

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ნინო ჩიჯავაძე

*ბორის, მანბანუმის და სპილენძის ოქსიდების შემცველ  
კომპოზიციებში სტაბილური ელექტრომაგნიტური  
მქონე მინამასალების მიღება და შესწავლა*

სადოქტორო პროგრამა „ქიმიური და ბიოლოგიური ინჟინერია“  
შიფრი 0410

წარმოდგენილია დოქტორის აკადემიური ხარისხის  
მოსაპოვებლად

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი  
თბილისი, 0175, საქართველო

საავტორო უფლება 2018 წელი, ნინო ჩიჯავაძე

## საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

### ქიმიური ტექნოლოგიის და მეტალურგიის ფაკულტეტი

ჩვენ, ქვემოთ ხელისმომწერნი ვადასტურებთ, რომ გავეცანით ნინო ჩიჯავაძის მიერ შესრულებულ სადისერტაციო ნაშრომს დასახელებით: „ბორის, მანგანუმის და სპილენძის ოქსიდების შემცველ კომპოზიციებში სტაბილური ელექტრომახასიათებლების მქონე მინამასალების მიღება და შესწავლა“ და ვაძლევთ რეკომენდაციას საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის „ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის“ სადისერტაციო საბჭოში მის განხილვას დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად.

თებერვალი, 2018 წელი

ხელმძღვანელი: თ. ჭეიშვილი

რეცენზენტი: \_\_\_\_\_

რეცენზენტი: \_\_\_\_\_

რეცენზენტი: \_\_\_\_\_

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

2018 წელი

ავტორი: ნინო ჩიჯავაძე

დასახელება: „ბორის, მანგანუმის და სპილენძის ოქსიდების შემცველ კომპოზიციებში სტაბილური ელექტრომახასიათებლების მქონე მინამასალების მიღება და შესწავლა“

ფაკულტეტი : „ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის“

ხარისხი: დოქტორი

სხდომა ჩატარდა: თებერვალი, 2018 წელი

ინდივიდუალური პიროვნებების ან ინსტიტუტების მიერ შემომოყვანილი დასახელების დისერტაციის გაცნობის მიზნით მოთხოვნის შემთხვევაში მისი არაკომერციული მიზნებით კოპირებისა და გავრცელების უფლება მინიჭებული აქვს საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტს.

ავტორი ინარჩუნებს დანარჩენ საგამომცემლო უფლებებს და არც მთლიანი ნაშრომის და არც მისი ცალკეული კომპონენტების გადაბეჭდვა ან სხვა რაიმე მეთოდით რეპროდუქცია დაუშვებელია ავტორის წერილობითი ნებართვის გარეშე.

ავტორი ირწმუნება, რომ ნაშრომში გამოყენებული საავტორო უფლებებით დაცული მასალებზე მიღებულია შესაბამისი ნებართვა (გარდა ის მცირე ზომის ციტატებისა, რომლებიც მოითხოვენ მხოლოდ სპეციფიურ მიმართებას ლიტერატურის ციტირებაში, როგორც ეს მიღებულია სამეცნიერო ნაშრომების შესრულებისას) და ყველა მათგანზე იღებს პასუხისმგებლობას.

## რეზიუმე

ელექტროტექნიკური დანიშნულების მასალათა მიმართებაში, მათი მრავალსახეობათა არსებობის განმსაზღვრელი ფაქტორი - ფუნქციონალური დანიშნულებაა, რაც წამყვან თვისებათა ერთობლივობით მიიღწევა. ელექტროტექნიკური მასალების გამოყენების სფეროს განსაზღვრავს: ელექტროგამტარობა, წინაღობის ტემპერატურული კოეფიციენტი, ვოლტ-ამპერული მახასიათებლები და სხვა. მასალათა ელექტრომახასიათებლებს შორის წამყვანი ელექტროწინაღობის ტემპერატურული კოეფიციენტია ( $\alpha_T$ ). ცნობილია, რომ ლითონებში  $\alpha_T > 0$ , სუფთა ნახევარგამტარებში  $\alpha_T < 0$ , ხოლო მრავალრიცხოვან შენადნობებში, ლეგირებულ ნახევარგამტარებში, კერამიკაში და ამორფულ მინაში  $\alpha_T$ -ს მნიშვნელობა შეიძლება იყოს როგორც დადებითი, ასევე უარყოფითი სიდიდე. მასალათა მოყვანილი ჩამონათვისათვის  $\alpha_T$ -ს ნიშნის და სიდიდის პროგნოზირება შეუძლებელია და ამიტომ ექსპერიმენტული გზით დადგენას მოითხოვს.

ელექტროტექნიკური დანიშნულების საჭირო  $\alpha_T$ -ს მქონე მასალების მისაღებად ხშირად მიმართავენ ზოგიერთი პოლივალენტური ელემენტის (Cu, Mn, Ni და სხვა) ოქსიდური ნაერთების მაღალტემპერატურულ შეცხოებას, რის შედეგად მიიღება ე.წ. ოქსიდური კერამიკა, რომლიდანაც ტერმისტორები, გამმართველები და სხვა დანიშნულების ნაკეთობა მზადდება. შეცხოების ხერხით მიღებულ ასეთ მასალებს ის თავისებურება ახასიათებს, რომ მათში მეტ-ნაკლები რაოდენობით ფორების არსებობა და მათთან დაკავშირებული ნაკლოვანებები ფიქსირდება.

ჩვენს მიერ ჩასატარებელი კვლევის მიზანს წარმოადგენდა ექსპერიმენტული გზით, პოლივალენტური ოქსიდების შემცველი ნაძნობებიდან და მინის ტექნოლოგიაში მიღებული ხერხებით, მიგველო ამორფულ-კრისტალური, ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში სტაბილური ელექტრომახასიათებლებით გამორჩეული ელექტროტექნიკური მასალები.

საკვლევ ობიექტად შერჩეული იქნა ბორატული ადვილდნობადი  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  და  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემები, რომლებშიც განხორციელდა მასალების სინთეზი მინისწარმომქმნელი  $B_2O_3$ -ს 40, 50 და 60 მოლ. % შემცველობისას. სპილენძის ოქსიდების და მანგანუმის ოქსიდის 10-50% ზღვრებში ჩანაცვლებისა და სინთეზის პირობების ორი ვარიანტისათვის (1000 და 1100°C) მიღებული იქნა ამორფული და ამორფულ-კრისტალური მასალები. მიღებულ მასალებს განესაზღვრათ შემდეგი თვისებები: მოცულობითი და ზედაპირული ელექტროწინაღობა 20 - 300°C ტემპერატურულ ინტერვალში, სითბური გაფართოების კოეფიციენტი და სიმკვრივე. ასევე დადგინდა ელექტროწინაღობის ტემპერატურული კოეფიციენტის და ელგამტარობის აქტივაციის ენერჯის მნიშვნელობები. მიღებული მასალების სტრუქტურული აღნაგობის დასადგენად გამოყენებული იქნა თერმული და რენტგენოფაზური ანალიზის მეთოდები და ის მიდგომები, რომლებიც მიღებულია ზოგადად სილიკატური მასალების, ხოლო კონკრეტულად

მინისა და მინაკრისტალური მასალების კვლევაში. კვლევის ჩასატარებლად განხორციელდა  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  და  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემის მასალების სინთეზი მინის ტექნოლოგიაში მიღებული ტექნოლოგიით და დადგინდა, რომ სისტემებში არსებობს შედგენილობათა სამი უბანი, რომელთაგან მინის წარმომქმნელი და გადაცივებისას თვითკრისტალებადი ნაღწობების უბანი შემოსაზღვრულია 40-60 მოლ.%  $B_2O_3$ -ის შემცველი შედგენილობებით. მინის წარმომქმნელის მუდმივობის პირობებში მინები სტაბილურად მიიღება  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემაში  $CuO$ -ს და  $MnO$ -ს ნებისმიერი ურთიერთჩანაცვლების პირობებში.  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  სისტემაში მინის წარმოქმნა შესაძლებელია - 20 მოლ.%-მდე  $Cu_2O$ -ს შემცველობის ზრდა განაპირობებს ერთგვაროვანი ნაღწობების მიღებას.  $Cu_2O$ -ს 20 მოლ.% და მეტი ოდენობით შემცველობა იძლევა ნაღწობებს, რომლებიც გადაცივებისას თვითნებურად კრისტალდებიან და ამორფულ-კრისტალურ მასალებს წარმოქმნიან. კაზში მიმდინარე პროცესების თერმული და რენტგენოგრაფიული ანალიზის მეთოდებით შესწავლით გამოთქმულია ვარაუდი, რომ საკვლევ სისტემაში მიღებული მინამასალები დიფერენცირებული სტრუქტურისაა, ხოლო დიფერენციაციის დონეს განსაზღვრავს სპილენძის და მანგანუმის შემცველობით განსაზღვრული ბორატული სტრუქტურული ერთეულების რაოდენობა და მათ შორის თანაფარდობა.

საკვლევი მასალებისათვის ჩატარებულმა მიზნობრივმა თერმულმა დამუშავებამ 450 – 700°C ინტერვალში გამოავლინა მათი სტრუქტურის უფრო ღრმა დიფერენციაცია, რასაც თან ახლავს სპილენძის (I) ოქსიდის წარმოქმნა. თერმული დამუშავებით გამოწვეული მინიმასალათა სტრუქტურის გარდაქმნა მკაფიოდ გამოვლინდა მათი მოცულობითი და ზედაპირული ელექტროწინალობათა მკვეთრ შემცირებაში და დოლატომეტრული მახასიათებლის-ტრანსფორმაციის ტემპერატურათა ზრდაში. დადგინდა, რომ  $Cu_2O$ -ს შემცველი მასალები ხასიათდებიან უფრო დაბალი ელექტროწინალობათა მნიშვნელობებით, ვიდრე იდენტური შედგენილობის, მაგრამ  $CuO$ -ს შემცველი მანგანუმ-ბორატული შედგენილობები. სამკომპონენტთან საკვლევ სისტემებში  $MnO$ -ს ჩანაცვლება ნებისმიერი სახის სპილენძის ოქსიდით ამცირებს მასალების ელექტროწინალობას და ზრდის მათ სიმკვრივეს.

დადგინდა, რომ  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  სისტემაში შესაძლებელია დაბალმიანი რეზისტორული მასალების მიღება, რომელთა მოცულობითი და ზედაპირული ელექტროწინალობა, შესაბამისად, შეადგენს  $\rho_v = 10^6$  ო.მ და  $\rho_s = 10^4$  ო.მ. იგივე სისტემაში შესაძლებელია დაბალი აქტივაციის ენერჯის ( $\Delta E = 0,1$  ევ) და ელექტროწინალობის ტემპერატურული კოეფიციენტის ( $\Delta \alpha_T = 0,5 \cdot 10^{-2} K^{-1}$ ) მინამასალების მიღება. მახასიათებელ ელექტროტექნიკურ მაჩვენებელთან მიმართებაში დადგინდა, რომ საკვლევი სისტემის მინამასალებში მათი ელექტრომახასიათებლების სტაბილურობა (ტემპერატურის ზრდასთან მიმართებაში) მიიღწევა მხოლოდ

$Cu_2O - MnO - B_2O_3$  სისტემის ისეთ შედგენილობებში, რომლებშიც დაცულია პირობა:  $\%Cu_2O / \%MnO \geq 1,5$ .

მიღებული მასალების პრაქტიკული გამოყენება შესაძლებელია სპეციალური დაბალმიანი რეზისტორების სახით, რომელთა მიმართ არსებობს მოთხოვნა - მაღალი ტემპერატურმედეგობა და დაბალი ელექტროწინაღობის ტემპერატურული კოეფიციენტი.

## Abstract

Functional purpose that is attained through the totality of key properties is the determining factor of existence of diversity related to materials for electrotechnical purposes. Application area of electrotechnical materials is determined by their electric conductivity, temperature coefficient of resistivity, volt-ampere characteristics etc. Temperature coefficient of electric resistivity ( $\alpha_T$ ) is a leading feature among electric characteristics of materials. It is known that  $\alpha_T > 0$  for metals,  $\alpha_T < 0$  for pure semiconductors, while in numerous alloys, doped semiconductors, ceramics and amorphous glass the value of  $\alpha_T$  can be both positive and negative one. Forecasting of sign and value of  $\alpha_T$  for enumerated list of materials is impossible that is why it needs experimental determination.

In order to obtain the materials for electrotechnical purpose with necessary  $\alpha_T$  they often turn to high-temperature baking of oxide compounds of some polyvalent elements (Cu, Mn, Ni etc.), as a result of which is received so-called oxide ceramics, from which thermistors (thermoreistors), rectifiers and wares for other purposes are manufactured. These materials obtained via baking method are characterized by the feature that existence of pores in more or less quantity and related deficiencies are registered in them.

The goal of researches to be carried out by us was the receipt by experimental way of amorphous crystals and electromechanical materials distinguished by stable electric characteristics within wide temperature range, from polyvalent oxide-containing alloys through methods adopted in glass processing.

Easily melted  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  and  $CuO - MnO - B_2O_3$  systems, in which the synthesis of materials was conducted with 40, 50 and 60 mol. % content of glass-forming  $B_2O_3$ , was selected as a research subject. There were obtained amorphous and amorphous-crystalline materials for two options (1000 and 1100°C) of copper oxide and manganese oxide substituting within 10-50% limits and synthesis conditions. The following properties: volumetric and surface electric resistance within 20-300°C temperature range, thermal expansion coefficient and density were determined for obtained materials. Also the values of temperature coefficient of electric resistance and electric conductivity activation energy were established. In order to establish the structural configuration of obtained materials there were used the methods of thermal and X-Ray phase analysis and those approaches, which are generally accepted in silicate materials research, and particularly in study of glass and glassy-crystalline materials. The synthesis of materials of  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  and  $CuO - MnO - B_2O_3$  system was carried out for conducting the research according the technology adopted in glass processing and there was established that there are three sections of composition in the systems, from which the section of glass-forming and self-crystallizing (when cooling) alloys is limited by 40-60 mol. %  $B_2O_3$ -containing compositions. Under

conditions of glass-forming constancy the glasses are consistently obtained in  $CuO - MnO - B_2O_3$  system in case of any mutual substituting of  $CuO$  and  $MnO$ . Glass-forming in  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  system is possible in case of up to 20 mol. %  $Cu_2O$  content, while 20% mol.% and more content of  $Cu_2O$  gives the alloys, which are arbitrarily crystallized and form amorphous-crystalline materials. After study of processes running in the furnace-charge using the methods of thermal and X-Ray phase analysis there is expressed an assumption that glass materials obtained in surveyed systems are of differentiated structure, while differentiation level is determined by the ratio of their borate structural units caused by copper and manganese content.

Targeted processing conducted for surveyed materials within 450-700°C temperature range manifested the deeper differentiation of their structures that is accompanied by formation of copper (I) oxide. Transformation of glass materials caused by thermal processing was clearly expressed in drastic reduction of their volumetric and surface electric resistance and in rise of dilatometric characteristics transformation temperatures. It was established that  $Cu_2O$ -containing materials are characterized by lower values of electric resistance, than  $CuO$ -containing manganese-borate materials with identical composition. Substitution of  $MnO$  with any type of copper oxide in three-component surveyed systems reduces material electric resistance and increases their density.

It was established that in  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  system is possible to obtain low-resistivity materials, volumetric and surface electric resistances of which are  $\rho_v = 10^6 \Omega.m.$  and  $\rho_s = 10^4 \Omega.m.$ , respectively. Receipt of glass materials with low activation energy ( $\Delta E = 0,1 \text{ eV}$ ) and temperature coefficient of electric resistance ( $\Delta\alpha_T = 0,5 \cdot 10^{-2} K^{-1}$ ) is possible in the same system. In relation to characteristic electric and technological parameters there was established that the stability of their electric characteristics in glass materials of the surveyed system (in relation to rise of temperature) is attained only for such compositions of  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  system, for which the following term is observed:  $\%Cu_2O / \%MnO \geq 1,5$ .

Practical application of obtained materials is possible in the form of special low-resistivity resistors, in relation to which there is the certain requirement – high temperature stability and low temperature coefficient of electric resistivity.



# შინაარსი

შესავალი .....	16
<b>1. ლიტერატურის მიმოხილვა .....</b>	<b>20</b>
1.1. მანგანუმის და სპილენძის ოქსიდების გამოყენება მინის ტექნოლოგიაში .....	20
1.1.1. სპილენძის და მანგანუმის ოქსიდები, როგორც მინის შემფერავები .....	22
1.1.2. მანგანუმის და სპილენძის ოქსიდები - ტრადიციულ მინიმასალების მიღების საქმეში .....	25
1.1.3. მანგანუმის და სპილენძის ოქსიდების გამოყენება ტექნიკური დანიშნულების მინიმასალების მისაღებად .....	28
1.2. ბორის ოქსიდი (ანჰიდრიდი) მინის ტექნოლოგიაში და ბორატული მინების გამოყენება .....	31
1.3. მანგანუმის და სპილენძის ოქსიდების შემცველი ბინარული ბორატული სისტემების მდგომარეობის დიაგრამები .....	34
1.4. მინის წარმოქმნა $MnO - B_2O_3$ , $CuO - B_2O_3$ და $MnO - CuO - B_2O_3$ სისტემებში .....	36
1.5. მანგანუმის, სპილენძის და ბორის ოქსიდები და მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები .....	38
1.5.1. $Mn - O_2$ და $Cu - O_2$ სისტემათა მდგომარეობის დიაგრამები .....	38
1.5.2. მანგანუმის ოქსიდური ნაერთების თვისებები .....	41
1.5.3. სპილენძის ოქსიდური ნაერთების თვისებები .....	43
1.5.4. ბორის მჟავა, ბორის ანჰიდრიდი და მისი თვისებები .....	46
1.6. ლიტერატურაში არსებული მასალების შეფასება და კვლევის მიმართულების განსაზღვრა .....	49
<b>2. შედეგები და მათი განსჯა .....</b>	<b>54</b>
2.1. კვლევის მეთოდიკა .....	54
2.1.1. კაზმის მიღება და მინის ხარშვა-ამომუშავება .....	54
2.1.2. მინის სიმკვრივის დადგენა .....	55
2.1.3. მინის გაფართოების კოეფიციენტის განსაზღვრა .....	56
2.1.4. ელექტროწინაღობის განსაზღვრა და ელექტროტექნიკური მახასიათებლების ანგარიში .....	57
2.1.5. თერმული ანალიზი .....	60
2.1.6. რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი .....	61
2.2. ექსპერიმენტული ნაწილი .....	62
2.2.1. $Cu_2O - MnO - B_2O_3$ და $CuO - MnO - B_2O_3$ სისტემებში მინამასალების სინთეზი და საკვლევი შედეგნილობების შერჩევა .....	62
2.2.2. საკვლევ სისტემაში ჩატარებული ხარშვების შედეგების	

განსჯა .....	66
2.2.3. $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$ სისტემის მინამასალების ელექტროწინაღობაზე მათი სინთეზის და სითბური დამუშავების პირობების გავლენა .....	77
2.2.4. თერმული დამუშავების გავლენა საკვლევ მასალათა ფაზურ შედგენილობაზე, ზედაპირულ ელგამტარობაზე და სითბურ გაფართოებაზე .....	90
2.2.5. შედგენილობის გავლენა $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$ სისტემებში მიღებულ მინამასალების ელექტროწინაღობაზე და სიმკვრივეზე .....	107
2.2.6. სტაბილური ელექტრომახასიათებლების მქონე მინამასალების მიღების პირობების დადგენა .....	114
დასკვნა .....	<a href="#">123</a>
გამოყენებული ლიტერატურა .....	<a href="#">125</a>

## ცხრილების ნუსხა

- ცხრილი 1. სპილენძის და მანგანუმის იონების გარე ორბიტალების წყობა, მათი სპექტრის შთანთქმის მაქსიმუმები და შეფერილობა .....22
- ცხრილი 2. მანგანუმის ოქსიდების თვისებები .....43
- ცხრილი 3. სპილენძის სტაბილური ოქსიდების თვისებები .....45
- ცხრილი 4. სპილენძი(I) და სპილენძი(II) ოქსიდების თვისებები .....46
- ცხრილი 5. ბორის მჟავას და ბორის ანჰიდრიდის თვისებები ..... 47
- ცხრილი 6. მინის წარმოქმნის უბნები ორმაგ ბორატულ სისტემებში .....48
- ცხრილი 7. სპილენძის და მანგანუმის შემცველი მინების შეფერილობის დამოკიდებულება შემფერავი იონების ვალენტურ-კოორდინაციულ მდგომარეობაზე .....51
- ცხრილი 8. სინთეზირებული მინამასალების სერიები და ქიმიური შედგენილობა .....63
- ცხრილი 9. ბორის მჟავას, სპილენძის, მანგანუმის და ბორის ოქსიდური ნაერთების თერმოგარდაქმნის მოსალოდნელი მიმდინარეობა .....71
- ცხრილი 10. Cu, Mn და B კატიონების ფუნქციონალური როლის შეფასება სანის და როუსონის კრიტერიუმებით .....74
- ცხრილი 11. PMB-145, PMB-235, PMB-415 შედგენილობის მინამასალების და თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტების სითბური მახასიათებლები .....101
- ცხრილი 12. სპილენძის, მანგანუმის და ბორის ოქსიდების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები .....112
- ცხრილი 13. ფიქსირებული  $Cu_2O / MnO$  და  $CuO / MnO$  თანაფარდობის მქონე მინებისა და მინამასალების შედგენილობა .....115

## ნახაზების ნუსხა

ნახაზი 1. $MnO - B_2O_3$ სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა .....	35
ნახაზი 2. $MnO$ და $Mn_3O_4$ , ასევე $Mn_2O_3$ და $Mn_3O_4$ ფაზათა წონასწორობათა დიაგრამები .....	39
ნახაზი 3. $Cu - CuO$ სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა .....	41
ნახაზი 4. გამინებული ბორის ანჰიდრიდის ძირითადი სტრუქტურული დაჯგუფება (ბოროქსოლური რგოლები) .....	47
ნახაზი 5. ბორის სამკორდინირებული დაჯგუფების ოთხკოორდინირებულ დაჯგუფებაში გადასვლის მექანიზმი .....	48
ნახაზი 6. მინაში ელგამტარობის მექანიზმის განსაზღვრის გრაფიკული ხერხი .....	60
ნახაზი 7. მინის წარმოქმნა და კვლევისათვის შერჩეული შედგენილობები $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$ სისტემებში .....	64
ნახაზი 8. $10CuO \cdot 40MnO \cdot 50B_2O_3$ შედგენილობის კაზმის თერმული ანალიზის შედეგები .....	67
ნახაზი 9. $20Cu_2O \cdot 30MnO \cdot 50B_2O_3$ შედგენილობის კაზმის (ა) და მისი $850^{\circ}C$ -ზე თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტის(ბ) რენტგენოგრამების ფრაგმენტები .....	69
ნახაზი 10. $1100^{\circ}C$ -ზე სინთეზირებული $xCu_2O \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$ სერიის მინამასალების $\lg \rho_V - t$ დამოკიდებულება .....	80
ნახაზი 11. $1100^{\circ}C$ -ზე სინთეზირებული $xCu_2O \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$ სერიის მინამასალების $\lg \rho_V - t$ დამოკიდებულება .....	80
ნახაზი 12. $Cu_2O$ და $CuO$ შემცველი ბორმანგანუმის მინის თერმოგრამები (DTA - მრუდები) .....	82
ნახაზი 13. თერმოდამუშავების გავლენა OMB - 145 შედგენილობის მინის ელექტროწინააღობაზე .....	84

ნახაზი 14. თერმოდამუშავების გავლენა OMB – 235 შედგენილობის მინის ელექტროწინალობაზე .....	84
ნახაზი 15. თერმოდამუშავების გავლენა OMB – 325 შედგენილობის მინის ელექტროწინალობაზე .....	85
ნახაზი 16. თერმოდამუშავების გავლენა OMB – 415 შედგენილობის მინის ელექტროწინალობაზე .....	85
ნახაზი 17. თერმოდამუშავების გავლენა PMB – 145 შედგენილობის მინის ელექტროწინალობაზე .....	87
ნახაზი 18. თერმოდამუშავების გავლენა PMB – 235 შედგენილობის მინის ელექტროწინალობაზე .....	87
ნახაზი 19. თერმოდამუშავების გავლენა PMB – 325 შედგენილობის მინის ელექტროწინალობაზე .....	88
ნახაზი 20. თერმოდამუშავების გავლენა PMB – 415 შედგენილობის მინის ელექტროწინალობაზე .....	89
ნახაზი 21. $10CuO \cdot 40MnO \cdot 50B_2O_3$ (ა) და $40CuO \cdot 10MnO \cdot 50B_2O_3$ (ბ) $700^{\circ}C$ -ზე დამუშავებით მიღებული მინიმასალების რენტგენოგრამების ფრაგმენტები .....	91
ნახაზი 22. $10Cu_2O \cdot 40MnO \cdot 50B_2O_3$ (ა) შედგენილობის მინიდან თერმული დამუშავებით ( $700^{\circ}C$ ) მიღებული მინიმასალების რენტგენოგრამის ფრაგმენტი .....	93
ნახაზი 23. $40Cu_2O \cdot 10MnO \cdot 50B_2O_3$ (ა) და თერმულად დამუშავებული ( $700^{\circ}C$ ) $20Cu_2O \cdot 30MnO \cdot 50B_2O_3$ (ბ) შედგენილობის მინამასალების რენტგენოგრამის ფრაგმენტები .....	94
ნახაზი 24. $10Cu_2O \cdot 40MnO \cdot 50B_2O_3$ (შედგენილობა PMB – 145) საწყისი (1) და თერმულად დამუშავებული (2) მასალების თერმული გაფართოების მრუდები .....	97
ნახაზი 25. $20Cu_2O \cdot 30MnO \cdot 50B_2O_3$ (შედგენილობა PMB – 235) საწყისი (1) და თერმულად დამუშავებული (2) მასალების თერმული	

გაფართოების მრუდები .....	98
ნახაზი 26. $40Cu_2O \cdot 10MnO \cdot 50B_2O_3$ (PMB – 415) შედგენილობის საწყისი (1) და თერმულად დამუშავებული (2) მასალების თერმული გაფართოების მრუდები .....	98
ნახაზი 27. $Cu_2O$ და $CuO$ შემცველი თერმულად დამუშავებული მინამასალების ნიმუშების მოცულობითი და ზედაპირული ელგამტარობა .....	99
ნახაზი 28. თერმული დამუშავების ტემპერატურის გავლენა 10(1) და 40(2) მოლ. % $CuO$ -ს შემცველი მინების ელექტრო- წინააღობაზე .....	103
ნახაზი 29. $450^{\circ}C$ (ა) და $700^{\circ}C$ (ბ) თერმულად დამუშავებული $xCu_2O \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$ სერიის მინების ზედაპირული ელგამტარობის სიდიდეთა ცვლა ტემპერატურასთან მიმართებაში .....	104
ნახაზი 30. შედგენილობის გავლენა ელექტროწინააღობაზე $xCu_2O \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$ სერიის მინამასალებში .....	107
ნახაზი 31. შედგენილობის გავლენა ელექტროწინააღობაზე $xCu_2O \cdot (6-x)MnO \cdot 4B_2O_3$ სერიის მინამასალებში .....	109
ნახაზი 32. შედგენილობის გავლენა ელექტროწინააღობაზე $xCu_2O \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$ სერიის მინამასალებში .....	109
ნახაზი 33. სპილენძის ოქსიდის სახის გავლენა $xCuO(CuO) \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$ სერიის მინამასალების ელექტროწინააღობაზე .....	109
ნახაზი 34. შედგენილობის გავლენა $xCu_2O(CuO) \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$ სერიის მინამასალების სიმკვრივეზე (სინთეზი $1100^{\circ}C$ ) .....	110
ნახაზი 35. შედგენილობის გავლენა $xCu_2O(CuO) \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$ სერიის მინამასალების სიმკვრივეზე (სინთეზი $1000^{\circ}C$ ) .....	112
ნახაზი 36. $Cu_2O - MnO - B_2O_3$ და $CuO - MnO - B_2O_3$ სისტემის მინების ელექტროწინააღობათა დამოკიდებულება მათში $Cu_2O(CuO) / MnO$ თანაფარდობაზე .....	113

- ნახაზი 37. აქტივაციის ენერჯის მნიშვნელობები  $x\text{Cu}_2\text{O} \cdot (5-x)\text{MnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  სერიის შედგენილობებისათვის ..... 115
- ნახაზი 38. ელექტროწინალობის ტემპერატურული კოეფიციენტის მნიშვნელობები  $x\text{Cu}_2\text{O} \cdot (5-x)\text{MnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  შედგენილობებისათვის .....116
- ნახაზი 39. აქტივაციის ენერჯის ( $\Delta Ea$ ) და ელექტროწინალობის ტემპერატურული კოეფიციენტის ( $\Delta \alpha_T$ ) მნიშვნელობები  $x\text{Cu}_2\text{O} \cdot (6-x)\text{MnO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$  სერიის შედგენილობებისათვის .....117
- ნახაზი 40.  $x\text{Cu}_2\text{O}(\text{CuO}) \cdot (5-x)\text{MnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  სერიის შედგენილობის მინამსალების ელგამტარობის მექანიზმის ტიპის (სახის) დადგენა .....118

## შესავალი

თანამედროვე სამეცნიერო-ტექნიკური პროგრესი უშუალო კავშირშია ახალი სახის მასალების შექმნასა და მიზნობრივ გამოყენებაზე. ფუნქციური დანიშნულების მასალების სრულყოფას კი მიიჩნევენ ტექნიკის ნებისმიერი დარგის წარმატებული განვითარების აუცილებელ პირობად. აღნიშნული სრულად აისახება ისეთ ტექნიკურ დარგებში, როგორცაა ელექტროტექნიკა და რადიოტექნიკა, რომლებშიც მასალების მრავალფეროვნება და ხარისხი ხდება რთული საინჟინრო გადაწყვეტილებების და თანამედროვე უახლოესი ელექტრონული აპარატურის შექმნის წინაპირობა. აღნიშნულ სფეროებში გამოყენებული ლითონური და არალითონური მასალები განსაკუთრებული ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით ხასიათდებიან და ესენია ელექტრული, მაგნიტური, თერმული და სხვა თვისებები. მასალათა თვისებების და მათი ობიექტური დამოკიდებულების ცოდნა ისეთ ფაქტორებთან მიმართებაში, როგორცაა მასალის ფიზიკური ბუნება, სტრუქტურა, შედგენილობა, ტექნოლოგიურობა და საექსპლუატაციო თვისებები — საიმედოობის წინაპირობად არის მიჩნეული [1].

ცნობილია, რომ ცნება „მასალა“ ისეთ ობიექტს უკავშირდება, რომელიც გარკვეული შედგენილობის, სტრუქტურის და თვისებების მატარებელია და ამავდროულად გარკვეული ფუნქციონალური დანიშნულება აქვს. ელექტროტექნიკური დანიშნულების მასალათა მიმართებაში ფუნქციათა მრავალსახეობას აქვს ადგილი (გამტარიანობა, იზოლაცია, ელექტროენერჯის გარდაქმნა თბურ ენერჯიაში და ა.შ.), მაგრამ ხშირად მასალა რამოდენიმე ფუნქციის მატარებელია, და, როგორც წესი, კონსტრუქციულ მასალად მოგვევლინება. ძირითადი მასალები, რომლებიც ელექტროტექნიკაში და ენერგეტიკაში გამოიყენება რამოდენიმე ძირითად კლასად იყოფა: ელგამტარები, დიელექტრიკები, ნახევარგამტარები და მაგნიტური მასალები. ჩამოთვლილი მასალების საერთო მახასიათებელი ნიშანი არის ის, რომ მათი ექსპლუატაცია ხდება ძაბვის (ელექტრული ველის) მოქმედების პირობებში. თანამედროვე ელექტროტექნიკური მა-



სალების საფუძველზე მზადდება და ფართოდ გამოიყენება ახალი ელექტროტექნიკური და რადიოელექტრული მოწყობილობა: მრავალრიცხოვანი ნახევარგამტარული ხელსაწყოები, მყარი ელექტრული სქემები, არახაზობრივი კონდესატორები, დენის ძაბვის გამმართველები, გამაძლიერებლები და სტაბილიზატორები, ენერჯის გარდაქმნელები, ინფორმაციის შენახვის და ამოცნობის მოწყობილობა და ბევრი სხვა [2].

ელექტროტექნიკური დანიშნულების მასალებთან მიმართებაში აღსანიშნავია ის გარემოება, რომ ნებისმიერი მასალის გამოყენების სფეროს განმსაზღვრელი არის მისი ელექტროგამტარობა (ელექტროწინალობა) და სხვა მახასიათებელი პარამეტრები. ელექტროტექნიკური მასალების ძირითადი ჯგუფისათვის ელექტროწინალობის მნიშვნელობა შეადგენს: გამტარები -  $\rho < 10^{-5}$  ო.მ, დიელექტრიკები -  $\rho > 10^8$  ო.მ და ნახევარგამტარები -  $\rho = 10^{-5} \dots 10^8$  ო.მ. ელექტროტექნიკური მასალების ძირითადი მახასიათებელი პარამეტრებია: კუთრი წინალობის ტემპერატურული ცვლა, ტემპერატურული მგრძობიარობის და წინალობის ტემპერატურული კოეფიციენტები, ვოლტ-ამპერული მახასიათებელი [3,4].

როგორც აღინიშნა ელექტროტექნიკური დანიშნულების ნაწარმის მიღებისას კომპლექსური თვისებების მქონე მასალები გამოიყენება. თვისებათა შორის განსაკუთრებული ადგილი უკავია ელექტროთვისებებს, ხოლო წამყვანი – ელექტროწინალობის ტემპერატურული კოეფიციენტი ( $\alpha_T$ ). აღნიშნული კოეფიციენტი ლითონთა უმრავლესობისათვის, როგორც წესი, დადებითი სიდიდეა ( $\alpha_T > 0$ ), სუფთა ნახევარგამტარებისათვის - უარყოფითი ( $\alpha_T < 0$ ). შენადნობების და ლეგირებული ნახევარგამტარებისათვის, ასევე ამორფული მინისა და კერამიკისათვის  $\alpha_T$ -ს მნიშვნელობა ძნელად პროგნოზირებადია და ამიტომ ექსპერიმენტულად დადგენას მოითხოვს. უნდა აღინიშნოს რომ ზოგიერთ, ცნობილ და ტექნიკაში გამოყენებულ შენადნობებს (კონსტანტანი და მანგანინი) ძალიან მცირე  $\alpha_T$  აქვს. ე.ი. მათ წინალობაზე ტემპერატურის გავლენა მინიმალურია [5,6].

საჭირო  $\alpha_T$  -ს მქონე მასალების მისაღებად ხშირად მიმართავენ ისეთი ელემენტების ოქსიდებიდან შედგენილი ნაზავების შეცხოვას, როგორცაა მანგანუმი, ნიკელი, სპილენძი და სხვა ტექნოლოგიური პროცესის საბოლოო პროდუქტია მყარი კერამიკული მასა, რომლიდანაც ტერმისტორები, გამმართველები და სხვა სახის ნაკეთობა მზადდება [44].

აღნიშნული ტიპის, როგორც კლასიკური შეცხოვრის ხერხით მიღებულ მასალებს, ერთი თავისებურება ახასიათებს – მათში. როგორც წესი, გარკვეული დონით ფიქსირდება ფორიანობა და, აქედან გამომდინარე, თავს იჩენენ თანმხლები ნაკლოვანებები [3].

მსგავსი თვისებების მატარებელი, მაგრამ ამავედროულად ფორების არმქონე ელექტროტექნიკური მასალების ასორტიმენტის გაფართოების მიზნით, ჩვენს მიერ დაიგეგმა და ჩატარდა კვლევა, რომელიც მიზნად ისახავდა ამორფულ-კრისტალური მასალების მიღებას მინის ტექნოლოგიით და მათი ელექტრომახასიათებლების შესწავლას. კერძოდ, საკვლევ ობიექტად შეირჩა სპილენძის, მანგანუმის და ბორის ოქსიდების შემცველი კომპოზიციები, რომელთა საფუძვლად აღებული იქნა სამკომპონენტო  $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$  სისტემები, რაც განაპირობა სპილენძშემცველი და მანგანუმბორატული ფუძის მქონე მინებისადმი არსებულმა ინტერესმა, მათში ელექტრონული ტიპის ელგამტარობის მექანიზმის რეალიზაციის შესაძლებლობებიდან გამომდინარე [10-12].

ელექტროტექნიკური დანიშნულების მასალათა ასორტიმენტის გაფართოების მიზნით ჩვენს მიერ განხორციელდა ექსპერიმენტალური ხასიათის კვლევა, რომლის მიზანს წარმოადგენდა სტაბილური ელექტრომახასიათებლების მქონე მასალების მიღება მინის და მინაკრისტალური მასალების ტექნოლოგიაში არსებული მიდგომებით - მინის ხარშვით და საჭიროების შემთხვევაში მათი სპეციალური თერმული დამუშავებით [13-17].

საკვლევ ობიექტად შერჩეულ  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  და  $CuO - MnO - B_2O_3$  - სისტემებში სინთეზირებული მინების და მათგან მიღებული მინაკრისტალური მასალების შესწავლით დადგინდა, რომ

მასალათა ელექტროთვისებებზე გავლენას ახდენს სინთეზის პირობები, მათი სპეციალური თერმული დამუშავების პარამეტრები და შედგენილობა. შედგენილობასთან მიმართებაში გამოვლინდა, რომ  $Cu_2O(CuO)/MnO$  ფარდობის გარკვეული სიდიდეებისათვის შესაძლებელია დაბალი უარყოფითი ელექტროწინალობის ტემპერატორული კოეფიციენტის, მაღალი თერმული გაფართოების და ტემპერატურამედეგობის მქონე მინაკრისტალური მასალების მიღება, რომელთა გამოყენება რეკომენდირებულია დაბალმიანი რეზისტორული ელექტროტექნიკური დანიშნულების ნაკეთებოთა მიღების საქმეში.

# 1. ლიტერატურის მიმოხილვა

## 1.1. მანგანუმის და სპილენძის ოქსიდების გამოყენება მინის ტექნოლოგიაში

მანგანუმის და სპილენძის ოქსიდების, ისევე როგორც სხვა პოლივალენტური ელემენტების გამოყენებას მინის ტექნოლოგიაში დიდი ისტორია აქვს, რადგან უძველესი დროიდან მათ საფუძველზე ხდებოდა ფერადი მინების მიღება. ადრეულ პერიოდში მინის შემფერავებად გამოიყენებოდა რკინის, სპილენძის, მანგანუმის და კობალტის შემცველი მინერალები. ცნობილია, რომ მესოპოტამიაში დაახლოებით 4500 წლის წინათ იწარმოებოდა მწვანე და მოლურჯო-მწვანე მინები, რომლებიც შეიფერებოდა  $Fe_2O_3 + CuO$  კომბინაციით. დაახლოებით 3500 წლის წინათ ძირითად იწარმოებოდა ე.წ. ეგვიპტური მინა, რომელშიც შემფერავებად  $CuO + Fe_2O_3 + Mn_2O_3$  კომპოზიცია იყო წარმოდგენილი და კობალტით შეფერილი ლურჯი (ე.წ. ბაბილონური) მინები. სპილენძის, მანგანუმის და რკინის ოქსიდური ნაერთების არსებობა დადგენილია საქართველოში ნაპოვნი უძველესი ხანების მინაშიც [13,18,20].

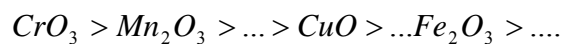
მე-19 საუკუნის ბოლომდე შეფერილი მინები მხოლოდ საყოფაცხოვრებო და დეკორატიულ მიზნებში გამოიყენება, მაგრამ სადღეისოთაც მინის შეფერვას მიიჩნევენ მინისა და კერამიკული ჭიქურების წარმოების, ასევე სხვადასხვა ლითონის მომინანქრების ტექნოლოგიების აქტუალურ საკითხად [13,14, 20-23].

მინის (ჭიქურის, მინანქრის) შეფერვის საკითხთა სირთულეს განსაზღვრავს მრავალი პირობა - იქნება ეს მინისებრი მასის და შემფერავის ურთიერთქმედება, თუ მათი სინთეზის პირობები (ხარშვის ტემპერატურა და გარემოს ხასიათი), რადგან კლასიკურ შემფერავებად მიჩნეულ პოლივალენტურ ელემენტთა ძირითად ნაწილს უნარი შესწევთ შეიცვალონ დაჟანგულობის ხარისხი და კოორდინაცია. გასათვალისწინებელი ხდება კიდევ ერთი გარემოება – შედგენილობაში წარმოდგენილი ცალკეული ელემენტე-

ბის დაჟანგულობს ხარისხი და მათი თანაფადობა, რასაც შეუძლია რადიკალურად შეცვალოს შეფერილობა [24-26].

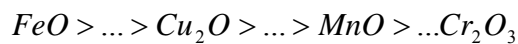
განსაკუთრებით რთულდება მინების, ჭიქურების და მინანქრების შეფერვის საკითხთა ანალიზი და პრაქტიკულად სტაბილური შედეგების მიღება, როდესაც მათში შემფერავებად შეიტანება ორი ან მეტი ელემენტი, რომელთა შორის შესაძლებელია ჟანგვა-აღდგენითი პროცესების წარმართვა. ამ თვალსაზრისით განსაკუთრებულ თავისებურებებს ავლენენ სპილენძის, მანგანუმის და სხვა პოლივალენტური ბუნების ელემენტები (მაგ. რკინა, ქრომი და სხვა). ასეთი ელემენტებისათვის დადგენილია ორი სახის რიგითობა [16, 27].

დაჟანგვის უნარის მიხედვით მაღალი დაჟანგულობის ხარისხის მქონე ელემენტები შემდეგი სახით განლაგდებიან (წინამდებარე ოქსიდი ჟანგავს მომდევნოს):



ე.ი.  $Mn^{3+}$ -ს შეუძლია დაჟანგოს  $Cu^+$  ან  $Fe^{2+}$  და გადაიყვანოს ისინი, შესაბამისად  $Cu^{+2}$  და  $Fe^{3+}$ -ში.

მაღალი დაჟანგულობის ხარისხის მქონე ელემენტთა ოქსიდები შემდეგი რიგით არიან წარმოდგენილი (მათი აღდგენითი უნარის მიხედვით):



ე.ი.  $Cu^+$ -ს უნარი შესწევს აღადგინოს  $Mn^{3+}$  და გადაიყვანოს ის  $Mn^{2+}$ -ში, ხოლო თვითონ გადავიდეს  $Cu^{+2}$ -ში.

როგორ აღინიშნა პოლივალენტური ელემენტების ძირითადი სახეობა გამოიყენება მინის შემფერავებად. მაგრამ ბოლო ერთი საუკუნეა ფართოვდება, მათი მონაწილეობით მიღებული შეფერილი მინების გამოყენება ტექნიკის სხვადასხვა სფეროში (ფოტოგრაფია, ოპტიკა, სასიგნალო სისტემები), მაგნე (მზის და რადიაციის სხვადასხვა წყაროების) გამოსხივებისაგან დასაცავად და სხვა. მათი მონაწილეობით ასევე შეიქმნა ახალი სახის

მასალები: ძვირფასი ქვების იმიტატორები, ტექნიკური მინანქრები და საფარები, ლაზერული, რადიოტექნიკური, ელექტროტექნიკური და სხვა.

### 1.1.1. სპილენძის და მანგანუმის ოქსიდები, როგორც მინის შემფერავები

როგორც ცნობილია, მინის შეფერვას განაპირობებს მასში წარმოდგენილი არაორგანული ბუნების შემფერავები, რომელთა რიცხვს მიეკუთვნება სპილენძის და მანგანუმის ნაერთები – ძირითადად ოქსიდები.

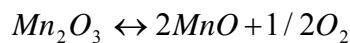
მანგანუმის და სპილენძის ოქსიდთა ნაირსახეობა მინისებრი მასალების (მინა, ჭიქური, მინანქარი) სხვადასხვა შეფერილობას იძლევა, რაც მოყვანილი ელემენტების ვალენტურ-კორდინაციული მდგომარეობით განისაზღვრება. ამ უკანასკნელზე ზეგავლენას ახდენს საბაზო მინის შედგენილობა, შემფერავთა კონცენტრაცია, ხარშვის ტემპერატურა და რეჟიმი, სახარშავ სივრცეში არსებული ჟანგვა-აღდგენითი პირობები. განასხვავებენ სამი სახის შემფერავებს: იონურს, მოლეკულურ და კოლოიდურს, რომელიც მთელ რიგ შემთხვევაში პირობით ხასიათს ატარებს (მაგ. ჩვენს ინტერესთა სფეროში არსებულ სპილენძთან მიმართებაში).

d ელემენტთა ჯგუფის მანგანუმის და სპილენძის ელემენტთა კატიონები იონური ტიპის შემფერავებს მიეკუთვნებიან, რომელთა შეფერილობის განმსაზღვრელად მიჩნეული გარე ორბიტალების ელექტრონული წყობა წარმოდგენილია ცხრილში-1 .

