

მიხეილ ოქროსაშვილი

ელექტრონულ-სხივური

ტექნოლოგიები

„ტექნიკური უნივერსიტეტი“

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

მიხეილ ოქროსაშვილი

ელექტრონულ-სხივური

ტექნოლოგიები



დამტკიცებულია სალექციო კურსად
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის
სარედაქციო-საგამომცემლო საბჭოს
მიერ. 06.12.2017, ოქმი №3

თბილისი
2018

სალექციო კურსში განხილულია ლითონებისა და შენადნობების ელექტრონული სხივით აორთქლებისა და ორთქლის ნაკადის შემდგომი კონდენსაციის გზით ნაკეთობის ზედაპირზე ლითონური და არალითონური დანაფარების მიღების ტექნოლოგიური პროცესები. ყურადღება გამახვილებულია ორთქლის მდგომარეობიდან ფაზათა წარმოქმნის მექანიზმებზე, აგრეთვე ძირითადი ტექნოლოგიური ფაქტორების გავლენა სტრუქტურის ჩამოყალიბების პირობებზე და ორთქლის ფაზიდან კონდენსირებული არაორგანული მასალების სტრუქტურისა და თვისებების ფორმირების პროცესებზე. გამოკვეთილია ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგიის გამოყენების ზოგიერთი ახალი მიმართულება.

ნაშრომი განკუთვნილია მასალათმცოდნეობის საგანმანათლებლო პროგრამის სტუდენტებისათვის. იგი დიდ დახმარებას გაუწევს, აგრეთვე, ახალი მასალებისა და ტექნოლოგიების სფეროში მომუშავე ახალგაზრდა სპეციალისტებს.

რეცენზენტები: საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური
ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის
ასოცირებული პროფესორი კონსტანტინე ხახანაშვილი,

უკრაინაში მეცნიერებისა და ტექნოლოგიების ცენტრის
წარმომადგენელი და ოფისის ხელმძღვანელი საქართველოში,
აკადემიური დოქტორი აკაკი ფეიქრიშვილი

© საგამომცემლო სახლი „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, 2018

ISBN 978-9941-20-989-5 (PDF)

<http://www.gtu.ge>

ყველა უფლება დაცულია. ამ წიგნის არც ერთი ნაწილის (იქნება ეს ტექსტი, ფოტო, ილუსტრაცია თუ სხვა) გამოყენება არანაირი ფორმით და საშუალებით (იქნება ეს ელექტრონული თუ მექანიკური) არ შეიძლება გამომცემლის წერილობითი ნებართვის გარეშე.

საავტორო უფლებების დარღვევა ისჯება კანონით.

წიგნში მოყვანილი ფაქტების სიზუსტეზე პასუხისმგებელია ავტორი/ავტორები.

ავტორის/ავტორთა პოზიციას შეიძლება არ ემთხვეოდეს საგამომცემლო სახლის პოზიციას.



შესავალი

თანამედროვე მანქანა-დანადგარებში, საფრენ აპარატებსა თუ ძრავებში ნაკეთობის ზედაპირს ყველაზე რთულ პირობებში უწევს მუშაობა, რადგან იგი ექსპლუატაციის ადრეულ სტადიაში განიცდის სამუშაო გარემოსა და მასთან კონტაქტში მყოფი დეტალების ზემოქმედებას. ზედაპირისა და, ბუნებრივია, მთლიანად ნაკეთობის მწყობრიდან გამოსვლის ძირითადი მიზეზი შეიძლება იყოს: მექანიკური (მათ შორის დადლილობითი) და აბრაზიული ცვეთა, რაც დაკავშირებულია შესაბამისად მექანიკურ ზემოქმედებასთან ან ხახუნით განპირობებულ მექანიკურ ცვეთასთან; კოროზიულ-მექანიკური ცვეთა, რასაც მოხახუნე ზედაპირისა და ქიმიურად აგრესიული გარემოს ზემოქმედება იწვევს; მასალის ეროზიული ცვეთა სითხესთან ან აირთან კონტაქტის ადგილებში, რაც ძლიერდება ჰიდრო ან აირის ნაკადით წატაცებული მყარი ნაწილაკების ზემოქმედებით; მოხახუნე ზედაპირების შეკვრა, მასალის ამოგლეჯა და გადატანა ერთი საკონტაქტო ზედაპირიდან მეორეზე; ცვეთა, რომელიც დაკავშირებულია დაბალი ორთქლის დრეკადობის მქონე მასალის სელექციურ აორთქლებასთან განსაკუთრებით ღრმა ვაკუუმის პირობებში, ზედაპირის ჟანგვისას და ა.შ.

ზემოთ აღნიშნულიდან გამომდინარე, მანქანათა ნაწილების მუშაობის უნარიანობისა და ხანმედგობის გასაზრდელად აუცილებელი ხდება მისი ზედაპირის საექსპლუატაციო მახასიათებლების ამაღლება. ამ პირობის რეალიზაციის ერთ-ერთი ხერხია ნაკეთობის ზედაპირზე ისეთი სპეციალური დანაფარის დატანა, რომელიც შედგენილობით, სტრუქტურით და თვისებებით განსხვავებული იქნება ძირითადი ლითონისაგან.

დანაფარს უწოდებენ მასალის ერთ ან რამდენიმე ფენას, რომელიც ხელოვნურად არის დატანილი ძირითადი მასალის (ფუძემშრის) ზედაპირზე. დასმული შრეების რაოდენობის მიხედვით ანსხვავებენ ერთშრიან და მრავალშრიან, ხოლო ფაზური შედგენილობის მიხედვით – ერთფაზა და მრავალფაზა (ჰეტეროფაზურ) დანაფარებს.

გამოყენებული მასალების მიხედვით არჩევენ: ლითონურ (სუფთა ლითონების ან შენადნობების) დანაფარებს; კომპოზიციურს, რომელიც არის ლითონური დანაფარი მასში თანაბრად განაწილებული არალითონური ნაწილაკებით, მაგალითად მეტალოკერამიკული კომპოზიცია; არაორგანული დანაფარები, რომლებიც შედგება ლითონების არაორგანული ნაერთებისაგან, მაგალითად, ოქსიდებისგან, ნიტრიდებისგან, კარბიდებისგან, სილიციდებისგან და სხვა კერამიკული, უჟანგბა-

დო და ლითონის მსგავსი ქიმიური ნაერთებისაგან.

ძირითადი ფუნქციის მიხედვით არჩევენ ცვეთამდეგ, მხურვალმდეგ, კოროზიამდეგ, ანტიფრიქციულ, თბოსაიზოლაციო, ტექნოლოგიურ და სხვა სახის დანაფარებს.

ფორმირების მეთოდიდან გამომდინარე, დანაფარებს ყოფენ დიფუზურ, დანაშრეგ (მფარავი ტიპის) და შერეულ (დიფუზურ-დანაშრევი ტიპის) დანაფარებად. დიფუზური გაჯერების გზით მიღებული დანაფარი ძირითადი ლითონისა და დასაფარი მასალის ურთიერთქმედების პროდუქტია. ამასთან, ნაკეთობა ზომებს არ იცვლის, რადგან დიფუზური დანაფარი ძირითადი ლითონის ზედაპირულ ფენებში წარმოიქმნება. ყველა დიფუზური ფენა, რომელიც ქიმიურ-თერმული დამუშავების გზით მიიღება (ცემენტირებული, აზოტირებული, ალიტირებული და ა.შ), ამ ტიპის დანაფარებს მიეკუთვნება.

დანაშრევი დანაფარის ფაზური შედგენილობის ფორმირებაში ძირითადი ლითონი მონაწილეობას არ ღებულობს. ლითონის ზედაპირზე დანაფარი დაიტანება და მაგრდება სხვადასხვა სისქის დამოუკიდებელი ფენების სახით. დიფუზურ-მფარავი დანაფარის ფორმირების შემთხვევაში კი მიმდინარეობს დიფუზური ურთიერთქმედება ძირითად ლითონსა და დასაფარ მასალას შორის საკონტაქტო ზედაპირზე.

დღეისათვის სპეციალური დანაფარების მიღების არაერთი მეთოდია შემუშავებული, რომლებიც მრავალი დანიშნულებისა და სხვადასხვა თვისებების (მხურვალმდეგი, ცვეთამდეგი, კოროზიამდეგი, თბური, ელექტრო და ოპტიკური) დანაფარების დასმის შესაძლებლობას იძლევა. არსებული მეთოდებიდან მრეწველობაში ყველაზე ფართოდ დიფუზური გაჯერების, გაზოთერმული (გაზოპლაზმური) დაფრქვევის, აირადი ფაზიდან დასმის, სითხიდან ქიმიური და ელექტროლიტური დასმის და სხვა მეთოდები გამოიყენება. ამასთან, დიდი ყურადღება ეთმობა პროცესის წარმართვას ვაკუუმში, ნეიტრალურ და დამცავ გარემოში, რაც დასაფარი მასალების ჩამონათვალის გაზრდის დიდ შესაძლებლობებს იძლევა.

დანაფარის ფორმირებისათვის მასალის შერჩევას მრავალი ფაქტორი განსაზღვრავს. მათგან ძირითადია დანაფარის დანიშნულება, ძირითადი მასალის შედგენილობა და საექსპლუატაციო გარემო. თუმცა არსებობს ზოგადი მოთხოვნები, რომელიც დასაფარი მასალისა და მისი დასმის ხერხის შერჩევას არის გასათვალისწინებელი. ესენია: ზედაპირის სპეციალური თვისებების უზრუნველყოფის უნარი; მუშა აგრესიული გარემოს ზემოქმედებისგან ძირითადი ლითონის დაცვის უნარი;

რი; ფუძემდებელთან მტკიცე შეჭიდულობა; მცირე დაზიანებებისადმი არამგრძობიარობა და შემთხვევითი ტექნოლოგიური და საექსპლუატაციო დეფექტების თვით-უვნებელყოფა; ძირითად ლითონთან ქიმიური შეთავსებადობა (არ განვითარდეს მავნე ქიმიური ურთიერთქმედება „დანაფარი-ფუძემდებელ“ ფაზათა საზღვარზე. მაგალითად, მყიფე და ადვილდნობადი ფაზების წარმოქმნა); დანაფარისა და ფუძემდებლის თბური გაფართოების კოეფიციენტების უმნიშვნელო განსხვავება, რაც თერმოდინამიკური პირობებში შეამცირებს დასკდომის ალბათობას და უზრუნველყოფს კონსტრუქციის საკმაო თერმომდგრადობას; ექსპლუატაციის დროს თვისებების სტაბილურობა. ამ პირობის უზრუნველსაყოფად საჭიროა დანაფარისა და ფუძემდებლის ურთიერთდამდგრადობის სინქარე მნიშვნელოვნად დაბალი იყოს ნაკეთობის ექსპლუატაციის ხანგრძლივობასთან შედარებით; დანაფარის დატანის შერჩეული მეთოდი მისაღები უნდა იყოს ნაკეთობის კონსტრუქციისათვის. გარდა ამისა, გასათვალისწინებელია ტექნიკური და ეკონომიკური კრიტერიუმები – შესაძლებლობის ფარგლებში მასალის დაბალი ღირებულება, შერჩეული ხერხის განხორციელების სიადვილე და მწარმოებლობა, პროდუქციის ხარისხი და ზედაპირის სისუფთავე.

1. ზოგადი ცნებები ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგიის შესახებ

1.1. აორთქლებისა და კონდენსაციის პროცესები

აორთქლებისა და ორთქლის ნაკადის შემდგომი კონდენსაციის ფიზიკური პროცესები იმ უნიკალურ ტექნოლოგიურ კომპლექსთა რიცხვს მიეკუთვნება, რომლებიც პრაქტიკულად შეუზღუდავ შესაძლებლობებს ქმნის მყარი ტანის სტრუქტურების ჩამოყალიბებაში ატომებისა თუ მოლეკულების რეგულირებადი წყობით.

აირად მდგომარეობაში ნივთიერება არ ემორჩილება ხსნადობის კანონებს. ამიტომ ერთდროულად რამდენიმე ნივთიერების აორთქლებით, მათი ორთქლის ნაკადების ურთიერთშერევითა და ფუქემრეზე შემდგომი კონდენსაციით შეიძლება ისეთი არაწონასწორული სტრუქტურები ჩამოყალიბდეს, რომლებიც არ არსებობს ბუნებაში და რომელთა მიღება ტრადიციული მეთოდებით ძნელი ან შეუძლებელია.

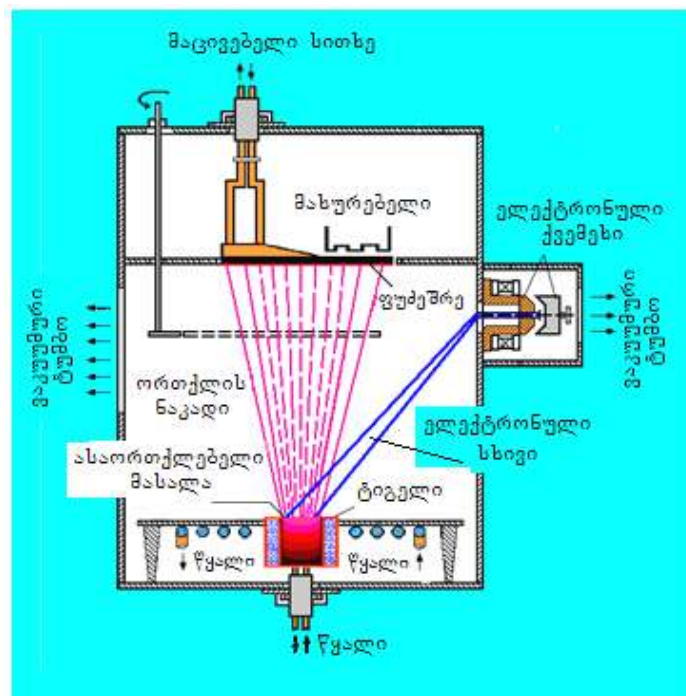
ვაკუუმში ფორმირებულმა არაორგანული მასალების დანაფარებმა და თხელმა ფირებმა, რომელთა სისქე არ აღემატება 1 მკმ-ს, უკვე უზრუნველყვეს პროგრესი მიკროელექტრონიკაში, გამოთვლით ტექნიკასა და ხელსაწყოთმშენებლობაში. თხელ ფირთა სტრუქტურების სინთეზმა კი შესაძლებელი გახადა შექმნილიყო მინიატურული მოწყობილობა ისეთი კუთრი მახასიათებლებით, რომელიც ფანტასტიკური გვეჩვენებოდა ახლო წარსულში. ასეთი შთამბეჭდავი შედეგების მიღწევაში მნიშვნელოვანი როლი შეასრულა ელექტრონულ-სხივურმა ტექნოლოგიებმა.

ელექტრონული სხივით ნივთიერების აორთქლება და ორთქლის ნაკადის შემდგომი კონდენსაცია ოპტიკისა და მიკროელექტრონიკის საჭიროებისათვის თხელი ფირების მისაღებად სათავეს გასული საუკუნის ოცდაათიან წლებში იღებს. იგივე საუკუნის სამოციანი წლების დასაწყისში უკრაინის მეცნიერებათა აკადემიის ე.ო. პატონის სახელობის ელექტროშედულების ინსტიტუტში უკრაინის ნაციონალური აკადემიის აკადემიკოსის, ბ. ა. მოფჩანის ხელმძღვანელობით დაიწყო სისტემატური კვლევები და მოწყობილობის შემუშავება ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგიით არაორგანული მასალების სქელი ფირებისა (1-2 მმ) და მასიური კონდენსატების მისაღებად წინასწარ განსაზღვრული სტრუქტურითა და თვისებებით.

ზოგადად, ფირებისა და დანაფარების მიღების თერმოვაკუუმური მეთოდი დაფუძნებულია ნივთიერების ვაკუუმში გახურებაზე აორთქლების ტემპერატურამდე, ორთქლის ნაკადის ფორმირებაზე და მის შემდგომ კონდენსაციაზე დასაფარი მასალის (ფუქემრის) ზედაპირზე. მასალის გასახურებლად იყენებენ ელექტრონულ სხივს, ლაზერს, ჯოულის სითბოს, მაღალი სიხშირის ველს.

ნივთიერებების ელექტრონულ-სხივური აორთქლების მეთოდი მნიშვნელოვნად განსხვავდება ვაკუუმში აორთქლების სხვა მეთოდებისაგან. მისი პრინციპი შემდეგში მდგომარეობს: ასაორთქლებელ მასალას (სუფთა ლითონს, შენადნობს, ქიმიურ ნაერთს) საორთქლებელ ტიგელში (სურ. 1.1) ათავსებენ. მასალის აორთქლებას ანხორციელებენ ელექტრონული სხივით, რომელიც ელექტრონული ქვემეხის ელექტროდებს შორის სივრცეში ფორმირდება, გადის სხივამტარზე დაყენებული ამანქარებელი ანოდის ღრეჩოში, გადაიხრება ელექტრომაგნიტურ ველში და ასაორთქლებელი მასალისკენ მიემართება. ლითონის გადახურების შედეგად წარმოქმნილი ორთქლის ნაკადი ღრმა ვაკუუმის პირობებში პრაქტიკულად სწორხაზოვნად ვრცელდება. თუ ორთქლის ნაკადის მოძრაობის გზაზე სათანადო ტემპერატურის მქონე მასალას (ფუძეშრეს) მოვათავსებთ, მის ზედაპირზე დაიწყება ორთქლის ფაზის კონდენსაცია.

ელექტრონულ-სხივური აორთქლების მეთოდის უპირატესობა ძირითადად მის უნივერსალობაში, ტექნოლოგიურ მოქნილობასა და ეკონომიურობაში გამოიხატება. ელექტრონული სხივი ერთ-ერთი ყველაზე ეფექტური სითბოს წყაროა. მყარ სხეულთან ელექტრონული ნაკადის შეჯახებისას მისი კინეტიკური ენერგია რენტგენის გამოსხივების აღზნებაზე, მეორად ემისიაზე და მასალის გახურებაზე იხარჯება. 20-25 კვ ამანქარებელი პოტენციალისა და რამდენიმე ამპერი სხივის დენის



სურ. 1.1. ლითონების აორთქლებისა და კონდენსაციის სქემა

ძალის შემთხვევაში ენერჯის დანახარჯი რენტგენის გამოსხივების აღზნებაზე ელექტრონული სხივის საერთო სიმძლავრის დაახლოებით 0,1% შეადგენს. ასეთი გამოსხივება სუსტი შემლწვევი უნარით ხასიათდება და სრულად შთაინთქმება ლითონის კამერის რამდენიმე მილიმეტრი სისქის კედლებით. ენერგეტიკული დანახარჯები მეორად ემისიაზე (ჭეშმარიტ მეორად ემისიაზე და არეკვლილ ელექტრონებზე) 15%-მდე აღწევს. ელექტრონების კინეტიკური ენერჯის დანარჩენი ნაწილი თბურ ენერჯიად უშუალოდ ასაორთქლებელი ნივთიერების ზედაპირულ ფენებში გარდაიქმნება. აღნიშნული ფენის სისქე საკმაოდ მცირეა. იგი 1-2 მკმ-ს შეადგენს, რაც უზრუნველყოფს ელექტრული ენერჯის პრაქტიკულად სრულ გარდაქმნას თბურ ენერჯიაში. აქედან გამომდინარე, კონცენტრირებული ელექტრონული სხივი ყველაზე ძნელდნობადი ელემენტებისა და ქიმიური ნაერთების რეგულირებადი სიჩქარით აორთქლების შესაძლებლობას იძლევა.

ვაკუუმში ორთქლის ნაკადი იმ შემთხვევაში წარმოიქმნება, როდესაც ასაორთქლებელი მასალის ორთქლის წნევა ტექნოლოგიურ ნაკვეთურში ნარჩენ წნევას აღემატება. ქვემოთ ცხრილში მოცემულია ზოგიერთი ელემენტის ორთქლის წნევასა და გახურების ტემპერატურას შორის დამოკიდებულების ხასიათი.

50-100 კვტ სიმძლავრის თანამედროვე ელექტრონულ-სხივური ქვემეხები ლითონური და არალითონური ნივთიერებების საკმაოდ მაღალი სიჩქარით (მაგალითად, 10^{-2} გ·სმ²·წმ⁻¹) აორთქლების შესაძლებლობას იძლევა. ორთქლის ნაკადის კონდენსაცია შესაძლებელია განხორციელდეს პრაქტიკულად ნებისმიერი მასალის ფუძემდებზე მასთან კონდენსატის საუკეთესო შეჭიდულობის (აღჭეხიის) უზრუნველყოფით.

საორთქლებლად სპილენძის წყლით საციებელი ტიგელი გამოიყენება, რომელიც მაქსიმალურად იცავს ორთქლის ნაკადს და, აქედან გამომდინარე, საბოლოო პროდუქტს დაჭუჭყიანებისაგან. აორთქლების პროცესი შეიძლება სხვადასხვა სიჩქარით განხორციელდეს რამდენიმე დამოუკიდებელი ტიგელიდან, ხოლო ორთქლის სხვადასხვა ნაკადის კონდენსაცია – ერთდროულად მათი ურთიერთშერევით ან სასურველი თანამიმდევრობით. ეს ფუძემდების ზედაპირზე განსხვავებული ფაზური შედგენილობისა და ბუნების ერთშრიანი ან მრავალშრიანი დანაფარების მიღების შესაძლებლობას იძლევა.

ყველაზე ფართო გამოყენება ცილინდრული ფორმის სპილენძის წყლით საციებელმა ტიგელმა პოვა, რომელშიც ასაორთქლებელი მასალა სხმულის ან დაწნეხილი ზოდების სახით თავსდება. ზოდის დიამეტრი 25-დან 70 მმ-მდე დიაპაზონში

ზოგიერთი მასალის ტემპერატურასა და ორთქლის წნევას
შორის დამოკიდებულება

ელემენტი	დნობის წერტილი, K	დუღილის წერტილი, K	ტემპერატურა K, ორთქლის წნევის შემთხვევისათვის, x133 პა				
			10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
Al	932	2736	1620	1490	1355	1245	1160
Ce	1077	3740	2180	1070	1795	1650	1525
Co	1768	3174	1960	1790	1655	1430	1340
Cr	2176	2938	1825	1670	1540	1430	1335
Cu	1357	2846	1690	1530	1405	1300	1210
Fe	1809	3148	1920	1750	1615	1500	1400
Ge	1210	3100	1830	1670	1530	1410	1310
Mo	2890	4924	3060	2800	2580	2390	2230
Ni	1725	3159	1970	1800	1655	1535	1430
Ti	1940	3575	2210	2010	1850	1715	1600

იცვლება. თხევადი აბაზანის ზედაპირი, საიდანაც ხდება მასალის აორთქლება, ერთ დონეზე უნდა იყოს შენარჩუნებული, რისთვისაც თანამედროვე დანადგარებში ცილინდრული ფორმის, უძირო საორთქლებელი და ზოდის ვერტიკალურად გადასაადგილებელი მექანიზმები გამოიყენება.

თუ ტექნოლოგიურ ნაკვეთურში გაიშვიათების სიღრმე 10⁻²-10⁻⁴ პა-ს შეადგენს, საორთქლებლის თავზე ორთქლის ნაკადის განაწილების სივრცითი სიმკვრივე კოსინუსოიდალურ კანონს ემორჩილება:

$$\phi(\alpha) = \phi_0 \cos(\alpha),$$

სადაც $\phi(\alpha)$ არის იმ ორთქლის ნაკადის სიმკვრივე, რომელიც სიბრტყის ნორმალის მიმართ α კუთხეს ქმნის;

ϕ_0 – ორთქლის ნაკადის სიმკვრივე $\alpha=0$ შემთხვევისათვის.

მოცემული კანონის თანახმად, ორთქლის ნაკადის მაქსიმალური სიმკვრივე საორთქლებლის ზედაპირის მიმართ ნორმალური მიმართულებით ($\alpha=0$) შეინიშნება. ვაკუუმის შემცირება 1 პა-მდე (მაგალითად, კამერაში არგონის ან აზოტის შეყვანით), ორთქლის ნაკადის გაბნევას და, აქედან გამომდინარე, მისი სიმკვრივის გათანაბრებას განაპირობებს.

ტიველიდან ბრტყელ სტაციონარულ ფუქემრემდე მანძილის ოპტიმალური მნიშვნელობა 300 მმ შეადგენს. ასეთ პირობებში ორთქლის ნაკადის კონდენსაციის სიჩქარემ ლითონებისათვის შეიძლება 30-50 მკმ/წთ მიაღწიოს, ხოლო კერამიკული მასალებისათვის (ოქსიდები, კარბიდები, ბორიდები) - 15-20 მკმ/წთ.

12. დიფუზური პროცესები

12.1. დიფუზიის მექანიზმები. ზოგადად, დიფუზიას უწოდებენ თავისთავად მიმდინარე მოვლენას, რომლის დროსაც ხდება ერთი ნივთიერების ატომების (მოლეკულების) შეღწევა მეორეში ატომებს (მოლეკულებს) შორის შუალედების გავლით. დიფუზიის გზით შეიძლება მოხდეს აგრეთვე ფუქემრის ზედაპირზე აღსორბირებული ნივთიერების გადატანა კრისტალში ნაწილაკების თბური მოძრაობის ხარჯზე.

დიფუზია გადამწყვეტ როლს თამაშობს მრავალი პროცესის მიმდინარეობაში, როგორცაა, მაგალითად, ჩანასახის წარმოქმნა, კრისტალების ზრდა, ფაზური გარდაქმნები მყარ სხეულებში, შეცხობა და მყარფაზური რეაქციები.

დიფუზური პროცესები შეიძლება ისეთ სისტემებში მიმდინარეობდეს, რომლებიც როგორც ერთი, ისე სხვადასხვა ნივთიერების ატომებისაგან შედგება.

ანსხვავებენ თვითდიფუზიას და ჰეტეროდირფუზიას. თვითდიფუზია გულისხმობს კომპონენტის ატომების გადაადგილებას კონცენტრაციის ცვლილების გარეშე, მაგალითად, ატომების განსხვავებული კინეტიკური ენერჯის გათანაბრების გზით. ამდენად, თვითდიფუზია შეიძლება მიმდინარეობდეს როგორც სუფთა ლითონებში, ისე ერთგვაროვან შენადნობებში, მაგალითად, მყარ ხსნარებში. ჰეტეროდირფუზიის შემთხვევაში კი განსხვავებული ბუნების ნივთიერების ატომების გადაადგილების გზით იცვლება შენადნობის კონცენტრაცია მყარი სხეულის სხვადასხვა უბნებში. მაგალითად, A-B ერთფაზა სისტემის სტაბილიზაციის პროცესში დიფუზია გამოიწვევს შედგენილობის გათანაბრებას, რა დროსაც A და B ატომების შემხვედრი ნაკადები წარმოიქმნება.

დიფუზია ყველა შემთხვევაში არ განაპირობებს შედგენილობის გათანაბრებას მყარი ტანის მოცულობაში. პირიქით, დიფუზიის შედეგად შესაძლებელია გაიზარდოს კიდევ ერთ-ერთი კომპონენტის კონცენტრაცია კრისტალური გისოსის გარკვეულ უბნებში. ასეთ პროცესს აღმაველ დიფუზიას უწოდებენ. აღმაველი დიფუზიის მიმდინარეობის ერთ-ერთ მიზეზად შეიძლება ატომთა შორის ურთიერთქმედების ძალები ჩაითვალოს. დავუშვათ, A-B სისტემის ერთგვაროვან მყარ ხსნარში უნ-

და გამოიყოს A_nB_m ქიმიური ნაერთი ფაზური წონასწორობის შესაბამისად. თუ აღნიშნული ფაზის გამოყოფა რაიმე მიზეზით ფერხდება, სისტემა არაწონასწორულ მდგომარეობაში აღმოჩნდება, ამიტომ მასში შეიძლება დაიწყოს აღმავალი დიფუზია, რაც რამდენადმე შეამცირებს სისტემის თავისუფალ ენერგიას. პრაქტიკულად აღმავალი დიფუზია მოცემულ შემთხვევაში მოსამზადებელი ეტაპია A_nB_m ნაერთის გამოსაყოფად, რაც სისტემას ქიმიურად არაერთგვაროვანს ხდის.

დიფუზიის კოეფიციენტი, რომელიც კონცენტრაციის გათანაბრების სიჩქარეს განსაზღვრავს, ტემპერატურაზე დამოკიდებული და მრავალი ნივთიერებისათვის, კერძოდ, ლითონებისათვის, აისახება ემპირიული დამოკიდებულებით, რომელიც არენიუსის განტოლების სახელწოდებითაა ცნობილი:

$$D=D_0e^{-E/RT} , \quad (1.2)$$

სადაც D_0 არის მამრავლი, რომლის მნიშვნელობას იმ ლითონის კრისტალური გისოსის ტიპი განსაზღვრავს, რომელშიც დიფუზური პროცესები რეალიზდება;

T - აბსოლუტური ტემპერატურა;

E - აქტივაციის ენერგია, რომელიც აუცილებელია ერთი მდგომარეობიდან მეზობელ მდგომარეობაში ატომების გადასვლისათვის;

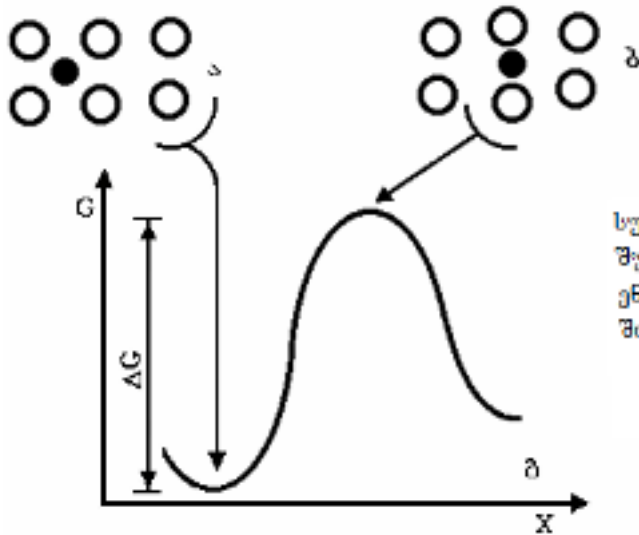
R - გაზის უნივერსალური მუდმივა.

კრისტალური გისოსის კვანძებში განლაგებულმა ატომებმა საკუთარი ადგილი რომ დატოვონ, აუცილებელია მათ გარკვეული დამატებითი ენერგია შეიძინონ, რომელსაც აქტივაციის ენერგიას უწოდებენ. იგი მჭიდრო კავშირშია კრისტალის მრავალ თვისებასთან. აქტივაციის ენერგია თბური რხევების ხარჯზე აღიძვრება, რის შედეგადაც იმდენად იზრდება ნაწილაკების რხევის ამპლიტუდა, რომ ატომმა შეიძლება დატოვოს კიდევ თავისი რეგულარული ადგილი კრისტალურ გისოსში. როდესაც თბური რხევები საკმაოდ დიდია, შესაძლებელია მოხდეს ატომების ადგილების მიმოცვლაც ანუ განვითარდეს დიფუზია.

ჩანერგვის მყარი ხსნარის უბრალო კუბურ გისოსში რხევების სიხშირე, უმეტეს შემთხვევაში, არ იწვევს ჩანერგილი ატომის მდგომარეობის შეცვლას. თუმცა ცალკეულმა ძლიერმა რხევებმა ან გამხსნელისა და ჩანერგილი ატომების რხევითი მოძრაობების შემთხვევითმა დამთხვევამ შეიძლება გამოიწვიოს ჩანერგილი ატომის ნახტომი მეზობელ, შუალედურ მდგომარეობაში (სურ. 1.2, ა, ბ). ატომის შუალედური მდგომარეობა მეტად არამდგრადია და მხოლოდ დროის მეტად უმნიშვნელო მონაკვეთში არსებობს.

ტემპერატურის გაზრდით ატომების საშუალო კინეტიკური ენერგია და მათი

გადახტომის სისწორე მატულობს. გამოთვლებით დადგენილია, რომ აქტივაციის ენერგია E ის ენერგიაა, რომელიც აუცილებელია ჩანერგილი ატომის გადასახტომად წონასწორულიდან (ა, სურ. 12) შეაღებდურ, გაზრდილ ენერგეტიკულ მდგომარეობაში (ბ).



სურ. 12. ჩანერგილი ატომი წონასწორულ (ა) და შეაღებდურ (ბ) მდგომარეობაში; ΔG – თავისუფალ ენერგიასა და ჩანერგილი ატომის მდგომარეობას შორის დამოკიდებულების გრაფიკი

დიფუზიის მექანიზმების (ატომების მოძრაობის) შესახებ საკითხი არ შეიძლება ბოლომდე შესწავლილად ჩაითვალოს. ამჟამად თვლიან, რომ კრისტალურ გისოსში ელემენტების პერიოდული განაწილების გამო ატომების ადგილების ურთიერთშენაცვლება გარკვეული პოტენციალური ბარიერის გადალახვას მოითხოვს, რაც აქტივაციის ენერგიის დაგროვებით შეიძლება განხორციელდეს. დიფუზური პროცესები ენერგიის მცირე დანახარჯებით უნდა განვითარდეს კრისტალის ზედაპირზე, მარცვლის საზღვრებში, აგრეთვე კიდურა დისლოკაციისა და სხვა სახის სტრუქტურული დეფექტების გასწვრივ, რადგან ამ უბნებში არ არსებობს ატომების გადაადგილებისათვის ისეთი მნიშვნელოვანი დაბრკოლებები, რომლებიც იდეალური აგებულების კრისტალებში გვხვდება.

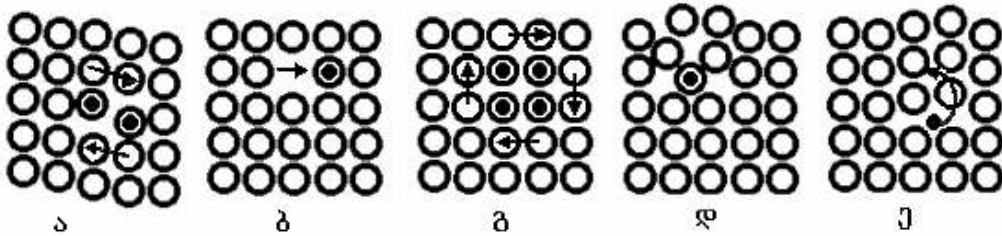
ნივთიერების გადატანა შეიძლება სხვადასხვა მექანიზმით განხორციელდეს, რომელთაგან ძირითადია:

ა - ადგილების პირდაპირი მიმოცვლა (სურ. 13, ა).

ადგილების პირდაპირი მიმოცვლა დაკავშირებულია გისოსის ძლიერ დამახინჯებასთან, ამიტომ ასეთი მექანიზმის რეალიზაცია აქტივაციის მაღალ ენერგიას მოითხოვს, რომელიც პრაქტიკულად არ შეიძლება იყოს უზრუნველყოფილი მხოლოდ თბური რხევების ენერგიით. აქედან გამომდინარე, ატომების ადგილების მიმოცვლა ამ მექანიზმით ნაკლებად სავარაუდოა.

ბ - ვაკანტური მექანიზმი (სურ. 13, ბ).

ამ შემთხვევაში ატომების მიმოცვლა მიმდინარეობს ელემენტარული უჯრედის კვანძებში განთავსებულ ნაწილაკებსა და ვაკანსიებს შორის. ენერგეტიკული და გეომეტრიული თვალსაზრისით ამ მექანიზმის რეალიზაცია უპირატესად არის სა-



სურ. 1.3. ატომების ადგილების მიმოცვლის მექანიზმები

ა - პირდაპირი; ბ - ვაკანტური; გ - წრიული; დ - კვანძებსშორისი;
ე - კვანძებსშორისი ჩანერგვის ბინარულ მყარ ხსნარებში

ვარაუდო, რადგან აქტივაციის ენერგია პრაქტიკულად მხოლოდ გისოსის კვანძებიდან ნაწილაკების მოწყვეტაზე იხარჯება. მხედველობაში უნდა მივიღოთ, რომ აბსოლუტური ნულის ზემოთ ყოველი კრისტალი ვაკანსიების გარკვეულ წონასწორულ კონცენტრაციას შეიცავს. ვაკანტური მექანიზმით ატომების მიმოცვლის პროცესი მხოლოდ ატომის ზომების ფარგლებში მიმდინარეობს და მიმართულებით არ წარმოადგენს. ქაოსური მოძრაობის ეს სახე მაშინ დებულობს მიმართულებით ხასიათს, როდესაც თავს იჩენს დამატებითი მამოძრავებელი ძალა. მაგალითად, ორი სხვადასხვა კრისტალის ურთიერთშეხების საზღვარზე ასეთი მამოძრავებელი ძალა ქიმიურ პოტენციალთა შორის სხვაობაა.

ექსპერიმენტული მონაცემებისა და თეორიული გამოთვლების ურთიერთშედარებით გაკეთებულია დასკვნა, რომ სუფთა ლითონების უმრავლესობისათვის დიფუზიის მექანიზმი ვაკანტურია. ეს იმის მაჩვენებელია, რომ თვითდიფუზიის პროცესში ატომები მხოლოდ იმ შემთხვევაში გადაადგილდება, თუ მის გვერდით ვაკანტური ადგილი არსებობს. გადახტომის სიხშირე განისაზღვრება არა მხოლოდ რხევების სიხშირით, რის შედეგადაც ატომებმა შეიძლება ნახტომის განსახორციელებლად საკმარისი ენერგია შეიძინოს, არამედ იმ დროითაც, რომლის განმავლობაშიც ატომი იმყოფება ვაკანტური კვანძის მეზობლად და რომელიც შეიძლება მან მოგვიანებით დაიკავოს.

თვითდიფუზიის D_0 კოეფიციენტისა და აქტივაციის ენერგიის მნიშვნელობები ზოგიერთი ლითონისათვის 1.2 ცხრილშია წარმოდგენილი. ცხრილის ბოლო სვეტში მოყვანილი მონაცემები მნიშვნელოვან ინფორმაციას იძლევა სხვადასხვა ლითონში

ცხრილი 1.2

თვითდიფუზიის მონაცემები ზოგიერთი სუფთა ლითონისათვის

ლითონი	აქტივაციის ენერჯია E, კალ/მოლი	D ₀ , სმ ² /წმ	E/T ₁ , კალ/K*
სპილენძი	47100	0,20	35
ნიკელი	66800	1,30	38
ვერცხლი	44100	0,40	36
α-რკინა	67200	118	37

*ლითონის დნობის ტემპერატურა

რეაქციის ფარდობითი სიჩქარის შეფასებისათვის.

გ - წრიული დიფუზია (სურ. 1.3, გ).

აღნიშნული მექანიზმით ატომების ადგილების მიმოცვლა ხორციელდება ერთ-დროულად რამდენიმე ატომის წრიული გადაადგილებით კრისტალურ გისოსში. დიფუზიის წრიული მექანიზმის რეალიზაციისათვის აუცილებელია კრისტალური გისოსის დეფორმაცია მნიშვნელოვნად ნაკლები ხარისხით, ვიდრე ატომების პირდაპირი მიმოცვლის შემთხვევაში. ამიტომ ამ მექანიზმით დიფუზიის განხორციელებისათვის უფრო ნაკლები აქტივაციის ენერჯიაა საჭირო.

დ - კვანძებსშორისი მექანიზმი (სურ. 1.3, დ).

კვანძებსშორისი დიფუზიის შემთხვევაში ატომების მიგრაცია გისოსის კვანძებს შორის ხორციელდება. ატომების ასეთი გადაადგილება კრისტალური გისოსის ძლიერ დამახინჯებას და, აქედან გამომდინარე, აქტივაციის მაღალ ენერჯიას მოითხოვს. დიფუზიის ასეთი მექანიზმი მეტად ადვილად რეალიზდება ჩანერგვის ისეთ მყარ ხსნარებში, რომელთა კვანძებს შორის მცირე ზომის ატომებია (C, H, N) განლაგებული. კვანძებსშორისი ატომების ადგილების მიმოცვლის გზით დიფუზური ნახტომის შესასრულებლად საჭიროა კრისტალური გისოსის უმნიშვნელო დამახინჯება.

აქტივაციის ენერჯია თეორიულად სპილენძის კუბური წახნაგდაცენტრებული გისოსისათვის არის გამოთვლილი, რომლის მნიშვნელობები დიფუზიის სხვადასხვა მექანიზმის პირობებისათვის 1.3 ცხრილშია წარმოდგენილი. როგორც ცხრილის მონაცემებიდან გამომდინარეობს, დიფუზიის ვაკანტური მექანიზმი ატომთა ადგილების მიმოცვლის ყველაზე უპირველესი მექანიზმი უნდა იყოს.

