62-0,0010 T

ცხრ.26-ში მოყვანილი და ქიმიურ რეაქციათა მთელი დასტის თერმოდინამიკური შეფასების მონაცემების თანახმად, რეაქციათა უმრავლესობა ენერგეტიკულად მომგებიანია. მისი ანალიზი გვიჩვენებს, რომ მხოლოდ I.5 და II.4 რეაქციებია ენერგეტიკულად წამგებიანი (იხ. ცხრ.27). მართალია, თერმოდინამიკური შეფასება ნაკლებად ითვალისწინებს რეაქციათა კინეტიკურ მხარეს, მაგრამ მიგვიჩვენებს მათი მიმდინარეობის შესაძლებლობაზე.

ცხრილი 27

**რეაქციათა  $\Delta G_T$ -ს მნიშვნელობები 1123 K-ზე**

№	$\Delta G_{T,r}^0$ კკალ/მოლი	$\lg K_p$	№	$\Delta G_{T,r}^0$ კკალ/მოლი	$\lg K_p$
I. 1	-65,01	12,65	II. 1	-43,18	8,40
I. 2	-58,07	11,31	II. 2	-36,17	7,04
I. 3	-43,18	8,40	II. 3	-60,32	11,74
I. 4	-15,00	2,92	II. 4	20,34	-3,96
I. 5	22,66	-4,42	II. 5	-52,50	10,22

I. 6	-68,93	13,41	II. 6	-37,87	7,37
I. 7	-6,86	1,33	III. 1	-16,67	3,24
			III. 2	-24,74	4,81

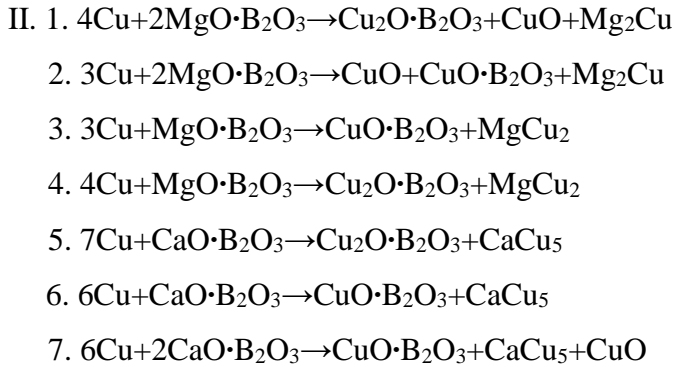
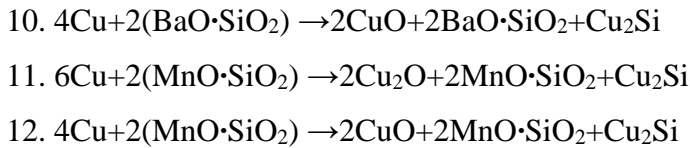
lg  $K_p$ -ს ანგარიშებმა დამატებით ინფორმაცია მოგვცა. დადგინდა, რომ ზემოაღნიშნულ რეაქციებიდან მხოლოდ სამი მიმდინარეობს შექცევადად (1.4, 1.7 III.1). მათ შორის I.7 რეაქცია ახლოსაა წონასწორულთან, III.1- კი გადახრილია პროდუქციათა მიღების მხარეს. დანარჩენი რეაქციები სრულად უნდა მიმდინარეობდნენ.

ქვეთავის დასასრულს შეიძლება ითქვას, რომ ჩვენი ვარაუდი, რომ Si–O–Cu ბმების წარმოქმნა გადამწყვეტი არ არის შეჭიდულობის განხორციელებაში – მართლდება. გამყოფ ზედაპირზე შესაძლებელია B–O–Cu, Al–O–Cu და მინანქარში შემავალი სხვა ატომების Cu-თან უანგბადური „ხილით“ ბმების წარმოქმნაც.

#### 4.2 გამყოფ ზედაპირზე არაუანგბადურ ნაერთთა წარმოქმნის შესაძლებლობის თერმოდინამიკური შეფასება

„ლითონი–მინანქარი“ საზღვარზე ფაზათაშორისო რეაქციების თერმოდინამიკური შეფასების პრინციპები და განხორციელება უანგბადურ ნაერთთა შორის (აგრეთვე, უანგბადურ ნაერთების მიხედვით) წინა ქვეთავში განიხილებოდა. იგივე პრინციპებით და განხორციელების თანმიმდევრობით გადაწყდა ისეთი რეაქციების შეფასებაც, რომელთა რეაგენტებსა და პროდუქტებს შორის ლითონები ან უუანგბადო ნაერთებია. რათა დადგინდეს შესაძლო შუალედური ფენა, რომელიც წარმოიქმნება სუბსტაქსისა და საფარის ურთიერთქმედების შედეგად. ისევე, როგორც ადრე შედგენილი იქნა რეაქციათა დასტა, [44]-ში შემოთავაზებული მიდგომის გათვალისწინებით:

- I. 1.  $3\text{Cu} + \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 1/2\text{SiO}_2 + 1/2\text{Cu}_2\text{Si}$
2.  $2\text{Cu} + \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 1/2\text{SiO}_2 + 1/2\text{Cu}_2\text{Si}$
3.  $3\text{Cu} + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 1/2\text{SiO}_2 + 1/2\text{Cu}_2\text{Si}$
4.  $2\text{Cu} + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 1/2\text{SiO}_2 + 1/2\text{Cu}_2\text{Si}$
5.  $6\text{Cu} + 2(\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Cu}_2\text{Si}$
6.  $4\text{Cu} + 2(\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow 2\text{CuO} + 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Cu}_2\text{Si}$
7.  $6\text{Cu} + 2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Cu}_2\text{Si}$
8.  $4\text{Cu} + 2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow 2\text{CuO} + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Cu}_2\text{Si}$
9.  $6\text{Cu} + 2(\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Cu}_2\text{Si}$



ქიმიურ ურთიერთქმედებათა ნუსხა ბევრად უფრო ფართე იყო, ვიდრე ზემოთ არის მოყვანილი. აქ მხოლოდ ის ურთიერთქმედებებია მოყვანილი, რომელთა სპილენძის სილიციდებისა და მეტალიდების  $\Delta H_{f,298}$  და  $S_{298}^0$ -ის სიდიდეები მეტწილად საიმედოააა მიჩნეული.