**ცხრილი 1. სპილენძის და მანგანუმის იონების გარე ორბიტალების წყობა, მათი სპექტრის შთანთქმის მაქსიმუმები და შეფერილობა**

იონი	გარე ორბიტალების ელექტრონული წყობა	შთანთქმის სპექტრის მაქსიმუმი, ნმ	მინის შეფერილობა
$Mn^{2+}$	$3S^2 3p^6 3d^5$	$\approx 400$	სუსტი მოყვითალო-ვარდისფერი
$Mn^{3+}$	$3S^2 3p^6 3d^4$	$\approx 510$	მოწითალო-იისფერი
$Cu^+$	$3S^2 3p^6 3d^{10}$	–	არ შეიფერება
$Cu^{2+}$	$3S^2 3p^6 3d^9$	$\approx 760$	მწვანე

*მანგანუმის ნაერთებით გამოწვეული შეფერილობა.* შესაფერად გამოიყენება  $MnO_2$ -ს შემცველი ნედლეული: მაღალი ხარისხის- 90 წონ.%-ზე მეტი  $MnO_2$ -ს შემცველი მაღანი (პიროლუზიტი) ან ხელოვნურად მიღებული  $MnO_2$  (ძირითადი ნივთიერების შემცველობა მეტია 96%-ზე) და იშვიათად კალიუმის პერმანგანატი ( $KMnO_4$ ). ცხრილი 1-ს მიხედვით შემფერავად ფაქტიურად შეიძლება იყოს  $Mn_2O_3$ . აქედან, მანგანუმშემცველი რეალური მინის შეფერილობა მით უფრო ინტენსიურია, რაც მასში მეტი ოდენობით შენარჩუნდება  $Mn^{3+}$  და ნაკლებად იქნება წარმოდგენილი  $Mn^{2+}$ , რომელთა შორის მინაში არსებობს შემდეგი სახის წონასწორობა:



რადგან მინის შეფერილობისათვის სასურველია ხარშვისას  $Mn^{3+}$ -ს მიღება-შენარჩუნება, გასაგები ხდება  $MnO_2$ -ს ნედლეულად გამოყენება, რადგან ტემპერატურის ზეგავლენის ხარჯზე  $MnO_2$  იშლება სასურველი ჟანგბადის იონის წარმოქმნით, რომელიც ხარშვის დამჟანგველ პირობებს ქმნის:  $2MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + 1/2O_2$ . აქედან, წონასწორობა  $Mn_2O_3 \leftrightarrow 2MnO$  მარცხნივ გადაინაცვლებს და მინის შეფერილობა უფრო მკვეთრი იქნება. მეორე პირობა უშუალოდ ხარშვას უკავშირდება და მოითხოვს „დაბალ“ ტემპერატურებს, რადგან  $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{2+}$  წონასწორობა ტემპერატურის ზრდასთან ერთად მარჯვნივ იხრება [30].

პრაქტიკულად დადასტურებულია, რომ ნატრიუმ-კალციუმიან სილიკატური ფუძის მინების შემთხვევაში იისფერი შეფერილობის მიღება შესაძლებელია მინაში  $Mn_2O_3$ -ს დაახლოებით 3%-მდე შემცველობისას, ხოლო შავი (გაუმჭირვალე) მინის მიღებას უზრუნველყოფს 12-20%-მდე  $Mn_2O_3$ -ს შემცველობა [13,14].

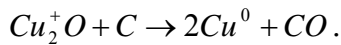
აღსანიშნავია, რომ მანგანუმის დიოქსიდი ( $MnO_2$ ) ხშირად გამოიყენება როგორც მინების გამაუფერებელი და მიეკუთვნება ე.წ. „შერეული ტიპის“ გამაუფერებელთა კლასს. თუ გავითვალისწინებთ, რომ თვით გაუფერულების პროცესი უკავშირდება რკინის ორვალენტიანი კატიონის  $Fe^{2+}$ -ის

(იძლევა ლურჯ-მწვანე ანუ ე.წ. „ჭაობის“ შეფერილობის) გადაყვანას  $Fe^{3+}$ -ში (მოყვითალო შეფერილობა), ე.ი. რკინის ოქსიდით გამოწვეული ფერის გაბაცებას, რისთვისაც საჭირო ხდება მინის მასაში ჟანგბადის სიჭარბის შექმნა:  $Fe^{2+} + 1/2O_2 \rightarrow Fe^{3+}$ . აღნიშნული ჟანგბადის დონორად  $MnO_2$  წარმოგვიდგება, რომლის შედეგად ჟანგბადი და მასთან ერთად იისფერი შემფერავი –  $Mn_2O_3$  მიიღება. იისფერით ნეიტრალდება  $Fe^{3+}$ -ით გამოწვეული ყვითელი შეფერილობა – ფიზიკური გაუფეროვნების პროცესი მიმდინარეობს (ყვითელ და იისფერის ურთიერთგადაფარვა) და მინა ე.წ. ნეიტრალური (თვალისთვის შეუმჩნევი) შეფერილობის ხდება.

**სპილენძის ნაერთებით გამოწვეული შეფერილობა.** როგორც ცნობილია სპილენძის წარმოქმნის ორი სახის ოქსიდს -  $Cu_2O$  და  $CuO$ -ს. მინის შემფერავად გამოიყენება  $CuO$ , რომელიც მინაში 0,1-1%-ის შემცველობისას სხვადასხვა ინტენსიურობის მომწვანო-ლურჯ ფერს იძლევა იმ შემთხვევაში თუ ხარშვის პირობები დამუხანგავია, ხოლო ტემპერატურა დაბალი. მიიჩნევენ, რომ აღნიშნულის აუცილებლობას განაპირობებს ის გარემოება, რომ  $800^{\circ}C$  -ზე ზემოთ  $CuO$  განიცდის დისოციაციას ჟანგბადის გამოყოფით და  $Cu_2O$ -ში გადადის ( $2CuO \leftrightarrow Cu_2O + 1/2O_2$ ), რომელიც მინის შეფერვას არ იწვევს. აღნიშნულიდან გამომდინარე, სპილენძის ოქსიდით მინის შეფერვის წინაპირობებია: ღუმელში მუხანგავი (ჭარბი ჟანგბადიანი) გარემო და კაზმში მუხანგავის ( $NaNO_3, As_2O_5, CeO_2$  და ა.შ.) შეყვანა [25,30].

სპილენძთან, როგორც შემფერავთან, მიმართებაში აღსანიშნავია გარკვეული შედგენილობის მინებში მისი კოლოიდურ მდგომარეობაში გადასვლის უნარი, როდესაც ის ე.წ. „კოლოიდებით შეფერილი“ მინების მიღების შესაძლებლობას იძლევა. კოლოიდური სპილენძით შეფერილ მინებს „სპილენძის ლალებს“ უწოდებენ და ისინი მუქი წითელი ფერისაა. ასეთი მინების მისაღებად მინის კაზმში შეიყვანება 5%-მდე  $Cu_2O$ , რომელსაც უნარი შესწევს (აუცილებელია აღმდგენის არსებობა ორგანული ნაერთების სახით მაგ., ნახერხი ან ღვინის ქვა) ტემპერატურის ზეგავლენით გადავიდეს კოლოიდურ მდგომარეობაში:





კოლოიდური სპილენძის მცირე ზომებისა და მისი მინის მთელ მოცულობაში გადანაწილების ხარჯზე, ხარშვის და შემდგომი გაცივების პროცესში მიღებული მინის მასა უფეროა. სპილენძის ლალის მისაღებად დაყალიბებული და გაცივებული ნაწარმი ხელმეორედ ცხელდება გარბილვამდე (ე.წ. „დაყვანა“), როდესაც კოლოიდური სპილენძის ატომების აგრეგაცია ხდება და გარკვეული ზომის მიკრონაწილაკები (ფერის განმსაზღვრელი) წარმოიქმნება:  $xCu^0 \leftrightarrow Cu_x^0$ . წონასწორობის მარჯვნივ გადახრის დონე განაპირობებს სპილენძის ლალის წითელი შეფერილობის ინტენსიურობას, რაც ღია წითლიდან მუქ-ყავისფრამდე შეიძლება მერყეობდეს.

### 1.1.2. მანგანუმის და სპილენძის ოქსიდები – ტრადიციულ მინამასალების მიღების საქმეში

წინა თავის თემატიკის გაგრძელების თვალსაზრისით გამოვყოფდით ჩვენთვის საინტერესო ოქსიდების გამოყენებას ისეთი სპეციალური დეკორატიული ხელოვნური მინერალების წარმოებაში, როგორცაა საიუველირო მინები, მინის საღებავები, სმალტები, მინის პიგმენტები და სხვა.

*საიუველირო მინები*, რომლებიც იწარმოება ბუნებრივი მინერალების იმიტაციის მიზნით, პირველ რიგში უნდა ხასიათდებოდნენ მაღალი გარდატეხის კოეფიციენტით (არანაკლები 1,62) და ოპტიკური სისუფთავით. ამისათვის საიუველირო მინების (ე.წ. „სტრასები“) ფუძედ აიღება მცირე რაოდენობის ტუტეების ( $Na_2O$  და  $K_2O$  – ჯამი 8 წონ,% არ აღემატება), მაგრამ დიდი რაოდენობით ტყვიის ოქსიდის (%  $PbO$  = 40–50) შემცველი სილიკატური მინები. საიუველირო მინების შემფერავებად გამოიყენება პოლივალენტური ელემენტების ოქსიდები ან მათი კომბინაცია, რომლითაც ახდენენ ბუნებრივი მინერალების ფერის იმიტაციას. კერძოდ, საფირონის შეფერილობას აღწევენ  $CoO$ -ს შეყვანით, ზურმუხტის –  $CuO + Cr_2O_3$  კომბინაციით, აკვამარინის - მარტო  $CuO$ -თი, ამეთვისტოსი -

$Mn_2O_3$ -ით, ხოლო ტოპაზისათვის უკვე  $UO_3$  გამოიყენება. ბუნებრივი ავანტიურინი მთელ მასაში (მოცულობაში) გამჭირვალე (შუქგმტარი) შეფერილი მინერალია, რომელშიც განაწილებულია მეორე მინერალის კრისტალები ბზინების სახით. სპილენძის ავანტიურინის მისაღებად აიღება სპილენძის ლალი 6-12%  $Cu_2O$ -ს შემცველობით, რომელსაც ხარშვის დამთავრების შემდეგ უკეთდება დაყვანა, მინამასის ლუმელში  $700^{\circ}C$ -ზე დაყოვნებით. ამ დროს მინის მასაში წარმოიქმნება 3- და 6- წახნაგა სპილენძის ფართლები. შემდგომი „გაცივება - მოწვა“ ოპერაციით მიიღება ავანტიურინის მაიმიტირებელი მასა, რომელიც საიუველირო ხერხებით მუშავდება. აღსანიშნავია, რომ ზოგიერთი შედგენილობის მინების მეშვეობით შესაძლებელია წვრილძარღვიანი ისეთი მინერალების იმიტაცია, როგორცაა მალაქიტი და ლაზურიტი და ამისათვის მინის შედგენილობაში 1:1 თანაფარდობით შეიყვანება სპილენძის (II) და ქრომის (III) ოქსიდები. უფრო დეტალურად, ცნობილია მინები, რომელთა მეშვეობით შესაძლებელი ხდება გაუმჭირვალე ისეთი მინერალების იმიტაცია, როგორცაა მალაქიტი და ლაზურიტი. მათი თავისებურება იმაში მდგომარეობს, რომ მთელ მოცულობაში აქვთ წვრილძარღვოვანი ჩანართები, რაც მათი მოხეხვის შემდეგ თავისებურ ვიზუალურ ეფექტს წარმოქმნის. ფერების შერჩევასა და მიმართავენ ორი შემფერავის კომბინაციას. კერძოდ, მალაქიტის ფერის მისაღებად მინის მასაში შეიყვანება სპილენძის და ქრომის ოქსიდები თანაფარდობით დაახლოებით 1:1. მალაქიტურ მინაში სპილენძის ოქსიდის რაოდენობა 1-დან 3,5%-მდე შეიძლება იყოს. ლაზურიტის შემთხვევაში  $CuO$ -ს რაოდენობა უფრო მცირეა (არ აღემატება 1%-ს), ხოლო დამატებით მეორე შემფერავად  $CoO$  გამოიყენება, მაგრამ მცირე (დაახლოებით 0,05%) რაოდენობით [23,30].

*მინანქრები მინისათვის და კერამიკული ჭიქურები* – ფართოდ გამოყენებადი მასალებია. მიზნობრივად გამოიყენება მხოლოდ დახშული მინანქრები და ჭიქურები, რომელთა შეფერვისათვის სხვადასხვა ტიპის შემფერავები გამოიყენება. მინის ფერადი ფურცლების მისაღებად გამო-

ყენებული დახშული მინანქრების მოიასამნო ფერის მისაღებად – კაზმში შეიყვანება 0,2%-მდე  $MnO_2$ , ხოლო მწვანე ფერის მისაღებად  $CuO$ -სა და  $Cr_2O_3$ -ის ნარევი, პროპორციით 5:1. მინანქრების ფუძეს ტიტანის დიოქსიდით (11 – 16%) დახშული, (მცირე ოდენობით  $SiO_2$ -ს (40%-მდე), ხოლო დიდი ოდენობით მალღობლების ( $B_2O_3$  და  $Na_3AlF_6$  ჯამური შემცველობით) შედგენილობა წარმოადგენს [13,14].

სპილენძის და მანგანუმის ოქსიდები ასევე გამოიყენება კერამიკული ჭიქურების მასაში შესაფერად, როდესაც ისინი უშუალოდ ხარშვამდე შეიტანება შესაბამის კაზმებში. მაგრამ უფრო ხშირად მიმართავენ სხვა ტექნოლოგიას, როდესაც ხდება ჯერ გამჭირვალე ჭიქურის ფრიტის მიღება, ხოლო შემდგომი დაფქვისას მას ემატება შემფერავი მასალა. ამ შემთხვევაში, შემფერავი მასალა შეიძლება წარმოდგენილი იყოს შემფერავი ოქსიდებით ან სასურველი ფერის მიმნიჭებელი პიგმენტებით [31,32].

გამჭირვალე ჭიქურებისთვის მწვანე ფერის მიცემას უზრუნველყოფს 6%-მდე სპილენძის ოქსიდი, ხოლო მანგანუმის დიოქსიდის (3%) და რკინის ოქსიდის (3%) ნაზავის დამატება ჭიქურის დაფქვის პროცესში ყავისფერი შეფერილობისათვის ხდება აუცილებელი. ამავე მიზნით ხშირად გამოიყენებენ პიგმენტებს, მაგრამ მათი ტექნოლოგიურ პროცესში ჩართვა მიზანშეწონილადაა მიჩნეული ძირითადად ფაიფურის ნაწარმის მოხატვისას.

სპილენძის და მანგანუმის ოქსიდების შემცველი სხვა სილიკატური მასალებიდან გამოვყოფდით მრავალფუნქციურ პიგმენტებს, სმალტას და მოზაიკას, რომელთაც ახასიათებს ფერთა ფართო გამა, ხოლო გარკვეულ სახეობათა მიღებისას გამოიყენება სპილენძის, მანგანუმის და სხვა ელემენტთა ნაერთები. კლასიკური სახის და ფართოდ გამოიყენებად პიგმენტების ფუძეს წარმოადგენენ: ფერადი შპინელები  $R_2^{2+}O \cdot R_2^{3+}O_3$  და ე.წ. მოწის რიგის პიგმენტები  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ ; მოლურჯო-მწვანეში გარდამავალ შეფერვას განსაზღვრავს პიგმენტი  $CuO \cdot CrO_3$ , ხოლო შავი ფერის პიგმენტის შედგენილობაში შედის  $Mn_2O_3$  (პიგმენტი  $Co_2O_3 \cdot Mn_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ ). საგული-

სხმოა, რომ ამერიკული ფირმის „Mason“-ის მიერ წარმოებულ 60-მდე ფერის და ტონალობის პიგმენტებში მანგანუმი წარმოდგენილია სამ დასახელებაში: „კაკალი“, „მუქი შოკოლადი“ და „ლარიქი“, შესაბამისად ყავისფერი (პირველი ორი) და მწვანე ფერის პიგმენტები [32,35].

რაც შეეხება სმალტას და მოზაიკას - ისინი მცირედ ან ღრმად ხშობილი მინიდან მიიღება და მათში სპილენძის და მანგანუმის ოქსიდები იგივე შეფერილობას იძლევა, როგორც ეს მინანქრებისათვისაა ცნობილი.

### 1.1.3. მანგანუმის და სპილენძის ოქსიდების გამოყენება ტექნიკური დანიშნულების მინამასალების მისაღებად

ცნობილია, რომ ლითონის, კერძოდ ფოლადის მომინანქრებისას გამოიყენება რთული შედგენილობის (მრავალკომპონენტური) სილიკატური მინები, მიუხედავად იმისა, იქნება ის ფუძე თუ დამფარავი მინანქარი. რაც შეეხება ფუძე მინანქარს, რომელიც უშუალოდ ლითონზე დაიტანება და უზრუნველყოფს ლითონთან მჭიდრო შეჭიდულობას, მისი შედგენილობა გამორჩეულია. ლითონის ზედაპირთან კარგი შეჭიდულობისათვის ფუძე მინანქრის შედგენილობაში შეიყვანება ე.წ. „შეჭიდულობის ოქსიდები“, რომელთა კლასიკური წარმომადგენლებია კობალტის ( $0,3 - 1\%CoO$ ) და ნიკელის ( $2\%$ -მდე  $NiO$ ) ოქსიდები. არსებული მომინანქრების პრაქტიკიდან გამომდინარე ასევე ცნობილია, რომ ფუძე მინანქრების კაზმში ხშირად შეიყვანება ასევე მანგანუმის ოქსიდები, რომელთა შემცველობა  $0,5 - 2\%$  - ს შეადგენს. აღნიშნულის მიზეზი არის ის გარემოება, რომ მინანქრის შედგენილობაში მანგანუმის ოქსიდების არსებობა ხელს უწყობს ფუძე მინანქრის ქვეშ არსებული ლითონის ზედაპირის ჟანგვას, რაც მნიშვნელოვნად ზრდის შეჭიდულების ხარისხს. საგულისხმოა, რომ მანგანუმის ოქსიდები წარმოდგენილია თუჯის მომინანქრებაში გამოყენებული მინანქრების შედგენილობაშიც, მაგრამ უფრო მცირე რაოდენობით [29,36].

მანგანუმშემცველი ნედლეულის (კარბონატული მადანი) და პერლიტის საფუძველზე მიღებული იქნა ადვილადდნობადი (ხარშვის ტემპე-

რატურა არ აღემატება  $1200^{\circ}\text{C}$  ) და გამოწვის (ლითონზე დატანის) დაბალი ტემპერატურის ( $680-760^{\circ}\text{C}$ ) მქონე მინანქრები [28,37].

მანგანუმის და ტიტანის ოქსიდების ერთდროულად შემცველ კომპოზიციებში მიღებულია ქიმიურად მდგრადი მინანქრები, ქიმიური აპარატურის ერთშრიან დაფარვის ტექნოლოგიის უზრუნველყოფით [38-40].

მანგანუმის ოქსიდის შეყვანა აუცილებლადაა მიჩნეული ელექტროშედულებისათვის გამოყენებულ ფლუსებში, რომლებიც ფართოდ გამოიყენება შედულების ელექტროდების წარმოებაში. აღნიშნული ფლუსები ერთეული პროცენტიდან 50%-მდე მანგანუმის ოქსიდს შეიძლება შეიცავდნენ [16].

მანგანუმის ოქსიდი წარმოდგენილია რადიაციის მიმართ მგრძობიარობით გამორჩეულ მინებში, კერძოდ ოპტიკურ დიაპაზონში მომუშავე ე.წ. აბსორბციულ დოზიმეტრებში. ასეთი მინების მიმართ არსებობს ორი მოთხოვნა: მინების ოპტიკური სიმკვრივე პირდაპირპროპორციული უნდა იყოს გამოსხივების დოზასთან მიმართებაში და ოპტიკური სიმკვრივის ცვლილება სტაბილურობით უნდა ხასიათდებოდეს. დოზიმეტრული მინები მიიღება სილიკატური ან ბორ-სილიკატური მინების საფუძველზე, რომელთაც ემატებათ სპეციალური დანამატები. მათგან ფუძე ოქსიდათ აიღება  $\text{Co}_3\text{O}_4$  – აუცილებელი შემადგენელი (შემცველობით 0,1-0,5%), ხოლო ფერის მასტაბილირებელ სხვა ოქსიდებად გამოიყენება  $\text{MnO}$  (0,3 – 3%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,05 – 0,3) და  $\text{SnO}_2$  (0,5 – 4%) ან  $\text{V}_2\text{O}_5$  (0,2 – 2),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,02 – 0,2) და  $\text{MnO}$  (0,3 – 2%) [41,42].

ზოგადი შეფასებით ლიტერატურის მონაცემებიდან გამომდინარე, ცვლადი ვალენტობის ელემენტთა ოქსიდების როლი სილიკატურ მინებში განსხვავებული შეიძლება იყოს. გააჩნია რა მათ ვალენტურ-კორდინაციულ მდგომარეობას, მათი ფუნქციური დანიშნულება შეიძლება განისაზღვროს როგორც ნახევარგამტარი და იზოლატორული, ოპტიკური და რადიაციამედეგი, ფოტომგრძობიარე და დოზიმეტრული, მხშობის და კრისტალიზაციის გამომწვევი, მლხობელი და გამაუფერებლები, ზედაპირულად

აქტიური და შეჭიდულობის აქტივატორის და სხვა სახის მინების კომპონენტი [13, 27].

ამ მხრივ გამონაკლისი არც მანგანუმის და არც სპილენძის ოქსიდებია, რომელთა ვალენტური მდგომარეობის ცვლისადმი ცნობილი მიდრეკილება, მთელი რიგი უჩვეულო თვისებების მატარებელი მინების მიღების შესაძლებლობას ქმნის. ამ მიმართულებით აღსანიშნავია ერთობლივად სპილენძისა და მანგანუმშემცველი მინების მიზნობრივი კვლევა, მათში ელექტრონული გამტარობის რეალიზაციის შესაძლებლობებიდან გამომდინარე. აღნიშნული მიმართულებით საინტერესოა ის მასალა, რომელიც წარმოდგენილია [10-12, 43]- ში.

მიიჩნევენ, რომ მანგანუმის ოქსიდები პირველ რიგში ცვლიან მინების ზედაპირულ ელექტროგამტარობას. აღნიშნულის დასტური წარმოადგინა McMillan-მა,  $MnO - Al_2O_3 - SiO_2$  სისტემის მინებთან მიმართებაში, რომელმაც უჩვენა, რომ 35-55 მოლ.% MnO-ს შემცველი მინების თერმული დამუშავება იწვევს მათი ზედაპირული გამტარობის 4-5 რიგით ზრდას, როდესაც მოცულობითი წინაღობა უცვლელი რჩება. საგულისხმოა, რომ აღდგენით გამოში თერმული დამუშავება – პირიქით იწვევდა შესწავლილი მინების ზედაპირულ წინაღობათა ზრდას. ავტორის ვერსიით, მინების თერმული დამუშავებით შესაძლებელი ხდება მანგანუმშემცველი მინის ზედაპირის ჟანგვა ( $2Mn^{2+} + 1/2O_2 \rightarrow 2Mn^{3+} + 1/2O^{-2}$ ), ხოლო  $Mn^{2+} \leftrightarrow Mn^{3+}$  თანაარსებობისას რეალიზებადი ხდება p - ტიპის ელექტრონული გამტარობის მექანიზმის არსებობა [43].

საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტში ჩატარებული სამუშაოებით დადგინდა, რომ ზედაპირის ელგამტარობის ზრდის გამომწვევი შუქამრეკლი აფსკების წარმოქმნა ახასიათებს მანგანუმშემცველ სხვადასხვა ფუძის (სილიკატური, ბორატული) მინებს. სამკომპონენტიანი მოდელოური მინების შესწავლით დაზუსტდა აღნიშნული აფსკების წარმოქმნის პირობები (მათი შედგენილობისა და თერმული დამუშავების რეჟიმებიდან გამომდინარე), შესწავლილი იქნა აფსკების ბუნება და შემუშავდა მანგანუმშე-

მცველი მინების ზედაპირზე წარმოქმნილი აფსკების ელგამტარობის გათვლის მეთოდი [12,28, 44, 45].

მანგანუმის და სპილენძის ოქსიდების შემცველი სილიკატური ფუძის მინებში ზედაპირული ელგამტარობის მექანიზმის განხორციელების თაობაზე. შესწავლილია მინები:  $CuO$ -ს შემცველობით 8 -15%-ს, როდესაც  $MnO$ –20-40%-ის ზღვრებშია წარმოდგენილი. მთელ რიგ შედგენილობებში შეიყვანებოდა  $BaO$  (10 ან 15%) და  $PbO$  (20-30%). სულ შესწავლილი იქნა 10-მდე შედგენილობის მინა და დადგინდა, რომ თერმული დამუშავება მკვეთრად ცვლის მინების ზედაპირულ ელექტროგამტარობას და მათი მნიშვნელობა  $10^4 - 10^9$  ომი შეიძლება იყოს, როდესაც მოცულობითი წინაღობა  $10^9 - 10^{14}$  ომ-ს ზღვრებში მერყეობს. სამუშაოში დადგინდა ის გარემოება, რომ განსაკუთრებით ეფექტურია ტემპერატურის გავლენა აფსკწარმოქმნის პროცესზე, თუ გარემო არა ჰაერით, არამედ სუფთა ჟანგბადითაა წარმოდგენილი.

კიდევ ერთ ნაშრომში, სადაც ბორატული ფუძის მინაში  $MnO$  და  $CuO$  ერთდროულად არიან წარმოდგენილი, კეთდება დასკვნა, რომ  $MnO$ -ს ჩანაცვლება  $CuO$  -თი განსაზღვრავს ელექტრონული გამტარობის მექანიზმზე პასუხისმგებელი ელემენტის სახის შეცვლას, კერძოდ როდესაც  $Mn^{2+} \xrightarrow{-e} Mn^{3+}$  მექანიზმს ჩაენაცვლება  $Cu^+ \xrightarrow{-e} Cu^{2+}$  მექანიზმი [11].

კიდევ ერთ ნაშრომში, მანგანუმის და სპილენძის ოქსიდების შემცველი მინების დაკრისტალებით, მიღებულია ამორფული მინისაგან განსხვავებული გაფართოების კოეფიციენტის და ელექტროგამტარობის მქონე მასალა-კომპოზიტი, რომელიც შეიძლება გამოყენებულ იქნას შესარჩევი მინის ან დაბალომიანი წინაღობის მქონე რეზისტორის სახით [46].

## 1.2. ბორის ოქსიდი (ანჰიდრიდი) მინის ტექნოლოგიაში და ბორატული მინების გამოყენება

ბორის ოქსიდი ფართოდ გამოიყენება მრავალი სახეობის ტექნიკური მინების მისაღებად და ასევე წარმოდგენილია მთელი რიგი მინამასალების (მინანქარი, ჭიქური და სხვა) შედგენილობაში. ასეთი მოთხოვნადობა  $B_2O_3$  -

ის ქცევით აიხსნება – ცნობილია, რომ ბორის ოქსიდი სილიკატური ფუძის მინამასალებში შეიყვანება  $Na_2O$ -სა და  $SiO_2$ -ის სანაცვლოდ. თუ  $B_2O_3$ -ით ხდება  $Na_2O$ -ს ჩანაცვლება, მაშინ ადგილი აქვს გაფართოების კოეფიციენტის შემცირებას, იზრდება თერმომდეგობა და ქიმიური მდგრადობა (განსაკუთრებით გამოყენებადია მინანქრების და ჭიქურების ტექნოლოგიებში). როდესაც  $B_2O_3$ -ით ჩანაცვლებენ  $SiO_2$ -ს – ადგილი აქვს მინამასების კრისტალიზაციისადმი მიდრეკილების შემცირებას, იზრდება ხარშვის სიჩქარე და უმჯობესდება მინის გასუფთავება. მინის ნაწარმის სახეობათა მრავალფეროვნების მიუხედავად, კარგად არის ცნობილი, რომ შედგენილობებში 1,5%  $B_2O_3$ -ის დამატება 100%-ის ზემოთ, ან იგივე რაოდენობით  $SiO_2$ -ის ჩანაცვლება, დაახლოებით 15% - ით აჩქარებს ხარშვას [14, 17].

ბორის ოქსიდი ტრადიციულად გამოიყენება ქიმიურად და თერმულად მდგრადი მინის ნაწარმის მიღებისას ( $B_2O_3$ -ის შემცველობა 2 -12%), ქიმიურ-ლაბორატორიული (3 -13%  $B_2O_3$ ) და სამედიცინო (4 -8%  $B_2O_3$ ), ოპტიკური (2 – 17%  $B_2O_3$ ), ელექტროტექნიკური (3 – 20%  $B_2O_3$ ) და სხვა სახის მინების მისაღებად. მოყვანილი სახის მინამასალებში სრულად ვლინდება ბორის ანჰიდრიდის, როგორც უცვლელი კომპონენტის ისეთი უნიკალური თვისებები, როგორცაა: ღღობის ტემპერატურის დაწვევა (მფლურავი თვისება), ნადნობების კრისტალიზაციისადმი უნარის შემცირება, ქიმიური, ელექტრო და თერმული თვისებების გაუმჯობესება [13,16, 49, 50].

კარგად არის ცნობილი ის სირთულეები, რომლებიც ახლავს კვარცის მინის ღღობის და ამომუშავების (სპეციალური ღუმელები, სინთეზის ტემპერატურა მიახლოებულია  $2000^{\circ}C$ , შეზღუდული ასორტიმენტის პროდუქცია და ა.შ.). აღნიშნულის თავიდან აცილების მიზნით, მთელი რიგი მინის ნაწარმის მისაღებად გამოიყენება ე.წ. კვარციდული მინა „ვიკორი“, რომელიც 92 – 96%  $SiO_2$ , 3,5 – 7%  $B_2O_3$  და 1%-მდე  $Na_2O$ -ს შეიცავს. მისი თბური გაფართოების კოეფიციენტი  $7,5 \cdot 10^{-7}C^{-1}$  სიდიდეს აღწევს და ძალზედ ახლოსაა კვარცის მინის გაფართოების კოეფიციენტთან



( $\alpha_{\text{კვ.ბიფ.}} = 5,8 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ), ხოლო გარბილების ტემპერატურა დაახლოებით  $1500^{\circ}\text{C}$  - ია, რაც მისგან ქიმიური ჭურჭლის, ქიმიურად მდგრადი მილების, ფილების და სხვა ნაწარმის მილების შესაძლებლობას ქმნის. „ვიკორის“ ტიპის მინის წარმოება თავისებურებით გამოირჩევა. საწყისი მინა იხარშება ჩვეულებრივ მინის სახარშე ღუმელებში, რადგან მისი ქიმიური შედგენილობა შემდეგია: 60 – 80%  $\text{SiO}_2$ , 18 – 30%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 4 – 12%  $\text{Na}_2\text{O}$ . ამომუშავებული ნაწარმი თავდება კამერული ტიპის ღუმელებში, სადაც მათი დაყოვნება ხდება 3 დღე-ღამის განმავლობაში  $525$ -დან  $650^{\circ}\text{C}$  - მდე. წარიმართება მინის მიკროგანშრევა და მასში წარმოიქმნება ნატრიუმ-ბორატული ფაზები, რომლებიც სილიკატურ მატრიცაშია გადანაწილებული. ღუმელში განშრევებულ მინებს მომდევნო ეტაპზე ამუშავებენ  $\text{HCl}$  და  $\text{H}_2\text{SO}_4$  მჟავათა ნარევიში, რაც იწვევს ნატრიუმბორატული მიკროფაზების გამოტუტვას. მიღებული მიკროფორიანი მასალა ირეცხება და მას  $800 - 900^{\circ}\text{C}$ -ზე შეცხობა უტარდება, რის შედეგად „იხურება“ მიკროფორები და მასალა გამჭირვალე ხდება - მიიღება ე.წ. „ვიკორი“ [14, 47].

სხვა ტექნიკური დანიშნულების მასალებთან მიმართებაში აღსანიშნავია ის გარემოება, რომ  $\text{B}_2\text{O}_3$  ერთ-ერთი ძირითადი კომპონენტის სახითაა წარმოდგენილი, როგორც ფუძე (6 - 26%), ასევე დამფარავ (2 - 13%) მინანქრებში განურჩევლად იმისა, მინანქარი ჭურჭლისათვის, ქიმიური აპარატურისათვის თუ საიუველირო დანიშნულებისაა [13, 29, 36].

ბორის ანჰიდრიდი ტიპიური მინის წარმომქმნელი ოქსიდია, ხოლო მინისებრი  $\text{B}_2\text{O}_3$  ადვილად მიიღება ბორის მჟავის დნობით  $1200 - 1300^{\circ}\text{C}$ , თუმცა  $2\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  დეჰიდრატაციის პროცესში წარმოქმნილი წყლის მოლეკულების ბოლომდე მოშორება პრაქტიკულად ვერ ხერხდება და გამინებულ  $\text{B}_2\text{O}_3$ -ში ყოველთვის არის წარმოდგენილი წყალი. როგორც მინის წარმომქმნელი, ბორის ანჰიდრიდი იძლევა მინებს  $\text{R}_2^+\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  და  $\text{R}^{2+}\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  სისტემებში ( $\text{R}^+ = \text{Li, Na, K, Te}$ ;  $\text{R}^{2+} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb}$  და სხვა) [18].

სუფთა (მხოლოდ  $\text{B}_2\text{O}_3$ -ის შემცველი) ბორატული მინა პრაქტიკულად

გამოუყენებადია, რადგან მაღალი ჰიგროსკოპიულობით გამოირჩევა, მაგრამ მთელ რიგ ოქსიდებთან ( $Li_2O$ ,  $BeO$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$  და სხვა) ის შედარებით კარგი ქიმიური მდგრადობის მქონე მინებს იძლევა. ბორატულ მინებს მთელი რიგი უჩვეულო თვისება ახასიათებს, რაც ხშირად შეუცვლელს ხდის მათ. ასეთი თვისებებიდან პირველ რიგში გამოყოფენ  $B_2O_3$  - ის მიერ თბური ნეიტრონების შთანთქმის მაღალ უნარს, რაც განსაკუთრებით ეფექტური აღმოჩნდა  $B_2O_3$  –  $CdO$  სისტემებში მიღებული მინამასალებისათვის [27].

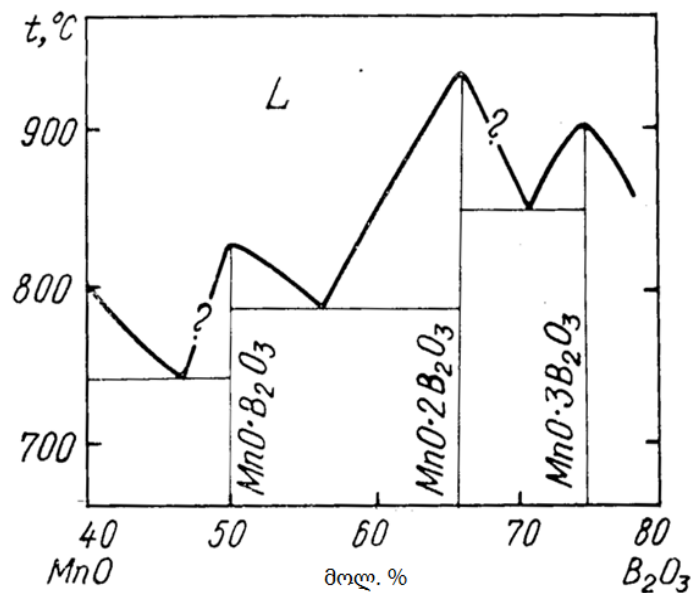
ბორატული მინებიდან, თავისი პრაქტიკული მნიშვნელობით, პირველ რიგში შეიძლება დასახელდეს: რეტგენის სხივების მიმართ გამჭირვალე მინები ( $Li_2O - BeO - B_2O_3$  კომპოზიციაში) და ოპტოელექტრონიკაში გამოყენებული ( $Li_2O (RO) - La_2O_3 - B_2O_3$  სისტემები) მინები, რომლებიც ხასიათდებიან გარდატეხის მაჩვენებლის ( $n_D = 1,50 - 1,84$ ) და დისპერსიის კოეფიციენტის (35 – 65) ფართო ზღვრებით. ბორის ანჰიდრიდი უცვლელი შემადგენელია მაღალი ელექტროსაიზოლიაციო თვისებების მქონე ადვილად დნობადი (მინის, კერამიკის, ლითონების, ქარსების და სხვა მასალათა ურთიერთშესარჩილი) შესარჩილი მინამასალების წარმოებაში (ფუძე  $ZnO - B_2O_3$  და  $PbO - B_2O_3$  სისტემები, ხშირად  $Al_2O_3$ ,  $BaO$ ,  $TiO_2$  და ა.შ. დანამატებით) [15, 41, 42, 48].

### 1.3. მანგანუმის და სპილენძის ოქსიდების შემცველი ბინარული ბორატული სისტემების მდგომარეობათა დიაგრამები

აღნიშნულ საკითხთან მიმართებაში საინტერესო იქნებოდა  $MnO - B_2O_3$ ,  $CuO - B_2O_3$ ,  $Cu_2O - B_2O_3$  და  $Cu_2O(CuO) - MnO$  სისტემათა თაობაზე ინფორმაციის ანალიზი. მაგრამ აღმოჩნდა, რომ საკითხები ბინარულ სისტემათა თაობაზე ნაკლებადაა შესწავლილი და ძირითადად მხოლოდ ფაქტთა კონსტატაციის საშუალებას იძლევა.

*სისტემა*  $MnO - B_2O_3$  შესწავლილი იქნა Mazzotti C. და F. DeCarli-ის მიერ, მაგრამ გრაფიკული სახით წარმოდგენილი იქნა Levin, MCMurdie და Hall-ის მიერ. აღინიშნება სამი სახის ნაერთის არსებობის შესაძლებლობა:  $MnO \cdot B_2O_3 (MnB_2O_4)$ ,  $MnO \cdot 2B_2O_3 (MnB_4O_7)$  და  $MnO \cdot 3B_2O_3 (MnB_6O_{10})$ , რომელთაც შეესატყვისება  $MnO / B_2O_3$  ფარდობა (მოლ.%) : 50/50, 33/66 და 25/75, შესაბამისად. დადგინდა, რომ ყველაზე დაბალი ლღობის ტემპურატურა მანგანუმის მეტაბორატს ( $\approx 750^\circ C$ ), ხოლო უმაღლესი – მანგანუმის დიბორატს აღმოაჩნდა ( $\approx 1000^\circ C$ ) [54].

აღსანიშნავია, რომ მანგანუმის ტეტრაბორატი ( $MnB_4O_7$ ) მიღებული იქნა სხვა ავტორთა მიერ  $B_2O_3 \cdot Bi_2O_3 \cdot 2MnO_2$  ნადნობიდან და დადასტურდა, რომ ოთახის ტემპურატურაზე ის პარამაგნეტიკია, ხოლო სტრუქტურის მოწყობით შეესაბამება რომმულ სინგონიას [54].



ნახ.1.  $MnO - B_2O_3$  სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა

*სისტემა*  $CuO - B_2O_3$  შესწავლილია ნაკლებად და ლიტერატურაში მხოლოდ სტექიომეტრიული შედგენილობის  $CuO \cdot B_2O_3$  ნაერთის თაობაზე გვხვდება მონაცემები. აღინიშნება, რომ  $1100^\circ C$  უელლობით მიღებული  $CuB_2O_4$  ნაერთისათვის დამახასიათებელია ტეტრაგონალური სინგონიაში

გამოკრისტალდება და აღინიშნა კიდევ ერთი საგულისხმო ფაქტი -  $CuB_2O_4$  კრისტალები უხსნადია მჟავაში [55].

კიდევ ერთი ჩვენთვის საინტერესო კერძო სისტემის ( $CuO-MnO$ ), გარშემო მონაცემების მოპოვება ასევე შეუძლებელი გახდა. ჩვენთვის ხელმისაწვდომი ლიტერატურიდან დავაფიქსიროდ მხოლოდ  $CuO \cdot Mn_2O_3$  ნაერთის მონაწილეობით წარმოქმნილი მყარი ხსნარების შესწავლის შედეგები (კომპოზიციები  $CuO \cdot Mn_2O_3 - RO \cdot Mn_2O_3$ ), საიდანაც ჩვენთვის საინტერესო ფაქტი არის ის, რომ  $CuO \cdot Mn_2O_3 (CuMn_2O_4)$  კრისტალდება კუბურ სინგონიაში [56].

#### 1.4. მინის წარმოქმნა $MnO-B_2O_3$ , $CuO-B_2O_3$ და $MnO-CuO-B_2O_3$ სისტემებში

მიზანმიმართულად შესწავლილი იქნა  $MnO-B_2O_3$  სისტემა, კერძოდ იმ მასალის სახის გათვალისწინებით, რომლის მეშვეობით შედგენილობებში  $MnO$  შეიტანებოდა. კერძოდ,  $MnO$ -ს მინებში შესატანად გამოყენებული იქნა  $MnO_2$  და  $MnO$  და დადგინდა, რომ საწყისი ნედლეული მინის წარმოქმნის უზნის და თვისებათა განმსაღვრელი შეიძლება იყოს [12, 28, 44, 56].

დადგენილია, რომ თუ  $MnO$ -ს შესატანად მინის შედგენილობაში გამოიყენება  $MnO_2$  (დამჟანგავი გარემო) მინის წარმოქმნის უბანში განლაგებული მინებისთვის ზღვრული კონცენტრაციები შეადგენს:  $MnO_{\min} = 33$  და  $MnO_{\max} = 71,5$  მოლ %, ხოლო თუ  $MnO$  შეიტანება  $MnCO_3$  ან  $MnO$ , მაშინ  $MnO$ -ს კონცენტრაციათა ზღვარი, სტაბილური მინის წარმოქმნის უზნისათვის, 40-დან და 60 მოლ.%-მდე შეადგენს. აღსანიშნავია, რომ შედგენილობები, რომლების დიდი რაოდენობით შეიცავენ  $B_2O_3$ -ს (60 და მეტი მოლ.%) განფენად შედგენილობებს იძლევიან და განფენადობის დონე იმდენად მაღალია, რომ მკვეთრი საზღვარი ფიქსირდება შავი შეფერილობის (მანგანუმბორატული მინა) და რძისფერი (ბორატული მინას) შრეებს შორის. რაც შეეხება შედგენილობებს, რომლებიც  $MnO$ -ს დიდი

რაოდენობით ( $MnO_{max}$ -ზე მეტია) შეიცავენ, მათთვის დადგინდა დაკრისტალუბისადმი მიდრეკილება.  $MnO$ -ს შესატანად გამოყენებული ნედლეული. გარდა მინის წარმოქმნის არისა, განსაზღვრავს ასევე მინის თვისებებსაც, რაც დადგენილია გაფართოების კოეფიციენტის, სიმკვრივის, გარდატეხის მაჩვენებლის და ელექტროწინააღობათა მიმართებაში [57-59].

მინის წარმოქმნა  $CuO - B_2O_3$  სისტემაში მიზნობრივად შესწავლილი არ არის, მაგრამ ლიტერატურაში მოყვანილია მონაცემები რიგი სამკომპონენტისანი, კერძოდ  $RO - RO - B_2O_3$  ტიპის სისტემების თაობაზე (ორი  $RO$ -ტიპის ოქსიდების შემცველ მინებზე), რომლებშიც ერთ-ერთ  $RO$ -კომპონენტად წარმოდგენილია  $CuO$  [60]. ერთი და იგივე ავტორების მიერ, ორ ნაშრომში, წარმოდგენილია  $CuO - PbO - B_2O_3$  მინების რიგი თვისება, კერძოდ თბურ გაფართოებასთან და სიმკვრივსთან მიმართებაში. აღნიშნულ ნაშრომებში მოცემულია  $CuO - PbO - B_2O_3$  სისტემის მინების მოცულობითი გაფართოების კოეფიციენტების შესწავლის შედეგები  $PbO/B_2O_3 = 2$  მოლური ფარდობისათვის და ნაჩვენებია, რომ შესწავლილი იქნა შედგენილობები 0-25 მოლ.%  $CuO$ -ს შემცველობით. საგულისხმოა, რომ მოცულობითი გაფართოების კოეფიციენტი ( $\beta \cdot 10^6, ^\circ C^{-1}$ ) აღნიშნულ შედგენილობებს საკმაოდ დაბალი აქვთ (90-100), ხოლო უმდაბლესი სიდიდეები ვლინდება 10 და 20 მოლ. %  $CuO$ -ს შემცველი შედგენილობებისათვის იმ თავისებურებით, რომ 5 და 25 მოლ.%  $CuO$ -ს-ს შემცველობაზე  $\beta$ -ს მაღალი მნიშვნელობები ფიქსირდება. უნდა აღინიშნოს, რომ მოყვანილი შედეგები 25 მოლ%-მდე  $CuO$  შემცველი შედგენილობების მიერ მინის წარმოქმნის შესაძლებლობის ობიექტურ დასტურად ვერ ჩაითვლება, რადგან ცდა ჩატარდა  $1000^\circ C$ -იან ნაღნობებში, ხოლო ნაღნობების გამინების დასტური ნაშრომში არ არის მოყვანილი.  $CuO - PbO - B_2O_3$  სისტემის მინების სიმკვრივის და თბური გაფართოების თაობაზე შედეგები მოყვანილია 50 მოლ.%  $CuO$  და 50 მოლ.%  $B_2O_3$  შედგენილობის მინისათვის. აღნიშნული

შედგენილობის მინა მაღალი სიმკვრივით ( $3,34 \text{ გ/სმ}^3$ ) და დაბალი თბური გაფართოებით ( $47 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) ხასიათდება [61, 62].

შესწავლილია აგრეთვე  $\text{CuO} - \text{B}_2\text{O}_3$  სისტემის ორი მინის (43 და 55  $\text{CuO}$  მოლ.% შემცველობის), თბოტევადობა, და აღინიშნება რომ თვისობრივი სიდიდეები ნაკლებადაა დამოკიდებული შედგენილობაზე და მათი  $C_p$  შეადგენს: 20K-ზე-2, 100 K -22, 200 K -ზე 36 და 300 K -ზე 49  $\text{ჯ/მოლი} \cdot \text{K}^4$ ) [63].

ზოგადი მონაცემები  $\text{CuO} - \text{MnO} - \text{B}_2\text{O}_3$  და  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{MnO} - \text{B}_2\text{O}_3$  სისტემებში მინის წარმოქმნის თაობაზე და მათთვის დამახასიათებელი თვისებათა თავისებურება ნაჩვენებია [12, 46].

ამ ნაშრომების მიხედვით, მინის წარმოქმნის განსაზღვრული ფაქტორია შედგენილობაში სპილენძის შესატანად აღბული ოქსიდის სახეობა, რაც ასევე განსაზღვრავს მიღებული მინების და მინამასალების რიგ თვისებათა თავისებურებებს.