სპილენძში სხვადასხვა მექანიზმით განვითარებული დიფუზიის აქტივაციის ენერგიების გამოთვლილი მნიშვნელობები

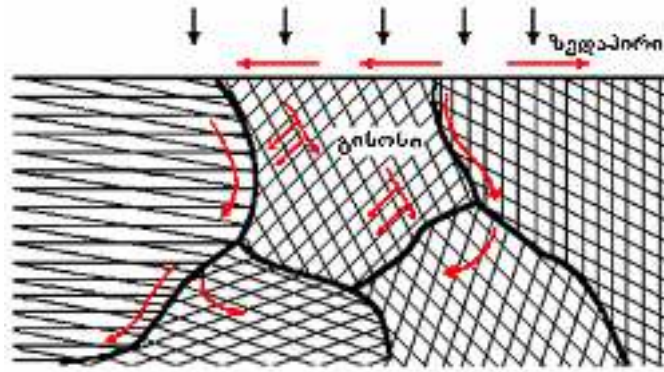
დიფუზიის მექანიზმი	აქტივაციის ენერგია E, კკალ/გ.ატომი
ვაკანტური	64
წრიული	91
კვანძებსშორისი	230
ადგილების პირდაპირი მიმოცვლით	253

1.2.2. დიფუზიის ანიზოტროპია კრისტალებში. ცნობილია, რომ კრისტალის ზედაპირზე ატომებს უფრო ნაკლები კავშირები გააჩნია კრისტალის მოცულობაში განლაგებულ ატომებთან შედარებით. ამიტომ ატომების ძვრადობა კრისტალის ზედაპირზე ანუ ზედაპირული დიფუზია, გაადვილებულია. შესაბამისად, აქტივაციის ენერგია განსაკუთრებით დაბალია სწორედ ზედაპირული ატომებისთვის.

მარცვლის საზღვრებს რაც შეეხება, მათი ჭეშმარიტი ატომური აგებულება ბოლომდე არ არის დადგენილი, თუმცა უშვებენ, რომ ზოგიერთ მარცვალოვან მათემატიკურ სანახევრო ზონაში ატომები შედარებით მჭიდროდ არის განლაგებული, ზოგან კი პირიქით, უფრო გაფაშრებულად ნორმალურ კრისტალურ გისოსში მათ განლაგებასთან შედარებით. ბუნებრივია, მარცვლის საზღვრებში ატომების ასეთი არარეგულარული განლაგების გამო მრავალი მათგანის გადახტომის სიხშირე უფრო მაღალი აღმოჩნდება, ვიდრე საზღვრებიდან მოცილებულ უბნებში. გარდა ამისა, კრისტალური გისოსის ანიზოტროპიულობის გამო დიფუზიის სიჩქარე დამოკიდებული უნდა იყოს აგრეთვე კრისტალოგრაფიულ მიმართულებაზე.

ყოველივე ეს საფუძველს იძლევა დავასკვნათ, რომ პოლიკრისტალში ნივთიერების დიფუზიის სხვადასხვა შესაძლებლობა შეიძლება არსებობდეს, რაც სქემატურად 1.4 სურათზეა მოცემული.

ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ მარცვლის საზღვრის გასწვრივ დიფუზური პროცესები დიდი სიჩქარით მიმდინარეობს, რაც ამ უბნებში დიფუნდირებული ელემენტის გაზრდილ კონცენტრაციას განაპირობებს. დიფუნდირებული ნივთიერების ჭარბი რაოდენობა შემდგომში მარცვლის საზღვრის ორივე მხარეს ნაწილდება. ტემპერატურის შემცირებისას დიფუზიის კოეფიციენტი მარცვლის საზღვრო ზონებში უფრო ნელი სიჩქარით მცირდება, ვიდრე მარცვლის მოცულობაში. ამიტომ შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე მარცვალოვანი საზღვრული დიფუზია უპირატეს მნიშვნელობას ღებულობს. ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ 500°C-ზე



სურ. 1.4. დიფუზიის სქემა კრისტალის შედაპირზე მარცვლის საზღვრებში და გისოსში

თვითდიფუზიის აქტივაციის ენერგია ვერცხლის მარცვლის საზღვრებში დაახლოებით ორჯერ ნაკლებია, D_0 კოეფიციენტის მნიშვნელობა კი 10^5 -ჯერ აღემატება მარცვალშია დიფუზიის იგივე მახასიათებლებს. ამასთან, $D_{საზღვ}$ მით უფრო მეტია, რაც უფრო მეტად არის მეზობელი მარცვლები ერთმანეთის მიმართ დეზორიენტირებული (შემობრუნებული), რადგან ამ შემთხვევაში მოსაზღვრე დისლოკაციების სიმკვრივე იზრდება.

მაღალ ტემპერატურაზე ატომების ენერგია საკმაოდ გაზრდილია და სავსებით საკმარისი ლითონის მთელ მოცულობაში ატომების სწრაფი გადაადგილებისათვის. ასეთ პირობებში მარცვლის საზღვრების როლი უმნიშვნელო ხდება და $D_{საზღვ}$ თითქმის არ განსხვავდება $D_{მარცვ}$.

დიფუზიის კოეფიციენტებს შორის განსხვავება მონო და პოლიკრისტალურ აგრეგატებში შესამჩნევი ხდება მაშინ, როდესაც $T_{დიფ} \approx 0,75T_{ღნ}$.

ზემოაღნიშნულიდან შეიძლება დავასკვნათ, რომ ფაზური გარდაქმნები, რომლებიც მყარ სხეულებში შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე მიმდინარეობს, უპირატესად დიფუზიის ხარჯზე მარცვლის საზღვრებში ვითარდება. მაგალითად, მეორეული ფაზის გამოყოფა მარცვლის საზღვრებზე არა მარტო იმიტომ მიმდინარეობს, რომ ადვილდება ამ უბნებში ჩანასახის წარმოქმნა, არამედ იმიტომაც, რომ გაზრდილია გახსნილი ელემენტის დიფუზიის სიჩქარე სასაზღვრო ზონებში.

მარცვალთსაზღვრული დიფუზიისათვის დამახასიათებელი თითქმის ყველა თავისებურება სამართლიანია დისლოკაციის გასწვრივ მიმდინარე დიფუზური პროცესებისთვისაც. გაფაშრებული დისლოკაციური სტრუქტურა ზრდის ატომების გადახტომის სიხშირეს აღნიშნულ ზონებში, რადგან აქტივაციის ენერგია უფრო დაბალია დისლოკაციისგან დაცილებულ უბნებთან შედარებით. მარცვალთსაზღვრული დიფუზიის ანალოგიურად, დიფუზია დისლოკაციის გასწვრივ უპირატეს მნიშვნელობას დაბალ ტემპერატურაზე დებულობს. მაგალითად, დისლოკაციის გასწვ-

რივ დიფუზია არსებით როლს თამაშობს ბუნებრივი დაძველების პროცესის მიმდინარეობაში. ეს იმით არის განპირობებული, რომ ჯერ ერთი, ჩანასახი უპირატესად დისლოკაციებზე წარმოიქმნება და, მეორეც, ახალი ფაზის ნაწილაკები, რომლებიც დისლოკაციებზეა თავმოყრილი, უფრო სწრაფად იზრდება, რადგან დისლოკაციები ხელს უწყობს გახსნილი ნივთიერების ატომების მოზიდვას ამ უბნებში.

1.4 ცხრილში წარმოდგენილია ზოგიერთი ლითონის თვითდიფუზიის აქტივაციის ენერგია მარცვალში და მარცვლის საზღვრებში.

ცხრილი 14
თვითდიფუზიის აქტივაციის ენერგია კრისტალურ გისოსში და მარცვლის საზღვრებში, ევ

ლითონი	გისოსში	მარცვლის საზღვრებში
Pb	1,21	0,68
Ag	2,0	0,88
Ni	2,7	0,65

კუბური გისოსის მქონე კრისტალებში დიფუზიის სიჩქარე პრაქტიკულად არ არის დამოკიდებული კრისტალოგრაფიულ მიმართულებაზე, რადგან სამივე მთავარი ღერძი ტოლფასია. სხვა სახის კრისტალებში კი დიფუზიის კოეფიციენტები რამდენჯერმე განსხვავდება კრისტალოგრაფიული სიბრტყეების მიმართულებაზე დამოკიდებულებით. ბუნებრივია, განსხვავებული იქნება აგრეთვე აქტივაციის ენერგიებიც.

მაგალითად ბისმუტში, რომელიც რომბოედრულ სინგონიაში კრისტალდება და შეიძლება ინდიცირდებოდეს ჰექსაგონური სინგონიის შესაბამისად, აღნიშნული სიდიდეების გამოთვლილი მნიშვნელობები ასეთია:

$$D_{0\parallel C}: 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ სმ}^2\text{წმ}^{-1}; \quad D_{0\perp C}: 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ სმ}^2\text{წმ}^{-1};$$

$$E_{\parallel C}: 31,0 \text{ კკალ/გ}\cdot\text{ატომი}; \quad E_{\perp C}: 140,0 \text{ კკალ/გ}\cdot\text{ატომი}.$$

1.2.3. დიფუზია მყარ ხსნარებში. სუფთა ლითონებში დიფუზიის პროცესის განხილვისას აღნიშნული იყო, რომ კრისტალურ გისოსში საკუთარი ლითონის ატომების გადაადგილება ხორციელდება. არაერთგვაროვან მყარ ხსნარში ჰომოგენიზაცია, ანუ შედგენილობის გათანაბრება დიფუზიური მექანიზმით, ორივე კომპონენტის ატომების გადაადგილებით შეიძლება წარიმართოს. თუმცა, როგორც გამოკვლევებმა უჩვენა, გახსნილი და გამხსნელი კომპონენტების დიფუზიის კოეფიციენტები სხვადასხვაა და შედგენილობის გათანაბრება უპირატესად გახსნილი კომპონენტის ატომების გადაადგილების გზით, ვაკანტური მექანიზმით მიმდინარეობს. მაგალითად, არაერთგვაროვანი თითბერის მოწვის პროცესში დიფუზია როგორც სპილენძის, ისე თუთიის ატომების გადაადგილებით ხორციელდება, მაგრამ უპირატესი მექანიზმი, რომელიც სუფთა სპილენძის უბნების სა-

ბოლო კონცენტრაციამდე შევსებას უზრუნველყოფს, მისი თუთიის ატომებით გამდიდრებაში მდგომარეობს. აქედან გამომდინარე, ჰომოგენიზაციის სიჩქარე მოცემულ შემთხვევაში თუთიის ატომების გადაადგილების სიჩქარით განისაზღვრება.

ზოგადად შეიძლება აღინიშნოს, რომ ორკომპონენტიან ლითონურ შენადნობებში დიფუზიის დროს უფრო მეტი ძვრადობით ადვილდნობადი კომპონენტის ატომები ხასიათდება. მყარ ხსნარებში ვაკანტური მექანიზმით დიფუზიის მიმდინარეობა ვაკანსიების ჯამურ ნაკადზე დაიყვანება, რაც იმის მაჩვენებელია, რომ მოცემული მიმართულებით ატომების ყოველი გადახტომა უნდა განაპირობებდეს ვაკანსიის გადაადგილებას საწინააღმდეგო მიმართულებით. ყოველ კომპონენტს საკუთარი დიფუზიის კოეფიციენტი (D_A , D_B) ახასიათებს, ხოლო ჯამური დიფუზიის კოეფიციენტი შემდეგი ტოლობით გამოითვლება:

$$D=C_B D_A+C_A D_B, \quad (13)$$

სადაც C_B და C_A არის შესაბამისი კომპონენტების ატომური კონცენტრაციები. თუ $C_B \ll 1$, ხოლო $C_A \approx 1$ (A გამსხნელია), მაშინ $D \approx D_B$ ანუ დიფუზურ პროცესში განმსაზღვრელ როლს გახსნილი კომპონენტის დიფუზიის კოეფიციენტი ითამაშებს.

ჩანერგვის მყარ ხსნარებში დიფუზია მიმდინარეობს გახსნილი კომპონენტის გადასვლით (გადახტომით) ერთი კვანძებსშორისი ადგილიდან მეორეში. თბური ადგზნება B ატომს აქტივაციის ენერგიას ანიჭებს და მისი საკმარისი მნიშვნელობის შემთხვევაში ატომი ერთი კვანძებსშორისი მდგომარეობიდან მეორეში გადახტება. ასეთი გადაადგილება ატომმა შეიძლება ნებისმიერი მიმართულებით შეასრულოს, მაგრამ მოძრაობაში მყოფი B ატომების დიდი რაოდენობის შემთხვევაში მათი ნაკადი კონცენტრაციული გრადიენტის მიმართულებით წარმოიქმნება, რომელიც მყარი ხსნარის შედგენილობას გაათანაბრებს.

დიფუზია ჩანაცვლების მყარ ხსნარებში შედარებით ნაკლებად არის შესწავლილი. მიღებულია, რომ ვაკანსიები, რომლებსაც ლითონი ნებისმიერ ტემპერატურაზე გარკვეული რაოდენობით შეიცავს, განუწყვეტლივ მოძრაობს. მოძრავი ვაკანსიების შეხვედრისას ან A , ან B ატომთან, მათი ადგილების მიმოცვლა ხორციელდება. ამ შემთხვევაშიც ვაკანსიების და, შესაბამისად, ატომების გადაადგილება შესაძლებელია ნებისმიერი მიმართულებით განხორციელდეს, თუმცა, ამა თუ იმ ატომის კრისტალური გისოსის ერთი კვანძიდან მეორეში გადახტომის ალბათობა კონცენტრაციათა სხვაობის პროპორციულია. ამიტომ დიფუზიის პროცესის ჯამური ეფექტი განპირობებული იქნება A და B ატომების შემხვედრი მოძრაობის ხასიათით, რაც საბოლოო ჯამში კონცენტრაციის გათანაბრებას იწვევს.

ისევე, როგორც თვითდიფუზიის შემთხვევაში, მინარევი ატომები დიდი სიჩქარით კრისტალის ზედაპირზე დიფუნდირებს. პარალელურად მიმდინარეობს დიფუზია მარცვლის საზღვრებში და ბოლოს – სხვადასხვა ორიენტაციის მქონე კრისტალურ გისოსებში. უკანასკნელი ორი პროცესის განხორციელებისათვის უფრო მაღალი აქტივაციის ენერჯიაა საჭირო, ამიტომ ატომების გადაადგილება უფრო შენელებული სიჩქარით მიმდინარეობს.

12.4. რეაქტიული და კონდენსაციით სტიმულირებული დიფუზია. ორთქლფაზური ტექნოლოგიის ძირითადი პარამეტრები და, უპირველეს ყოვლისა, ფუძემშრის ტემპერატურა, „ორთქლის ნაკადი – ფუძემრე“ სასაზღვრო ზედაპირზე მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების მიმდინარეობის ხასიათს, მექანიზმსა და კინეტიკას განაპირობებს. თუ კონდენსირებული ფაზა და ფუძემშრის მასალა მკვეთრად განსხვავებული ქიმიური ბუნების მქონე ნივთიერებებია, მაშინ კონდენსაციის პროცესში ფაზათა გამყოფ საზღვარაზე კონცენტრაციული და ქიმიური პოტენციალების ნახტომები წარმოიქმნება. ამიტომ სათანადო ტემპერატურული პირობების მიღწევისას დიფუზიის მიმდინარეობის შესაძლებლობა იქმნება. მრავალ ლითონურ წყვილში ატომების დიფუზური გადასაცვლება ფაზათშორისი საზღვრის გავლით ფუძემშრის სიღრმეში ახალი ფაზის წარმოქმნით მთავრდება, ანუ ვითარდება რეაქტიული დიფუზია. თუ მორეაგირე კომპონენტების სავალენტო ელექტრონები ერთი და იგივე s და p მდგომარეობაში იმყოფება და შესაძლებელია იონურ-კოვალენტური კავშირის წარმოქმნა, ჩამოყალიბდება ნახევრად გამტარული ტიპის ლითონშორისი ნაერთი. შესაძლებელია აგრეთვე ლითონური გამტარებლობის ლითონშორისი ნაერთის, იუმ-როზერის და სხვა ტიპის ფაზების ჩამოყალიბებაც.

შედარებით მდგრადი, ახალი ფაზის წარმოქმნა ზედაპირიდან ფუძემშრის სიღრმეში დიფუზიის პროცესის მიმდინარეობის შენელებას იწვევს. რეაქტიული დიფუზიის განვითარების შედეგად ელემენტების განაწილების ხასიათი ზედაპირიდან ფუძემშრის სიღრმისკენ კონცენტრაციული ნახტომებით ხასიათდება, რადგან ჩვეულებრივი დიფუზიისაგან განსხვავებით, მოცემულ შემთხვევაში შეიძლება წარმოიქმნას სისტემისათვის დამახასიათებელი რამდენიმე ლითონშორისი ნაერთი. რეაქტიული დიფუზიის თავისებურება არის, აგრეთვე, ჩამოყალიბებული ნაერთების ფართო ჰომოგენობის არე.

თუ ფუძემშრის მასალა და კონდენსირებადი ფაზა წონასწორული დიაგრამის

მიხედვით ევტექტიკას წარმოქმნის, შესაბამის ტემპერატურულ პირობებში შესაძლებელია სტრუქტურის ჩამოყალიბების პროცესი ფუძემშრის ზედაპირზე მეტასტაბილური თხევადი ფაზის გავლით წარიმართოს. 1.5 სურათზე მაგალითის სახით მოცემულია ორთქლის ფაზიდან ფორმირებული Ti-Cu სისტემის შენადნობის ზედაპირის სტრუქტურა, სადაც მკვეთრად არის გამოხატული მისი დენდრიტული აგებულება, რაც ადასტურებს რეაქტიული დიფუზიის პროდუქტის ჩამოყალიბებას თხევადი ფაზის გავლით. ტიტანის ორთქლის ნაკადის კონდენსაციითა და რეაქტიული დიფუზიის მიმდინარეობით ჩამოყალიბებული შრე რამდენჯერმე ზრდის სპილენძის ზედაპირულ სისაღეს.



სურ. 1.5. კომპლექსების ორთქლის ფაზიდან კონდენსაციის გზით ფორმირებული Ti-Cu სისტემის შენადნობის ზედაპირის სტრუქტურა. X24

აღუმინის ორთქლის ნაკადის კონდენსაციის გზით ფოლადის ზედაპირზე შესაძლებელია ორფაზა ლითონთშორისი ნაერთების ($FeAl_3$ და $FeAl_5$) მიღება, რომლებიც ფუძემშრის ზედაპირს სპეციალურ თვისებებს ანიჭებს. იგივე პირობების დაცვით სპილენძის ზედაპირულ ფენებში შესაძლებელია ალუმინიანი ბრინჯაოს ფორმირება.

ორთქლფაზურ ტექნოლოგიაში გამოვლენილია კიდევ ერთი მნიშვნელოვანი ეფექტი – კონდენსაციით სტიმულირებული დიფუზიის მიმდინარეობის შესაძლებლობა. კერძოდ, ორთქლის ფაზიდან კონდენსაციის გზით ფირის ფორმირების პარალელურად დანაფარსა და ფუძემშრეს შორის მიმდინარე დიფუზიის სიჩქარე რამდენიმე რიგით აღემატება იგივე წყვილის (ფუძემშრე-კონდენსატი) ორშრიან ფირში იდენტურ ტემპერატურაზე მოწვის დროს მიმდინარე დიფუზიის სიჩქარეს, რაც მნიშვნელოვან როლს თამაშობს ფუძემშრის ზედაპირზე სხვადასხვა ფუნქციური დანაფარების ფორმირების პროცესში. მაგალითად, $300^{\circ}C$ -მდე გახურებულ ვერცხლზე ოქროს კონდენსაციის პარალელურად, ფირის ფორმირების პროცესში, მიმდინარეობს მარცვალთსაზღვრული დიფუზიის პირველი სტადია – დიფუზია სტაციონარულ საზღვრებში, რა დროსაც ხდება ატომების დიფუზია მარცვლის საზღვრების დეფექტურ უბნებში და დიფუზიანტით მისი შევსება. დიფუზიურ ზონებში აღმოჩენილია Au-Ag სისტემის შენადნობებისათვის დამახასიათებელი ფაზების არსებობა.

კონდენსაციის შემდგომ პერიოდში, იგივე ნიშუშების $300^{\circ}C$ -ზე მოწვით გამოვლენილია მარცვალთსაზღვრული დიფუზიის მხოლოდ მეორე ეტაპი – დიფუზია

არასტაციონარულ, მიგრირებად საზღვრებში, რა დროსაც დიფუზიონი მარცვლის მოცულობაში ხვდება.

კონდენსაციით სტიმულირებული დიფუზიის სინქარე ოთხი რიგით აღემატება იგივე წყვილში, ოთახის ტემპერატურაზე დასმული და იდენტურ ტემპერატურაზე (300°C) შემდგომი მოწვის დროს მიმდინარე დიფუზიის სინქარეს. ეს შესაძლებლობას იძლევა საკმაოდ ხანგრძლივი (~ 10 სთ) კონდენსაციის შემდგომი მოწვის ეტაპი დაჩქარებული (~ 8 წუთი) კონდენსაციით სტიმულირებული დიფუზიით შეიცვალოს, რასაც ძირითადად ფუძემშრის ტემპერატურა განსაზღვრავს.

ნაკეთობის ზედაპირზე სპეციალური ფირების წარმოების ტრადიციულ სფეროს სხვადასხვა შედგენილობის ლითონური და მაღალტემპერატურული ელექტროსაიზოლაციო დანაფარების დასმა მიეკუთვნება. 80-იანი წლებიდან ერთ-ერთ ძირითად მიმართულებად ჩამოყალიბდა ორთქლის ფაზიდან მიწოდებული განმამტკიცებელი ფაზის მატრიცაში ჩანერგვის გზით სიმტკიცის, მხურვალესიმტკიცისა და მხურვალმედვეობის ამაღლების უზრუნველყოფა. განმამტკიცების ეფექტი მიიღწევა განმამტკიცებელი ფაზის დისპერსიული ნაწილაკების მიერ დისლოკაციებისა და მიკრობზარების ბლოკირებით.

კოროზიისა და თერმოციკლირებისადმი მაღალი მედეგობით ხასიათდება $100-450^{\circ}\text{C}$ -მდე გახურებულ ალუმინის, სპილენძისა და ფოლადის ზედაპირებზე ფორმირებული დანაფარები, რომლის შემადგენლობაში ალუმინი, ქრომი, Al_3Cr_2 და კიდევ რამდენიმე განმამტკიცებელი ფაზა შედის. მრავალ ლითონურ სისტემაში მიღწეულია სიმტკიცის მნიშვნელოვანი გაზრდა მაღალი პლასტიკური მახასიათებლების შენარჩუნებით. უნდა ვივარაუდოთ, რომ მიღებული ეფექტი განპირობებულია ლითონის ზედაპირულ ფენებში დისლოკაციების სიმკვრივის, ბზარების წარმოქმნის ინტენსიურობისა და მათი გავრცელების შესაძლებლობის შემცირებით.

2. ელექტრონულ-სხივურ ტექნოლოგიაზე მოქმედი პირითადი ვაჭრობები.

ელექტრონული სხივით აორთქლებისა და ორთქლის ნაკადის შემდგომი კონდენსაციის გზით ჩამოყალიბებული დანაფარის აგებულებასა და თვისებებზე მრავალი ფიზიკურ-ტექნოლოგიური ფაქტორი ახდენს გავლენას, რომლებიც კონდენსირებულ ფირებში დიდი გადაჯერებისა და გადაცივების პირობებში ხელს უწყობს ამა თუ იმ მდგომარეობის დაფიქსირებას. ასეთი ფაქტორებია:

1. ფუძეშრის ტემპერატურა და მისი ზედაპირის ფიზიკურ-ქიმიური მდგომარეობა;
2. ორთქლის ნაკადის გადახურების ხარისხი;
3. კონდენსირებადი ფაზის ატომების (ფრაგმენტების) ბუნება და ფენის ზრდის სიჩქარე;
4. დანაფარის სისქე;
5. ვაკუუმური კამერის ტექნოლოგიურ ნაკვეთურში გაიშვიათების ხარისხი;
6. ფუძეშრეზე ორთქლის ნაკადის დაცემის კუთხე.

2.1. ფუძეშრის ტემპერატურა

ფუძეშრის ტემპერატურა (T_s) მნიშვნელოვანი პარამეტრია, რომელიც განსაზღვრავს არა მარტო კონდენსატის შეჭიდულობის ხარისხს ფუძეშრესთან, არამედ მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს კრისტალიზაციის შესაძლო მექანიზმების რეალიზაციაზე, კონდენსატის ფაზურ შედგენილობასა და, აქედან გამომდინარე, მის ფიზიკურ-მექანიკურ მახასიათებლებზე; განაპირობებს ორთქლის ნაკადის არა მარტო გადაჯერებისა და გადაცივების ხარისხს ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე, არამედ არაწონასწორული მდგომარეობის რეალიზაციის პირობებსაც.

გარკვეული კინეტიკური ენერჯიის მქონე ორთქლის ნაკადის შემადგენელი ატომები (მოლეკულები) ფუძეშრესთან შეჯახებისას ადსორბირებულ მდგომარეობაში გადადის, ხდება ენერჯიის მიმოცვლა ზედაპირის ატომებთან და მათი ნახტომისებრი გადაადგილება ზედაპირზე. სწორედ ზედაპირის ტემპერატურა განსაზღვრავს ადსორბირებული ატომების თერმული აქტივობის დონეს და, როგორც შედეგი, გადახტომათა რიცხვს, სხვა ადსორბირებულ ატომებთან შეხვედრისა და ურთიერთქმედების ალბათობას შესაბამისი ატომური კონფიგურაციის წარმოქმნით.

მასალების ერთ-ერთი მთავარი მახასიათებელია ჰომოლოგიური ტემპერატურა T_H , რომელიც უგანზომილებო სიდიდეა და რაოდენობრივად ტოლია მასალის

რეალური ტემპერატურის შეფარდებისა მისი დნობის ტემპერატურასთან. ორთქლის ნაკადის კონდენსაციის შემთხვევაში იგი შემდეგ მნიშვნელობას მიიღებს:

$$T_H = T_s / T_{დნ}, \quad (2.1)$$

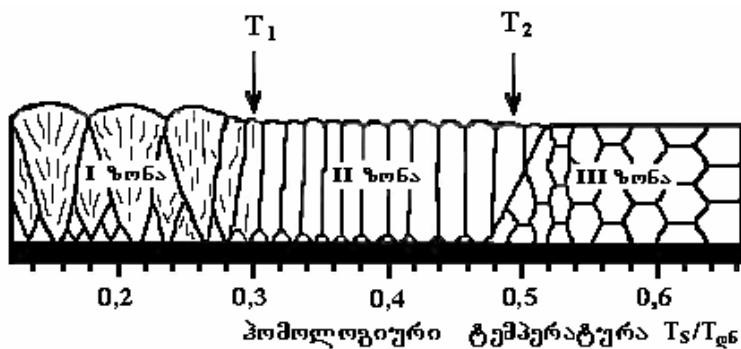
სადაც T_s არის ფუძეშრის (კონდენსირებადი ფირის), ხოლო $T_{დნ}$ – ასაორთქლებელი მასალის დნობის ტემპერატურა კელვინებში.

ცნობილია კიდევ ერთი, უკუაორთქლების ტემპერატურა T_{Re} , რომლის ზემოთაც მოლეკულარული ნაკადის დასმა ფუძეშრეზე არ ხორციელდება და ხდება მისი სრული არეკვლა გახურებული ზედაპირიდან.

$$T_{Re} = (0,75 - 0,97) T_{დნ}. \quad (2.2)$$

ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ სუფთა ლითონების, ოქსიდების, კარბიდებისა და ბორიდების ტიპის ძნელდნობადი ნაერთების ელექტრონული სხივით აორთქლებისა და ორთქლის ნაკადის შემდგომი, პირდაპირი კონდენსაციით ფართო ტემპერატურული დიაპაზონის მქონე ფუძეშრეზე, სამი დამახასიათებელი სტრუქტურული ზონა ფორმირდება ზღვრული ტემპერატურებით T_1 და T_2 (სურ. 2.1). მაგალითად, სუფთა ნიკელის კონდენსატებისათვის ზღვრული ტემპერატურების საშუალო მნიშვნელობები ტოლია: $T_1 = 270^\circ\text{C}$; $T_2 = 450^\circ\text{C}$.

გარაუდობენ, რომ პირველ, დაბალტემპერატურულ ზონაში ($T_s < T_1$), შეზღუდულია ატომების გადაადგილების (გადახტომების) შესაძლებლობა ორ მეზობელ წო-



სურ. 2.1. კონდენსატის სტრუქტურების სქემა ფუძეშრის ტემპერატურაზე დამოკიდებულებით

ნასწორულ მდგომარეობას შორის; მეორე ზონაში ($T_1 - T_2$ ტემპერატურული ინტერვალი) უპირატესად მიმდინარეობს ზედაპირული დიფუზია, ხოლო მესამეში ($T_s > T_2$) – მოცულობითი დიფუზია.

შესაბამისად, დაბალტემპერატურულ ზონაში კონდენსატი ამორფულ ან ნანოკრისტალურ აგებულებას დებულობს. მეორე ზონაში კონდენსატისათვის დამახასიათებელია სვეტოვანი სტრუქტურა უპირატესი კრისტალოგრაფიული ორიენტაცი-

ით. სვეტოვანი კრისტალების სიგანე T_1-T_2 ინტერვალში ფუძემშრის ტემპერატურის ზრდასთან ერთად მიკრონის მეათედიდან რამდენიმე მიკრონამდე იზრდება.

აღნიშნულ ზონებში კონდენსატის არაწონასწორული სტრუქტურებისათვის დამახასიათებელია ნანო და მიკროზომის ფორიანობა, რომელიც დამოკიდებულია ნივთიერების ინდივიდუალურ თვისებებზე და ფირის დასმის ტექნოლოგიურ პარამეტრებზე, უპირველეს ყოვლისა კი – ფუძემშრის ტემპერატურაზე, კონდენსაციის სიჩქარეზე, სივრცეში ფუძემშრის გადაადგილების ხასიათსა და დასაფარი ზედაპირის ორიენტაციაზე ორთქლის ნაკადის მიმართ.

მესამე, მაღალტემპერატურულ ზონაში ($T_3 > T_2$) სვეტოვანი სტრუქტურა მდოვრედ გადადის წონასწორულ, მარცვლოვან სტრუქტურაში. მარცვლის ზომები იზრდება ფუძემშრის ტემპერატურის მატებასთან ერთად. მაგალითად, $T_3=850^{\circ}\text{C}$ -ზე კონდენსირებული სუფთა ნიკელის მარცვლის საშუალო ზომა 70-75 მკმ-ს აღწევს.

ფუძემშრის ტემპერატურა გადამწყვეტ როლს თამაშობს მრავალკომპონენტიანი მასალის როგორც ერთი, ისე რამდენიმე საორთქლებლიდან კომპონენტების ცალცალკე აორთქლებისა და ფუძემშრეზე მათი ერთდროული კონდენსაციის გზით ჩამოყალიბებული ფირის ქიმიური შედგენილობისა თუ სტექიომეტრიული პროპორციის უზრუნველყოფაში. ამჟამად ერთიანი თეორია ორთქლფაზური ტექნოლოგიის პროცესში ქიმიური ნაერთის კრისტალების ჩასახვისა და მათი ზრდის შესახებ არ არსებობს. გამოთქმულია ვარაუდი, რომ კონდენსაციის პროცესში ფუძემშრეზე უნდა მოხდეს ორთქლის ფაზის შემადგენელი ფრაგმენტების რეკომბინაცია ნაერთის წარმოქმნით. თუ ეს ასეა, ქიმიური ნაერთის ამა თუ იმ მოდიფიკაციის წარმოქმნის ალბათობა დამოკიდებული იქნება იმაზე, თუ რომელი ფრაგმენტები შევა ქიმურ რეაქციაში კრისტალიზაციის ცენტრების ჩასახვის საწყის სტადიაში. ფრაგმენტების ადსორბციის ხარისხს, ზედაპირზე მათი ძვრადობის უნარსა და ნაერთის წარმოქმნის სიჩქარეს კი ფუძემშრის ტემპერატურა განსაზღვრავს. თუმცა არ შეიძლება კონდენსირებული ფირის ფაზურ შედგენილობასა და ფუძემშრესთან მისი შეჭიდულობის ხარისხზე „ფუძემშრე-ორთქლის ნაკადი“ ფაზათა გამყოფი ზედაპირის ბუნებისა და აღნიშნულ სასაზღვრო ზონაში მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების ხასიათის გავლენის გამორიცხვა.

თუ ფუძემშრის მასალა და კონდენსირებული ფაზა ქიმიური ბუნებით მკვეთრად განსხვავდება ერთმანეთისგან, კონდენსაციის პროცესში ფაზათა გაყოფის საზღვარზე კონცენტრაციული ნახტომი წარმოიქმნება. ამიტომ ხელსაყრელი ტემპერატურული პირობების არსებობის შემთხვევაში იქმნება დიფუზიის მიმდინარეობის

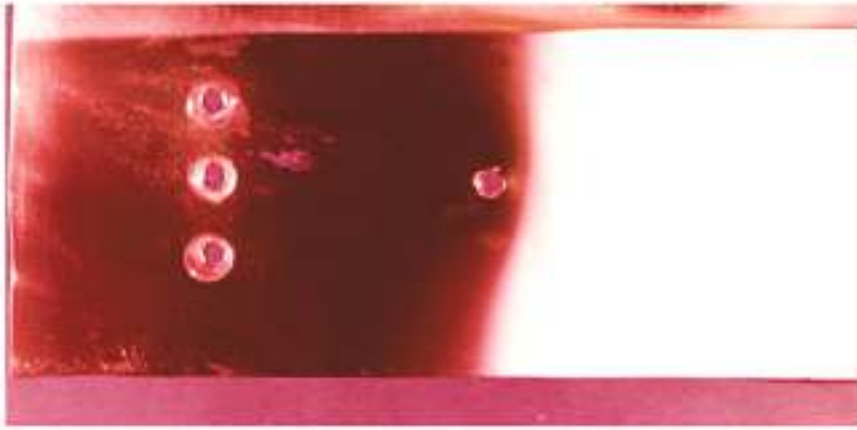
შესაძლებლობა. დიფუზიის შედეგად ჩანაცვლების ან ჩანერგვის მყარი ხსნარები თუ წარმოიქმნება, ფუძემშრის ზედაპირის სტრუქტურა და თვისებები მნიშვნელოვნად არ შეიცვლება. ფუძემშრისა და კონდენსატის შეზრდისათვის ყველაზე საუკეთესო პირობები იზოსტრუქტურული და ერთმანეთში განუსაზღვრელად ხსნადი წყვილების (ფუძემშრე, კონდენსატი) გამოყენების შემთხვევაში იქმნება. განსხვავებულ პირობებში ჩამოყალიბებული ფირი „ფუძემშრე-დანაფარი“ ფაზათა გაყოფის ზედაპირზე დაბალი სტრუქტურული სრულყოფილებით ხასიათდება.

ფუძემშრის მასალის, მისი ზედაპირის მდგომარეობისა და ფუძემშრის ტემპერატურის გავლენა განსაკუთრებით მკვეთრად მჟღავნდება ლითონურ ფუძემშრეზე ოქსიდური ფირის შეზრდის პროცესში. 100-700°C–მდე ტემპერატურულ დიაპაზონში ბუნებრივი ზედაპირის მქონე სპილენძის ფუძემშრეზე დასმული ალუმინის ოქსიდის (მაღალტემპერატურული ელექტროიზოლატორი) დანაფარსა და ფუძემშრეს შორის დამაკმაყოფილებელი ადჰეზიური თვისებები ფუძემშრის საკმაოდ ვიწრო ტემპერატურულ ინტერვალში მიიღწევა, რომელიც 200-220°C–ს შეადგენს. განსხვავებულია კონდენსატის ფაზური შედგენილობაც ტემპერატურაზე დამოკიდებულებით: 300°C–მდე ჩამოყალიბებულია $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. აღნიშნული ტემპერატურის ზემოთ მკვრივი აგებულების კონდენსატი იცვლება თეთრი შეფერილობის ფხვნილით (სურ. 2.2), ფაზური შედგენილობა კი ჯერ დაბალტემპერატურულ γ მოდიფიკაციაში გადადის, ხოლო შემდეგ იგი იცვლება γ' მაღალტემპერატურული მოდიფიკაციით (სურ. 2.3).

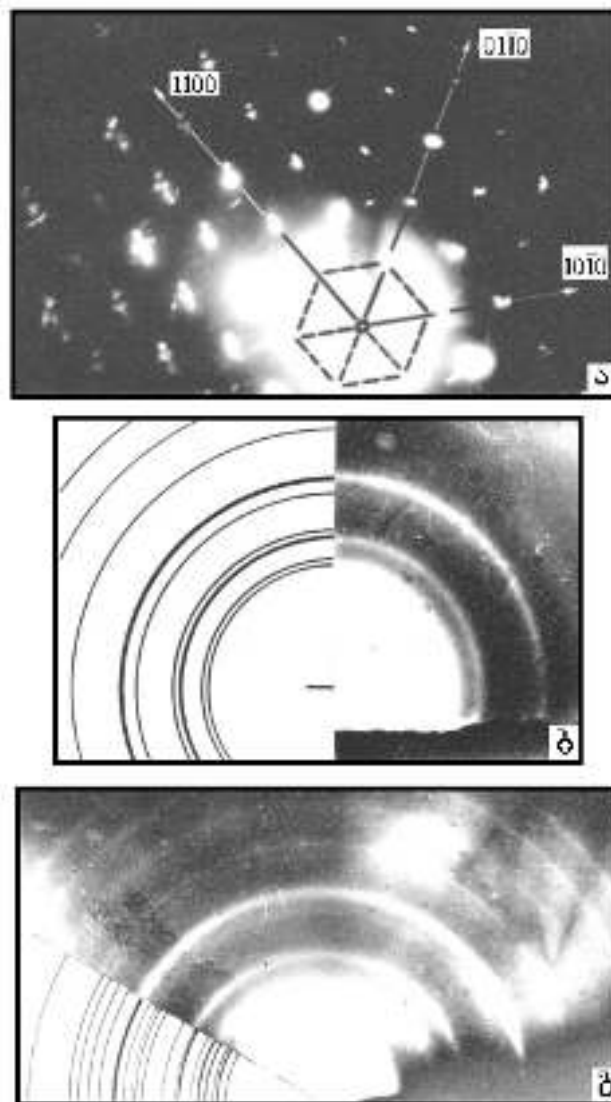
ფუძემშრის ტემპერატურის გავლენა კონდენსატის სტრუქტურასა და თვისებებზე დაფიქსირებულია სპილენძის ფუძემშრეზე კონდენსირებულ ცირკონიუმის დიოქსიდის დანაფარშიც. 300-350°C ტემპერატურულ ინტერვალში შეინიშნება დანაფარის თავისთავადი აშრევა და ფუძემშრის ზედაპირიდან, ხოლო შედარებით მაღალ ტემპერატურაზე (500-600°C-ზე) – შეჭიდულობის ხარისხი იმდენად იზრდება, რომ სისტემა მონოლითურ კომპოზიციად გადაიქცევა.

მნიშვნელოვანი ცვლილება მიმდინარეობს კონდენსატის ფაზურ შედგენილობაშიც. დაბალტემპერატურულ დიაპაზონში ყალიბდება ცირკონიუმის ოქსიდის მონოკლინური მოდიფიკაცია (სურ. 2.4), ხოლო მაღალტემპერატურულ ზონაში – მონოკლინურთან ერთად თანაარსებობს ტეტრაგონური მდგენელიც, რომელიც წარმოდგენილია არასტექიომეტრიული პროპორციით $\text{ZrO}_{1.95}$ (სურ. 2.5) და კონდენსატს შავ შეფერილობას ანიჭებს.

ამგვარად, ფუძემშრის (კონდენსაციის) ტემპერატურა ერთ-ერთი უმთავრესი ტექნოლოგიური პარამეტრია, რომელიც დანაფარის პრაქტიკულად ყველა მახასიათე-

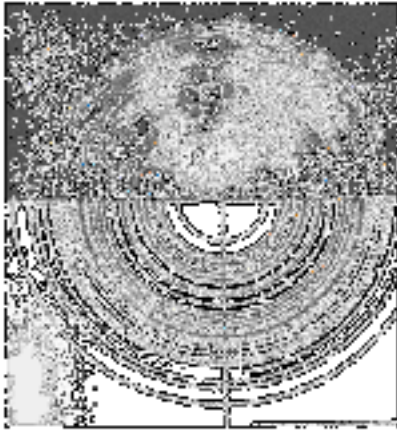


სურ. 2.2. სპილენძის პუნჯბრივ ფუჭეში კონდენსირებული ალუმინის ოქსიდის მაკროსტრუქტურა

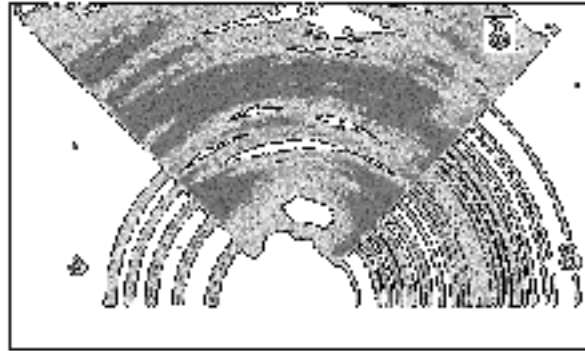


სურ. 2.3. Al_2O_3 კონდენსატის დიფრაქციული სურათი

- ა - $\alpha-Al_2O_3$: ფუჭეში ტემპერატურა 200 °C
- ბ - $\gamma-Al_2O_3$: ფუჭეში ტემპერატურა 380 °C
- გ - $\gamma'-Al_2O_3$: ფუჭეში ტემპერატურა 650 °C



შეფ. 2.4. კირკინოზის ორტილის ფორმირების სურათი. ნა-
ნაკლებობის მთავარი ფაქტორი.
კონდენსაციის ტემპატურა
 10^3 C

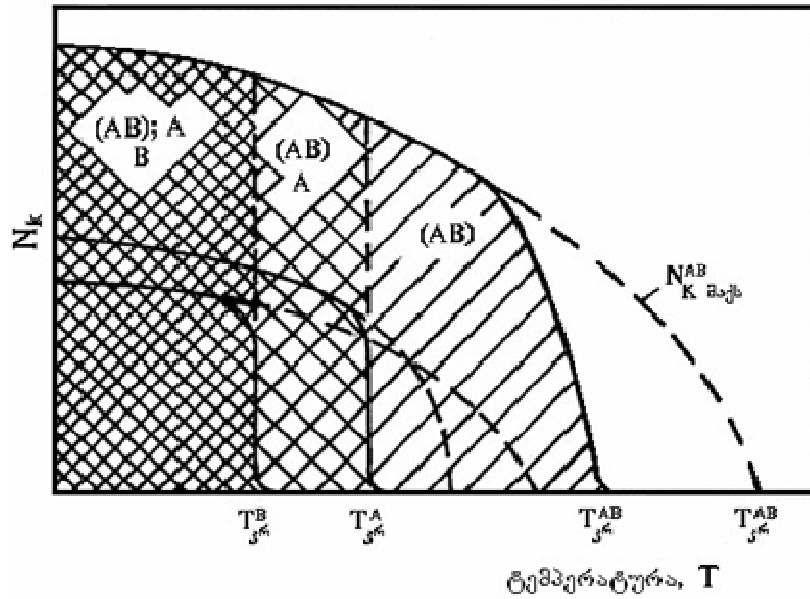


შეფ. 2.5. კირკინოზის ორტილის ფორმირების სურათი.