ჯიბსის თავისუფალი ენერჯის მინიმიზაციის ულისის მეთოდის პირველი მიახლოებით ამ რეაქციათა შეფასების რეალიზაციამ გვიჩვენა, რომ რეაქციათა უმეტესობა 1123K-ზე შეუძლებელია ენერგეტიკულად მიმდინარეობდეს. მაგალითისათვის მოგვყავს  $\text{Cu}_2\text{Si}$ -ის მიღების I.1– I.4, I.5 და I.7 რეაქციების  $\Delta G_{1123}^0$  სიდიდეები და  $\Delta G_T^0 = f(T)$  ფუნქციების განტოლებები (იხ. ცხრ.28)

ცხრილი 28

რიგი რეაქციების თერმოდინამიკური მახასიათებლები

№	$\Delta G_{1123,რ}^0$ კკალ/მოლი	$\Delta G_T^0 = f(T)$ კკალ/მოლი	№	$\Delta G_{1123}^0$ კკალ/მოლი	$\Delta G_T^0 = f(T)$ კკალ/მოლი
I. 1	42,03	43,94-0,0017 T	I.4	49,76	44,93+0,0043·T
I. 2	43,72	46,64-0,0026 T	I.5	75,07	83,47+0,0075·T
I. 3	42,43	42,32-0,0001 T	I.7	84,14	93,66+0,0085·T

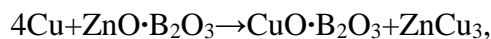
განსხვავებული შედეგები იქნა მიღებულ იმ რეაქციათა შეფასებისას, რომლებშიც პროდუქტთა შორის სპილენძის მეტალიდები მიიღებოდა (რეაქციათა II სერია). შეფასების შედეგები ცხრ.29-შია მოყვანილი.

ცხრილში მოცემული შედეგები მიგვითითებენ, რომ ენერგეტიკულად მომგებიანია II.3, II.4 და II.6 რეაქციები, დანარჩენი კი არა. ისიც აღსანიშნავია, რომ რეაქციები  $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -ის წარმოქმნით ნაკლებად მომგებიანია, ვიდრე  $\text{CuO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -ის მიღებით.

**Cu-ის მეტალიდების მიღების შესაძლო პროცესთა  
თერმოდინამიკური შეფასების შედეგები**

№	$\Delta G_{1123,რ}^0$ კკალ/მოლი	$\Delta G_{T,რ}^0 = f(T)$ კკალ/მოლი	№	$\Delta G_{1123,რ}^0$ კკალ/მოლი	$\Delta G_{T,რ}^0 = f(T)$ კკალ/მოლი
II. 1	186,96	201,45 – 0,0129 T	II.4	-45,66	-35,31-0,0092·T
II. 2	102,55	133,32 – 0,00274 T	II.5	64,24	76,26-0,0107·T
II. 3	-121,18	-103,16 – 0,0166T	II.6	-20,31	8,10-0,0253·T
			II.7	113,55	118,94-0,0048·T

წინასწარი მონაცემების თანახმად, ენერგეტიკულად მომგებიანი არის რეაქციები, რომელთა შედეგად მიიღებიან CaCu, ZnCu, ZnCu<sub>3</sub>, Cd<sub>3</sub>Cu, BaCu<sub>3</sub>. მაგალითისთვის მოგვეყვავს რეაქცია:



რომლის  $\Delta G_{1123K}^0 = -194,99$  კკალ/მოლ.

მე-4 თავის დასასრულს მოგვეყვავს ზოგადი დასკვნები სპილენძსა და მინანქარს შორის ფაზათაშორისი ურთიერთქმედების შესახებ:

1. სპილენძის (მის ოქსიდთა) ურთიერთქმედებისას მინანქრის შემადგენლებთან ნაკლებად მოსალოდნელია Si–O–Cu ბმების წარმოქმნა. თუ სპილენძისა და მინანქრის შეჭიდულობის მიზეზად ჟანგბად-ხიდურ ბმების ჰოპოთეზას მიყვებით, ბევრად უფრო მოსალოდნელია Al–O–Cu, Ba–O–Cu და ა.შ. ბმების წარმოქმნა.
2. ფაზათაშორისი რეაქციების შედეგად არ უნდა იყოს მოსალოდნელი სილიციდების წარმოქმნა. გამყოფ ზედაპირზე და მის ორივე მხარეს შესაძლებელია სხვადასხვა შედგენილობის სპილენძ-შემცველი მეტალიდების წარმოქმნა.
3. შეჭიდულობა, როგორც ჩანს, არის მინანქრის შემადგენელ დაჯგუფებებსა და სპილენძს შორის ურთიერთქმედებათა შედეგად მიღებული ქიმიურ-ჟანგბადური ბმებისა და გამყოფ ზედაპირზე მეტალიდების გაყოფის შედეგი.