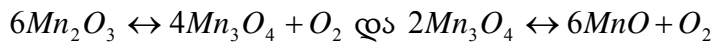
## 1.5. მანგანუმის, სპილენძის და ბორის ოქსიდები და მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

### 1.5.1 $\text{Mn} - \text{O}_2$ და $\text{Cu} - \text{O}_2$ სისტემათა მდგომარეობის დიაგრამები

მანგანუმი- ჟანგბადი ( $\text{Mn} - \text{O}_2$ ) სისტემაში არსებულ წონასწორობათა ცოდნა განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია მრავალი ისეთი მეტალურგიული პროცესების შემეცნებაში, როგორცაა თუჯის და ფოლადის გამოდნობა, ფერომაგნუმის მიღება, მანგანუმშემცველი მადნების გამოწვა და ა.შ.

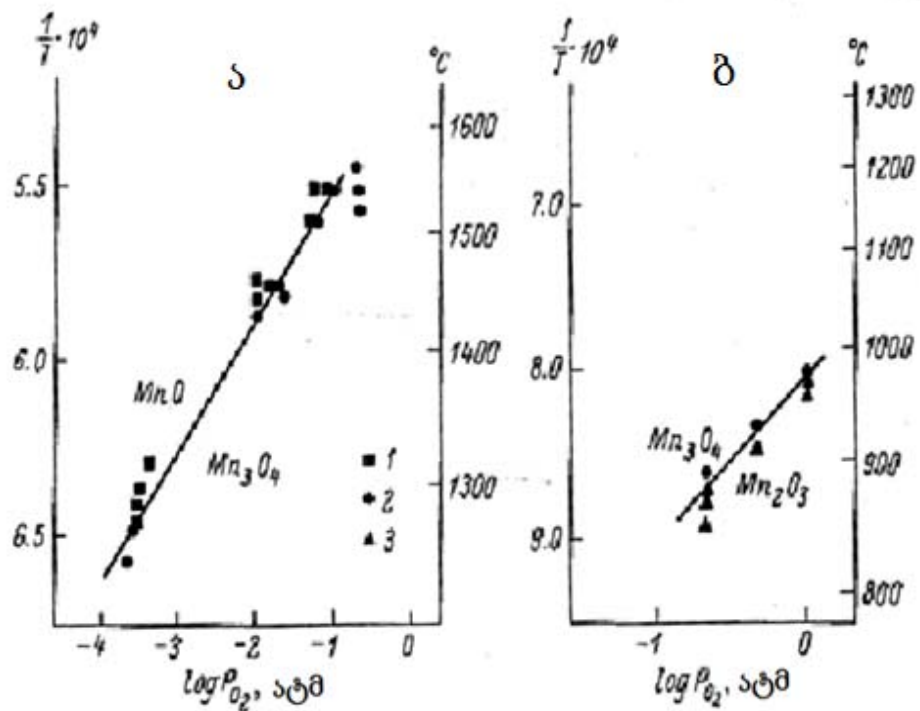
ყველაზე სრულფასოვან კვლევაში, რომელიც ჩატარებულია Hahn და Muan-ის მიერ. ცდები შემოსაზღვრებოდა ჟანგბადის 1 და  $10^{-3.66}$  ატმოსფეროთი, ე.ი. ჩვეულებრივი გარემოსათვის და ვაკუუმისათვის. ტემპერატურათა ზღვარი განისაზღვრა ქოთნების ტემპერატურული მდგომარეობით, რაც 80 Pt 20 Ro შენადნობიდან დმზადებული ქოთნებისათვის  $1550^\circ\text{C}$  არ

აღმატებოდა. ძირითადი ყურადღება გადატანილი იქნა ორ წონასწორულ მდგომარეობაზე:



წონასწორობა  $Mn_3O_4$  და  $Mn_2O_3$ -ს შორის, რომელიც ნორმალური წნევის პირობებისათვის (1 ატმ) იქნა შესწავლილი, ფიქსირდება  $968 \pm 5^\circ C$  და 1 ატმ. წნევაზე, ხოლო უფრო დაბალ  $877 \pm 8^\circ C$  ტემპერატურაზე უკვე ჰაერზე.  $Mn_2O_3$ -ს  $Mn_3O_4$ -ში გადასვლის რეაქციის სითბო  $46200 \pm 3300$  კალ შეადგენს [64].

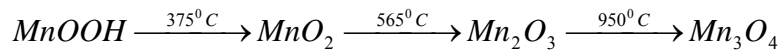
წონასწორობა  $Mn_3O_4$  და  $MnO$ -ს შორის, გასუფთავებული  $CO_2$ -ს ატმოსფეროში და დაახლოებით 0,1 ატმ. წნევის პირობებში,  $1550^\circ C$ -ზე დგება.  $2Mn_3O_4 \leftrightarrow 6MnO + O_2$  რეაქციის სითბო  $118500 \pm 2500$  კალ. შეადგენს.



ნახ.2.  $MnO$  და  $Mn_3O_4$  (ა), ასევე  $Mn_2O_3$  და  $Mn_3O_4$  (ბ) ფაზათა წონასწორობათა დიაგრამები  
1 -  $MnO$ ; 2 -  $Mn_3O_4$ ; 3 -  $Mn_2O_3$ .

მათვე დაადგინეს, რომ მანგანუმის ნახევარჟანგს ახასიათებს არასტე-ქიომეტრია, რომელიც  $MnO_{1,326}$  -დან  $MnO_{1,334}$  ზღვრებითაა წარმოდგენილი, ხოლო წნევა და ტემპერატურა გავლენას მათზე ვერ ახდენს.

იგივე მანგანუმი-ჟანგბადი სისტემა შეისწავლა Dasgupta-მ, კერძოდ მანგანიტის ( $MnOOH$ ) დაშლის მექანიზმის დადგენის გზით:



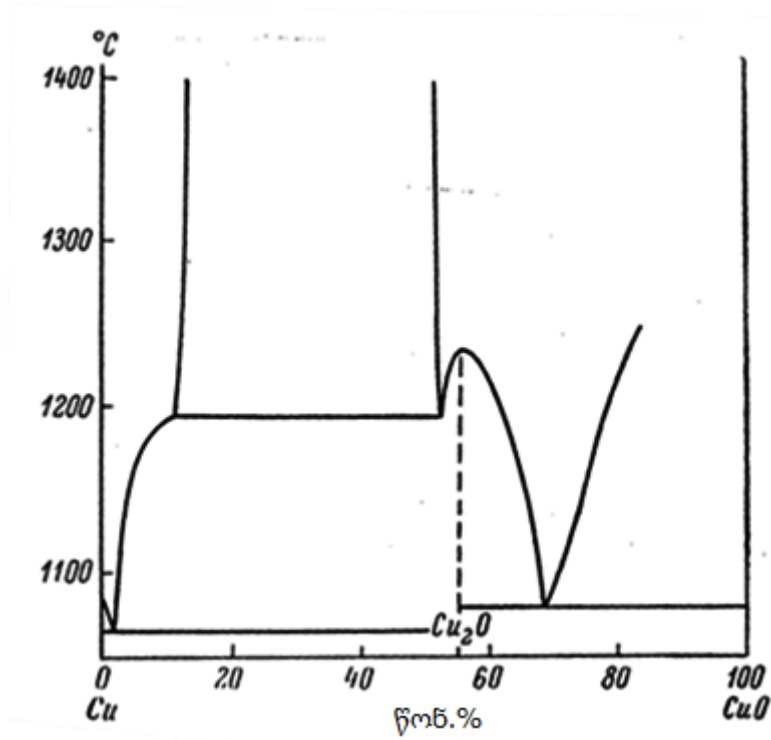
ორი ისეთი ცვლადი ვალენტობის ელემენტების, როგორებიცაა მანგანუმი და სპილენძი, წონასწორობა ჟანგბადთან მიმართებაში არა ერთი სხვა მკვლევარის მიერ იქნა შესწავლილი და შეფასებული. მანგანუმ-ჟანგბადი და სპილენძი-ჟანგბადი სისტემათა გარშემო არსებული მონაცემები თავმოყრილია და გაანალიზებულია [64]-ში.

სპილენძი ჟანგბადი ( $Cu - O_2$ ) მდგომარეობათა დიაგრამა მნიშვნელოვანია სპილენძის მეტალურგიისათვის, ნახევარგამტარული ტექნიკისათვის და ფოტოელემენტებისათვის.

სპილენძისათვის ცნობილია ოთხი ვალენტური მდგომარეობა:  $Cu^{1+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cu^{3+}$  და  $Cu^{4+}$  და შესაბამისად შესაძლებელია ოთხი ოქსიდური ნაერთის არსებობა;  $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $Cu_2O_3$  და  $CuO_2$ . მათგან ორი უკანასკნელის არსებობა თავისუფალ მდგომარეობაში არ დადასტურდა, მაგრამ წყალ-ხსნარებში (სუსტი ტუტე გარემოში) შესაძლებლადაა მიჩნეული  $CuO_2 \cdot H_2O$ -ის არსებობა.

$CuO_2$  – ყველაზე მცირეჟანგბადშემცველი სპილენძის ოქსიდისა (მისი ჩაწერა შეიძლება  $CuO_{0,5}$ ), რომლის სტრუქტურაში ჭარბი ჟანგბადის გახსნა არის მოსალოდნელი და შესაბამისად შესაძლებლად არის მიჩნეული  $CuO_{0,67}$  მიღება. სპილენძის ნახევრად ჟანგეული მდგრადია  $1025 - 1070^{\circ}C$  ინტერვალში და სხვა ტემპერატურებზე მას უნარი შესწევს) შეიცვალოს დაჟანგულობის ხარისხი და სპილენძის ოქსიდში გადავიდეს ( $Cu_2O_{0,67} \rightarrow CuO_{0,67}$ ).  $1300^{\circ}C$ -ზე სპილენძის ნახევრადოქსიდი მნიშვნელოვნად სუბლიმირებს, ე.ი. პირველი რიგის ფაზურ გარაქმნას განიცდის და მყარი





ნახ.3. Cu – CuO სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა

მდგომარეობიდან აირისებრში გადადის დნობის ტემპერატურის მიღწევამდე:  $Cu_2O_{მყ} \xrightarrow{>1300^{\circ}C} Cu_2O_{აირ}$ .

### 1.5.2. მანგანუმის ოქსიდური ნაერთების თვისებები

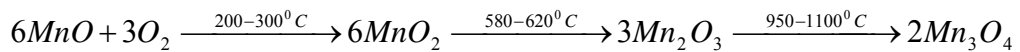
მანგანუმი ბუნებაში სხვადასხვა ნაერთების სახით არის წარმოდგენილი (ოქსიდები, კარბონატები, სილიკატები, სულფატები და ა.შ.) მანგანუმის უმნიშვნელოვანეს მინერალებად მიიჩნევენ:

- ჰაუსმანიტს  $Mn_3O_4$ ;
- ბრაუნიტს  $Mn_2O_3$ ;
- მანგანიტს  $Mn_2O_3 \cdot H_2O$  (ანუ  $MnOOH$ );
- როდოქროზიტს (მანგანუმის შპატი)  $MnCO_3$ ;
- როდონიტს ( $Mn^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}$ ) $SiO_3$ ;
- სპესარტინს  $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$ ;

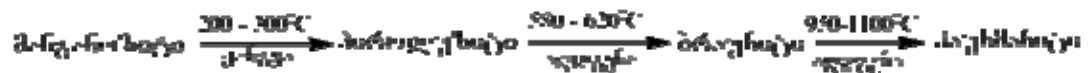
და მათთან ერთად სხვა სახის ნაერთებს გამოყოფენ და კერძოდ ჩვენთვის საინტერესო კრედნერიტს ( $CuMn_2O_4$ ) [65,66].

სტაბილური ოქსიდებიდან ცნობილია  $MnO, Mn_2O_3, MnO_2$  და  $Mn_3O_4$ , მაგრამ მათ გარდა ადგილი აქვს არასტექიომეტრიულ ოქსიდებს და სხვა ნაერთა არსებობას.

ჰაერზე თერმული დამუშავება განსაზღვრავს მანგანუმის ჟანგვა-აღდგენით გარდაქმნებს:



ანუ მინერალების სახით შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ:



უფრო კონფრეტულად,  $MnO_2$ -ს ჰაერზე გახურება გვამღევს ან ბრაუნიტს ( $580 - 620^\circ C$ -ზე) ან ჰაუმანიტს ( $950- 1100^\circ C$  -ზე). აქედან ჰაურმანიტი ( $Mn_3O_4$ ) განიხილება, როგორც მანგანუმის [II] და Mn(IV) ოქსიდური (მარილისებრი) ნაერთი:  $Mn_2^{2+} [Mn^{4+} O_4]$ .

ცნობილია მანგანუმის არასტექიომეტრიულ ოქსიდთა მრავალი სახეობა, მაგ.  $MnO_{1,20}$ ,  $MnO_{1,33}$ ,  $MnO_{1,6}$ ,  $MnO_{1,75}$ ,  $MnO_{1,8}$ ,  $MnO_{1,83}$ ,  $MnO_{1,9}$  და სხვა, რომლებიც ხასიათდებიან სპეციფიკური, მხოლოდ მათთვის დამახასიათებელი თვისებებით [67–69].

ცხრილი 2. მანგანუმის ოქსიდების თვისებები [70-74].

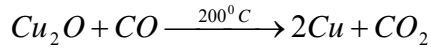
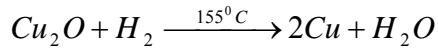
დასახელება	ფორმულა	ფერი, კრისტ. ფორმა	სიმკვრივე, გ/სმ <sup>3</sup>	დნობის ტემპ. -რა °C	დაშლის ფორმა	ხ ს ნ ა დ ო ბ ა		
						ცივი წყალი	ცხელი წყალი	სხვა
მანგანუმის (II) ოქსიდი	$MnO$	მწვანე; კუბ.	5,43-5,46	1650; 1785		უხს.	უხს.	მჟავა(+)
მანგანუმის (II, IV) ოქსიდი	$Mn_3O_4$	შავი ან თეთრი. რომბ.	4,70-4,96	1560; 1705		უხს.	უხს.	მჟავა(+)
მანგანუმის (III) ოქსიდი	$Mn_2O_3$	შავი ან თეთრი კუბ.	4,5	იშლება 1080	$3Mn_2O_3 \xrightarrow{-11/2O_2} 2Mn_3O_4$	უხს.	ხს.	მჟავა(+)
მანგანუმის (IV) ოქსიდი	$MnO_2$	შავი ან მოყავისფრო რომბ. ან ჰექს.	5,03	იშლება 535	$2MnO_2 \xrightarrow{1/2O_2} Mn_2O_3$	უხს.	ხს.	მჟავა(+)

\* შენიშვნა: (+) იხსნება; (-) არ იხსნება.

### 1.5.3. სპილენძის ოქსიდური ნაერთების თვისებები

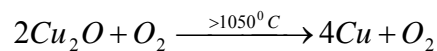
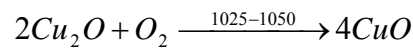
სპილენძის (I) ოქსიდი ( $Cu_2O$ ) ბუნებაში გვხვდება მინერალი კუპრიტის სახით და ფიზიკურად წარმოდგენილია წითელი ფერის ოქტაედრული კრისტალებით. თვით ნაერთი  $Cu_2O$ -დიამაგნეტიკია, კრისტალები ღვებება 1129°C-ზე, დაშლის გარეშე. გახურებისას და აღმდგენი გარემოს არსებო-

ზისას (მაგ. წყალბადი, ნახშირბადის (II) ოქსიდი) ის იოლად აღდგება ლითონურ მდგომარეობამდე:



მაგრამ, თუ აღმდგენი ნივთიერება მყარია ( მაგ; ლითონური მაგნიუმი, ალუმინი, თუთია) მაშინ სუფთა სპილენძის ნაცვლად მიიღება სპილენძის შენეღნობები.

$Cu_2O$ -ს გადასვლა  $CuO$ -ში, თუ გარემო ჟანგბადშემცველია, იწყება  $1025^\circ C$  და  $1050^\circ C$ -მდე მიმდინარეობს, ხოლო  $1050^\circ C$ -ზე უფრო მაღალ ტემპერატურებზე  $Cu_2O$  დისოციაციას განიცდის მისი შემადგენელი ელემენტების წარმოქმნით:



სპილენძის (I) ოქსიდიდან და ლითონური სპილენძიდან ამზადებენ ცვლადი დენის გამმართველებს (კუპროქსიდები), ხოლო  $Cu_2O$  გამოიყენება კერამიკულ პიგმენტებში, ლითონური სპილენძის შემცველი მინები კი ლალის შეფერილობის მინის მიღებას უზრუნველყოფს.

სპილენძი (II) ოქსიდი იხსნება და კარგად დიფუნდირებს მინებში, მინანქრებში და ჭიქურებში და მათი მომწვანო-მოლურჯო შეფერილობას განსაზღვრავს.  $CuO$ -ს აღდგენა შესაძლებელია წყალბადით, ნახშირბადით და სხვა აირებით.

$Cu_2O$ -ს პრაქტიკული გამოყენების სფეროებიდან გამოყოფენ მის შუქმგრძნობიარობას (ფოტოეფექტი), პოლარიზაციის სიბრტყის ბრუნვის უნარს მაგნიტურ ველში და ასევე თერმოელემენტების წარმოქმნას, მაგალითად, ისეთ ლითონთან, როგორცაა პლატინა. მას გააჩნია ნახავარგამტარებისთვის მიღებული ელექტროგამტარობა, რომლის მაჩვენებელი იზრდება ჩანერგილი ე.წ.არასტექიომეტრიული ჟანგბადის კონცენტრაციის ზრდისას.

$CuO$  უფრო ნაკლებად გამოყენებად ოქსიდატაა მიჩნეული, რადგან ის დიელექტრიკია, მაგრამ ავლენს ფოტოეფექტისა და პარამაგნეტიზმის მიდრეკილებას. აღსანიშნავია, რომ  $CuO$  ფართოდ გამოიყენება მინის შეფერვის საქმეში, კერძოდ დეკორატიული და ხარისხოვანი მინის ნაწარმის მიღებისას.

სპილენძის ოქსიდთა თვისებების თაობაზე მონაცემები განსხვავდება, რისი დასტური ცხრილ 3 და ცხრილ 4-ში წარმოდგენილი მასალაა.

ცხრილი 3. სპილენძის სტაბილური ოქსიდების თვისებები [64]

ფაზები	დნობის ტემპერატურა, °C	სიმტკიცე (მოისის სკალით)	ელექტროთვისებები ტიპი	სიმკვრივე (პიკნომეტრული), გ/სმ <sup>3</sup>	თერმოდინამიკური მახასიათებლები
$Cu_2O$ (კუპრიტი)	1080,2	3,5 - 4	ნახევარგამტარი	5,75-6,10	$Cp_{298K} = 16,7$ კალ/მოლ.გრ $S_{298K}^{O_s} = 24,1 \pm 1,5$ კალ/მოლ.გრ $\Delta H = -41$ კკალ/მოლ $\Delta Z_{298K}^0 = -35,3$ კკალ/მოლ
$CuO$ (ტენორიტი)	1447	3 - 4	დიელექტრიკი	6,3 - 6,48	$Cp_{298K} = 10,27$ კალ/მოლ.გრ $S_{298K}^{O_s} = 10,4 \pm 10,2$ კალ/მოლ.გ $\Delta H_{298K}^0 = -37,5$ კალ/მოლ.გ $\Delta Z_{298K}^0 = -30,8$ კალ/მოლ.გ

ცხრილი 4. სპილენძის(I) და სპილენძის (II) ოქსიდების თვისებები [70-74]

დასახელება	ფორმულა	ფერი, კრისტ. ფორ-მა	სიმკვრივე გ/სმ <sup>3</sup>	დნობის ტემპ.-რა °C	დაშლის ფორმა	ხ ს ნ ა დ ო ბ ა		
						ცივი წყალი	ცხელი წყალი	სხვ.
სპილენძის(I) ოქსიდი	$Cu_2O$	წითელი კუბ.	6,0	1230; 1235	-	უხს.	უხს.	მჟავა(+) სპირტი(-)
სპილენძის(II) ოქსიდი	$CuO$	შავი კუბ.	6,4	იშლე-ბა 1026	$2CuO \rightarrow Cu_2O + 1/2 O_2$	უხს.	უხს.	მჟავა(+)

\* შენიშვნა: (+) იხსნება; (-) არ იხსნება.

#### 1.5.4. ბორის მჟავა, ბორის ანჰიდრიდი და მათი თვისებები

ბორის (ანუ ორთობორის ) მჟავა  $H_3BO_3$  წარმოადგენს უფერო, წყალში ნაკლებად ხსნად კრისტალებს. გახურებისას ის კარგავს წყლის მოლეკულას და გადადის მეტაბორის ( $HBO_2$ ), ხოლო შემდეგ ტეტრაბორმჟავაში ( $H_2B_4O_7$ ) და ბორის ანჰიდრიდში [75].

ბორის ანჰიდრიდი თავისუფელ მდგომარეობაში მიიღება ბორის მჟავის დაშლით, ხოლო ბორატები - ბორის მჟავის ნეიტრალიზაციით ტუტეებით, შესაბამისი ტეტრაბორატების წარმოქმნით.

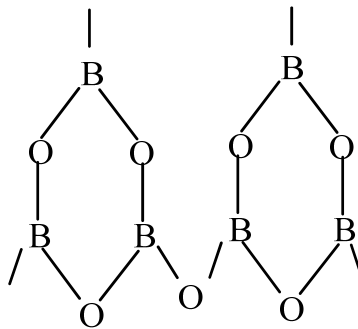
ბორის ანჰიდრიდისათვის დამახასიათებელია ორი კრისტალური მოდიფიკაცია, რომელთა დნობის მახასიათებელი ტემპერატურები 294 და 465°C-ია. დნობისას ხდება კრისტალური ბორის ანჰიდრიდის გადასლა ამორფულ  $B_2O_3$ -ში, ანუ ბორატულ მინაში, რომელიც გამინებულ  $B_2O_3$ -ს წარმოადგენს [76].

ბორატულ მინაში გადასლა შესამჩნევი ხდება  $B_2O_3$ -ის  $600^{\circ}C$ -ზე გახურებისას, თუმცა თვით  $B_2O_3$ -ის წარმოქმნა  $H_3BO_3$ -ის დაშლის შედეგად დაახლოებით  $300^{\circ}C$ -ზე გახურების შედეგად ხდება [71].

ცხრილი 5. ბორის მჟავის და ბორის ანჰიდრიდის თვისებები [70,71]

ნივთიერების დასახელება	ნივთიერების ქიმიკური ფორმულა	ფერი და კრისტ. ფორმა	სიმკვრივე, გ/სმ <sup>3</sup>	დნობის ტ-რა, <sup>o</sup> C	დუღილის ტ-რა ან დაშლა
ბორის ოქსიდი (ბორის ანჰიდრიდი)	$B_2O_3$	უფერო	1,84	ლღვება $600^{\circ}C$	$\approx 1860^{\circ}C$
ბორის მჟავა (ორთობორ-მჟავა)	$H_3BO_3$	უფერო ტრიკლ	1,435	იშლება $>171$	$2H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$

გამინებული  $B_2O_3$ -ის სტრუქტურა წარმოდგენილია  $BO_3$  ტიპის სამკუთხედებიდან, რომლებიც წვეროებით არიან შეერთებულნი, ხოლო გამინებული ბორის ანჰიდრიდის ძირითადი სტრუქტურულ ელემენტს წარმოადგენს ექვსი ბორის სამკუთხედისაგან შემდგარი მოლეკულური დაჯგუფება:



ნახ.4. გამინებული ბორის ანჰიდრიდის ძირითადი სტრუქტურული დაჯგუფება (ბოროქსილური რგოლები)

მიუხედავად იმისა, რომ B - O ერთეული ბმის სიმტკიცე ძალზე მაღალია (ბორ-ჟანგბადური ერთეული ბმის სიმტკიცე  $[BO_3]$  სამკუთხედებში 496 კჯ/მოლ შეადგენს [77]), სამკორდინირებული ბორის იონისაგან

შემდგარი სტრუქტურა სუსტია, რადგან ბოროქსოლური რგოლებს შორის წარმოქმნილი მოლეკულური ძალები ძალზე მცირეა. აქედან გამომდინარე, ბორის ოქსიდს ახასიათებს დნობის დაბალი ტემპერატურა.

როდესაც სუფთა ბორატულ მინაში (გამინებული  $B_2O_3$ ) ტუტე ან ტუტე-მიწა ოქსიდი შეიტანება – ხდება სამკორდინირებული ბორის გადასვლა ოთხკორდინირებულ მდგომარეობაში, რასაც თან ახლავს სტრუქტურის გაძლიერება და თვისებათა მკვეთრი ცვლა (ნახ.5)



ნახ. 5. ბორის სამკორდინირებული დაჯგუფების ოთხკორდინირებულ დაჯგუფებაში გადასვლის მექანიზმი

სტრუქტურული ერთეული  $[(BO_4)^{-5} Me^+]$  დამოუკიდებლად ვერ წარმოქმნის მინის სტრუქტურულ ბადეს, რადგან ისინი ვერ შეუღლებიან წვეროებით. აქედან, მინის სივცობლივი სტრუქტურული წყობის წარმოქმნის უზრუნველსაყოფად ტეტრაედული დაჯგუფებებს შორის აუცილებელია სამკუთხედური ბორ-ჟანგბადური ელემენტთა არსებობა.

ცხრილი 6. მინის წარმოქმნის უზნები ორმაგ ბორატულ სისტემებში

სისტემა	$B_2O_3$ -ის შემცველობის ზღვრები, მოლ.%	სისტემა	$B_2O_3$ -ის შემცველობის ზღვრები, მოლ.%
$Li_2O - B_2O_3$	100 - 57	$MgO - B_2O_3$	57 - 55
$Na_2O - B_2O_3$	100 - 60	$CaO - B_2O_3$	73 - 59
$K_2O - B_2O_3$	100 - 62	$SrO - B_2O_3$	76 - 57
$Tl_2O - B_2O_3$	100 - 25	$BaO - B_2O_3$	83 - 60



ტუტემემცველ ბორატულ სისტემაში, მდგრადი სტრუქტურის შესაქმნელად საკმარისია დაახლოებით 16%  $R_2O$ -ს შეყვანა, მაგრამ  $RO$ -ს შემთხვევაში ეს რიცხვი თითქმის გაორმაგებულია. ბორატულ მინებთან მიმართებაში საყურადღებოა კიდევ ერთი გარემოება – ბინარულ ( $RO - B_2O_3$ ) ბორატულ სისტემაში გავრცელებულია შეურევალობა, რაც მინას განშრევის მიზეზი ხდება. აღნიშნული ფაქტორი განაპირობებს  $RO - R_2O_3$  სისტემებში მინის წარმოქმნის უბნების შევიწროებას (ცხრილი 6).

### 1.6. ლიტერატურაში არსებული მასალების შეფასება და კვლევის მიმართულების განსაზღვრა

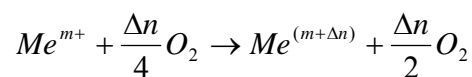
სამეცნიერო ლიტერატურაში არსებულ მონაცემებზე დაყრდნობით, შეიძლება ითქვას, რომ მინის, როგორც მასალის, ტექნიკის მრავალ დარგში გამოყენების საწინდარი არის თვისობრივად გამორჩეული ახალი შედგენილობის მინების და მინამასალების შექმნა. მინამასალების ახალ სახეობათა შორის გამოიკვეთა d-ელემენტთა შემცველი სხვადასხვა კომპოზიციები, რომლებშიც d-ელემენტთა ნაერთები სტრუქტურის განმსაზღვრელი ფუნქციონალური დატვირთვის მატარებელი ხდება. აღნიშნულის საფუძველზე შესაძლებელი გახდა ახალის კლასი და თვისებების მატარებელი მინების, მინაკრისტალური მასალების და მინანქრების მიღება, რომელთა შორის განსაკუთრებულ ყურადღებას იქცევს ორი და მეტი d-ელემენტის შემცველი მინამასალები. ასეთი მასალების შექმნა მოსალოდნელს ხდის ისეთი უჩვეულო თვისებების მქონე მინამასალების მიღებას, რომელთა პრიორიტეტულად მატარებელი ხშირად კრისტალური აღნაგობის მასალებია. მაგალითის სახით გამოვყოფთ ფერიტულ მანგანუმ-რკინაშემცველ მინებს, ტიტან-მანგანუმშემცველ ქიმიურად მდგრად მინანქრებს, დენგამტარ სპილენძის და მანგანუმის ოქსიდების შემცველ რთული შედგენილობის სილიკატურ მინებს და სხვ.

ყურადღებას იქცევენ რიგ მეცნიერთა მიერ ჩატარებული კვლევები სპილენძის და მანგანუმის ოქსიდების შემცველი სილიკატურ მინებთან

მიმართებაში, რომელთა წამყვან თვისებად არა მოცულობითი, არამედ ზედაპირული თვისებები ხდება, კერძოდ ზედაპირული ელექტროგამტარობა. ნაჩვენები იქნა, რომ მანგანუმშემცველი ალუმინსილიკატური და სპილენძშემცველი მანგანუმსილიკატური მინები, მათი თერმული დამუშავების შედეგად, ავლენენ უნარს წარმოქმნან დაბალი ელექტროწინაღობიანი აფსკები. იგივე ტენდეციები დაუდგინდა სტუ-ში შესწავლილ ტუტემშემცველ მანგანუმბორტულ მინებს, რომელთა ზედაპირული ელექტრომახასიათებლები შესაძლებელს ხდის მათ გამოყენებას მაღალმინი რეზისტორების სახით.

ლიტერატურიდან კარგად არის ცნობილი ის ფაქტი, რომ სპილენძის და მანგანუმის ოქსიდების შემცველი მინები, როგორც წესი, შეფერილია, მაგრამ მათი შეფერილობის დონეს (ინტესივობას) და ფერთა ტონალობას განსაზღვრავს მათი ვალენტური მდგომარეობა. მიჩნეულია, რომ მინებში შესაძლებელია  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$   $Mn^{2+}$  და  $Mn^{3+}$  იონების არსებობა, რომელთა მდგომარეობის განმსაზღვრელი პირობებია – საბაზო მინის შედგენილობა და ხარშვის ტემპერატურა.

ზოგადად, ნებისმიერი d-ელემენტის (მათ შორის ჩვენს ინტერესებში მოხვედრილი სპილენძი და მანგანუმი) დაჟანგვა და აღდგენა შეიძლება წარმოდგენილი იქნას შემდეგი სახის უკუქცევადი ქიმიური განტოლებით:



იონების სხვადასხვა ვალენტურ მდგომარეობათა შორის არსებული თანაფარდობის გადახრას ამათუიმ მხარეს განსაზღვრავს:

- ხარშვის ტემპერატურა;
- ხარშვის პროცესის ჩატარების გარემოს ხასიათი;
- მინის შედგენილობა;
- შედგენილობაში პოლივალენტური იონების თანაარსებობა.

ხარშვის ტემპერატურასთან მიმართებაში დადგენილია, რომ მინის სინთეზის ტემპერატურის ზრდა მოყვანილ წონასწორობას მარცხნივ გადახრის, ე.ი. რაც უფრო მაღალია ხარშვის ტემპერატურა, მით უფრო მოსალო-

დნელი ხდება პოლივალენტური ელემენტის უმდაბლეს ვალენტურ ფორმებში გადასვლა.

ხარშვისას ხელოვნურად შექმნილი დამჟანგველი გარემო  $Me^{(m+\Delta n)+} / Me^{m+}$  ფარდობას ზრდის, ხოლო აღმდგენი გარემო, პირიქით ამცირებს მოყვანილ ფარდობას.

მინის შედგენილობასთან მიმართებაში დადგენილია, რომ შეფერილობის სახეს და ინტენსივობას განსაზღვრავს მინის ფუძიანობა. ფუძიანობის ზრდა, მაგალითად, მინაში  $R_2O$  ან  $RO$  ტიპის ოქსიდების შეყვანის ხარჯზე, ხელს უწყობს მაღალვალენტურ მდგომარეობაში მყოფი შემფერავი იონების კონცენტრაციის ზრდას. ასევე მნიშვნელობას იძენს ძირითადი მინის წარმომქმნელის სახე (ფოსფატური, ბორატული და სილიკატური) - d-ელემენტთა დაბალვალენტური მდგომარეობა ფოსფატურ მინებში უფრო მოსალოდნელია, ვიდრე სილიკატურში.

**ცხრილი 7. სპილენძის და მანგანუმის შემცველი მინების შეფერილობის დამოკიდებულება შემფერავი იონების ვალენტურ-კოორდინაციულ მდგომარეობაზე**

იონი	ელექტრონული კონფიგურაცია		საკოორდინაციო რიცხვი	შთანთქმის სპექტრი შეფერილი მინებისათვის, ნმ	მინის მოსალოდნელი ფერი
	ატომის	იონის			
$Cu^+$	$3d^{10} 4s$	$3d^{10}$		400-620(550 max)	უფრო მოყვითალო
$Cu^{2+}$		$3d^9$	4	450-900(800 max)	მომწვანო-ლურჯი
$Cu^{2+}$		$3d^9$	6	300-900(850 max)	
$Mn^{2+}$	$3d^5 4s^2$	$3d^5$	4		თითქმის უფერო
$Mn^{2+}$		$3d^5$	6	300-700(600 max)	ღია ვარდისფერი
$Mn^{3+}$		$3d^4$	4	300-850(500 max)	მეწამული

მინაში ერთდროულად ორი d-ელემენტის ოქსიდთა თანაარსებობისას, დაჟანგვის უპირატესობის შეფასების საფუძველზე ჩამოყალიბდა შემდეგი

მწკრივი:  $CrO_3 > Mn_2O_3 > CeO_2 > V_2O_5 > CuO > As_2O_5 > Sb_2O_3 > Fe_2O_3 > SnO_2$ .

სადაც, ყოველი წინ მდგომი ოქსიდი აღდგება და ჟანგავს მომდევნო ელემენტის უმდაბლეს ოქსიდს, ხოლო უმდაბლეს ოქსიდთან მწკრივი – უკუმიმართულებისაა და მასში წარმოდგენილი ოქსიდები იჟანგება და აღადგენს მომდევნოს.

გარდა ვალენტური მდგომარეობისა d-ელემენტთა მიმართებაში. მნიშვნელობას იძენს აგრეთვე მინაში მათი კოორდინაციული მდგომარეობა. რომელსაც ასევე შეუძლია გამოიწვიოს შეფერილობის შეცვლა (ცხრილი 7).

შემფერავების სახით სპილენძის და მანგანუმის ოქსიდური ნაერთების გამოყენება მოითხოვს მათი შედარებით ნაკლები კონცენტრაციით წარმოდგენას მინის შედგენილობაში. ამავე დროს, ჩატარებული სამუშაოებით (მათ შორის სტუ-ში) დადგინდა მანგანუმშემცველი მინების კლასის არსებობა, რომელშიც მანგანუმის ნაერთები დიდი რაოდენობითაა წარმოდგენილი (60%-მდე) და თავისი სტრუქტურული წყობით ისინი განსხვავდებიან კლასიკური (ტუტე-სილიკატური, ტუტემიწასილიკატური,  $R_2O$  და  $RO$  - ოქსიდების შემცველი ბორატული მინები) შედგენილობის მინებისაგან. დადგენილია, რომ მანგანუმის მდგომარეობა უხვმანგანუმთან მინებში ძირითადად (უპირატესად) შეიძლება იყოს:

- ვალენტობის მიხედვით  $Mn^{2+}$  და  $Mn^{4+}$ ;
- მანგანუმის იონთა მოსალოდნელი კოორდინაცია 4 და 6.

ასევე შესწავლილი იქნა ის ძირითადი ფაქტორები, რომლებიც მანგანუმის ვალენტურ-ქიმიურ მდგომარეობის განმსაზღვრელად შეიძლება ჩაითვალოს და ესენია: მინის შედგენილობა, ხარშვის პირობები და იმ მასალის რაობა ( $MnO$ ,  $MnCO_3$ , პიროლუზიტი, მანგანუმის კარბონატული მადანი), რომლითაც შეიტანება მინაში, მანგანუმის ოქსიდი.

სპილენძის ოქსიდთან მაღალი კონცენტრაციით გამორჩეულ მინათა რაოდენობა საკმაოდ მწირეა და ძირითადად ერთეული მინების სინთეზით და შესწავლით შემოიფარგლება. გამოვეყოფით ერთ ნაშრომს, რომელშიც შესწავლილ მინებში  $CuO$  რაოდენობა 5-15 მოლ.% შეადგენს, ხოლო თვით საკვლევი კომპოზიცია – ოთხკომპონენტთან სილიკატურ  $R_2O - RO - MnO - SiO_2$  სისტემას

წარმოადგენდა. აღნიშნულ სისტემაში:  $R_2O = Na_2O$ ;  $RO = CuO, PbO, BaO$ , ხოლო ძირითადი შედეგებიდან შეიძლება გამოვყოთ შესწავლილ მინებში ზედაპირული ნახევარგამტარული აფსკების წარმოქმნის შესაზღვებლობის დადგენა.

აღნიშნულიდან გამომდინარე, იმის გათვალისწინებით, რომ სილიკატური ფუძის მინებისაგან განსხვავებით, ბორატული მინების მიღება ტექნოლოგიურად (მათი დნობის შედარებით დაბალი ტემპერატურებიდან გამომდინარე) უფრო მოხერხებულია, გამოიკვეთა ამოცანა შეგვესწავლა ორი d-ელემენტის – სპილენძის და მანგანუმის ოქსიდების შემცველი ბორატული მინები და დაგვედგინა მათი პერსპექტიულობა, ელექტროტენიკური დანიშნულების მინების მიღების თვალსაზრისით. იმ ცნობილი ფაქტის გათვალისწინებით, რომ d-ელემენტების შემცველ მინათა თვისებების განმსაზღვრელი ხშირად ხდება d-ელემენტების შესატანად გამოყენებული მასალის სახე, კვლევისათვის აღებული იქნა ორი სახის სპილენძის ოქსიდური ნაერთი - სპილენძის (I) და სპილენძის (II) ოქსიდები, ე.ი. შესწავლის ობიექტს ორი, კერძოდ  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  და  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემის მინები წარმოადგენდა.

## 2. შედეგები და მათი განსჯა

### 2.1. კვლევის მეთოდика

#### 2.1.1. კაზმის მიღება და მინის ხარშვა - ამომუშავება

საკვლევ ობიექტად შერჩეულ ორ სამკომპონენტო  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  და  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემაში ყველა მონაცემები, მათ შორის მინის წარმოქმნის თაობაზე მოყვანილია მოლ. %-ში. აქედან გამომდინარე, კაზმის შედგენილობათა მისაღებად აუცილებელი გახდა საკვლევ შედგენილობათა მოლ. %-დან წონ. %-ში გადაყვანა, რაც განხორციელდა ცნობილი მეთოდის გამოყენებით [78, 79].

გადამყვან ფორმულას შემდეგი სახე აქვს:

$$P_i = \frac{Ni \cdot Mi}{\sum NiMi} 100, \%$$

სადაც:  $P_i$  – საკვლევ სისტემაში ცალკეული ოქსიდის წონით

პროცენტული შემცველობა მინაში;

$Ni$  – ცალკეული ოქსიდის მოლური პროცენტული შემცველობა მინაში;

$Mi$  – ცალკეული ოქსიდის მოლეკულური წონა.

კაზმის შესადგენად გამოყენებული იქნა შემდეგი ნივთიერებანი:

- $Cu_2O$  -ს შესატანად - სპილენძი(I) ოქსიდი, ქიმიურად სუფთა, ძირითადი ნივთიერების შემცველობით 99,3%;
- $CuO$  -ს შესატანად - სპილენძი(II) ოქსიდი, ქიმიურად სუფთა, ძირითადი ნივთიერების შემცველობით 99,3%;
- $MnO$  -ს შესატანად - მანგანუმის ოქსიდი, სუფთა, ძირითადი ნივთიერების შემცველობით 99,1%;
- $B_2O_3$  -ს შესატანად - ბორის მჟავა ( $H_3BO_3$ ), „ტექნიკური“ ძირითადი ნაერთის შემცველობით 98,9%;

კაზმის კომპონენტების აწონვა განხორციელდა მხარეულ ტექნიკურ სასწორზე 0,1 გ სიზუსტით. აწონილი ნედლეულის მასალების (100 გ ნადნობის მიღების უზრუნველყოფი ულიფის სახით) შერევა ხდებოდა ფაიფურის როდინში, ერთფეროვანი კაზმის მიღებამდე. კაზმი თავსდებოდა წინასწარ გახურებულ (დაახლოებით 900°C) ფაიფურის ქოთანში და მყისიერ გადაიტანებოდა ღეროვან (სილიტებიან) ელექტროგამახურებლებთან ღუმელში. ღუმელის ტემპერატურა აიყვანებოდა ხარშვის ტემპერატურამდე (1000 ან 1100°C, ტემპერატურის მერყეობა  $\pm 20^\circ\text{C}$ ) და ნადნობის სრული ჰომოგენიზაციის მისაღწევად ნქოთნები დაახლოებით 30 წუთის განმავლობაში ყოვნდებოდა ღუმელში. ღუმელიდან გამოტანილი ქოთნები იდგმებოდა შამოტის სადგარზე და მათი შიგთავსის მყისიერი ვიზუალური შემოწმება ხდებოდა. სუფთა სარკისებრი ზედაპირის მქონე ნადნობების არსებობის შემთხვევაში ისინი ყალიბებში გადმოისხმებოდა. ყალიბები წარმოადგენენ უჟანგავი და ხურვალმედეგი ლითონებიდან დამზადებულ ცილინდრულ (დისკოებს) ან პრიზმის (წკირისებრ) ფორმის მქონე ფიგურებს. დაყალიბებული მინისებრი ნიმუშები გადაიტანებოდა ელექტროგამახურებლიან კამერულ ღუმელში და 480 – 500°C-ზე 25 – 30 წუთის დაყოვნების შემდეგ (დაყალიბების პროცესში მოსალოდნელი ძაბვების მოსახსნელად) მათი ნელი გაცივება ხდებოდა დაახლოებით საშუალო 2-3 °C/წთ სიჩქარით, დაყოვნების ჩატარების პროცესის მომდევნო ეტაპზე ღუმელის შემდგომი გამორთვის პირობისათვის. ნიმუშებისათვის მოწვის პროცესის ჩატარების შემდეგ ისინი გამოიტანებოდა ღუმელებიდან და მათგან ხდებოდა საჭირო ზომის და ფორმის საცდელი ნიმუშების დამზადება, კერძოდ ისეთი თვისებების დასადგენად როგორცაა სიმკვრივე, თბური გაფართოება და ელექტროტვისებები.

### 2.1.2. მინის სიმკვრივის დადგენა

სიმკვრივის განსაზღვრას მინის ტექნოლოგიაში დიდი მნიშვნელობა ენიჭება, რადგან მისი ცოდნის გარეშე ვერ ხერხდება მინის სხვა ისეთი

მახასიათებლების დადგენა, როგორცაა თბოტექნიკური თვისებები და კონსტრუქციული ანგარიშები [8].

შესწავლის ობიექტად აღებულ  $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$  სისტემაში მიღებული მინების სიმკვრივე დადგენილი იქნა ჰიდროსტატიკური აწონვის მეთოდით. ამისათვის გამოვიყენებთ БЛИА -200 -M ტიპის ელექტროსასწორი, ხოლო აწონვა განხორციელდა ჰაერზე და დისტილირებულ წყალში, როგორც ეს რეკომენდირებული [80]-ში.

ცდის ჩასატარებლად აღებული იქნა პარალელეპიპედის ფორმის და 2-3 გ წონის ნიმუშები, რომლებიც წმინდა სპილენძის მავთულის მეშვეობით დაიკიდებოდა სასწორის მხარეულის კაუჭზე და განისაზღვრებოდა ნიმუშების საწყისი წონა ( $G$ , გ)  $\pm 0,0001$  გ სიზუსტით. ამის შემდეგ ისევ მავთულზე ჩამოკიდებული ნიმუში აიწონება წყლიან ჭიქაში ( $G_1$ , გ). სიმკვრივე გაიანგარიშება  $(G - G_1) = \Delta G$  (გ) განსაზღვრისა და  $d = G / \Delta G$  ფარდობის გათვლით, სადაც  $d$  - მინის ნიმუშის სიმკვრივეა (გ/სმ<sup>3</sup>).

### 2.1.3. მინის გაფართოების კოეფიციენტის განსაზღვრა

მინის თბური გაფართოება – მინის ერთ-ერთ ძირიად თვისებადაა მიჩნეული, რადგან მისი გათვალისწინება აუცილებელი ხდება მრავალი სახის პრაქტიკული საკითხების გადასაწყვეტად. მისი სიდიდეთა ცოდნა განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია შერჩილვის, მომინაქრების და მოჭიქურების საკითხებში, ხოლო მეცნიერული თვალსაზრისით - მინაში მიმდინარე (შედგენილობის ცვლისა ან თერმული დამუშავების რეჟიმებიდან გამომდინარე) სტრუქტურული გარდაქმნების ირიბი გზით შეფასების შესაძლებლობას იძლევა [82].

თერმული გაფართოების შეფასება შესაძლებელია ხაზობრივი ( $\alpha$ ) და მოცულობითი ( $\beta$ ) გაფართოების კოეფიციენტებით. ვინაიდან მინისეზური მდგომარეობის ერთ-ერთ დამახასიათებელ თვისებათ - იზოტროპია მიიჩნევა, შესაძლებელია ჩაიწეროს:  $\beta = 3\alpha$ .