- ა- ტემპატურა 10³ C (სუბორიენტი)
- ბ- ტემპატურა 10³ C (სუბორიენტი)
- გ- სუბორიენტი 10³ C (სუბორიენტი)
- დ- კონდენსაციის ტემპატურა 500³ C

ბელზე ახდენს არსებით გავლენას. ზოგადად, ნივთიერების კონდენსაცია იმ მომენტიდან დაიწყება, როდესაც დროის გარკვეულ მონაკვეთში ფუქემრეზე დაცემული Nt ნაწილაკების რაოდენობის შეფარდება იგივე ფართობიდან და იგივე დროში ფუქემრის ზედაპირიდან უკუაორთქლებული Ne ნაწილაკების რაოდენობასთან რაღაც კრიტიკულ მნიშვნელობაზე მეტი აღმოჩნდება. ეს სიდიდე უნდა იზრდებოდეს განსხვავებული ბუნების ფუქემრიდან ასაორთქლებელი მასალის ბუნების მქონე ფუქემრის ზედაპირზე კონდენსაციის პროცესის გადასვლასთან ერთად. ვარაუდობენ, რომ სწორედ ეს უკანასკნელი ფაქტორი განსაზღვრავს ფირის საბოლოო შედგენილობასა და კრისტალურ აგებულებას იმ შემთხვევაში, როდესაც კონდენსაცია მრავალკომპონენტიანი ორტილის ნაკადიდან მიმდინარეობს. ორტილის ნაკადის მუდმივი სიმკვრივის შემთხვევაში ამ პირობას კონდენსაციის $T_{კრ}$ კრიტიკული ტემპერატურით გამოსახავენ, რომლის ზემოთ კრისტალური ჩანასახის წარმოქმნის სიჩქარე მეტად მცირეა ან ნულს უახლოვდება.

2.6 სურათზე წარმოდგენილია სქემა, რომელიც ხსნის საკონდენსაციო ორტილის ფაზის ცვლილების ხასიათს ფუქემრის $T_{კრ}$ ტემპერატურაზე დამოკიდებულებით A და B კომპონენტების მუდმივი ნაკადების მიწოდების პირობებში. $T_{კრ}^{AB}$ კრიტიკული ტემპერატურის ქვემოთ AB ნაერთის ჩანასახები წარმოიქმნება. ფუქემრის ტემპერატურის შემცირებისას კონდენსირებადი ნაწილაკების რაოდენობრივი შეფარდება უმნიშვნელოდ იცვლება $T_{კრ}^A$ ტემპერატურის მიღწევამდე, რომლის ქვემოთ ჭარბი A კომპონენტის კრისტალიზაციისათვის ხელსაყრელი პირობები იქმნება. ანალოგიუ-



სურ. 2.5. A და B კომპონენტების კონდენსირებადი ნაკადების სიმკვრივის დამოკიდებულება ფუძეშრის ტემპერატურაზე

რად, $T_{კრ}^B$ ტემპერატურის ქვემოთ შესაძლებელი ხდება ჭარბი B კომპონენტის გამოკრისტალება.

წარმოდგენილი სქემის საფუძველზე განსაზღვრულია ფუძეშრის ტემპერატურის „სტექიომეტრიულობის ინტერვალი“ კონკრეტული ქიმიური ნაერთებისათვის. მაგალითად, InSb ნაერთისათვის იგი შემოიფარგლება 400-520°C დიაპაზონით, ხოლო InAs ნაერთისათვის – 230-680°C-ით.

ამგვარად, ორთქლის ფაზის შემადგენელი ფრაგმენტების ნაკადებისა და ფუძეშრეზე კონდენსაციის პირობების მართვა შესაძლებელია ერთმანეთისგან დამოუკიდებელი სამი რეგულირებადი ტემპერატურული რეჟიმის შერჩევით განხორციელდეს, რომლებმაც უნდა უზრუნველყოს A და B კომპონენტების სასურველი სიჩქარით აორთქლება და ფუძეშრის ოპტიმალური ტემპერატურული ინტერვალის მიღწევა. ამასთან, სტექიომეტრიულობის უზრუნველსაყოფად ფუძეშრეზე AB ბინარული ნაერთის სინთეზი უნდა ხორციელდებოდეს დარჩენილი ჭარბი კომპონენტების პრაქტიკულად სრული უკუარეკვლით. ამის რეალიზაცია შესაძლებელი იქნება მაშინ, როდესაც

$$T_{კრ}^{AB} > T_s > T_{კრ}^A > T_{კრ}^B \quad (2.3)$$

ცვალებადი კონცენტრაციის ფირებში შედგენილობის მართვისათვის კონდენსაციის კრიტიკულ ტემპერატურებთან ერთად საჭიროა კიდევ ერთ-ერთი უმთავრესი პარამეტრის – კონდენსაციის კოეფიციენტის (α_k) გათვალისწინება. იგი არის

ფუძემდებლის ფართობის ერთეულზე კონდენსირებადი მასის ნამატი დროის ერთეულში. მხედველობაში უნდა მივიღოთ აგრეთვე ფუძემდებლის ზედაპირისა და მისი ტემპერატურის გავლენა ქიმიური ნაერთის წარმოქმნის სიჩქარეზე, რამაც შეიძლება მნიშვნელოვანი რაოდენობრივი ცვლილება შეიტანოს წარმოდგენილ მოდელში.

ფუძემდებლისკენ მოძრაობა და მასზე ადსორბირებული ატომების ენერჯის, კონდენსატის სტრუქტურისა და თვისებების გარკვეულ ზღვრებში ვარიაცია შესაძლებელია ორთქლის ფაზაში იონიზირებული და ამჩქარებელი ატომებისა და მოლეკულების შეყვანით. მაგალითად, დანაფარების დასმის თანამედროვე პროცესი ითვალისწინებს ორთქლის ნაკადის ნაწილობრივ იონიზაციას წრიული ელექტროდის გამოყენებით, რომელიც საორთქლებელში, თხევადი აბაზანის თავზეა განთავსებული. დაბალვოლტიანი რკალური განმუხტვა ორთქლის ნაკადში, ელექტროდსა და აბაზანის ზედაპირს შორის აღიგზნება. ფუძემდებელზე მოდებულია 100-500 ვ-ით უარყოფითი პოტენციალი. ორთქლის ნაკადის დადებითი იონები, რომლებიც ფუძემდებლისკენ მიისწრაფვის, დამატებით ენერჯიას და გაზრდილ იმპულსს ღებულობს ფუძემდებელთან შჯახებისას.

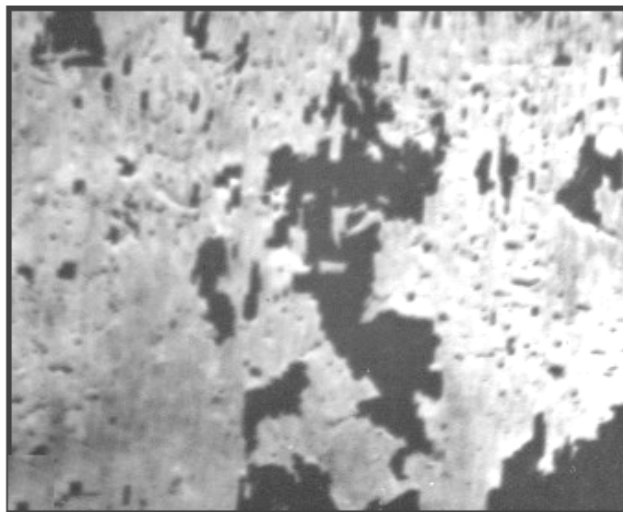
დასაშვებია აგრეთვე ტექნოლოგიურ კამერაში არგონის შეყვანა წნევით 0,5 პა. მისი დანიშნულებაა რკალური განმუხტვის სტაბილიზაცია. საჭიროების შემთხვევაში კონდენსაციის ზედაპირზე შესაბამისი ნიტრიდების სინთეზისათვის დასაშვებია რეაქციული აირის, კერძოდ, აზოტის შეყვანაც.

2.2. ფუძემდებლის ფიზიკურ-ქიმიური ბუნება

დანაფარის სტრუქტურას, ფაზურ შედგენილობასა და, განსაკუთრებით ადჰეზიასზე, გარდა ტემპერატურისა, მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ფუძემდებლის მასალა, მისი ზედაპირის აგებულება, მდგომარეობა და ფაქიზი სტრუქტურა. მზარდი ფირის ხარისხოვანი შეზრდის ერთ-ერთი არსებითი პირობაა ფუძემდებლის ზედაპირისა და მასზე მზარდი ფირის კრისტალურ გისოსებს შორის მსგავსების ხარისხი. ეპიტაქსიური წაზრდისათვის ყველაზე საუკეთესო პირობები იქმნება იზოსტრუქტურული და ერთმანეთში განუსაზღვრელად ხსნადი წყვილის (ფუძემდებელ-დანაფარი) გამოყენების შემთხვევაში. ეპიტაქსია გულისხმობს კონდენსირებული ფენის ორიენტირებულ შეზრდას ფუძემდებელთან, რომლის კრისტალური გისოსი ფუძემდებლის სტრუქტურას იმეორებს. ფუძემდებელ და კონდენსატი თუ ერთი და იგივე ნივთიერებებია, პროცესს ავტოეპიტაქსიურს უწოდებენ, წინააღმდეგ შემთხვევაში – ჰეტეროეპიტაქსიურს. განსხვავებულ პირობებში ჩამოყალიბებული ფირი „ფუძემდებელ“

დანაფარი“ ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე დაბალი სტრუქტურული სრულყოფილებით ხასიათდება.

ფუძემშრის ზედაპირისა და მისი ფაქიზი სტრუქტურის გაგლენა დანაფარის ხარისხსა და ფაზურ შედგენილობაზე განსაკუთრებით მკვეთრად მულაგნდება ლითონურ ფუძემშრეზე ოქსიდური ფირის შეზრდის შემთხვევაში. ასე მაგალითად, ერთი და იგივე შედგენილობის ორთქლის ფაზიდან იდენტურ პირობებში ალუმინის ფუძემშრის მთელ ტემპერატურულ დიაპაზონში (150-500°C) კონდენსირდება ალუმინის ოქსიდის α მოდიფიკაცია, ხოლო სპილენძის ფუძემშრეზე, როგორც ეს ზემოთ იყო აღნიშნული, α , γ და γ' მოდიფიკაციები. ბუნებრივი ზედაპირის მქონე ალუმინი და ცირკონიუმის ოქსიდი კი შეუთავსებელ წყვილთა რიცხვს შეიძლება მიგაკუთვნოთ, რადგან არც ერთ ტემპერატურულ დიაპაზონში (150-500°C) დამაკმაყოფილებელი შეჭიდულობა მათ შორის არ მიიღწევა და ხდება დანაფარის სრული აშრევება ფუძემშრის ზედაპირიდან (სურ. 2.7).



სურ. 2.7. ბუნებრივი ალუმინის ზედაპირზე ფორმირებული ცირკონიუმის ოქსიდის მაკროსტრუქტურა

ფუძემშრის ზედაპირის გააქტიურება და მისი აგებულების მიზანდასახულად შეცვლა საშუალებას იძლევა არაერთი პროცესი მართვადი გავხადოთ.

მყარი ტანის ზედაპირი განსაკუთრებული არაწონასწორული არეა საკუთარი, მოცულობისაგან განსხვავებული სპეციფიკური თვისებებით. მყარი ტანის მოცულობაში განთავსებული ნებისმიერი ატომისა ან იონისათვის დამახასიათებელია მასზე მოქმედი ძალების სიმეტრიულობა გარემომცველი ატომების მხრიდან. ზედაპირის სპეციფიკურ თვისებებსა და სტრუქტურულ ნიშანს კი აღნიშნული სიმეტრიულობის

დარღვევა განაპირობებს: ზედაპირის ატომი ხასიათდება უფრო ნაკლები უახლოესი მეზობელი ატომების რიცხვით და ყოველი მათგანი მოცემული ატომიდან მხოლოდ ცალ მხარეს მდებარეობს. ზედაპირის წარმოქმნას თან სდევს აგრეთვე ლითონურ კრისტალში ელექტრონების განაწილების ხასიათის შეცვლა.

ატომებისა და იონების არაწონასწორული მდგომარეობის შედეგად დარღვეული სიმეტრიულობის ნაწილობრივი კომპენსაცია თავდაპირველად ზედაპირთან ახლოს მდებარე ატომების წყობის გარკვეული დამახინჯებით მიიღწევა, ხოლო წონასწორულ მდგომარეობასთან შემდგომი მიახლოება ცალკეული ატომების, მოლეკულებისა და ზედაპირული კომპლექსების წარმოქმნის გზით ხდება. თუმცა არც ასეთი მდგომარეობაა სრულად წონასწორული, რადგან უმრავლეს შემთხვევაში მყარი ტანის ზედაპირზე შეიძლება სპონტანურად წარიმართოს რიგი პროცესებისა, როგორცაა, მაგალითად, ზედაპირული მყარი ფენების წარმოქმნა, კერძოდ, ზედაპირის ჟანგვა.

აღსორბცისა და ქიმიური რეაქციის პროცესის შედეგია ალუმინის ზედაპირზე ბუნებრივ პირობებში წარმოქმნილი ალუმინის ოქსიდის (Al_2O_3) საკმაოდ მკვრივი, თხელი ფირი, რომლის სისქემ შვიდ დღეში შეიძლება 50-100Å მიაღწიოს. წარმოქმნილი ზედაპირი ბუნებრივ პირობებში საკმაოდ დიდი დროის განმავლობაში არსებობს მნიშვნელოვანი ცვლილებების გარეშე, რაც ალუმინის ზედაპირული ფენის ფიზიკური სიმეტრიულობის დარღვევის კომპენსაციის მაქსიმალური შესაძლებლობის რეალიზაციაზე მიუთითებს და რის შედეგადაც ქიმიური შედგენილობის შეცვლის გზით იგი საკმაოდ პასივირებულ, ე.წ. „რეალურ“ ზედაპირად გარდაიქმნება.

ალუმინის ფუძემრეზე იმავე ბუნების მქონე გარდამავალი ქვეშრის არსებობა უზრუნველყოფს მდოვრე გადასვლას ფუძემრის მასალიდან მზარდი Al_2O_3 -ის დანაფარზე, რაც $Al-Al_2O_3$ წყვილს შორის იმდენად მტკიცე კავშირს განაპირობებს, რომ ნიმუშის მთლიანობის დარღვევის შემდეგაც კი შეუძლებელია ფუძემრიდან დანაფარის აშრევა. რაც შეეხება სპილენძის ფუძემრეს, მასზე ასეთი მონათესავე გარდამავალი შრე არ არსებობს, ამიტომ $Cu-Al_2O_3$ წყვილს შორის შეჭიდულობის ხარისხი უმნიშვნელოა.

ალუმინის ფუძემრესა და ცირკონიუმის ოქსიდს შორის შეუთავსებლობის ძირითადი მიზეზი ალუმინის ბუნებრივი ზედაპირისა და ცირკონიუმის ოქსიდის აგებულებებს შორის მნიშვნელოვან განსხვავებაში მდგომარეობს. $\alpha-Al_2O_3$ ნაერთისათვის დამახასიათებელია ჰექსაგონური კრისტალური გისოსი პარამეტრებით:

$a=4,75\text{\AA}$, $c=12,97\text{\AA}$, ხოლო ცირკონიუმის დიოქსიდისათვის – მონოკლინური პარამეტრებით: $a=5,17\text{\AA}$, $b=5,26\text{\AA}$, $c=5,30\text{\AA}$ ან ტეტრაგონური პარამეტრებით: $a=5,07\text{\AA}$, $c=5,16\text{\AA}$. გარდა ამისა, ალუმინისა და ცირკონიუმის ოქსიდებს შორის არ წარმოიქმნება რაიმე ტიპის შუალედური ნაერთი, რომელმაც შეიძლება ფუძემდებელი და დანაფარს შორის გარდამავალი შრის როლი შეასრულოს.

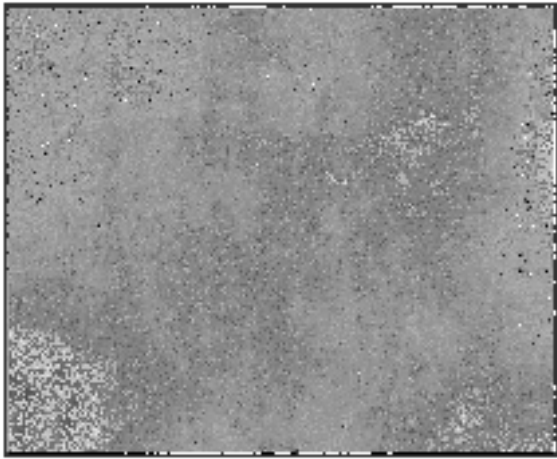
ამგვარად, ალუმინისა და ცირკონიუმის დიოქსიდის კონდენსატს შორის შეუთავსებლობის ძირითადი მიზეზი ფუძემდებლის ზედაპირზე ალუმინის ოქსიდის არსებობით არის განპირობებული.

ზოგადად შეიძლება ითქვას, რომ ფუძემდებლის ბუნებრივი ზედაპირის მიზანდასახულად შეცვლით, ანუ მისი გააქტიურებით, შეიცვლება „ფუძემდებელი-ორთქლის ნაკადი“ ფაზათა გამყოფი ზედაპირის ბუნება, აგებულება და მიმდინარე პროცესების ხასიათი. განსახილველ შემთხვევაში შესაძლებელია, მაგალითად, ფაზათა წარმოქმნის პროცესზე ალუმინის ბუნებრივი ზედაპირის გამორიცხვის მიზნით, ერთსა და იმავე ტექნოლოგიურ ციკლში ჯერ მოხდეს ფუძემდებლის ზედაპირის გადაფარვა თხელი, რამდენიმე ანგსტრემი სისქის სუფთა ალუმინით, ხოლო შემდეგ – ცირკონიუმის დიოქსიდის დასმა.

აღნიშნული ტექნოლოგიით მიღებული ნიმუშების (ალუმინი- ZrO_2) მაკროსკოპული კვლევით დგინდება, რომ სისქის მიხედვით მეტად თანაბარ და უდევექტო კომპოზიტზე არ შეინიშნება აშრეების უმნიშვნელო უბნებიც კი (სურ. 2.8), რაც ფუძემდებლისა და კონდენსატს შორის შეჭიდულობის ძალის მნიშვნელოვან გაზრდაზე მიუთითებს. ფუნქციური თვისებების და, უპირველეს ყოვლისა, ცირკონიუმის ოქსიდისა და ალუმინის ფუძემდებლის ადჰეზიის გაზრდის ფაქტი, ბუნებრივია, განპირობებულია ფაზათა გამყოფი ზედაპირის აგებულების შეცვლით.

ორთქლის ფაზიდან მიწოდებული ალუმინის ატომები არღვევს ფუძემდებლის ბუნებრივი ზედაპირის წონასწორობას და იგი აქტივირებულ მდგომარეობაში გადაჰყავს. გარდამავალი ქვეშრის წონასწორობის მიახლოების ერთ-ერთ პირობას ორთქლის ფაზის შედგენილობაში შემავალი ქიმიური ნაერთის ატომების (ფრაგმენტების) ადსორცია, გარკვეული შედგენილობის კონდენსირებული ფირის ჩამოყალიბება და ფუძემდებლისთან შეზრდა არის.

იმ შემთხვევაში, თუ შეუძლებელია რეალურ ზედაპირთან ასაორთქლებელი მასალის შესაბამისი შედგენილობის ფირის უშუალო შეზრდა, მაშინ არ არის გამორიცხული ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე რეაქტიული დიფუზიის მიმდინარეობის გზით ერთი ან რამდენიმე გარდამავალი ფაზის ჩამოყალიბება.



ფიგ. 2.11. ალუმინის ფაზების განსაზღვრა ალუმინის კრისტალური გისოსის ოქსიდის წყაროზე

სწორედ ასეთ სიტუაციას აქვს ადგილი განსახილველ შემთხვევაში. კერძოდ, ცირკონიუმის ოქსიდის კრისტალური გისოსის უშუალო შეზრდა ალუმინის წახნაგდაცენტრებულ გისოსთან ვერ განხორციელდება, რადგან კრისტალური გისოსების შეუსაბამობა ($V=(a_2 - a_1)/a_1$, სადაც a_2 არის ცირკონიუმის ოქსიდის გისოსის პერიოდი, ხოლო a_1 - ალუმინის კრისტალური გისოსის პერიოდი) საკმაოდ მაღალია და კონდენსაციის ტემპერატურაზე (400-500°C) 0,257 შეადგენს. ამიტომ ფაზათაშორის საზღვარზე რეაქტიული დიფუზიის განვითარების გზით უნდა ველოდეთ Al-Zr სისტემისათვის დამახასიათებელი გარდამავალი ლითონთშორისი ნაერთის წარმოქმნას, რომელიც უზრუნველყოფს მდოვრე გადასვლას ფუქეშრის მასალიდან ოქსიდურ დანაფარზე.

ლითონთშორისი გარდამავალი ფაზების ფორმირების მექანიზმში გასარკვევად აუცილებელია ორი ძირითადი გარემოების გათვალისწინება:

1. 2133 K ტემპერატურის ზემოთ ცირკონიუმის ოქსიდის დისოციაციის შედეგად აირადი ფაზა შეიცავს O, O₂, Zr, ZrO და ZrO₂. ცირკონიუმის შემცველობა აირად ნაკადში მერყეობს 0,01-დან 0,45%-მდე. (იხ. ცხრ. 2.1).

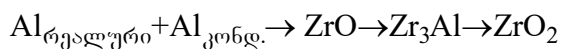
2. ალუმინის გამოყენების ერთ-ერთი სფეროა ალუმოთერმია ანუ სუფთა ალუმინი გამოიყენება ჟანგეულებიდან ლითონების, მათ შორის - ცირკონიუმის აღსადგენად.

აქედან გამომდინარე, ალუმინის აქტიურ ზედაპირზე მოხვედრილი ორთქლის ნაკადის შემადგენლობაში შემავალი ჟანგეულის ფრაგმენტებიდან უნდა მოხდეს ცირკონიუმის აღდგენა, რომელიც ორთქლის შედგენილობაში შემავალ სუფთა ცირკონიუმთან ერთად Al-Zr სისტემისათვის დამახასიათებელ გარდამავალ შუაშრეს წარმოქმნის. Al-Zr სისტემაში არაერთი ასეთი შუალედური ნაერთი წარმოიქმნება, მაგრამ ორთქლის ფაზიდან კონდენსაციის პირობებში ჩამოყალიბების ყველაზე დიდი ალბათობა Zr₃Al გააჩნია.

ცირკონიუმის ოქსიდის ამორფული ფირის კრისტალიზაციის პროცესის ელექტრონულ მიკროსკოპში უშუალო დაკვირვებით დადგენილია, რომ სუსტი ელექტ-

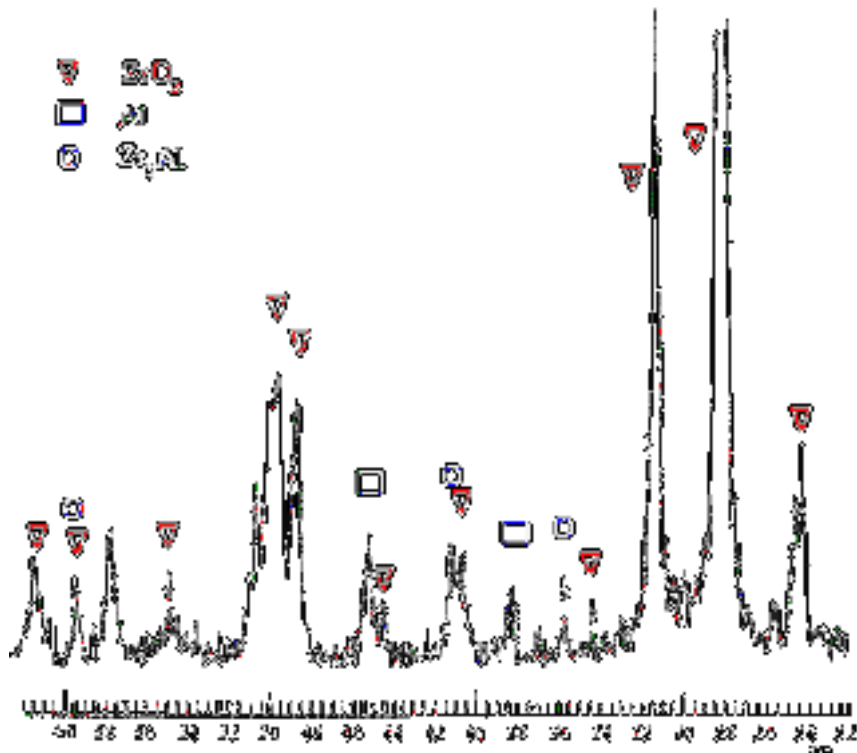
რონული ნაკადის ზემოქმედებით კრისტალიზაციის პროცესი ZrO ფაზის კრისტალური გისოსის ჩამოყალიბებით იწყება. მხედველობაში უნდა მივიღოთ ის ფაქტიც, რომ 2133 K ტემპერატურის ზემოთ ცირკონიუმის ოქსიდის აირად ფაზაში ZrO-ს შემცველობა ყველა შემთხვევაში აღემატება ZrO₂-ის რაოდენობას და იცვლება 38,34-დან 40,13%-ის ზღვრებში (იხ. ცხრ. 2.1). ამასთან, Zr₃Al-სა და ZrO-ს კრისტალური გისოსების ზომებში უმნიშვნელო შეუსაბამობა, რაც 0,048-ს შეადგენს (ეს პარამეტრი Zr₃Al-სა და ZrO₂ წყვილს შორის მნიშვნელოვანია და 0,117-ის ტოლია), საფუძველს იძლევა ვივარაუდოთ, რომ ფაზათა შეზრდის შემდგომი საფეხური ZrO-ს რამდენიმე ათეული ანგსტრემის სისქის ფენის წარმოქმნით უნდა განხორციელდეს, რაც ფაზათა გაყოფის ზედაპირზე ენერგიის მნიშვნელოვან ზრდას არ გამოიწვევს. ZrO₂ ნაერთის ჩამოყალიბება ფაზათა წარმოქმნის შემდგომ ეტაპზე უნდა განხორციელდეს.

Al-ZrO₂ კომპოზიტის დიფრაქციულ სურათზე, რომელიც 2.9 სურათზეა წარმოდგენილი, ZrO₂-ის მაქსიმუმებთან ერთად გამოძღვანებულია როგორც სუფთა ალუმინის, ისე Zr₃Al-ის მაქსიმუმები, რაც იმის დამადასტურებელია, რომ Al-ZrO₂ კომპოზიტში ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე ჩამოყალიბებულ გარდამავალ შრეს სწორედ Zr₃Al წარმოადგენს. აქედან გამომდინარე, ტექნოლოგიური პროცესი შეიძლება შემდეგი სქემით აისახოს:

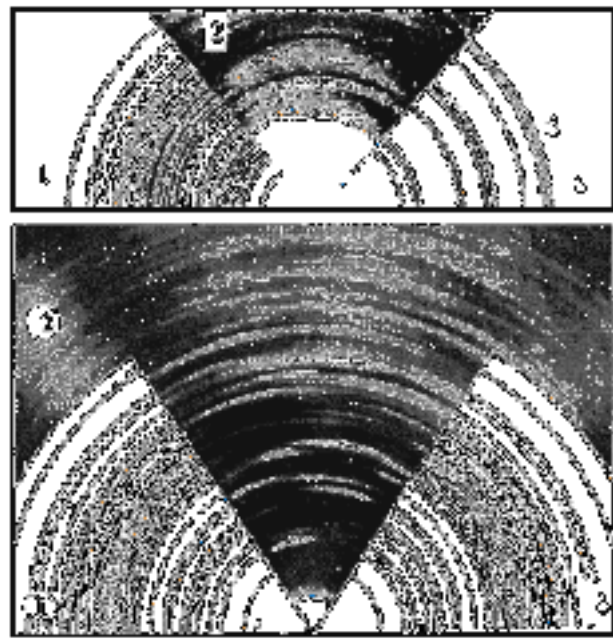


ფუძემშრის ბუნების შეცვლამ განაპირობა ასევე კონდენსირებული ცირკონიუმის დიოქსიდის ფაზური შედგენილობის ცვლილებაც. ბუნებრივი ზედაპირის მქონე ალუმინის ფუძემშრეზე ჩამოყალიბებული კონდენსატი ორფაზა აგებულებისაა და შედგება როგორც ცირკონიუმის ოქსიდის მონოკლინური, ისე ტეტრაგონური მოდიფიკაციებისაგან (ნახ. 2.10, ა), შუალედური ალუმინის გარდამავალმა ქვეშრემ კი განაპირობა ტეტრაგონური სტრუქტურული შემდგენის გაქრობა და კონდენსატის ორფაზა სტრუქტურის ერთფაზა, მონოკლინურით შეცვლა (ბ).

ამგვარად, ფუძემშრის მასალა და მისი ზედაპირის ფაქიზი სტრუქტურა, რომელიც ძირითადად ფუძემშრესა და დანაფარს შორის შეჭიდულობის ხარისხს განსაზღვრავს, არაპირდაპირი გზით გავლენას ახდენს კონდენსატის სტრუქტურისა და ფაზათა ფორმირების პროცესის მიმდინარეობაზე. „ფუძემშრე-დანაფარი“ გამყოფ ზედაპირზე მიმდინარე პროცესების ხასიათი სხვადასხვა ეტაპზე იჩენს თავს და იგი ფაზათა წარმოქმნის ერთ-ერთი განუყოფელი ნაწილია.



Նյութ. 20. Նախնական քանակությամբ ճեղքվածքի քանակականությամբ քանակականորեն սկիզբակի քանակությամբ կառուցում



Նյութ. 20. Նախնական ճեղքվածքի կառուցումը և՛ չափաքանակությամբ ճեղքվածքի (Ա) քանակականությամբ քանակականորեն սկիզբակի քանակությամբ կառուցում

- 1- Նախնական ճեղքվածքի կառուցումը
- 2- ճեղքվածքի կառուցումը
- 3- ճեղքվածքի կառուցումը

ფუძემდრის ზედაპირის გასუფთავებისა და აქტივაციისათვის მეტად პერსპექტიულია აგრეთვე აჩქარებული იონების ავტონომიური, მაგალითად, მაგნეტრონული ტიპის წყაროს გამოყენება. ფუძემდრის ან კონდენსირებადი ფენის ზედაპირების აჩქარებული იონებით დასხივებას თან სდევს რიგი ფიზიკური მოვლენებისა: ლოკალური გახურება, ოქსიდური ფირების ნგრევა და მოცილება, კრისტალური გისოსის წერტილოვანი და ხაზოვანი დეფექტების წარმოქმნა, ქიმიური რეაქციებისა და დიფუზიის დაჩქარება, სტრუქტურის სიმკვრივისა და ერთგვაროვნების ამადლება ანუ იქმნება ფუძემდრესა და დანაფარს შორის საუკეთესო ადჰეზიის მიღწევის შესაძლებლობები შედარებით დაბალ ტემპერატურებზე დასმის პირობებშიც კი. ამასთან აუცილებელია იონების ენერჯის იმ ზღვრული მნიშვნელობის გათვალისწინება, რომლის ზემოთაც ფუძემდრისა და კონდენსაციის ზედაპირის ინტენსიური გაფრქვევა შეიძლება დაიწყოს.

2.3. აორთქლების სიჩქარე

ღრმა ვაკუუმში ღია ზედაპირიდან მოლეკულარულ რეჟიმში ნივთიერებათა აორთქლების სიჩქარე შემდეგი თანაფარდობით განისაზღვრება:

$$V=4,4 \cdot 10^{-4} P_0 \sqrt{\frac{M}{T}}, \quad (2.4)$$

სადაც V არის 1 სმ^2 ფართობიდან 1 წამში აორთქლებული ნივთიერების მასა გრამებში;

P_0 – ნივთიერების ორთქლის წნევა მოცემულ ტემპერატურაზე, პა;

M – ნივთიერების მოლეკულარული მასა;

T – აორთქლების ტემპერატურა, კელვინში.

აორთქლების სიჩქარეს ასაორთქლებელი მასალის გადახურების ხარისხი განსაზღვრავს, რომელიც ერთდროულად ორთქლის ნაკადის კომპლექსურ შედგენილობაზე, მოლეკულების კინეტიკურ ენერჯისა და ფუძემდრეზე მათი გადაცივების ხარისხზე ახდენს გავლენას. 2.1 და 2.2 ცხრილებში მოცემულია ZrO_2 და Al_2O_3 ნაერთების ორთქლის ფაზის შედგენილობა ტემპერატურაზე დამოკიდებულებით.

აორთქლების სიჩქარის გაზრდით მატულობს ფუძემდრის ზედაპირზე ორთქლის ნაკადის შემადგენელი ატომების მიწოდების სიჩქარე ანუ იზრდება კონდენსირებადი ფენის ზრდის სიჩქარე. ეს უკანასკნელი კი არსებით გავლენას ახდენს კონდენსატის ფაზურ შედგენილობაზე, სტრუქტურასა და დანაფარის თვისებებზე (მორფოლოგიაზე, ფორიანობაზე, სტრუქტურის წონასწორობის ხარისხზე და კრისტა-

ცხრილი 2.1

დისოცირებული ZrO_2 -ის ორთქლის ფაზის შედგენილობა

შედგენილობა, მოც.%	ტემპერატურა, K				
	2133	2620	2983	4000	4700
O	38,33	34,97	33,54	36,42	37,74
O ₂	0,02	0,11	0,27	1,00	1,64
Zr	0,01	0,02	0,03	0,19	0,45
ZrO	38,34	35,14	34,02	38,05	40,13
ZrO ₂	23,30	29,76	32,14	24,34	20,04

ცხრილი 2.2

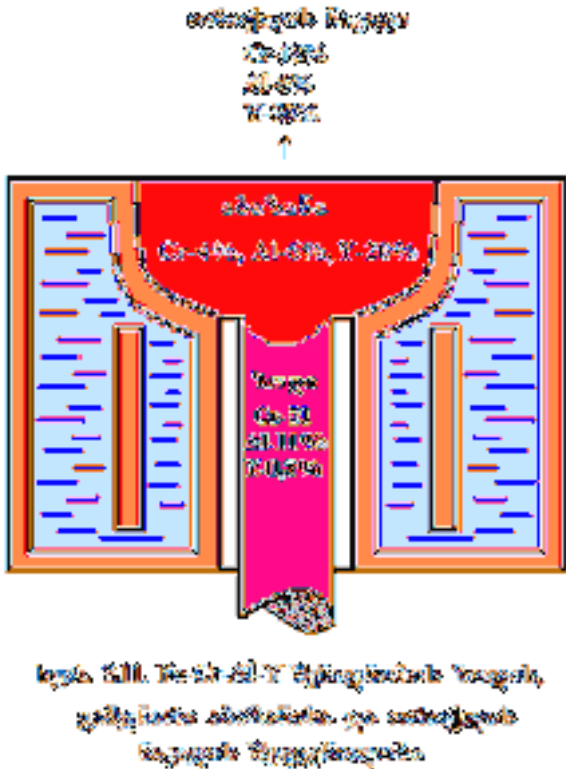
დისოცირებული Al_2O_3 -ის ორთქლის ფაზის შედგენილობა

შედგენილობა, მოც.%	ტემპერატურა, K				
	2000	2327	2500	3000	3500
O	56,35	52,88	50,77	46,93	43,32
O ₂	0,98	2,21	2,28	4,87	6,82
Al	35,07	2893	26,64	19,56	15,16
AlO	6,31	11,92	14,27	19,61	23,48
Al ₂ O	1,29	4,00	5,43	8,70	10,51
AlO ₂	-	-	0,01	0,05	0,15
Al ₂ O ₂	0,01	0,05	0,08	0,29	0,55
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	0,005

ღურ გისოსში ატომების განაწილების პერიოდულობაზე).

როგორც სუფთა ლითონების, ისე შენადნობების აორთქლება განცალკევებული ატომების სახით ხორციელდება. შენადნობების უმრავლესობისათვის ორთქლის ფაზის შედგენილობა საორთქლებელი ტიგელის თავზე არ შეესაბამება როგორც საწყისი მასალის, ისე თხევადი აბაზანის საშუალო შედგენილობას ანუ მიმდინარეობს შენადნობის ფრაქციებად დაყოფა. ეს განაპირობებს ფუქეშრესთან მიმდებარე კონდენსირებული შრეების გამდიდრებას ადვილად აქროლადი კომპონენტებით. 2.11 სურათზე მაგალითის სახით წარმოდგენილია Fe-Cr-Al-Y სისტემის შენადნობის საწყისი ზოდის, ნაღლისა და ორთქლის ფაზის შედგენილობა ტიგელის თავზე. ასეთ შემთხვევაში სისტემის მიხედვით ქიმიურად ერთგვაროვანი ლითონ-

ნური მრავალკომპონენტიანი კონდენსატების მისაღებად საჭიროა აორთქლების სხვადასხვა სპეციალური ხერხის გამოყენება. მაგალითად, შენადნობის შემადგენელი კომპონენტების აორთქლება დამოუკიდებელი ტიგელებიდან, თხევადი აბაზანის სარკის გაზრდა და სკანირებული ელექტრონული სხივის გამოყენება, რაც თხევა-



დი ოქსიდების (Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , MgO), კარბიდებისა (TiC , ZrC , NbC) და ბორიდების (TiB_2 , ZrB_2) დანაფარების მიღება. რაც შეეხება ზოგიერთ ნაერთს, როგორცაა მაგალითად, WC , SiC , TiN , AlN , ZrN , მათი დასმა პირდაპირი აორთქლების გზით შეუძლებელია, რადგან გახურებისას ისინი მკვეთრად განსხვავებული აქროლადი პროდუქტების წარმოქმნით იშლება. მსგავსი ნაერთების, მაგალითად, WC და SiC კონდენსატების მიღება მიზანშეწონილია განხორციელდეს ან კომპონენტების აორთქლებით ორი დამოუკიდებელი ტიგელიდან, ან აუცილებელი ხდება ფირთა მიღების სხვა მეთოდის გამოყენება.

2.12 სურათზე წარმოდგენილია ელექტრონული სხივით ერთი (ა) და ორი (ბ) ტიგელიდან ნივთიერების აორთქლებისა და ფუძემდებელ ორთქლის ნაკადების შემდგომი კონდენსაციის სქემები. ბუნებრივია, ფუძემდებლის ზედაპირი შეიძლება იყოს როგორც ბრტყელი, ისე ცილინდრული ან უფრო რთული ფორმის, სტაციონარული (სურ. 2.12, ა) ან ასრულებდეს გარკვეულ მოძრაობას სივრცეში სპეციალური ამპრაჟი მექანიზმის საშუალებით (ბ). 2.12 ბ სურათზე წარმოდგენილი სქემა ასახავს

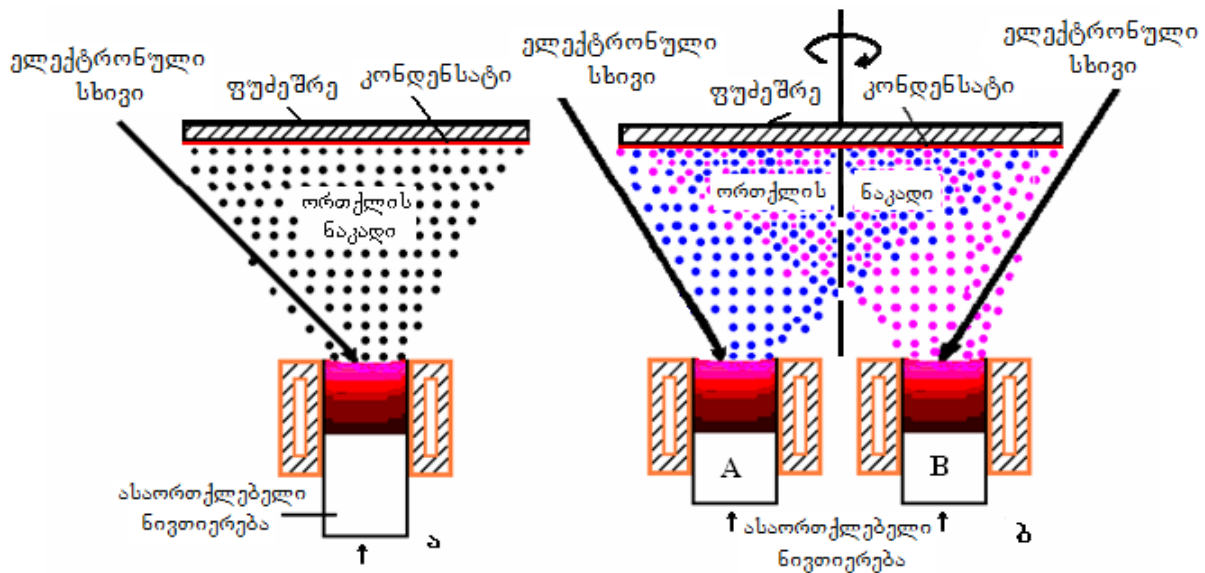
დი აბაზანის თავზე ნაღობის ქიმიურ შედგენილობას ათანაბრებს.