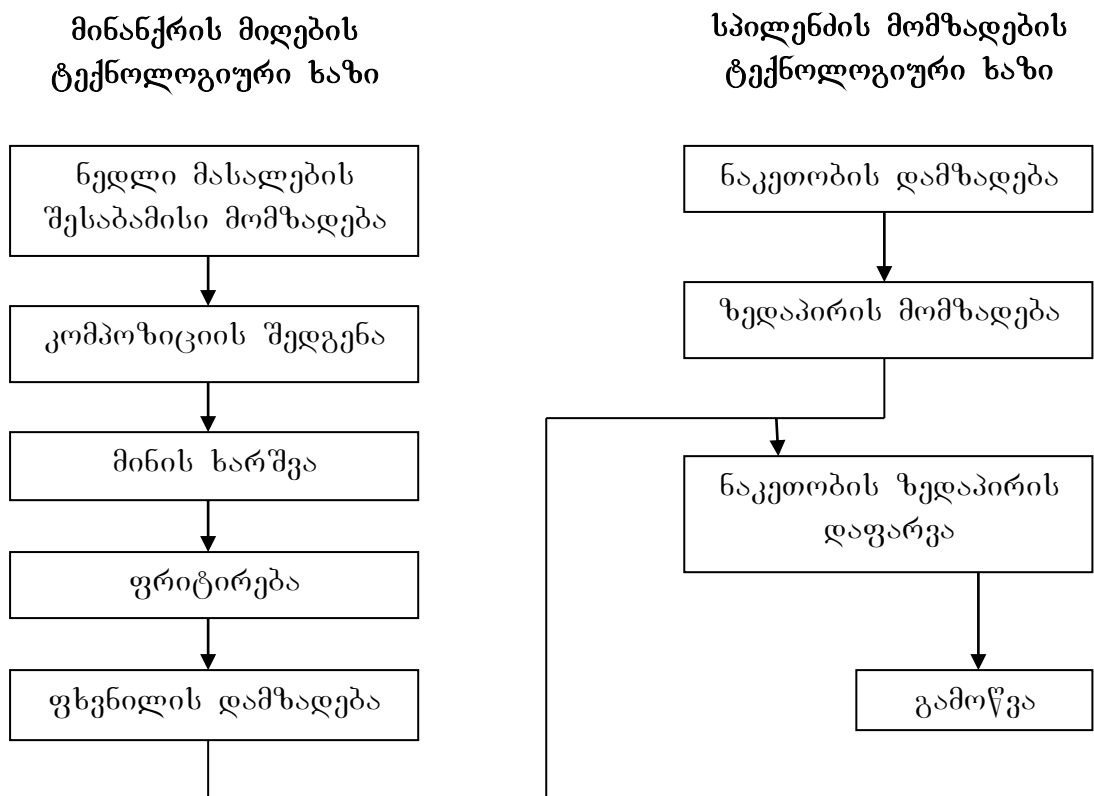
**5. თეორიულად ნავარაუდები კომპოზიციის  
პრაქტიკული რეალიზაციის რიგი შედეგი და  
მომინანქრებულ ლითონში არსებული დაძაბულობათა შეფასება**

მე-4 თავში მოხსენებული იქნა, თეორიულ მონაცემებზე დაფუძნებული, სპილენძისათვის (მის შენადნობათვის) მინანქრის კომპოზიციის კონკრეტული შედგენილობის გაანგარიშებისა და მისი შედეგების შესახებ. საჭირო იყო ნავარაუდები მოსაზრებების შემოწმება რათა, ერთის მხრივ, დავრწმუნებულიყავით მათ რეალობაში, მეორეს მხრივ კი, შეგვეფასებინა შემოთავაზებულ მინანქარში (მინანქრის საფარში) ნაკეთობის გაცივებისას სახიფათო დაძაბულობათა წარმოქმნის შესაძლებლობა.

ამ მიმდევრობითაა წარმოდგენილი ქვემოთ მოყვანილი მასალა.

**5.1. კომპოზიციის მიღებისა და შესწავლის შედეგები**

მინანქრისა და მომინანქრების პრაქტიკაში მინის მიღების გარკვეული ოპერაციების თანმიმდევრობას იცავენ, რომლის გამოსახვა შემდეგი სქემით შეიძლება:

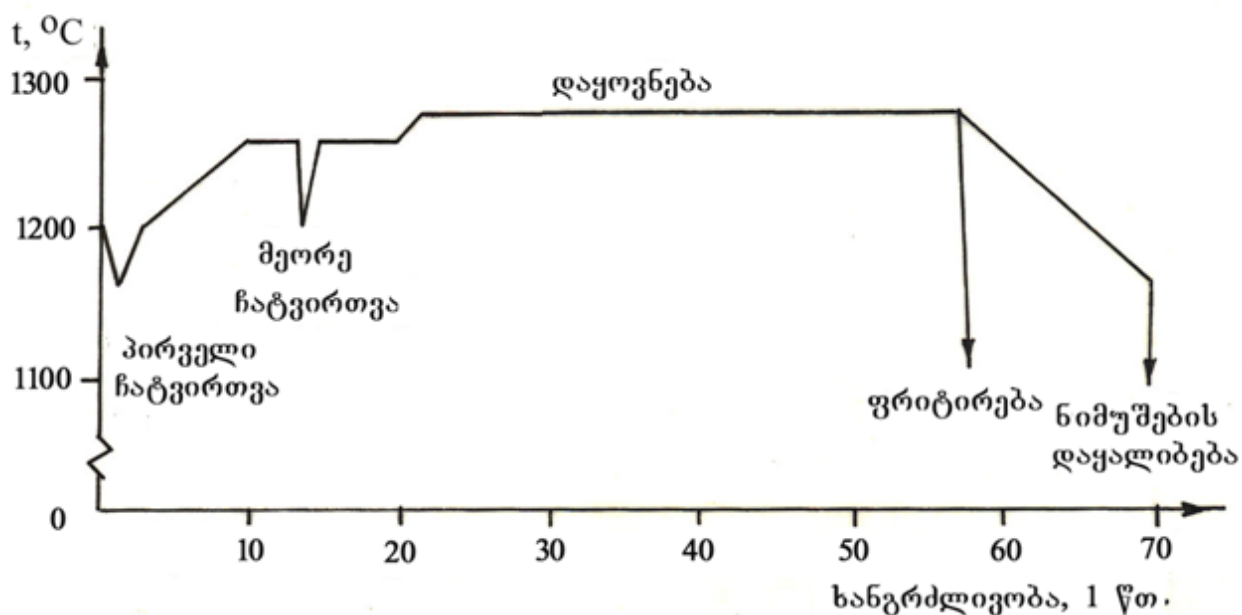


ლაბორატორიულ პირობებში ჩვენ არ გადაგვიხვევია ამ სქემით გათვალისწინებული ოპერაციებისათვის, თუმცა იმის აღნიშვნაცაა საჭირო რა თავისებურებებით ხასიათდებოდა ტექნოლოგიური სქემის ეს თუ ის სტადია.

პირველ რიგში აღსანიშნავია, რომ კაზმში შემავალი არცერთი შემადგენელი არ ითხოვდა მათი გარკვეული ზომამდე მიყვანის არავითარ ოპერაციას, რადგან ტექნოგენური ნედლეული (მანგანუმის მადნის გამდიდრების ნარჩენები) წვრილდისპერსიულ მასალას წარმოადგენს.

ხარშვის რეჟიმის შერჩევისას ჩვენ იგივე პრინციპს დავემორჩილეთ, რაც მიღებულია მინანქრის მიღების ტექნოლოგიაში – კომპოზიცია იტვირთებოდა მაქსიმალურ ტემპერატურაზე სილიტის გამახურებლიან ელექტრულ ღუმელში გახურებული მინანქრის სახარში ქოთნის (მასალა – შამოტი) გამოყენებით.

ხარშვის ტემპერატურული რეჟიმი კომპოზიციის თეორიული შეფასებისას მიღებულ მონაცემებს ეფუძნებოდა (იხ. ნახ. 18).



ნახ. 18. მინანქრის მიღების თერმული რეჟიმი

მიღებული ფრიტა შრობის შემდეგ იფქვება ბურთულებიან ფაიფურის წისქვილში მარცვლების გარკვეულ ზომამდე მიყვანისთვის, ხოლო ნიმუშები დაყალიბების შემდეგ გადაიტანება 450-500°C-ზე გახურებულ მუფელურ ელექტრულ ღუმელში. ნიმუშების ზომა და ფორმა განისაზღვრებოდა მინანქრის ამა თუ იმ თვისების შესაბამისი მოთხოვნებით.

მიღებული მინანქარი მასაში შავი, ხოლო თხელ (0,1 მმ) ფენაში მუქი იასამნის ფერია.



მინანქრების რიგი თვისებები ცხრ. 30-შია მოყვანილი.

ცხრ. 30-ში მოყვანილი თვისებებიდან ყურადღებას საზოგადოებრივი თერმული გაფართოების ტემპერატურული კოეფიციენტის მნიშვნელობა იპყრობს. იგი მეტად მიახლოებულია სპილენძისა და მისი შენადნობების იგივე მაჩვენებლებთან (სუფთა სპილენძი –  $178 \cdot 10^{-7}$ , შენადნობები –  $170-177 \cdot 10^{-7}$ ), რაც გვაფიქრებინებს, რომ მინანქრის საფარში სახიფათო დაჭიმულობანი ( $500-1000 \text{ კგ/სმ}^2$ ) არ უნდა წარმოიქმნას. ამ მოსაზრების დასტურია შემდეგ ქვეთავში მოყვანილი მასალა.

ცხრილი 30

**მინანქრის რიგი თვისება**

თვისებები	მნიშვნელობები
ხარშვის მაქსიმალური ტემპერატურა, °C	1270
ხარშვის ხანგრძლივობა, წთ.	50
გარბილების წერტილი, $t_g$ , °C	430
საზოგადოებრივი გაფართოების ტემპერატურული კოეფიციენტი, $\alpha \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}$	128
ქიმიური მედეგობა მდულარე წყლის მიმართ (3სთ), %	98,8
საფარის გამოწვის ტემპერატურა, °C	850-900
გამოწვის ხანგრძლივობა, წთ.	3-6

რაც შეეხება სპილენძს, რომელიც იქნა გამოყენებული მომინანქრებისათვის, მისი შედგენილობა INNOV X SYSTEMS-ით იყო დადგენილი (%): Al - 0,42(+/-0,14); Si - 0,16(+/-0,03); Ni - 0,016(+/-0,005); Cu - 99,40(+/-0,10).

**5.2. დაძაბულობები მინანქრის საფარში**

ცნობილია, რომ კომპოზიციის „ლითონი-მინანქარი“ სიმტკიცე პირველ რიგში მასში მუდმივი და დროებითი დაძაბულობების სიდიდეზეა დამოკიდებული. ეს დაძაბულობები ლითონისა და მინანქრის  $\alpha$ -ბის, დრეკადობისა (E) ძვრის (G) მოდულების, მინანქრისა და ლითონის სისქეების სხვაობითაა გამოწვეული. არანაკლები მნიშვნელობა ნაკეთობის ზედაპირის სიმრუდის სიდიდეებსაც ენიჭება.

დროებით და მუდმივ დაძაბულობებზე ჩვენ უკვე ვისაუბრეთ, დავძენთ მხოლოდ, რომ დროებითები წარმოიქმნიებიან გახურებისა და გაცივების დროს ტემპერატურის არათანაბარი განაწილების გამო და ქრებიან ტემპერატურების გათანაბრებისას. მუდმივები მუდმივად არსებობენ კომპოზიციაში ზემოთ მოხსენებული თვისებათა განსხვავების გამო.

ჩვენ ამ უკანასკნელზე ვამახვილებთ ყურადღებას.