მინის თბური გაფართოების კოეფიციენტის განსაზღვრა განხორციელდა ვერტიკალური კვარცის დილატონეტრების (DKB – 4A და DKB – 5A) გამოყენებით, რომლის მეშვეობით მიიღებოდა საცდელი მინების გაფართოების მრუდები. („დაგრძელება - ტემპერატურა” დამოკიდებულება მინის I-სიგრძის ნიმუშისათვის). აღნიშნული მრუდების საფუძველზე, შერჩეული ტემპერატურული ინტერვალისათვის ( $\Delta t$ ) და ათვლით მიღებული დაგრძელების სიდიდეების ( $\Delta l$ ) საფუძველზე პრაქტიკულად ხაზობრივი გაფართოების კოეფიციენტის ( $\alpha$ ) სიდიდე გაითვლება გამოსახულებიდან:  $\alpha = \Delta l / (l \cdot \Delta t)$ .

გაზომებისათვის აიღებოდა პრიზმის ფორმის ყალიბებში ჩამოსხმით და მოწვის პროცესს ჩასატარებელი საკვლევი მასალების ნიმუშები, რომელთა ზომა შეადგენდა: სიგრძე - 50-დან 55 მმ-მდე, ხოლო განივი კვეთი ( $3 \times 3$ ) მმ-დან ( $4 \times 4$ ) მმ-მდე აიღებოდა. აღნიშნული მოითხოვდა საწყისი ნიმუშების დამატებით წინასწარ მომზადებას, მათთვის დაჭრა - მიხეხვის ოპერაციების ჩატარების გზით.

#### 2.1.4. ელექტროწინალობის განსაზღვრა და ელექტროტექნიკური მახასიათებლების ანგარიში

მიღებული მინების და მინიმასალების ელექტროწინალობათა განსაზღვრა განხორციელდა ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში ( $20^{\circ}\text{C}$  –  $300^{\circ}\text{C}$ ), რისი აუცილებლობაც განისაზღვრა მასალათა საექსპლუატაციო თვისებების დადგენისა და ელექტრომახასიათებელი სიდიდეების გათვლითი ხერხით განსაზღვრის პირობიდან გამომდინარე. ელექტროწინალობის განსაზღვრა განხორციელდა ელექტროსაზომ უჯრედში, რომელშიც შესაძლებელი იყო ტემპერატურის მოცულობითი და ზედაპირული ელექტროწინალობათა განსაზღვრა და რეგულირება მოყვანილი ტემპერატურულ ინტერვალში [83].

ელექტროწინალობის განსაზღვრისათვის გამოყენებულ იქნა ტერაომეტრები E6 – 3 და E6 – 13A, ხოლო დენმიმყვან ელექტროდებად გრაფიტი იქნა აღებული. გრაფიტის ელექტროსადები დაიტანებოდა საკვლევი მასალის ზედაპირზე, რომელიც დისკოების (სისქე 3-4 მმ) ფორმის ნიმუშს წარმოადგენდა და საწყისი ნამზადის მოხეხვით იქნა მიღებული. კვლევაში გამოყენებული დისკოების ზედაპირის მიხეხვის ბოლო საფეხური ჩატარდა M10 აბრაზივით. ელექტროწინალობათა გაზომვა განხორციელდა როგორც ნიმუშების მოცულობასთან, ასევე ზედაპირულ თვისებათა დასადგენად. საზომი ელექტროდების განლაგებას განსაზღვრავდა სასურველი პარამეტრის (კუთრი წინალობა ან მოცულობითი  $\rho_v$ , ან ზედაპირული  $\rho_s$ ) დადგენის აუცილებლობა. ნიმუშების აზომვებისათვის მომზადება და ელექტროწინალობის განსაზღვრა განხორციელდა მიღებული მეთოდის დაცვით [8].

ტერაომეტრების გამოყენებით განისაზღვრა მინის და მინაკრისტალური მასალების წინალობა  $R_t$  (ო), სხვადასხვა ტემპერატურებზე.  $R_t$ -ს მიღებული სიდიდეების საფუძველზე განხორციელდა აუცილებელი ელექტრომახასიათებლების დადგენა, რაც ლიტერატურში არსებული მეთოდოლოგიის საფუძველზე ჩატარდა [84 – 86]:

• კუთრი წინალობის ანგარიში

ვინაიდან  $R_t = \rho_t \cdot \frac{H}{S}$ , კუთრი წინალობის ( $\rho_t$ ) მნიშვნელობა იქნება:

$$\rho_t = R_t \cdot \frac{S}{H}, \text{ ო.მ}$$

სადაც  $\rho_t$  – გარკვეულ ტემპერატურაზე მასალის კუთრი

ელექტროწინალობა (ო.მ);

$R_t$  – გარკვეულ ტემპერატურაზე მასალის კუთრი

ელექტროწინალობა (ო);

S – საზომი ელექტროდის ფართი (მ<sup>2</sup>);

H – ნიმუშის სისქე (მ).

გრაფიკულად კუთრი ელექტროწინალობის ( $\rho$ ) წარმოდგენა განხორციელდა აღნიშნული პარამეტრის ათეულ ლოგარითმებში გადაყვანით:

$$\lg \rho_i = \lg(R_i \cdot \frac{S}{H}) = \lg R_i + \lg \frac{S}{H}.$$

• საკვლევი მასალების ტემპერატურული ელექტრომგრძობიარობის კოეფიციენტის ( $B, K$ ) სიდიდე განისაზღვრა ორ სხვადასხვა ტემპერატურაზე ( $T_1$  და  $T_2$ ) მიღებულ წინალობათა სიდიდეების მნიშვნელობებიდან:

$$B = \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{R_1}{R_2} = \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \frac{1}{\ln e} \lg \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \frac{1}{0,4343} \cdot (\lg \rho_1 - \lg \rho_2) =$$

$$= \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot 2,3(\lg \rho_1 - \lg \rho_2), K$$

• ელგამტარობის აქტივაციის ენერგია ( $E_a$ , ევ) გაანგარიშდა გამოსახულებიდან

$$\Delta E_a = 2k \cdot B, \text{ ევ}$$

სადაც  $k$  - ბოლცმანის მუდმივა ( $k = 0,863 \cdot 10^{-4}$ , ევ/კ)

• ელექტროწინალობის ტემპერატურული კოეფიციენტი ( $\Delta \alpha_T$ )  $T_1$  და  $T_2$  ტემპერატურული ინტერვალისათვის:

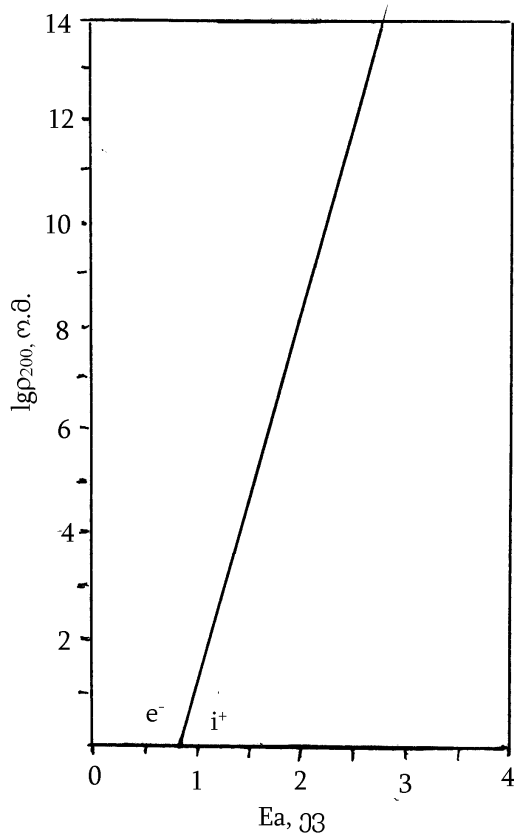
$$\Delta \alpha_T = B/T_{\text{საშ.}}^2, K^{-1}$$

$\Delta \alpha_T$  -ს გათვლები ჩატარდა 200°C (473 K)-დან 300°C(573K)-მდე ტემპერატურული ინტერვალისათვის, როდესაც

$$T_{\text{საშ.}}^2 = \left( \frac{T_1 + T_2}{2} \right)^2 = \frac{473 + 573}{2} = 273529$$

$$\text{საიდანაც } \Delta \alpha_T = -B / 273529, K^{-1}$$

რაც შეეხება მიღებული მინამასალების ელექტროგამტარობის მოსალოდნელი მექანიზმის (იონური ან ელექტრონული) საკითხს, მისი გადაწყვეტა გრაფიკული მეთოდით მოხდა (ნახ.6). ამისათვის გამოყენებული იქნა ელექტროწინალობათა ლოგარითმისა და მასალათა აქტივაციის ენერგიათა შორის არსებული დამოკიდებულების ამსახველი გრაფიკული მასალა, რაც ზოგადად სხვადასხვა შედგენილობის მინებისათვის იქნა დადგენილი [87].



ნახ. 6. მინებში ელევამტარობის მექანიზმის განსაზღვრის  
გრაფიკული ხერხი  
e<sup>-</sup> - ელექტრონული გამტარობის ველი;  
i<sup>+</sup> - იონური გამტარობის ველი

### 2.1.5. თერმული ანალიზი

თერმული ანალიზი ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის მეთოდია სილიკატების ქიმიასა და ტექნოლოგიაში. თერმული ანალიზის მეთოდი ფართოდ გამოიყენება მინის კაზმში მიმდინარე პროცესის შესწავლისას და ასევე მინების დაკრისტალეების პროცესში კრისტალური ფაზების წარმოქმნის ტემპერატურათა დასადგენად [88-90].

ჩვენს მიერ შესასწავლად შერჩეულ სამკომპონენტთან სპილენძ-მანგანუმ-ბორის ოქსიდურ სისტემაში მიღებულ მინებთან და მინამასალებთან დაკავშირებით მიზანშეწონილად იქნა მიჩნეული თერმული ანალიზის ორი მიმართებით გამოყენება. კერძოდ, განხორციელდა მინამასალის მისაღებად გამოყენებული კაზმის თერმული დამუშავებისას მიმდინარე პროცესების შეფასება, ასევე მიღებული მინების თბური დამუ-

შავებით გამოწვეული გარდაქმნების (კრისტალურ ფაზათა წარმოქმნა-  
ლობის) შესწავლა.

საკვლევი სისტემის შედგენილობათა კაზმებისა და მინების თერმული ანალიზი ჩატარდა უნგრული წარმოების T. Paulik, I. Paulik, L. Erdey-ის სისტემის Q-1500D ტიპის დერივატიგრაფზე ოთახის ტემპერატურიდან 1000°C-მდე ტემპერატურულ ინტერვალში. ღუმელის გახურების სიჩქარე შეადგენდა 10°C/წთ, ხოლო ნიმუშების მასა 100 – 250 მგ. დერივატიგრაფი Q-1500 ერთდროულად ჩაიწერს და გვამლევს ოთხ მრუდს: ტემპერატურათა ცვლილების (T), სინჯის მასის ცვლილების (TG) და აგრეთვე, შესაბამისი დიფერენციალური (DTA) და წონის დიფერენციალური ცვლილების (DTG). აღნიშნული მრუდების კომპლექსური ანალიზით და საცნობარი ქიმიურ ლიტერატურაში არსებული მონაცემების საფუძველზე განხორციელდა ჩვენს მიერ მიღებული თერმული ანალიზის შედეგების შეფასება.

### 2.1.6. რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი

რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდს მიიჩნევენ კრისტალური ბუნების მასალების შედგენილობათა კვლევისა და ფაზათა განსაზღვრის სრულყოფილ მეთოდად. ჩვენს კვლევაში გამოყენებული იქნა ფხვნილის მეთოდი, ხოლო დიფრაგირებული გამოსხივების რეგისტრაცია განხორციელდა იონიზაციური მეთოდით. კვლევებში გამოყენებული იქნა DPOH-1,5 ტიპის რენტგენის აპარატი, რომელშიც რეალიზებულია არეკლილი რენტგენის სხივების იონიზაციული რეგისტრაციის მეთოდი. მიიჩნევენ, რომ აღნიშნული დანადგარით შესაძლებელია ამა თუ იმ მინერალს არსებობის დადგენა, თუ მისი რაოდენობა 2 – 3%-ზე ნაკლები არ არის [90].

DPOH-1,5 რენტგენის აპარატში ანოდს წარმოადგენდა სპილენძი, ხოლო მონოქრომატორად აღებული იქნა გრაფიტი. რენტგენოგრამის ჩაწერა გიწარმოებოდა მრიცხველის მოძრაობის 3 გრად/წთ სიჩქარით.

რენტგენოგრამის გაშიფრისათვის თავდაპირველად განისაზღვრა ყოველი ცალკეული პიკის შესატყვისი სხივთა არეკვლის კუთხე ( $\theta$ ). ამის შემდეგ, დადგინდა სიბრტყეთაშორისი მანძილების ( $d$ ) მნიშვნელობა  $CuK\alpha$  გამოსხივებისათვის, სპეციალური ცხრილების გამოყენებით [91, 92].

რენტგენოგრამის პიკების ფონის აღნიშვნის შემდეგ, განისაზღვრა ცალკეული  $d$  - სიდიდით დახასიათებული პიკების ინტესივობა ( $I$ ). ორი გათვლილი სიდიდის ( $d$  და  $I$ ) მნიშვნელობებისა და შესაბამისი საცნობარო ლიტერატურის გამოყენებით განხორციელდა საკვლევ მინამასალებში და მათ კაზმებში ძირითადი კრისტალური ფაზების სახეობათა დადგენა [93 – 95].

## 2.2. ექსპერიმენტული ნაწილი

### 2.2.1. $Cu_2O - MnO - B_2O_3$ და $CuO - MnO - B_2O_3$ სისტემებში მინამასალების სინთეზი და საკვლევ შედგენილობების შერჩევა

საკვლევ ობიექტად აღებულ ორ მსგავს სისტემაში, რომლის ფუძეს წარმოადგენდა მანგანუმბორატული ( $MnO - B_2O_3$ ) ორკომპონენტიანი სისტემა, ხოლო განსხვავებული შემადგენელი სპილენძის ოქსიდური ნაერთი იყო ( $Cu_2O$  ან  $CuO$ ), პრაქტიკულად დადგინდა მინის მიღების შესაძლებლობა. საწყის ეტაპზე ორივე სისტემაში მასალათა სინთეზი განხორციელდა  $1100 \pm 20^\circ C$  ტემპერატურაზე, როდესაც დაყოვნება აღნიშნულ ტემპერატურაზე 30 წუთს შეადგენდა. ასევე სინთეზი ჩატარდა უფრო დაბალ ტემპერატურაზე ( $1000^\circ C$ ), რათა გამორიცხულიყო  $1025-1050^\circ C$ -ზე მოსალოდნელი  $Cu_2O \leftrightarrow 2CuO$  გარდაქმნა. ორივე რეჟიმით სინთეზირებული და ფაიფურის ქოთნებში მოთავსებული ნაძნობების (ელექტრო გამახურებლიანი ღემელი), ლითონის ყალიბებში გადმოსხმით და შემდგომი მუფელის ღუმელში მოწვით, ნამზადის სახით ყალიბდებოდა საცდელი ნიმუშები, რომელთა შემდგომი დაჭრა-მოხეხვით მიიღებოდა თვისებათა საკვლევ ნიმუშები.

წინა მოსინჯვითი ხასიათის კვლევებით დადგენილი იქნა ნაღნობების თავისებური ქცევა გაცივებისას, რაც უკავშირდებოდა საწყის სანედლეულო მასალათა შედგენილობას [12].

ჩვენს მიერ ჩატარებული სინთეზით ვეცადეთ დაგვედგინა ის შედგენილობები, რომლებიც უზრუნველყოფენ მინამასალების მიღებას სინთეზის ორივე (1000 და 1100°C) ტემპერატურაზე რათა ჩატარებულიყო მათი შედარებითი კვლევა.

ისევე როგორც წინამორბედ შრომებში. ჩვენს შემთხვევაშიც  $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$  სისტემებში ჩატარებული სინთეზით გამოიკვეთა ოთხი სახასიათო უბანი (ნახ. 7). მათგან ორი უბანი (უბნები 2 და 3) პრაქტიკულად საკვლევად ვერ გამოდგებოდა, რადგან უბანში 2 განფენადი შედგენილობებია (შავ მინაზე სხვადასხვა სისქის რძისფერი აფსკი წარმოიქმნებოდა)

ცხრილი 8. საკვლევე მინამასალების სერიები და ქიმიური შედგენილობა

N	სერია (მოლეკულ. ფორმულა)	ინდექსი	ოქსიდების შემცველობა, მოლ. %			
			$Cu_2O$	CuO	MnO	$B_2O_3$
A	$xCuO \cdot (4-x)MnO \cdot 6B_2O_3$	OMB – 136	-	10	30	60
		OMB – 226	-	20	20	60
		OMB – 316	-	30	10	60
B	$xCuO \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$	OMB – 145	-	10	40	50
		OMB – 235	-	20	30	50
		OMB – 325	-	30	20	50
		OMB – 415	-	40	10	50
C	$xCuO \cdot (6-x)MnO \cdot 4B_2O_3$	OMB – 154	-	10	50	40
		OMB – 244	-	20	40	40
		OMB – 334	-	30	30	40
		OMB – 424	-	40	20	40
		OMB – 415	-	50	10	40
B'	$xCu_2O \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$	OMB – 145	10	-	40	50
		OMB – 235	20	-	30	50
		OMB – 325	30	-	20	50
		OMB – 415	40	-	10	50
C'	$xCu_2O \cdot (6-x)MnO \cdot 4B_2O_3$	OMB – 154	10	-	50	40
		OMB – 244	20	-	40	40
		OMB – 334	30	-	30	40
		OMB – 424	40	-	20	40
		OMB – 415	50	-	10	40

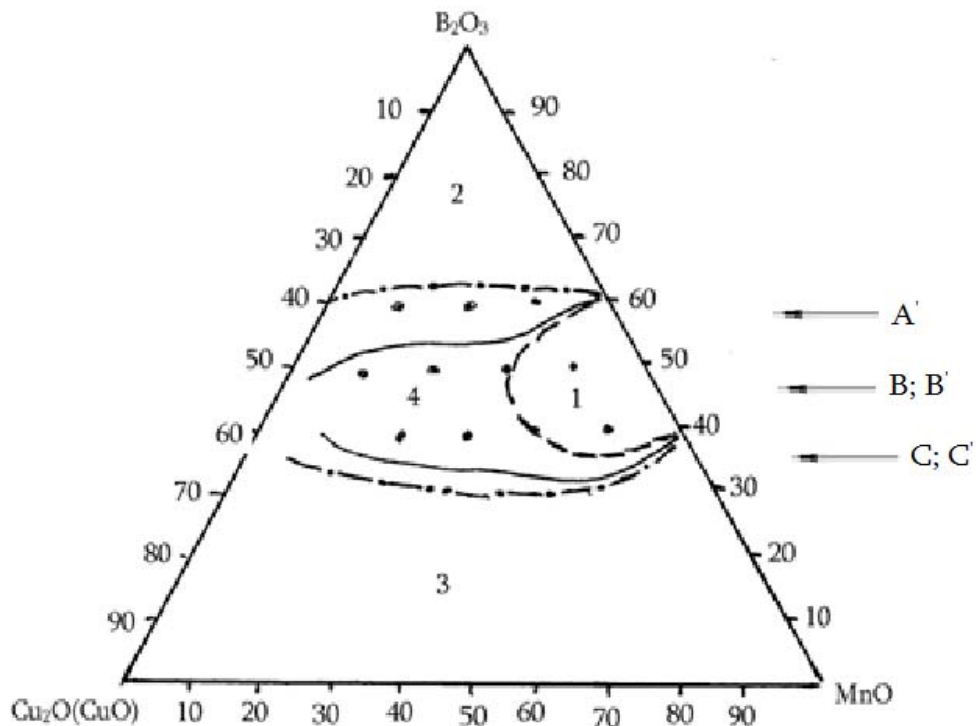
წარმოდგენილი, ხოლო უბანში 3 - შეცხოვრილი მასები (შესაბამისი კაზმები უკვე ღუმელში სინთეზისას ქვის სტრუქტურის მქონე მასალაში გარდაიქმნებოდა) არიან წარმოდგენილი. აღსანიშნავია, რომ შერჩეული სინთეზის პირობებისათვის ერთგვაროვანი მინის მიღება ორკომპონენტის  $Cu_2O - B_2O_3$  სისტემაში ვერ მოხერხდა.

აქედან გამომდინარე, საკვლევ ობიექტს წარმოადგენენ მინები და მინამასალები, რომლებიც ნახ.7-ზე უბნებში 1 და 4-ში არიან გაერთიანებული და ჭრილები A, B და C-თი არიან წარმოდგენილი. ე.ი. საკვლევ შედეგნილობები შემდეგი სერიებით შეიძლება წარმოვიდგინოთ:

*სისტემა*  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$

ჭრილი B'  $xCu_2O \cdot (5 - x)MnO \cdot 5B_2O_3$  (50 მოლ.%  $B_2O_3$ )

ჭრილი C'  $xCu_2O \cdot (6 - x)MnO \cdot 4B_2O_3$  (40 მოლ.%  $B_2O_3$ )



ნახ.7. მინის წარმოქმნა და კვლევისათვის შერჩეული შედეგნილობები სისტემაში.

1 - მინის წარმოქმნის უბანი  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  სისტემაში; 2 - განფენადი

შედეგნილობების უბანი; 3 - სინთეზისას შემცხვარი შედეგნილობების უბანი;

4 და 1 - თვითნებურად კრისტალუბადი ნადნობების უბანი  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  -

მინის წარმოქმნის უბანი სისტემაში  $CuO - MnO - B_2O_3$ .



*სისტემა  $CuO - MnO - B_2O_3$*

ჭრილი A  $xCuO \cdot (4 - x)MnO \cdot 6B_2O_3$  (60 მოლ.%  $B_2O_3$ )

ჭრილი B  $xCuO \cdot (5 - x)MnO \cdot 5B_2O_3$  (50 მოლ.%  $B_2O_3$ )

ჭრილი C  $xCuO \cdot (6 - x)MnO \cdot 4B_2O_3$  (40 მოლ.%  $B_2O_3$ )

მოლეკულური ფორმულის სახით ჩაწერილი და სერიებში შემავალი შედგენილობები წარმოდგენილია ცხრ. 8-ში, სადაც PMB, OMB ინდექსებით აღინიშნა, შესაბამისად,  $Cu_2O$  და  $CuO$ -ს შემცველი სერიების მინამასალები, რომელთა მიმართ განხორციელდა კვლევა. მაგრამ ორივე სისტემაში წარმოდგენილი საკვლევი შედგენილობების თანხვედრა ფიქსირდება მხოლოდ B და C - სერიებისათვის კიდევ ერთხელ აღვნიშნავთ, რომ მინის წარმომქმნელ შედგენილობათა არე  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემაში აერთიანებს არეებს 1 და 4 (ნახ.7).

ამრიგად, შეიძლება ითქვას, რომ მანგანუმ-ბორატულ კომპოზიციაში მესამე კომპონენტის - სპილენძის შემყვანი მასალის გვარობის გავლენა მიღებული მასალების სახეზე ძალზე დიდია. სრულად ამორფული მასალების წარმოქმნისადმი მიდრეკილებას  $CuO$ -ს შემცველი შედგენილობის ნაღობები ავლენენ. პირიქით,  $Cu_2O$ -ს გამოყენებისას ფიქსირდება ნაღობების სხვა-დასხვა ქცევის ორი უბანი: 1 - მინის წარმოქმნის, 4 - თვითნებურად კრისტალდება.

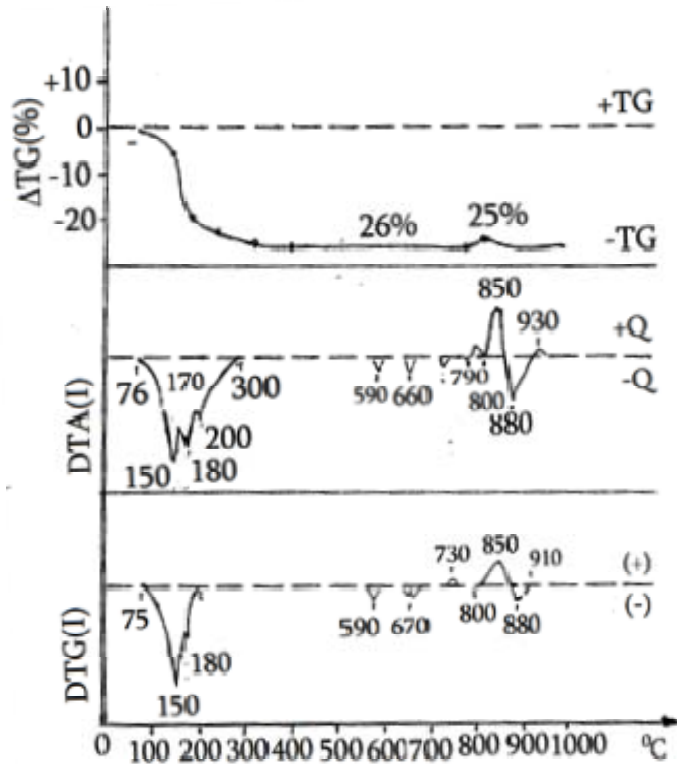
ჩატარებული კვლევით დადგინდა, რომ მინების წარმოქმნის უბანი  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემაში საკმაოდ დიდია და მოიცავს შედგენილობებს, რომლებშიც  $B_2O_3$  კონცენტრაცია 40-60 მოლ.% შეადგენს, ხოლო  $MnO$  და  $CuO$  ჩანაცვლებათა ზღვარი საკმაოდ ფართოა (ნახ. 7) მიღებულ მინებში  $MnO$ -ს შემცველობა 10-დან 50-მდე მოლ.%, ხოლო  $CuO$ -ს კონცენტრაცია 5-50 მოლ.% ფარგლებში მერყეობს. მინის წარმოქმნის უბანს (1) ესაზღვრება ორი განსხვავებული უბანი. ბორის ანჰიდრიდის მაღალი კონცენტრაციების შემთხვევაში ადგილი აქვს განფენადი ნაღობების წარმოქმნას (უბანი 2), ხოლო ძირითადი მინის წარმომქმნელი შემცველობის შემცირება 40 მოლ.%-

ზე ქვემოთ განაპირობებს კრისტალური (პრაქტიკულად შეცხობილი) მასების მიღებას, რომლებიც განლაგდება კონცენტრაციული სამკუთხედის სპილენძ-მანგანუმის მხარის მიმართულებით (უბანი 3).

წინა სისტემიდან განსხვავებით  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  სისტემაში (ვიზუალური შეფასებით დადგენილი) მინის ერთგვაროვანი მასები კონცენტრაციული სამკუთხედის მცირე უბანს იკავებენ (ნახ. 7, უბანი 1). საკმაოდ მრავალრიცხოვანია იმ შემადგენლობათა რაოდენობა, რომლებიც ინარჩუნებენ მინამასისათვის დამახასიათებელი ნაღობის სახეს, წარმოქმნიან მოძრავ, ყალიბებში ადვილად გადმოსასხმელ ნაღობს, მაგრამ გაცივებისას იცვლიან ფიზიკურ მდგომარეობას (ნახ. 7, უბანი 4).  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  სისტემის 1 და 4 უბანში წარმოდგენილი შედგენილობების მასალები ერთმანეთისაგან ამორფულობის ხარისხით განსხვავდებიან და შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ უბანი 4-ში წარმოდგენილი მასალები თავისი ბუნებით უფრო ამორფულ-კრისტალური კომპოზიტებია.

### 2.2.2. საკვლევ სისტემებში ჩატარებული ხარშვების შედეგების განსჯა

საკვლევ ორ  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  და  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემებში მიღებული და ვიზუალური შეფასებით ამორფულ (მინა) და ამორფულ - კრისტალურ (მინაკრისტალური) მასალებს მიკუთვნებულ შედგენილობათა სტრუქტურული მოწყობის შეფესაბისათვის მიზანშეწონილად მივიჩნიეთ მათ კაზმებში მიმდინარე პროცესების შესწავლა. ამისათვის მივმართეთ კაზმების თერმულ ანალიზს და მათ რედგენოსტრუქტურულ კვლევას. ასევე განხორციელდა საკვლევ სისტემაში შემავალი 3d- ელემენტების (Cu და Mn) შესაძლო ვალენტურ - კოორდინაციული მდგომარეობის და მათი მინის სტრუქტურაში შესაძლო როლის შეფესება.

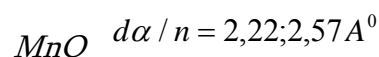
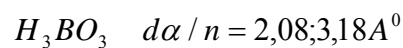


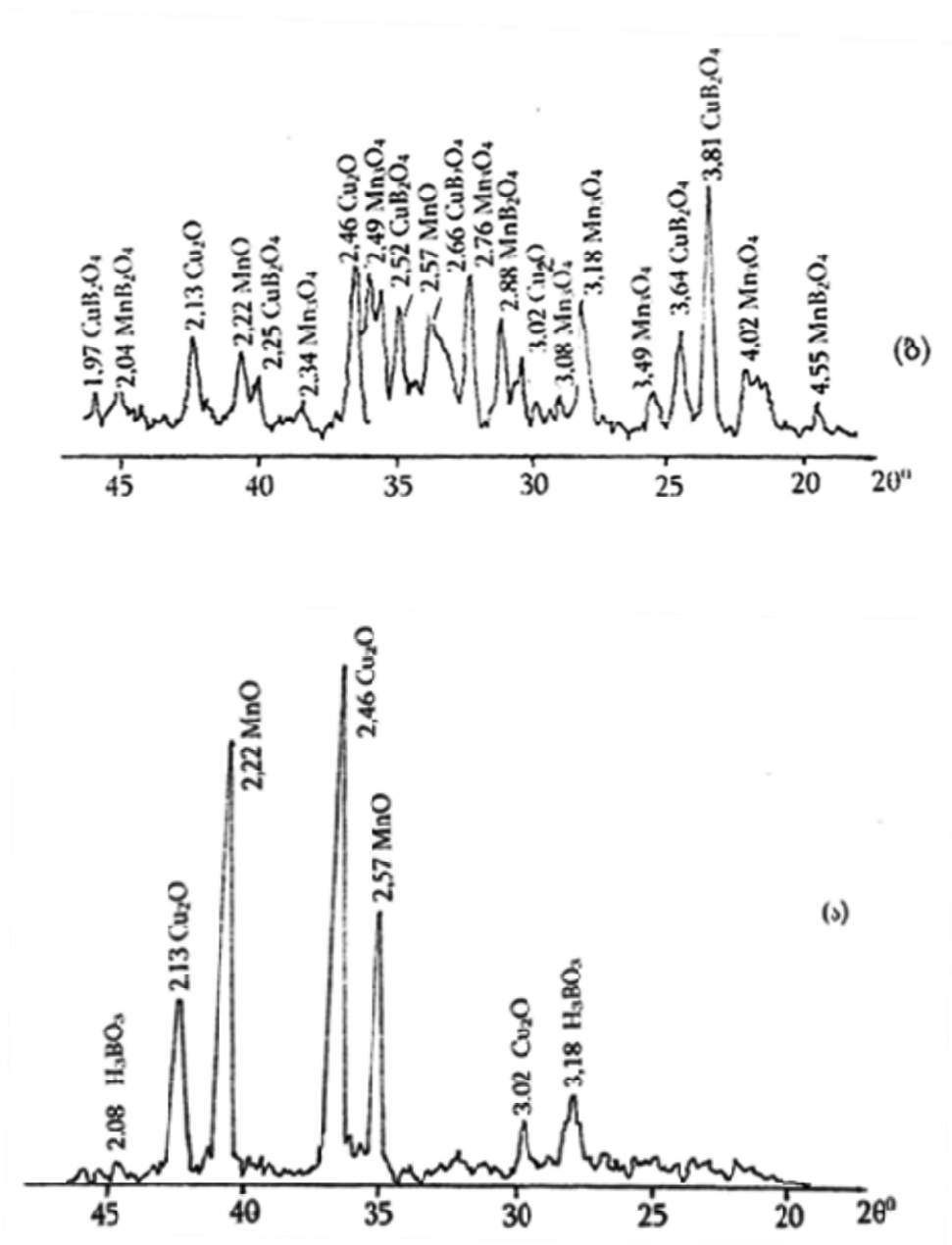
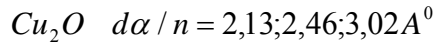
ნახ. 8.  $10Cu_2O \cdot 40MnO \cdot 50B_2O_3$  შედგენილობის კაზმის თერმული ანალიზის შედეგები.

კაზმებს თერმული ანალიზი ჩატარდა რამოდენიმე განსხვავებული შედგენილობის კაზმისათვის და აღმოჩნდა, რომ ისინი ძირითადად ინდენტურია. მაგალისათვის ნახ. 8-ზე მოყვანილა  $10Cu_2O$  და 40 მოლ.% MnO შემცველი შედგენილობის თერმული ანალიზის ჩატარების შედეგად მიღებული TG, DTA და DTG მრუდები. DTA მრუდზე შეიძლება გამოიყოს სამი ტემპერატორული უბანი: დაბალტემპერატორული ( $75 - 300^{\circ}C$ ), საშუალო ტემპერატორული ( $590-750^{\circ}C$ ) და მაღალტემპერატორული ( $800-930^{\circ}C$ ). მათგან, დაბალტემპერატორულ უბანში განლაგდება ენდოფექტა რამოდენიმე პიკი, ხოლო მაღალტემპერატორულ უბანში – ძლიერი ეგზოფექტის ამსახველი მონაკვეთი მაქსიმუმით  $850^{\circ}C$ -ზე, რომელიც გადადის ენდოფექტის (ასევე ინტესიური) ამსახველ მრუდში (მაქსიმუმი  $880^{\circ}C$ ). საშუალო ტემპერატორულ ინტერვალში ფიქსირდება რამოდენიმე მცირე ენდოფექტები, რომელთა ტემპერატორული მაქსიმუმი შეადგენს დაახლოებით  $590, 660, 730^{\circ}C$ . ყველა დაფიქსირებული გარდაქმნიებიდან შეიძლება

გამოვყოთ დაბალტემპერატურული უბანი, რომელიც ხასიათდება კაზმის წონის მაქსიმალური კლებით (თითქმის 25%-ანი შემცირება), რაც ნათლად აისახება TG - მრუდზე წარმოდგენილი 75 – 300°C ინტერვალისათვის. ამავე ნახ. 8 - ზე წარმოდგენილი DTG მრუდი კი იმაზე მიუთითებს, რომ წონის დანაკარგის მაქსიმუმი 150°C - ზე მოდის, თუმცა გარკვეული მცირე რეფლექსები 180°C - 300°C-ის ტემპერატურულ ინტერვალშიც გვხვდება. წონასთან მიმართებაში კიდევ ერთი ფაქტი უნდა აღინიშნოს – 850°C -იან ეზოფექტს თან ახლავს წონის მატება, თუმცა მცირეოდენი, რაც ფიქსირდება როგორც TG მრუდზე, ასევე DTG მრუდზე წარმოდგენილი რეფლექსებით. უფრო მაღალ ტემპერატურაზე ორივე (TG და DTG) მრუდები მკაფიოდ აფიქსირებენ კაზმის მასის მცირეოდენ კლებას, რომლის მაქსიმუმი 880°C -ს შეესატყვისება, ხოლო ზოგადად ცვლილება ამსახველი მასალა განლაგებულია 860 – 900°C - ტემპერატურულ ინტერვალში.

იმისათვის, რომ სრულად მომხდარიყო კაზმში მიმდინარე პროცესების შეფასება ჩვენს მიერ გადაღებული იქნა სპილენძ-მანგანუმ-ბორშემცველი ოქსიდური სისტემის კაზმის და ეგზოფექტის წარმოჩენის ტემპერატურაზე (850°C; ნახ.8) თერმულად დამუშავებული კაზმით (1საათიანი დაყოვნებით) მიღებული პროდუქტის რედგენოგრამები. საწყისი კაზმი წარმოადგენდა მორუხო-შავი შეფერილობის მასას, ხოლო თერმული დამუშავებით მიღებული იქნა მორუხო (ყავისფერი ელფერით) შეცხობილი მასა. ორივე სახის კაზმის შედარებითი კვლევისათვის მიღებული რენტგენოგრამების ფრაგმენტები (არეკვლის ორმაგი კუთხის  $\Theta = 20 - 45$  გრად. ინტერვალისათვის) წარმოდგენილია ნახ.9-ზე. საწყისი კაზმის რენტგენოგრამაზე ნახ.9,ა მკაფიოდ იკვეთება კაზმის შემადგენლების არსებობა, რაც დასტურდება შესაბამისი კრისტალური ნაერთების მახასიათებელი სიბრტყეთშორისი მანძილების სიდიდეებით, კერძოდ წარმოდგენილი კუთხეებისათვის:





ნახ. 9.  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{MnO} - \text{B}_2\text{O}_3$  შედგენილობის კაზმის (ა) და მისი 850°C-ზე თერმოდამუშავებით მიღებული პროდუქტების (ბ) რენტგენოგრამის ფრაგმენტები

რაც შეეხება თერმულად დამუშავებული კაზმის რედგენოგრამის ფრაგმენტზე შესაბამისი რეფლექსებით იდენტიფიცირებულ და წარმოდგენილ ნაერთებს - მათი სახეობა მრავალრიცხოვანია. მაგრამ კრისტალურ ნაერთთა ძირითადი ნაწილი წარმოდგენილია სპილენძის და მანგანუმის

ბორატული ნაერთებით:  $CuB_2O_4$  და  $MnB_2O_4$ , ე.ი. სპილენძის(II) და მანგანუმის(II) ბორატებით ( $CuO \cdot B_2O_3$  და  $MnO \cdot B_2O_3$ ). სხვა, კერძოდ ახალწარმონაქმნი ნაერთებიდან გამოვყოფთ  $MnO$ -ს თერმული გარდაქმნით მიღებულ მარილისებრი სტრუქტურის მქონე  $Mn_3O_4$ -ს ( $Mn^{2+}, Mn^{4+}O_4$  ანუ  $2MnO \cdot MnO_2$ ), ხოლო კაზმის საწყისი ნედლეულიდან  $MnO$  -ს და  $Cu_2O$  -ს, რომლებიც ინდივიდუალური (საწყისი) ნაერთების სახით არიან წარმოდგენილი  $850^\circ C$  დამუშავებულ კაზმში (ნახ.9, ბ).

კაზმის თერმული დამუშავებით მიღებული ბორატული, კერძოდ -  $CuB_2O_4$  და  $MnB_2O_4$  სახის ნაერთების არსებობა  $850^\circ C$  აიხსნება შესაბამისი მდგომარეობის დიაგრამებიდან ( $MnO - B_2O_3$  და  $CuO - B_2O_3$ ), რომელთა თანახმად მანგანუმის და სპილენძის ბორატების წარმოქმნა შესაძლებელი ხდება  $850^\circ C - 1100^\circ C$  ინტერვალში (იხ. თავი 1.3). სპილენძმემცველი მანგანუმბორატული მასალის კაზმში მიმდინარე პროცესების სრულად შეფასებისათვის, ჩვენს ხელთ არსებული, ექსპერიმენტით მიღებული და შედარებისათვის ლიტერატურიდან აღებული საცნობარო მონაცემები წარმოდგენილია ცხრ. 9-ში. იმისათვის, რომ განსაზღვრულიყო საკვლევ სისტემაში შემავალი ოქსიდების შესაძლო როლი მინების და მინამასალების სტრუქტურული მოწყობის საქმეში, ჩვენს მიერ შეჯერდა შესაბამისი მასალა, რომელიც ცხრ.10-შია წარმოდგენილი: კერძოდ მასში მოყვანილია ცალკეული კატიონების მუხტი, შესაძლო კოორდინაცია, კატიონ-ჟანგბადის ერთეული ბმის სიმტკიცე და სხვ.

გარკვეული შედგენილობის კაზმის თერმული ანალიზის შედეგების შეფასება განხორცილდა ნახ.8 წარმოდგენილი გრაფიკული მასალისა და შედგენილობაში შემავალი ოქსიდების თერმოგადარდაქმნათა გარშემო არსებულ მონაცემებზე დაყრდნობით, რაც ცხრ.9-შია წარმოდგენილი. ჩვენს მიერ გამოყოფილ ინტესიურ გარდაქმნათა დაბალტემპერატურულ უბანში წარმოდგენილი რთული ხასიათის ენდოთერმული 75 –  $300^\circ C$  ინტერვალში (DTA-მრუდის მიხედვით) რომელსაც თან ახლავს წონის მაქსიმალური კლება მაქსიმუმით  $150^\circ C$ , უშუალოდ ბორის მჟავას დისოციაციას და  $HBO_2$  -

ის წარმოქმნას უნდა უკავშირდებოდეს. ხოლო ენდოფექტის მრუდზე არსებული მინიპიკები 150 – 300°C ინტერვალში, შესაძლოა უკვე ორთობორმქავას ( $H_3BO_3$ ) და მეტაბორმქავას ( $HBO_2$ ) სამ მოდიფიკაციათა შორის შესაძლო ნაერთების წარმოქმნით იყოს გამოწვეული, რაც სრულად შეესატყვისება იმ მოსაზრებას, რომელიც [28]-შია მოყვანილი.

**ცხრილი 9. ბორის მქავას, სპილენძის, მანგანუმის და ბორის ოქსიდების თერმოგარდაქმნათა მოსალოდნელი მიმდინარეობა**

N	კაზმის ანუ სინთეზირებული მასალის კომპონ.	თბოგარდაქმნათა პროცესების მიმდინარეობა	პროცესის წარმართვის პირობები და შედეგი		
			ტემპ-რა °C	ფიზიკური არსი	წონის მატება(+) ან კლება (-), %
1.	ორთობორმქავა	$H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O$ $2H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$	167±1 77-300	დისოციაცია	-29,1( $H_2O$ ) -43,7( $H_2O$ )
2	მეტაბორმქავა $HBO_2$ (I) $HBO_2$ (II) $HBO_2$ (III)	- - -	236±1 201±0,5 176±0,5	დნობა დნობა დნობა	- - -
3	$B_2O_3$ (მინის.)	-	≈ 600 294; 450-	დნობა	-
	$B_2O_3$ (კრისტ.)	-	465 515-535	დნობა	-
4	$MnO$	-	> 1700	დნობა	
		$2MnO + O_2 \rightarrow 2MnO_2$	300-400	ჟანგვა	+22,15( $O_2$ )
5	$MnO_2$	$2MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + 1/2O_2$	575-615	დისოც.	-9,2( $O_2$ )
6	$Mn_2O_3$	$3Mn_2O_3 \rightarrow 2Mn_3O_4 + 1/2O_2$	945-1100	დისოც.	-3,4( $O_2$ )
	(4 – 6 ჯამი)				(+9,9) $O_2$
7	$Cu_2O$	-	1235	დნობა	
		$2Cu_2O + O_2 \rightarrow 4CuO$	< 1027	ჟანგვა	+11,2( $O_2$ )
		$2Cu_2O - O_2 \rightarrow 4Cu + O_2$	> 1027	აღდგენა	-11,2( $O_2$ )
8	$CuO$	$2CuO \rightarrow Cu_2O + 1/2O_2$	> 1097	დისოც.	-10,0( $O_2$ )

საკვლევი კაზმის DTA-მრუდზე მცირე, მაგრამ მკაფიოდ დაფიქსირებული ენდოფექტი მაქსიმუმით 590°C ინტერვალში კრისტალური

$B_2O_3$ -ის საბოლოო დნობას, ხოლო მომდევნო ეფექტები 660 – 790°C ინტერვალში მანგანუმის გარდაქმნებს უნდა უკავშირდებოდეს. ამავე დროს, მოსალოდნელი ხდება 3d-ელემენტების ბორატების წარმოქმნა, რაც 790 - 870°C-ს ტემპერატურულ ინტერვალში უნდა მიმდინარეობდეს აღნიშნულზე უნდა მიუთითებდეს 800 და 850°C მაქსიმუმების მქონე ეგზოთერმული ეფექტები (ნახ. 8). მოყვანილ თერმოეფექტებს თან ახლავს წონის მცირეოდენი მატება, რაც TG და DTG მრუდებზე არსებული რეფლექსებით დასტურდება. ეს უკანასკნელი მხოლოდ მანგანუმის ოქსიდების ჟანგვას უნდა უკავშირდებოდეს. აღნიშნულის დასტურად შეიძლება მოყვანილ იქნას რენტგენფაზური კვლევის შედეგად მიღებული ინფორმაცია, რომელიც შეეხება როგორც საწყის (ნახ. 9,ა), ასევე 850°C-ზე (ნახ. 9,ბ) თერმულად დამუშავებულ კაზიმებს. აღმოჩნდა, რომ თერმული დამუშავება განაპირობებს არა მარტო ბორატების, კერძოდ  $Mn^{2+}$  და  $Cu^{2+}$  კატიონების მონაწილეობით, წარმოქმნას. თერმულად დამუშავებულ კაზიმში ასევე წარმოდგენილია ახალი ოქსიდური ნაერთი –  $Mn_3O_4$ .

როგორც აღინიშნა საკვლევ კაზიმში სპილენძის(II) და მანგანუმის(II) ოქსიდები იქნა გამოყენებული, რომელთაგან 850°C-ზე ორივეა შენარჩუნებული, მაგრამ თუ ვიმსჯელებთ სიბრტყეშორისი მანძილების ამსახველი პიკების ინტესივობათა სიდიდებით – მათი რაოდენობა შემცირებულია (ნახ. 9), რაც მათი მონაწილეობით ბორატების წარმოქმნას უნდა უკავშირდებოდეს. აქედან მოსალოდნელი ხდება, ჩვენი ვარაუდით, რომ 850°C-ზე ბორატების წარმოქმნა და გამინების პროცესი დამთავრებული არ არის, ხოლო გამღვალა  $B_2O_3$ -ის თანაობისას აქტიურად მიმდინარეობს 3d-ელემენტთა ჟანგვა-აღდგენის პროცესები. აღნიშნული პროცესები, თხევადი ფაზის არსებობის პირობებში უფრო დაბალ ტემპერატურაზე წარიმართება, ვიდრე ჰაერზე მათი თერმული დამუშავება მოითხოვს (ცხრილი 9).