ერთი საორთქლებლიდან პირდაპირი კონდენსაციის მეთოდით დანაფარის მიღება ნაერთის საწყისი შედგენილობის ცვლილების გარეშე მხოლოდ იმ შემთხვევაშია შესაძლებელი, როდესაც დისოციაციის პროდუქტები პრაქტიკულად თანაბარი აქროლადობით ხასიათდება. ამ პირობის უზრუნველსაყოფად აუცილებელია „კონგრუენტულობის“ შეთანხმება ნაერთის აორთქლების პირობებთან.

საწყისი ქიმიური შედგენილობის ცვლილების გარეშე ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგიით შესაძლებელია ძნელდნობადი

ორკომპონენტიანი AB მასალის (მაგალითად, WC ან SiC) დასმის ტექნოლოგიურ პროცესს წრიული ფორმის, ვერტიკალური ღერძის გარშემო მბრუნავი ბრტყელი ფუძეშრის ზედაპირზე. ფუძეშრის ბრუნვა ხელს უწყობს ერთგვაროვანი სტრუქტურის მიღებას კონდენსატის განივ კვეთში.

მეტად ადვილია 2.12. ბ სურათზე წარმოდგენილი ტექნოლოგიური სქემის ტრანსფორმაცია A/B ტიპის ორშრიანი (მრავალშრიანი) კონდენსატის მისაღებად. ამისათვის საკმარისია ტიგელებს შორის ტიხარის დაყენება, როგორც ეს სურათზე შტრიხებით არის აღნიშნული. ასეთ შემთხვევაში ტიხარის მარცხენა მხარეს მოხდება ფუძეშრის დაფარვა მხოლოდ A ნივთიერებით, ხოლო მარჯვენა მხარეს – B ნივთიერებით ანუ ფუძეშრის ბრუნვის პროცესში განხორციელდება კომპონენტების ურთიერთგადაფარვა, რის შედეგადაც ორკომპონენტიანი ორშრიანი ან მრავალშრი-



სურ. 2.12. ნივთიერების აორთქლებისა და კონდენსაციის ტექნოლოგიური სქემა. ა – აორთქლება ერთი ტიგელიდან; ბ – აორთქლება ორი ტიგელიდან

ანი კომპოზიტი მიიღება. A და B კომპონენტების მუდმივი სიჩქარით აორთქლების შემთხვევაში ფუძეშრის ბრუნვის სიჩქარე მეტად მარტივი და საიმედო ტექნოლოგიური პარამეტრებია ურთიერთმონაცვლე A და B შრეების სისქის რეგულირებისათვის.

ბუნებრივია, ფუძეშრის ზედაპირის გასუფთავების ხარისხი, მისი აქტივაცია, კონდენსაციისა და ანტიადჰეზიური თხელი ფენის დასმის ტემპერატურები მნიშვნელოვანი პარამეტრებია კონდენსატსა და ფუძეშრეს შორის საუკეთესო ადჰეზიის

უზრუნველსაყოფად ან პირიქით, შესაბამის პირობებს ქმნის ფუძემდებელი კონდენსატის მოსაცილებლად.

2.4. გაიშვიათების ხარისხი

ელექტრონულ-სხივური მეთოდით ლითონების აორთქლება და კონდენსაცია ვაკუუმურ კამერაში ხორციელდება, რომელშიც გაიშვიათების ხარისხი 10^{-2} პა რიგისაა. ასეთი გაიშვიათება აუცილებელია იმისათვის, რომ აორთქლებული მასალის ატომებმა თუ მოლეკულებმა ფუძემდებელი მოძრაობისას არ განიცადოს შეჯახება ვაკუუმურ კამერაში ნარჩენი აირების მოლეკულებთან და ორთქლის ნაკადის მოძრაობის სწორხაზოვანი ტრაექტორია შეინარჩუნოს. ორთქლის ნაკადის შემადგენელი ატომების (ფრაგმენტების) თავისუფალი გარბენის სიგრძე შემდეგი ფორმულით განისაზღვრება:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n} = \frac{mv^2}{3\sqrt{2}\pi\sigma^2 p}, \quad (2.5)$$

სადაც σ არის ატომის (მოლეკულის) ეფექტური დიამეტრი;

n – მოლეკულების რიცხვი მოცემული წნევისა და ტემპერატურის პირობებში აირის 1 სმ³ მოცულობაში;

v – ატომების (მოლეკულების) სიჩქარის საშუალო კვადრატული მნიშვნელობა;

p – წნევა.

ასე მაგალითად, წარმოდგენილი ფორმულის თანახმად, 1 პა წნევის პირობებში ვერცხლის ატომების თავისუფალი გარბენის სიგრძე 0,45 სმ შეადგენს, ხოლო 10^{-2} პა წნევის შემთხვევაში – 45 სმ. აქედან გამომდინარე, საორთქლებელ ტიგელსა და ფუძემდებელ შორის მანძილი ვაკუუმურ კამერაში გაიშვიათების ხარისხთან არის დაკავშირებული. ხარისხოვანი დანაფარის მისაღებად აუცილებელია ფუძემდებელ ორთქლის ნაკადის დასმა განხორციელდეს მანამ, სანამ მოხდება მისი მრავალჯერადი შეჯახება კამერაში ნარჩენი აირების მოლეკულებთან. ამიტომ ვაკუუმურ კამერაში ფუძემდებელ სასურველია ისეთ მანძილზე განთავსდეს, რომ საორთქლებელი ტიგელიდან მისი დაშორება არ აღემატებოდეს 3λ .

აქვე აღსანიშნავია, რომ აქტიური აირები და ორთქლი (O_2 , H_2O , CO , ნახშირწყლები), რომლებსაც დანადგარის ტექნოლოგიურ ნაკვეთურში ნარჩენი ატმოსფერო შეიცავს, მტკიცედ უკავშირდება მზარდი ფირის ატომებს, მინარევ კომპლექსებს წარმოქმნის და ნაწილაკების მოცულობაში ამოიქოლება. უანგბადი არსებით გავლენას ახდენს კონდენსატის სუბსტრუქტურაზე, ბლოკებს შორის საზღვრების ხარისხზე,

მიკროდაძაბულობების დონეზე და სტრუქტურის სტაბილურობაზე დროის მიხედვით (ბუნებრივი დაძველებისას, მოწვის პროცესში და ა.შ). აქედან გამომდინარე, ტექნოლოგიურ ნაკვეთურში გაიშვიათების ხარისხი არის ერთ-ერთი მახასიათებელი, რომელიც კონდენსატის ხარისხს განსაზღვრავს, ამიტომ პროცესის მიმდინარეობის დროს იგი გულდასმით უნდა კონტროლირდებოდეს.

2.5. დანაფარის სისქე

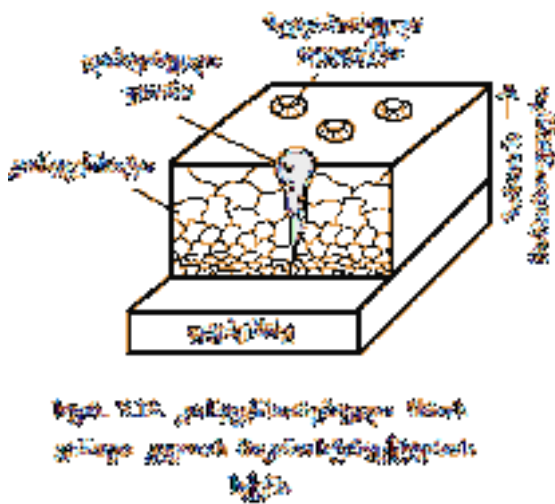
კონდენსატის სისქე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს იმ ძირითად პარამეტრებზე, რომლებიც დანაფარის ფუნქციურ მახასიათებლებს განაპირობებს. კონდენსირებული ფენის სისქის ზრდასთან ერთად მცირდება ფირის ტექსტურირების ხარისხი, იზრდება ბლოკებისა და მარცვლის ზომები, ფორიანობა, ოქსიდებისა და მრავალკომპონენტიან დანაფარებში შეიძლება შეიცვალოს აგრეთვე ფაზების ურთიერთშეფარდება და შედგენილობა. ზედაპირულ ფენებში ხდება უფრო მეტად წონასწორული სტრუქტურის ჩამოყალიბება ქვედა ფენებთან შედარებით.

სტრუქტურის ასეთი ცვლილება დაკავშირებულია მზარდი ფირის ზედაპირზე კონდენსაციის პირობების შეცვლასთან. ჯერ ერთი, ფირის სისქის ზრდასთან ერთად მცირდება ფუძემრის ზედაპირის გავლენა კონდენსაციის პროცესის მიმდინარეობაზე და მეორე, კრისტალიზაციის ფრონტზე ინტენსიურად ვითარდება თერმულად აქტივირებული პროცესები, რომლებიც ხელს უწყობს შედარებით წონასწორული და მსხვილი კრისტალების ჩამოყალიბებას. ამის გამო კონდენსატის სტრუქტურა სისქეში არაერთგვაროვანი მიიღება – კონდენსატის სისქის ზრდასთან ერთად სხვა თანაბარ პირობებში იზრდება მარცვლის ზომები და მისი სრულყოფილების ხარისხი, რასაც თან სდევს მიკროფორიანობის გაზრდა, სტრუქტურის საერთო გაფაშრება და ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების გაუარესება, კერძოდ, მიკროსისაღისა და ელექტროსაიზოლაციო თვისებების შემცირება.

კონდენსირებული ფენის სისქის გავლენა ფირის სტრუქტურისა და ფაზური შედგენილობის ცვლილების ხასიათზე ეფექტურად მუდავნდება ოქსიდური ფირების კონდენსატებში ელექტრონოგრაფიული კვლევის მეთოდით. მაგალითად, ალუმინის ფუძემრეზე დასმული ალუმინის ოქსიდში მცირე კუთხეებით დეზორიენტირებული, წვრილი ბლოკებისაგან შედგენილი მარცვლები კონდენსირებული ფენის 4 მკმ-დან 35 მკმ-დე ზრდასთან ერთად გადადის საკმაოდ სრულყოფილ, მსხვილმარცვლოვან სტრუქტურაში. სისქეების მთელ დიაპაზონში შენარჩუნებულია ალუმინის ოქსიდის α მოდიფიკაცია, ე.ი. ფაზური ცვლილებები აღნიშნულ კონდენსატში არ მიმდინარეობს.

მიკროსტრუქტურის ცვლილების ანალოგიური ხასიათია დაფიქსირებული ცირკონიუმის ოქსიდის კონდენსატებშიც, თუმცა სტრუქტურულ ცვლილებებთან ერთად მოცემულ შემთხვევაში ფაზური გარდაქმნებიც შეინიშნება: 4-5 მკმ სისქის კონდენსატები ორფაზა აგებულებისაა და შედგება როგორც ტეტრაგონური, ისე მონოკლინური მოდიფიკაციისაგან. 35 მკმ-მდე სისქის ზრდა განაპირობებს ტეტრაგონური სტრუქტურული შემდგენის გაქრობას და სტრუქტურა ერთფაზა აგებულებაში გადადის.

2.13 სურათზე წარმოდგენილია სტრუქტურის ცვლილების სქემა კონდენსირებული ფენის სისქის ზრდაზე დამოკიდებულებით. სქემიდან კარგად ჩანს მარცვლის



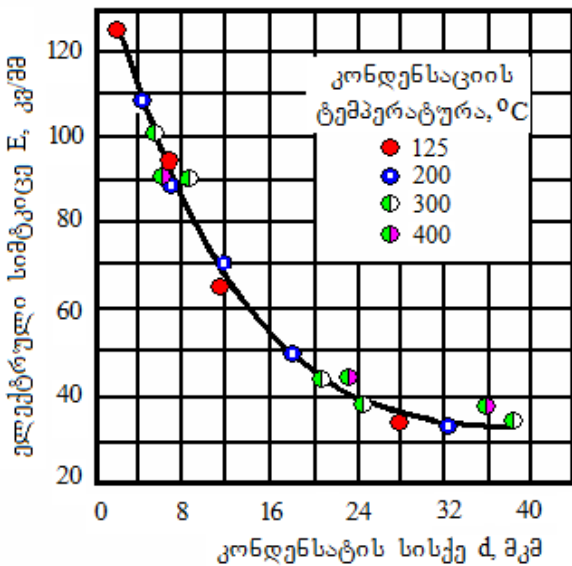
ზომის ცვლილების ხასიათი. ფენის სისქის ზრდასთან ერთად იზრდება აგრეთვე დახურული ფორმების ზომებიც, რომლებიც დანაფარის დიდი სისქეების შემთხვევაში (35-40 მკმ) ოქსიდური ფორმების ზედაპირზე თაღისებრი ფორმის დეფექტებს წარმოქმნის. სტრუქტურის ასეთი ცვლილება იწვევს როგორც დანაფარის მექანიკური მახასიათებლების, ისე ფუნქციური, მაგალითად, ელექტრული სიმტკიცის შემცირებას მაღალტემპერატურულ ელექტროსაიზოლაციო და-

ნაფარებში (სურ. 2.14). ელექტრული სიმტკიცის ცვლილების ხასიათი ანალოგიურია როგორც ალუმინის ოქსიდის, ისე ცირკონიუმის დიოქსიდისათვის და როგორც ეს 2.14 სურათზე მოცემული დიაგრამიდან გამომდინარეობს, კონდენსაციის ტემპერატურაზე არ არის დამოკიდებული.

2.6. ორთქლის ნაკადის მოლეკულარული შედგენილობა

ვაკუუმში ნივთიერებათა თერმული აორთქლების შედეგად წარმოქმნილი ორთქლის ფაზა შეიძლება როგორც კომპლექსებს, ისე პოლიმერულ მოლეკულებს შეიცავდეს. ბუნებრივია, საკონდენსაციო ორთქლის ნაკადის შედგენილობა არსებით გავლენას მოახდენს ვაკუუმური კონდენსატების ფორმირების პროცესზე, მათ ფაზურ შედგენილობასა და სტაბილურობის ხარისხზე.

ჩანასახთა წარმოქმნის სიჩქარე და მათი მდგრადობა არა მარტო ატომებისა



სურ. 2.14. ალუმინის ოქსიდის ელექტრული სიმტკიცის დამოკიდებულება კონდენსაციის სისქეზე

ხედვით, შემდეგი კანონზომიერება შეინიშნება: I ჯგუფის (ტუტე ლითონები), ასევე III და გარდამავალი ჯგუფის ელემენტების ორთქლის ფაზა ერთატომიან ნაწილაკებს შეიცავს. მოლეკულების მხოლოდ მცირე ნაწილი ორთქლდება ორატომიანი ფრაგმენტების, დიმერების სახით. მაგალითად, ლითიუმის ორთქლის ფაზაში Li_2 დიმერების შემცველობა 2%-მდეა, სპილენძის ქვეჯგუფის ელემენტებში კი მრავალატომიანი კომპლექსების ($n=2-3$) რაოდენობა მხოლოდ რამდენადმე მეტი შეიძლება იყოს ლითიუმთან შედარებით.

ნულოვანი ჯგუფის ელემენტები ყოველთვის ერთატომიანია.

II ჯგუფის ელემენტები ორთქლის მდგომარეობაში მრავალატომიანია. მხოლოდ ბერილიუმი შეიძლება შეგვხვდეს ორატომიანი მოლეკულების სახით.

IV ქვეჯგუფის ელემენტების ორთქლის ფაზაში მრავალატომიანი ნაწილაკებია ($n=1-7$) აღმოჩენილი. მაგალითად, ნახშირბადი აირად მდგომარეობაში შეიცავს როგორც C_n ნაწილაკებს, სადაც $n=1-8$, ისე რთული შედგენილობის ნაწილაკებსაც. მრავალატომიანი კომპლექსები ან პოლიმერული მოლეკულები შედგენილობის სხვადასხვა ხარისხის სირთულით, განსხვავებული სტრუქტურით და, აქედან გამომდინარე, კომპლექსის შიგნით ნაწილაკებს შორის კავშირის სხვადასხვა ძალით ხასიათდება. n ატომების რაოდენობის გაზრდით ნაწილაკებს შორის კავშირის ძალები რამდენადმე მცირდება. აორთქლების ტემპერატურის გაზრდით (1000-4000K) გრაფიტის თავზე ორთქლის შედგენილობაში შედარებით რთული კომპლექსების

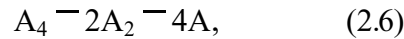
და მოლეკულების ფუძემდებზე მიწოდების სიჩქარით განისაზღვრება, არამედ ორთქლის ნაკადის მოლეკულარული შედგენილობითაც. თუ ახალი ფაზის ჩანასახს თითო ატომის ნაცვლად n რაოდენობის ატომი მიუერთდება, ჩანასახის სტაბილურობა მკვეთრად გაიზრდება. მრავალატომიანი კომპლექსები შესაძლებელია საკმაოდ დაბალტემპერატურულ პირობებშიც კი თვითონ გადაიქცეს კრიტიკულ ჩანასახებად.

თუ განვიხილავთ ორთქლის მოლეკულარულ შედგენილობას მენდელეევის პერიოდული სისტემის ჯგუფების მი-

წილი იზრდება.

მრავალატომიანი კომპლექსები დამახასიათებელია აგრეთვე სილიციუმისა და გერმანიუმის ორთქლის ფაზებისათვის. ამ უკანასკნელში დუდილის ტემპერატურაზე პოლიმერების კონცენტრაციამ შეიძლება 20% მიაღწიოს.

V ჯგუფის ელემენტები ერთი, ორი და ოთხატომიანი კომპლექსების სახით ორთქლდება. მაგალითად, P, As და Sb-ის თავზე ორთქლის ნაკადში შემდეგ წონასწორობას აქვს ადგილი:



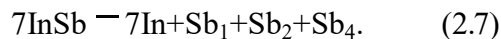
რომელიც ტემპერატურის მატებასთან ერთად მარჯვნივ გადაადგილდება.

VI ჯგუფის ელემენტების აორთქლებისას ორთქლის ფაზა შეიცავს მოლეკულებს, სადაც n იცვლება 2-დან 8-მდე. მათი ურთიერთშეფარდება ტემპერატურაზე დამოკიდებულია. 1000 K-ზე ორთქლი შეიცავს 12%-მდე ოთხატომიან მოლეკულებს.

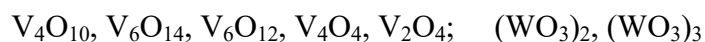
VII ჯგუფის ელემენტების ორთქლი ორატომიან მოლეკულებს შეიცავს.

ზოგადად შეიძლება ითქვას, რომ თერმული დისოციაციის შედეგად ყოველთვის მიმდინარეობს ორთქლის ფაზის წარმოქმნა ქიმიური ნაერთის ანა თუ იმ კომპონენტის აირად ფაზაში გადასვლის გამო, რაც ცვლის ნაერთის საწყის შედგენილობას. ასეთი პროცესი ისეთ ქიმიურ ნაერთებში შეიძლება წარიმართოს, რომლებსაც მდგომარეობის დიაგრამაზე ჰომოგენობის უბანი გააჩნია. თუ ჰომოგენობის უბანი არ არსებობს, მაშინ ნაერთი საწყისი შედგენილობის ცვლილების გარეშე დისოცირდება.

ქიმიური ნაერთების აორთქლებისას ორთქლის ფაზაში შეიძლება არსებობდეს მოლეკულების ასოციატები, მაგალითად, $(NaCl)_n$, სადაც $n=1, 2, 3$ ან თერმულად დისოცირებული მოლეკულები. მაგალითად, $A^{III}B^V$ ან $A^{II}B^{VI}$ ტიპის ნახევრად გამტარი ნაერთები ორთქლის ფაზაში შემდეგი სქემით გადადის:



მრავალი ოქსიდის, მაგალითად, V_2O_5 და WO_3 ნაერთების აორთქლებისას, წყვილად შეიძლება თანაარსებობდეს შემდეგი პოლიმერული მოლეკულები:



ამგვარად, ორთქლის ფაზის შედგენილობის მიხედვით შესაძლებელია ასაორთქლებელი მასალები შემდეგ ჯგუფებად დაიყოს:

1. ნივთიერებები, რომლებიც ცალკეული ატომების სახით ორთქლდება;
2. ნივთიერებები, რომელთა ორთქლის ფაზა მრავალატომიან კომპლექსებს ან პოლიმერულ მოლეკულებს შეიცავს;

3. ნივთიერებები, რომლებიც თერმულ დისოციაციას აორთქლებისას განიცდის.

მრავალატომიანი კომპლექსების წარმოქმნა უმთავრესად თვით ასაორთქლებელი მასალის ბუნებაზეა დამოკიდებული. კომპლექსში ატომების რაოდენობა ძირითადად გარე ელექტრონულ გარსში ელექტრონული სიმკვრივის განაწილების ხასიათით, სავალენტო კავშირების მიმართულებით და ცალკეული ატომების ან მოლეკულების პოლარიზების შესაძლებლობით განისაზღვრება. მრავალატომიანი კომპლექსები უმეტეს შემთხვევაში აორთქლების შედეგად წარმოიქმნება.

ოქსიდები, რომლებიც ფირთა მასალათმცოდნეობაში გამოიყენება, შეიძლება სამ ჯგუფად დაიყოს:

1. აქტიური ელემენტების დასამზადებელი მასალები: ZnO (ჰიპრბგერების გარდაქმნელები), PbO, Cu₂O (ფოტომგრძობიარე ფირები, კატალიზატორები და ა.შ), ოქსიდური და ჰალკოგენიდური მინები (მყარტანიანი გადამრთველები);

2. საიზოლაციო ქვეშრეები და დანაფარები: SiO, Al₂O₃, SiO₂, GeO₂.

3. ფუძემშრის მასალები: Al₂O₃ (ამორფული და მონოკრისტალური), MgO, SiO₂, აგრეთვე ოქსიდები TiO₂, ZrO₂;

დაშლისადმი მდრეკილების თვალსაზრისით ოქსიდები შეიძლება რამდენიმე ჯგუფად დაიყოს:

ა - ოქსიდები, რომლებიც ადვილად დაშლის უნარით ხასიათდება (Cu₂O, PbO, NiO, ZnO);

ბ - ოქსიდები მდგრადობის საშუალო ხარისხით (SiO, NbO, Cr₂O₃, Ti₂O₃);

გ - მეტნაკლებად მდგრადი ოქსიდები (MgO, BeO, SrO, BaO, TiO, Al₂O₃).

ამგვარად, მრავალი ძნელდნობადი ნაერთის (ოქსიდების, კარბიდების, ბორიდების და ა.შ) აირადი ფაზა შეიცავს საწყისი მოლეკულების დისოციაციის პროდუქტებს. 2.1 და 2.2 ცხრილებში წარმოდგენილი იყო ალუმინის ოქსიდისა და ცირკონიუმის დიოქსიდის ორთქლის ნაკადების შედგენილობა აორთქლების ტემპერატურაზე დამოკიდებულებით. ქვემოთ ცხრილში მოცემულია ფირთა მასალათმცოდნეობაში გამოყენებული ზოგიერთი ოქსიდის დისოციაციის შედეგად წარმოქმნილი ორთქლის ფაზის შედგენილობა.

დისოციაციის შედეგად წარმოქმნილი აირადი ფაზის შედგენილობა

შედგენილობა, მოც.%	ტემპერატურა, K						
PbO							
	600,65	762	1000	1160	1500	1873	2000
O	-	-	-	-	-	0,007	0,01
O ₂	5,93	3,49	1,98	1,88	3,44	5,31	5,73
Pb	11,84	6,97	3,96	3,76	6,91	10,73	11,53
PbO ₂	-	-	-	-	0,02	0,07	0,10
PbO	44,40	38,04	27,24	27,41	46,33	61,30	63,60
(PbO) ₂	12,84	21,11	22,40	22,22	23,13	17,04	15,20
(PbO) ₃	22,72	20,07	10,21	6,08	1,92	0,49	0,33
(PbO) ₄	2,24	10,32	34,22	38,65	18,25	5,05	3,47
SiO₂							
	1000	1200	1500	1690	1873	2500	3000
O	15,11	12,20	10,00	9,94	8,90	8,35	8,51
O ₂	23,19	24,91	26,01	26,07	26,15	25,17	24,49
SiO	61,42	62,15	62,10	61,68	61,16	59,28	57,41
SiO ₂	1,17	0,73	1,84	2,80	3,79	7,20	9,59
GeO₂							
	1000	1210,4	1388	1500	1873	2000	
O	-	-	0,003	0,005	0,03	0,05	
O ₂	3,33	33,33	33,32	33,38	33,35	33,22	
CeO	66,67	66,67	66,66	66,60	66,38	66,12	
GeO ₂	-	-	0,005	0,012	0,09	0,15	
(GeO) ₂	-	-	0,013	0,025	0,16	0,46	
TiO₂				Ti₄O₇			
	298,15	1000	1156	1500	2000	2400	
O	1,41	3,16	0,5	1,03	2,18	4,49	
O ₂	-	-	-	-	0,025	0,14	
Ti	-	-	0,002	0,006	0,019	0,04	
TiO	1,41	3,16	24,99	25,78	26,64	28,51	
TiO ₂	97,18	93,68	74,43	73,18	71,13	66,82	

3. არაწონასწორული მდგომარეობა კონდენსირებულ ფირებში

ფუძემდრის ზედაპირზე აბსორბირებული ატომები, იონები ან მოლეკულები თავდაპირველად სტატისტიკურად განლაგდება, შემდეგ ეტაპზე კი იწყება მათი დიფუზია გაზრდილი ენერგეტიკული დონის უბნებისაკენ, სადაც მრავალი ატომი ჩანასახად ერთიანდება. შემდგომში ატომების მიგრაცია ჩანასახის მიმდებარე ზონებიდან მზარდი კრისტალებისკენ ხდება.

ატომების აბსორბციის პროცესი შესაძლებელია უშუალოდ ფუძემდრის მაქსიმალური ენერგიის მქონე უბნებშიც დაიწყოს. ასეთ უბნებს წამონაზარდები, კუთხეები, წიბოები ან უფრო ფართო გაგებით, აქტიური ცენტრები მიეკუთვნება. როდესაც ენერგეტიკული თვალსაზრისით აბსორბციისათვის უპირატესი ადგილები ატომებით გაჯერებული აღმოჩნდება, პროცესი ფუძემდრის ბრტყელ უბნებში გაგრძელდება, თუმცა ამ შემთხვევაში ენერგიის უფრო მცირე რაოდენობა გამონთავისუფლდება.

როგორც, ზემოთ აღნიშნულიდან გამომდინარეობს, ფირის ზრდის პროცესი ფუძემდრის უშუალო მახლობლობაში, რაღაც T_s ტემპერატურამდე გადახურებული ორთქლის ნაკადის კონდენსაციით მიმდინარეობს $T_{ფ}$ ტემპერატურის მქონე ფუძემდრის ზედაპირზე. თუ ეს პირობა შესრულებულია, ორთქლის ნაკადის გადაცივების ხარისხი ტოლი იქნება:

$$n = T_s - T_{ფ} \quad (3.1)$$

გამოთქმულია ვარაუდი, რომ როდესაც კრისტალი ორთქლის ფაზიდან იზრდება, ატომების ან მოლეკულების უმრავლესობა კონდენსორთან შეჯახებისას მყისიერად კარგავს ენერგიას, დებულობს ფუძემდრის ზედაპირის ტემპერატურას და მასზე აღსორბირდება. სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, ორთქლის ფაზიდან კონდენსაცია ტემპერატურული აკომოდაციით მიმდინარეობს. გასათვალისწინებელია ის ფაქტიც, რომ ფუძემდრის ტემპერატურა იშვიათად აღემატება $950-1000^{\circ}\text{C}$. აქედან გამომდინარე ნათელი ხდება, რომ ორთქლის ფაზიდან კრისტალიზაციის პროცესი დიდი გადაცივებისა და გადაჯერების პირობებში ხორციელდება, რის გამოც მეტად წვრილდისპერსიული აგებულების ფირი ყალიბდება მისთვის დამახასიათებელი ატომურ-კრისტალური და სტრუქტურული დეფექტებით. ფუძემდრეზე ორთქლის ნაკადის ინტენსიური მექანიკური ზემოქმედება განაპირობებს აგრეთვე კრისტალური გისოსის დრეკად და პლასტიკურ დეფორმაციას, რომლის ზღვრული შემთხვევა კრისტალური გისოსის ნგრევაა. დასასრულ, ფუძემდრეზე ორთქლის ნაკადის ცალმხრივი მიმართულებით მიწოდება უმეტეს შემთხვევაში სვეტოვანი სტრუქტურის

ტურის ჩამოყალიბებისადმი ქმნის ტენდენციას.

ორთქლფაზური ტექნოლოგიის სპეციფიკა განაპირობებს მრავალი თავისებურების გამომჟღავნებას კონდენსირებულ ფირებში. მაგალითად, მათში ხშირად ფიქსირდება ისეთი არაწონასწორული ფაზები, როგორცაა მინისებრი და ამორფული ფაზები, მეტასტაბილური კრისტალური მოდიფიკაციები და გადაჯერებული მყარი ხსნარები. ყველა შესაძლო დეფექტის სიმკვრივის ხარისხი ვაკუუმურ კონდენსატებში მნიშვნელოვნად უფრო მაღალი შეიძლება აღმოჩნდეს, ვიდრე მეტალურგიული წარმოების შესაბამის მასიურ ნიმუშებში.

არაწონასწორობის ხარისხს არსებითად ფირთა მიღების ისეთი ფიზიკურ-ტექნოლოგიური პირობები განსაზღვრავს, როგორცაა: ფუძემშრის ტემპერატურა, რომელიც განაპირობებს არა მარტო ორთქლის ნაკადის მნიშვნელოვან გადაცივებასა და გადაჯერებას, არამედ არაწონასწორული მდგომარეობის რეალიზაციის სიჩქარესაც; კონდენსაციის (კონდენსირებადი ფირის ზრდის) სიჩქარე, რომელზეც არსებითად არის დამოკიდებული ორთქლის ნაკადის წნევა ფუძემშრის ზედაპირზე და მისი გადაჯერების ხარისხი; აორთქლების სიჩქარე, რაც განაპირობებს მრავალკომპონენტური ნივთიერების ორთქლის ფაზის მოლეკულურ შემადგენლობას და მათ კინეტიკურ ენერგიას; გაიშვიათების ხარისხი, რომელიც განსაზღვრავს კამერის ტექნოლოგიურ ნაკვეთურში ნარჩენი აირების შემადგენლობასა და წნევას.

აორთქლებისა და კონდენსაციის მაღალი სიჩქარე ხელს უწყობს არაწონასწორული სტრუქტურის ჩამოყალიბებას წყობის დეფექტებისა და ვაკანსიების მაღალი კონცენტრაციით, რაც, თავის მხრივ, კონდენსატის მუქ შეფერილობას განაპირობებს. ეს კი ოქსიდური ფირის არაწონასწორული მდგომარეობის გარეგნული ნიშანია. რაც უფრო მეტად არის გადახრილი კრისტალების ზრდის პირობები წონასწორულისაგან, მით უფრო მეტი დეფექტები წარმოიქმნება.

კონდენსირებულ ფირებში ამორფული მდგომარეობა კრიტიკული პარამეტრებით ხასიათდება – ფუძემშრის ტემპერატურით (T_k) და ფირის სისქით (d_k), რომელთა მნიშვნელობების მიღწევის შემდეგ მზარდ ფირში ამორფული ფაზიდან კრისტალურში გადასვლა იწყება. კრისტალიზაციის პროცესმა შეიძლება მიიღოს როგორც „ზვავისებრი“ ხასიათი ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე სითბოს გამოყოფის ხარჯზე, ისე თანდათანობით, ამორფულ მატრიცაში კრისტალიზაციის ცენტრების ჩასახვით და მათი ზრდით წარიმართოს.

მრავალი სისტემის (Ag-Sb, Au-Sb, In-Bi, Ti-Cu და სხვა) კონდენსირებულ ფირებში რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით გამოვლენილია ისეთი ფაზების არსე-

ბობა, რომლებიც მოცემული სისტემის სტაბილურ შენადნობებში არ არის ცნობილი. მაგალითად, Au-Sb სისტემაში არსებობს ნაერთი AuSb₂, 10 მკმ-დე სისქის ფირებში კი გამოვლენილია AuSb₃ ნაერთის ფუძეზე ჩამოყალიბებული მყარი ხსნარი. ანალოგიურად, 70 მკმ-დე სისქის In-Bi სისტემის კონდენსირებულ ფირში დაფიქსირებულია In₃Bi₂ ფაზის არსებობა, ხოლო Al-Cu სისტემაში – მყარი ხსნარი 25 ატ%-მდე სპილენძის შემცველობით ოთახის ტემპერატურაზე, რაც მნიშვნელოვნად აღემატება წონასწორულ მდგომარეობაში სპილენძის ხსნადობის ზღვარს ალუმინში (2,5 ატ%).

ფუძეშრის ტემპერატურის ან კონდენსირებული ფირის სისქის შეცვლით შეინიშნება ფაზათა ურთიერთშეფარდების ცვლილება. ასე მაგალითად, რაოდენობრივი რენტგენოფაზური ანალიზით დადგენილია, რომ იტრიუმის ოქსიდში C- და B-ფორმების ფარდობითი რაოდენობა დამოკიდებულია როგორც ფუძეშრის ტემპერატურაზე, ისე ფენის სისქეზე. B-ფორმის ფარდობითი რაოდენობის მკვეთრი ზრდა 5 მკმ სისქის კონდენსატებში 1400°C-ის ზემოთ კონდენსაციის პირობებში შეინიშნება, ხოლო 50 მკმ სისქის კონდენსატებში – 800°C-ის ზემოთ.

კონდენსატის სისქეზე დამოკიდებულებით არაწონასწორობის ხარისხის ცვლილება დაფიქსირებულია, აგრეთვე, ალუმინისა და ცირკონიუმის ოქსიდის კონდენსატებში. კერძოდ, იცვლება ტეტრაგონური და მონოკლინური ფაზების ურთიერთშეფარდება ცირკონიუმის ოქსიდში, ხოლო ალუმინის ოქსიდის დანაფარებში კონდენსატის სისქის ზრდა იწვევს ღია შეფერილობის თანდათანობით გადასვლას მუქ ყავისფერში, რაც ფირის არაწონასწორობის დამახასიათებელი ნიშანია.

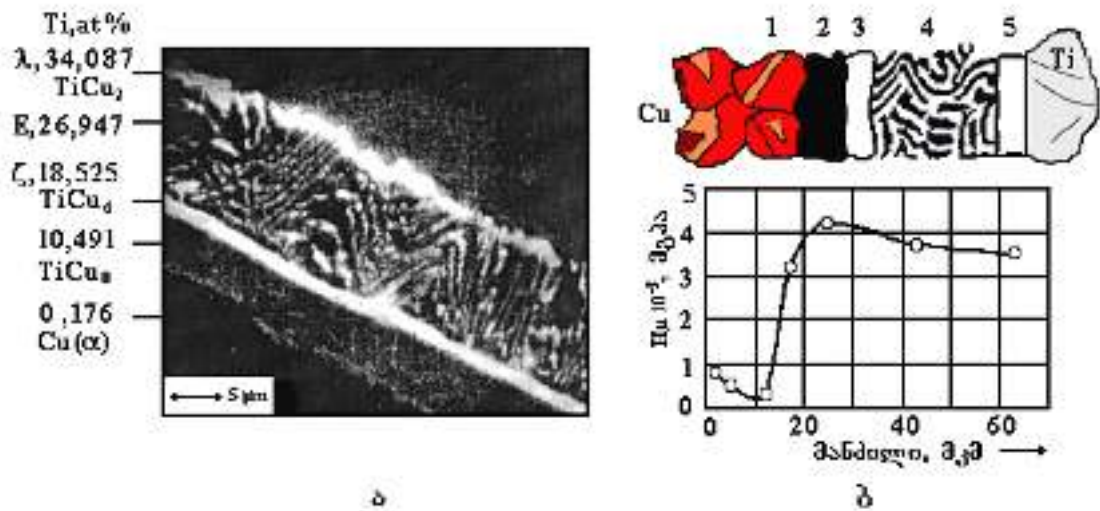
კონდენსირებული ფირების ერთ-ერთი განსაკუთრებული თვისებაა მათში ჭარბი ვაკანსიების არსებობა, რომლებიც ფირის ზრდის პროცესში წარმოიქმნება. ვაკანსიების კონცენტრაციის გაზრდის ერთ-ერთი მიზეზია აორთქლებისა და კონდენსაციის დროს მასალის პოლიმერიზაციის ხარისხი. ამასთან, თუ ორთქლის ფაზა რთული კომპლექსებისაგან შედგება, ფირში ისეთი არაწონასწორული, მათ შორის ამორფული ფაზების არსებობა შეინიშნება, რომლებიც არ არის დამახასიათებელი იგივე ბუნების მასიური მასალისათვის. არაწონასწორობის გარკვეული ხარისხის მაჩვენებელია ექსპერიმენტულად დაფიქსირებული ცირკონიუმის ოქსიდის შავი შეფერილობა, რაც განპირობებულია მისი სტექიომეტრიული პროპორციის გადახრით ZrO₂-დან ZrO_{1,95}-მდე.

არაერთი მეტასტაბილური ფაზაა დაფიქსირებული ოთახის ტემპერატურაზე Ti-Cu სისტემის გარდამავალ ზონაში, რომელიც ჩამოყალიბებულია ტიტანის ორთქ-

ლის ნაკადის კონდენსაციითა და რეაქტიული დიფუზიის მიმდინარეობით ტიტანისა და სპილენძის პირგადადებული ფირფიტებით შექმნილ საფეხურზე (იხ. სურ. 4.1). თავისებურება იმაში მდგომარეობს, რომ ფაზები და სტრუქტურული შემდგენები ყალიბდება თხევადი ფაზის გავლით უწყვეტი, ურთიერთმონაცვლე ზონების სახით ორთქლის ფაზიდან კონდენსირებული კომპონენტის კონცენტრაციის ზრდის შესაბამისად (სურ. 3.1, ა).

სპილენძის ფუძემშრესთან უშუალო მიმდებარე ზონაში სხვადასხვა შედგენილობის ტიტანის α მყარი ხსნარები წარმოიქმნება. მეორე სტრუქტურულ ზონაში ტიტანის შემცველობა მკვეთრად იზრდება 0,176-დან 10,491 ატ%-მდე. ზონის გლუვი აგებულება, კონცენტრაციისა და სისხლის მკვეთრი ცვლილება (სურ. 3.1, ბ), აგრეთვე ტიტანისა და სპილენძის ატომების ურთიერთშეფარდება, რომელიც ახლოს დგას სტექიომეტრიულ პროპორციასთან $Ti:Cu=1:8$ საფუძველს იძლევა ვივარაუდოთ, რომ განსახილველი სტრუქტურული ზონა არის წონასწორულ პირობებში უცნობი, ახალი ფაზა, რომელიც აისახება მარტივი ქიმიური ფორმულით $TiCu_8$.