მათ დასადგენად მივმართეთ მეთოდს, რომელიც ფართოდაა გამოყენებული სხვადასხვა სახის მასალების შერჩირღვისას [56] და რიგი სახის მომინანქრებულ ნაკეთობებში დაძაბულობათა დასადგენად [1]. აქვე აღვნიშნავთ, რომ ჩვენ შევეცადეთ ამ განტოლებებში მოგვეხსნა პუასონის კოეფიციენტებთან დაკავშირებული სირთულეები, რაზედაც ქვემოთ კვლავ აღვნიშნავთ.

[55]-ში აღვნიშნება, რომ მინანქარში წარმოქმნილი მუდმივი დაჭიმულობების დახასიათებისთვის მომინანქრებულ ნაკეთობას, გარდა მომინანქრებული სპილენძისა, განიხილავენ როგორც სამფენოვან კომპოზიტს.

ჩვენი აზრით უკანასკნელიც შეიძლება მივაკუთნოთ სამფენოვან წარმონაქმნებს. ეს დასკვნა გამომდინარეობს წინა თავებში მოყვანილი მონაცემებიდან.

შემოთავაზებულ გამოსახულებას შემდეგი სახე აქვს:

$$\sigma = \frac{E_{\theta} \cdot \Delta T [(\alpha_{\theta} - \alpha_{\rho}) E_{\theta} \cdot h_{\theta} + (\alpha_{\rho} - \alpha_{\rho}) E_{\rho} h_{\rho}]}{(1 - \mu)(E_{\theta} h_{\theta} + E_{\rho} h_{\rho} + E_{\rho} h_{\rho})} \quad (21)$$

ჩვენ ეს გამოსახულება გამოვიყენეთ როგორც სამფენოვან, ისე ორფენოვან კომპოზიტისთვის. იმ განსხვავებით, რომ შევიტანეთ პუასონის კოეფიციენტის დაყოფა სამივე (ორივე) ფენისათვის:

ორფენიანისათვის:

$$\sigma = \frac{E_{\theta} \cdot \Delta T [(\alpha_{\rho} - \alpha_{\rho}) E_{\rho} h_{\rho}]}{(1 - \mu_{\theta}) E_{\theta} h_{\theta} + (1 - \mu_{\rho}) E_{\rho} h_{\rho}} \quad (22)$$

სამფენიანისათვის:

$$\sigma = \frac{E_{\theta} \cdot \Delta T [(\alpha_{\theta} - \alpha_{\rho}) E_{\theta} \cdot h_{\theta} + (\alpha_{\rho} - \alpha_{\rho}) E_{\rho} h_{\rho}]}{(1 - \mu_{\theta}) E_{\theta} h_{\theta} + (1 - \mu_{\theta}) E_{\theta} h_{\theta} + (1 - \mu_{\rho}) E_{\rho} h_{\rho}} \quad (23)$$

ამ განტოლებებში:  $E_a, E_u, E_{\text{ლ}}$  – მინანქრის, შუაშრისა და სპილენძის (ლითონის) დრეკადობის მოდულებია;  $\alpha_a, \alpha_u, \alpha_{\text{ლ}}$  – იგივე ფენებისთვის გაფართოების კოეფიციენტები,  $\alpha \cdot 10^{-7}^{\circ}\text{C}$ ;  $\mu_a, \mu_u, \mu_{\text{ლ}}$  – იგივე ფენებისთვის პუასონის კოეფიციენტები;  $h_a, h_u, h_{\text{ლ}}$  – ამ ფენათა სისქეები.

საინფორმაციო წყაროებში არსებული მონაცემები და ჩვენს მიერ გაანგარიშებული ზემოთ აღნიშნული თვისებათა სიდიდეები მოყვანება ცხრ. 31-ში. აქვე მითითებულია გაანგარიშების შედეგები.

ცხრილი 31

**რიგი თვისებათა სიდიდეები და მიღებული შედეგები**

თვისებები	სპილენძი (ლ) [www.Google.ge,55]	მინანქარი (მ) [www.Google.ge,55]	შუაშრე (შ)
დრეკადობის მოდული, კგ/მმ <sup>2</sup> (E)	13200	7400	10300**
ხაზობრივი თერმული გაფართოების ტემპერატურული კოეფიციენტი, $\alpha \cdot 10^{-7}^{\circ}\text{C}$ ( $\alpha$ )	177	128	153**
პუასონის კოეფიციენტი ( $\mu$ )	0,556*	0,21	0,382**
ფენების სისქე, მმ (h)	1	0,15	0,015 [1]
ორფენიანი კომპოზიტის $\sigma, \text{კგ/მმ}^2$ (400°C-0°C)	52,27		
სამფენიანი კომპოზიტის $\sigma, \text{კგ/მმ}^2$ (400°C-0°C)	14,997		
ორფენიანი კომპოზიტის $\sigma, \text{კგ/მმ}^2$ (250°C-0°C)	18,12		