საკვლევ სამკომპონენტო  $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$  მინის წარმოქმნის შედეგების შესაფასებლად ჩვენ ასევე გამოვიყენეთ მინის აღნაგობის კრისტალქიმიური მიდგომები, რომლის მიხედვით მინის წარმოქმნაში



მონაწილე ოქსიდური ნაერთები სამ პირობით ჯგუფად იყოფა: მინის წარმოქმნელები, მოდიფიკატორები და შუალედური, ე.ი. მათ მინის სტრუქტურის ჩამოყალიბებაში განსხვავებული ფუნქციონალური დატვირთვა შეიძლება ქონდეთ [13, 96].

ოქსიდების მინაში ფუნქციის განსაზღვრის სხვადასხვა მიდგომები არსებობს: სანის მიხედვით წამყვანი როლი R – O (კატიონიჟანგბადი) ერთეული ბმის სიმტკიცეს ( $B_{R-O}$ ) ენიჭება, ხოლო როუსონი თვლის, რომ ყურადსაღებია მინის წარმოქმნაში მონაწილე ოქსიდების დნობის ტემპერატურა, და ამიტომ ე.წ. როუსონის შემფასებელი კრიტერიუმი  $B_{R-O}/T$  ფარდობიდან გაითვლება [13, 77].

რაც შეეხება ჩვენს ინტერესებში მოხვედრილ სპილენძის, მანგანუმის და ბორის ოქსიდურ ნაერთებს, მათი მინისწარმოქმნისადმი ლტოლვა შეიძლება შეფასდეს ატომთაშორისი ბმების სიმტკიცის ძალით, რომელიც სანის მიხედვით გაითვლება ცალკეული ოქსიდის შემადგენელ ატომებამდე დაშლის დისოციაციის ენერჯის ( $E_d$ ) სიდიდეთა გამოყენებით. ერთეული ბმის სიმტკიცის გათვლა შესაძლებელია თუ ვიცით  $E_d$ -ს მნიშვნელობა და კატიონის საკოორდინაციო რიცხვი (CN) მინაში ან საწყის კრისტალურ ნივთიერებაში (ოქსიდში), ე.ი.  $B_{M-O} = E_d / (CN)$ . სანის მიხედვით ერთეული ბმის სიმტკიცე განსაზღვრავს  $MO_x$  ნაერთში M-კატიონის უნარს წარმოქმნას ან არ წარმოქმნას მინა. კერძოდ, თუ  $B_{M-O}$  სიდიდე აღემატება 90 კკალ. მოლ<sup>-1</sup>. (დაახლოებით 370 კჯ.მოლ<sup>-1</sup>) მნიშვნელობას მოსალოდნელია, რომ ოქსიდი წარმოქმნის მინას, ხოლო თუ მისი სიდიდე ნაკლებია 60 კკალ. მოლ<sup>-1</sup>-ის (დაახლოებით 245 კჯ.მოლ<sup>-1</sup>) მოდიფიკატორის ფუნქციით წარდგება მინაში. ერთეული ბმის სიმტკიცე სანის მიერ გაანგარიშებული იქნა 40-მდე მინის მისაღებად ცნობილი ოქსიდისათვის.

მაგრამ მათ რიცხვში არ მოხვდა მანგანუმი და სპილენძი. იგივე მიდგომარეობა არსებობს როუსონის კრიტერიუმთან მიმართებაში, ანუ  $B_{M-O}/T$ -დან სიდიდე არ იყო გათვლილი ორივე d-ელემენტისათვის. აღნიშნული გათვლები ჩატარდა ჩვენს მიერ, საცნობარო ლიტერატურაში

არსებულ მონაცემთა საფუძველზე [72, 73, 97, 98]. გათვლების შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში, საიდანაც შეიძლება ჩვენს მიერ აღებულ ოქსიდს მივანიჭოთ (თეორიული პროგნოზირების დონეზე) გარკვეული ფუნქცია, მინის სტრუქტურის ჩამოყალიბების შესაძლებლობათა თვალსაზრისით.

**ცხრილი 10. Cu, Mn და B კატიონების ფუნქციონალური როლის შეფასება სანის და როუსონის კრიტერიუმებით**

იონი ოქსიდურ ნაერთებში	შესაძლო კოორდინაცია (CN)	ფუნქციონალური მდგომარეობა მინაშსანის B <sub>M-O</sub> კრიტერიუმის მიხედვით (კჯ.მოლ <sup>-1</sup> )			ფუნქციონალური მდგომარეობა მინაში როუსონის B <sub>M-O</sub> /T-დან კრიტერიუმის მიხედვით (კჯ.მოლ <sup>-1</sup> )K		
		მ.წ.	შუალ.	მოდ.	მ.წ.	შუალ.	მოდ.
<i>B</i> <sup>3+</sup>	3	496	–	–	0,82	–	–
	4	–	–	–	0.61	–	–
<i>Mn</i> <sup>2+</sup>	4	–	–	229	–	0,15	–
	6	–	–	157	–	–	0,1
<i>Mn</i> <sup>3+</sup>	6	–	301	–	–	–	–
<i>Mn</i> <sup>4+</sup>	4	–	330	–	–	–	–
	6	–	–	218	–	–	–
<i>Cu</i> <sup>+</sup>	2	–	360	–	–	–	–
	4	–	–	184	–	–	0,12
	6	–	–	121	–	–	0,08
<i>Cu</i> <sup>2+</sup>	4	–	–	219	–	0,17	–
	6	–	–	147	–	–	0,09

პირობითი აღნიშვნები: მ.წ. - მინის წარმომქმნელი; შუალ. - შუალედური (ინტერმედიანტი); მოდ.-მოდულიკატორი.

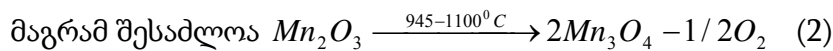
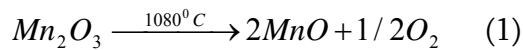
კერძოდ,  $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$  სისტემაში წარმოდგენილ ოქსიდები-სათვის მათი მინის წარმოქმნაში სავარაუდო ფუნქცია შეიძლება განისაზღვროს:

- მინის წარმომქმნელად შეიძლება მიჩნეულ იქნას  $B^{3+}$  კატიონი, ორივე შესაძლო 3 და 4 კოორდინირებულ მდგომარეობაში;

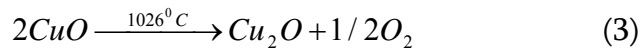
- შუალედურ ოქსიდებს (ინტერმედიანტებს) შეიძლება მივაკუთნოთ  $Cu^+$  (CN = 2),  $Cu^{2+}$  (CN = 4),  $Mn^{2+}$  (CN = 4),  $Mn^{3+}$  (CN = 5,6),  $Mn^{4+}$  (CN = 4).

- მოდიფიკატორთა რიცხვს მიეკუთვნებიან:  $Cu^+$  (CN = 4;6),  $Cu^{2+}$  (CN = 6),  $Mn^{2+}$  (CN = 6;8),  $Mn^{4+}$  (CN = 6).

საკვლევი სამკომპონენტო სისტემები მანგანუმის და სპილენძის თვისებებით განსხვავებული პოლივალენტური ელემენტების ოქსიდური ნაერთების შემცველია და ამავდროულად სპილენძის ოქსიდი უკვე საწყის კაზმის ნარევი  $Cu_2O$  და  $CuO$ -ს სახით იქნა შეყვანილი. მანგანუმთან მიმართებაში, მისი დაჟანგულობის ხარისხი გარკვეულია და მაღალტემპურ რატურული სინთეზის პირობებში ძირითადად მოსალოდნელია  $Mn^{+2}$ -ის არსებობა საკვლევ მინებში, მით უფრო, რომ ცნობილია და მოსალოდნელია:



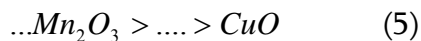
უფრო რთული გარდაქმნებია მოსალოდნელი სპილენძთან მიმართებაში, რადგან ცნობილია, რომ:



და  $Cu_2O$  -ს უკუგარდაქმნა  $CuO$ -ში რეაქცია (4)-ს მიხედვით:



გარდაქმნა 4-ის წინაპირობა ნაღობში ჭარბი ჟანგბადის არსებობაა, რაც ნაკლებად მოსალოდნელია სპილენძთან ერთად მანგანუმის თანაარსებობისას. უკვე აღინიშნა, რომ მინის ტექნოლოგიაში ცნობილია პოლივალენტურ ელემენტთა აქტივობის რიგი, რომლის მიხედვით, თუ მინა შეიცავს ორ პოლივალენტურ ელემენტს – ისინი ურთიერთქმედებენ ერთიმეორესთან, როგორც აღმდგენელ-დამჟანგველები. ამ რიგის მიხედვით:



და



რიგი (5)-ის მიხედვით ყოველი წინამდებარე ოქსიდი ჟანგავს მომდევნო ოქსიდს, ხოლო რიგი (6)-ი იმის განმსაზღვრელია, რომ ყოველი წინამორბედი ოქსიდი აღადგენს მომდევნო ოქსიდს. ე.ი. თუ მინაში მანგანუმის ვალენტობა +2-ზე მეტია, ის დაჟანგავს  $Cu^+$ -ს  $Cu^{+2}$ -მდე, ხოლო

თუ მინაში სპილენძის იონი ერთვალენტია, ის აღადგენს მანგანუმის  $Mn^{3+}$  და მეტი მუხტის მქონე იონს  $Mn^{2+}$  -მდე.

თერმულად დამუშავებული კაზმის რენტგენოფაზური ანალიზის შედეგების და მოყვანილი მონაცემები კატიონ-ანიონის ერთეული ბმის სიმტკიცის თაობაზე, სპილენძის და მანგანუმის ოქსიდების ურთიერთქმედების შესაძლო მექანიზმის გათვალისწინებით, გვადლევს შესაძლებლობას გამოვთქვათ შემდეგი ვარაუდი  $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$  სისტემაში ნადნობების განსხვავებული ქცევის და მინის წარმოქმნის არეობთან მიმართებაში.

პირველ რიგში გამოვყოფთ იმ ფაქტს, რომ  $Cu^{2+}$  და  $Mn^{2+}$ -ს  $B_{M-O}$  ერთეული ბმის სიმტკიცე თითქმის ერთნაირია, ხოლო როუსონის კრიტერიუმი ( $B_{M-O}/T$ -დან) გვიჩვენებს, რომ ორივე ოქსიდს შეუძლია შუალედური ოქსიდის (ინტერმედიანტი) როლი შეასრულოს (ცხრილი 10). აქედან,  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემაში ისინი მონაწილეობენ მინის სტრუქტურული კარკასის ჩამოყალიბებაში, კერძოდ ისეთი ბორატული დაჯგუფების წარმოქმნის ხარჯზე, როგორცაა  $Cu^{2+}$  და  $Mn^{2+}$  ბორატები:  $CuB_2O_4$  და  $MnB_2O_4$ . აღნიშნული სტრუქტურული დაჯგუფებების რაოდენობის განმსაზღვრელი მხოლოდ  $CuO$ -ს ან  $MnO$ -ს კონცენტრაცია შეიძლება იყოს  $B_2O_3$ -ს მინიმუმ აუცილებელი კონსტრაციების შენარჩუნების ხარჯზე. აღნიშნული სტრუქტურული მოწყობა განსაზღვრავს მინის წარმომქმნელ შედგენილობათა ფართო უბნის არსებობას  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემაში. კერძოდ, მინები მიიღება 40-60 მოლ.% მინის წარმომქმნელი  $B_2O_3$  და 10-დან 40%-მდე  $CuO$  და  $MnO$  ურთიერთჩანაცვლების შემთხვევაში.

სურათი მკვეთრად უნდა შეიცვალოს იმ შემთხვევაში, თუ  $CuO$ -ს სანაცვლოდ  $Cu_2O$  გამოიყენება, ე.ი.  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  სისტემაზე გადასვლისას, როდესაც 3d-ელემენტების საწყისი მდგომარეობა არათანაბარია.  $Cu^+$  კატიონი ყველა შესაძლო კოორდინაციულ მდგომარეობაში მოდიფიკატორის როლში წარმოგვიდგება, რადგან მისი  $B_{M-O} = 121$  ან  $184$  კჯ/მოლ

<sup>1-</sup>-ის ტოლია (შესაბამისად 6 და 4 კოორდინირებული მდგომარეობისათვის).  $Mn^{2+}$ -სათვის კი  $B_{M-O} = 229$  ან  $157$  კჯ/მოლ<sup>-1</sup>, ასევე 4 და 6 კოორდინაციაში მყოფი კატიონისათვის (ცხრილი 10). ყველა მდგომარეობაში კატიონ-ჟანგბადი ერთეული ბმის სიმტკიცე  $Mn^{2+}$ -სათვის გამორჩეულად მაღალია და ჟანგბადის დეფიციტის შემთხვევაში მოსალოდნელი ხდება პირველ რიგში მანგანუმბორატული დაჯგუფებების წარმოქმნა. მხოლოდ მანგანუმის კატიონების მინის სტრუქტურაში სრულად ჩაბმის შემდეგ მოსალოდნელია სპილენძმემცველი დაჯგუფებების წარმოქმნა. აქაც გარკვეული პირობის შესრულებას უნდა ქონდეს ადგილი და ეს პირობა არის  $Cu^+ \leftrightarrow Cu^{2+}$  წონასწორობის ორვალენტური სპილენძისაკენ გადახრა. აღნიშნული კი სპილენძბორატული ნაერთების და სპილენძ(II) იონის აქტიურ მონაწილეობას მინის სტრუქტურაში უზრუნველყოფდა. მაგრამ უფრო აქტიური და ჟანგბადთან ძლიერი ბმის მქონე მანგანუმის(II) იონის თანაობისას მოსალოდნელია წონასწორობის მარცხნივ  $Cu^+$ -სკენ გადახრა. ე.ი.  $Cu^+$  ოქსიდური ნაერთის იზოლირებული სტრუქტურული ერთეულის –  $Cu_2O$ -ს სახით ჩამოყალიბება. აქედან სპილენძის იონები ნაკლებად იქნებიან ჩაბმული ერთიანი სტრუქტურული ბადის წარმოქმნაში, ამით კი ნადნობის მინის წარმოქმნისადმი მიდრეკილება უნდა შემცირდეს. აღნიშნულ მდგომარეობას ადგილი უნდა ქონდეს  $Cu_2O$ -ს შემცველ სისტემაში, როდესაც  $MnO$ -ს ჩანაცვლება ხდება  $Cu_2O$ -თი. აღნიშნული შეხედულება დასტურდება  $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$  სისტემაში ჩატარებული სინთეზის შედეგებით.

### 2.2.3. $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$ სისტემის მინამასალების ელექტროწინააღობაზე სინთეზის და სოთბური დამუშავების პირობების გავლენა

ცნობილია, რომ მინის ელექტროწინააღობასა და ტემპერატურის ცვლილებას შორის არსებული დამოკიდებულება წრფივია და ამავე დროს უკუპროპორციული – ტემპერატურის ზრდა ამცირებს მინის ელექტროწი-

ნაღობას. მინამსალის ელექტროწინაღობათა დამოკიდებულების ცოდნა ტემპერატურასთან მიმართებაში („წინაღობა-ტემპერატურის“ გრაფიკული დამოკიდებულების გამოსახვა „კუთრი წინაღობა ( $I_g\rho$ ) – ტემპერატურა ( $t$ )” კოორდინატთა სისტემაში) საშუალებას იძლევა მინამსალისთვის განისაზღვროს რიგი აუცილებელი ელექტრომახასიათებლები, რაც ნაჩვენებია თავი 2.1.4-ში. ამ მიმართულებით ჩვენს მიერ ჩატარდა – „ $I_g\rho-t$ ” დამოკიდებულებათა შესწავლა  $Cu_2O$  და  $CuO$  შემცველი მანგანუმბორატული მინამსალებისათვის. კუთრი წინაღობის დამოკიდებულება გაზომვის ტემპერატურაზე განისაზღვრა ორი შემთხვევისათვის. ერთი მათგანი უშუალოდ მიღებული მინამსალების მოცულობითი კუთრი წინაღობის ( $\rho_v$ ) დადგენას ემსახურებოდა, ხოლო მეორე – ზედაპირული კუთრი ელექტროგამტარობის ( $\rho_s$ ) განსაზღვრას. აღნიშნულის აუცილებლობის წინაპირობას წარმოადგენდა ის გარემოება, რომ ელექტროტექნიკური დანიშნულების მასალებისათვის ორივე პარამეტრი მნიშვნელოვანია მასალათა პრაქტიკული გამოყენების საკითხთა გადაწყვეტისას – მათი ერთობლიობა იმ კრიტერიუმის განმსაზღვრელია, რომლითაც მასალის მიკუთვნება ხდება იზოლატორების ან ნახავარგამტარების კლასზე.

გასათვალისწინებელი იყო აგრეთვე ის გარემოება, რომ პოლივალენტური კატიონი ხარშვის მაღალტემპერატურული პირობებისათვის მისწრაფვის უმდაბლეს ვალენტურ მდგომარეობამდე, მაგრამ ეს ყოველთვის არ მართლდება. აღნიშნულის მიზეზი მინის შედგენილობა შეიძლება გახდეს, რადგან ცნობილია, რომ წონასწორობა (7) გადაიხრება K-ს მნიშვნელობათა

$$K = \frac{Me^{(n+\Delta n)^+}}{Me^{n^+}} \quad (7)$$

ზრდისკენ, თუ გაიზრდება მინის ტუტიანობა.

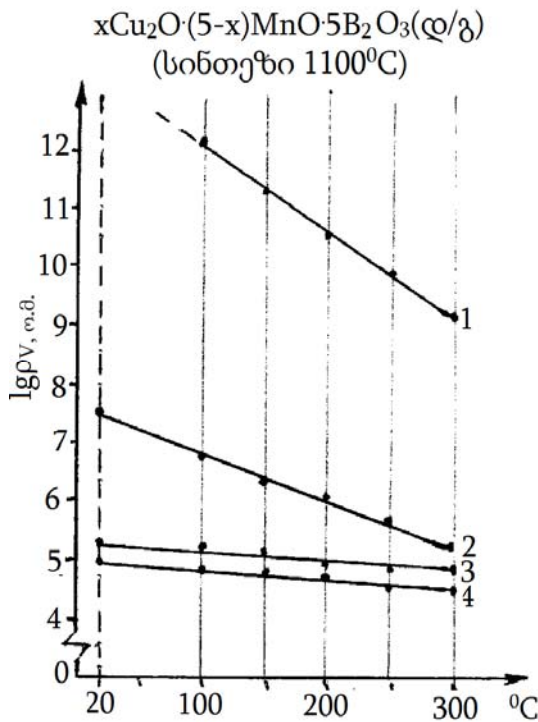
მოყვანილი შეხედულებანი არ იძლევა მინის სტრუქტურაში პოლივალენტური ელემენტების მდგომარეობის განსაზღვრის შესაძლებლობას. საკითხში გარკვეული სიცხადის შესატანად ჩვენს მიერ საკვლევ ობიექტად

აღებულ ორივე სისტემაში, მასალათა სინთეზი განხორციელდა 1000°C -ზე და 1100°C-ზე. ორ სხვადასხვა ტემპერატურაზე სინთეზირებულ მინების თვისებათა შესწავლით მოსალოდნელი იყო გარკვეული შეფასებების გაკეთება, მათ შორის მინის სტრუქტურული მოწყობის თაობაზე.

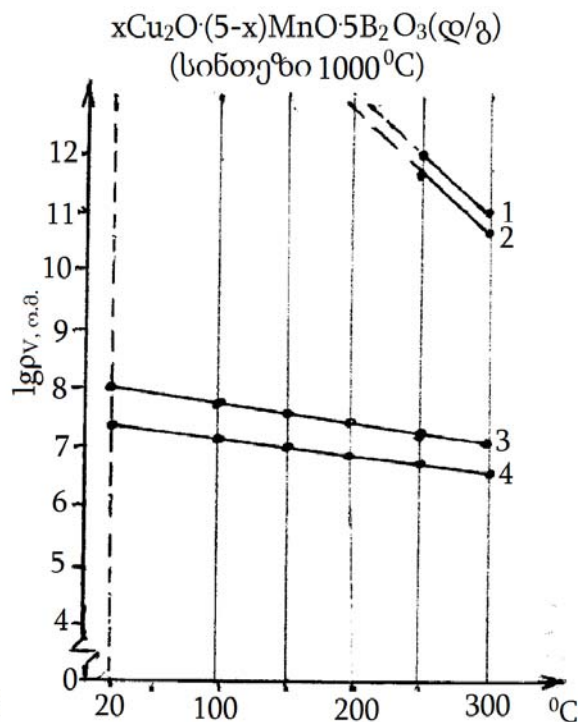
ორ სხვადასხვა ტემპერატურაზე სინთეზირებული მასალების  $\lg \rho_v - t$  დამოკიდებულებათა წრფეები მოყვანილია ნახ. 10 და ნახ. 11-ზე 50 მოლ. %  $B_2O_3$  შემცველი შედგენილობისათვის (ჭრილი  $B'$ , ნახ. 7), ანუ  $xCu_2O \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$  სერიისათვის.  $\lg \rho_v$ -ს მნიშვნელობები 1000°C-ზე სინთეზირებული მინამასალებისათვის საგრძნობლად მაღალია, ვიდრე 1100°C სინთეზირებული მინამასალებისათვის დაფიქსირდა. აღნიშნულმა დაადასტურა ჩვენი ვარაუდი იმის თაობაზე, რომ სინთეზის ტემპერატურის ზრდა უნდა მოეხდინა საკვლევ მასალში პოლივალენტურ ელემენტთა კატიონების ვალენტობის ცვლა. აღნიშნულს შეეძლო გამოეწვია როგორც ელგამტარობის ზრდა  $Cu^+ \leftrightarrow Cu^{2+}$  წონასწორობის მარცხნივ გადახრის ხარჯზე (მოსალოდნელია რომ, რადიუსების სიმცირიდან გამომდინარე  $Cu^+$  უფრო თავისუფლად გადაადგილდა მანგანუმბორატული სტრუქტურული კარკასის სიცარიელებში). აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ შედგენილობასაც შეეძლო რადიკალურად შეეცვალა მინამასალის სტრუქტურული მოწყობა, მასში ახალი და ამავედროულად დენგამტარი სტრუქტურული ელემენტების წარმოქმნის ხარჯზე.

გამოთქმული მოსაზრების დასტური ნახ.10 და ნახ.11-ზე წარმოდგენილი მასალაა, რომელთა მიხედვით ადგილი უნდა ქონდეს გარკვეული სახის ისეთ გარდაქმნებს, რომლებიც განსაზღვრავენ  $Cu^+$  კატიონების რაოდენობის ზრდას. პირველ რიგში ყურადღებას იქცევს ელექტროწინააღმდეგობათა მკვეთრი ვარდნა  $MnO$ -ს  $Cu_2O$ -თი ჩანაცვლების შემთხვევაში, მაგრამ აღნიშნულის გამომწვევი ოქსიდთა კონცენტრაციათა ცვლასთან ერთად განსხვავებული სინთეზის პირობებიცაა. კერძოდ, 1100°C-ზე მიღებულ მასალებში ელწინააღმდეგობის რადიკალური ცვლა 20 მოლ.%  $Cu_2O$ -ს შემცველობის ფიქსირდება, ხოლო 1000°C-ზე სინთეზირებული

მასალებისთვის ამისათვის 20 მოლ.%  $Cu_2O$ -ს რაოდენობა საკმარისი არ არის და საჭირო ხდება  $Cu_2O$ -ს 25 და მეტი %-ანი შემცველობა. სინთეზის ტემპერატურიდან გამომდინარე კიდევ ერთი მნიშვნელოვანი ფაქტი გამოვლინდა - რაც უფრო მაღალია სინთეზის ტემპერატურა, მით უფრო დაბალია მიღებული მასალების ელექტროწინალობა.



ნახ. 10. 1100°C-ზე სინთეზირებული  $xCu_2O \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$  სერიის მინამასალების  $\lg \rho_v - t$  დამოკიდებულება.  
 $Cu_2O$ -ს შემცველობა (მოლ.%):  
1 - 10; 2 - 20; 3 - 30; 4 - 40.



ნახ. 11. 1000°C-ზე სინთეზირებული  $xCu_2O \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$  სერიის მინამასალების  $\lg \rho_v - t$  დამოკიდებულება.  
 $Cu_2O$ -ს შემცველობა (მოლ.%):  
1 - 10; 2 - 20; 3 - 30; 4 - 40.

როგორც აღინიშნა 1000-1100°C ინტერვალში მოსალოდნელია მანგანუმის და სპილენძის ოქსიდების სახეცვლილება (რეაქციები 1-4, თავი 2.2.2), რაც ელექტროწინაობაზეც აისახა იმ მინამასალებთან მიმართებაში, რომლებიც ორ განსხვავებულ (1000 და 1100°C) ტემპერატურაზე იყვნენ სინთეზირებული (ნახ.10, 11). ე.ი. მოსალოდნელი იყო შესაბამისი ნაღობების გადაცივებისას არასტაბილური სტრუქტურის მქონე მინამასალების მიღება, რომლებშიც შესაძლებელი იქნებოდა  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Cu^+$  და  $Cu^{2+}$  კატი-

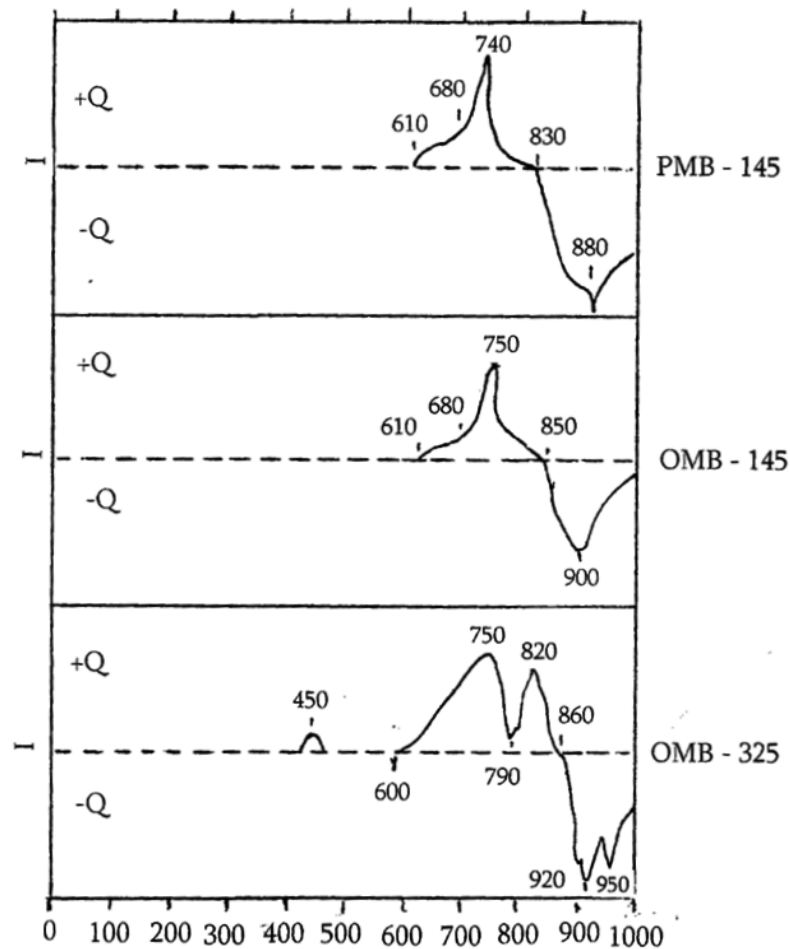


ონების მიერ განსხვავებულ სახის სტრუქტურული ერთეულების წარმოქმნა.

თერმული დამუშავების მიზნობრივი ჩატარება მოითხოვდა ტემპერატურათა იმ ინტერვალის განსაზღვრას, რომელშიც მოსალოდნელი იქნებოდა სტრუქტურის გარდაქმნები. ამისათვის ორივე საცდელი სერიის შედგენილობებიდან შერჩეული იქნა სამი შედგენილობა, რომელთაც ჩაუტარდათ თერმული ანალიზი. რადგან საქმე გვქონდა მინებთან, წონის ცვლილებას ადგილი არ ქონდა, ამიტომ TG და DTD მრუდების მოყვანას არავითარი მეცნიერული დატვირთვა არ ექნებოდა. შესაბამისად ნახ.12-ზე წარმოდგენილია სამივე გამოკვლეული მინის მხოლოდ DTA მრუდები, კერძოდ 10 მოლ.%  $Cu_2O(PMB-145)$ , ხოლო 10 და 30 მოლ.%  $CuO$ -ს (შესაბამისად OMB - 145 და OMB - 325) შემცველობით. რომელთა ნაღწების გადაცივებით მიიღება მინები (სამივე ნაღწი გადაცივებისას სტაბილურად იძლევა შავი ფერის მინას). დიფერენციალურ-თერმული ანალიზის (DTA) ორი მრუდი, მიეკუთვნება  $10Cu_2O(CuO) \cdot 40MnO \cdot 50B_2O_3$  შედგენილობებს, რომლებშიც 10 მოლ.%  $Cu_2O$  ან 10 მოლ.%  $CuO$ -ა წარმოდგენილი (შედგენილობები PMB-145 და OMB-145).

PMB-145 და OMB-145 შედგენილობის მინების DTA-მრუდები მსგავსებას იჩენენ - მათში თერმული პროცესები  $610^{\circ}C$ -ზე იწყება და  $1000^{\circ}C$ -ზე ზემოთ მთავრდება. მკაფიოდ ფიქრობდა ორი სახის თერმოეფექტი, რომელთაგან  $740-750^{\circ}C$ -ზე მქონე მაქსიმუმიაანი - შეესატყვისება ეგზოეფექტს, ხოლო  $880^{\circ}C-900^{\circ}C$  უკვე ენდოეფექტის მაქსიმუმია. მესამე შესწავლილი OMB-325 შედგენილობის (30 მოლ.%  $CuO$  და 20 მოლ.%  $MnO$ ) მინის DTA-მრუდი იმაზე მიუთითებს, რომ მანგანუმის კონცენტრაციის შემცირება და შესაბამისად,  $CuO$ -ს რაოდენობის ზრდა უფრო რთული სტრუქტურული აგებულების მქონე მინის წარმოქმნას განსაზღვრავს. კერძოდ, მოსალოდნელია გარკვეული შედგენილობის (ისეთივე, როგორც 10%  $CuO$  ან  $Cu_2O$  შემცველ მინებშია) კრისტალური ფაზების წარმოქმნა (ეგზოეფექტის მაქსიმუმები ემთხვევა და  $750^{\circ}C$ -ს შეადგენს), მაგრამ დამატებით კიდევ

ერთი (დუბლეთური) ეგზოთერმული წარმოქმნება, რომლის მაქსიმუმი 820°C-ზე არის ფიქსირებული.



ნახ.12.  $Cu_2O$  და  $CuO$  შემცველი ბორმანგანუმიანი მინების თერმოგრამები (DTA) მრუდები)

აღნიშვნები:  $PMB-145(10Cu_2O \cdot 40MnO \cdot 50B_2O_3)$

$OMB-145(10CuO \cdot 40MnO \cdot 50B_2O_3)$

$OMB-325(30CuO \cdot 40MnO \cdot 50B_2O_3)$

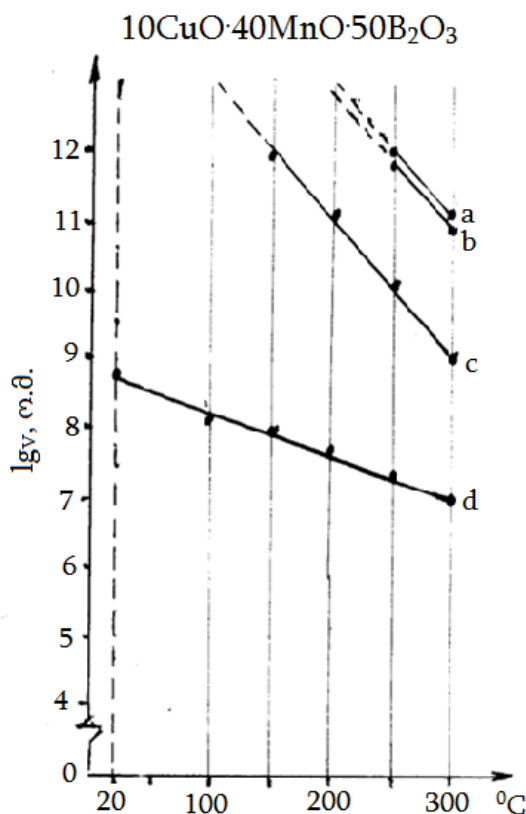
აღნიშნული უნდა მიუთითებდეს იმ გარემოებაზე, რომ სპილენძის ოქსიდის რაოდენობის ზრდა, მანგანუმის ოქსიდის რაოდენობის შემცირების ხარჯზე, უფრო ღრმად დიფერენცირებული სტრუქტურის მქონე მინების მიღებას უზრუნველყოფს. მოსალოდნელია, რომ აღნიშნული სტრუქტურული დაჯგუფებები სპილენძ-ბორატული და მანგანუმ-ბორატული მოწყობის შეიძლება იყვნენ. აღსანიშნავია, რომ 30 მოლ.%  $CuO$ -ს შემცველი  $OMB-325$  შედგენილობის მინა მაღალტემპერატურულ ორ

დუპლექსურ ენდოფექტს იძლევა და ამ თერმოფექტების მაქსიმუმი 920 და 950°C-ზე ფიქსირდება, რაც ორი (ან მეტი) სახეობის 600 - 860°C ინტერვალში მინაში წარმოქმნილი კრისტალური აღნაგობის ნაერთების ლღობას უნდა უკავშირდებოდეს.

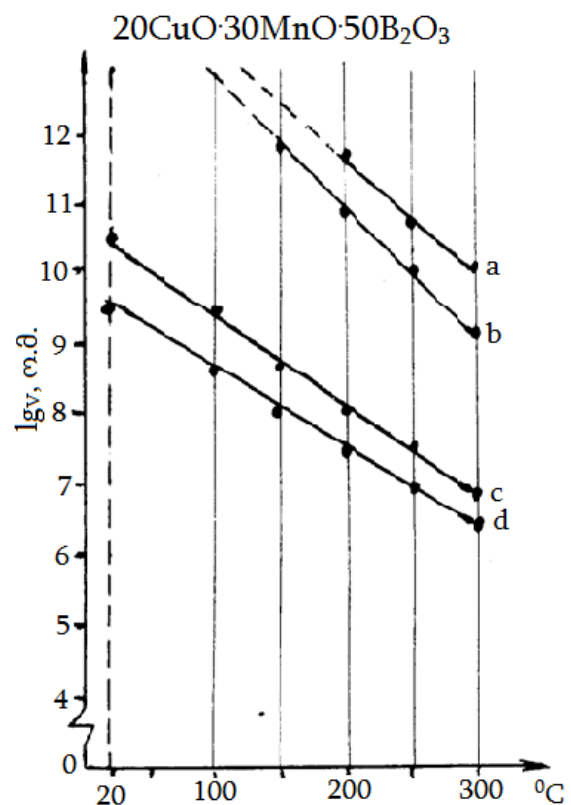
თერმულმა ანალიზმა აჩვენა, რომ სინთეზირებულ მინამასალებში არსებული არაერთგვაროვნებათა გადაწყობა შესაძლებელია თერმული დამუშავებით. მაგრამ დაბალ ტემპერატურებზე, როდესაც ადგილი აქვს მინამასალის მაღალ სიბლანტეებს, ყოველგვარი სტრუქტურული გადაწყობა შეუძლებლად არის მიჩნეული. აქედან გამომდინარე ჩვენს მიერ გარკვეული (50 მოლ.%  $B_2O_3$  შემცველობით) შედგენილობის  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  და  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემის მინამასალების თერმული დამუშავება განხორციელდა მინამასალების გარბილების ტემპერატურათა შესატყვის (დაახლოებით 450°C) და უფრო მაღალ ტემპერატურებზე, იმ პირობის გათვალისწინებით, რომ მინამასალების ნიმუშებს არ დაეკარგათ თავის გეომეტრიული ფორმა. თერმული ანალიზის შედეგებმა (ნახ. 12), ხოლო შემდგომ პრაქტიკულმა დაკვირვებებმა გვიჩვენა, რომ სპეციალური თერმული დამუშავების ჩატარება შესაძლებელია 450-750°C ტემპერატურულ ინტერვალში. აღნიშნულ ინტერვალში შეირჩა სამი ტემპერატურა, კერძოდ 450, 600 და 700°C, როდესაც ტემპერატურათა გრადიენტი  $\pm 20^\circ C$  შეადგენდა. აღნიშნულ ტემპერატურაზე ნიმუშების დამუშავება 6 საათიანი დაყოვნებით მოხდა. მოყვანილი თერმული რეჟიმით დამუშავდა 1000°C სინთეზირებული როგორც  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$ , ასევე  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემის (50 მოლ.%  $B_2O_3$ -ანი) OMB და PMB სერიის მინები, კერძოდ 10, 20, 30 და 40 მოლ.%  $CuO$  შემცველობით.

ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში (20 - 300°C) საკვლევ შედგენილობათა  $lg \rho_v - t$  - წრფივ დამოკიდებულებათა, შესაბამის საკორდინატო ველში, განლაგების ამსახველი გრაფიკული მასალა წარმოდგენილია ნახ. 13 - 20-ზე.

$CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემაში მიღებული მასალების თერმული დამუშავებით დადასტურდა ჩვენს მიერ გამოთქმული ვარაუდი სტრუქტურული გადაწყობის თაობაზე, კერძოდ კვლევისათვის შერჩეული 50 მოლ.%  $B_2O_3$ -ის შემცველი სერიისათვის, რომელთა ელექტროწინალობათა შესწავლის შედეგები წარმოდგენილია ნახ. 13-16 ზე. დადგინდა, რომ 10-40 მოლ. %  $CuO$ -ს შემცველ შედგენილობებისათვის თერმული დამუშავების პირობები მნიშვნელოვნად ცვლის მინიმალურ ელექტროწინალობას. მაგრამ ეს ცვლილება ნაკლებად შეიმჩნევა საწყის და  $450^{\circ}C$ -ზე დამუშავებული ნიმუშებისათვის მიღებულ  $I_{gv}$ -ს სიდიდეთა მიმართებაში (შესაბამისად, მრუდები a და b, ნახ.13-16), რაც მოსალოდნელი იყო თერმოდამუშავების

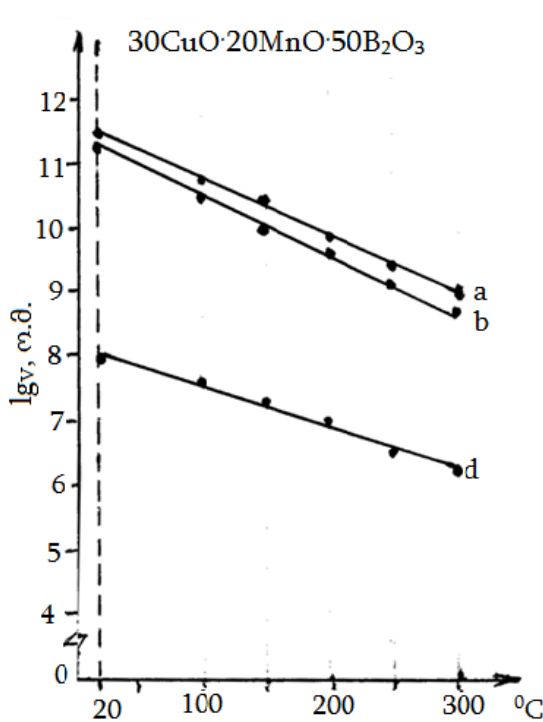


ნახ. 13. თერმოდამუშავების გავლენა OMB-145 შედგენილობის მინის ელექტროწინალობაზე  
a -საწყისი მინა; თერმული დამუშავება:  
b -  $450^{\circ}C$ , c -  $600^{\circ}C$ , d -  $700^{\circ}C$   
ხანგრძლივობა 6 სთ.

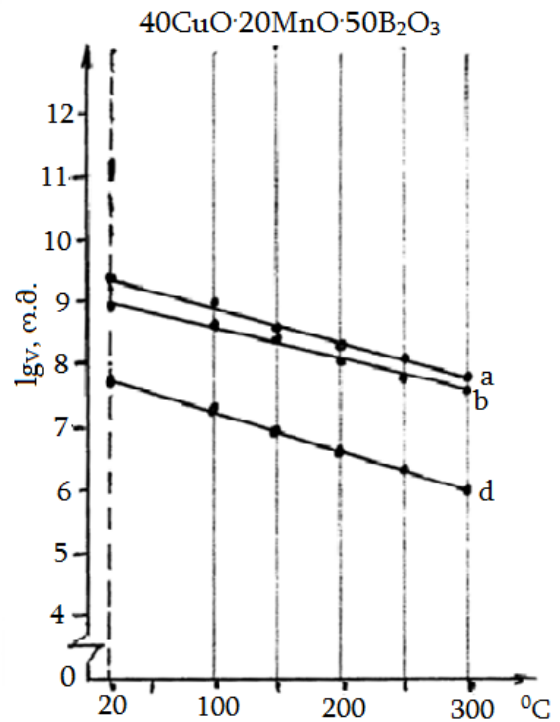


ნახ. 14. თერმოდამუშავების გავლენა OMB-235 შედგენილობის მინის ელექტროწინალობაზე  
a -საწყისი მინა; თერმული დამუშავება:  
b -  $450^{\circ}C$ , c -  $600^{\circ}C$ , d -  $700^{\circ}C$   
ხანგრძლივობა 6 სთ.

დაბალი ტემპერატურისათვის, საკვლევი მინიმასალების მაღალი სიბლანტეებიდან გამომდინარე. უფრო მაღალ ტემპერატურებზე ჩატარებული თერმული დამუშავება მნიშვნელოვნად ცვლის მასალათა წინაღობას და მკაფიოდ ფიქსირდება მათი შემცირების ტენდენცია თერმული დამუშავების ტემპერატურის ზრდასთან ერთად (მრუდები c და d, ნახ. 13-16).



ნახ. 15. თერმოდამუშავების გავლენა OMB-325 შედგენილობის მინის ელექტროწინაღობაზე  
a -საწყისი მინა; თერმული დამუშავება:  
b – 450°C, c - 600°C, d - 700°C  
ხანგრძლივობა 6 სთ.

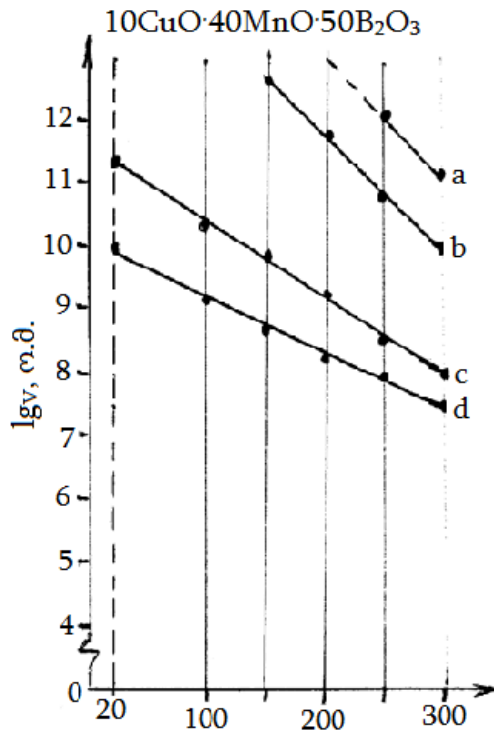


ნახ. 16. თერმოდამუშავების გავლენა OMB-415 შედგენილობის მინის ელექტროწინაღობაზე  
a -საწყისი მინა; თერმული დამუშავება:  
b – 450°C, c - 600°C, d - 700°C  
ხანგრძლივობა 6 სთ.

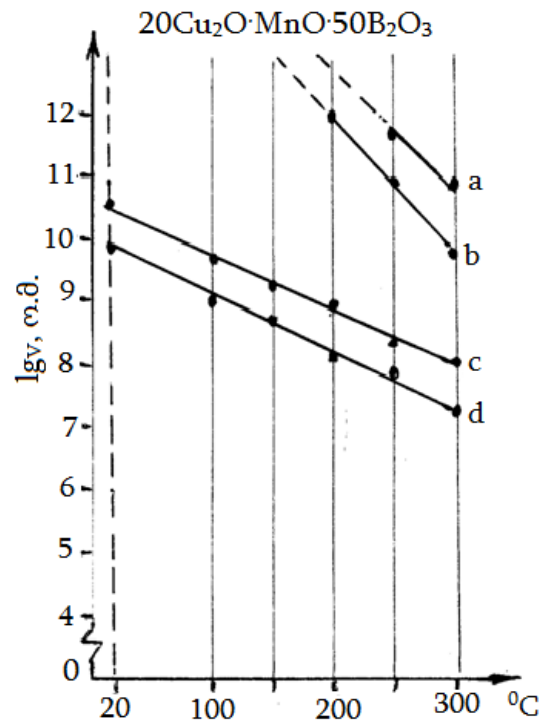
თერმული დამუშავებით მიღებული ნიმუშებისათვის იკვეთება კიდევ ორი მახასიათებელი ნიშანი. 20-300°C ინტერვალისათვის კუთრი წინაღობის სიდიდეები მნიშვნელოვნად მცირდება 10 და 20 მოლ.% CuO შემცველი მინებისათვის, მაგრამ ნაკლებად შესამჩნევია 30 და 40 მოლ. % CuO-ანი მინებისათვის. ასევე, სპილენძის (II) ოქსიდის შედგენილობებში ზრდა (მანგანუმის(II) ოქსიდის ხარჯზე) მნიშვნელოვნად ამცირებს კუთრი წინაღობის სიდიდეებს, რაც განსაკუთრებით ახასიათებს საწყის (თერმულად დაუმუშავებელ) მინებს. თუ შევადარებთ ერთმანეთს ნახ. 13-14

წარმოდგენილ შესაბამის  $\lg \rho_v - t$  დამოკიდებულებებს, შეგვიძლია კონსტანტაცია მოვახდინოთ იმ ფაქტთან მიმართებაში, რომ 10 და 20 მოლ.%-იანი  $CuO$ -ს შემცველობისას ოთახის ტემპერატურაზე მინების წინალობის დადგენა ვერ მოხერხდა, ხოლო 30 და 40 მოლ.%  $CuO$ -იანი მინები შედარებით დაბალი წინალობების მატარებლები არიან. გამოვყოთ კიდევ ერთ თავისებურებას, რაც თვალნათლივ ჩანს – რაც მეტია მინებში  $CuO$ -ს რაოდენობა (შესაბამისად ნაკლებია  $MnO$ -ს შემცველობა), მით უფრო ნაკლებად ვლინდება ელექტროწინალობაზე ტემპერატურის გავლენა. აღნიშნულთან კარგ თანხვედრაშია თერმული დამუშავების პირობებით გამოწვეული „ელექტროწინალობა - ტემპერატურა“ წრფივების ურთიერთგანლაგება. 10 და 20 მოლ.% შემცველი მინების თერმული დამუშავება მნიშვნელოვნად ცვლის მათი ამსახველი წრფის დახრის კუთხეს ტემპერატურათა ღერძის მიმართ (ნახ. 13 და 14, წრფეები c და d). ამავე დროს, 30 და 40 მოლ.%  $CuO$ -ს შემცველი მინების (შედგენილობები OMB-325 და OMB-415) შემთხვევაში თერმული დამუშავება „ $\lg \rho_v - t$ „ მრუდების ფაქტობრივად პარალელურ გადანაცვლებას იწვევს (მრუდები d, ნახ. 15, 16).