შემდეგი სტრუქტურული ზონა შედგენილობით 18,525 ატ% Ti, შეესაბამება ζ მყარ ხსნარს $TiCu_4$ ქიმიური ნაერთის ფუძეზე. ტიტანის ფუძემშრესთან მიმდებარე ფაზა შეიცავს 34,087 ატ% ტიტანს და მიეკუთვნება λ ფაზას $TiCu_2$ ქიმიური ნეარ-

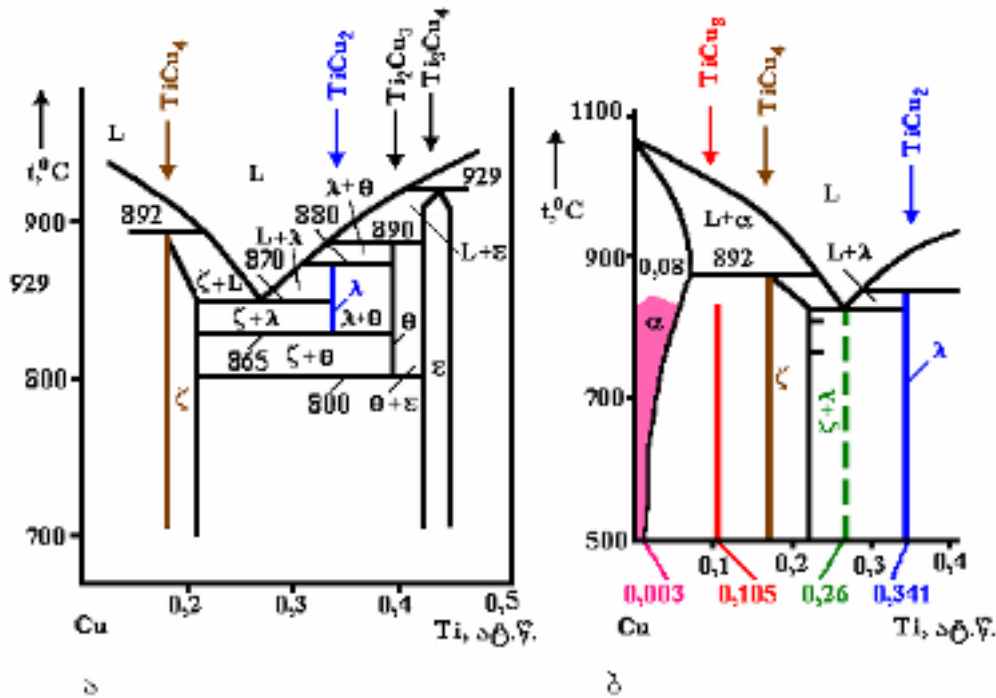


სურ. 3.1. გარდამავალი ზონის ფაზური შედგენილობა (ა) და სისხლის განაწილების მრუდი (ბ) Ti-Cu სისტემის გარდამავალი ზონის განივ კვეთში.
მ. ოქროსაშვილი, ე. ქუთელია

თის ფუძეზე. Ti-Cu გარდამავალ შრეში იგი სტაბილური ფაზის სახით არის წარმოდგენილი, წონასწორულ პირობებში ჩამოყალიბებული λ ფაზა კი არის მაღალტემპერატურული, რომელიც ევტექტიკური ან პერიტექტიკური რეაქციებით მიიღება

და გაციებისას იშლება 865°C ტემპერატურაზე (სურ. 3.2, ა).

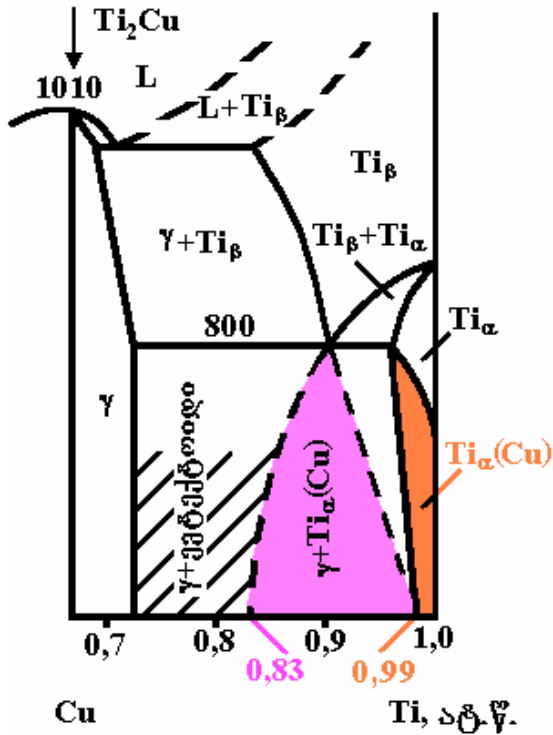
λ ფაზის წინამდებარე სტრუქტურული ზონა ევტექტიკურია. ევტექტიკაც არაწონასწორულს უნდა მივაკუთვნოთ, რადგან წონასწორული მდგომარეობისაგან განსხვავებით, იგი არის არა ζ და ε ფაზების, არამედ ζ და λ ფაზების მიკრომექანიკური ნარევი (სურ. 3.2, ბ).



სურ. 3.2. Ti-Cu შენადნობთა სისტემის მდგომარეობის დიაგრამის ნაწილი (ა) და ტიტანის კონდენსაციითა და რეაქტიული დიფუზიით ჩამოყალიბებული ფაზები და სტრუქტურული შემდგენები (ბ)
მ. ოქროსაშვილი, ე. ქუთელია

ამგვარად, ტიტანის ორთქლის ნაკადის კონდენსაციისა და რეაქტიული დიფუზიის მიმდინარეობის გზით Ti-Cu სისტემის გარდამავალ ზონაში ფაზები და სტრუქტურული შემდგენები უწყვეტი, თანამიმდევრულად ურთიერთმონაცვლე შრეების სახით ფორმირდება ტიტანის შემცველობის ზრდის შესაბამისად, რაც გამოირიცხავს ქვე და ზეევტექტიკური სტრუქტურების წარმოქმნის შესაძლებლობას.

ტიტანით მდიდარ უბნებში, რომლებიც ტიტანის ფუქეშრეზე სპილენძის ორთქლის ნაკადის კონდენსაციითა და რეაქტიული დიფუზიის მიმდინარეობის გზით ყალიბდება, გარდა გადაჯერებული $\text{Ti}_x(\text{Cu})$ მყარი ხსნარისა, გამოძლავნებულია კვაზიევტექტიკების საკმაოდ ფართო არე ტიტანის შემცველობით 83,41-დან 92,39 ატ.%-ის ზღვრებში (სურ. 3.3). კონდენსირებულ შრეებში არაწონასწორული სტრუქტურების და, კერძოდ, მაღალტემპერატურული λ ფაზის სტაბილიზაციის მი-



სურ. 3.3. გადაჯერებული მყარი ხსნარისა და კვაზიევტექტოიდების არე ტიტანით მდიდარ კონდენსატებში.
ე. ქუთელია, მ.ოქროსაშვილი

ზეზი მრავალ ფიზიურ-ტექნოლოგიურ ფაქტორთან არის დაკავშირებული, რომლებიც კონდენსირებულ ფირებში დიდი გადაცივებისა და გადაჯერების პირობებში ხელს უწყობს არაწონასწორული მდგომარეობის ფიქსირებას ოთახის ტემპერატურაზე. მათგან ძირითადია ორთქლის ნაკადის კომპლექსური შედგენილობა და მოლეკულების კინეტიკური ენერჯია; ფუძემშრის ზედაპირის ტემპერატურა, რომელიც ერთ-ერთი ყველაზე არსებითი პარამეტრია რადგან იგი განაპირობებს ორთქლის ნაკადის არა მარტო გადაცივებისა და გადაჯერების ხარისხს ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე, არამედ არაწონასწორული მდგომარეობის რეალიზაციისა და რეაქტიული დიფუზიის მიმდინარეობის

სიჩქარეებსაც; ფუძემშრეზე ატომების მიწოდების სიჩქარე, რომელიც განსაზღვრავს ორთქლის ნაკადის წნევას ფუძემშრის ზედაპირზე და მისი გადაცივების ხარისხს. არაწონასწორული ფაზების სტაბილიზაციის არსებით ხელშემწყობ ფაქტორს მიეკუთვნება ასევე ზონების მცირე სისქე და კონდენსირებული წარმონაქმნების მაღალი დისპერსიულობის ხარისხი.

ორთქლფაზური ტექნოლოგიით დანაფარების მიღებისას არაწონასწორული სტრუქტურის ჩამოყალიბებაში პირველხარისხოვანი როლი ტექნოლოგიურ ნაკვეთურში ნარჩენი აირების შედგენილობასა და წნევას ენიჭება. ისეთი კატალიზატორები, როგორიცაა წყლისა და ვაკუუმური ზეთის ორთქლი, აგრეთვე სხვა ორგანული და არაორგანული კომპონენტები, რომლებიც არსებობს ჩვეულებრივ ტექნიკურ ვაკუუმში, ინტენსიურად აღმოჩნდება ჩართული ორთქლის ნაკადის ფრაგმენტებთან და ფირის მასალასთან რეაქციაში. აღსანიშნავია, რომ ძნელდნობადი მასალები უფრო ინტენსიურად რეაგირებს ნარჩენი აირების აქტიურ კომპონენტებთან. წარმოქმნილი კომპლექსური ნაერთები მტკიცედ უერთდება მზარდი ფირის ატომებს, შემდგომში ამოიქოლება ფირის მოცულობაში და ყინავს რელაქსაციის

პროცესებს ანუ თამაშებს საჩერის როლს და ამუხრუჭებს სტრუქტურის წონასწორულ მდგომარეობაში გადასვლას.

ამგვარად, როგორც კონდენსირებულ ფირებში, ისე რეაქტიული დიფუზიის მიმდინარეობის გზით ჩამოყალიბებულ პროდუქტებში, ოთახის ტემპერატურაზე არაწონასწორული სტრუქტურების ფიქსირება განპირობებულია ვაკუუმში ორთქლის ფაზიდან კრისტალიზაციის მრავალი თავისებურებით, რომელთაგან ზოგიერთი მათგანი მართვას არ ექვემდებარება. ჩამოყალიბებული სტრუქტურა და ფაზური შედგენილობა მნიშვნელოვნად განსხვავდება იგივე სისტემის წონასწორული სტრუქტურებისაგან. არაწონოსწორობის ხარისხი საკმაოდ მაღალია. ამდენად, ორთქლფაზური ტექნოლოგიით ფორმირებული ფირები და დანაფარები ექვემდებარება დაძველების პროცესს.

4. ორთქლის ფაზიდან კონდენსაციის მექანიზმები

4.1. კონდენსაციის კლასიკური მექანიზმები

ვაკუუმური კონდენსატების ჩანასახის წარმოქმნა ნეიტრალურ, კერძოდ, ამორფულ ფუძეშრეზე, ორი ძირითადი მექანიზმით შეიძლება განხორციელდეს:

1 - ორთქლი→კრისტალი;

2 - ორთქლი→სითხე→კრისტალი.

როგორც წარმოდგენილი სქემებიდან გამომდინარეობს, პირველ შემთხვევაში ორთქლის კონდენსაცია უშუალოდ მის კრისტალურ მდგომარეობაში გადასვლით ხორციელდება, ხოლო მეორე შემთხვევაში – შუალედური თხევადი ფაზის გავლით.

აღნიშნული მექანიზმების რეალიზაცია სისტემის ტემპერატურასა და წნევაზე დამოკიდებული, მაგრამ სხვა თანაბარ პირობებში მას ფუძეშრის ტემპერატურა განსაზღვრავს:

$$T_{ფ} = \theta_1. \quad (4.1)$$

აღნიშნული ტემპერატურის ქვემოთ რეალიზდება კონდენსაციის მექანიზმი ორთქლი→კრისტალი, ხოლო ზემოთ - ორთქლი→სითხე→კრისტალი.

$$\theta_1 \approx (2/3) T_{დნ}, \quad (4.2)$$

სადაც $T_{დნ}$ არის კონდენსირებადი ნივთიერების დნობის ტემპერატურა მასიურ მდგომარეობაში. მისი მნიშვნელობა შეიძლება გარკვეულ ზღვრებში იცვლებოდეს საკონდენსაციო ნივთიერებისა და ფუძეშრის თვისებების, მათ შორის კავშირის ენერჯის, კონდენსაციის სიჩქარისა და სხვა ფაქტორებზე დამოკიდებულებით. გამოთქმულია ვარაუდი ფუძეშრის მეორე, ქვედა კრიტიკული ტემპერატურის არსებობის შესახებ:

$$T_{ფ} = \theta_2 \approx (1/3) T_{დნ}, \quad (4.3)$$

რომლის ზემოთაც რეალიზდება მექანიზმი ორთქლი→კრისტალი, ხოლო ქვემოთ - ორთქლი→სითხე→კრისტალი. ეს ვარაუდი ლითონების დიდი ჯგუფის, აგრეთვე შენადნობების, დიელექტრიკებისა და სხვა მასალების კონდენსატების კვლევის ექსპერიმენტულ მონაცემებზე დაყრდნობით არის გამოთქმული. კონდენსაციის დაბალტემპერატურულ ინტერვალში ($T_{ფ} < \theta_2$) ორთქლი→სითხე მექანიზმი ზოგჯერ განაპირობებს მეტასტაბილური კრისტალური ფირებისა და ამორფული (მინისებრი) ფაზების ჩამოყალიბებას (ორთქლი→სითხე→კრისტალი, ორთქლი→სითხე→ამორფული ფაზა).

გარდა ე.წ. მთავარი მექანიზმებისა, მოსალოდნელია კონდენსაციის გვერდითი

მექანიზმების განვითარებაც, რომლებსაც მეტასტაბილური კრისტალური ფაზების ჩამოყალიბებამდე მივყავართ. ასეთ პირობებში ფორმირებული მეტასტაბილური ფაზები ოთახის ტემპერატურაზე ფირების დაყოვნებისას ან გახურებისას სრულად ან ნაწილობრივ წონასწორულთან მიახლოებულ მდგომარეობაში გადადის. ასეთი გარდაქმნებია დაფიქსირებული, მაგალითად, სტიბიუმის, კობალტის და სხვა ლითონების, შენადნობებისა და ნახევრად გამტარების ფირებში. ხშირად სტაბილური და მეტასტაბილური ფაზები ფუძემშრის საკმაოდ ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში თანაარსებობს არა მარტო თხელ, არამედ მასიურ კონდენსირებულ ფირებშიც.

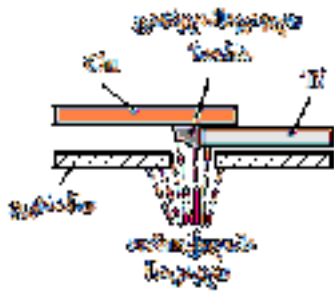
აღსანიშნავია, რომ ნეიტრალური (ამორფული) ფუძემშრის ნაცვლად „აქტიური“ (მონოკრისტალური) ფუძემშრის გამოყენება, რომელიც ეპიტაქსიური ან ავტოეპიტაქსიური მონოკრისტალური ფენების ზრდას (ანუ ფუძემშრესთან სუსტი კავშირიდან ძლიერ კავშირზე გადასვლას) განაპირობებს, მნიშვნელოვნად ახშობს ორთქლი→
→სითხე→კრისტალი მექანიზმის მიმდინარეობის შესაძლებლობას და აფართოებს ორთქლი→კრისტალი მექანიზმის რეალიზაციის ტემპერატურულ ინტერვალს θ_1 - θ_2 .

აქვე აღსანიშნავია, რომ განხილული მექანიზმები მხოლოდ კონდენსაციის საწყისი სტადიისათვის, კრისტალიზაციის ცენტრების ჩასახვის მომენტში არის სამართლიანი. მომდევნო საფეხურებზე ჩანასახები და თხევადი ფაზის ნაწილაკები არამდგრადი ხდება და სწრაფად გადაიქცევა კრისტალურ წარმონაქმნებად (გადასვლა სითხე→კრისტალი).

4.2. ორთქლის ფაზიდან კონდენსაციისა და რეაქტიული დიფუზიით ფაზათა წარმოქმნის მექანიზმები

ორთქლის ფაზიდან კონდენსაციისა და რეაქტიული დიფუზიის მიმდინარეობის გზით ფაზათა წარმოქმნის პროცესები მწირად არის შესწავლილი. ამ საკითხში გარკვევისათვის გავაანალიზოთ სპილენძისა და ტიტანის პირგადადებული ფირფიტებით შექმნილ საფეხურზე (სურ. 4.1) ჩამოყალიბებულ გარდამავალ ზონაში ფაზათა წარმოქმნის თავისებურებები. ხელოვნურად შექმნილ ასეთ საფეხურებზე უფრო ადრე მიიღწევა კონდენსაციის პროცესის, რეაქტიული დიფუზიისა და ფაზური გარდაქმნების მიმდინარეობისათვის ხელსაყრელი პირობები, რაც ფაზათა წარმოქმნის პროცესზე მნიშვნელოვანი ინფორმაციის მიღების შესაძლებლობას იძლევა. ორთქლის ნაკადის კონდენსაცია წარმოებდა 830-850⁰C-მდე გახურებულ ფუძემშრეზე.

სპილენძისა და ტიტანის პირგადადებულ ფირფიტებზე ორთქლის ფაზიდან ტი-



სურ. 3.1. სპილენძის ფენის ტიტანის მატრიცის მატრიცის წინააღმდეგობის შედეგად წარმოქმნილი სტრუქტურა

ტიტანის კონდენსაციისა და რეაქტიული დიფუზიის მიმდინარეობის გზით ფაზათა წარმოქმნის პროცესი ბუნებით განსხვავებული ფუძემშრის, სპილენძის ზედაპირიდან იწყება. Ti-Cu სისტემაში ზემოთ განხილული (იხ. სურ. 3.1, 3.2) თანამიმდევრული, ურთიერთმონაცვლე ზონების სახით ფაზათა წარმოქმნის პროცესი შემდეგი მექანიზმით შეიძლება აისახოს.

სპილენძის ზედაპირზე ორთქლის ფაზიდან აღსორბირებული ტიტანის ატომები ღრმად დიფუნდირებს ფუძემშრის სიღრმეში და საკმაოდ ფართო კონცენტრაციული დიაპაზონის ტიტანის მყარი ხსნარების რიგს წარმოქმნის. ტიტანის შემცველობა მყარ ხსნარებში 0,030-დან 0,184 ატ%-მდე დიაპაზონში მერყეობს.

სპილენძში ტიტანის α მყარი ხსნარის წარმოქმნა „ფუძემშრე-ორთქლის ნაკადი“ ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე ფუძემშრის სიღრმეში ტიტანის ატომების დიფუზიის სიჩქარის შემცირებას გამოიწვევს, რადგან დიფუნდირებული ატომების ნაწილი შეიბოჭება მატრიცის ატომებით და მათ შორის საკმაოდ მტკიცე კავშირი მყარდება. ფუძემშრის ზედაპირულ ფენებში ინტენსიურად დაიწყება მარცვალთსაზღვრული დიფუზიის პირველი სტადია – უძრავი საზღვრების შევსება დიფუზანტის ატომებით. არ არის გამორიცხული მარცვალთსაზღვრული დიფუზიის ამ ეტაპის არა მარტო დამთავრება, არამედ მარცვლის საზღვრების მიგრაციაც. ასევე უნდა ველოდეთ სპილენძის ატომების დიფუზიას ტიტანის კონდენსირებად ფირში.

სპილენძის ზედაპირულ ფენებში ატომების კონცენტრაციის განსაზღვრული მნიშვნელობის მიღწევის შემთხვევაში, ტიტანის ატომებსა და ფუძემშრის მასალას შორის რეაქტიული დიფუზიის მიმდინარეობის გზით ჩამოყალიბდება ტიტანით შედარებით ღარიბი, I გარდამავალი შრე. ცნობილია, რომ რეაქტიული დიფუზიის მიმდინარეობისას პირველი გარდამავალი შრის ჩამოყალიბების პროცესში ჩანასახის წარმოქმნა არ არის მაღლიმიტირებელი ფაქტორი, კრიტერიუმი არ არის აგრეთვე არც თერმოდინამიკური სტაბილურობა, არამედ მნიშვნელოვანია მხოლოდ კინეტიკური ფაქტორი. მოცემულ სისტემაში ასეთი ფაზა $TiCu_8$ ნაერთია.

ფუძემშრის ზედაპირზე მდგრადი პირველი გარდამავალი შრის ($TiCu_8$) ჩამოყალიბების მომენტიდან კვლავ იწყება ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე ტიტანის ატომების ინტენსიური დაგროვება, რადგან ორთქლის ფაზიდან მიწოდებული ატომების რაოდენობა მნიშვნელოვნად აღემატება ფუძემშრის სიღრმეში დიფუნდირებული ატომების რაოდენობას.

მების რაოდენობას.

ფაზათა წარმოქმნის პროცესში აუცილებელია აგრეთვე იმის გათვალისწინება, რომ მზარდი ფირის ზედაპირული ფენები, რომლებიც უფრო ხანგრძლივად იმყოფება გამდნარი და გადახურებული ლითონის აბაზანის ზეგავლენის ქვეშ, შედარებით უფრო მაღალ ტემპერატურამდე ხურდება, ვიდრე ფუძეშრესთან მიმდებარე ქვედა ფენები. ამასთან, გასათვალისწინებელია, რომ ორთქლის ფაზიდან ფუძეშრეზე ატომების ადსორბცია ტემპერატურული აკომოდაციით მიმდინარეობს, რაც პროცესის ეგზოთერმულ ხასიათს განაპირობებს. ამიტომ განსახილველ შემთხვევაში ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი ფიზიკური ფაქტორი არის ფირში კონდენსაციის ფარული სიბოლს დაგროვება. ყოველივე ეს ცვლის ფაზათა წარმოქმნის ტემპერატურულ პირობებს და იქმნება თერმოდინამიკურად მდგრადი, ტიტანით უფრო მდიდარი, ახალი ფაზის ჩამოყალიბების შესაძლებლობა. ამ შესაძლებლობის რეალიზაციისათვის აუცილებელია განხორციელდეს წინა სტადიაში ჩამოყალიბებული ფაზის სისქეში ზრდა რაღაც კრიტიკული მნიშვნელობის მიღწევამდე. ამ პროცესის სიჩქარე ძირითადად ლიმიტირდება ტიტანის ატომების დიფუზიის სიჩქარით ზედაპირიდან ფუძეშრის სიღრმისკენ ფირის გავლით. არ შეიძლება სპილენძის ატომების დიფუზიის გამორიცხვა საწინააღმდეგო მიმართულებით, კონდენსირებად ფირში. შემდგომ ეტაპზე მოხდება ევტექტიკაში შემავალი ζ ფაზის ფორმირება უშუალოდ $TiCu_8$ ფაზის ზედაპირზე ამ უკანასკნელის სისქის გარკვეული ნაწილის შთანთქმის ხარჯზე.

ζ ფაზის ჩამოყალიბების შემდეგ პროცესის კონცენტრაციული და ტემპერატურული ფაქტორები ხელს უწყობს თერმოდინამიკურად არამდგრადი, შედგენილობით ევტექტიკურისაგან განსხვავებული თხევადი ფაზის წარმოქმნას. ჩამოყალიბებისთანავე სითხე კონტაქტში შედის ფუძეშრის მეორე მასალასთან, ტიტანთან და იწვევს მის გააქტიურებას. ამ მომენტიდან იწყება პროცესში მონაწილე ყველა ფაზის ქიმიური პოტენციალების გათანაბრება და სითხის შევსება დეფიციტური კომპონენტით ანუ ფუძეშრის მასალის გახსნა სითხეში. ორთქლის ნაკადის მიწოდების შეწყვეტისთანავე, ნიმუშის გაცივებისას, სითხისა და ტიტანის ფუძეშრის გამყოფ საზღვარზე მიმდინარე ქიმიური რეაქციების შედეგად ჩამოყალიბდება ტიტანით კიდევ უფრო მდიდარი, λ ($TiCu_2$) ფაზა, დარჩენილი სითხე კი იშლება ევტექტიკური რეაქციით $L \rightarrow \zeta + \lambda$.

არაწონასწორული ევტექტიკის წარმოქმნაში, გარდა ფუძეშრის მასალიდან

სითხეში ატომების გადასვლისა, მნიშვნელოვანი როლი შეიძლება ითამაშოს აგრეთვე ტემპერატურულმა და კონცენტრაციულმა ფლუქტუაციებმა. ტიტანით უფრო მდიდარი ფაზების ჩამოყალიბება არ ხდება, რადგან ამას ხელს არ უწყობს თხევადი ფაზის კონცენტრაციული ფაქტორი.

5. დაძველების პროცესი კონდენსირებულ ფირებში

კონდენსირებულ ფირებში დიდი გადაცივებისა და გადაჯერების გამო კანონზომიერად ყალიბდება არაწონასწორული მდგომარეობა, რომელიც მასალის აქტიურებულ მდგომარეობას განაპირობებს. არაწონასწორობის და, აქედან გამომდინარე, აქტივაციის ხარისხი კონდენსირებულ ფირებში არ ჩამოუვარდება, ზოგჯერ კი აღემატება კიდევ იმ აქტივაციის ხარისხს, რომელიც ინტენსიური კორპუსკულარული და ელექტრომაგნიტური კონით მასალის დასხივებისას მიიღწევა.

ფირებში დაძველების მოვლენა შეიძლება შემდეგ სახეობად დაიყოს:

ა - **ფაზური ფიზიკურ-ქიმიური დაძველების პროცესი.** აღნიშნული პროცესი პოლიკომპონენტური ($n \geq 2$) სისტემებისთვის არის დამახასიათებელი და არაწონასწორული ფაზის კრისტალური გისოსის ტიპის ან აგრეგატული მდგომარეობის შეცვლამდე დაიყვანება. ასეთი პროცესის მაგალითად გამოდგება გადაჯერებული მყარი ხსნარის დაშლა, ევტექტოიდური დაშლა, მრავალკომპონენტიანი ფაზის განმინვა, ფაზების აღდგენა და სხვა მყარფაზური პროცესები.

ბ - **ფაზური (პოლიმორფული) დაძველების პროცესი.** იგი ქიმიური შედგენილობის ცვლილების გარეშე მიმდინარეობს. აღნიშნულ პროცესს მიეკუთვნება პოლიმორფული და მარტენსიტული გარდაქმნები, ფაზების მოწესრიგებისა და სიმტკიცის კარგვის (განუმტკიცებლობის) პროცესები, ერთკომპონენტიანი ამორფული ფაზების კრისტალიზაცია (განმინვა) და ა.შ.

გ - **შიგაფაზური (მაკრო და სუბსტრუქტურული) დაძველების პროცესები.** ეს პროცესები ქიმიური შედგენილობისა და გისოსის ტიპის შეუცვლელად მიმდინარეობს. ცვლილებას ექვემდებარება მხოლოდ მაკრო და სუბსტრუქტურული მახასიათებლები და მათთან დაკავშირებული სტრუქტურულად მგრძნობიარე თვისებები (დისპერსიულობის ხარისხი, მაკრო და მიკროუბნების კრისტალური გისოსების ურთიერთორიენტაცია და კრისტალური აღნაგობის დეფექტების განაწილება). ასეთ პროცესებს მიეკუთვნება დასვენება, რეკრისტალიზაცია, პოლიგონიზაცია, ტექსტურის ჩამოყალიბება და მისი ცვლილება, მაკრო და მიკროდაძაბულობების წარმოქმნა და რელაქსაცია, გაორება და ა.შ.

კრისტალურ გისოსში კომპონენტების გადანაწილება ატომების ძვრადობასთან არის დაკავშირებული. ამდენად, არაწონასწორული კონდენსირებული ფირის წონასწორულ მდგომარეობაში გადასვლის პროცესი თერმულად აქტივირებულს

მიეკუთვნება. ამიტომ კონდენსატის ტემპერატურის გაზრდა ხელს შეუწყობს ფირის გადასვლას წონასწორულთან მიახლოებულ მდგომარეობაში და, აქედან გამომდინარე, კონდენსატის შეფერილობის შეცვლას.

ფირთა დაძველების პროცესში მიღებულ შედეგს როგორც საწყისი ფირის რაოდენობრივი ფაზური შედგენილობა, ისე არაწონორობის ხარისხი განსაზღვრავს. დადგენილია, რომ CdTe ფირის დაძველების პროცესში მეტასტაბილური ჰექსაგონური მოდიფიკაციის გარდაქმნა სტაბილურ კუბურ მოდიფიკაციაში უფრო სრულყოფილად მიმდინარეობს მაშინ, როდესაც საწყის მდგომარეობაში ფირი დიდი რაოდენობით შეიცავს ჰექსაგონურ მდგენელს. აღსანიშნავია, რომ არაწონასწორობის სწრაფი რელაქსაცია იშვიათ შემთხვევაში მიმდინარეობს განსაკუთრებით სუფთა ლითონების კონდენსატებში. თუ მოწვის ტემპერატურა კონდენსაციის ტემპერატურას აღემატება, არაწონასწორული ფირის წვრილდისპერსიული აგებულება მსხვილკრისტალურით იცვლება და იგი მასიურ მონოკრისტალთან მიახლოებულ თვისებებს ღებულობს.

ალუმინის ოქსიდის ამორფულ ფირებში, რომლებიც მიღებულია ტრიეტოქსილალუმინის დაშლით 400°C ტემპერატურაზე, 800°C -ზე მოწვის შედეგად იცვლება როგორც ფირის სტრუქტურა, ისე მისი ფიზიკური თვისებები. ერთსაათიანი მოწვის შემდეგ ფირში გამოვლენილია სამი ფაზის არსებობა: ამორფული, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ და $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$. სამსაათიანი მოწვის შემდეგ კი ამორფული ფაზა ქრება.

ანალოგიური შედეგი მიიღება სილიციუმისა და სიტალის ფუძემდებლებზე $150\text{-}500^{\circ}\text{C}$ -ზე ალუმინის ოქსიდის ამორფულ კონდენსატებში, სადაც 700°C -ზე მოწვის შედეგად Al_2O_3 -ის α მოდიფიკაცია ყალიბდება. მოწვის ტემპერატურის შემდგომი გაზრდით შეინიშნება კრისტალების გამსხვილება.

$100\text{-}200^{\circ}\text{C}$ -ზე ვაკუუმური აორთქლების მეთოდით GeO -ს ფირებში მკვეთრად მცირდება ფორიანობა განსაკუთრებით ჰაერზე მოწვის პროცესში.

გარდა წონასწორულ მდგომარეობაში გადასვლისა, მოწვის ტემპერატურა ფუძემდებ-დანაფარი ფაზათა გამყოფ საზღვარზე მიმდინარე პროცესების ხასიათსაც განსაზღვრავს, რაც განსაკუთრებით მკვეთრად ორშრიანი ლითონური ფირების მოწვის დროს მუდავნდება. ტიტანისა (ფუძემდებ) და სპილენძის (დანაფარი) ორშრიანი კონდენსირებული ფირის კონცენტრაციული პროფილის შესწავლისას ნაჩვენებია, რომ $600\text{-}900\text{K}$ ტემპერატურაზე მოწვა ხელს უწყობს ტიტანის ატომების სწრაფ დიფუზიას სპილენძის ფირში. სასაზღვრო ზონაში დიფუზური პროცესების მიმდინარეობის შედეგად წარმოიქმნება Ti_3Cu_4 , TiCu_3 და TiCu_4 ლითონთშორისი ნა-

ერთები. იგივე ეფექტი მეორდება სპილენძის ფუძეშრეზე დასმულ ტიტანის ფირში – 700-800K ტემპერატურაზე მოწვის პროცესში მიმდინარეობს სპილენძის ატომების დიფუზია ტიტანის ფირში. მოწვის ტემპერატურა თუ აღემატება 800K, იწყება Ti-Cu სისტემის ლითონთშორისი ნაერთების წარმოქმნა. საგულისხმოა, რომ ორივე შემთხვევაში დიფუზიის პროცესი ფუძეშრიდან კონდენსირებულ ფირში მიმდინარეობს.

მოწვის პროცესში მიმდინარე გარდაქმნების ასახსნელად მაგალითის სახით განვიხილოთ ალუმინის ფუძეშრეზე კონდენსირებული, არაწონასწორული, მუქი ყავისფერი შეფერილობის ალუმინის ოქსიდის დანაფარის მოწვის (ხელოვნური დაძველების) პროცესი სხვადასხვა ტემპერატურაზე გახურებისას.

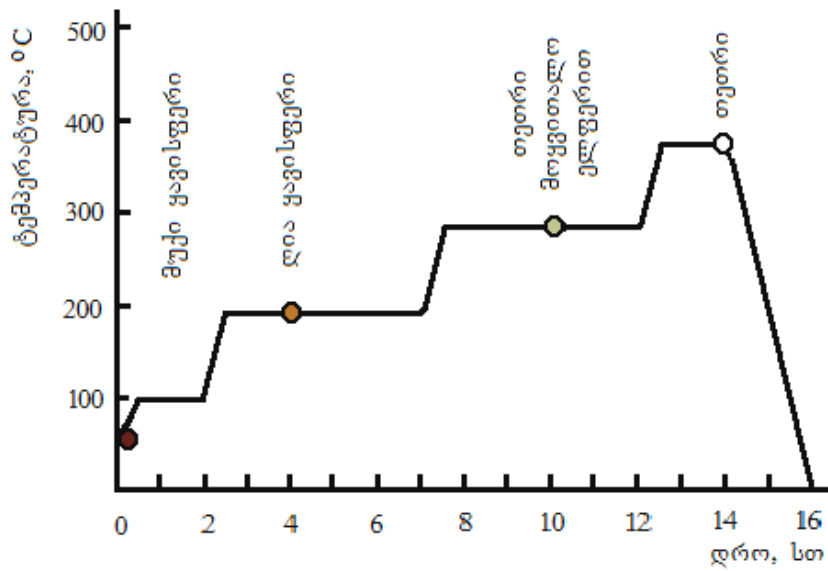
5.1. სურათზე წარმოდგენილია ალუმინის ფუძეშრეზე დასმული ალუმინის ოქსიდის მოწვის რეჟიმი დანაფარში მიმდინარე გარდაქმნების დამთავრების წერტილების მითითებით. როგორც წარმოდგენილი გრაფიკიდან გამომდინარეობს, არაწონასწორული აგებულების კონდენსატში ფერთა ცვლილება იწყება 200°C-დან და მისი პირველი ეტაპი მთავრდება 1,5 საათის დაყოვნების შემდეგ. დროის ამ პერიოდში ნიმუშისათვის დამახასიათებელი მუქი ყავისფერი შეფერილობა ღია ყავისფერში გადადის (სურ. 5.2, ა, ბ).

ნიმუშის 300°C-მდე გახურებისას დანაფარის შეფერილობა საგრძნობლად იცვლება – 2,5 საათის დაყოვნების შემდეგ იგი გადადის თეთრში, რომელსაც მოყვითალო ელფერი გადაჰკრავს (სურ. 5.1, 5.2 გ). ტემპერატურის შემდგომი გაზრდა 400°C-მდე უზრუნველყოფს კონდენსატის გადასვლას თეთრ ფერში 1,5 საათის განმავლობაში (სურ. 5.1, 5.2 დ).

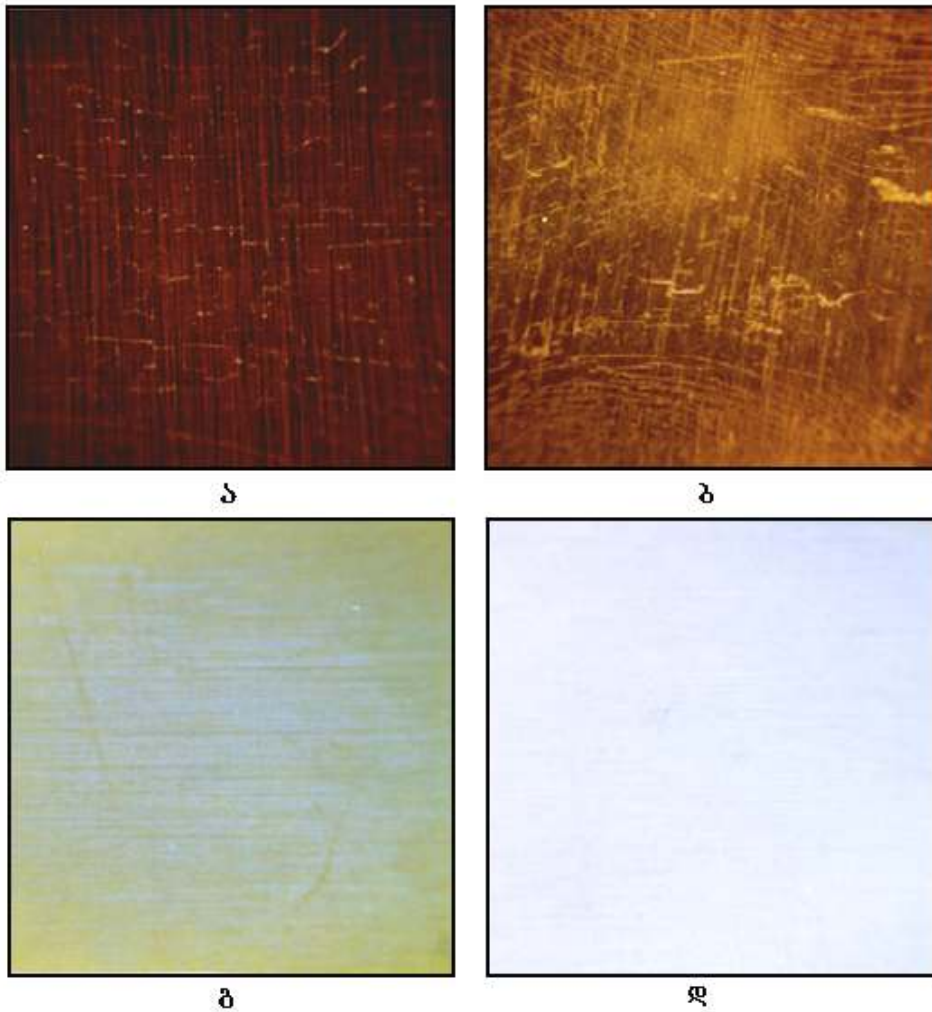
იგივე ნიმუშების ვაკუუმში მოწვით კონდენსატის შეფერილობაში ანალოგიური ცვლილებებია დაფიქსირებული, რაც იმის მაჩვენებელია, რომ ალუმინის ოქსიდის გადასვლა არაწონასწორული მდგომარეობიდან წონასწორულში ძირითადად შიგაკრისტალური გარდაქმნების მიმდინარეობით არის განპირობებული.

ხელოვნური დაძველების შემდეგ კონდენსატში არ შეინიშნება არც ბზარების წარმოქმნა, არც ფუძეშრის მიმართ ადჰეზიური თვისებების გაუარესება, რაც იმის დასტურია, რომ მოწვის შემდეგ ალუმინის ფუძეშრესა და დანაფარს შორის შენარჩუნებულია გარდამავალი შრის ბუნება და ბმის ძალები.

ხელოვნური დაძველების დროს კრისტალში მიმდინარე გარდაქმნების ხასიათს კარგად ხსნის ნიმუშის სიღრმეში ელემენტების განაწილების სურათი, რომელიც 5.3 სურათზეა წარმოდგენილი. როგორც გამომდინარეობს გრაფიკების ხასიათიდან, საწყის ნიმუშში, რომლისთვისაც დამახასიათებელია მუქი ყავისფერი შეფერილობა,

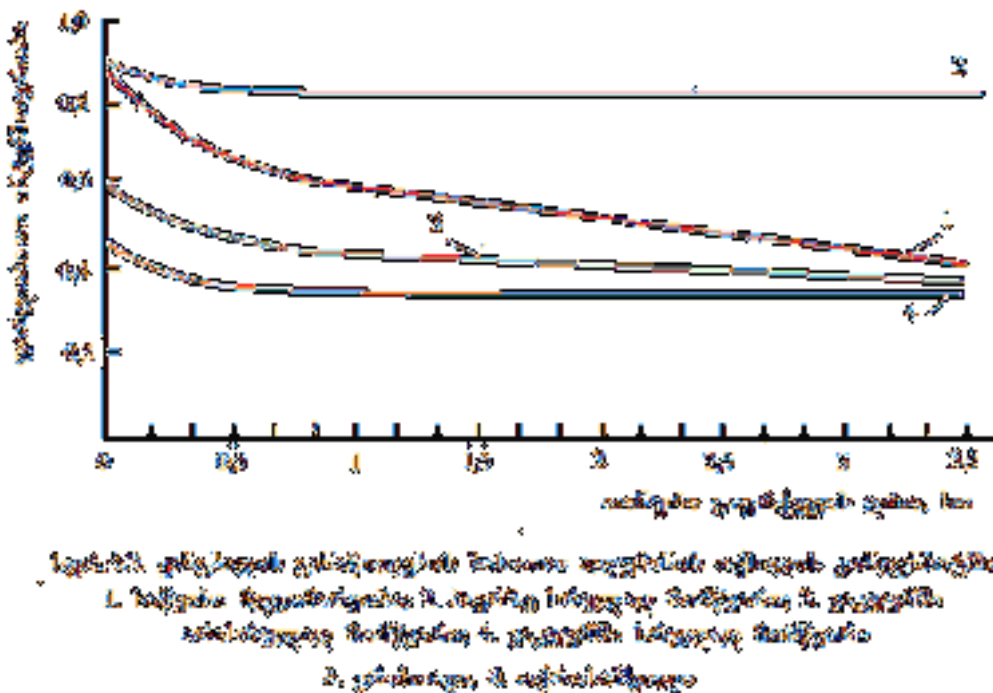


სურ. 5.1. ალუმინის ფუძეშრებზე კონდენსირებული ალუმინის ოქსიდის მოწვის გრაფილი



სურ. 5.2. ალუმინის ოქსიდის კონდენსატის შეფერილობა მოწვამდე (ა) და მოწვის შემდეგ (ბ, გ, დ).
 მოწვის ტემპერატურა, °C: ბ-200; გ-300; დ-400

ქანგბადის განაწილების მრუდს დაღმავალი ხასიათი გააჩნია (სურ. 5.3, მრუდი 1). ქანგბადის ინტენსიურობის შემცირება ნიმუშის განივკვეთში (სიღრმეში) მის არათანაბარ განაწილებაზე მიუთითებს. როგორც ჰაერზე (მრუდი 2), ისე ვაკუუმში (მრუდი 4) სრულად მომწვარ ნიმუშებში სურათი განსხვავებულია – ქანგბადის ინტენსიურობა თანაბარია დანაფარის ზედაპირიდან სიღრმისკენ, რაც კონდენსატის მოცულობაში მისი განაწილების თანაბარ ხასიათზე მიუთითებს. საყურადღებოა, რომ ჰაერზე მომწვარ ნიმუშში აღინიშნება ქანგბადის ინტენსიურობის თითქმის ორჯერ გაზრდა ვაკუუმში მომწვარ ნიმუშთან შედარებით (მრუდები 2, 4).