**შენიშვნები:**

\* – მიღებულია განტოლებით  $E_{Cu} = 2G_{Cu} (1 + \mu_{Cu})$ ,

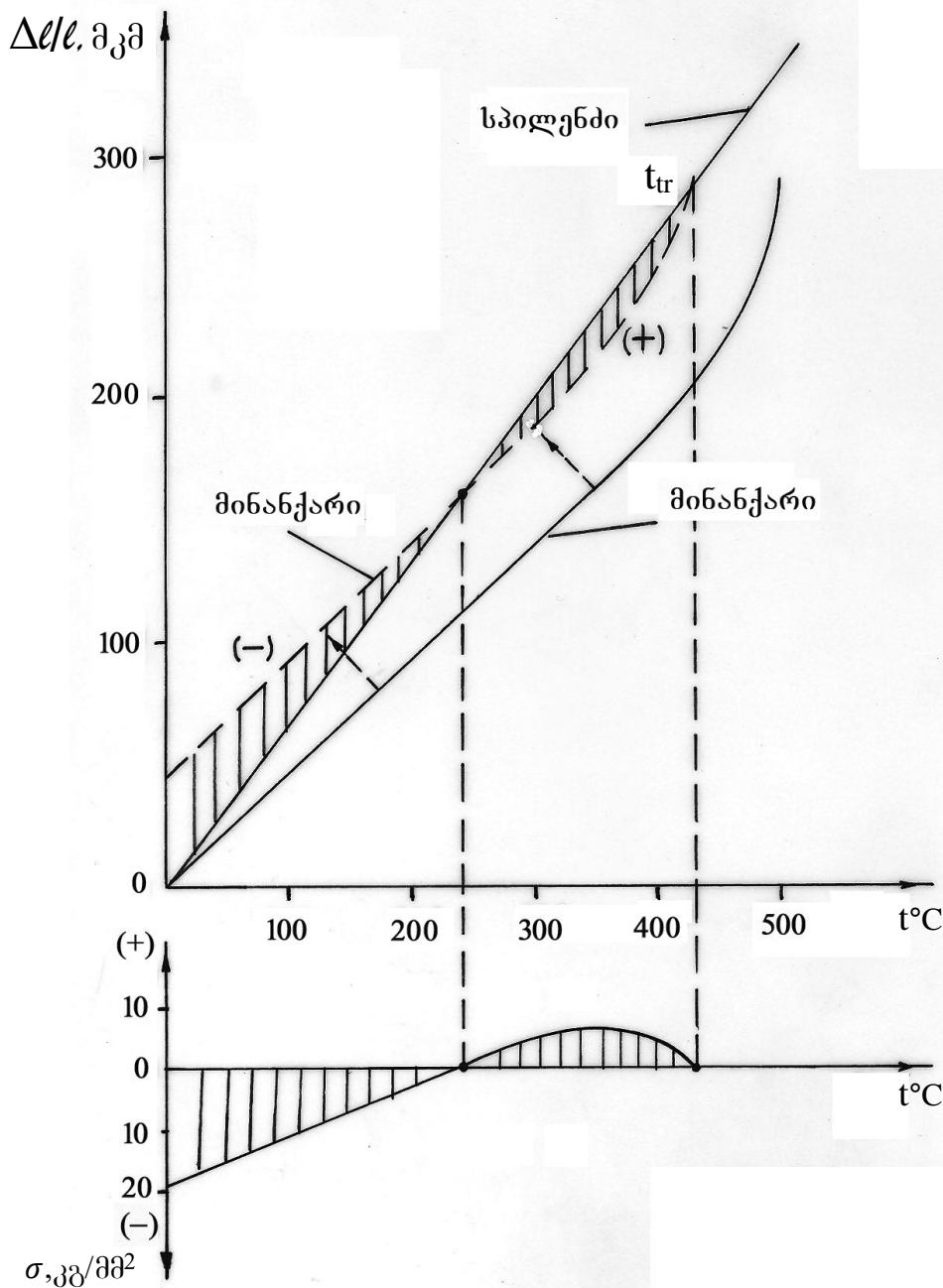
სადაც: G – ძვრის მოდულია (4240 კგ/მმ<sup>2</sup> [www.Google.ge]).

\*\* მიღებულია, როგორც სპილენძის და მინანქრის საშუალო სიდიდეები.

ცხრ. 31-ში მოყვანილი მონაცემებით საკვლევი კომპოზიტი, იმის მიუხედავად ორფენიანად თუ სამფენიანად განვიხილავთ, სახიფათოდ მიჩნეულ

დაძაბულობებთან შედარებით, დაძაბულობათა ბევრად ნაკლები სიდიდებით ხასიათდებიან.

მიმართავეთ რა დაძაბულობათა დადგენის უკვე ხსენებულ გრაფიკულ საშუალებას –  $\Delta L-T$  დამოკიდებულების გამომსახველი წრფის გადაადგილებას ტრანსფორმაციის წერტილის ( $t_{tr}$ ) სპილენძის  $\Delta L-T$  წრფესთან გადაკვეთამდე, ვღებულობთ ორ საწინააღმდეგოდ მიმართულ დაძაბულობების უბნებს – გამჭიმავსა (+) და შემკუმშავს (-). ნახ. 19-ზე ისინი სრული და წვეტილი შტრის-ხაზებითაა გამოსახული.



ნახ. 19. დაძაბულობები ორფენიან კომპოზიტში

ამ უბანთა კონკრეტულ სიდიდეთა პროექტირებით დაძაბულობათა კოორდინატებით აგებულ გრაფიკზე ვლუბულობთ დაძაბულობათა ეპიურას, რომელიც ნათლად გვიჩვენებს, რომ ~250°C-ზე დაძაბულობები ნულს უტოლდებიან. ამ ტემპერატურის შემცირებით ორფენიან კომპოზიტში სახიფათოზე ბევრად უფრო ნაკლები სიდიდის შეკუმშავი ძალები მოქმედებენ. მათი არსებობა სასურველიცაა, რადგან მცირე მნიშვნელობების (სიდიდეების) გამჭიმავ ძალათა მოქმედება ზრდის კომპოზიტის მედეგობას.

ამ თავის დასასრულს შეიძლება გამოტანილი იქნას შემდეგი დასკვნა – თეორიულად ნავარაუდები მოვლენები დამაკმაყოფილებელ შესაბამისობაშია სინამდვილეში არსებულთან.