$Cu_2O - MnO - B_2O_3$  სისტემის 50 მოლ. %  $B_2O_3$  ჭრილში წარმოდგენილი მინების შესწავლით რიგი თავისებურებები დაფიქსირდა, რომლებიც ნახ. 17-20 წარმოდგენილი ექსპერიმენტული კვლევის შედეგებმა გამოავლინა. პირველ რიგში აღვნიშნავთ მსგავსებას PMB-145 და PMB-235 შედგენილობათა შორის, რომლებიც  $\lg \rho_v - t$  წრფივების განლაგების და სვლის მსგავსებით გამოირჩევიან. როგორც წინა შემთხვევაში  $CuO$ -ს შემცველი მინებისათვის დაფიქსირდა, აქაც 10 და 20 მოლ.%  $Cu_2O$ -ს შემცველი მინები მაღალი წინალობებით ხასიათდება – სპეციალურად ჩატარებული თერმული დამუშავება მნიშვნელოვნად ამცირებს  $\lg \rho_v$ -ს სიდიდეებს გაზომვის სრული ტემპერატურული ინტერვალისათვის - თერმული დამუშავება 3-4 რიგით ამცირებს წინალობის სიდიდეებს (ნახ. 17 და 18).

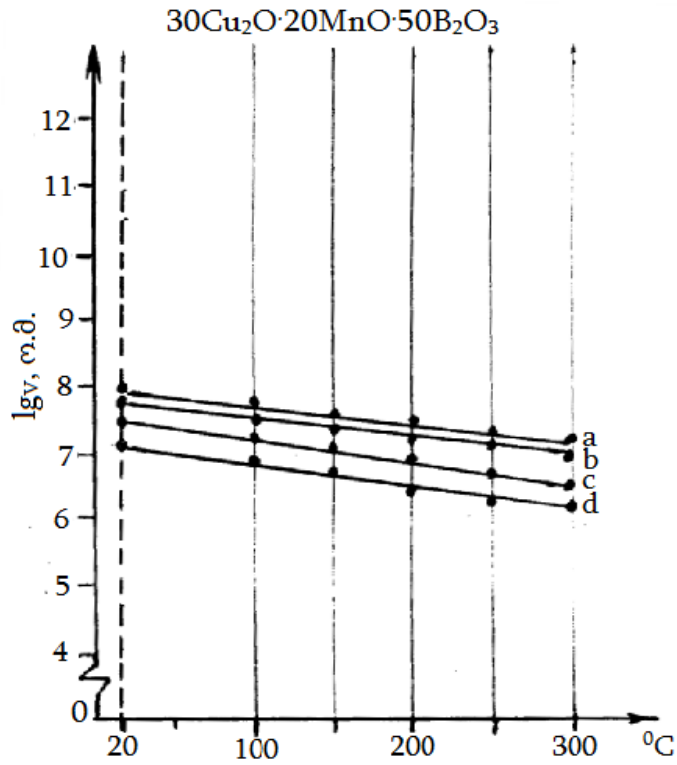


ნახ. 17. თერმოდამუშავების გავლენა PMB-145 შედგენილობის მინის ელექტროწინალობაზე  
 a -საწყისი მინა; თერმული დამუშავება:  
 b - 450°C, c - 600°C, d - 700°C  
 ხანგრძლივობა 6 სთ.



ნახ. 18. თერმოდამუშავების გავლენა PMB-235 შედგენილობის მინის ელექტროწინალობაზე  
 a -საწყისი მინა; თერმული დამუშავება:  
 b - 450°C, c - 600°C, d - 700°C  
 ხანგრძლივობა 6 სთ.

განსხვავებული სურათი გვაქვს 30 და 40 მოლ. %  $Cu_2O$ -ს შემცველ მინამასალებში, რომლებიც  $xCu_2O \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$  სერიის და თვითვრის-ტალეზადი უბნის შემადგენელი შედგენილობებია. პირველ რიგში გამოვეყენეთ PMB-325 და PMB-415 შედგენილობის დაბალ წინალობებს და მათი  $lg \rho_v$  სიდიდეთა უმნიშვნელო დამოკიდებულებას ტემპერატურასთან. მეორე მნიშვნელოვანი გარემოება – უშუალოდ თერმოდამუშავების სუსტი გავლენა ელექტროწინალობათა სიდიდეებზე - „ $lg \rho_v - t$ „ დამოკიდებულებათა მრუდები თითქმის პარალელურია, ხოლო წინალობათა სხვაობა საწყის ნიმუშსა და 700°C-ზე თერმულად დამუშავებულ ნიმუშებს შორის 1 რიგს არ აღემატება ( ნახ. 19, 20). ისევე როგორც წინა სისტემაში,



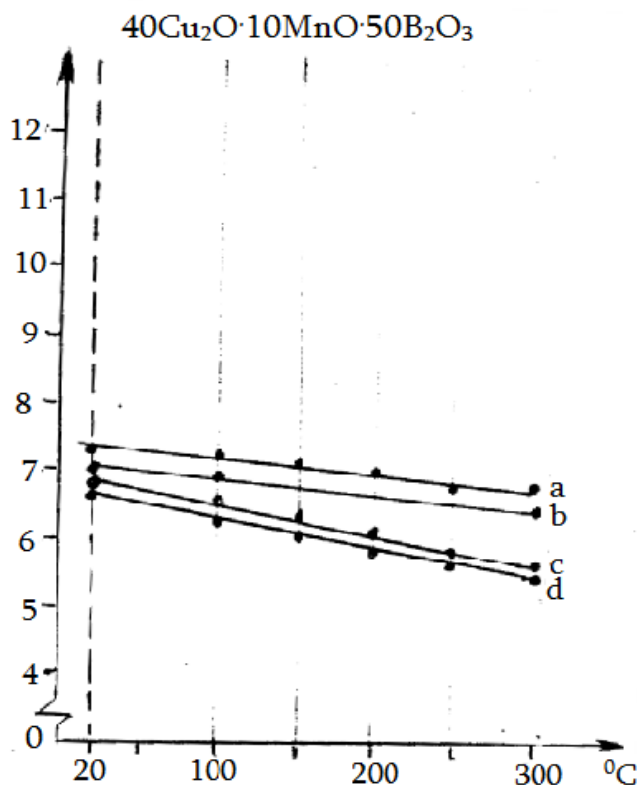
ნახ. 19. თერმოდამუშავების გავლენა PMB-145 შედგენილობის მინის ელექტროწინალობაზე  
 a -საწყისი მინა; თერმული დამუშავება: b – 450°C, c - 600°C, d -700°C  
 ხანგრძლივობა 6 სთ.

აქაც შეიძლება ითქვას, რომ წინალობათა შემცირება ვლინდება ნიმუშების 600 და 700°C-ზე თერმული დამუშავების შემთხვევაში, მაგრამ თერმული დამუშავების გავლენა უფრო მკაფიოდ  $CuO$ -ს შემცველ შედგენილობებისთვისაა დამახასიათებელი.

რაც შეეხება  $xCu_2O(CuO) \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$  სერიის მინამასალების შედგენილობებს და მათ ელექტროწინალობაზე თერმული დამუშავების პირობების გავლენას – მოპოვებული მასალა შესაძლებელს ხდის გამოითქვას მოსაზრება, რომ  $CuO$ -ს და  $Cu_2O$ -ს შემცველი მინებისათვის მსგავსი ტენდეციები ვლინდება. მხედველობაში გვაქვს  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემის მინები 10-40 მოლ.%  $CuO$  (შესაბამისად, 40-10მოლ %  $MnO$ ) შემცველობით (ჭრილი B, ნახ.1) და 10-20 მოლ%  $Cu_2O$  შემცველი მინები  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  სისტემიდან, რომლებიც მინის წარმომქმნელ უბნებშია განლაგებული (უბანი 1, ნახ. 7). როგორც ჩანს, ამ შემთხვევაში ადგილი აქვს მინის ღრმად



დიფერენცირებულ სტრუქტურას, რომელიც მაღალ ტემპერატურაზე თერმული დამუშავებისას დამატებით გარდაიქმნება. თავის მხრივ, გარდაქმნა



ნახ. 20. თერმოდამუშავების გავლენა PMB-415 შედგენილობის მინამასალის ელექტროწინალობაზე  
 a -საწყისი მინა; თერმული დამუშავება: b – 450°C, c - 600°C, d -700°C  
 ხანგრძლივობა 6 სთ.

უნდა უკავშირდებოდეს პოლივალენტური ელემენტების შემცველი ახალი დაჯგუფების წარმოქმნას, მათ შორის კრისტალური აღნაგობის ნაერთების, რომლებიც მინის მთელ მოცულობაში არიან განაწილებული. ასეთი ნაერთები უზრუნველყოფენ მინის წინალობის შემცირებას, ე.ი. დენის მუხტის უკეთესი გადამტანიანობით უნდა ხასიათდებოდნენ. აღნიშნული საკითხის შესწავლა ჩვენს მიერ განხორციელდა – ჩატარდა მინამასალების რენტგენოგრაფიული ანალიზი, რომლის შედეგები მომდევნო თავში იქნება წარმოდგენილი.

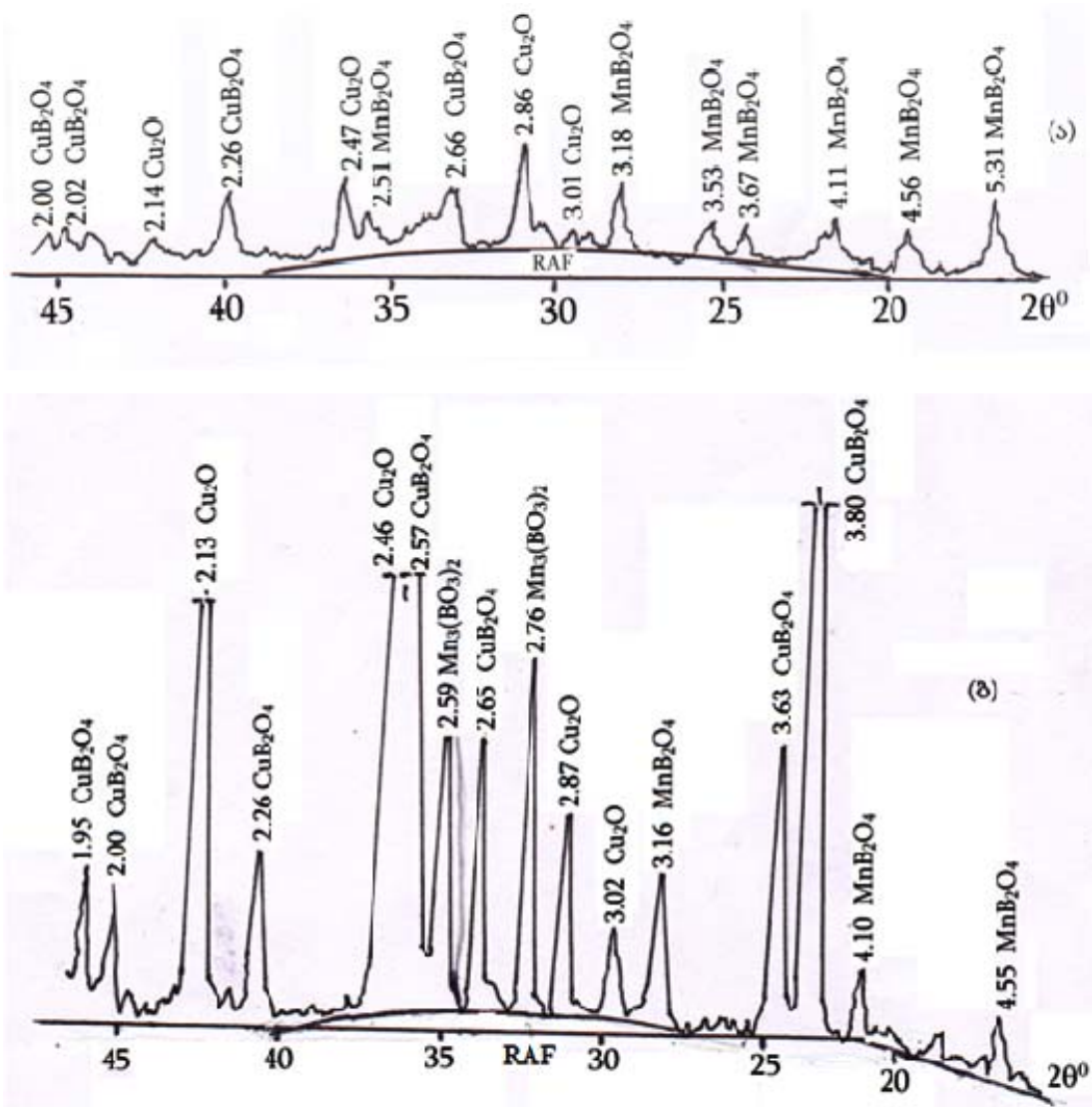
რაც შეეხება  $Cu_2O$ -ს შემცველ მანგანუმბორატული სისტემის ორ შედგენილობას, რომლებშიც 30 და 40 მოც.%  $Cu_2O$ -ა წარმოდგენილი. როგორც აღინიშნა, PMB-325 და PMB-415 შედგენილობის ნაღობების

გადაცივებისას მიიღება სხვა შესწავლილი მინებისაგან განსხვავებული. ამორფულ-კრისტალური მასალა. ჩვენი ვარაუდით ეს მინამასალა უნდა შეიცავდეს იმ სტრუქტურულ დაჯგუფებებს, რომლებიც სხვა შედგენილობის მინების თერმული დამუშავებისას წარმოიქმნება. ამიტომ მათ წინაღობაზე თერმოდამუშავების გავლენა ნაკლებად აისახება. თერმული დამუშავებით გამოწვეული სტრუქტურული ცვლილებების არსებობა საკვლევ მასალათა შემდგომმა შესწავლამ დაადასტურა.

#### 2.2.4. თერმული დამუშავების გავლენა საკვლევ მასალათა ფაზურ შედგენილობაზე, ზედაპირულ ელგამტარობაზე და სითბურ გაფართოებაზე

საკვლევ მასალებში არსებული და თერმული დამუშავებით გამოწვეული სტრუქტურული გარდაქმნების თაობაზე მსჯელობის შესაძლებლობას რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის შედეგი იძლევა. როგორც აღინიშნა,  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემაში მიღებული ნაღობები გადაცივებისას იძლევიან მინას. აქედან, მათი რენტგენოგრამები არავითარ რეფლექსებს არ იძლევა. მაგრამ მიზნობრივად ჩატარებული თერმული დამუშავებით უნდა გამოვლენილიყო ის ძირითადი სტრუქტურული დაჯგუფება, რომელიც სავარაუდო დიფერენცირებული სტრუქტურის შემადგენელ ნაწილს წარმოადგენდა. ამ მიზნით კვლევა ჩატარდა  $10CuO - 40MnO - 50B_2O_3$  და  $40CuO - 10MnO - 50B_2O_3$  შედგენილობის მინებს, რომლებიც სამკომპონენტისანი  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემის, 50 მოლ.%  $B_2O_3$  შემცველი ჭრელის, საწყის (10 მოლ.%  $CuO$ ) და საბოლოო (40 მოლ.%  $CuO$ ) შედგენილობებს წარმოადგენდნენ. მოყვანილი შედგენილობის მინები მიზნობრივად თერმულად დამუშავდა  $700^{\circ}C$  (დაყოვნება 4 სთ), რის შედეგადაც მათ ჩატარდათ რენტგენოფაზური ანალიზი, რომლის შედეგები რენტგენოგრამების სახით წარმოდგენილია ნახ. 21-ზე. ორივე შედგენილობის მინა გარკვეულ მსგავსებას ავლენს, მათში წარმოდგენილ კრისტალურ ნაერთთა მიმართებაში. კერძოდ, ორივე მინის თერმული

დამუშავება განაპირობებს სპილენძის(I) ოქსიდის, მანგანუმის და სპილენძის ბორატების წარმოქმნას. ორივე მინის კრისტალიზაციის პროდუქტებში მკაფიოდ გამოვლინდა რენტგენამორფული ფაზის (RAF) არსებობა, მაგრამ ასეთი ფაზის შემცველობა შედარებით ქარბია 10%  $Cu_2O$ -ს შემცველი მინის შემთხვევაში (ფართობის ვიზუალური შეფასებით) (ნახ.21).



ნახ. 21. 10CuO – 40MnO – 50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ა) და 40CuO – 10MnO – 50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ბ) 700°C-ზე დამუშავებით მიღებული მინამასალების რენტგენოგრამების ფრაგმენტები

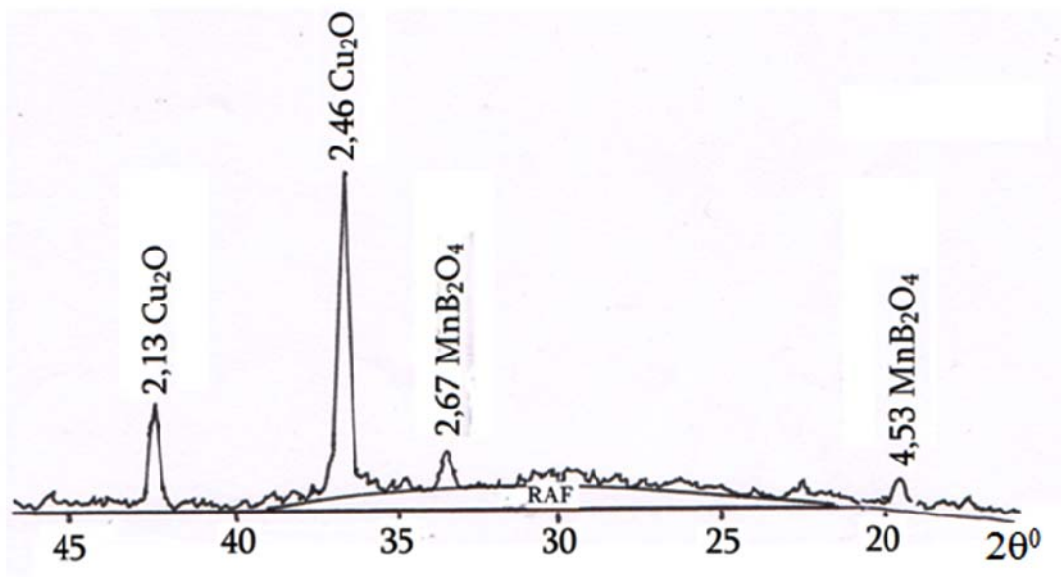
განსხვავება ორი სხვადასხვა შედგენილობის მინისათვის ერთის მხრივ ცალკეულ ფაზათა რაოდენობაშია, ხოლო მეორე-მანგანუმის ორი სახის

კრისტალური ბორატების არსებობაში –  $40CuO \cdot 10MnO \cdot 50B_2O_3$  შედგენილობის მინისათვის.  $CuO$ -ს შემცველობასთან მიმართებაში შეიძლება აღინიშნოს, რომ მისი მინაში რაოდენობის ზრდა განსაზღვრავს გამოყოფილი  $Cu_2O$ -ს საიდენტიფიკაციო სიბრტყესშორისი მანძილების ამსახველი პიკების ინტესივობის ზრდის ( $d\alpha/n = 2,13; 2,87; 3,02$ ), რაც უნდა უკავშირდებოდეს თერმული დამუშავებით წარმოქმნილი თავისუფალი სპილენძი(I) ოქსიდის რაოდენობის ზრდას.  $MnO$ -ს ჩანაცვლება  $CuO$ -ით იწვევს ასევე სპილენძის ბორატების მეტი ოდენობით გამოყოფას, როდესაც წარმოდგენილი მანგანუმის ბორატების კრისტალური ნაერთების რაოდენობა დიდად არ იცვლება, რაზეც მიუთითებს კრისტალური  $MnB_2O_4$ -სთვის მახასიათებელი პიკების  $d\alpha/n = 2,58; 3,18; 4,10$ ) ინტესივობა.

სულ სხვაგვარი შედეგი დაფიქსირა  $10Cu_2O \cdot 40MnO \cdot 50B_2O_3$  შედგენილობის მინისათვის, რომელშიც წინა შემთხვევისაგან განსხვავებით, რომლის შედგენილობაში 10 მოლ.%  $CuO$ -ს ნაცვლად (შედგენილობა  $10Cu_2O \cdot 40MnO \cdot 50B_2O_3$ ) ასევე სპილენძის ოქსიდი, მაგრამ უკვე 10 მოლ.%  $Cu_2O$ -ა წარმოდგენილი.  $10Cu_2O - 40MnO - 50B_2O_3$  (PMB-145) შედგენილობის მინის თერმული დამუშავება იგივე  $700^\circ C$ -ზე მასში დაკრისტალების პროცესების წარმართვას იწვევს და სტაბილურ მინის წარმოქმნის უბანში მყოფი მინა (ნახ.7) იცვლის სტრუქტურული მოწყობის სახეს. თუ ვიმსჯელებთ ნახ. 22-ზე წარმოდგენილი PMB-145 შედგენილობის მინის შიდა მოწყობაზე, შეიძლება ითქვას, რომ ადგილი აქვს თერმული დამუშავებით გამოწვეულ მინის ნაწილობრივ დაკრისტალებას. აღნიშნულზე მიუთითებს თერმული დამუშავებით მიღებულ მინამასალაში რენტგენ-ამორფული (RAF) ანუ ნარჩენი მინისებრი ფაზის არსებობა, ხოლო მასთან ერთად წარმოდგენილია ორი სახის კრისტალური ნივთიერება. იმ მინასთან შედარებით, რომლებშიც 10 მოლ.%  $CuO$  იყო შეყვანილი (ნახ. 21, ა) იგივე ოდენობით  $Cu_2O$ -ს გამოყენება (ნახ.22) ამცირებს კრისტალური ფაზების სახეობათა რაოდენობას სამიდან ორამდე. განსხვავება ამ ორი (OMB - 145 და PMB - 145) შედგენილობის მინის კრისტალიზაციის

პროდუქტა შორის ისაა, რომ  $CuO$ -ს შემცველ მინაში დამატებით გამოკრისტალდება სპილენძის(II) ბორატი, ხოლო  $Cu_2O$ -ს შემცველ მინისათვის დამახასიათებელია  $Cu_2O$ -ს თავისუფალი სახით წარმოდგენილი კრისტალების მეტი ოდენობა, რაზეც ნახ.22-ზე წარმოდგენილი კრისტალური  $Cu_2O$ -ს მახასიათებელი პირების ინტესიურობა მიუთითებს.

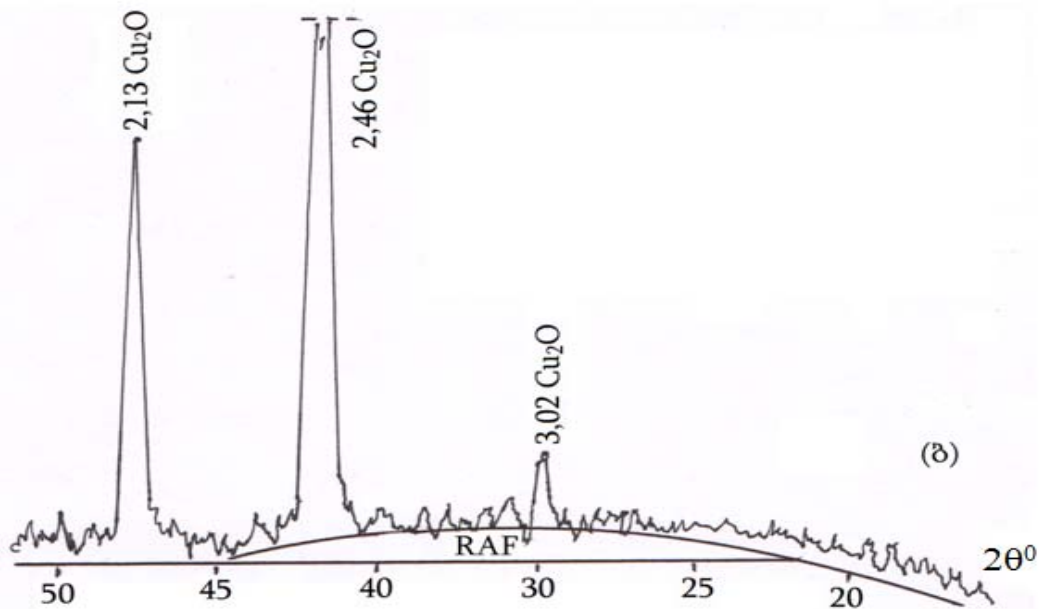
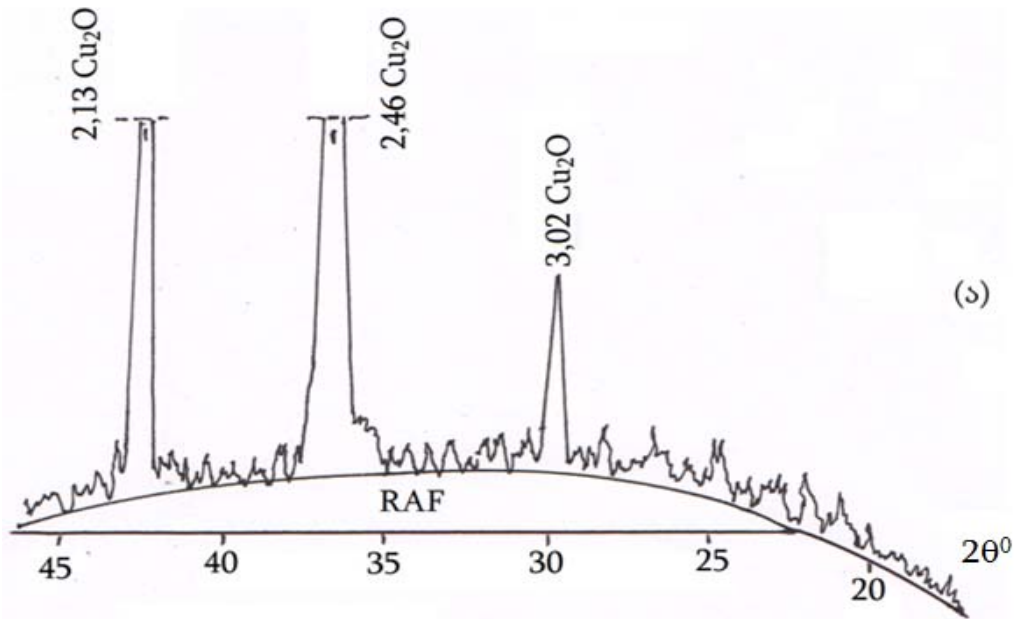
წარმოდგენილი მასალა, რომელიც ნახ. 21 და 22-ზეა მოყვანილი, ასახავდა სტაბილური მინის წარმომქმნელ შედგენილობათა სინთეზით მიღებული მინების (შედგენილობები OMB-145, OMB-415, PMB-145) კრისტალიზაციის პროდუქტების იდენტიფიკაციის შედეგებს.



ნახ. 22.  $10Cu_2O - 40MnO - 50B_2O_3$  შედგენილობის მინიდან თერმული დამუშავებით ( $700^{\circ}C$ ) მიღებული მინამასალის რენტგენოგრამის ფრაგმენტი

რაც შეეხება უკვე ნაღობების გადმოსხმის შემდეგ თვითნებური დაკრისტალებით წარმოქმნილ მასალებს, მათი რენტგენოფაზური კვლევის შედეგები მოყვანილია ნახ.23-ზე. აღნიშნული შედეგები წარმოაჩენს ერთი და იგივე 50 მოლ.%  $B_2O_3$  შემცველ სერიის შედგენილებებს, რომელშიც 20 და 40 მოლ.%  $Cu_2O$  (შესაბამისად, 30 და 10 მოლ.%  $MnO$ ) არის წარმოდგენილი. თუ გავითვალისწინებთ იმ შედეგებს, რომლებიც ნახ.7-ზე მინის წარმოქმნის უბნების განლაგების თაობაზე გვაქვს, შეგვიძლია დავაკონკრეტოდ შესწავლილ შედგენილობათა საწყისი (თერმულ დამუშავებამდე არსებული)

ფიზიკური მდგომარეობა. 20 მოლ. %  $Cu_2O$ -ს შემცველი PMB-235 შედგენილობა უშუალოდ მინის წარმომქმნელ და თვითკრისტალუბადი ნადნობების სასაზღვარო ნიშნულზე ფიქსირდება, ხოლო 40 მოლ.%  $Cu_2O$ -იანი PMB-415 შედგენილობა თვითკრისტალუბადი ნადნობების უბნის უკიდურეს შესწავლილ შედგენილობას მიეკუთვნება.



ნახ. 23.  $40Cu_2O-10MnO-50B_2O_3$  (ა) თერმულად დამუშავებული ( $700^{\circ}C$ )  $20Cu_2O-30MnO-50B_2O_3$  (ბ) შედგენილობის მინამასალის რენტგენოგრამის ფრაგმენტები.

თუ შევადარებთ  $40Cu_2O - 40MnO - 50B_2O_3$  (ნახ. 23, ა) და  $10Cu_2O - 40MnO - 50B_2O_3$  (ნახ. 23 ბ) მასალების რენტგენოგრამებს, შეგვიძლია დავადასტუროთ მკაფიოდ გამოკვეთილი მათი მსგავსება იმ პირობისათვის, რომ 20%  $Cu_2O$ -ს შემცველი შედგენილობა დამატებით დამუშავდა  $700^{\circ}C$ -ზე, ხოლო 40%  $Cu_2O$ -ს შემცველი მინამასალა იმ საწყის მდგომარეობაში იმყოფებოდა, რაც მისი სინთეზი – დაყალიბების პროცესში წარმოიქმნა (თვითნებური კრისტალიზაციის ჩათვლით). ეს მსგავსება იმაში მდგომარეობს, რომ ძირითადად ამორფული 20 მოლ. %  $Cu_2O$ -ს შემცველი, მაგრამ იძულებით  $700^{\circ}C$ -ზე დაკრისტალეზებული მინა და თვითნებრად დაყალიბებისას დაკრისტალეზებული ნადნობიდან მიღებული 40 მოლ.%  $Cu_2O$ -ს შემცველი მინამასალა – იდენტური ფაზური შედგენილობისაა. ორივეში გვაქვს მათი შემადგენელი ნარჩენი ამორფული ფაზა (RAF, ნახ. 23) და კრისტალური ფაზების მხოლოდ ერთი სახეობა –  $Cu_2O$ -ს კრისტალები.

რენტგენოფაზური ანალიზით დადგინდა, რომ სრული ამორფიზაციის მქონე და თვითნებური კრისტალიზაციის პროცესის წარმართვით მიღებული მინამასალები განსხვავდებიან თავისი სტრუქტურული მოწყობით. ამავე დროს, მკაფიოდ გამოიკვეთა შესწავლილ შედგენილობათა სტრუქტურული გადაწყობა მათი თერმული დამუშავების შედეგად, განსაკუთრებით მაღალტემპეატურული ( $700^{\circ}C$ ) დამუშავების პირობებისათვის. საგულისხმოა, რომ ყველა იმ შემთხვევაში, რომელიც სტრუქტურულ სახეცვლილებას უკავშირდება (შედგენილობის ცვლა ან თერმული დამუშავება), თან ახლავს ისეთი მნიშვნელოვანი თვისების ცვლილება, როგორცაა ელექტროწინაობა (იხ. თავი 2.2.5).

არსებულ სტრუქტურულ გარდაქმნებს თავი უნდა ეჩინათ მასალათა თვისებებთან მიმართებაში, რაც მკაფიოდ იქნა დაფიქსირებული ექსპერიმენტით, კერძოდ ჩატარებული თერმული გაფართოების შესწავლით. თერმული გაფართოება შესწავლილი იქნა  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  სისტემის ერთი კონკრეტული 50 მოლ.%  $B_2O_3$  ჭრილში არსებული სამი შედგენილობის მინამასალებისათვის. ეს შედგენილობებია:

$PMB-145: 10Cu_2O \cdot 40MnO \cdot 50B_2O_3$  (მინა);

$PMB-235: 20Cu_2O \cdot 30MnO \cdot 50B_2O_3$  (სასაზღვრო მინა);

$PMB-415: 40Cu_2O \cdot 10MnO \cdot 50B_2O_3$  (თვითნებურად დაკრისტალეზებული მინამასალა)

კვლევის ობიექტს წარმოადგენენ, როგორც საწყისი მასალები (სინთეზით მიღებულ-დაყალიბებული და მოწვის პროცესის გავლილი ნიმუშები), ასევე მათი თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტები. თავდაპირველად, კვარცის დილატომეტრის მეშვეობით მიღებულ მონაცემთა გამოყენებით, აგებული იქნა „დაგრძელება-ტემპერატურა“ დამოკიდებულებათა (ანუ  $(\Delta l - t)$ ) მრუდები. სამივე შედგენილობის მასალებისათვის მიღებული მრუდები წარმოდგენილია ნახ.24-26, სადაც საწყისი მასალებისათვის მათ მინიჭებული აქვთ ინდექსი - 1. თუ შევადარებთ ერთმანეთს „ $\Delta l - t$ “ დამოკიდებულებათა მრუდებს, შეგვიძლია შემდეგი ფაქტების კონსტატაცია:

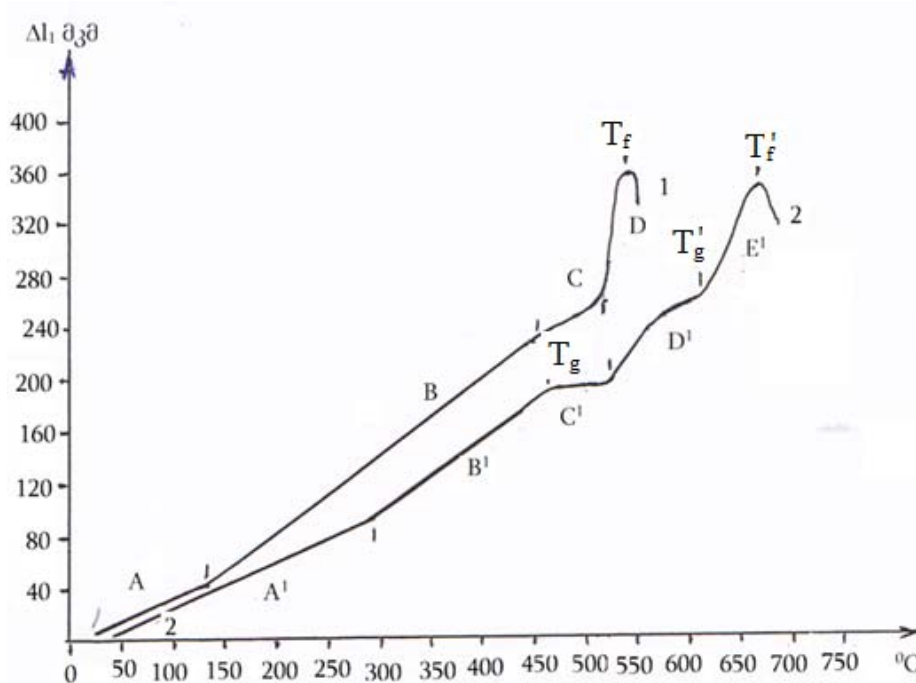
- PMB – 145 და PMB – 235 შედგენილობის საწყისი მასალები (მინის წარმოქმნის უბანში და მის საზღვარზე განლაგებული) მსგავს დილატომეტრიულ მრუდს იძლევიან, რომლებზეც ოთხ-ოთხი მონაკვეთისაგან შედგენილი ტეხილობით გამორჩეული სვლა აქვთ (მონაკვეთები A, B, C, D, ნახ. 24, 25). ამავე დროს, მათი გამინების ტემპერატურა (Tg) დაახლოებით 520°C, ხოლო სრული ტრანსფორმაციის ( $T_f$ ) ტემპერატურები დაახლოებით 550°C-ზე ფიქსირდება.

- PMB – 145 და PMB – 235 მინამასალების მრუდზე ტეხილების არსებობა (A – B და B – C სწორხაზოვანი მონაკვეთების შეუღლება) იმაზე მიუთითებს, რომ სინთეზის და გადაცივების შემდეგ მინამასალაში სტრუქტურის დიფერენციაცია უნდა წარმოქმნილიყო – სულ ცოტა ორი განსხვავებული ფაზის სახით [82, 101].

- შესწავლილი კიდევ ერთი, PMB – 415 შედგენილობის მინამასალა, რომელიც ნაღობის გადაცივებისას თვითდაკრისტალეზით იქნა წარმოქმნილი, განსხვავებული ხასიათს მრუდს იძლევა. მიუხედავად იმისა, რომ აქაც ადგილი აქვს სამი სწორხაზოვანი A, B და C მონაკვეთების არსებობას,



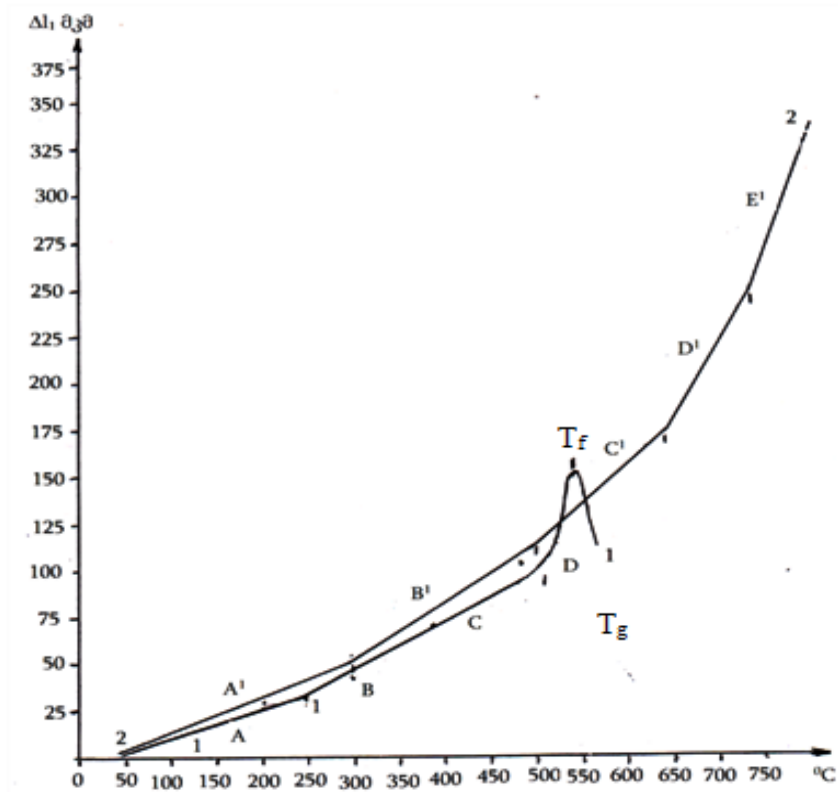
დამატებით ერთი ჰორიზონტალური D მონაკვეთი ფიქსირდება. განმასხვავებელი კიდევ ერთი ნიშანი ის არის, რომ A, B და C მონაკვეთები ჰორიზონტალური მონაკვეთებით ერთდებიან და ამავდროულად ურთიერთ პარალელობას ავლენენ (ნახ. 26, მრუდი 1)



ნახ. 24.  $10Cu_2O - 40MnO - 50B_2O_3$  (შედგენილობა PMB-145) საწყისი (1) და თერმულად დამუშავებული (2) მასალების თერმული გაფართოების მრუდები

- PMB – 145 შედგენილობის მინამასალისათვის  $T_g$  და  $T_f$  მახასიათებლები ისეთივე ტემპერატურულ უბანში ( $520 - 550^\circ C$ ) არიან განთავსებული, როგორც ეს PMB – 145 და PMB – 235 მინამასალებისათვის დაფიქსირდა.

მიღებული შედეგებიდან გამომდინარე სამივე შედგენილობის მინამასალისათვის შეირჩა ის ტემპერატურა, რომელიც თერმული დამუშავების გავლენას გამოავლენდა ისეთ სტრუქტურის ცვლილებებისადმი მგრძობიარე თვისებასთან მიმართებაში, როგორცაა თბური გაფართოება. აღნიშნული ტემპერატურა მინის ტრანსფორმაციის ტემპერატურასთან მიახლოებული უნდა ყოფილიყო და ამავდროულად ნიმუშების (წკირები  $3 \times 3$  ან  $4 \times 4$  მმ კვეთით) დეფორმაცია არ გამოეწვია.



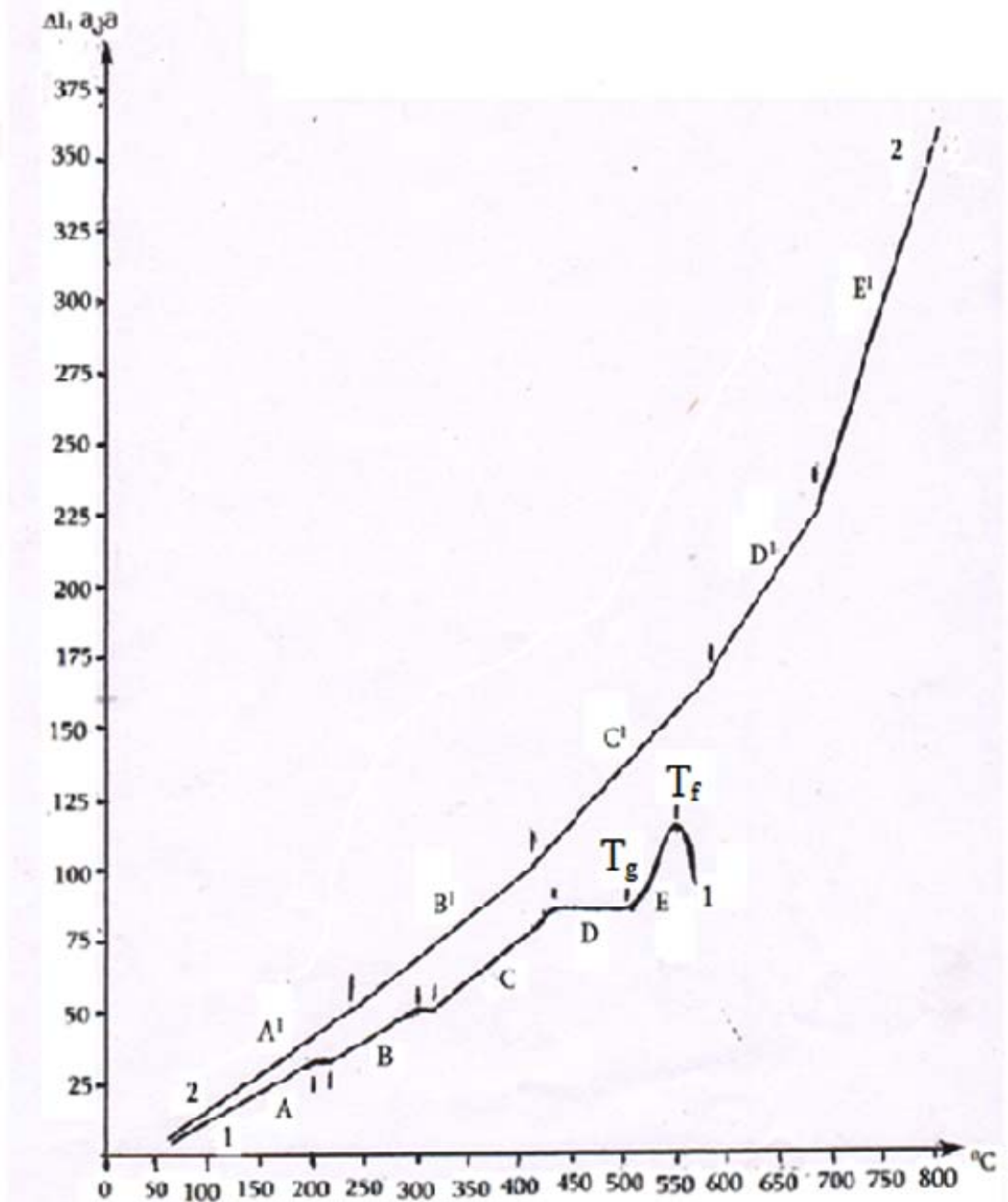
ნახ. 25.  $20Cu_2O - 30MnO - 50B_2O_3$  (შედგენილობა PMB-235) საწყისი (1) და თერმულად დამუშავებული (2) მასალების თერმული გაფართოების მრუდები

აღნიშნულიდან გამომდინარე თერმული დამუშავება ჩატარდა  $600^{\circ}C$ , ხოლო ნიმუშების (წკირები სიგრძით 50 – 52 მმ) დაყოვნება აღნიშნულ ტემპეატურაზე 3 სთ-ს შეადგენდა. უკვე დადგენილ პირობებში, საკვლევად შერჩეული და თერმულად დამუშავებული სამი (PMB – 145, PMB – 235, PMB – 415). შედგენილობის ნიმუშებისათვის ჩატარებული დილატომეტრიული განსაზღვრები წარმოდგენილია იგივე ნახ. 24 – 26, რომლებზეც შესაძარბლად საწყისი ნიმუშების თერმული გაფართოების მრუდებია მოყვანილი.