წარმოდგენილი მონაცემების ურთიერთშედარებით მივდივართ იმ დასკვნამდე, რომ დაბალ ტემპერატურაზე (200-300°C) ალუმინის ოქსიდის ფირის წონასწორულ მდგომარეობაში გადასვლა სრულად არ ხორციელდება, რაზეც მიუთითებს ფირის შუალედური შეფერილობა თეთრსა და მუქ ყავისფერს შორის და კრისტალურ გისოსში ქანგბადის განაწილების გათანაბრების ტენდენცია (სურ. 5.3, მრუდი 3). მოცემული ტემპერატურული პირობები ვერ უზრუნველყოფს ოქსიდის ფირში ყველა ვაკანსიის შევსებას და სტრუქტურის გაწონასწორებას.

ტემპერატურის შემდგომი გაზრდა 400°C-მდე იწვევს პროცესის უფრო მეტად გააქტიურებას, რის შედეგადაც კომპონენტების გადანაწილება კრისტალურ გისოსში პრაქტიკულად მთავრდება, კონდენსატის სტრუქტურა გადადის წონასწორულთან მიაღწეულ მდგომარეობაში და დანაფარი ღებულობს ოქსიდისათვის დამახასიათებელ თეთრ შეფერილობას.

მოწვის შედეგად კონდენსატის ფაზური შედგენილობა არ იცვლება. როგორც მოწვამდე, ისე მოწვის შემდეგ, დანაფარი ალუმინის ოქსიდის α მოდიფიკაციისგან შედგება.

ჰაერზე და ვაკუუმში მომწვარი ნიმუშების ჟანგბადის ინტენსიურობებში განსხვავება განპირობებულია იმით, რომ ჰაერზე გახურებისას კონდენსატის მოცულობაში ჟანგბადის გადანაწილებასთან ერთად ხდება ოქსიდის კმაჟანგვა ჰაერის ჟანგბადით, თუმცა ფირის წონასწორულ მდგომარეობაში გადასვლა ძირითადად განპირობებულია კომპონენტების გადანაწილებით კრისტალურ გისოსში.

არაწონასწორული სტრუქტურა ცირკონიუმის ოქსიდის კონდენსატშიც ყალიბდება, რაც დანაფარს შავ შეფერილობას ანიჭებს. ამის მიზეზია როგორც ელემენტების არათანაბარი განაწილება კრისტალურ გისოსში, ისე ჟანგბადის დეფიციტი, რაც იწვევს ფირის შედგენილობის გადახრას სტექიომეტრიული პროპორციიდან (ZrO_2 -დან $ZrO_{1.95}$ -მდე).

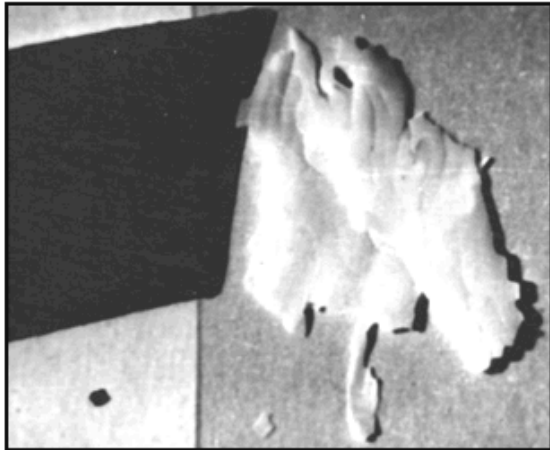
ცირკონიუმის ოქსიდში მოწვის დროს მიმდინარე გარდაქმნების ხასიათში გარკვევისათვის, საჭიროა შემდეგი ექსპერიმენტულად დაფიქსირებული ფაქტების გათვალისწინება:

1. ფუქემრიდან წინასწარ აცლილი ცირკონიუმის ოქსიდის ფირის ჰაერზე მოწვისას შავი შეფერილობა თეთრში გადადის $650^{\circ}C$ -ზე, ხოლო ვაკუუმში მოწვისას იგი ფერს არ იცვლის $1100-1170^{\circ}C$ -მდე გახურების შემთხვევაშიც კი. ეს ეფექტი იმით არის განპირობებული, რომ გაიშვიათების პირობებში ოქსიდის მოცულობაში ჟანგბადის დეფიციტის შესავსებად არ არსებობს სათანადო წყარო, ჰაერზე მოწვის შემთხვევაში კი კონდენსატის მოცულობაში ჟანგბადის დეფიციტი ატმოსფეროს ჟანგბადის დიფუზიის გზით ივსება.

2. ტანტალისა და მოლიბდენის ფუქემრეებზე კონდენსირებულ ცირკონიუმის ოქსიდში ჰაერზე მოწვის დროს ფერთა ცვლილების ტემპერატურული ზღვარი დაბლა იწვეს და ტანტალზე დასმული კონდენსატისათვის შეადგენს $550^{\circ}C$, ხოლო მოლიბდენის ფუქეზე დასმული კონდენსატისათვის - $600^{\circ}C$. ეს ის ტემპერატურებია, რომლებზეც ინტენსიურად იწყება ტანტალისა და მოლიბდენის ფუქემრეების ჟანგვის პროცესი. იგივე ნიმუშების ვაკუუმში მოწვისას შავი შეფერილობის შეცვლა თეთრით $1100-1170^{\circ}C$ ტემპერატურულ ინტერვალში შეინიშნება ფუქემრის მასალისაგან დამოუკიდებლად.

ზემოთ აღნიშნული ფაქტებიდან გამომდინარეობს, რომ ტანტალისა და მოლიბდენის ფუქემრეებზე დასმულ ცირკონიუმის ოქსიდში ჟანგბადის დეფიციტის შევ-

სება ძირითადად ხორციელდება სასაზღვრო ზონის გავლით ჟანგვადი ლითონური ფუძემშრის ზედაპირიდან ოქსიდური ფირის მოცულობაში ჟანგბადის დიფუზიის გზით. ფუძემშრის ზედაპირზე წარმოქმნილი საკუთარი ოქსიდები არღვევს „ფუძე-შრე-ZrO₂“ გარდამავალი ზონის აგებულებას, რაც იწვევს ოქსიდური დანაფარის განშრეგებას ფუძემშრის ზედაპირიდან (სურ. 5.4).



სურ. 5.4. ცირკონიუმის ოქსიდის შავი შეფერილობის არაწონასწორული დანაფარი მოწვამდე (მარცხნივ) და მოწვის შემდეგ (მარჯვნივ). თეთრი შეფერილობა მიუთითებს წონასწორულთან მიახლოებულ მდგომარეობაზე

ვაკუუმში მოწვისას დანაფარის წონასწორულთან მიახლოებულ მდგომარეობაში გადასვლა უნდა დაგაკავშიროთ ლითონის მოცულობაში ნარჩენი ჟანგბადის დიფუზიასთან ფუძემშრიდან ოქსიდურ დანაფარში.

მართალია, მოწვის პროცესში ერთდროულად ხდება კრისტალურ გისოსში ელემენტების განაწილების პერიოდულობის აღდგენა, მაგრამ წარმოდგენილი მონაცემები იმის დამადასტურებელია, რომ ცირკონიუმის ოქსიდის შავი შეფერილობა და, აქედან გამომდინარე, არაწონასწორული მდგომარეობა, ძირითადად გამოწვეულია ჟანგბადის დეფიციტით, რაც განაპირობებს კონდენსატის არასტეკიომეტრიას ZrO_{1,95}.

ორშრიანი დანაფარების მოწვის პროცესში შესაძლებელია განვითარდეს კონტაქტურ-რეაქტიული დნობის პროცესიც. იგი სამ ეტაპს მოიცავს:

1. მოსამზადებელს, რომლის დროსაც ლითონების საკონტაქტო ზედაპირზე მოცემული სისტემის ევტექტიკაში შემავალი მყარი ხსნარების ან ქიმიური ნერთების შრეები წარმოიქმნება;

2. თხევადი ფაზის ფორმირებას;

3. კომპონენტების გახსნას წარმოქმნილ თხევად ფაზაში.

თხევადი შუაშრის წარმოქმნის შემდეგ მასთან კონტაქტში მყოფი ლითონების საზღვარზე ჩნდება კონცენტრაციული ნახტომები, მაგრამ სითხის გამყარების შემდეგ მთელ გარდამავალ ზონაში შედგენილობა თითქმის თანაბრდება და მისი სა-

შუალო მნიშვნელობა მოცემული სისტემის ევტექტიკურ შედგენილობას შეესაბამება. ნაღვლის სასაზღვრო ზონებში არ შეინიშნება მყარი ხსნარების არსებობის უბნები.

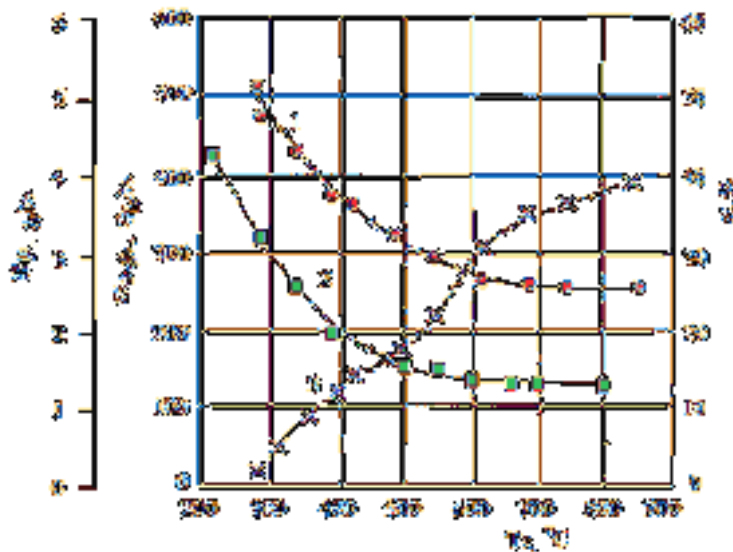
ამგვარად, აორთქლებისა და კონდენსაციის დიდი სიჩქარეები ყველა იმ ფაქტორის მნიშვნელობის გაზრდას განაპირობებს, რომლებიც ფირის (დანაფარის) არაწონასწორული მდგომარეობის ხარისხს განსაზღვრავს. კერძოდ, იზრდება ორთქლის დისოციაციის ხარისხი და მისი კომპლექსური შედგენილობა, მოლეკულებისა და ატომების კინეტიკური ენერჯია, ფუძეშრეზე ნივთიერების მიწოდების სიჩქარე. ყოველივე ეს იწვევს კონდენსირებული ფირისათვის დამახასიათებელი სამივე სახის (ფაზურის, სტრუქტურულისა და სუბსტრუქტურულის) არაწონასწორული მდგომარეობების დაფიქსირებას ოთახის ტემპერატურაზე დეფექტების დიდი კონცენტრაციით, მათ შორის ვაკანსიებით. ირღვევა კრისტალურ გისოსში ელემენტების პერიოდული განაწილების ხასიათი, რაც არ გამორიცხავს კონდენსირებული ფაზის სტექიომეტრიული შედგენილობიდან გადახრას. რაწონასწორული კრისტალიზაციის პირობებში წარმოქმნილი დეფექტები არღვევს ფირის უწყვეტობას, რაც იწვევს ელექტრული სიმტკიცისა და ხვედრითი ელექტრული წინააღმდეგობის შემცირებას დიელექტრიკულ ფირებსა და დანაფარებში.

ხელოვნური დაძველება, ანუ მოწვის პროცესი, ხელს უწყობს კონდენსატებში ფორიანობის შემცირებას, კომპონენტების გადანაწილებას და კრისტალურ გისოსში მათი განაწილების პერიოდულობის აღდგენას, რაც საბოლოო ჯამში სტრუქტურის წონასწორულთან მიახლოებულ მდგომარეობაში გადაყვანას განაპირობებს. ორშრიანი ფირების მოწვისას შესაბამისი ტემპერატურული პირობების მიღწევის შემთხვევაში შეიძლება განვითარდეს აგრეთვე კონტაქტურ-რეაქტიული დნობა.

6. ორთქლის ფაზიდან კონდენსირებული არაორგანული მასალების სტრუქტურა და თვისებები

როგორც განხილული მასალიდან გამომდინარეობს, ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგია ნაკეთობის ზედაპირის აგებულებისა და ფუნქციური მახასიათებლების შეცვლის მრავალ შესაძლებლობას იძლევა. მათი დემონსტრირება მეტად მოსახერხებელია ორთქლის ფაზიდან სხვადასხვა ვარიანტით დასმული არაორგანული მასალების (ერთფაზა, დისპერსიული ან ფენოვანი აგებულების ორფაზა კონდენსატების, ფორიანი ან გრადიენტული კომპოზიციების) სტრუქტურისა და თვისებების ანალიზის საფუძველზე.

6.1 სურათზე წარმოდგენილია 1,0-1,2 მმ სისქის ნიკელის კონდენსატების ძირითადი მექანიკური თვისებების (სიმტკიცის ზღვარი გაჭიმვაზე $\sigma_{\text{გაქს}}$, მიკროსისაღე H_{μ} , პლასტიკურობა ϵ) ცვლილების ხასიათი ფუძეშრის T_s ტემპერატურაზე დამოკიდებულებით. კონდენსატები მიღებულია გრადიენტული ტემპერატურის მქონე 100x40 მმ



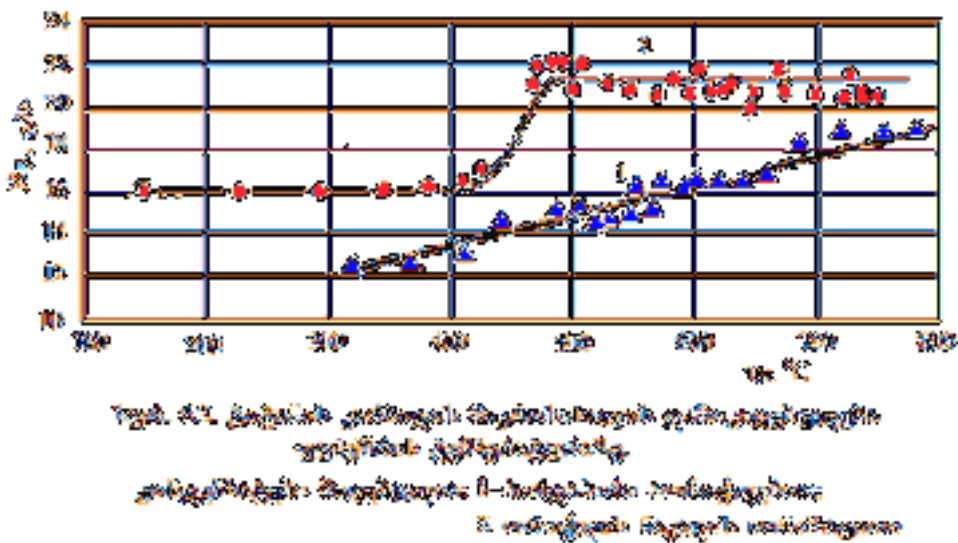
სურათ 6.1. ნიკელის მკვლევარების დამოკიდებულება T_s -ზე ფუძეშრისა კონდენსირებული ფაზის თვისებებზე.
 1- სიმტკიცის ზღვარი $\sigma_{\text{გაქს}}$ 2- მიკროსისაღე H_{μ} 3- ფაქტობრივი წგრევისი ϵ

ზომის ფოლადის ფუძეშრეზე. ფუძეშრის ტემპერატურული დიაპაზონი შეადგენდა 200-900°C. კონდენსატის მოსაცილებლად ფუძეშრის ზედაპირი წინასწარ იფარებოდა CaF_2 -ის თხელი ფენით. დიაგრამის ანალიზისას მხედველობაში უნდა მივიღოთ, რომ ნიკელის კონდენსატებისათვის T_1 და T_2 ზღვრული ტემპერატურები შესაბამისად შეადგენს 270°C და 450°C.

წარმოდგენილი დიაგრამების ხასიათიდან გამომდინარე, როდესაც ფუქემრის ტემპერატურა $T_s \approx T_1$, კონდენსატი ხასიათდება მაღალი სიმტკიცით, სისაღით და დაბალი პლასტიკურობით (1-2%). T_1-T_2 ტემპერატურულ ინტერვალში შეინიშნება სისასლისა და სიმტკიცის მახასიათებლების ვარდნა, ხოლო პლასტიკურობა 14-15%-მდე იზრდება. კონდენსაციის ტემპერატურის მატება ($T_s > 450^\circ\text{C}$) მართალია, სისაღისა და სიმტკიცის მახასიათებლების შემდგომ უმნიშვნელო შემცირებას განაპირობებს, მაგრამ პლასტიკურობა 38% აღწევს. მექანიკური თვისებების ეს მახასიათებლები ახლოს დგას მაღალ ტემპერატურაზე მომწვარი სუფთა, პოლიკრისტალური ნიკელის თვისებებთან. ანალოგიური დამოკიდებულებაა მიღებული სხვა სუფთა ლითონებისთვისაც.

პოლიმორფული გარდაქმნების მქონე კერამიკულ კონდენსატებში, მაგალითად, Al_2O_3 და ZrO_2 -ში, T_1-T_2 ტემპერატურულ ინტერვალში ფორიანობა მაქსიმალურ მნიშვნელობას აღწევს, ხოლო მიკროსისაღე მინიმუმამდე მცირდება.

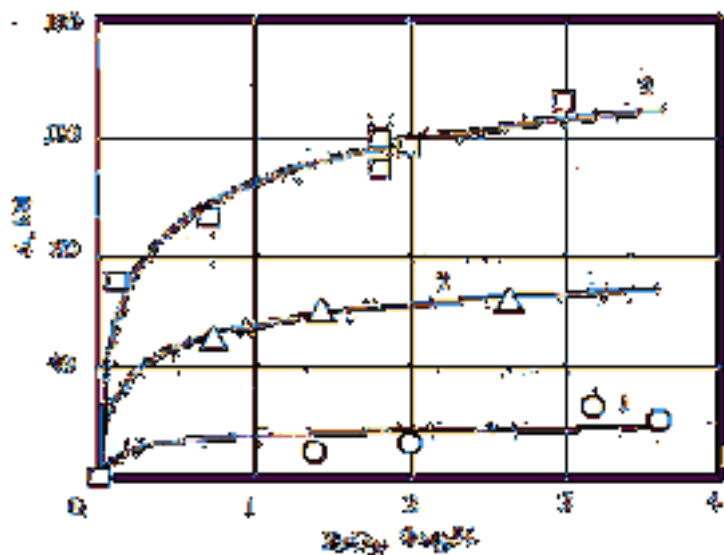
ორთქლის ნაკადის იონიზაცია მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ზემოთ აღნიშნულ ტემპერატურულ ინტერვალში ფორმირებული კონდენსატების სტრუქტურასა და თვისებებზე. 6.2 სურათზე წარმოდგენილია ერთი ტიგელიდან აორთქლებული დაწნეხილი TiC კონდენსატის მიკროსისაღის ცვლილების ხასიათი. დიაგრამიდან ნათლად ჩანს, რომ პირდაპირი კონდენსაციის პირობებში კარბიდის მიკროსისაღე მონოტონურად იზრდება, ორთქლის ნაკადის იონიზაციის შემთხვევაში კი სისაღე მკვეთრად მატულობს $410-480^\circ\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში. აღნიშნული ინტერვალის ქვემოთ და ზემოთ სისაღის მნიშვნელობები პრაქტიკულად უცვლელად არის შენარჩუნებული.



სტრუქტურისა და თვისებების უფრო რთული დამოკიდებულება შეინიშნება ორფაზა კონდენსატებში, რომლებიც ლითონურ მატრიცაში, მაგალითად, დისპერსიულ ოქსიდებს შეიცავს. ფუძეშრის Ts ტემპერატურა და მეორე კომპონენტის შემცველობა იმ ძირითად პარამეტრებს წარმოადგენს, რომლებიც აღნიშნული კონდენსატების სტრუქტურასა და თვისებებს განსაზღვრავს. მეორე კომპონენტი, როგორც წესი, ძირითადი ლითონის ორთქლის ნაკადში დამოუკიდებელი ტიპიდან აორთქლების გზით შეჰყავთ (იხ. სურ. 2.12, ბ).

6.3 სურათზე წარმოდგენილია ZrO_2 -ის ნაწილაკების ზომის ცვლილების ხასიათი ნიკელის მატრიცაში ZrO_2 -ის მოცულობით შემცველობაზე დამოკიდებულებით. ყველა შემთხვევაში ZrO_2 -ის ნაწილაკები თანაბრადაა განაწილებული ნიკელის მატრიცის მოცულობაში. ნაწილაკების საშუალო ზომები განსაზღვრულია ტრანსმისიური ელექტრონული მიკროსკოპის მეთოდით. როგორც წარმოდგენილი გრაფიკებიდან გამომდინარეობს, ZrO_2 -ის ნაწილაკების ზომების ზრდას განაპირობებს როგორც ფუძეშრის ტემპერატურის, ისე ZrO_2 -ის მოცულობითი წილის მატება. როდესაც $T_s=650^{\circ}C$ და ნიკელის მატრიცაში ცირკონიუმის ოქსიდის მოცულობითი შემცველობა 1-3% შეადგენს, მისი ნაწილაკების ზომა 20-დან 25 ნანომეტრამდე ზღვრებში მერყეობს.

აღსანიშნავია, რომ კონდენსაციის პროცესში მეორე ფაზის ნანონაწილაკების ფორმირებას თან სდევს მატრიცის მარცვლების ზომის მკვეთრი შემცირება. მაგა-



სურ. 6.3. ZrO_2 -ის ნაწილაკების ზომის წმ ZrO_2 -ის კონცენტრაციაში ZrO_2 -ის შემცველობაზე დამოკიდებულება ფუძეშრის ტემპერატურა: 1-650°C, 2-650°C, 3-1200°C

ლითად, მარცვლის საშუალო ზომა სუფთა ნიკელის კონდენსატებში $T_s=850^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურაზე 70-75 მკმ-ს შეადგენს, ხოლო იმავე ტემპერატურაზე, 1,5 მოც.% ZrO_2 -ის შემცველობის შემთხვევაში, მარცვლის ზომა დაახლოებით 4 მკმ-მდე მცირდება. მარცვლის (კრისტალიტების) ზომის შემცირება მონოტონურად მიმდინარეობს მეორე ფაზის შემცველობის ზრდასთან ერთად.

ამგვარად, ოქსიდების, კარბიდებისა და ბორიდების ნანონაწილაკები ხელს უწყობს სქელი კონდენსატების ლითონური მატრიცის მარცვლების დაწვრილმანებას.

„ლითონი-ძნელდნობადი ოქსიდი“ ტიპის კონდენსატები სტრუქტურის დიდი თერმული სტაბილურობით ხასიათდება. მაგალითად, ნიკელის, რკინისა და სპილენძის ფუძეზე მიღებულ კონდენსატებში ნაწილაკების ზრდა პრაქტიკულად არ მიმდინარეობს 0,9 $T_{\text{დნ}}$ და უფრო მაღალ ტემპერატურებზე 10-20 საათის განმავლობაში დაყოვნების შემთხვევაშიც კი.

სტრუქტურისა და მექანიკური თვისებების ურთიერთკავშირის რაოდენობრივმა შესწავლამ დისპერსიული ფაზის შემცველ ორფაზა კონდენსატებში ზომის დამახასიათებელი ეფექტები გამოავლინა. 6.4 სურათზე სქემატურად არის წარმოდგენილი ორფაზა კონდენსატების ძირითადი სტრუქტურული ელემენტები და მათი სივრცეში განაწილების ზოგიერთი პარამეტრი, რომლებიც ზომის ეფექტების ანალიზისათვის არის აუცილებელი.

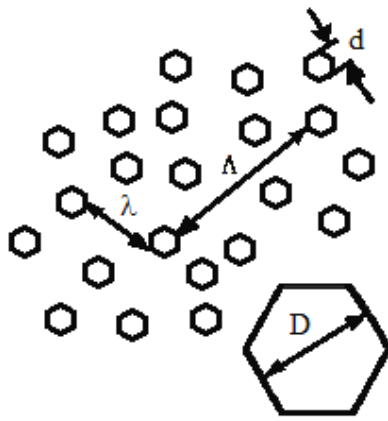
ნაწილაკებს შორის საშუალო მანძილი, ან საშუალო მანძილი უახლოეს მეზობელ ნაწილაკებს შორის დაცურების ნებისმიერ სიბრტყეში ან მოცულობაში შემდეგი დამოკიდებულებით აისახება:

$$\Lambda = \frac{2d}{3f}(1-f), \quad (6.1)$$

სადაც f არის მეორე ფაზის მოცულობითი წილი. თუ $f \ll 1$, მაშინ

$$\Lambda = \frac{2d}{3f} \quad (6.2)$$

d -ს მუდმივი მნიშვნელობის შემთხვევაში თავისუფალი მანძილი Λ მცირდება f -ის უკუპროპორციულად. როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, კონდენსატში მეორე ფაზის შემცველობის გაზრდას თან სდევს მარცვლის (კრისტალიტების) ზომის (D) მონოტონური შემცირება. ამიტომ ორფაზა კონდენსატების სტრუქტურაში შეიძლება მიღებული იყოს შემდეგი სტრუქტურული პირობები: $D < \Lambda$; $D = \Lambda$; $D > \Lambda$. შედეგად მეორე ფაზის ნანონაწილაკების შემცველი კონდენსატების მექანიკური თვისებების



სურ. 6.4. ორფაზა კონდენსატების სტრუქტურის ფორმირების სქემა.

d – სფერული (ან მასთან მიახლოებული) მეორე ფაზის ნაწილაკების საშუალო დიამეტრი;

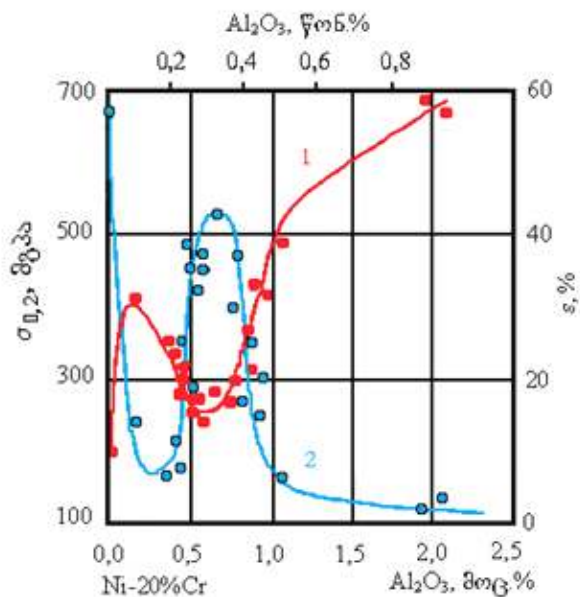
Λ – ნაწილაკებს შორის საშუალო თავისუფალი მანძილი (თავისუფალი გარბენის საშუალო სიგრძე);

λ – ნაწილაკებს შორის საშუალო მანძილი;

D – თანაბარდერმა მარცვლის საშუალო ზომა ან სვეტოვანი კრისტალების საშუალო სიგრძე

კონცენტრაციული დამოკიდებულების დიაგრამებზე დამახასიათებელი ექსტრემუმი მიუღწევს.

6.5 სურათზე წარმოდგენილია დენადობის ზღვარისა ($\sigma_{0,2}$) და ნგრევის დროს წაგრძელების (ϵ) ცვლილების ხასიათი $T_s=900^\circ\text{C}$ -ზე დასმულ, 1 მმ სისქის Ni-20 წონ.%Cr+Al₂O₃ ორფაზა კონდენსატებში.



სურ. 6.5. Ni-20% წონ.% Cr კონდენსატების მექანიკური თვისებები 20 °C ტემპურატურაზე Al₂O₃-ის შემცველობაზე დამოკიდებულებით.

1. დენადობის ზღვარი $\sigma_{0,2}$;
2. წაგრძელება ნგრევისას, ϵ

ზღვარის ($\sigma_{0,2}$) მინიმუმი მიიღება. მეორე ფაზის კონცენტრაციის ამ ვიწრო არეში მინიმალურია აგრეთვე მიკროსისხლის მნიშვნელობა. $D=\Lambda$ პირობისათვის მექანიკუ-

სუფთა მყარ ხსნარებში კრისტალიტების საშუალო ზომა D 60 მკმ-ს შეადგენს. 0,14 მოც.% Al₂O₃-ის დამატებით კრისტალიტების საშუალო ზომა მცირდება 10 მკმ-მდე, ხოლო 0,63 მოც.% Al₂O₃-ის დამატებით – 4 მკმ-დე. ამასთან, ნაწილაკების საშუალო დიამეტრი უკანასკნელ შემთხვევაში შეადგენს 40 ნმ. ამგვარად, 0,50-0,85 მოც.% Al₂O₃ ინტერვალში შესრულებულია სტრუქტურული პირობა $D=\Lambda$. შესაბამისად მექანიკური თვისებების კონცენტრაციულ მრუდებზე წაგრძელების (ϵ) მკვეთრი მაქსიმუმი და დენადობის

რი თვისებების ექსტრემალური მნიშვნელობები დამახასიათებელია როგორც პლასტიკური, ისე მყიფე ლითონური (Be, Cr, Mo, W) და კერამიკული მასალებისათვის. მაგალითად, $T_s=970^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურაზე დასმულ Cr-Cr₂O₃ კონდენსატებში, რომლებიც შეიცავს 0,5±0,1 მოც.% Cr₂O₃, მუდავნდება პლასტიკურობის მკვეთრი მაქსიმუმი. ბრტყელი ნიმუშების გადაღუნვის კუთხე შეადგენს 160°.

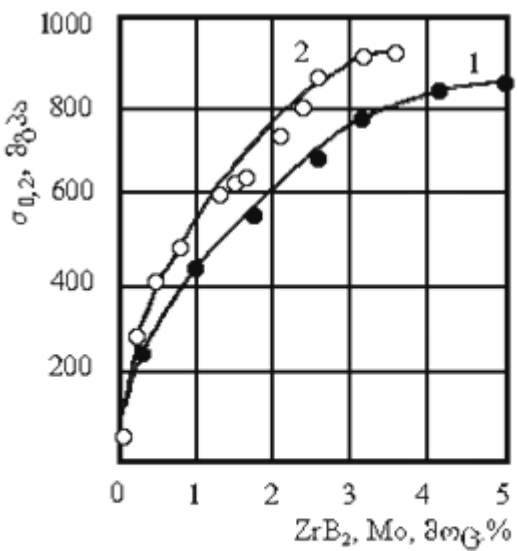
მექანიკური თვისებები $\sigma_{0,2}$ -ის მინიმალური მნიშვნელობით და მაქსიმალური პლასტიკურობით გამოვლენილია აგრეთვე რკინისა და ნიკელის ფუძეზე დამზადებულ ორფაზა კონდენსატებში, რომლებიც შეიცავს Fe-Ce₂S₃, Fe-CaF₂ და Ni-C ნივთიერებების ნანონაწილაკებს. ასეთი სტრუქტურის მქონე დანაფარებისათვის დამახასიათებელია მაღალი მადემპფირებელი უნარი.

6.5 სურათზე წარმოდგენილი დიაგრამის ანალიზიდან გამომდინარე ვარაუდობენ, რომ ინტერვალში, სადაც Al₂O₃-ის კონცენტრაცია ნაკლებია 0,14 მოც.%-ზე და $D < \Lambda$, პლასტიკურობის შემცირება და დენადობის ზღვარის გაზრდა, უპირველეს ყოვლისა, განპირობებული უნდა იყოს მარცვლის ექვსჯერადი დაწვრილმანებით. თუ Al₂O₃-ის კონცენტრაცია შეადგენს 0,85 მოც.% და $D > \Lambda$, პლასტიკურობის შემდგომი შემცირება და $\sigma_{0,2}$ -ის ზრდა კონტროლირდება დისლოკაციების ურთიერთქმედების მექანიზმით მყარ არადეფორმირებულ ნანონაწილაკებთან.

6.6 სურათზე წარმოდგენილია 720 და 500°C ტემპერატურებზე დასმული Cu-ZrB₂ და Cu-Mo ორფაზა კონდენსატების დენადობის ზღვარის მნიშვნელობები 20°C ტემპერატურაზე.

შესრულებულია პირობა $D > \Lambda$. მეორე ფაზის 3-5 მოც.% ინტერვალში შეინიშნება დენადობის ზღვარის ($\sigma_{0,2}$) დაახლოებით თხუთმეტჯერადი გაზრდა სუფთა სპილენძის დენადობის ზღვართან (50 მგპა) შედარებით. ამასთან, პლასტიკურობა რამდენიმე პროცენტის დონეზე შენარჩუნებული.

სივრცით დაცენტრებული და წახნაგდაცენტრებული კრისტალური გისოსის მქონე ლითონების ფუძეზე ფორმირებული სქელი კონდენსატების სტრუქტურისა და მექანიკური თვისებების ანალიზმა, რომ-



სურ. 6.6. Cu-Mo (1) და Cu-ZrB₂ (2) ორფაზა კონდენსატების დენადობის ზღვარი 20°C ტემპერატურაზე

ლებიც შეიცავს 5-10 მოც.% არადეფორმირებადი მეორე ფაზის ნანონაწილაკებს ცხადყო, რომ მათი დენადობის ზღვარი შეიძლება შემდეგი თანაფარდობით იყოს წარმოდგენილი:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_{0\text{დეფ}} + \frac{\alpha G_m b_m}{\Lambda}, \quad (6.3)$$

სადაც $\sigma_{0\text{დეფ}}$, G_m და b_m შესაბამისად არის მატრიცის დენადობის ზღვარი, ძვრის მოდული და ბიურგერსის ვექტორი.

$\alpha = 25-40$ კოეფიციენტი, რომელიც უმნიშვნელოდ არის დამოკიდებული ნანონაწილაკების ფორმასა და ბუნებაზე.

რადგან $\Lambda = \frac{2d}{3f}$, ზემოთ წარმოდგენილი გამოსახულება შეიძლება შემდეგი სახით ჩაიწეროს:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_{0\text{დეფ}} + \frac{\beta \cdot G_m \cdot b_m}{d} f \quad (6.4)$$

β კოეფიციენტი მდებარეობს ზღვრებში 38-60.

ზემოთ განხილული ორფაზა მასალები მაღალ მექანიკურ თვისებებს გაზრდილ ტემპერატურაზეც ინარჩუნებს, კერძოდ, ცოცხადობის პირობებში.

მექანიკური თვისებების მეორე ექსტრემუმი დადგენილია ორფაზა კონდენსატებში, რომლებიც შეიცავს 60-80% დისპერსიულ ნაწილაკებს მატრიცასთან შედარებით უფრო მაღალი დრეკადობის (ძვრის) მოდულით. ანალოგიურ სტრუქტურებში ნაწილაკებს შორის საშუალო თავისუფალი მანძილი Λ დაახლოებით ნაწილაკებს შორის λ მანძილის საშუალო მნიშვნელობის ტოლია ანუ სრულდება მეორე სტრუქტურული პირობა – $\Lambda = \lambda$. ამ პირობისათვის მეორე ფაზის შემცველობა მოცულობით პროცენტებში შეიძლება შეფასდეს, თუ მივიღებთ, რომ

$$\lambda = \sqrt{\frac{2}{3f}} \cdot d(1-f). \quad (6.5)$$

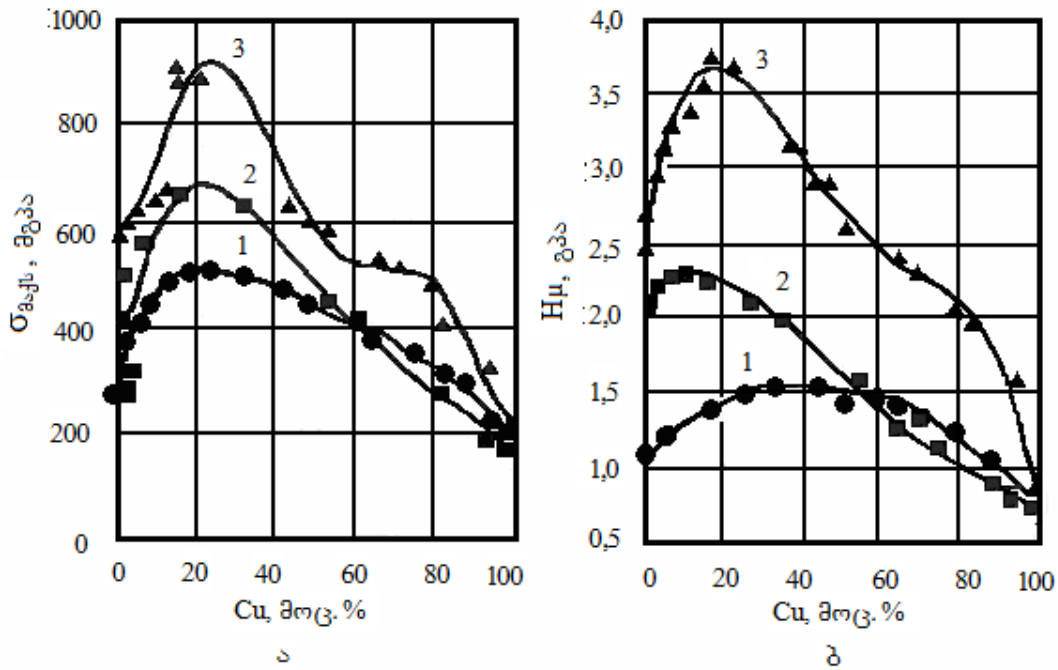
გამოთვლებით ადვილად მიიღება, რომ მეორე ფაზის მოცულობითი წილი მოცემული პირობისათვის $f \approx 0,66$.

აღსანიშნავია აგრეთვე, რომ როდესაც $\Lambda = \lambda$, სამართლიანია თანაფარდობა:

$$\Lambda = \lambda = 0,34d. \quad (6.6)$$

6.7 სურათზე წარმოდგენილია Fe-Cu, Cr-Cu და Mo-Cu ორფაზა კონდენსატებში სიმტკიცისა და მიკროსისალის ცვლილების ხასიათი სპილენძის შემცველობაზე

დამოკიდებულებით. კონდენსატები მიღებულია კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი ტიგელიდან აორთქლებისა და ორთქლის ნაკადის შემდგომი კონდენსაციით. ფუძეშრის ტემპერატურა შეადგენდა შესაბამისად 600°C, 850°C და 950°C, კონდენსატების სისქე - 0,8-1,2 მმ. Mo, Cr და Fe-ის მარცვლების საშუალო ზომა შესაბამის კონდენსატებში 20 მოც% Cu-ის შემცველობისას დაახლოებით 1 მკმ-ის ტოლია, სპილენძის შუაშრის სიგანე ~ 0,3 მკმ.



სურ. 6.7. სიმტკიცის ზღვარისა (ა) და მიკროსისაღის (ბ) ცვლილების ხასიათი Fe-Cu (1), Cr-Cu (2) და Mo-Cu (3) ორფაზა კონდენსატებში 20°C ტემპერატურაზე სპილენძის შემცველობაზე დამოკიდებულებით

ანალოგიური ორფაზა კონდენსატების დენადობის ზღვარი აღნიშნულ კონცენტრაციულ ინტერვალში შეიძლება შემდეგი გამოსახულებით შეფასდეს:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_{0,1} + \frac{20 \cdot G_1 \cdot b_1}{d_1} f_1, \quad (6.7)$$

სადაც $\sigma_{0,1}$, G_1 , b_1 , f_1 და d_1 შესაბამისად არის დენადობის ზღვარი, ძვრის მოდული, ბიურგერსის ვექტორი, მაღალმოდულური ფაზის მოცულობითი წილი და ნაწილაკების ზომა. აღნიშნული კონდენსატების პლასტიკურობა და ნგრევის სიბლანტე, უპირველეს ყოვლისა, მაღალმოდულური ფაზის ინდივიდუალურ თვისებებზე, მის ზომებზე, ფორმასა და მოცულობაში მისი განაწილების ხასიათზეა დამოკიდებული. ცალკეული ნაწილაკების შეზრდა ჩონჩხედის ფორმის წარმონაქმნებად მკვეთრად ამცირებს აღნიშნული თვისებების დონეს.

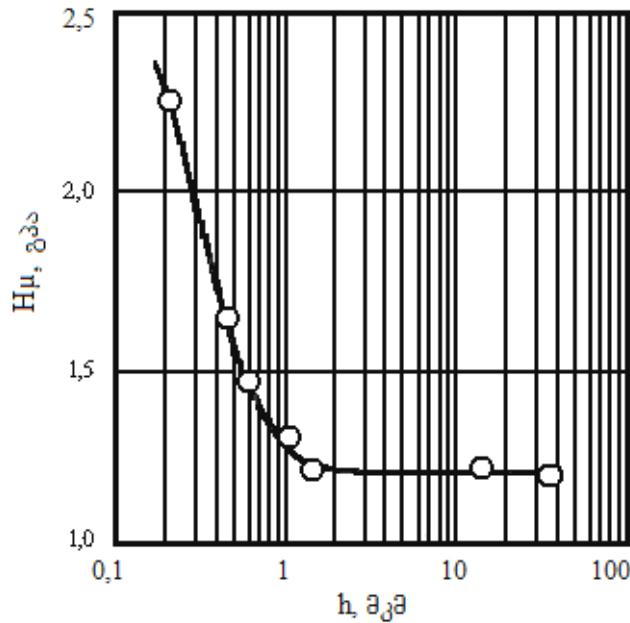
სიმტკიცის ანალოგიური მაქსიმუმებია მიღებული TiC-Ti, TiC-Mo, Be-Al კონდენსატებში. სიმტკიცისა და ნგრევის სიბლანტის მაქსიმუმები მაღალმოდულური ფაზის 60-80 მოც.% შემცველობის ინტერვალში დაფიქსირებულია აგრეთვე TiB₂-ZrO₂, Al₂O₃-ZrC ორფაზა კომპოზიტებში, რომლებიც დისპერსიული ფხენილების შეცხობით არის მიღებული.