### ძირითადი დასკვნები

1. საინფორმაციო წყაროებში არსებული მონაცემები არ იძლევიან სპილენძისა და მის შენადნობებიდან მიღებული ნაკეთობათა ეფექტური მომინანქრებისთვის საჭირო მინანქრის შედგენილობის სრულფასოვანი პროგნოზირების საშუალებას (ისევე როგორც მინანქრისა და ამ ლითონთა შორის შეჭიდულობის არსისა და ბუნების), რის გარეშე ახალი სახის თაობის კომპოზიტთა მიღება დროში გაწეილ ექსპერიმენტულ კვლევებს იწვევს.

2. საინფორმაციო წყაროებში არსებულ მონაცემებზე დაყრდნობით შემოთავაზებულია ამა თუ იმ ხარისხის საიმედოების მინანქრის მიღებისა და ამ მინანქრის ლითონთან ურთიერთქმედების პროგნოზირებისთვის აუცილებელი თერმოდინამიკური პარამეტრების გათვლის ხერხები. მათ რიცხვს პირველ რიგში მიეკუთვნება თერმოდინამიკურად უცნობი ბორატების თერმოდინამიკური პარამეტრების დადგენის სტრუქტურული ინგრედიენტების ადიტიური სისტემის მეთოდი დაფუძნებული ბორატების კრისტალოქიმიურ კლასიფიკაციაზე, და აგრეთვე თერმოდინამიკურად უცნობი სილიციდების თერმოდინამიკური პარამეტრების დასადგენად  $\Delta H_{f,298-r}$  და  $\Delta H_{f,298-x}$  დამოკიდებულებების ( $r$  – რადიუსი,  $x$  – ელექტროუარყოფითობა) გამოყენებაზე დაფუძნებული.

3. შემოთავაზებულია სილიკატ-ბორატულ მრავალმინერალურ (>10) სისტემებში მაღალ ტემპერატურებზე მიმდინარე პროცესების შეფასების თერმოდინამიკურ-პექტროქიმიური მეთოდი, ფაზურ წონასწორობაში არსებული დებულებების აქტიური გამოყენებით.

4. სპილენძსა და მინანქარს შორის შეჭიდულობის ბუნების თერმოდინამიკური შეფასების საფუძველზე გამოთქმულია მოსაზრება, რომ ამ მასალათა მჭიდრო

შერწყმა იმდენად  $-Si-O-Cu$  – ბმების წარმოქმნის შედეგი კი არა, მასალათა გამყოფ ზედაპირზე  $-Me-O-Cu$  – ბმებისა ( $Me = Al, B, Ba, Pb$ ) და სილიციდების გამოყოფის შედეგია. ეს მოსაზრება ამ მასალათა შეჭიდულობის მიზეზთა მიღებული ახსნისგან განსხვავდება და მოითხოვს სისტემატურ კვლევას.

5. ნაშრომში გამოთქმულ მოსაზრებათა საფუძველზე განხორციელებულმა მოცულობით მცირე ექსპერიმენტულმა კვლევამ გვიჩვენა თეორიულად ნავარაუდები მოვლენების დამაკმაყოფილებელი შესაბამისობა რეალურად არსებულებთან – მიღებული იქნა მინანქარი და მომინანქრებული ერთეული არართული კონფიგურაციის სპილენძის ნაკეთობა საკმაოდ მაიმედებელი თვისებებით.

6. შეფასებულია „სპილენძი-მინანქარი“ და „სპილენძი-შუაშრე-მინანქარი“ სისტემებში მუდმივი დაძაბულობათა სიდიდეები, რომლებიც ნათლად გვიჩვენებენ მიღებული კომპოზიციის საიმედოობას.

7. კვლევისას მიღებულმა შედეგებმა ნათლად წარმოაჩინა სპილენძისა და მინანქარს შორის ურთიერთქმედებათა შესწავლის გაგრძელების აუცილებლობა, რაც, არც თუ ხანგრძლივ დროში, ეფექტური და მრავალ სფეროში გამოყენებადი მინანქრების შექმნას შეუწყობს ხელს.

## ლიტერატურა

1. Л. Л. Брагина и др. Технология эмали и защитных покрытий. Харьков, НТУ «ХПИ», 2003.
2. А. Петцольд, Г. Пешман. Эмаль и эмалирование. Справочник. Металлургия, 1990.
3. Dietzel A. Emaillierung. Wissenschaftliche Grundlagen und Grundzüge der Technologie- Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New-York, 1981.
4. А. А. Аппен. Температуроустойчивые неорганические покрытия. Ленинград, «Химия», 1976.
5. W. Weiss. Glastechn. Ber., 1956, Bd 29-S, 386-392.
6. Н. Д. Томашев, Г. П. Чернова. Пассивность и защита металлов от коррозии. М. «Наука», 1965, 208 с.
7. В. Н. Еременко. Автореферат докт. дисс. Киев, ИПМ, 1960.