PMB – 145 შედგენილობის მინასთან (შედგენილობა განლაგებულია სტაბილური მონისწარმომქმნელ შედგენილობათა უბანში (უბანი 1, ნახ. 7) მიმართებაში შეიძლება გამოითქვას მოსაზრება, რომ თერმულმა დამუშავებამ შეცვალა მინის სტრუქტურული მოწყობა, რაც გამოვლინდა:

- B და C მონაკვეთების შეუღლებიას მდორედ გადასვლა (შეუღლება) (ნახ. 24; მრუდი 1) ჩანაცვლებულია  $B' - C'$  მკვეთრი, თითქმის მახვილი კუთხის ტეხილოვანი შერწყმით (ნახ. 24; მრუდი 2).

- დილატორიმეტრულ მრუდზე დამატებით კიდევ ერთი გადასვლა  $D' - E'$  ჩნდება, და ამით 4 მონაკვეთის მაგიერ (საწყისი მინა) ხუთი სწორ-ხაზოვანი მონაკვეთისაგან შედგენილი მრუდი ფიქსირდება;



ნახ. 26.  $40\text{Cu}_2\text{O} - 10\text{MnO} - 50\text{B}_2\text{O}_3$  (PMB-415) საწყისი (1) და თერმულად დამუშავებული (2) მასალების თერმული გაფართოების მრუდები

- თერმულად დამუშავებული ნიმუშის დილატომეტრიულ მრუდზე წარმოდგენილი მახასიათებელი – გამინების ტემპერატურა ( $T_g$ ) პრაქტიკულად საწყისი მინის მნიშვნელობას შეესატყვისება, ხოლო დამატებით მაღალტემპერატურიანი  $T_g'$  - უკვე მეორე, თერმული დამუშავებით გამოწვეული დიფერენციაციის შედეგად ახალი ფაზური წარმოქმნის არსებობის შედეგი უნდა იყოს;

- თერმულად დამუშავებული მინის ტრანსფორმაციის ტემპერატურა  $T_f'$  თითქმის  $250^\circ\text{C}$ -ა გადანაცვლებული მაღალტემპერატურულ უბანში, რაც რენტგენოფაზური კვლევის შედეგებიდან გამომდინარე (ნახ. 22) მასში ძირითადად მანგანუმის ბორატების წარმოქმნას უნდა უკავშირდებოდეს.

რადიკალურად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან PMB – 235 და PMB – 415 შედგენილობათა საწყისი მასალების და მათი თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტის თერმული გაფართოების მრუდები. ამავე დროს ორივე მასალის თერმული დამუშავება მსგავსი შიდა მოწყობის მქონე პროდუქტს უნდა წარმოქმნიდეს, რადგან PMB – 235 და PMB – 415 თერმულად დამუშავებული ნიმუშები მსგავსი მოყვანილობის „ $\Delta l - t$ “ დამოკიდებულებას იძლევა. ამ შედგენილობებისათვის დამახასიათებელია რამოდენიმე სწორხაზოვანი მონაკვეთისაგან ( $50 - 750^\circ\text{C}$  ინტერვალში  $5 - 5$  მონაკვეთი ფიქსირდება) შედგენილი (მონაკვეთები  $A', B', C', D', E'$  ნახ. 25, 26) მრუდები. ცდის ჩატარების ტემპერატურულ ინტერვალში ( $20$ -დან  $800^\circ\text{C}$ -მდე) ორივე მინისათვის არ გამოიკვეთა მინისებრი მასალებისათვის დამახასიათებელი  $T_g$  და  $T_f$  ტემპერატურები. აღნიშნული იმაზე უნდა მიუთითებდეს, რომ ორივე შესწავლილი PMB – 235 და PMB – 415 შედგენილობის მინა მასალების  $600^\circ\text{C}$ -ზე თერმული დამუშავება მათ ღვრა სტრუქტურულ გარდაქმნას იწვევს. აღნიშნული გარდაქმნა უნდა იწვევდეს ისეთი ნარჩენი ამორთული ფაზების წარმოქმნას, რომელთა დნობის ტემპერატურა  $800^\circ\text{C}$ -ზე მეტია. რაც შეეხება კრისტალურ ფაზებს - ორივე შედგენილობის თერმულ დამუშავებისას წარმოიქმნება კუპრიტის ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )

კრისტალური ჩანართები და თანაც დიდი ოდენობით, რაც რენტგენო-ფაზური ანალიზის შედეგების ამსახველი მასალიდან ჩანს (ნახ. 23).

როდესაც საკითხი ეხება მასალათა სითბურ გაფართოების სიდიდეებს, განსაკუთრებული ყურადღება ექცევა გაფართოების კოეფიციენტს, რომელიც (როგორც წესი) გაითვლება „ $\Delta l - t$ “ დამოკიდებულების (ანუ დილატომეტრიული მრუდის) სწორხაზოვანი მონაკვეთებისათვის, რაც ჩვენს შემთხვევაში ვერ ხერხდება გაფართოების მრუდებზე არსებული მრავალი ტეხილის გამო (ნახ. 24-26). ამიტომ, გარკვეული პირობითობით, განისაზღვრა სითბური ხაზობრივი გაფართოების კოეფიციენტის მნიშვნელობები 100-400°C და 400 - 800°C ტემპერატურული ინტერვალისათვის, რათა მიგვეღო  $\alpha$  საშუალო მნიშვნელობები, რომლებიც ცხრ. 11-ში არის წარმოდგენილი. ამავე ცხრილშია მოყვანილი  $T_g$  და  $T_f$  (ე.წ. „გამინების“ და „ტრანსფორმაციის“) ტემპერატურები იმ შედგენილობებისათვის, რომლებშიც შესაძლებელი იყო მიღებული მიდგომებით განგვესაზღვრა მათი მნიშვნელობები [14, 79, 81].

**ცხრილი 11. PMB – 145, PMB – 235 და PMB – 415 შედგენილობის მინიმასალების და თერმული დამუშავებით (თ/დ) მიღებული პროდუქტების სითბური მახასიათებლები**

N	მინის (მინამასალის) ინდექსი	ნიმუშის თბური წარსული	მახასიათებლები და მათი მნიშვნელობა			
			$\alpha_{საშ.}(^{\circ}\text{C}^{-1})$ 100-400°C ინტერვალი	$\alpha_{საშ.}(^{\circ}\text{C}^{-1})$ 400-800°C ინტერვალი	$T_g, ^{\circ}\text{C}$	$T_f, ^{\circ}\text{C}$
1	PMB – 145 „ - “	საწყისი თ/დ 600°C	$100 \cdot 10^{-7}$ $120 \cdot 10^{-7}$	- -	520 610	550 660
2	PMB – 235 „ - “	საწყისი თ/დ 600°C	$55 \cdot 10^{-7}$ $60 \cdot 10^{-7}$	- $195 \cdot 10^{-7}$	505 -	545 -
3	PMB – 415 „-“	საწყისი თ/დ 600°C	$60 \cdot 10^{-7}$ $80 \cdot 10^{-7}$	- $190 \cdot 10^{-7}$	505 -	545 -

ცხრილ 11-ში მოყვანილი მასალათა სითბურ გაფართოებასთან დაკავშირებულ მონაცემთა სიდიდეების შედარება შემდეგი მოსაზრების გამოთქმის საშუალებას იძლევა:

- სინთეზით და შემდგომი მოწვით მიღებული საწყისი ნიმუშების ხაზობრივი გაფართოების კოეფიციენტის მნიშვნელობა მცირდება MnO-ს ჩანაცვლებით  $Cu_2O$ -თი, ე.ი. „სუფთა“ მინიდან (PMB – 145), საზაზღვრო მინის (PMB – 235) გავლით, თვითდაკრისტალებადი მინაზე (PMB – 415) გადასვლისას, მაგრამ თავისი მაღალი მნიშვნელობით „საწყისი“ მდგომარეობის PMB – 145 შედგენილობა გამოირჩევა. ზოგადად „საწყის“ მინამასალებისათვის, სითბური ხაზობრივი გაფართოების კოეფიციენტის ( $\alpha$ ) კლების ტენდენციის ამსახველი რიგი შემდეგია:

$$PMB - 145 > PMB - 235 > PMB - 415$$

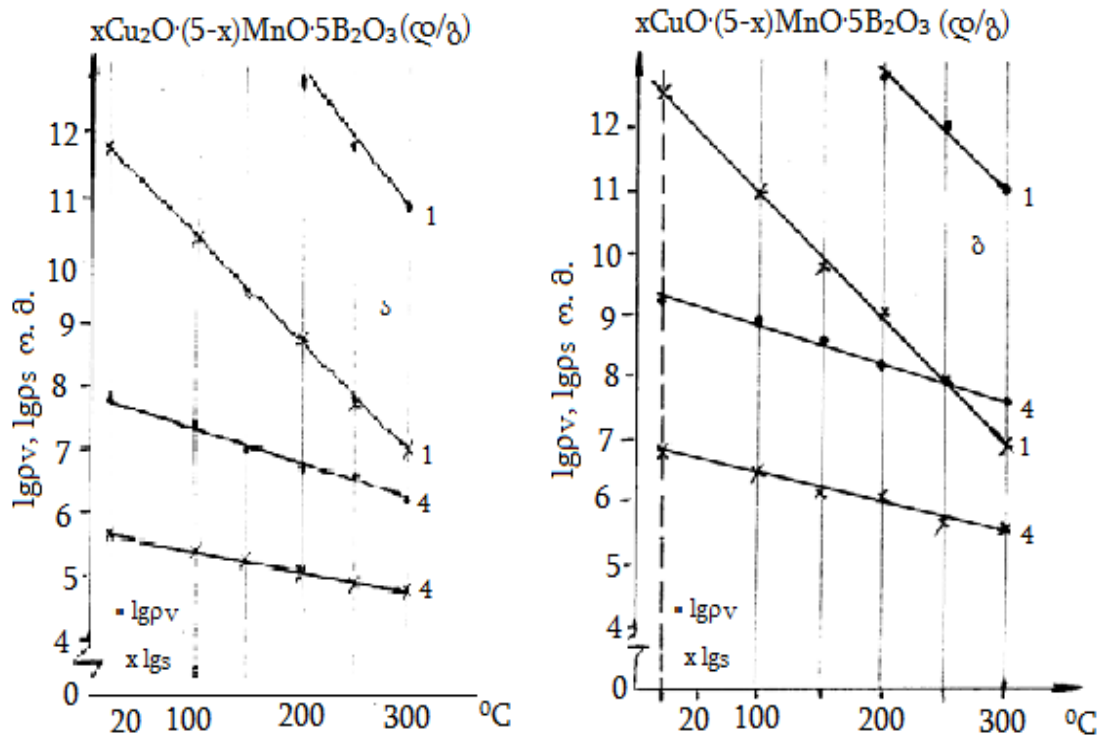
- თერმული დამუშავება (600°C, 3 სთ) ზოგადად ზრდის სითბური გაფართოების კოეფიციენტის ( $\alpha$ ) მნიშვნელობებს ყველა შესწავლილი შედგენილობის მასალებისათვის;

- თერმული დამუშავება (600°C, 3 სთ) მკვეთრად ცვლის 20 და 40 მოლ. %  $Cu_2O$ -ს შემცველი შედგენილობის მასალების (PMB – 235 და PMB – 415) გაფართოებას, 10 მოლ.%  $Cu_2O$ -ს შემცველი შედგენილობასთან შედარებით, მათი შემცირების მიმართულებით;

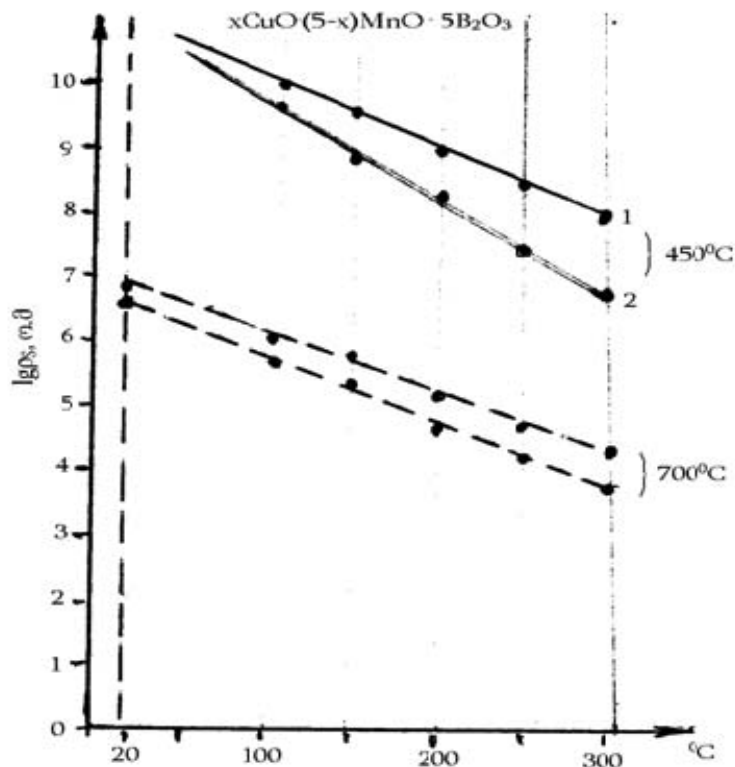
- განსაკუთრებით მაღალი გაფართოება ახასიათებს 20 და 30 მოლ. %  $Cu_2O$  შემცველი (შესაბამისად, 30 და 20 მოლ.% MnO;  $B_2O_3 = \text{const} = 50$  მოლ.%) თერმულად დამუშავებული მინამასალების 400 – 800°C ტემპერატურული ინტერვალისათვის, სადაც  $\alpha_{\text{საშ.}}$ -ს მნიშვნელობები 2,5-ჯერ მეტად აღემატება 100-400°C-ზე მიღებული ინტერვალისათვის;

- გამინების ( $T_g$ ) და ტრანსფორმაციის ( $T_f$ ) სიდიდეთა მნიშვნელობები („ $\Delta l - t$ “ მრუდიდან გათვლილი) შესაძლებელს ხდის ვივარაუდოთ, რომ ყველა საკვლევ ობიექტებად აღებული საწყის მინამასალებში, მსგავსი მოწყობის სტრუქტურული ელემენტები უნდა არსებობდნენ, რაზეც მიუთითებს  $T_g$  და  $T_f$  სიდიდეთა გარკვეული თანხვედრა (ცხრილი 11).

კიდევ ერთი დამატებითი არგუმენტი იმის თაობაზე, რომ  $x\text{Cu}_2\text{O}(\text{CuO})-\text{MnO}-\text{B}_2\text{O}_3$  სისტემაში მიიღება სტრუქტურის დიფერენციაციის მაღალი დონის მქონე მასალები, მიღებული იქნა საწყისი და თერმულად დამუშავებული ნიმუშების ზედაპირული ელექტროგამტარობის შესწავლით. ზედაპირული ელექტროგამტარობის შესწავლა მით უფრო საინტერესო იქნა მიჩნეული იმ მოსაზრებიდან გამომდინარე, რომ პოლივალენტური ელემენტთა (სპილენძი, მანგანუმი) შემცველ სისტემაში ყოველგვარი სტრუქტურული ცვლილება მასალის ზედაპირზე უნდა ასახულიყო.



ნახ. 27.  $\text{Cu}_2\text{O}$  (ა) და  $\text{CuO}$  (ბ) შემცველი საწყისი მინამასალების ნიმუშების მოცულობითი და ზედაპირული ელგამტარობა ალნიშვნები: 1. 10%  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{CuO})$ ; 4. 40%  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{CuO})$ ;



ნახ. 28. თერმული დამუშავების ტემპურატურის გავლენა 10(1) და 40(2) მოლ.%  $CuO$ -ს შემცველი მინების ზედაპირულ ელექტროწინალობაზე

აღნიშნულის წინაპირობას კი ის გარემოება ქმნიდა, რომ ზედაპირზე გამორიცხული იქნებოდა ჟანგბადის დეფიციტი და პოლივალენტური იონების ვალენტობის ცვლისადმი მიდრეკილება სრულად იქნებოდა დაკმაყოფილებული.

კვლევის ობიექტად შერჩეული იქნა  $Cu_2O$  და  $CuO$ -ს შემცველი PMB-145 და PMB-415 (სერია  $xCu_2O(5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$ ) და OMB-145 და OMB-415 (სერია  $xCuO(5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$ ) შედგენილობები. აღნიშნული შედგენილობის მინების ზედაპირული ელექტროგამტარობა განისაზღვრა როგორც საწყის მდგომარეობაში მყოფი, ასევე მიზნობრივად 450 და 700°C-ზე თერმულად დამუშავებული ნიმუშებისათვის.

საწყისი მდგომარეობის (სპეციალური თერმული დამუშავების გარეშე) ნიმუშებისათვის ელგამტარობის გაზომვის შედეგები წარმოდგენილია ნახ. 27-ზე. ოთხივე შედგენილობის მინისათვის (10-10% და 40-40%  $Cu_2O$  და  $CuO$   $B_2O_3$ -ის 50 მოლ.% შემცველობისას) ნათლად დაფიქსირდა, რომ მინის



მოცულობითი წინაღობები ( $\lg \rho_v$ ) რამოდენიმე ნიშნით აღემატება მათ ზედაპირულ წინაღობას ( $\lg \rho_s$ ), მაგრამ  $Cu_2O$  შემცველი მასალა (ნახ.27, ა) ორივე პარამეტრთან მიმართებაში უფრო დაბალი წინაღობებით გამოირჩევა (ნახ. 27, ბ) კვლევაში მიღებულ ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში (20 – 300°C).

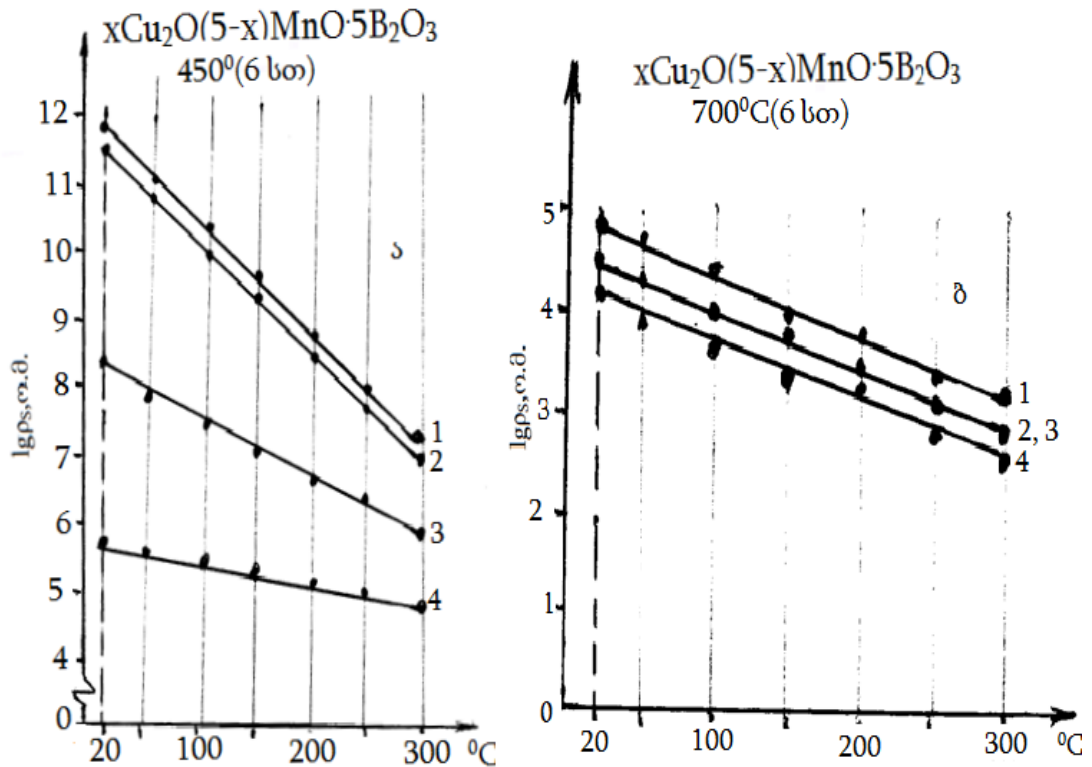
თერმული დამუშავება ცვლის  $CuO$ -ს შემცველი ორივე შედგენილობის ზედაპირულ ელგამტარობას, რაც განსაკუთრებით 700°C-ზე დამუშავებული მინებისათვისაა დამახასიათებელი, მაგრამ შედგენილობის გავლენა ამ დროს ნაკლებად შეიმჩნევა, რადგან 10 და 40 მოლ %  $CuO$  (შესაბამისად, 40 და 10 მოლ. %  $MnO$ ) შემცველი მინების ზედაპირული ელგამტარობა მხოლოდ 0,5 რიგით განსხვავდება. ამავე დროს, დამუშავების ტემპერატურის გაზრდა 450-დან 700°C-მდე თითქმის 4 რიგით ცვლის წინაღობათა სიდიდეებს ფართო ტემპერატურულ (~300°C- ან) ინტერვალში (ნახ.28).

$Cu_2O - MnO - B_2O_3$  სისტემის თერმულად დამუშავებული მინამასალებისათვის შესწავლილი იქნა ზედაპირული ელექტროწინაღობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. საკვლევი ნიმუშების თერმული დამუშავება განხორციელდა 450 და 700°C (დაყოვნების ხანგრძლივობა 6 სთ), ხოლო კვლევის შედეგები წარმოდგენილია ნახ. 29-ზე. აღსანიშნავია, რომ შედგენილობის გავლენა ელექტროწინაღობათა სიდიდეზე განსაკუთრებით შეიმჩნევა ნიმუშების დაბალტემპერატურიანი დამუშავების (450°C) პირობისათვის, როდესაც 10 და 40 მოლ.%  $Cu_2O$ -ს შემცველი ნიმუშების ზედაპირული ელგამტარობათა შორის განსხვავება თითქმის ექვს რიგს შეადგენს (ნახ. 29, ა).

ნაკლებად შეიმჩნევა შედგენილობის გავლენა 700°C-ზე დამუშავებული მასალებისათვის, როდესაც ხდება  $Cu_2O$ -ს ჩანაცვლება  $MnO$ -თი. ოქსიდების 10-40 მოლ.% ზღვრებში ჩანაცვლება მხოლოდ ერთი ნიშნით იწვევს ელგამტარობის შემცირებას (ნახ. 29, ბ). ზოგადად,  $Cu_2O \leftrightarrow MnO$  ჩანაცვლება ნაკლებად, მაგრამ თერმული დამუშავების ტემპერატურის

ზრდა იწვევს ზედაპირული გამტარობის შემცირებას და მოსალოდნელს ხდის დიფერენცირებული სტრუქტურების ჩამოყალიბებას  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  სისტემის მინამასალებში.

წინამდებარე თავში წარმოდგენილი ექსპერიმენტული მასალის საფუძველზე შესაძლებელია იმ ზოგადი დასკვნების გაკეთება, რომლებიც მიღებული შედეგებიდან გამომდინარეობენ. პირველ რიგში უნდა აღინიშნოს სპილენძის ოქსიდის რაობის გავლენა საკვლევ სისტემებში მინის წარმოქმნაზე, მიღებული მინამასალების სტრუქტურულ მოწყობაზე და თვისებებზე. მოსალოდნელია, რომ შედგენილობაში  $Cu_2O$ -ს შეტანა უფრო ძლიერად ახდენს გავლენას სტრუქტურის დიფერენციაციაზე, ვიდრე ეს  $CuO$ -ს შემთხვევაში ხდება. განსაზღვრულ ფაქტორად ამ შემთხვევაში სპილენძის(II) და მანგანუმის(II) ბორატების თანაარსებობა და მათი თანაფარდობების ცვლილება შეიძლება ჩაითვალოს, რა თქმა უნდა სპილენძისა და მანგანუმის ოქსიდების ურთიერთჩანაცვლების შემთხვევაში. მოსალოდნელია რომ თავდაპირველად მანგანუმის ბორატული ნაერთების ჩამოყალიბება ხდება, ხოლო პარალელურ რეჟიმში სპილენძის ბორატების, ბორის და მანგანუმის ერთობლივი სტრუქტურული ბადე უნდა განსაზღვრავდეს სისტემის საერთო მდგრადობას და როდესაც მანგანუმს ჩაენაცვლება სპილენძი, სტრუქტურის რღვევა და სპილენძის(I) ოქსიდების წარმოქმნის შესაძლებლობა იქმნება. სტრუქტურის დიფერენციაციას ასევე იწვევს თერმული დამუშავება. აღნიშნული ფაქტორები განსაზღვრავენ თვისებათა ცვლილებასაც.



ნახ. 29. 450°C (ა) და 700°C (ბ) თერმული დამუშავებული  $x\text{Cu}_2\text{O} \cdot (5-x)\text{MnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  სერიის მინების ზედაპირული გამტარობის სიდიდეთა ცვლა ტემპერატურასთან მიმართებაში.  
 აღნიშვნები: 1- 10 მოლ.%  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; 2 - 20 მოლ.%  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; 3 - 30 მოლ.%  $\text{Cu}_2\text{O}$ ;  
 4 - 40 მოლ.%  $\text{Cu}_2\text{O}$

### 2.2.5. შედგენილობის გავლენა $\text{Cu}_2\text{O}(\text{CuO}) - \text{MnO} - \text{B}_2\text{O}_3$ სისტემებში მიღებულ მინამასალების ელექტროწინააღობაზე და სიმკვრივეზე

კუთრი წინააღობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე შესწავლილი იქნა შედგენილობათა ერთი ჭრილის, მაგრამ  $\text{Cu}_2\text{O}$  და  $\text{CuO}$  შემცველი შედგენილობებისათვის, რომელთა მოლეკულურ ფორმულას შემდეგი სახე აქვს:  $x\text{Cu}_2\text{O} \cdot (5-x)\text{MnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  და  $\text{CuO} \cdot (5-x)\text{MnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ . „ელექტროწინააღობა - შედგენილობა“ დამოკიდებულება შედგენილობათა კიდევ ერთი ჭრილისათვის იქნა შესწავლილი (ჭრილი ნახ. 7). აღნიშნულ ჭრილში

განლაგებულია შედგენილობები 40 მოლ.%  $B_2O_3$ -ის შემცველობით, რომელთა მოლეკულური ფორმულაა:  $xCu_2O(CuO) \cdot (6-x)MnO \cdot 4B_2O_3$ .

მიუხედავად იმისა, რომ წინააღმდეგობა ცვლილება შეისწავლებოდა ფართო ტემპერატურული ინტერვალისათვის (20 – 300°C), მოყვანილ გრაფიკულ მასალაში წარმოდგენილია მხოლოდ ორ ტემპერატურისათვის მიღებული მნიშვნელობები. ამავე დროს, იგივე მინებისათვის განისაზღვრა სიმკვრივის მნიშვნელობები, რადგან ორი თვისების შედარებას შეეძლო გარკვეული სიცხადის შეტანა საკვლევ მასალათა შიდა სტრუქტურულ მოწყობასთან მიმართებაში.

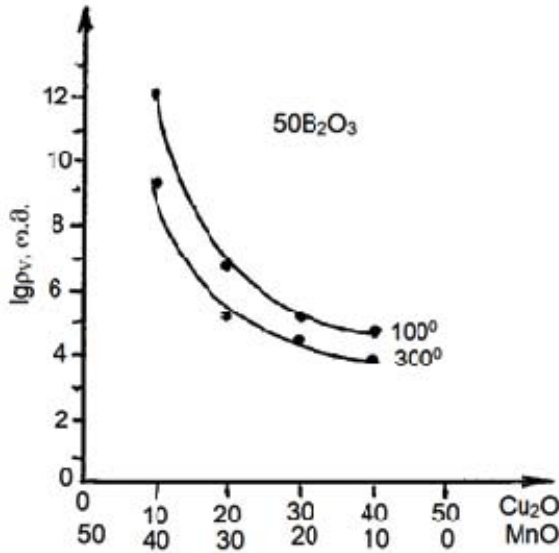
ექსპერიმენტის ამ ნაწილში ჩვენს მიერ მიზნობრივად შერჩეული იქნა ნახ.7-ზე მინის წარმოქმნის უბნის B და C ჭრილში (50 და 40 მოლ.%  $B_2O_3$ ) წარმოდგენილი შედგენილობები, რომლებიც განსხვავდებიან როგორც ძირითადი ოქსიდების შემცველობა, ასევე მიღების (ხარშვის ტემპერატურა) პირობებით.

დადგინდა, რომ ელექტროწინააღმდეგობის მნიშვნელობებზე შედგენილობების გავლენა ორმაგი ხასიათის მატარებელია: ის ნაკლებად არის დამოკიდებული მინის წარმოქმნელის ( $B_2O_3$ ) რაოდენობაზე, მაგრამ ეს თვისება ძირითადად განისაზღვრება  $Cu_2O \leftrightarrow MnO$  და  $CuO \leftrightarrow MnO$  ჩანაცვლებით (ნახ. 30-32).

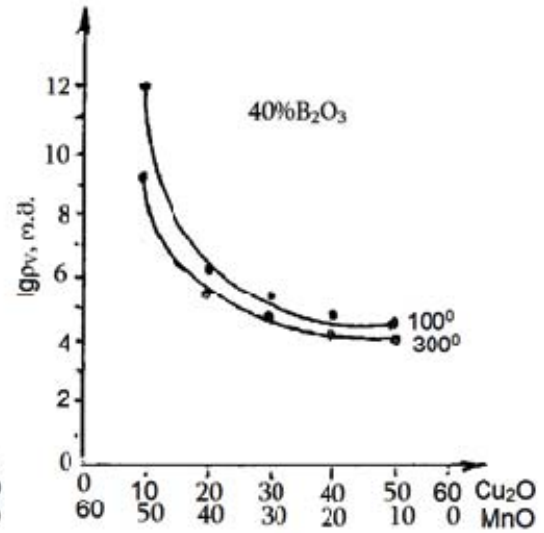
შესწავლილ მასალებში  $Cu_2O$ -ს კონცენტრაციის ზრდა გაანსაკუთრებით ამცირებს წინააღმდეგობას მნიშვნელობებს მისი 20-30%-ანი შემცველობისას, რაც გამოვლინდა 50 მოლ.%  $B_2O_3$  შემცველი სერიის მინამასალებში (ნახ.30). მინის წარმოქმნელის დეფიციტის შემთხვევაში (შედგენილობები 40 მოლ. %  $B_2O_3$ -ით) წინააღმდეგობის ცვლის ტენდენცია ნაკლებად ვლინდება და 40-50%  $Cu_2O$ -ს შემცველობისას პრაქტიკულად უცვლელი რჩება (ნახ. 31).

შედგენილობებში, რომლებშიც სპილენძი წარმოდგენილი  $CuO$ -ს სახით ელექტროწინააღმდეგობის ცვლა  $xCuO \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$  სერიაში შედგენილობასთან მიმართებაში უფრო მკვეთრია, მაგრამ წრფივისებრ სვლასთანაა დაახლოებული. სპილენძის ოქსიდის რაოდენობათა ზრდის პირობებში

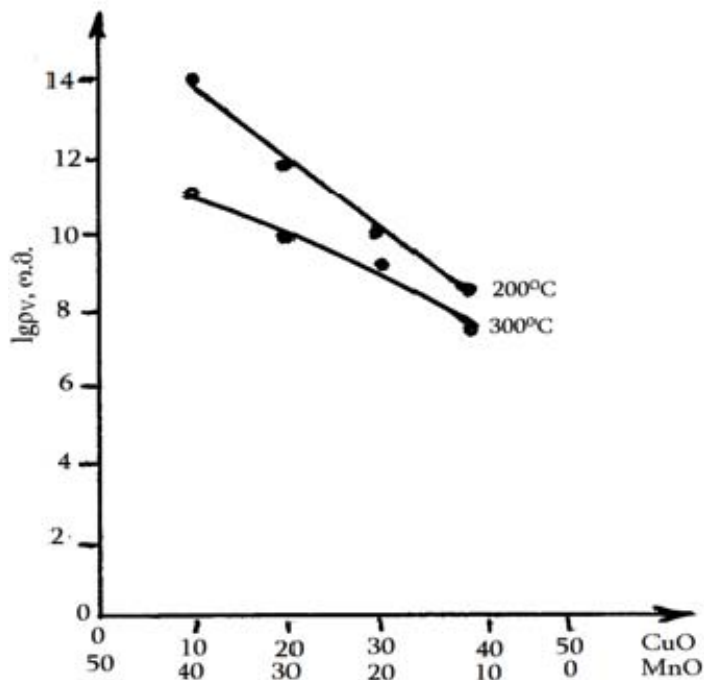
წინააღმდეგობის შემცირება თითქმის ხუთი რიგით ხდება, რაც მასალებში MnO-ს CuO-თი ჩანაცვლებისას დენგადამტარ ელემენტთა კონცენტრაციის ზრდით უნდა იყოს გამოწვეული.



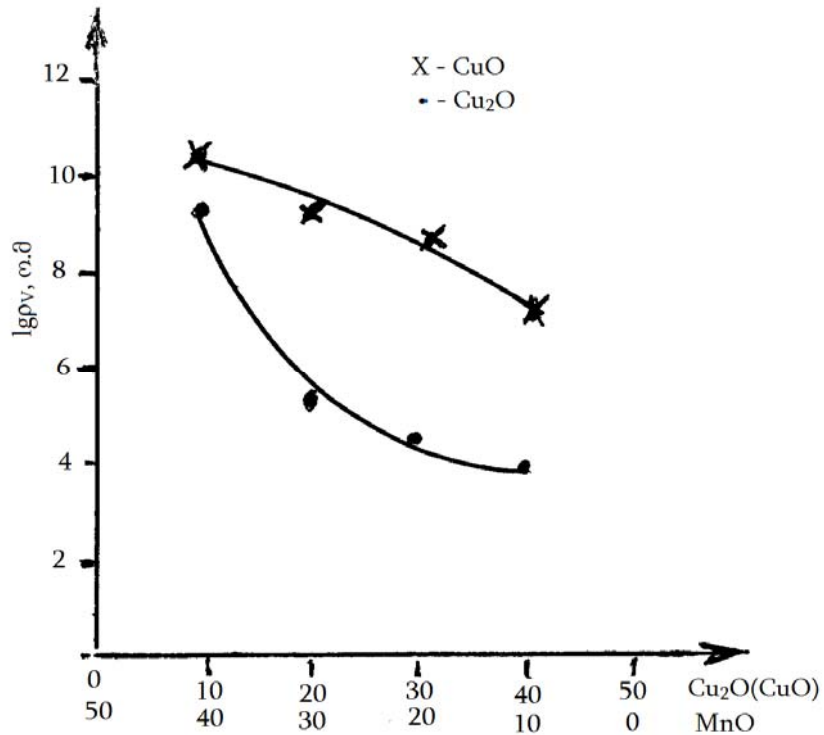
ნახ.30. შედგენილობის გავლენა ელექტროწინააღმდეგობაზე  $x\text{Cu}_2\text{O} \cdot (5-x)\text{MnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  სერიის მინამასალებში



ნახ.31. შედგენილობის გავლენა ელექტროწინააღმდეგობაზე  $x\text{Cu}_2\text{O} \cdot (6-x)\text{MnO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$  სერიის მინამასალებში



ნახ. 32. შედგენილობის გავლენა ელექტროწინააღმდეგობაზე  $x\text{CuO} \cdot (5-x)\text{MnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  სერიის მინებში



ნახ. 33. სპილენძის ოქსიდის სახეობათა გავლენა  $x\text{Cu}_2\text{O}(\text{CuO}) \cdot (5-x)\text{MnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  სერიის მინამასალების ელექტროწინალობაზე. შენიშვნა: აზომვებით მიღებული  $\lg \rho_v$ -ს მნიშვნელობები მოყვანილია  $300^\circ\text{C}$ -თვის)

იდენტური სერიების, მაგრამ  $\text{Cu}_2\text{O}$  და  $\text{CuO}$ -ს გამოყენებით მიღებული მინამასალების ელექტროწინალობათა შორის არსებული რადიკალური განსხვავება მკაფიოდ ვლინდება იმ გრაფიკული მასალიდან, რომელიც ნახ.33-ზე არის წარმოდგენილი. მოყვანილი ექსპერიმენტალური მასალის შედეგები გვიჩვენებს, რომ 10%  $\text{Cu}_2\text{O}$  და 10%  $\text{CuO}$ -ს შემცველი მინებისათვის ელექტროწინალობათა სხვაობა ერთ ნიშანსაც არ შეადგენს. უკვე 20 მოლ.% სპილენძის ოქსიდის შემცველობისას საერთო სურათი მკვეთრად იცვლება და ელექტროწინალობათა სხვაობა უკვე 5 ნიშნამდე აღის, რის შემდეგაც აღნიშნული ელექტროწინალობათა შორის სხვაობა დიდად არ იცვლება. სპილენძის ოქსიდთა კონცენტრაციების 20-დან 40 მოლ.%-მდე ზრდის პირობებში ელექტროწინალობათა სიდიდეებს შორის სხვაობა 4 ნიშნამდე ჩამოდის, მაგრამ 40 მოლ.% სპილენძი(I) და

სპილენძი(II) ოქსიდების შემცველ  $x\text{Cu}_2\text{O}(\text{CuO}) \cdot (5-x)\text{MnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  სერიის მინამასალებისათვის. ეს სხვაობა უფრო მცირე ხდება.

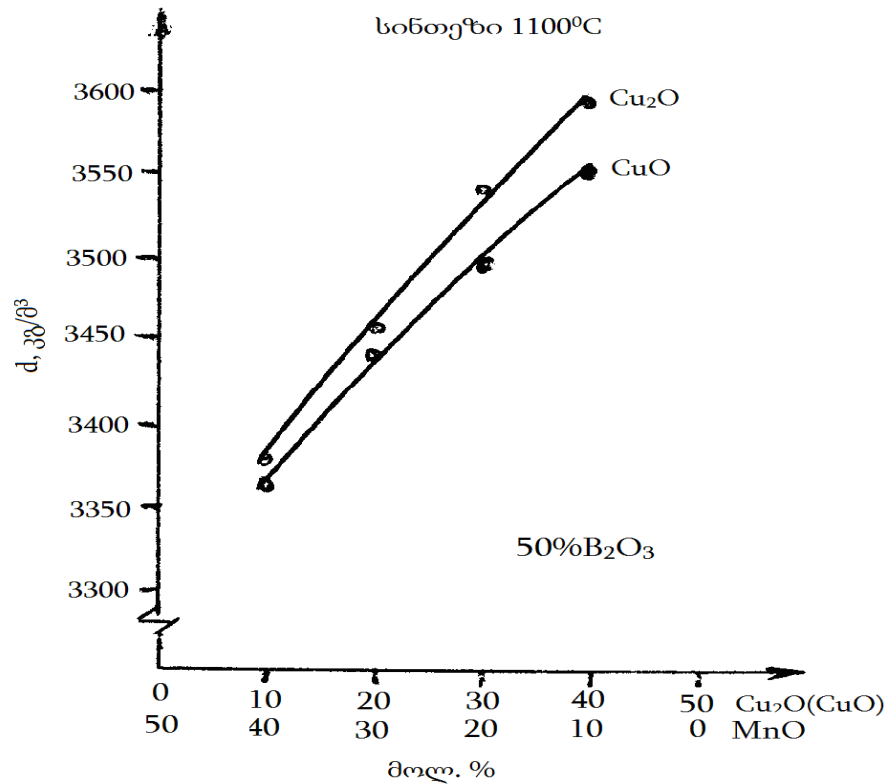
ელექტროწინალობაზე შედგენილობის გავლენა განსაკუთრებით მგრძობიარეა  $\text{Cu}_2\text{O}$ -ს შემცველი მინამასალებისათვის, როდესაც „lg  $\rho_v$  - % $\text{Cu}_2\text{O}$ “ დამოკიდებულება უკუპროპორციული ( $y = \frac{c}{x}$ ) დამოკიდებულების მრუდის სახეს იძენს. ამავე დროს „lg  $\rho_v$  - % $\text{CuO}$ “ დამოკიდებულება უფრო პირველი რიგის (წრფივი) დამოკიდებულებისაა ავლენს მსგავსებას [102].

მინის წარმომქმნელის შემცველობის მუდმივობის შემთხვევაში (%  $\text{B}_2\text{O}_3 = 50$ ) ელექტროწინალობის სიდიდეთა შემცირება დაფიქსირდა მანგანუმის(II) ოქსიდის ორივე სახის სპილენძის ოქსიდის ჩანაცვლების შემთხვევაში. მაგრამ MnO-ს ჩანაცვლება  $\text{Cu}_2\text{O}$ -თი თვისების უფრო მკვეთრ ცვლილებას ახდენს, რაც განაკუთრებით 10%  $\text{Cu}_2\text{O}$ -ს შედგენილობიდან (საწყისი მდგომარეობით PMB-145 შედგენილობის მინა) იგივე ოქსიდის კონცენტრაციის 20%-მდე (სასაზღვრო PMB-235 შედგენილობის მინა) ზრდას უკავშირდება, რაც სტრუქტურის მკვეთრი გარდაქმნის შედეგად შეიძლება მომხდარიყო, როდესაც დენგამტარი სტრუქტურული ერთეული წარმოიქმნება.  $\text{Cu}_2\text{O}$ -ს შემცველობის შემდგომი ზრდა (MnO-ს სანაცვლოდ) ამცირებს ელექტროწინალობას, მაგრამ ნაკლებად შესამჩნევი ინტენსივობით - წინალობის შემცირება ერთი მაჩვენებლს ფარგლებშია. ვინაიდან 20 მოლ.% და მეტი  $\text{Cu}_2\text{O}$ -ს შემცველობით გამორჩეულ შედგენილობათა ნაძნობები იძლევა ამორფულ-კრისტალურ მასალებს, ექსპერიმენტით დაფიქსირებული ელექტროწინალობის შემცირება სტრუქტურაში დენგამტარი შემადგენლის კონცენტრაციის ზრდას უნდა უკავშირდებოდეს. რაც შეეხება CuO-ს შემცველ  $x\text{CuO} \cdot (5-x)\text{MnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  სერიის მინებს, აქ სტრუქტურის რადიკალურ ცვლას ადგილი არ უნდა ქონდეს და ელექტროგამტარობის ცვლა შედგენილობასთან დამოკიდებულებაში  $\text{CuO} \leftrightarrow \text{MnO}$  ჩანაცვლების დონით უნდა განისაზღვროს, როდესაც წონასწორობის მარცხნივ გადახრა საერთო ჯამში ზრდის

არა მარტო  $Cu^{2+}$  კატიონების, არამედ  $Cu^{2+} \leftrightarrow Cu^+$  კატიონების თანაარსებობის შესაძლებლობას, რამაც უნდა გამოიწვიოს ელექტრონული ტიპის გამტარობის ზრდა სპილენძის ორ კატიონს არსებობის ხარჯზე..

ცხრილი 12. სპილენძის, მანგანუმის და ბორის ოქსიდების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებელი

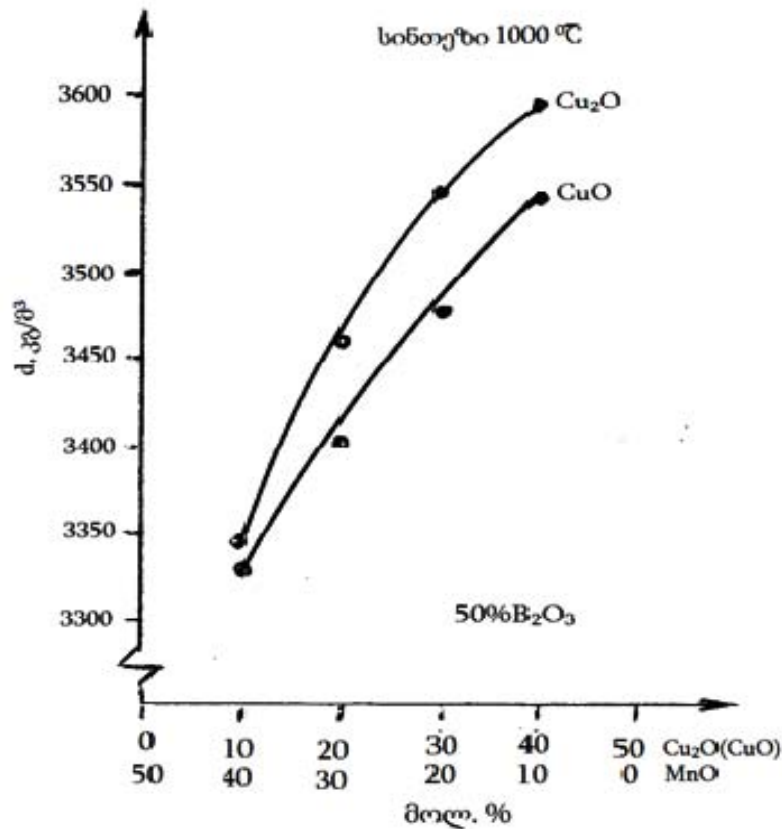
N	დასახელება	ფორმულა	მოლეკულური წონა	სიმკვრივე, გ/სმ <sup>3</sup>	კატიონი	კატიონის რადიუსი, პკმ
1	ბორის(III) ოქსიდი (ანჰიდრიდი)	$B_2O_3$	69.64	1.84	$B^{3+}$	20
2	სპილენძის(I) ოქსიდი (კუპრიტი)	$Cu_2O$	143.08	6.0	$Cu^+$	96
3	სპილენძის(II) ოქსიდი (ტენორიტი)	$CuO$	79.54	6.4	$Cu^{2+}$	80
4	მანგანუმის(II) ოქსიდი	$MnO$	70.94	5.45	$Mn^{2+}$	80



ნახ. 34. შედგენილობის გავლენა  $xCu_2O(CuO) \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$  სერიის მინამასალების სიმკვრივეზე (სინთეზი 1100°C)



„ელექტროწინალობა - შედგენილობა“ დამოკიდებულებათა ანალიზი გვიჩვენებს, რომ სპილენძმემცველ ბორ-მანგანუმთან სისტემებში სტრუქტურის რადიკალურ ცვლის ადგილი არ უნდა ქონდეს. ორი პოლივალენტური ელემენტის (სპილენძი და მანგანუმი) ოქსიდების ურთიერთჩანაცვლება ელექტრო თვისებებს ცვლის, მაგრამ არა რადიკალურად. ზოგადად, სპილენძის ოქსიდებით მანგანუმის ოქსიდის ჩანაცვლება სხვადასხვა ხარისხით ამცირებს მასალების ელექტროგამტარობას. მსგავსი ხასიათის



ნახ. 35. შედგენილობის გავლენა  $x\text{Cu}_2\text{O}(\text{CuO}) \cdot (5-x)\text{MnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  სერიის მინამასალების სიმკვრივეზე (სინთეზი 1000°C)

ცვლილებები დაფიქსირდა  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{CuO}) - \text{MnO} - \text{B}_2\text{O}_3$  სისტემის მინამასალების სიმკვრივეთა შესწავლით, რადგან სიმკვრივის (d) და  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{CuO})$  კონცენტრაციათა ურთიერთდამოკიდებულება მკაფიოდ დაფიქსირდა. მაგრამ „შედგენილობა-სიმკვრივე“ დამოკიდებულების მრუდის სვლა თითქმის სწორხაზოვანია 1100°C-ზე სინთეზირებული მინებისათვის (ნახ.