სტრუქტურისა და თვისებების ზომის ეფექტი დამახასიათებელია აგრეთვე მრავალშრიანი მასალების ფართო კლასისთვის, რომლებიც მიიღება საწყისი არაორგანული მასალების ელექტრონულ-სხივური აორთქლებით. როგორც ცნობილია, ფენებს შორის გამყოფი ზედაპირი ხანგრძლივად მოქმედი დაძაბულობის წყარო და ეფექტური ბარიერია დისლოკაციების მოძრაობის გზაზე. ამიტომ მრავალშრიანი მასალები შეიძლება იყოს მაღალმტკიცე ოთახის ტემპერატურაზე და მხურვალ-მტკიცე მაღალ ტემპერატურაზე. ფენათა სისქე არის ერთ-ერთი მთავარი პარამეტრი, რომელიც მრავალშრიანი მასალის თვისებებს განსაზღვრავს.

6.8 სურათზე წარმოდგენილია მიკროსისალის (H_μ) ცვლილების ხასიათი Fe/Cu მიკროფენოვან, მრავალშრიან კონდენსატებში ურთიერთმონაცვლე რკინისა და სპილენძის ფენათა სისქეზე (h) დამოკიდებულებით. მიკროსისალის მკვეთრი ზრდა შეინიშნება ისეთ კონდენსატებში, რომლებშიც შრეების სისქე არ აღემატება 2 მკმ-ს. ანალოგიურად იზრდება მრავალშრიანი კონდენსატების სიმტკიცის მახასიათებლები. თანაბარსისქიანი მიკროფენოვანი Fe/Cu, Cr/Cu და Mo/Cu კონდენსატების მექანიკური თვისებების კვლევა უჩვენა, რომ დენადობის ზღვარსა (σ_{0,2}) და ფენების სისქეს (h) შორის ურთიერთკავშირი შეიძლება შემდეგი დამოკიდებულებით წარმოვადგინოთ:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + \frac{15 \cdot G \cdot B}{h}, \quad (6.8)$$

სადაც σ₀, G და b შესაბამისად არის მაღალმოდულური ფენის (Fe, Cr ან Mo) დენადობის ზღვარი, ძვრის მოდული და კრისტალური გისოსის ბიურგერის ვექტორი. მაგალითად, Fe/Cu წყვილისათვის, როდესაც G_{Fe}=81 გპა, b_{Fe}=0,248 ნმ, h=0,5 მკმ და σ₀=150 მპა, დენადობის ზღვარი ტოლი იქნება 750 მგპა. თანაბარსისქიანი შრეობრივი აგებულების Fe/Cu კონდენსატების ცოცვადობის დამყარებული სინქარე 600°C-ზე და 60 მგპა წნევის დროს 100-ჯერ უფრო ნაკლებია სუფთა რკინის ცოცვადობის დამყარებულ სინქარესთან შედარებით.



სურ. 6.8. Fe-Cu მიკროშრეობრივი კონდენსატის მიკროსისაღე ურთიერთმონაცვლე ფენების სისქეზე დამოკიდებულებით

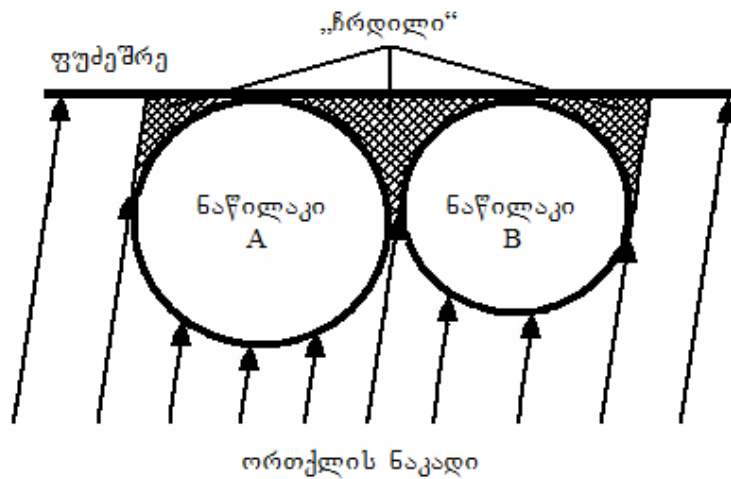
Ni16Cr5Al/10მოც.%NbC და Ni6Al12Mo/23მოც.%Mo მიკროშრეობრივი კონდენსატების მექანიკური თვისებები აღემატება, ხოლო 1000⁰C ტემპერატურაზე უახლოვდება ЖС6Л მსურვალმტკიცე ნიკელიანი შენადნობის მექანიკური თვისებების მნიშვნელობას. იმედია, ახლო მომავალში არაორგანული ნივთიერებების აორთქლებისა და კონდენსაციის გზით მიღებული იქნება ახალი, განსაკუთრებით მსურვალმტკიცე მრავალშრიანი, „შენადნობი/კერამიკა“, „შენადნობი/ოქსიდი“ ტიპის მასალები.

აღსანიშნავია, რომ თხელ (1-2 მკმ-ზე ნაკლები) მიკროფენიან, მრავალშრიან მასალებს მაღალ ტემპერატურაზე აქვს მიდრეკილება ზეპლასტიკურობისადმი უწყვეტი ფენების დაშლის გამო.

მიკროშრეობრივ კომპოზიტებში სითბოგადაცემა და თერმული გაფართოება ასევე შიძლება ფართო დიაპაზონში რეგულირდებოდეს შრეების მასალათა შესაბამისად შერჩევის გზით.

ორთქლის ფაზიდან დასმის გზით შესაძლებელია აგრეთვე ნანო და მიკროგანზომილების ფორიანი არაორგანული მასალების მიღება ფორიანობის ფართო დიაპაზონში. ორთქლის ფაზის არაწონასწორული კონდენსაციის პირობებში ფორების ფორმირების მთელი რიგი მექანიზმები არსებობს. ფორიანობის წარმოქმნის

ერთ-ერთი მექანიზმი ბაზირებულია ე.წ. „დაჩრდილვის“ ეფექტზე. ჩანასახის აღმოცენებისა და მისი სხვადასხვა კრისტალოგრაფიული წახნაგების სხვადასხვა სიჩქარით შემდგომი ზრდის პროცესში კონდენსაციის ზედაპირზე გარკვეული მიკრორეალიეფი ფორმირდება. წახნაგები და მიკროშვერილები, რომლებიც მაქსიმალური სიჩქარით იზრდება, ჩრდილავს ზედაპირის მეზობელ უბნებს საორთქლებლის მხრიდან (ეკრანირებას უკეთებს ორთქლის ნაკადს), რის შედეგადაც შინაგანი სიცარიელები წარმოიქმნება. „დაჩრდილვის“ ეფექტი ძლიერდება, თუ კონდენსაციის ზედაპირზე ორთქლის ნაკადის დაცემის კუთხე ნაკლებია 90° , ან ჩაისახება და იზრდება მეორე ფაზის ნაწილაკები (სურ. 6.9). ამ მექანიზმის ზემოქმედებით შეიძლება აიხსნას ფორიანობის მაღალი დონე Al_2O_3 და ZrO_2 კონდენსატებში, რომლებიც პოლიმორფული ფაზების ისეთ მოდიფიკაციებს შეიცავს, როგორებიცაა, მაგალითად, $\gamma-Al_2O_3$ და $\alpha-Al_2O_3$ ალუმინის ოქსიდის კონდენსატებში.

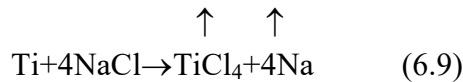


სურ. 6.9. „დაჩრდილვის“ ზონის სქემა კონდენსაციის ზედაპირზე მზარდი A და B ნაწილაკების არეში

ფუძემარის T_s ტემპერატურით, კონდენსაციის სიჩქარითა და, განსაკუთრებით, ორთქლის ნაკადში სხვადასხვა ნივთიერების დანამატების შეყვანით კონდენსატებში შეიძლება ფორების რაოდენობის, ზომებისა და სივრცეში მათი განაწილების რეგულირება. კონდენსატის ფორმირებისა და მისი შემდგომი თერმული დამუშავების სტადიაში ფორიანობის განვითარებაზე ზემოქმედების ხასიათის მიხედვით დანამატები პირობითად სამ დიდ ჯგუფად შეიძლება დაიყოს:

1. დანამატები, რომლებიც პრაქტიკულად არ ურთიერთქმედებს ძირითად (კონდენსატის) კომპონენტთან და მის მოცულობაში მეორე ფაზის ნაწილაკების სახით რჩება. მაგალითად, ZrO_2+Ni ; $ZrO_2+Al_2O_3$.

2. დანამატები, რომლებიც ურთიერთქმედებს ძირითად კომპონენტთან (ან კომპონენტებთან) ფაზათა შორის საზღვარზე და კონდენსატის ფორმირების პროცესში პრაქტიკულად სრულად ხდება მათი მოცილება. მაგალითად, Al, Ti, Si, Zr, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ კონდენსატებისათვის ასეთ დანამატებს შეიძლება მივაკუთვნოთ NaCl ან Cl. ასეთი დანამატების თანაობისას ხდება ზედაპირის და, უპირველეს ყოვლისა, კრისტალიტების საზღვრების მოწამლვა რეაქციის პროდუქტების მოცილებით (აორთქლებით):

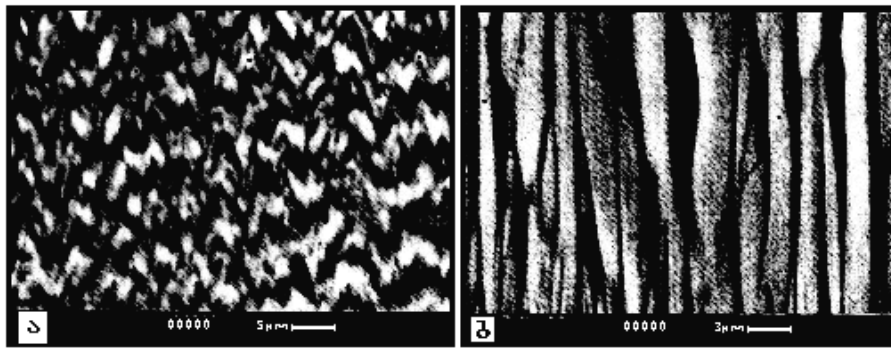


3. დანამატები, რომლებიც ძირითად კომპონენტთან მარტივი ან რთული რეაქციების მიმდინარეობით ურთიერთქმედებს, მათ შორის ორფაზა სტრუქტურების წარმოქმნით წონასწორული დიაგრამების შესაბამისად, ან კონდენსატის ფორმირების ყველა სტადიაზე (შემდგომი თერმული დამუშავების ოპერაციის ჩათვლით) აირადი პროდუქტების წარმოქმნითა და მათი მოცილებით. ეს არის ლითონური და კერამიკული კონდენსატების დანამატების მეტად ფართო ჯგუფი. მაგალითად, ZrO₂-სათვის ასეთ დანამატებს შეიძლება მივაკუთვნოთ Zr, B, C, იშვიათი მიწა ელემენტების ძნელდნობადი ოქსიდები, კარბიდები და ბორიდები.

6.10 სურათზე წარმოდგენილია ფორიანი სტრუქტურების მაგალითები ZrO₂-ის ფუძეზე ფორმირებულ კონდენსატებში.

სტრუქტურის რეგულირების ახალ შესაძლებლობებს იძლევა დასმის სხვადასხვა ტექნოლოგიური ვარიანტები. მაგალითად, როდესაც ორთქლის ფაზაში შეყვანილია ისეთი დანამატები, რომელთა დნობის ტემპერატურა ნაკლებია ფუძეშრის (ლითონის ან კერამიკული მასალის კონდენსაციის ზედაპირის) ტემპერატურაზე (Ts). ასეთ პირობებში კონდენსაციის ზედაპირზე იქმნება დამატებული ნივთიერების თხელი თხევადი ფენის წარმოქმნის შესაძლებლობა. სითხესა და კონდენსაციის ზედაპირს შორის ურთიერთქმედების პროცესები – ზედაპირის დასველება, სითხის განღვრა და გახსნა ფუძეშრის მასალაში - აქტიურ ზემოქმედებას ახდენს კონდენსატის სტრუქტურის ფორმირების პირობებზე.

„ძნელდნობადი ლითონი – ლითონური დანამატი“ ან „ძნელდნობადი კერამიკა – ლითონური დანამატი“ კომპოზიციებისათვის დამახასიათებელია ლითონური ფაზის სეგრეგაციის უბნების წარმოქმნა კრისტალიტების საზღვრებში, კერძოდ, კაპილარული გაუღწეობისა და მასის დაჩქარებული გადატანით კრისტალიტების დეფექტურ საზღვრებში.

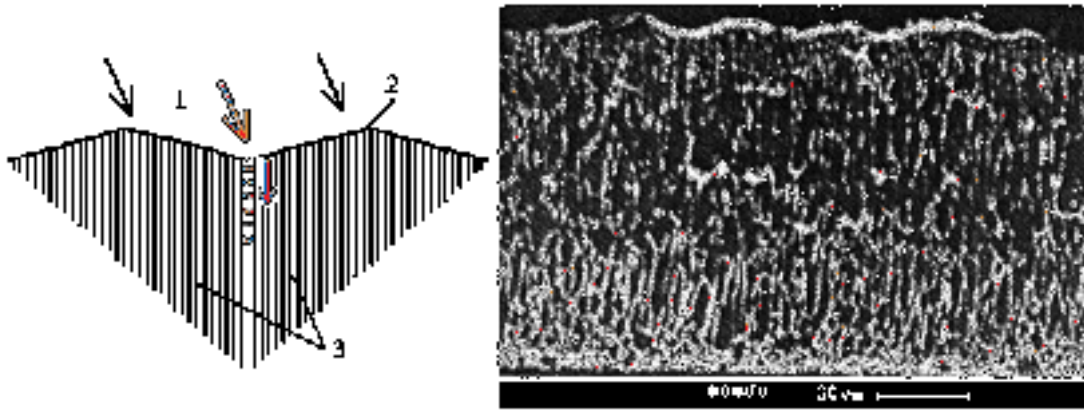


სურ. 6.10. ფორიანი სტრუქტურები ZrO_2 -ის კონდენსატებში
(7 წონ.% Y_2O_3)Ni-ის (ა) და NaCl-ის დანამატებით (ბ)

6.11 ა სურათზე სქემატურად არის წარმოდგენილი ორი კრისტალიტის საზღვარი და თხევადი ფაზის მოძრაობის მიმართულება კაპილარის (კრისტალთშორისი ფორის) გასწვრივ. ბ სურზე კი ნაჩვენებია $1000^{\circ}C$ -მდე გახურებულ ფუძეშრეზე კონდენსირებული, 0,12 მმ სისქის TiC+10წონ.%Cu დანაფარის მიკროსტრუქტურა. დასმის სიხქარე შეადგენდა ~ 4 მკმ/წთ. დასმა ხორციელდებოდა ორ ეტაპად. თავდაპირველად ხდებოდა 60 მკმ სისქის ტიტანის კარბიდის (TiC) კონდენსაცია, შემდეგ კი ტიტანის ორთქლის უწყვეტ ნაკადს მეორე ტიგელიდან სპილენძის ორთქლს ურევდნენ. შერეული ორთქლის ნაკადის (TiC+Cu) დასმა გრძელდებოდა მანამ, სანამ კონდენსირებული ფენის სისქე 120 მკმ-ს არ მიაღწევდა. როგორც გამომდინარეობს მიკროსტრუქტურის ხასიათიდან, TiC+Cu ფენის კონდენსაციის პარალელურად მოხდა სპილენძის შეჭრა ტიტანის კარბიდის სვეტოვანი კრისტალიტების მარცვალთსაზღვრულ ზონაში TiC კონდენსატის ქვედა ფენის მთელ სისქეში. ტიტანის კარბიდის სვეტოვანი კრისტალების საშუალო სიგანე 4-5 მკმ-ს შეადგენს, სპილენძის კრისტალთშორისი შუაშრე კი 0,2 მკმ-ზე ნაკლებია. რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მონაცემების თანახმად, სპილენძის შუაშრე შეიცავს Cu_4Ti ინტერმეტალიდების მცირე რაოდენობას.

ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ სპილენძისა და კალის მცირე დანამატები (4-5 მოც.%) პრაქტიკულად არავითარ გავლენას არ ახდენს TiC და TiB_2 -ის მიკროსისალეზე, მაგრამ ადაბლებს მათ მიდრეკილებას მყიფე რღვევისადმი.

სავარაუდოა, რომ სხვა თხევადფაზიანი დანამატები, როგორებიცაა, მაგალითად, Al, Ag, იშვიათი მიწა ლითონები და მათი შენადნობები, უნდა ხასიათდებოდეს მეტად ეფექტური გაუღენთის უნარით ორთქლის ფაზიდან კერმეტების, კარბიდების, ბორიდების, ოქსიდებისა თუ Cr, Nb, Mo, Ta, W-ის ფუძეზე ლითონური სისტემების დასმის პროცესში. ზოგიერთ ვარიანტში, მაგალითად, ფორიანი მატრიცის



სურ. 4.11. ა - სტრუქტურული დიაგრამა, ბ - სტრუქტურული მიკროგრაფი. 1 - ალუმინის ნარევი 2 - ალუმინის ფენა 3 - სტრუქტურული კომპონენტების ფენა. —
 ბ - სტრუქტურული მიკროგრაფის მასშტაბი

მისაღებად, კონდენსატის დასმის შემდეგ შესაძლებელია დანამატის მოცილება ქიმიური მოწამვლის გზით.

ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგიით შესაძლებელია, 3-4 დამოუკიდებელი ტიპიდან სხვადასხვა ნივთიერების აორთქლებისა და ორთქლის ნაკადების შემდგომი კონდენსაციის გზით ფირის გასწვრივ ან მის განივკვეთში შედგენილობითა და სტრუქტურით არაერთგვაროვანი, გრადიენტული განაწილების მქონე დანაფარის მიღება. თუმცა დამის პროცესის სიმარტივიდან და ეკონომიკური მიზანშეწონილობიდან გამომდინარე, ეს ამოცანა განსხვავებული ტექნოლოგიური ხერხის გამოყენებითაც შეიძლება გადაწყდეს, მაგალითად, სხვადასხვა ნივთიერების ნარევის აორთქლებით ერთი ტიპიდან. ნივთიერებათა ნარევი სპეციალური ტაბლეტების ან კომპოზიციური ზოდების სახით მზადდება. გრადიენტული დანაფარების შედგენილობა, სტრუქტურა და, შესაბამისად, თვისებები, ნარევის კომპონენტებისა და მათი რაოდენობის რაციონალური შერჩევით შეიძლება დაპროგრამირდეს.

მაგალითად, ნიკელის შენადნობების ფუძემდებელი თერმობარიერული (ფუძე ZrO_2) ზედაპირული კერამიკული ფენის დასმისათვის ($T_s=1000^{\circ}C$) შემოთავაზებულია კომპონენტების შემდეგი კრებული: $Al-Cr-ZrO_2(7\%Y_2O_3)$ და $Al-Cr-Al_2O_3-ZrO_2(7\%Y_2O_3)$. აორთქლების ტემპერატურაზე აღნიშნული კომპონენტების ორთქლის დრეკადობა მცირდება შემდეგი მიმართულებით: $Al \rightarrow ZrO_2(7\%Y_2O_3)$. ამიტომ ტაბლეტიდან ან კომპოზიციური ზოდიდან მათი აორთქლება შერჩევით მიმდინარეობს. თავდაპირველად ორთქლდება Al , შემდეგ - Cr , Al_2O_3 , ხოლო დამამთავრებელ სტადიაზე - ZrO_2 ,

(7%Y₂O₃). შედეგად ფუქეშრეზე ფორმირდება კონდენსატი გრადიენტული შედგენილობითა და სტრუქტურით სისქის მიხედვით.

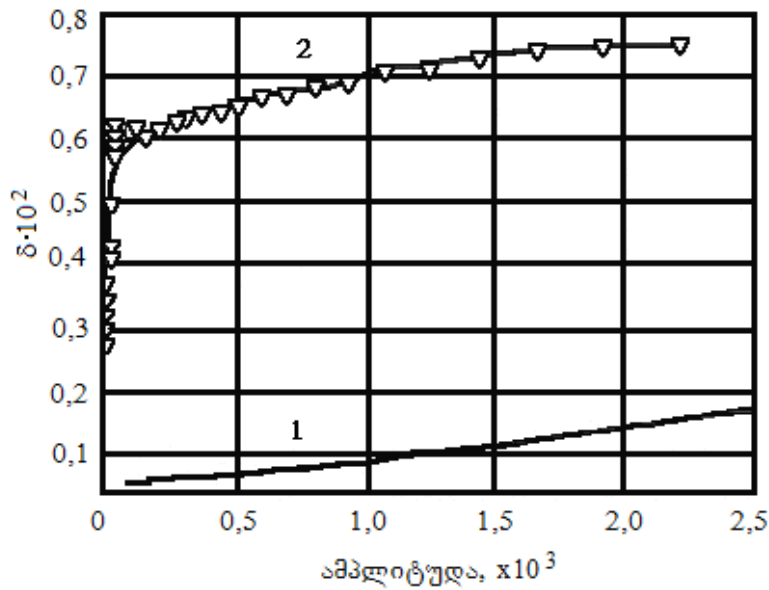
ალუმინის დნობის (კრისტალიზაციის) ტემპერატურა (660⁰C) ნაკლებია კონდენსაციის ტემპერატურასთან (Ts) შედარებით. ამიტომ ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე ალუმინის თხევადი ფირი წარმოიქმნება, რომელიც ურთიერთქმედებს მხურვალ-მტკიცე ნიკელის შენადნობის ფუქეშრესთან მხურვალმედვი გარდამავალი ფენის წარმოქმნით. გარდამავალი ფენა უზრუნველყოფს ფუქეშრესა და დანაფარს შორის გაზრდილ ადჰეზიურ სიმტკიცეს. ზედაპირული, სვეტოვანი აგებულებისა და მიკროფოროვანი სტრუქტურის მქონე ZrO₂ (7%Y₂O₃) კერამიკული შრე, რომლის სისქე 0,15-0,20 მმ აღწევს, გარანტირებულად უზრუნველყოფს აირტურბინის სხვადასხვა დანიშნულების, მაღალ ტემპერატურაზე მომუშავე კვანძების ეფექტურ თბურ დაცვას.

ნანოზომის სტრუქტურის მქონე, გრადიენტული დანაფარის მაგალითად შეიძლება განვიხილოთ Sn-Cr-MgO სისტემა. მისი აორთქლება ერთი ტიპელიდან ხორციელდება, კონდენსაცია – Ts=300-350⁰C-მდე გახურებულ ტიტანის შენადნობის ნაკეთობის ზედაპირზე. კალის დნობის ტემპერატურაა 232⁰C, ამიტომ კონდენსაცია მიმდინარეობს თხევადი ფაზის გავლით. დანაფარის ზედა ფენის მიკროსისალე, რომელიც 75-80 წონით% MgO-ს შეიცავს, 14-16 გპა-ის ტოლია. დანაფარის ცენტრალური ზონა მრავალფაზიანი ნანოკრისტალური აგებულებისაა, რომელსაც მექანიკური ენერჯის გაბნევისა და დეფორმირებადი ტანის მექანიკური რხევების ჩაქრობის დიდი უნარი გააჩნია ანუ ხასიათდება მადემფირებელი უნარით.

6.12 სურათზე წარმოდგენილია 40 მკმ სისქის ანალოგიური დანაფარის მადემფირებელი (ბ) უნარის ამპლიტუდური დამოკიდებულება. დანაფარი დასმულია 2 მმ სისქის Ti-6Al-4V შენადნობის ფირფიტაზე. მისი მახასიათებლები დაუფარავი ნიმუშის მახასიათებლებთან არის შედარებული.

წარმოდგენილი მაგალითი იმის ნათელი დემონსტრაციაა, რომ ძნელად შეთავსებადი თვისებები – სისალე და მასთან დაკავშირებული ცვეთამედგობა და ეროზიული მდგრადობა ერთი მხრივ, და დემფირება მეორე მხრივ, შეიძლება ერთ გრადიენტულ დანაფარში იყოს შეთავსებული.

სავარაუდოა, რომ მსგავსი კლასის დანაფარებში კალა შეიძლება სხვა დაბალმოდულიანი, ქრომში ნაკლებად ხსნადი დანამატებით შეიცვალოს, მაგალითად, ლანთანით, ცერიუმით, სამარიუმით, ნეოდიუმით, ხოლო ზედა ფენები – უფრო სალი კერამიკით.



სურ. 6.12. Sn-Cr-MgO გრადიენტული ნანოკრისტალური დანაფარის მადემფირებელი (δ) უნარის ამპლიტუდური დამოკიდებულება.
 1. ნიმუში დანაფარის გარეშე. 2. ნიმუში დანაფარით

მასალათა ზემოთ წარმოდგენილი ახალი სტრუქტურები და დანაფარები არ ამოწურავს ელექტრონულ-სხივური ორთქლფაზური ტექნოლოგიის შესაძლებლობებს. ამას უნდა დაემატოს კვაზიკრისტალური და კონსტრუქციული დანაფარები სისქით 1-5 მმ, რომელთა დასმაც ასევე ორთქლის ფაზიდან არის შესაძლებელი.

თუ ერთ-ერთ ასაორთქლებელ არაორგანულ ნივთიერებას – A-ს ან B-ს (იხ. სურ. 2.12, ბ), შევცვლით ორგანული C ნივთიერებით, მაშინ მკვლევარები მიიღებენ ახალი ლითონის ან კერამიკულორგანული კომპოზიციის ახალ ვარიანტს.

7. ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგიის გამოყენების ზოგიერთი ახალი სფერო

7.1. რენტგენოსტრუქტურულად ამოწმებულ ფხვნილთა მიწებისა და პლაკირების ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგია

ნანოტექნოლოგია არის მეცნიერების ახალი სფერო, რომელიც აქტიურად ვითარდება მსოფლიოში უკანასკნელი ათი-თხუთმეტი წლის განმავლობაში. ტერმინი „ნანოტექნოლოგია“ დღეს უკვე ფართო გაგებით გამოიყენება და იგი მოიცავს ნანომეცნიერებასაც, როგორც სხვადასხვა დარგში ნანომიმართულებებით დაგროვილი სისტემატიზებული ცოდნის სინთეზს.

ნანოტექნოლოგიით შესაძლებელია მოწყობილობის შექმნა ისეთი სტრუქტურული ელემენტებით, რომელთა ზომები 10-100 ნანომეტრის ფარგლებში იცვლება ($1\text{ნმ}=10^{-9}\text{ მ}$). როგორც ცნობილია, მარცვლის ზომა მნიშვნელოვნად განსაზღვრავს საკონსტრუქციო მასალების ფიზიკურ-მექანიკურ თვისებებს. ნანოზომების ინტერვალში კი მასალებს სრულიად ახალი თვისებები უჩნდება, ხოლო არსებული კი მნიშვნელოვნად, ხშირად კარდინალურად იცვლება.

ფირის სისქე და ფხვნილის დისპერსიულობის ხარისხი მზა ნაკეთობის პრაქტიკულად ყველა მახასიათებელზე ახდენს გავლენას. ნანოგანზომილების ლითონურ ფაზებში შემჩნეულია მექანიკური, ელექტრული, თბური, მაგნიტური, ოპტიკური და სხვა თვისებების უნიკალური შეხამება. მაგალითად, თხელ ფირებში ან ნაწილაკებში, რომელთა ზომა 1000\AA -ის რიგისაა, დაფიქსირებულია სიმტკიცის მახასიათებლების ზრდა მათი ზედაპირის სრულყოფილებისაგან დამოუკიდებლად. ამის ახსნა შესაძლებელია იმ მოსაზრებით, რომ აგრეგატების მცირე ზომები არ არის საკმარისი დისლოკაციების ჩასახვისა და განვითარებისათვის. უფრო მეტიც, თუ დისლოკაცია ფირის ზრდის პროცესში წარმოიქმნება, იგი არ გამოიწვევს მის დეფორმაციას. $1500\text{-}2000\text{\AA}$ ზომის ფორებშიც კი არ ხდება დისლოკაციის გადაადგილება 1%-მდე დრეკადი დეფორმაციის პირობებში.

რაც უფრო წვრილდისპერსიულია ფხვნილი, მით უფრო მკვრივი და მტკიცე ნაკეთობა მიიღება, ფხვნილთა შეცხობის ტემპერატურა კი მნიშვნელოვნად იწვევს დაბლა სტანდარტულ გრანულომეტრულ ფხვნილებთან შედარებით. სპილენძისა და ოქროს ფხვნილების დაწნეხითა და შეცხობით დამზადებულ ნიმუშებში, სადაც ფხვნილების მარცვლის ზომა არ აღემატება 1 მკმ-ს, ნიმუშის სიმტკიცე თეორიულს უახლოვდება.

ერთეული ნანომეტრის ზომის სილიციუმისა და გერმანიუმის კრისტალები ძაბვის მოდებისას ეფექტურად ასხივებს სინათლეს მაშინ, როდესაც ~10 ნმ-ზე მეტი ზომის იგივე მასალები ელექტროლუმინესცენციისათვის უვარგისი ხდება. ლითონები, რომლებზეც ნანონაწილაკებია დატანილი, მაკროობიექტებისგან განსხვავდებული, სიბლანტისა და სიმტკიცის კარგი შეხამებითა და გაზრდილი თვისებებით ხასიათდება.

სწორედ ამ ახალი, მცირე ზომებით განპირობებული თვისებების ბაზაზე შექმნილ მასალებს, სისტემებს და მათი მიღების მეთოდებს იკვლევს ნანოტექნოლოგია. ამის საფუძველზე დაიწყო ჩამოყალიბება აგრეთვე მეცნიერების ახალმა მიმართულებამ – ნანომასალათმცოდნეობამ. ნანოგანზომილება იმდენად განსხვავებულ და უნიკალურ თვისებებს ანიჭებს მასალას, რომ მეცნიერები ფიქრობენ მასალების დახასიათებისათვის შედგენილობასა, სტრუქტურასა და თვისებებთან ერთად შემოღებული იყოს მეოთხე პარამეტრიც – დისპერსიულობის ხარისხი.

ჯერ კიდევ მეტად ძნელია კონცეპტუალურად განისაზღვროს ნანომეცნიერების პოზიცია, რადგან მკაფიოდ და გასაგებად არ არის განსაზღვრული „ნანოტექნოლოგიისა“ და „ნანომასალის“ არსი. მიუხედავად ამისა, მოწინავე ქვეყნების მიერ მნიშვნელოვან პრიორიტეტად აღიარებული ეს მიმართულება ადამიანის ყოფა-ცხოვრების ყველა სფეროს რევოლუციური ნახტომით განვითარების იმედს იძლევა, რასაც უკვე დღეისათვის მიღწეული შედეგებიც ადასტურებს. ამდენად, მეცნიერება ნანომასალების შესახებ მეტად პერსპექტიული მიმართულებაა მთელ მსოფლიოში.

კრისტალიზაციის ზოგადი კანონზომიერებებიდან გამომდინარე, ნანოკრისტალური აგებულების ნაწილაკების ჩამოყალიბებისათვის უზრუნველყოფილი უნდა იყოს კრისტალიზაციის ცენტრთა დიდი რიცხვისა და ამ ცენტრებიდან კრისტალების ზრდის დაბალი სიჩქარის ურთიერთშეხამება. ჩანასახთა რიცხვის გაზრდა შესაძლებელია, მაგალითად, სითხის მნიშვნელოვანი გადაცივებით, ორთქლის ნაკადის გადაჯერებითა და გადაცივებით, ორგანული მუაგების მარილების გადახურებით და ა.შ.

ფუძემდის დაბალტემპერატურულ პირობებში ფაზათა წარმოქმნის თავისებურებების შესწავლისას დადგინდა, რომ +70°C-ის ქვემოთ სუფთა ლითონების (Ni, Co, Ti, Mo) ორთქლის ნაკადის კონდენსაციის შედეგად ფორმირდება რენტგენოსტრუქტურულად ამორფული ფხვნილები. თუ ფხვნილი მიღებულია ისეთ პირობებში, რომელიც ძლიერად არაწონასწორული მდგომარეობის ფიქსირებას განაპირობებს, მისი შემადგენელი ნაწილაკების სტრუქტურა პრაქტიკულად სრულად იქნება

მოკლებული ატომების შორ წესრიგს და ჩამოყალიბებული ამორფული ფაზები შეიძლება თერმოდინამიკურად სტაბილური აღმოჩნდეს. წინააღმდეგ შემთხვევაში ულტრადისპერსიულ გარემოში სტრუქტურული რელაქსაცია დაიწყება და ატომების გადაჯგუფების წყალობით სტრუქტურა მოცემული პირობებისათვის მდგრად მდგომარეობას მიუახლოვდება.

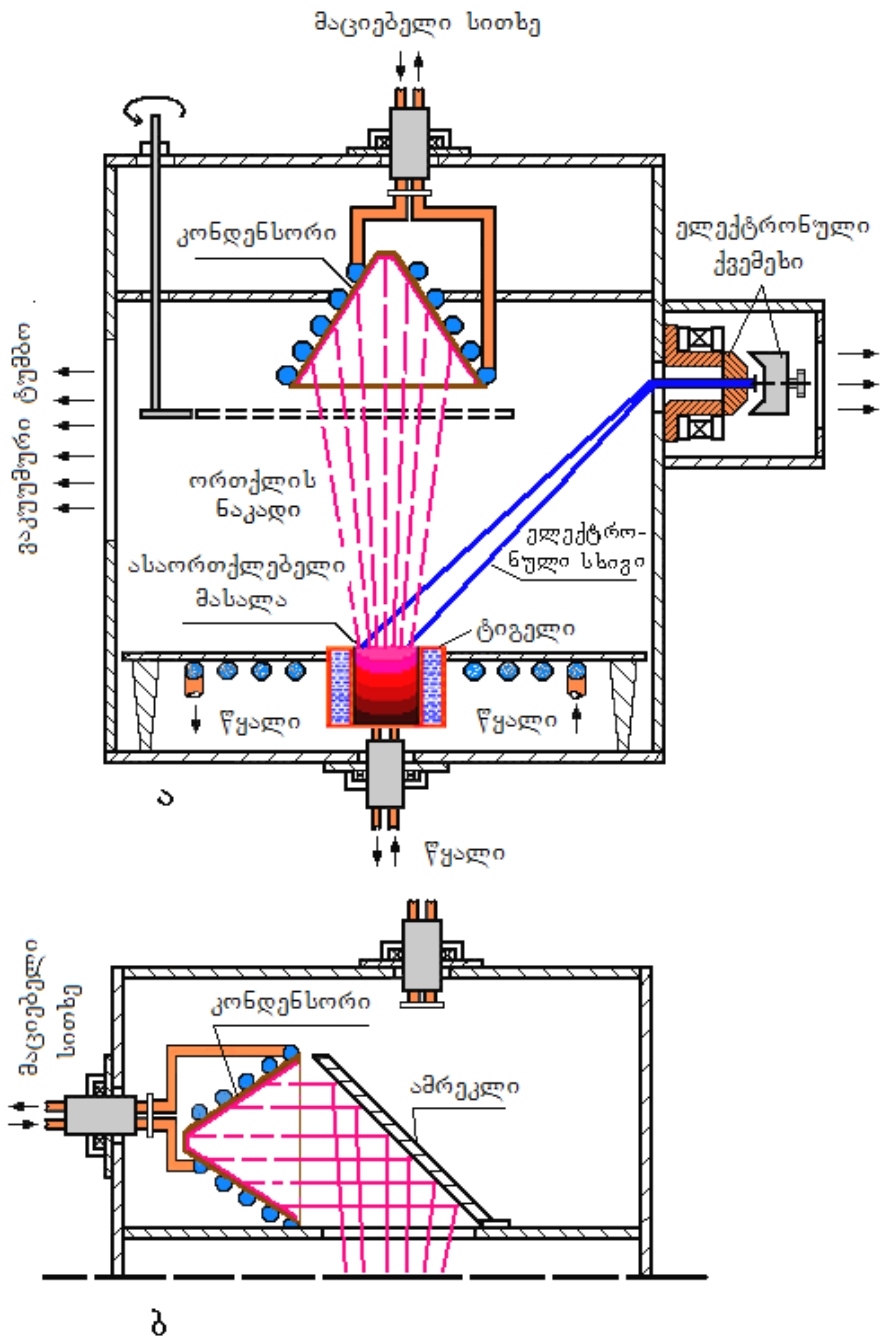
პირდაპირ კონდენსაციასთან შედარებით უფრო მნიშვნელოვანი გადაცივების მიღწევას შესაძლებელი გახურებული ზედაპირიდან (რეფლექტორიდან) არეკლილი ორთქლის ნაკადის მართვით. რეფლექტორი საშუალებას იძლევა ორთქლის ნაკადი მიემართოს ეკრანირებულ ნაკვეთურში განთავსებულ, სასურველ ტემპერატურამდე გადაცივებულ ზედაპირზე, სადაც მოხდება მისი შემდგომი კონდენსაცია. დადგენილია, რომ ლითონების უმრავლესობის, მათ შორის ნიკელის, კობალტის, ტიტანის, სპილენძისა და რკინის ატომების უკუაორთქლება უფრო ადვილად ხორციელდება $T_s/T_{დნ} > (0,75-0,8)$ ტემპერატურამდე გახურებული მოლიბდენის, ვოლფრამის ან ალუმინის ოქსიდის (Al_2O_3) გაპრიალებული ზედაპირებიდან.

ამგვარად, სუფთა ლითონებისა და სხვადასხვა ნაერთის რენტგენოსტრუქტურულად ამორფული, ნანოკრისტალური სტრუქტურის მქონე ფხვნილთა მიღება შესაძლებელია განხორციელდეს ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგიით. პროცესის ერთ-ერთი ძირითადი ფაქტორი ორთქლის ნაკადის გადაჯერების ხარისხი და ფუძემდრის ტემპერატურა არის, რომელიც უნდა აკმაყოფილებდეს პირობას: $T_s/T_{დნ} \leq 0,3$.

7.1 სურათზე წარმოდგენილია ლითონების აორთქლებისა და ორთქლის ნაკადის შემდგომი კონდენსაციის გზით რენტგენოსტრუქტურულად ამორფულ ფხვნილთა მიღების სქემა პირდაპირი კონდენსაციისა (ა) და ამრეკლის (ბ) გამოყენებით. მეორე შემთხვევაში კონდენსორი გამოტანილია აორთქლების ზონიდან, რის გამოც იგი ნაკლებად ხურდება საორთქლებლიდან გამოსხივებული უზარმაზარი სითბოს ნაკადით და მნიშვნელოვლად უფრო დიდი გადაცივების ხარისხის მიღწევას უზრუნველყოფს.

კონდენსორის გასაცივებლად გამოიყენება წყალი ან თხევადი აზოტი. პირველ შემთხვევაში კონდენსორის ტემპერატურა არ აღემატება $50-60^{\circ}C$, ხოლო თხევადი აზოტი შესაძლებლობას იძლევა ზედაპირი $\sim (-60)^{\circ}C$ -მდე გადაცივდეს.