8. ა. სარუხანიშვილი და სხვა. ჯიბის თავისუფალი ენერჯის მინიმიზაციის მეთოდი. თბილისი, ტუ, 2007.
9. В. М. Киреев. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М. Химия, 1975.
10. Л. Л. Владимиров. Термодинамические расчеты металлургических реакций. М. Металлургия, 1970.
11. В. И. Бабушкин и др. Термодинамика силикатов. М. Стройиздат, 1986.
12. М. Х. Карапетьянц. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М. Наука, 1965.
13. А. Г. Стромберг, Д. П. Семчено. Физическая химия. М. Высшая школа, 1988.
14. Н. Ландия. Избранные труды. Т. Мецниэреба, 1990.
15. A. Dietzel. Mitt VDEfa 10, 1962, S. 21.
16. H. Oel, A. Dietzel. Mitt VDEfa 13, 1965, S.31.
17. A. В. Сарухანიშილი, Л. Мацаберидзе. Адитивная система структурных ингредиентов для расчета стандартных мольных значений термодинамических параметров безводных силикатов. Труды, ГТУ, №4(478), 2010, с. 29-33.
18. М. Кирш. Авт. канд. дисс. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1970, 20 с.
19. Ю. И. Кричесий. Авт. канд. дисс., Новочеркасск, НПИ, 1973, 21 с.
20. H. Oel. VDI-Z, 108, 1966, S. 1727.
21. Б. А. Колачев и др. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. «Металлургия», 1981, с. 273, 274, 277.
22. Д. Л. Агеева. Диаграммы состояния неметаллических систем. Москва, 1966, с. 111.
23. Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский и др. Диаграммы состояния силикатных систем (Двойные системы). «Наука», 1965.
24. Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский и др. Диаграммы состояния силикатных систем (Тройные системы). «Наука», 1972.
25. Gadalla A. M., White Y. Equilibrium relationship system CuO-Cu<sub>2</sub>O-MgO. Y. Trans. Brit. Ceram. Soc. 1964, 63, N3. p. 119-134.
26. N. Schmahl, Y. Barthel, G. Eikerling. Röntgenographische Untersuchungen an den Systemen MgO-CuO und NiO-CuO. Z. anorgan. und allgem. Chem.,

1964, 332, N5-6-5, 230-237.

27. ვ. გორდეღაძე, ა. სარუხანიშვილი. მინანქარი და მომინანქრების ტექნოლოგია. თბილისი, 2004.
28. А.В. Саруханишвили, В.Г. Горделадзе. Эмаль для покрытия металла. А.С. №1491823, 1989.
29. Термодинамические константы веществ. Под ред. В.П. Глушко. Вып. I-X. М.: АН СССР, 1965-1981.
30. Iokokawa Harumi. Tables of Thermodynamic Properties of Inorganic Compounds // J. nat. Chem. Lab. Ind, vol. 83, sp. iss, 1988 – p. 27-121.
31. Саруханишвили А.В., Мацаберидзе Э.Л. Метод расчёта стандартных мольных значений термодинамических свойств безводных силикатов. Сборник материалов, II международная конференция по химии и химической технологии. Под ред. Н.Б. Книзяна. Ереван. Инст. общей и неорганической химии НАНРА, 2010, с. 21-25.
32. JANAF Thermochemical Tables Midland, 1965.
33. З.О. Кубишевский, С.Б. Оллок. Metallургическая термохимия. Metallургия, Москва, 1982, с. 208-385.
34. ა. სარუხანიშვილი, ვ. გორდეღაძე. არალითონური არაორგანული კომპოზიტების მიღებაში რიგი კომპლექსური ნედლეულის გამოყენების თეორია და პრაქტიკა. თბილისი, სტუ, 2010, გვ. 170.
35. Князян Н.Б. Боратные и алюмоборатные фторсодержащие стекла, строение, свойства и применение. Дисс. докт. техн. наук. Ереван, 2011, с. 318.
36. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и металлов. Москва. Стройиздат, 1983, с. 431.
37. безбородов М.А. Синтез и строение силикатных стекол. Минск, Наука и техника, 1968, с. 450.
38. Werner Vogel, N. Kreidl, Ester Lense. Hardcover, 1985, pp 325.
39. Саруханишвили А.В. Многомарганцевые боратные и силикатные стекла. Тбилиси, 1989, с. 160.
40. Четвериков С.Д. Руководство к петрохимическим пересчётам. Москва, 1956, с. 244.



41. Л. Бери, Б. Мейсон, Р. Дитрих. Минерология. М. Мир, 1987, с. 592.
42. Кр. Сп. Ф-х величин. Ж. Л/р. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л-д. Химия, 1983, с. 232.
43. И.И. Корнилов и др. Металлохимические свойства элементов периодической системы. М. Наука, 1966, с. 352.
44. Р. Мюллер. Химия твёрдого тела и стеклообразное состояние. В. кн. Химия твёрдого тела. Л:ЛГУ. 1965, с. 9-63.
45. N. Gschmable, Müller Franz. Gleichgewichtsstudien an ternären Oxidsystemen des Kupfers // Z/ anorgan und allgem/ Chem/ 332, @1-2, 1964? S/ 12-24/
46. А.М.М. Gadalla, W.F. Ford, J. White. Trans. Brit. Ceram. Soc. 62, №1, 1963, P. 45.
47. Диаграммы состояния силикатных систем. П/р Н.А. Торопова. Вып. 1. М.-Л. 1965. с. 548.
48. Диаграммы состояния неметаллических систем. Гл. ред. В.В. Бондарь. Вып. II. М. 1966, с. 224.
49. А.М.М. Godalla. J. White. Equilibrium relationships in the system  $\text{CuO-Ci}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$  // J. Trans Brit. Ceram. Soc. 63, №1, 1964, P. 39-42.
50. А.М.М. Godalla. J. White. Equilibrium relationships in the system  $\text{CuO-Ci}_2\text{O-MgO}$  // J. Trans Brit. Ceram. Soc. 63, №3, 1964, P. 119-134.
51. A. Deshanvres, B. Raveau. Mise en evidence de deux phases du systeme V-Cu-O // C.r. acad. sci., 259, №21, 1964, P. 3771-7772.
52. М.В. Мохосоев, Л.Н. Фёдоров. Взаимодействие дивольфромата натрия с вольфраматами железа, магния и меди // Ж. неорг. химии, 9, №1, 1964, с. 169-172.
53. Powder Diffraction File, JCPDS, Pennsylvania, USA, 1985.
54. Мчедлов-Петросян. Термодинамика силикатов. М. Стройиздат, 1986, с. 408.
55. Н.М. Павлушкин. Химическая технология стекла и ситаллов. М. СТРОЙИЗДАТ, 1983, 431 с.
56. Б.Роус. Стекло в электронике. М. Сов. радио. 1969, 213-229 с.