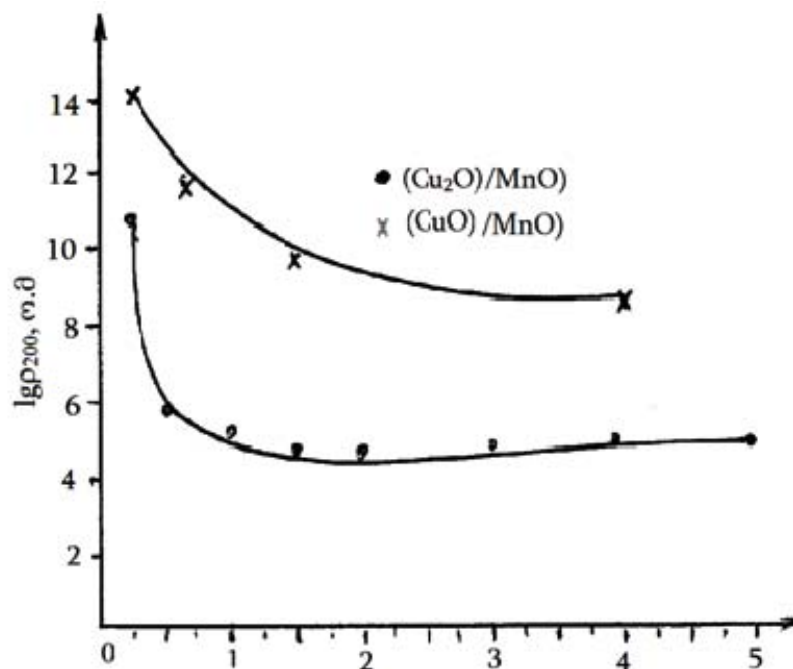
34) და ის ნაკლებად ვლინდება 1000°C-ზე სინთაზირებულ მინებისათვის (ნახ. 35). თუ მივიღებთ მხედველობაში პოლივალენტური ელემენტების შემცველ ოქსიდების მოლეკულურ წონებს (ცხრილი 12), როდესაც მინამასალის ძირითადი მინის წარმომქმნელი ოქსიდის  $B_2O_3$ -ის შემცველობა მუდმივია, შეგვიძლია გამოვთქვათ მოსაზრება, რომ სიმკვრითა ცვლა დამოკიდებულია მანგანუმის ოქსიდის სპილენძის ოქსიდით ფიზიკურ ჩანაცვლებაზე. შესაბამისად, ნახ. 33 და ნახ. 34-ზე წარმოდგენილი კვლევის შედეგების გათვალისწინებით, მინის სტრუქტურაში არანაირი ღრმა გარდაქმნები არ უნდა მიმდინარეობდეს  $Cu_2O(CuO) \leftrightarrow MnO$  ჩანაცვლებათა ფართო (10 – 40 მოლ. %) ინტერვალში.

### 2.2.6. სტაბილური ელექტრომახასიათებლების მქონე მინამასალების მიღების პირობების დადგენა

მასალების ელექტროწინაღობათა ცვლილება ტემპერატურასთან მომართებაში მნიშვნელოვანი მახასიათებელია, მაგრამ არაა ერთადერთი. არსებობს კიდევ სხვა ძირითადი პარამეტრები, რომელთა ცოდნა აუცილებელია ელექტროტექნიკური დანიშნულების მასალების ვარგისიანობის დასადგენად. ამისათვის ისეთი ორი პარამეტრის განსაზღვრის ახდენენ, როგორცაა მასალის ელექტროწინაღობის ტემპერატურული კოეფიციენტი ( $\Delta\alpha_T$ ) და ელგამტარობის აქტივაციის ენერგია ( $\Delta Ea$ ). ტემპერატურათა გარკვეული ინტერვალისათვის, მათი სიდიდითა მნიშვნელობები მიიღება „ $\lg \rho_V - t$ “ მრუდის გამოყენებით, კერძოდ კი ორი კონკრეტული ტემპერატურისათვის დადგენილი  $\lg \rho_V$ -ს სიდიდეთა საფუძველზე.

სტაბილური ელექტრომახასიათებლების მატარებელი მინამასალების შედგენილობათა დასადგენად შესწავლილი იქნა სპილენძის ოქსიდებისა და მანგანუმის ოქსიდის გარკვეული თანაფარდობით შემცველი მინამასალები, რა თქმა უნდა ნახ.7-ზე წარმოდგენილი და მინისწარმომქმნელ მიკუთნებული შედგენილობები 1 და 4 უბნებიდან. შესაბამისი გათვლების ჩატარების საფუძველზე გამოიკვეთა შედგენილობათა გარკვეული ჯგუფი,

კერძოდ გამოიკვეთა, რომ კვლევის ობიექტს წარმოადგენენ ცხრ. 13-ში მოყვანილი შედეგნილობის მინამასალები.

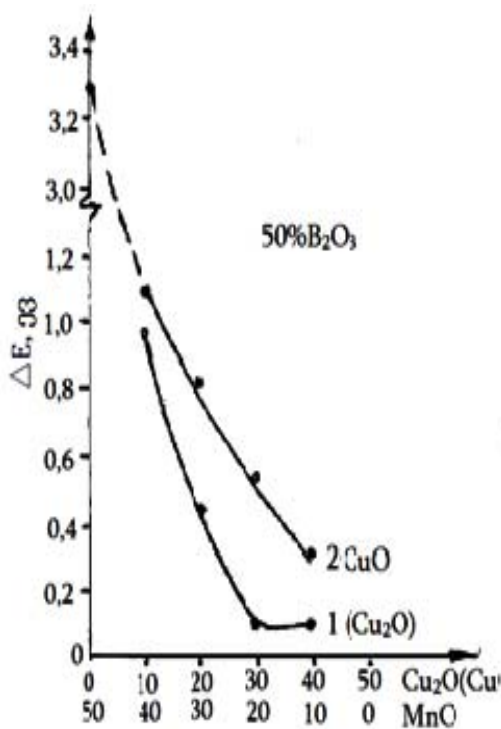


ნახ. 36.  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  და  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემის მინების ელექტროწინაღობათა დამოკიდებულება მათში  $Cu_2O$  (CuO)/MnO თანაფარდობაზე

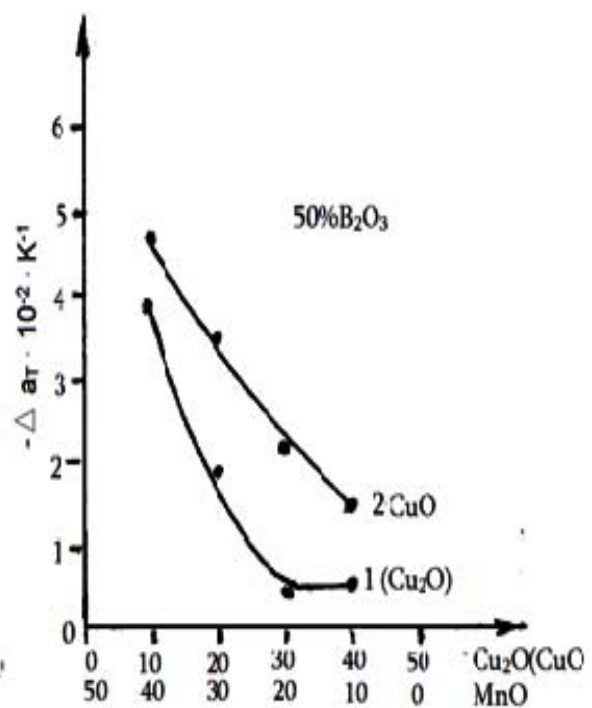
ცხრილი 13. ფიქსირებული  $Cu_2O/MnO$  და  $CuO/MnO$  თანაფარდობები და მინიმასალების შედეგნილობა

$Cu_2O$ (CuO)/MnO ფარდობა	სპილენძის ოქსიდის სახე- ობა და მინამასალის ინდექსი		მინამასალის შედეგნილობა, მოლ. %		
	$Cu_2O$	CuO	$Cu_2O$ (CuO)	MnO	$B_2O_3$
0,25	PMB - 145	OMB - 145	10	40	50
0,5	PMB - 244	OMB - 244	20	40	40
1,0	PMB - 226	OMB - 226	20	20	60
1,5	PMB - 326	OMB - 326	30	20	60
2,0	PMB - 424	OMB - 424	40	20	40
3,0	PMB - 316	OMB - 316	30	10	60
4,0	PMB - 415	OMB - 415	40	10	50

კუთრი წინაღობის ( $\lg \rho_v$ ) და  $Cu_2O/MnO$  ( $CuO/MnO$ ) ფარდობათა ურთიერთდამოკიდებულება წარმოდგენილია ნახ.36-ზე. სპილენძის (I) და სპილენძის (II) ოქსიდების შემცველი მინები სხვადასხვა სახის დამოკიდებულებას იძლევიან. კერძოდ,  $CuO$ -ს შემცველი მინების  $\lg \rho_v$  მონოტონურად მცირდება  $CuO/MnO$  ფარდობის 0,25-დან 3,0 მნიშვნელობამდე და სტაბილურდება, როდესაც აღნიშული ფარდობა 3-ს აღწევს. ის მინები, რომლებშიც სპილენძი შეტანილი იქნა  $Cu_2O$ -ს სახით, ელექტროწინაღობის სტაბილურობის  $Cu_2O/MnO$  ფარდობის უფრო დაბალ მნიშვნელობებზე აღწევენ ( $Cu_2O/MnO \geq 1,5$ ). მაგრამ მნიშვნელოვან გარემოებათ შეიძლება მიჩნეულ იქნას ის ფაქტი, რომ როდესაც  $Cu_2O/MnO < 1,5$ , მაშინ წინააღობათა მკვეთრი ვარდნა ფიქსირდება.

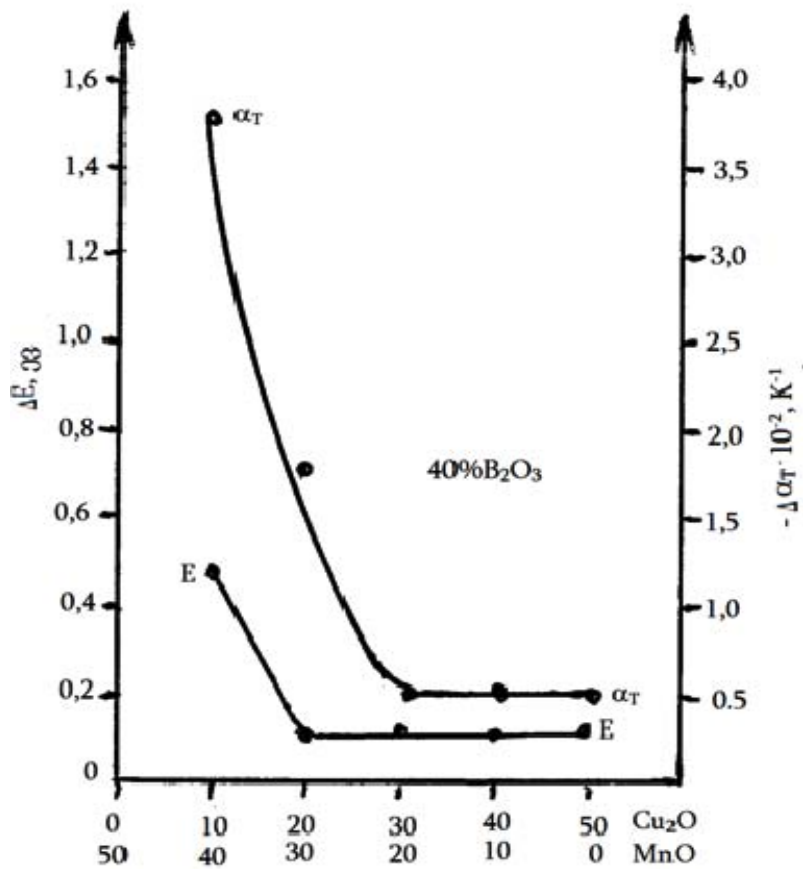


ნახ. 37. აქტივაციის ენერჯის მნიშვნელობები  $xCu_2O \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$  სერის შედგენილობისათვის



ნახ.38. ელექტროწინაღობის ტემპერატურული კოეფიციენტის მნიშვნელობები  $xCu_2O \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$  შედგენილობისათვის

აქტივაციის ენერჯის ( $\Delta Ea$ ) და ელექტროწინალობის ტემპერატურული კოეფიციენტის ( $\Delta\alpha_T$ ) სიდიდეთა ცვლა, შედგენილობასთან მიმართებაში, შესწავლილი იქნა 50 და 40 მოლ. %  $B_2O_3$  შემცველი სერიებისათვის. გათვლების შედეგების ამსახველი მასალა წარმოდგენილია გრაფიკების სახით და მოყვანილია ნახ. 37-39-ზე. ჩვენს ხელთ არსებული მასალა გარკვეული დასკვნების გაკეთების საშუალებას იძლევა:

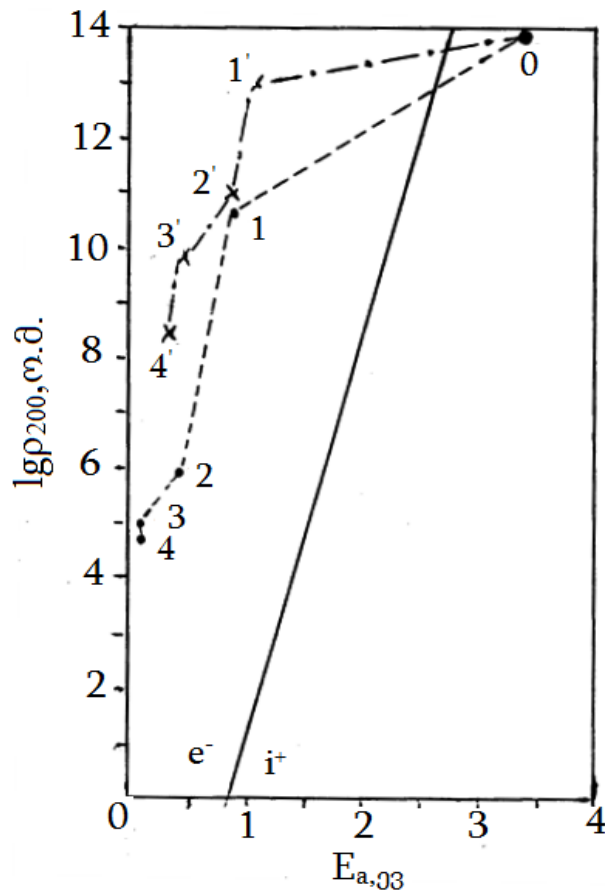


ნახ. 39 აქტივაციის ენერჯის ( $\Delta Ea$ ) და ელექტროწინალობის ტემპერატურული კოეფიციენტის ( $\Delta\alpha_T$ ) მნიშვნელობები  $xCu_2O \cdot (6-x)MnO \cdot 4B_2O_3$  სერიის შედგენილობებისათვის

- 50 მოლ. %  $B_2O_3$  შემცველ მინამასალებში, როდესაც მანგანუმის ოქსიდების ჩანაცვლება ხდება სპილენძის (I) ოქსიდით,  $\Delta Ea$  და  $\Delta\alpha_T$ -ს სტაბილურობა მიიღწევა 30 და 40 მოლ. %  $Cu_2O$  (შესაბამისად, 20 და 10 მოლ. %  $MnO$ ) შემცველობისას (მრუდები 1, ნახ.37, 38);

- იგივე რაოდენობით მინის წარმომქმნელის ( $B_2O_3$ ) შემცველ მინებში,  $CuO \leftrightarrow MnO$  ჩანაცვლების პირობებში,  $\Delta E_a$  და  $\Delta \alpha_T$  სტაბილურობით გამო-რჩეული შედგენილობათა უბანი არ გამოვლინდა (მრუდები 2, ნახ.37, 38);

- ელექტროწინალობის,  $\Delta E_a$  და  $\Delta \alpha_T$  სიდიდეების სტაბილურობა მიიღწევა მხოლოდ  $xCu_2O - MnO - B_2O_3$  სისტემის მინამასალებში, როდესაც  $Cu_2O / MnO$  ფარდობა მეტია 1,5-ზე.



შედგენილობები

1 – (PMB – 145)	1' – (OMB – 145)
2 – (PMB – 235)	2' – (OMB – 235)
3 – (PMB – 325)	3' – (OMB – 325)
4 – (PMB – 415)	4' – (OMB – 415)

**ნახ. 40.**  $xCu_2O(CuO) \cdot (5 - x)MnO \cdot 5B_2O_3$  სერიის შედგენილობის მინამასალების ელგამტარობის მექანიზმის ტიპის (სახის) დადგენა

- გარკვეული შედგენილობისათვის, რომლებიც 30 და 40 მოლ. %  $Cu_2O$ -ს შეიცავენ, შესაძლებელია დაბალი აქტივაციის ენერგიის ( $\Delta E \approx 0,1$

ევ.) და ელექტროწინალობის ტემპერატურული კოეფიციენტის ( $\Delta\alpha_T \approx -0,5 \cdot 10^{-2}, K^{-1}$ ) მქონე მასალების მიღება.

ჩვენთვის საინტერესო შედეგები, ელექტრომახასიათებლების სტაბილურობის თვალსაზრისით, მიღებული იქნა მინის წარმომქმნელის დაბალი შემცველობით (40 მოლ.%  $B_2O_3$ ) გამორჩეულ  $xCu_2O \cdot (6-x)MnO \cdot 4B_2O_3$  სერიაში. ამ შემთხვევებში იგივე  $\Delta Ea$  და  $\Delta\alpha_T$  სიდიდეების მატარებელი მინამასალები მიიღება, მაგრამ არის დადებითი მხარე – აღნიშნულ სერიაში ორივე მახასიათებლის ( $\Delta Ea$  და  $\Delta\alpha_T$ ) სტაბილურობა მიიღწევა შედგენილობათა ფართო ინტერვალისათვის. ელექტრომახასიათებლების სტაბილურობა მიიღწევა იმ მინამასალებში, რომლებშიც  $Cu_2O$ -ს შემცველობა 30 – 50%-ა  $\Delta\alpha_T$ -სათვის და 20 – 50%-მდე ფართოვდება  $\Delta Ea$ -ს შემთხვევაში.

როგორც კვლევის შედეგებმა გვიჩვენა, შედგენილობათა უმრავლესობა (20-ზე მეტი მოლ. %  $Cu_2O$ -ს შემცველი) ხასიათდება დაბალი ელექტროწინალობით, აქტივაციის ენერჯის და ელექტროწინალობის ტემპერატურული კოეფიციენტის მნიშვნელობებით. ამ შემთხვევისათვის ინტერესმოკლებული არ იქნებოდა იმის განგვესაზღვრა, თუ რა ტიპის ელექტროგამტარობის მატარებელია ჩვენს მიერ სინთეზირებული და შესწავლილი მინამასალები. ამისათვის გამოყენებული იქნა ექსპერიმენტალურად დადგენილი  $\lg \rho_V$ -ს სიდიდეები (200°C-სათვის აღებული) და  $\Delta Ea$ -ს მნიშვნელობა. ელგამტარობის მოსალოდნელი სახის დასადგენად დავეყრდნობით იმ ცნობილ რეკომენდაციებს, რომელიც გრაფიკის სახით მოყვანილია ნახ. 40-ზე.

ყველა წარმოდგენილი შედგენილობა, გარდა 50 მოლ.%  $B_2O_3$  და 50 მოლ.%  $MnO$ -ს შემცველი ბინარული მინისა, განლაგდა კოორდინატთა ველის მარცხენა ნაწილში. შესწავლილ  $xCu_2O(CuO) \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$  შედგენილობებისათვის მიღებული შედეგები იმაზე მიუთითებს, რომ ორივე სერიის მინამასალებისათვის დამახასიათებელია ძირითადად ელექტრონული ტიპის გამტარობა, მაგრამ განსაკუთრებით მოსალოდნელია მისი

რეალიზაცია 20%-ზე მეტი ოდენობით  $Cu_2O$ -ს შემცველი შედგენილობისათვის (შედგენილობები 3 და 4, ნახ. 40).

აღნიშნულ იმ გარდაქმნას უნდა უკავშირდებოდეს, როდესაც დენგამტარი სტრუქტურული ერთეული წარმოიქმნას უკავშირდება.  $Cu_2O$ -ს ( $MnO$ -ს სანაცვლოდ) შემდგომეზში ზრდა ამცირებს ელექტროწინალობას, მაგრამ ნაკლებად შესამჩნევ ზღვრებში (წინალობის შემცირება ერთი ნიშანის ფარგლებში). რაც შეეხება 20 და მეტი მოლ. 40  $Cu_2O$ ს შემცველობისას თვითნებურად კრისტალუბადი ნადნობებიდან მიღებულ მასალებს, მათი წინალობის შემცირება სტრუქტურაში დენგამტანი შემადგენელის (მოსალოდნელია  $Cu_2O$ ) კონცენტრაციის ზრდას უნდა უკავშირდებოდეს.  $CuO$ -ს შემცველ  $xCuO \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$  სერიის მინების სტრუქტურის რადიკალურ ცვლას ადგილი არ უნდა ქონდეს და ელექტროგამტარობაზე პასუხისმგებელი  $CuO \leftrightarrow MnO$  შორის არსებული თანაფარდობა შეიძლება იყოს, როდესაც საერთო ჯამში იზრდება  $Cu^{2+}$  იონების რაოდენობა ( $Mn^{2+}$  იონების შემცირების ხარჯზე).  $Mn^{2+}$  და  $Cu^{2+}$  კატიონების რადიუსების პრაქტიკულად ტოლობისას (ორივეს რადიუსის ზომა დაახლოებით 80 პიკომეტრია; ცხრილი 12) არ უნდა იცვლებოდეს მინების ელექტროწინალობა. მაგრამ, აქ გასათვალისწინებელია ის გარემოება, რომ მანგანუმის კატიონის ჟანგბადთან ერთეული ბმის სიმტკიცე  $B_{Mn^{2+}-O} = 157$  კჯ/მოლ; ხოლო  $B_{Cu^{2+}-O} = 147$  კჯ/მოლ-ს შეადგენს (მათი ექსკოორდინირებული მდგომარეობისათვის (ცხრილი 10). ე. ი. ჟანგბადის გადანაწილების პროცესში  $Mn^{2+}$  პირველ რიგში უნდა იკმაყოფილებდეს მოთხოვნას და აქტიურ მონაწილეობას ღებულობდეს ბორ-მანგანუმთან დაჯგუფებების წარმოქმნაში. სპილენძთან მიმართებაში წარმართული პროცესები უფრო რთული უნდა იყოს, რადგან სინთეზის ტემპერატურულ ინტერვალში მოსალოდნელი ხდება  $Cu^+ \leftrightarrow Cu^{2+}$  გარდაქმნა და მინის წარმომქმნელის ( $B_2O_3$ ) მიერ შექმნილი მჟავა ხასიათის გარემო ერთობლივად შეიძლება ახდენდეს გავლენას მათი სტრუქტურაში ჩაბმის დონეზე. ექსპერიმენტური მტკიცებულება იმის თაობაზე, რომ თერმული დამუშავება ცვლის მასალათა



მოცულობით ელექტროწინალობას, განსაკუთრებით მინის სახით წარმოდგენილი მასალებისათვის, წინა თავი 2.2.3-ში იქნა მოყვანილი. იმის გათვალისწინებით, რომ თვითნებურად დაკრისტალეზულ ნაღონებში და მინების მიზნობრივი თერმული დამუშავებით მიიღება მინიმასალები, რომლებშიც თავისუფალი სახით  $Cu_2O$  შეიძლება იყოს წარმოდგენილი, რომელთა აგრეგატები მთელ მოცულობაში უნდა იყვნენ გადანაწილებული. მინის წარმომქმნელის მუდმივი შემცველობისას მოსალოდნელია მასალის მოცულობაში მით უფრო ჭარბი ოდენობით აგრეგატების სახით წარმოდგენილი  $Cu_2O$  ნაწილაკების არსებობა, რაც უფრო მეტია შედგენილობებში  $Cu_2O$ -ს შემცველობა,  $B_2O_3$ -ის კონცენტრაციათა მუდმივობის პირობებში, როდესაც  $Cu_2O \leftrightarrow MnO$  ჩანაცვლება ხდება, ადგილი უნდა ქონდეს ელექტროწინალობის შემცირებას წონასწორობის მარცხნივ გადახრისას. წონასწორობის მარჯვნივ გადახრა სტაბილური მანგანუმბორატული დაჯგუფების წარმოქმნასა და მოცულობითი წინაღობის ზრდას უნდა იწვევდეს, რისი მტკიცებულებაც მოპოვებული იქნა შესაბამისი ექსპერიმენტის ჩატარებით (თავი 2.2.3). ამავე დროს  $B_2O_3$ -ის, როგორც ძირითადი მინის წარმომქმნელის, კონცენტრაციათა ცვლის შესაძლებლობა, რაც მინის წარმოქმნის უბნის კონცენტრაციულ სამკუთხედში განლაგების არედან ჩანს (ნახ. 7), შესაძლებელია 40 – 60 მოლ.%  $B_2O_3$  შემცველობისათვის. მინის წარმომქმნელის ზრდა, ზოგადად უნდა იწვევდეს მინის ელექტროწინალობის ზრდას, რადგან მოსალოდნელია უფრო მოწესრიგებული სტრუქტურების წარმოქმნა სპილენძის და მანგანუმის კატიონების ბორატულ სტრუქტურულ ერთეულებში „დაბმის“ ხარჯზე.

რაც შეეხება  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  სისტემაში მიღებულ იმ  $Cu_2O / MnO$

თანაფარდობას, რომელიც განსაზღვრავს სტაბილური ელექტრომახასიათებლების მქონე მასალების მიღებას, აქ შეიძლება ადგილი ქონდეს პოლივალენტური ელემენტების მიერ შექმნილი ბორატული სტრუქტურული ელემენტების შორის გარკვეული წონასწორობის მიღწევას. წონასწორობა შენარჩუნდება მხოლოდ ბორატული დაჯგუფების მიმართებაში, მათი

ჯამური შემცველის სტაბილურობის პირობებში, ხოლო სპილენძის ოქსიდის სიჭარბე განაპირობებს მის თავისუფალი სახით, კერძოდ  $Cu_2O$  მოლეკულათა აგრეგატების სახით გამოყოფას.

## დასკვნა

- მიღებულია მინები და მინამასალები  $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$  სისტემაში, მათი 1000°C და 1100°C ტემპერატურაზე სინთეზით, რომელთა შესწავლით დადგინდა ხარშვის ტემპერატურის გავლენა მათ თვისებებზე და სტრუქტურის შესაძლო მოწყობაზე;

- შესწავლილია „ელექტრონალობა - ტემპერატურა“ დამოკიდებულება 40, 50 და 60 მოლ.%  $B_2O_3$  შემცველ სამი სერიის  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  და  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემების მინებისათვის და გამოვლინდა, რომ დამოკიდებულების ხასიათი წრფივია, ხოლო ელექტრონალობათა მნიშვნელობას ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში (20 - 300°C) განსაზღვრავს მიღებული მასალების სინთეზის ტემპერატურა;

- თერმული და რენტგენოფაზური ანალიზებით გამოვლინდა  $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$  სისტემებში მიღებული მასალების ამორფულ-კრისტალური ბუნება და მათში დიფერენცირებული სტრუქტურული მოწყობის შესაძლებლობა; თერმული დამუშავება 450-700°C ინტერვალში იწვევს მინამასალების სტრუქტურის გადასვლას უფრო ღრმად დიფერენცირებულ მდგომარეობაში, რასაც თან ახლავს როგორც მანგანუმის და სპილენძის ბორატების წარმოქმნა, ასევე სპილენძი(I) ოქსიდის თავისუფალი სახით გამოყოფა;

- დადგინდა, რომ თერმული დამუშავება ცვლის მოცულობითი და ზედაპირული ელექტროგამტარობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების და დილატომეტრიული მრუდის სვლის ხასიათს, რაც განსაკუთრებით ვლინდება მათი მაღალტემპერატურული (600, 700°C) თერმოდამუშავების პირობისათვის; აღნიშნული უკავშირდება თერმული დამუშავებით გამოწვეულ საკვლევ მასალათა სტრუქტურულ გარდაქმნას.

- შესწავლილია  $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$  სისტემებში მიღებული მინების და მინამასალების შედგენილობის გავლენა მათ ელექტრონალობაზე ფართო ტემპერატურული ინტერვალისათვის და დადგინდა,

რომ  $Cu_2O$ -ს შემცველი მასალები ხასიათდებიან უფრო დაბალი ელექტროწინალობათა მნიშვნელობებით, ვიდრე იდენტური შედგენილობის, მაგრამ  $CuO$ -ს შემცველი შედგენილობები;

- სამკომპონენტო  $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$  სისტემებში  $MnO$ -ს ჩანაცვლება სპილენძის ნებისმიერი ოქსიდით,  $B_2O_3$ -ის კონცენტრაციათა მუდმივობის პირობებში, ყველა შემთხვევაში ამცირებს მასალების ელექტროწინალობას და ზრდის მათ სიმკვრივეს;

- საკვლევ სამკომპონენტო სისტემებში, როდესაც მათ შედგენილობაში სპილენძის (I) ოქსიდი არის შეტანილი, მნიშვნელოვნად იცვლება (კლების ტენდენცია) ელექტროწინალობის სიდიდეები 20%-მდე  $Cu_2O$ -ს შემცველობისას, ხოლო 20%-ზე და მეტი ოდენობით  $Cu_2O$ -ს შემცველობის შემთხვევაში წინალობის მნიშვნელობები სტაბილურდება; დადგინდა, რომ სტაბილურობის მისაღწევად დაცული უნდა იყოს თანაფარდობა:  $\%Cu_2O / \%MnO \geq 1,5$ ;

- განისაზღვრა სამკომპონენტო სპილენძი (I ან II) და მანგანუმის (II) ოქსიდების შემცველი ბორატული ფუძის მინების ორი მახასიათებელი ელექტროტექნიკური მაჩვენებელი – ელექტროგამტარობის აქტივაციის ენერგია ( $\Delta E_a$ ) და ელექტროწინალობის ტემპერატურული კოეფიციენტი ( $\Delta \alpha_T$ ). დადგინდა, რომ საკვლევ სისტემებში შესაძლებელია დაბალი აქტივაციის ენერგიის ( $\Delta E \approx 0,1$  ევ) და ასევე მცირე უარყოფითი ელექტროწინალობის ტემპერატურული კოეფიციენტის მატარებელი ( $\Delta \alpha_T \approx 0,5 \cdot 10^{-2} K^{-1}$ ) მინამასალების მიღება;

- მიღებულია დაბალი მოცულობითი და ზედაპირული წინალობის მატარებელი მასალები, რომლებიც ხასიათდებიან ელექტროტექნიკური მახასიათებლების სტაბილურობით ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში და მაღალი ტემპერატურამდეგობით. მათი გამოყენება შესაძლებელი იქნება ელექტროტექნიკის ისეთ სფეროებში, სადაც მოთხოვნილია დაბალი-ომიანი და სტაბილური ელექტრომახასიათებლების მქონე რეზისტორები.

## გამოყენებული ლიტერატურა

1. Петрова Л.Г., Потапов М.А., Чудина О.В. Электротехнические материалы. Учетное пособие. МАДИ (ГТУ) – М, 2008.
2. Electricalschool. Info /spravochnik/material/310 – Klassifikaciia – ielektrotechnicheski/kh.html. Электротехнические материалы.
3. Panda. Ru/text/78/102/1412 pdf. Характеристики электротехнических материалов.
4. Lib. Madi. Ru /fel/ fel 08E024 pdf. Электротехнические материалы.
5. Ru. Wikipedia. org/wiki, mash-xxl;info/127773. Temperature coefficient of resistance.
6. Dic. academic ru/dic, nsf /ruwiki/ 348220. Temperature coefficient of resistance;
7. Справочник по электротехническим материалам. Том 3. , Под ред. Корицкого Ю.В. Посыноква В.В. Тареева Б.М.Л., Энергоатомиздат, 1988
8. Таиров Ю. М. Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М., Выш. шк.1990
9. Балкевич В.А. Техническая керамика. М. Стройиздат, 1983
10. Файнберг Е.А. Пановкина В.И. Исследование электрофизических свойств марганец–и медьсодержащих стекол с электроводящими окисленными слоями. Неорг. мат-лы т.III, № 11, 1967, с. 2123 – 2125
11. Гаприндашвили Х. И. Мясников И.А.К. вопросу электропроводности стекол системы CdO – CuO -  $B_2O_3$ . Georg. Ing. news, N2, 2002, с. 96-98
12. თ. ჭეიშვილი. სამკომპონენტური სისტემის მინები d-ელემენტების შემცველობით (მიღება, აღნაგობა, თვისებები). ქიმ. მეც. დოქტ. ავტორეფერატი, თბილისი, 2003

13. Химическая технология стекла и ситаллов. Под ред. Павлушкина Н.М.М., Стройиздат. 1983
14. Бутт Л.М. Полляк В.В. Технология стекла. М., Стройиздат, 1971
15. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., Стройиздат 1979
16. Стекло. Справочник. Под ред. Павлушкина Н.М.М., Стройиздат, 1973
17. ა. სარუხანაშვილი, ნ. ქუთათელაძე. მინის ტექნოლოგიის ზოგადი კურსი. თბილისი, სტუ, 1990
18. Качалов Н. Стекло. Изд. АНССР, М., 1957
19. Коцик И, Небрежинский И., Фандереник И. Окрашивание стекла. М., Стройиздат, 1983.
20. მ. კაკანაძე, ა. სარუხანიშვილი, რ. ჩაგუნავა. მინის ქიმია და ტექნოლოგია ძველ საქართველოში. გამომც. „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, 2004
21. Ceramistu. Ru/materialy/pigments. Пигменты для керамики.
22. www. Glazura. CZ/producty/barvy-na-keramiku-a-sklo-ru/lang=ru.Краски и пигменты для керамики и стекла.
23. Лацетти А.Г., Настеренко М.Л. Изготовление художественного стекла. М. Высшая школа, 1972
24. Китайгородский И.И. Крашение и глушение стекла. ДНТИ, 1935.
25. Варгин В.В. Производство цветного стекла. Гизлегпром. М. – Л., 1940
26. Кутолин С.А., Нейч А.И. Физическая химия цветного стекла. М., Стройиздат, 1988
27. Аппен А,А, Хиимия стекла. Л., Химия 1970.

28. Сарухანიшვილი А.В. Многомарганцевые боратные и силикатные стекла. Изд ТГУ. Тб., 1989
29. Эмалирование металлических изделий . Под общ.ред. В.В. Варгина. Л. Машиностроение, 1972.
30. Даувальтер А.Н. Хрустальные, цветные и опаловые стекла. НТИ „Легк. Пром.“ М., 1957
31. Штейнберг Ю.Г. Стронциевые глазури. Л.М., Стройиздат. 1967
32. Августиник А.И. Керамика. Л. Стройиздат. 1975
33. <https://ru.wikipedia.org/wiki/Смальта>. [www.4living.ru/items/article/mozaika-12-smalt/](http://www.4living.ru/items/article/mozaika-12-smalt/) Мозаика из смальты.
34. [www.Kayros.biz/wiki/mozaika-sostav-materialy-tehnologia-proisvodstva](http://www.Kayros.biz/wiki/mozaika-sostav-materialy-tehnologia-proisvodstva). Мозаика. Состав, материалы, технология, производства.
35. [Ceramistu.ru/materialy/pigments/Мастерская майолики](http://Ceramistu.ru/materialy/pigments/Мастерская_майолики).
36. ვ. გორდელაძე, ა. სარუხანიშვილი. მინანქარი და მომინანქრების ტექნოლოგია. თბილისი, „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, 2004
37. Сарухანიшვილი А.В., Чеишвили Т.Ш., Горделадзе В.Г. и др. Эмали многоцелевого назначения с низкой температурой обжига на основе горных пород и отходов производства. Тр. ИВСес. Сов. «Легкоплавкие эмали для различных металлов, фрумирующиеся при темп. до 800°C». Тбилиси, 1983
38. ა. სარუხანიშვილი, თ. ჭეიშვილი. მანგანუმშემცველი მინების საფუძველზე ანტიკოროზიული მინანქრის მიღების ზოგიერთი საკითხი. სტუ-ს შრომები, N5(444), 2002,
39. Беодзенишвили И.Г., Чеишвили Т.Ш. Антикорозионные эмали для химического оборудования. Тр. Всесоюз. Совещ. Антикор. Стекло-эмалевые покрытия. Тбилиси, 1988

40. Sarukhanishvili A., Berdzenishvili I. Cheishvili , Ollinik M. Anticorrosion glass-enamial coating. Springerlink-Jourhmal Article. Chemistry and material Science, N-7, Desemb. 08, 2004.
41. Бреховских С.М., Викторова Ю.Н., Принштейн Ю.Л., Ланда Л.М. Основы радиационного материаловедения стекла и керамики. М., Стройздат, 1971.
42. Бюргановская Г.В., Варгин В.В. Леко Н.Н., Орлов Н.Ф. Действие излучений на неорганические стекла. М., Атомиздат, 1968.
43. Patent 89 1711, English Electric., LTd. McMillan P., Hadson b. June 1963, II.
44. Чеишвили Т. Исследование стекол системы  $MnO-PbO-B_2O_3$  и поверхностных явлений марганецсодержащих стекол. Автор канд. дис. Тбилиси, 1975
45. Курцхалия В.В. , Саруханишвили А.В., Чеишвили Т.Ш. Метод расчёта проводимости пленок, образующихся на поверхности многомарганцевых боратных стекол, Физ. И Хим. Стекла, т. 28, №3, 2002
46. Чеишвили Т.Ш. Особенности термо – и электрофизических свойств стекломатериалов, содержащих оксиды меди и марганца. Georg,Jng, News N2, 2003.
47. Леко В. К. Мазурин О. В. Свойства кварцевого стекла Л., Наука, 1985
48. Павлушкин Н. М. Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла, М., Энергия, 1970
49. Мазалев Л.Я. Боратные стекла. Минск, Изд. АН БССР, 1958
50. Роус Б. Стекло в электронике. М., Сов. Радио, 1969
51. Торопов Н.А. Барзаковский В.П. Лапин В.В. Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1 Двойные системы. М. – Л., Наука, 1985
52. Диаграммы состояния систем тугоплавных оксидов. Справочник Вып.V, ч.1. Двойные системы Л., Наука, 1985



53. Levin E.M., McMurdie N.F. Hall F. P. Phaze diagrams for ceramist. Amer. Ceram. Soc. U.S.A., Columbus, 1956
54. Block S., Burley G., Perloff A., Mason K.D. – I. Res. Nat. Bur, Stand. Vol 62, №3 ,1959
55. Абдулаев Г. К. Мамедов Х. С. ЖСХ, т.22, №4 1981
56. Kshirsagar S.T. A.V. Biswas. I. Phys. Chem. Solids, v.28, №8, 1967
57. Кузнецова М.Г. Исследование физико-химических свойств стекол в системах  $RO-MnO-SiO_2$  и  $RO-MnO-B_2O_3$  и разработка на их основе практических электроизоляционных составов. Автореф. Канд. Дис. Л.ЛТИ.1972
58. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов.Справочник. Т.3 ч.2. Трехкомпонентные несиликатные системы Л., 1979
59. Саруханишвили А.В, Исследование стеклообразования в системе  $MnO-B_2O_3$ . Физика и Химия Стекла 1979 , т.5
60. Саруханишвили А.В. Чеишвили Т.Ш. Биадзе М.А. Некоторые свойства стекол системы  $MnO_2-PbO-B_2O_3$ . Труды ГПИ,1982, № 5 (153)
61. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник т.IV, ч.2 Трехкомпонентные окисленные системы. Л., Наука, 1981
62. Hirashimano., Yoshida T. I. Ceram. Soc. Japan, 85, 5(945)
63. Hirashimano H. Yoshidat. i. cer, Soc. Japan, 85;9 (985).
64. DrareC.F., Smith I.W. P. Wostenholm G.H.,Yates B.J. Non – Cryst. Solids, 43 (1), 1981.
65. Торопов Н.А. Барзаковский В.Н. Бондарь Н.А. Удалов Ю.П. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник Вып. 2. Металл – кислородные соединения. Л., Наука. 1969
66. Рипан Р. Четяну И. Неорганическая химия т.2, М.,Мир. 1972
67. Щукарев С.Ф. Неорганическая химия т.2 М. Высш. Шк., 1974

68. Краткое пособие по химии переходных элементов. Л., Изд. ЛГУ, 1972
69. Роде У.Я. Кислородные соединения марганца М. Изд. АНСССР 1952
70. Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений. М., Металлургия, 1969
71. Справочник химика 2-е изд. Т.1 Л.- М., ГНТИ Хим, Лит. 1963
72. Краткий справочник химика. Составит. Перельман В.И. ГНТИ Хим. Лит.1963
73. Краткий справочник физико – химических величии ( Под ред. Равделя А.А и Пономаровой А.М.) Л., Химия, 1983
74. Физико-химические свойства оксидов. Справочник. Изд. «Металургия», 1978
75. შ. სიღამონიძე, გ. სუპატაშვილი, ს. ადამია. ქიმიის მოკლე ცნობარი. თბილისი, განათლება, 1976
76. Некрасов Б.В. Курс общей химии. М., Госхим изд., 1955
77. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. М., Высшая школа, 1975
78. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М. Мир, 1970
79. Матвеев М.А., Матвеев Г.А, Френкель Б.Н. Расчеты по химии и технологии стекла. Справочное пособие. М., Стройиздат., 1972
80. თ.ჭეიშვილი, ნ. ქუთათელაძე. მეთოდური მითითებანი ლაბორატორიული სამუშაოების ჩასატარებლად სიტალების ტექნოლოგიაში. თბილისი, სპი, 1988
81. ა. სარუხანიშვილი, ნ. ქუთათელაძე. მინის ფიზიკურ-ქიმიური და მეანიკური თვისებები. დამხმარე სახელმძღვანელო. თბილისი, სპი, 1981
82. Павушкин Н.М., Сентюрин Г.Г, Ходаковская Р.Я.Практикум по технологии стекла и ситаллов. М., Стройиздат, 1970

83. Мазурин О.В., Тотеш А.С., Стрельцина М.В. Шваико-Шваиковская Т.П. Теплове расширение стекла. Л., Наука, 1969
84. Чеишвили Т.Ш. Оценка претекающих на поверхности стекол процессов новой электроизмерительной ячейкой. Труды ГТУ, №4(458), 2005
85. Евграфова Н.И. Каган В.Л. Руководство к лабораторным работам по физике, М., Высш. Шк. 1970
86. Практикум по химии и технологии полупроводников. Под ред. Угая Я.Н., М., Высш. Шк. 1978
87. Зерцалова И.Н., Файнберг Е.А., Гречаник Л.А. О характере изменения энергии активации и объёмной электропроводности твердых стекол в связи с механизмом переноса тока. Мат-лы IV Всесоюз. Совец. М. Л., 1964
88. თ. გაბადაძე. სილიკატების ფიზიკური ქიმია. დამხმარე სახელმძღვანელო. თბ., ტექნიკური უნივერსიტეტი, 1977
89. თ. მაჩალაძე. თერმული ანალიზი. თბილისი, „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, 2006
90. Бутт Ю.М., Тимащев В.В. Практикум по химической технологи вяжущих материалов. М., Высш. Шк., 1973
91. Толкачев С.С. Таблицы межплоскостных расстояний. Л., Химия, 1968
92. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний, Л.,Недра, 1966.
93. ASTM, 1982. K/m 5 – 067; 11-407; 16-198; 18-714 და სხვ.
94. Кондратьева В.В. Рентгенометрический определитель боратов. Л. Недра, 1969.
95. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеотехиздат, 1957.
96. ა. სარუხანიშვილი. მინის მიღების თეორიული საფუძვლები. თბილისი, სტუ, 1998
97. Нараи-Сабо. Неорганическая кристаллохимия. Изд. АН Венгрии, Будапешт, 1969.

98. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М., Наука, 1971.
99. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., Стройиздат, 1967.
100. Стрнад З.М. Стеклокристаллические материалы. М., Стройиздат, 1988.
101. Мазурин О.В. Стеклование и стабилизация неорганических стекол.  
Л., Наука, 1978.
102. Выгодский М.Я. Справочник по элементарной математике. Изд. 14-е.  
М., Изд-во Физ. Мат. Лит, 1962.