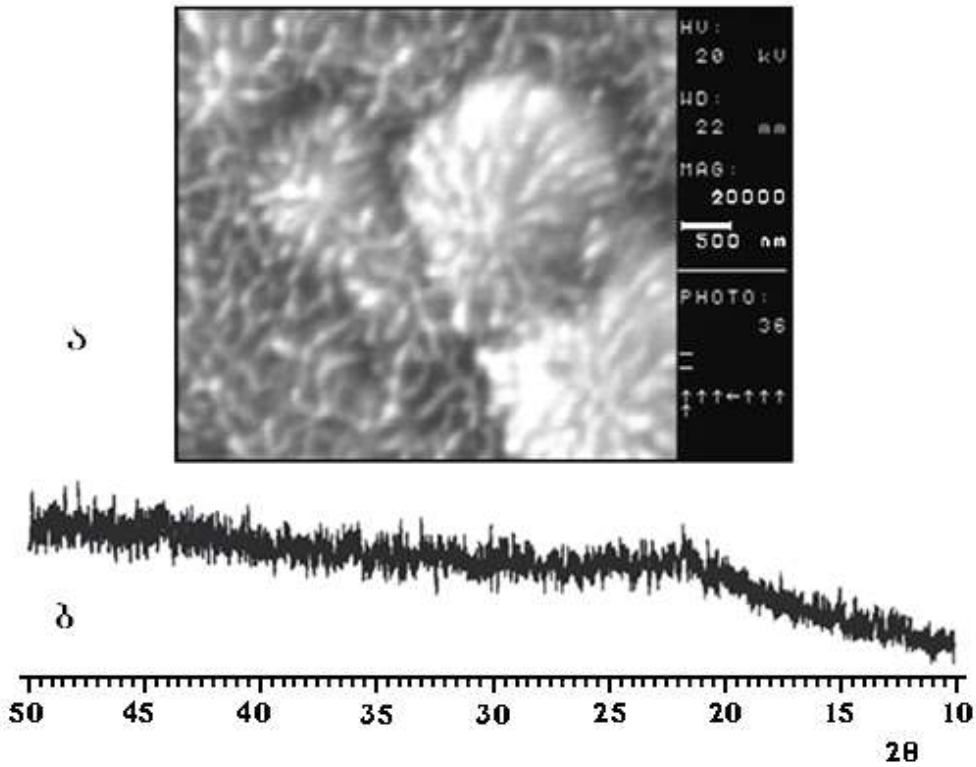
კობალტის ფხვნილის ელექტრონულმიკროსკოპული კვლევით მულაუნდება ნანოსტრუქტურის არაერთგვაროვანი აგებულება – ნებისმიერად გაბნეულ, წვრილდისპერსიულ ნაწილაკებთან ერთად შეინიშნება მსხვილი, სფეროიდულთან მიახლოე-



სურ. 7.1. რენტგენოსტრუქტურულად ამორფული (ნანოკრისტალური) ფხენილთა მიღების სქემა
 ა – პირდაპირი კონდენსაციით;
 ბ – რეფლექტორის გამოყენებით

ბული წარმონაქმნები (სურ. 7.2, ა). ასეთი ნანოსტრუქტურა მიუთითებს სხვადასხვა ორიენტაციის მქონე, ზომებით ახლოს მდგომი ნანონაწილაკების ერთ აგრეგატად გაერთიანებაზე. თუ გავითვალისწინებთ იმ ფაქტს, რომ გადაცივებულ ფუძემრეზე ორთქლის ნაკადის ადსორბცია მიმდინარეობს ტემპერატურული აკომოდაციით, ლითონურ ფირთა ფორმირებისას კი ზედაპირული მიგრაციის პროცესები არ შეინიშნება 200°C-ის ქვემოთ, ნაკლებად უნდა ველოდეთ კონდენსორზე მოხვედრილი ატო-

მების თვითდიფუზიას. ამიტომ შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ცალკეული ნანონაწილაკების ფორმირება უნდა ხორციელდებოდეს ორთქლის შემადგენელი ფრაგმენტების უშუალოდ კონდენსირზე მოხვედრის შედეგად, ხოლო მათგან შედგენილი აგრეგატებისა – ორთქლის ნაკადში, რომლებიც შემდგომში ფუქემრის ზედაპირზე ფიქსირდება.

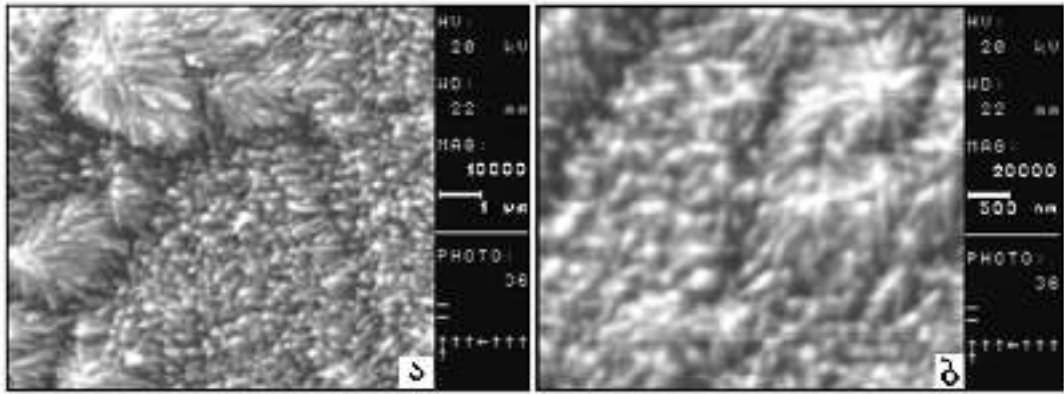


სურ. 7.2. კობალტის კონდენსატის ნანოსტრუქტურა (ა) და დიფრაქციული სურათი (ბ)

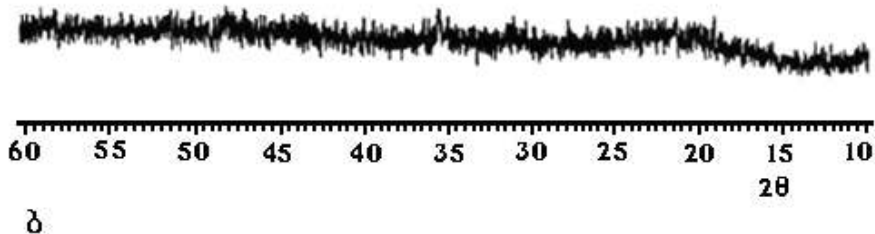
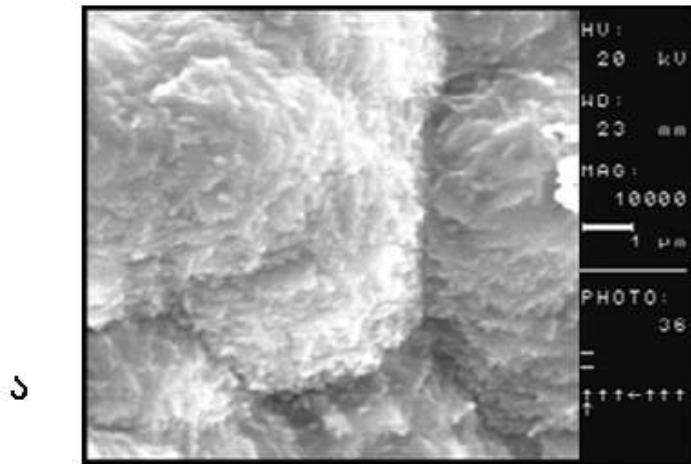
რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მონაცემები ადასტურებს კობალტის ფხვნილის რენტგენოსტრუქტურულად ამორფულ აგებულებას (სურ. 7.2, ბ).

ანალოგიურად, ნიკელის კონდენსირებულ ფხვნილშიც მუდამდება ნანონაწილაკების თავმოყრის უბნები, რომლებიც გუმბათისებრი ფორმის ანსამბლებს ქმნის (სურ. 7.3). მათ შორის სივრცე შევსებულია ფუქემრის მიმართ ნორმალურად ორიენტირებული, წაგრძელებული ფორმის წარმონაქმნებით, რომლებიც ლიტერატურაში ნანოტყეების სახელწოდებითაა ცნობილი.

ნანონაწილაკები სხვადასხვა ძალის ზემოქმედებით რაღაც მოცულობაში იყრის თავს და აგრეგატებად ერთიანდება. ამიტომ ლიტერატურაში მცირე ნაწილაკების არეს განიხილავენ, როგორც ფორიანი აგებულების აგრეგატების „ღრუბელს“,



სურ. 7.3. ჩიკელის კონდენსატის მიკრო (ა) და ნანოსტრუქტურა (ბ)

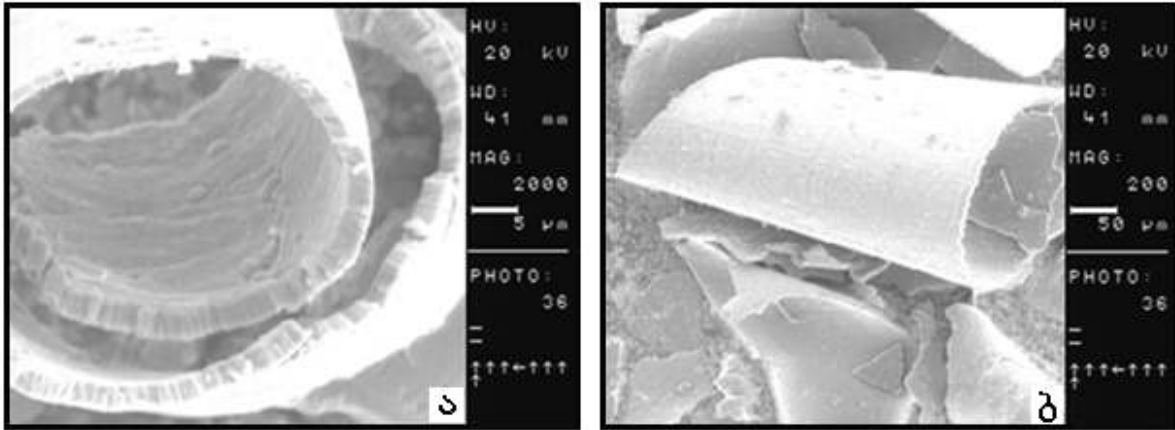


სურ. 7.4. ტიტანის კონდენსატის მიკროსტრუქტურა (ა) და დიფრაქციული სურათი (ბ)

რომელსაც გარდა გარეგანი გეომეტრიული ფორმისა, შინაგანი ზედაპირიც გააჩნია. ასეთი მორფოლოგიაა დაფიქსირებული ტიტანის რენტგენოსტრუქტურულად ამორფულ ფხენილებში (სურ. 7.4).

მნიშვნელოვანი გადაცივების შემთხვევაში, უარყოფით ტემპერატურებზე, ბუნებრივად უნდა ველოდეთ როგორც ფხენილთა დისპერსიულობის ხარისხის, ისე აგრეგირებისადმი მათი მიდრეკილების გაზრდას. ასეთ პირობებში ფომირებული კონდენსატები ძლიერად დაძაბული მდგომარეობით ხასიათდება, რაც იწვევს ნანონაწილაკებისათვის დამახასიათებელი სწორი ღეროსებრი ფორმიდან გადახ-

რას. უფრო მეტიც, ზოგიერთ უბანში კონგლომერატები დახვეულია და ცილინდრულთან მიახლოებულ ფორმას ღებულობს (სურ. 7.5). მოცემულ შემთხვევაშიც დასტურდება კონდენსირებული ფაზების რენტგენოსტრუქტურულად ამორფული მდგომარეობა.

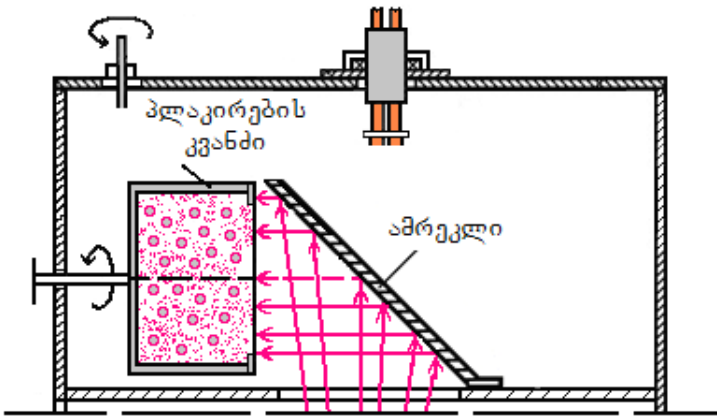


სურ. 7.5. ძლიერად გადაცივებული ნიკელისა (ა) და კობალტის (ბ) კონდენსატების მიკროსტრუქტურა. $t_{\text{კ}} \approx (-60^{\circ}\text{C})$

როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, ფუძეშრის (კონდენსორის) ზედაპირის სტრუქტურა, აგებულება და ტემპერატურა ანუ ბუნებრივი ზედაპირი და მისი ფიზიკური ბუნება, კონდენსატის ფორმირების პროცესზე არსებით გავლენას კრისტალიზაციის საწყის სტადიაში ახდენს, როდესაც ჩანასახის წარმოქმნა მიმდინარეობს. კონდენსირებადი ფენის სისქის ზრდასთან ერთად ფუძეშრის გავლენა კონდენსატის აგებულებასა და თვისებებზე თანდათან სუსტდება და რაღაც $d_{\text{კ}}$ კრიტიკული სისქის მიღწევის შემდეგ იგი პრაქტიკულად ქრება. ამ მომენტიდან პირველხარისხოვან მნიშვნელობას რეკონსტრუირებული, რეალური ზედაპირი და ორთქლ-ფაზური ტექნოლოგიის ძირითადი ფაქტორები ღებულობს. კონდენსაციის ზედაპირზე მცირდება გადაცივების ხარისხი, კრისტალიტების ზომა კი იზრდება. აღნიშნული მახასიათებლების (კონდენსირებული ფენის სისქე $d_{\text{კ}}$, ფუძეშრის ტემპერატურა $T_{\text{კ}}$) კრიტიკული მნიშვნელობების მიღწევის შემდეგ იწყება ამორფული აგებულების ფირის გადასვლა კრისტალურში, ხოლო ნანოზომის კრისტალიტები გამოდის ნანოგანზომილების დიაპაზონიდან. აქედან გამომდინარე, რენტგენოსტრუქტურულად ამორფული და ნანოკრისტალური ფხვნილებისა და დანაფარების წარმოების ელექტრონულ-სხივურ ტექნოლოგიაში ერთ-ერთი უმთავრესი პირობა კონდენსირებული ფენის $d_{\text{კ}}$ კრიტიკული სისქის ექსპერიმენტულად დადგენა არის. კრიტიკული სისქის მიღწევის შემდეგ პროცესი ან უნდა

შეწყდეს ან კონდენსორი განთავისუფლდეს მასზე ფორმირებული ფხვნილისაგან და პროცესი განახლდეს ტექნოლოგიის საწყისი პარამეტრების აღდგენის შემდეგ.

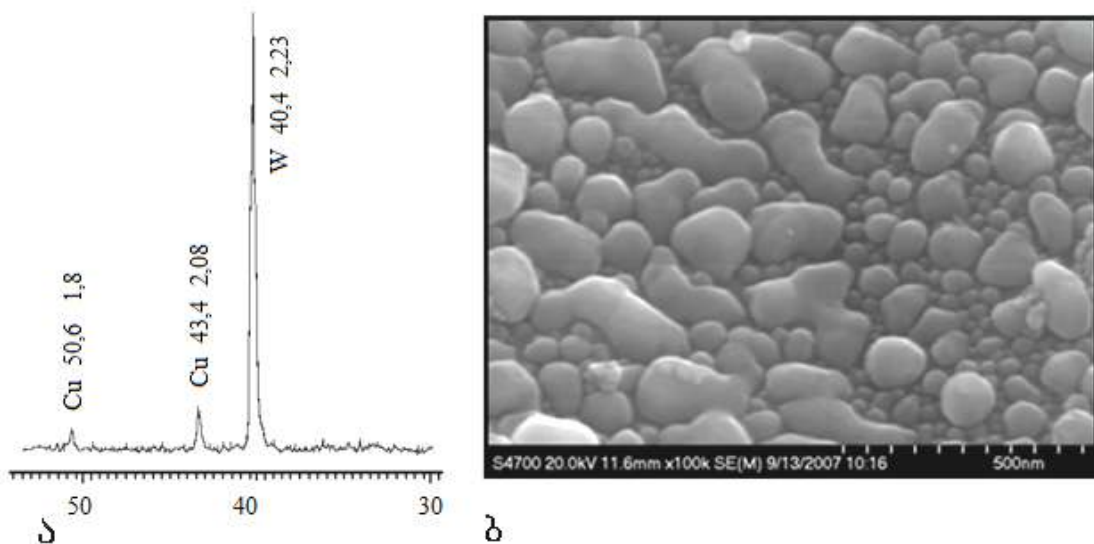
7.1 ბ სურათზე წარმოდგენილი სქემით შესაძლებელია განხორციელდეს აგრეთვე ფხვნილთა პლაკირების პროცესი. ამისათვის საჭიროა კონდენსორი პლაკირების კვანძით შეიცვალოს (სურ. 7. 6). დასაპლაკირებელი ფხვნილი პლაკირების



სურ. 7.6. ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგიით ფხვნილთა პლაკირების სქემა

კვანძში იყრება. რეფლექტორის ზედაპირიდან არეკლილი ორთქლის ნაკადი იცვლის მიმართულებას, პლაკირების კვანძის შიგა მოცულობაში მიემართება და შეწონილ მდგომარეობაში მყოფი ფხვნილის შემადგენელი ნაწილაკების მთელ ზედაპირზე კონდენსირდება. ტექნოლოგიური პროცესის პარამეტრების ზუსტი გაანგარიშებისა და

დაცვის შემთხვევაში ნაწილაკების მთელ ზედაპირზე ფორმირდება მეტად ერთგვაროვანი, თანაბარი სისქის პლაკირებული შრე შეუთავსებელ წყვილებს შორისაც კი. 7.7 სურათზე მაგალითის სახით წარმოდგენილია სპილენძით პლაკირებული ვოლფრამის ფხვნილის დიფრაქციული სურათი (ა) და მიკროსტრუქტურა (ბ).

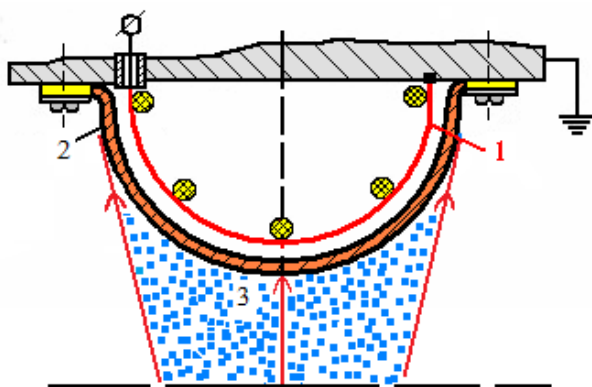


სურ. 7.7. სპილენძით პლაკირებული ვოლფრამის ფხვნილის დიფრაქციული სურათი (ა) და მიკროსტრუქტურა (ბ)

7.2. დენამტარ მავთულზე მაღალტემპერატურული ელექტროსაიზოლაციო დანაფარის დატანის ტექნოლოგია

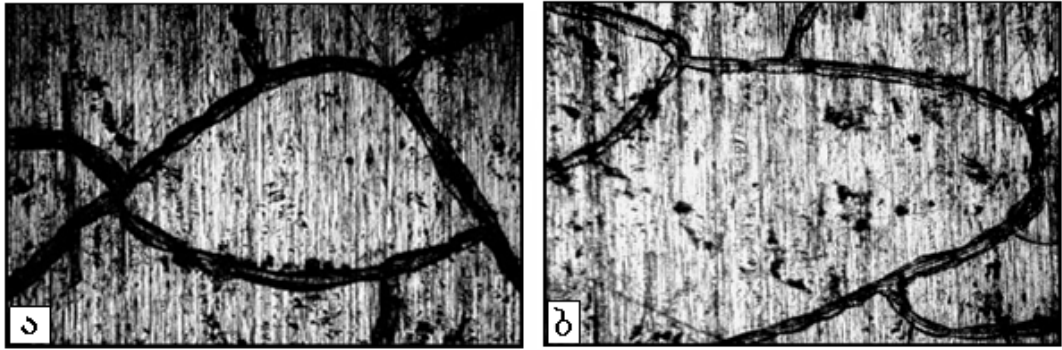
ტექნიკის განვითარების თანამედროვე ტემპმა გაზრდილი მოთხოვნები წაუყენა ელექტროსაიზოლაციო მასალებს. ამ მოთხოვნებიდან ძირითადია დანაფარის სტრუქტურისა და სიმკვრივის ერთგვაროვნება ნაკეთობის მთელ ზედაპირზე, ფუძეშრესთან კარგი შეჭიდულობა, რამაც უნდა განაპირობოს ნაკეთობის მთლიანობის შენარჩუნება ნიშანცვლადი დატვირთვებისა და მრავალჯერადი გახურება-გაცივების ციკლის შემდეგ, არ უნდა გამოჰყოფდეს აირებს გაზრდილ ტემპერატურაზე და ღრმა ვაკუუმში. ამ მოთხოვნებს კარგად აკმაყოფილებს ალუმინის ოქსიდი და ცირკონიუმის დიოქსიდი შესაბამისად ალუმინისა და სპილენძის დენამტარ ფუძეშრეებზე. აღსანიშნავია, რომ ორთქლის ფაზიდან კონდენსირებული ალუმინის ოქსიდის ელექტროსაიზოლაციო თვისებები მნიშვნელოვნად აღემატება ოქსიდირებული ალუმინის მავთულის ელექტროსაიზოლაციო მახასიათებლებს, რაც პროცესს მეტად კონკურენტუნარიანს ხდის.

ცილინდრულ ზედაპირებზე როგორც ლითონური, ისე არალითონური მასალების დასმის პროცესში დანაფარის სტრუქტურასა და ფუნქციურ მახასიათებლებზე მოქმედი ფაქტორებიდან პირველხარისხოვან როლს ფუძეშრეზე ორთქლის ნაკადის დაცემის კუთხე თამაშობს. ამ პარამეტრის შესწავლა მეტად მოხერხებულია ნახევარცილინდრული ზედაპირის მქონე მახურებლის გამოყენებით ჩატარდეს (სურ. 7.8). მოწყობილობა უზრუნველყოფს ფუძეშრეზე ორთქლის ნაკადის დაცემას 90° -დან 10° -მდე კუთხეების დიაპაზონში. სახურებელ ფილაზე ფუძეშრის თხელი ფირი სათანადო ნიღბით მაგრდება. წინასწარი გახურების ტემპერატურა შეირჩევა ფუძეშრისა და დასაფარი მასალების ბუნების გათვალისწინებით.



სურ. 7.8. ნახევარცილინდრულ ზედაპირზე ორთქლის ნაკადის კონდენსაციის სქემა.
1 - მახურებელი; 2 - ფუძეშრე; 3 - ორთქლის ნაკადი

დადგენილია, რომ ფუძეშრის ზედაპირზე ორთქლის ნაკადის დაცემის კუთხის შემცირებით 90° -დან 10° -მდე კონდენსაციის სისქე მცირდება 60-70%-ით, ვითარდება სტრუქტურული (გეომეტრიული) ანიზოტროპია (სურ. 7.9), ოქსიდურ დანაფარებში ფორიანობა დაახლოებით 10%-დან 50%-მდე იზრდება და მკვეთრად იცვლება ელექტროსაიზო-



სურ. 7.9. ალუმინის ოქსიდის ზედაპირის მაკროსტრუქტურა. x70.
 ძვრის საზღვრისგან წარმოქმნილი ბადის მკვეთრად გამოსატული გეომეტრიული
 ანიზოტროპია.
 ორთქლის ნაკადის დაცემის კუთხე: ა – 90°; ბ – 80-60°

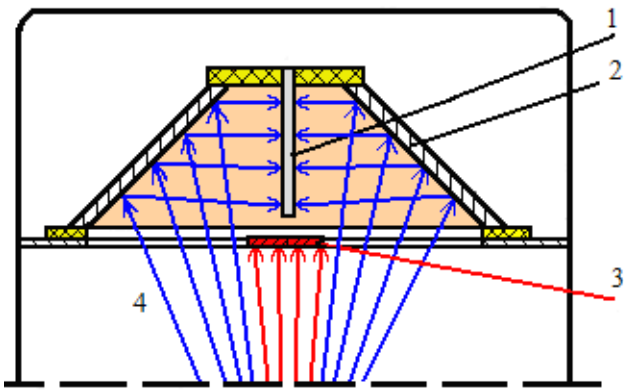
ლაციო მახასიათებლები. ზოგიერთ ოქსიდში შეინიშნება აგრეთვე ფაზათა ურთიერთშეფარდების ცვლილება.

მართალია, თვისებათა ცვლილების ხასიათს როგორც ფუძემშრის მასალა, ისე კონდენსირებადი მასალის ბუნება და ფაზური შედგენილობა განსაზღვრავს, მაგრამ ყველა შემთხვევაში ორთქლის ნაკადის დაცემის კუთხის გავლენა კონდენსატის თვისებებზე ყველაზე მკვეთრად ოქსიდურ დანაფარებში მუდგდება.

ცილინდრული ფორმის ზედაპირზე, მათ შორის მავთულზე, თანაბარი სისქის, ხარისხოვანი, ერთგვაროვანი სტრუქტურისა და შედგენილობის დანაფარის მისაღებად აუცილებელია ისეთი პირობების შექმნა, რომელიც უზრუნველყოფს დასაფარი ზედაპირის ყველა წერტილში ორთქლის ნაკადის დაცემას ოპტიმალური კუთხეების დიაპაზონში, რომელიც $90 \pm 30^\circ$ შეადგენს. აღნიშნულ ზღვრებს გარეთ კონდენსატის სტრუქტურა და ფუნქციონალური თვისებები, აგრეთვე დანაფარსა და ფუძემშრეს შორის ადჰეზიის (შეჭიდულობის) ხარისხი უარესდება და კომპოზიტი საექსპლუატაციოდ გამოუსადეგარი ხდება.

ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგია შესაძლებლობას იძლევა მარტივად გადაიჭრას აღნიშნული ამოცანა სპეციალური კონსტრუქციის ამრეკლი მოწყობილობის გამოყენებით (სურ. 7.10).

ელექტრონულ-სხივური დანადგარის ტექნოლოგიურ ნაკვეთურში ამრეკლი (2, სურ. 7.10) და საორთქლებელი ტიგელი მასში მოთავსებული ასაორთქლებელი მასალით თანაღერძულად არის განთავსებული. ამრეკლს აქვს წაკვეთილი კონუსის ფორმა წვეროსთან მდებარე კუთხით $80-90^\circ$. დასაფარი მასალა, მაგალითად, მავთული (1), ვერტიკალურად თავსდება ამრეკლის ცენტრალურ ზონაში. ამრეკლის ფუ-



სურ. 7.10. დანაფარის დასმის სქემა ამრეკლი მოწყობილობის გამოყენებით.
 1 – დასაფარი მავთული; 2 – ამრეკლი;
 3 – დამცავი ეკრანი; 4 – ორთქლის ნაკადი

ძის სიბრტყეში, ასევე თანადერძულად, დაყენებულია ეკრანი (3), რომელიც ამუხრუჭებს ორთქლის ფაზის ცენტრალურ ნაკადს და გამოორიცხავს მავთულის ზედაპირზე მის დაცემას არასასურველი კუთხით. დაფარვის ზონაში მოხვედრილი ორთქლის ნაკადის დანარჩენი ნაწილი სრულად აირეკლება კრიტიკულ ტემპერატურამდე გახურებული ამრეკლის ზედაპირიდან, მიემართება მოწყობილობის ცენტრალურ ზონაში და კონდენსირ-

დება ოპტიმალურ ტემპერატურამდე გახურებული მავთულის ზედაპირზე.

როგორც ჩანს, ორთქლის ფაზის კონდენსაცია განხილულ ციკლში ერთდროულად მიმდინარეობს მავთულის მთელ ზედაპირზე, რაც მნიშვნელოვნად ამარტივებს და აჩქარებს ტექნოლოგიურ პროცესს. ამრეკლის კონსტრუქცია უზრუნველყოფს ორთქლის ნაკადის დაცემას ცილინდრული ზედაპირის ნებისმიერ წერტილში 75-დან 90⁰-მდე კუთხით, რაც ზრდის ფუძემდებელსა და კონდენსატს შორის შეჭიდულობის ხარისხს, დანაფარის სტრუქტურისა და აგებულების ერთგვაროვნებას დაფარვის მთელ ზედაპირზე და არა მარტო ლითონური, არამედ არალითონური დანაფარების მიღების შესაძლებლობასაც იძლევა. ამრეკლის ფორმის შეცვლით შესაძლებელია განხორციელდეს განსხვავებული პროფილის ნაკეთობის, მაგალითად, ფირფიტის ზედაპირებზე დანაფარის ყოველმხრივი დასმა ერთ ტექნოლოგიურ ციკლში.

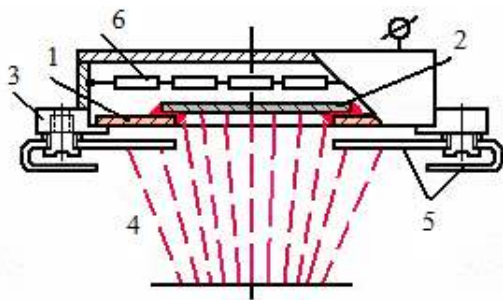
7.3. „ლითონი-ლითონი“ და „ლითონი-კერამიკა“ წყვილის დაბალტემპერატურული შებენიების ელემენტრონულ-სხივური ტექნოლოგია

რეაქტიული დიფუზიის განხილვისას ნახვენები იყო, რომ ერთ-ერთი კომპონენტის, მაგალითად, ტიტანის ორთქლის ნაკადის კონდენსაციისა და რეაქტიული დიფუზიის მიმდინარეობის გზით 750-850⁰C-მდე გახურებულ სპილენძის ფუძემდებელზე შესაძლებელია Ti-Cu სისტემის მეტასტაბილური თხევადი ფაზის ფორმირება. სითხის წარმოქმნის პროცესი უპირატესად იწყება ფირფიტების პირგადადებით შექმ-

ნილ საფეხურებზე. რადგან ფუძეშრის ზედაპირები არ არის ატომურად გლუვი, საუკეთესო პირობები იქმნება ფუძეშრის ზედაპირებზე სითხის განღვრისათვის, რის შედეგადაც მან უნდა შეაესოს ფირფიტებს შორის არსებული ყველა ღრეჩო. ეს ფაქტი განაპირობებს სითხესთან კონტაქტში შემოსული ფუძეშრის ზედაპირების გააქტიურებას ყოველგვარი პლასტიკური დეფორმაციის გარეშე. რადგან სითხე მეტასტაბილურია, მისი წონასწორულთან მიახლოება იწყება ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე ფუძეშრის მასალის გახსნით სითხეში, გაცივების პროცესში კი იგი უზრუნველყოფს ფუძეშრის ერთი მასალიდან მეორემდე გარდამავალი შედგენილობის შუაშრების ჩამოყალიბებას, რაც მათი მტკიცე შეერთების საფუძველს იძლევა.

ეს პრინციპი დაედო საფუძვლად ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგიით ლითონებისა და შეუთავსებელი წყვილების, კერძოდ, ლითონისა და კერამიკის დაბალტემპერატურული (850-900°C) შეერთების (შედულების) ტექნოლოგიას.

7.11 სურათზე წარმოდგენილია ორთქლ-ფაზური ტექნოლოგიით ლითონის ფირფიტების შედულების გამარტივებული სქემა. წინასწარ გაუცხიმოებული და აკრეფილი შესაერთებელი დეტალები (1, 2), სამარჯვზე (3) მაგრდება, რომელიც შე-



სურ. 7.11. ორთქლ-ფაზური ტექნოლოგიით ფირფიტების შეერთების სქემა.

- 1, 2 – შესაერთებელი ფირფიტები; 3 – სამარჯვი;
4 – ლითონის ორთქლის ნაკადი; 5 – ეკრანი;
6 – მასურებელი

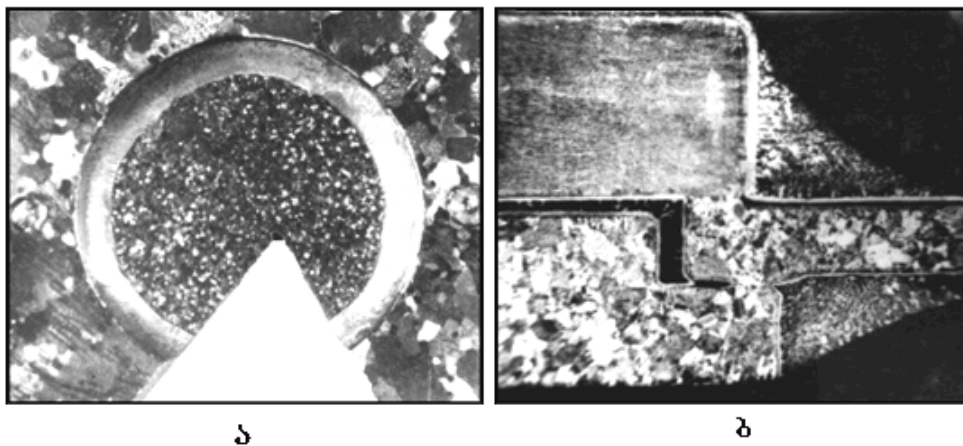
სადულებელი წიბოების ოპტიმალურ ტემპერატურამდე გახურებას უზრუნველყოფს. ის ადგილები, რომლებზეც არ არის სასურველი ორთქლის ნაკადის მოხვედრა, ეკრანირდება (5). ნიმუშის წინასწარი გახურება და შეერთების პროცესის განხორციელება ვაკუუმში მიმდინარეობს, რომლის სიღრმე $(3,33-4,33) \times 10^{-2}$ პა შეადგენს. შეერთების პროცესის სასურველი რეჟიმის

(გაიშვიათების სიღრმე, ფუძეშრის ტემპერატურა, „აქტიური“ ლითონის აორთქლეების სიჩქარე) მიღწევის შემდეგ იხსნება მოძრავი ეკრანი და ორთქლის ნაკადი შესაერთებელი ზედაპირებისკენ მიემართება.

„ტიტანი-ტიტანი“ და „ტიტანი-კერამიკა“ წყვილების შედულებისათვის ექსპერიმენტულად შემდეგი ოპტიმალური რეჟიმია დადგენილი: შესაერთებელი ზედაპირების წინასწარი გახურების ტემპერატურა – 800-850°C; კონდენსირებადი ფაზის (მოცემულ შემთხვევაში სპილენძის) აორთქლების სიჩქარე – 4-5 მკმ/წთ; პროცესის

ხანგრძლივობა – 13-15 წუთი. სხვა კერძო შემთხვევაში პროცესის ხანგრძლივობა ექსპერიმენტულად შეირჩევა. თუმცა სასურველია, რომ პროცესის მართვა (მეტასტაბილური სითხის წარმოქმნისა და შეერთების დამთავრების მომენტის ფიქსირება) არა დროის ხანგრძლივობის მიხედვით, არამედ სათანადო მიმწოდებისა და სარეგისტრაციო ხელსაწყოების გამოყენებით განხორციელდეს.

7.12 სურათზე წარმოდგენილია ზემოთ აღნიშნული რეჟიმით BT20 შენადნობის ფირფიტების შეერთების ზონისა და განივი კვეთის მაკროსტრუქტურა. როგორც წარმოდგენილი სტრუქტურის ხასიათიდან გამომდინარეობს, შეერთების ზონა მაკროსკოპულად მეტად გლუვი, ერთგვაროვანი, უდეფექტო და სისქით თანაბარია (ა). აღსანიშნავია, რომ ტექნოლოგიური პარამეტრების ოპტიმალური მნიშვნელობების დაცვის შემთხვევაში ხარისხოვანი შედუღება ხორციელდება ფირფიტების მთელ საკონტაქტო ზედაპირზე, მათ შორის ორთქლის ნაკადის მიწოდების საპირისპირო მხარესაც, რაც კარგად ჩანს 7.12 ბ სურათზე წარმოდგენილი მაკროსტრუქტურიდან.



სურ. 7.12. BT20 შენადნობის ფირფიტების შეერთებისა (ა, x1) და მიმდებარე ზონების განივი კვეთის მაკროსტრუქტურა (ბ, x12)

ანალოგიური შედეგებია მიღებული „BT20–ალუმინის ოქსიდის კერამიკა“ და „BT20–კერამიკა 22XC“ წყვილების შეერთებისას. ორივე შემთხვევაში შეერთების პროცესი განხორციელებულია გარდამავალი ზონების წარმოქმნის გზით.

როგორც წარმოდგენილი მასალიდან ჩანს, ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგია პასუხობს ყველა იმ გამოწვევას, რომელსაც ტექნიკა ტექნოლოგიების წინაშე აყენებს. მისი შესაძლებლობები ჯერ კიდევ არ არის ამოწურული. ტექნოლოგი-

ის სრული რეალიზაციისათვის საჭიროა პროცესზე მოქმედი, ჯერ კიდევ ამო-
უცნობი და უმართავი პარამეტრების გამომჟღავნება და კვლევა, რამაც შეიძლება
ელექტრონული სხივით ლითონების აორთქლებისა და ორთქლის ნაკადის შე-
მდგომი კონდენსაციის პროცესის გამოყენების არეალი კიდევ უფრო მეტად გა-
აფართოს.

1. Палатник А.С., Сорокин В.К. Основы пленочного полупроводникового материаловедения.: М, «Энергия», 1973 – 294 с.
2. Палатник А.С., Сорокин В.К. Материаловедение в микроэлектронике. М.: «Энергия», 1978 – 277 с.
3. Мовчан Б. А. Электронно-лучевая технология испарения и осаждения из паровой фазы неорганических материалов с аморфной, нано и микроструктурой. Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. 2004, т.2, №4, pp. 1103-1126.
4. Стрикленд-Констэбл Р.Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. Л.: «Недра», 1971 – 310 с .
5. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. Справочник. М.: «Металлургия», 1986 – 342 с.
6. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Кристаллическая структура металлов и сплавов. Справочник. Киев.: «Наукова думка», 1986 – 598 с.
7. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М.: «Металлургия», 1972 – 480 с.
8. Шиллкр З., Гайзиг У., Панцер З. Электронно-лучевая технология. М, «Энергия», 1980, с. 528;
9. Okrosashvili M., Kutelia E., Makharadze T., Topuria M., Peikrishvili A. Phase Formation at Condensation of Vapor Stream and Reaction Diffuzion. 17th Annual Aeromat (Advanced Aerospace Materials and Processes) Conference & Exposition. Abstracts. Aeromat. Seattle, May 15-18, 2006, p. 131;
10. ოქროსაშვილი მ. ნ., ლომაშვილი დ. შ. კონდენსაციის პროცესის ზოგიერთი პარამეტრის კვლევა // სტუ-ს შრომები №2, თბილისი. საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, 1991, გვ. 68-74.
11. Reactive Diffusion In Thin Films /Philibort I/ Appl. Surfase Cci – 1991-53, p.74-81;
12. Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов (окислы). Справочная книга. Л.: «Энергия», 1973.
13. Khakhanashvili. K. G., Tavadze F. N., Shalamberidze O. N., Okrosashvili M. N. and others. Method of Production Two-side Coating on Metallic Strip. Authors Certificate USSR, №1371425, 1987. (Russian);
14. Tavadze F. N., Movchan B. A., Okrosashvili M. N., Lomashvili D. Sh, Razmadze G.L.

Facilities for Coating Under Vacuum. Authors certificate USSR, №1554419, 1989 (Russian);

15. ოქროსაშვილი მ., ფეიქრიშვილი ა., ოქროსაშვილი ი. ნანომეტრული განზომილების ფხვნილთა მიღების ხერხი. პატენტი №P4876, საქართველო, 2006 წ;

16. ოქროსაშვილი მ., ფეიქრიშვილი ა., ოქროსაშვილი ი. ფხვნილთა პლაკირების ხერხი. პატენტი № 4928, საქართველო, 2008 წ;

17. ოქროსაშვილი მ., ქუთელია ე. და სხვ. ლითონებისა და კერამიკული მასალების რჩილვის ხერხი. საპატენტო სიგელი № 334, საქართველო, 1996 წ;

18. Тавадзе Ф.Н., Мовчан Б.А., Окросашвили М.Н. и др. Устройство для нанесения покрытий в вакууме. Авторское свидетельство №1554419, СССР, 1987 г.

შესავალი	3
1. ზოგადი ცნებები ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგიების შესახებ	6
1.1. აორთქლებისა და კონდენსაციის პროცესები	6
1.2. დიფუზიური პროცესები	10
1.2.1. დიფუზიის მექანიზმები	10
1.2.2. დიფუზიის ანიზოტროპია კრისტალებში	15
1.2.3. დიფუზია მყარ სხნარებში	17
1.2.4. რეაქტიული და კონდენსაციით სტიმულირებული დიფუზია	19
2. ელექტრონულ-სხივურ ტექნოლოგიაზე მოქმედი ძირითადი ფაქტორები	22
2.1. ფუძემდრის ტემპერატურა	22
2.2. ფუძემდრის ფიზიკურ-ქიმიური ბუნება	29
2.3. აორთქლების სიჩქარე	36
2.4. გაიშვიათების ხარისხი	40
2.5. დანაფარის სისქე	41
2.6. ორთქლის ნაკადის მოლეკულარული შედგენილობა	42
3. არაწონასწორული მდგომარეობა კონდენსირებულ ფირებში	47
4. ორთქლის ფაზიდან კონდენსაციის მექანიზმები	54
4.1. კონდენსაციის კლასიკური მექანიზმები	54
4.2. ორთქლის ფაზიდან კონდენსაციისა და რეაქტიული დიფუზიით ფაზათა წარმოქმნის მექანიზმები	55
5. დაძველების პროცესი კონდენსირებულ ფირებში	59
6. ორთქლის ფაზიდან კონდენსირებული არაორგანული მასალების სტრუქტურა და თვისებები	67
7. ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგიის გამოყენების ზოგიერთი ახალი სფერო	83
7.1. რენტგენოსტრუქტურულად ამორფულ ფხვნილთა მიღებისა და პლაკირების ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგია	83
7.2. დენგამტარ მავთულზე მაღალტემპერატურული ელექტროსაიზო- ლაციო დანაფარის დატანის ტექნოლოგია	91
7.3. „ლითონი-ლითონი“ და „ლითონი-კერამიკა“ წყვილის დაბალტემ- პერატურული შეერთების ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგია	93
ლიტერატურა	97

რედაქტორი ნ. დოლიძე

გადაეცა წარმოებას 22.01.2018. ხელმოწერილია დასაბეჭდად 26.03.2018. ქაღალდის ზომა 60X84
1/8. პირობითი ნაბეჭდი თაბახი 6,5.

საგამომცემლო სახლი „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, თბილისი, კოსტავას 77

