

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

ნ ი ნ ო ჩ ი ჯ ა ვ ა ძ ე

ბორის, მანგანუმის და სპილენძის ოქსიდების შემცველ  
კომპოზიციებში სტაბილური ელექტრომახასიათებლების  
მქონე მინამასალების მიღება და შესწავლა

სადოქტორო პროგრამა „ქიმიური – და ბიოლოგიური ინჟინერია“  
შიფრი – 0410

დოქტორის აკადემიური ხარისხის  
მოსაპოვებლად წარდგენილი დისერტაციის

ავტორეფერატი

თბილისი  
2018 წ

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის  
ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის  
ქიმიური და ბიოლოგიური ტექნოლოგიების დეპარტამენტი  
სამეცნიერო ხელმძღვანელი: პროფესორი **თეიმურაზ ჭეიშვილი**

რეცენზენტები: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

დაცვა შედგება 2018 წლის ”----26--” -----02-----, ----14-00----- საათზე  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და  
მეტალურგიის ფაკულტეტის სადისერტაციო საბჭოს სხდომაზე,  
კორპუსი -----, აუდიტორია -----  
მისამართი: 0175, თბილისი, კოსტავას 77.

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის  
ბიბლიოთეკაში, ხოლო ავტორეფერატის - ფაკულტეტის ვებ-გვერდზე

სადისერტაციო საბჭოს მდივანი პროფ.

**ზ. გელიაშვილი**

## ნაშრომის ზოგადი დახასიათება

**თემის აქტუალობა:** ელექტროტექნიკური დანიშნულების მასალათა მიმართებაში, მათი მრავალსახეობათა არსებობის განმსაზღვრელი ფაქტორი - ფუნქციონალური დანიშნულებაა, რაც წამყვან თვისებათა ერთობლივობით მიიღწევა. ელექტროტექნიკური მასალების გამოყენების სფეროს განსაზღვრავს: ელექტროგამტარობა, წინააღმდეგობის ტემპერატურული კოეფიციენტი, ვოლტ-ამპერული მახასიათებლები და სხვა. მასალათა ელექტრომახასიათებლებს შორის წამყვანი ელექტროწინააღმდეგობის ტემპერატურული კოეფიციენტი ( $\alpha_T$ ). 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 ჩამონათვლისათვის  $\alpha_T$ -ს ნიშნის და სიდიდის პროგნოზირება შეუძლებელია და ამიტომ ექსპერიმენტული გზით დადგენას მოითხოვს.

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

მსგავსი თვისებების მატარებელი, მაგრამ ამავედროულად ფორების არმქონე ელექტროტექნიკური მასალების ასორტიმენტის გაფართოების მიზნით, ჩვენს მიერ დაიგეგმა და შესრულდა ექსპერიმენტალური ხასიათის სამუშაო, რომლის განხორციელების შედეგად შესაძლებელი გახდა სტაბილური

ელექტრომახასიათებლების მქონე მასალების მიღება მინის და მინაკრისტალური მასალების ტექნოლოგიაში არსებული მიდგომებით - მინის ხარშვით და საჭიროების შემთხვევაში მიღებული მასალების სპეციალური თერმული დამუშავებით.

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

**კვლევის ძირითადი ამოცანები:**

- დადგინდეს მინის წარმოქმნასთან მიმართებაში სტაბილურობით გამორჩეული შედგენილობები  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  და  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემებში და შეფასდეს მათ კაზიმებში მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესები;
- განისაზღვროს სინთეზის შედეგად მიღებული ამორფული და ამორფულ-კრისტალური მასალების მოცულობითი და ზედაპირული ელექტროწინაღობა ფართო ტემპერატურულ ( $20-300^{\circ}C$ ) ინტერვალში და სიმკვრივე;
- შეფასდეს შედგენილობის გავლენა სინთეზირებული მასალების და მათი მიზნობრივი თერმული დამუშავებით ( $450 - 700^{\circ}C$ ) მიღებული პროდუქტების ელექტროთვისებებზე, თერმულ გაფართოებაზე და სტრუქტურულ მოწყობაზე;
- დადგინდეს სტაბილური ელექტრომახასიათებლების მქონე მინამასალების მიღების პირობები.

**კვლევის ობიექტი.** შესწავლის ობიექტად შერჩეული იქნა ორი d-ელემენტის ოქსიდების და ადვილდნობადი მინის წარმოქმნელის - ბორის ანჰიდრიდის შემცველ სამკომპონენტო  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  და  $CuO - MnO - B_2O_3$

სისტემაში და ორ განსხვავებულ ტემპერატურაზე (1000 და 1100°C) სინთეზირებული ამორფული (მინისებრი) და ამორფულ-კრისტალური (მინაკრისტალური) მასალები.

**კვლევის მეთოდები:** ჩატარებული ექსპერიმენტალური ხასიათის სამუშაოში გამოყენებული იქნა ყველა ის ძირითადი მიდგომები, რომლებიც მიღებულია მინის და მინაკრისტალური მასალების მიღების და კვლევის საქმეში. მაღალტემპერატურული სინთეზით მიღებულ მინამასალებს განესაზღვრათ შემდეგი თვისებები: ელექტროწინაღობა ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში, სიმკვრივე, სითბური გაფართოება, ხოლო კაზმებში და მინამასალებში, მათი თერმული დამუშავებისას მიმდინარე პროცესების შეფასებაში, გამოყენებული იქნა თერმული და რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდები.

**ნაშრომის მეცნიერული სიახლე:** დადგინდა მინის წარმოქმნელი და იმ თვითკრისტალდებადი ნაღნობების შედგენილობები, რომლებიც სტაბილურად განმეორებად შედეგს იძლევიან. კერძოდ,  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემაში მინის წარმოქმნელ შედგენილობათა არე შემოსაზღვრება 40, 50 და 60 მოლ. %  $B_2O_3$ -ის შემცველი შედგენილობებით, რომლებშიც  $MnO \leftrightarrow CuO$  ჩანაცვლება 10 – 40 მოლ.% ზღვრებში ხდება.  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  სისტემაში მინის წარმოქმნელ შედგენილობათა არე უფრო მცირეა და შემოიფარგლება 40 და 50 მოლ. %  $B_2O_3$ -ს და 20 მოლ. %-მდე  $CuO$ -ს შემცველობით. შედგენილობებში 20 მოლ. %-ზე მეტი  $Cu_2O$ -ს შემცველობისას წარმოიქმნება მინისებრი ნაღნობები, რომლებიც გადაცივებისას თვითნებურად კრისტალდებიან, ამორფულ-კრისტალური მასალების წარმოქმნით. დადგინდა ხარშვის ტემპერატურის გავლენა მიღებული მინების და მინამასალების თვისებებზე (ელექტროწინაღობა, სიმკვრივე). თერმული და რენტგენოფაზური ანალიზით გამოვლინდა  $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$  სისტემებში მიღებული მასალების ამორფულ - კრისტალური ბუნება და მათში დიფერენცირებული სტრუქტუ-

რული მოწყობის შესაძლებლობა. დადგინდა, რომ მიზნობრივად ჩატარებული თერმული დამუშავება მკვეთრად ცვლის საცდელი ნიმუშების მოცულობით და ზედაპირულ ელექტროგამტარობას, ხოლო ყველა შემთხვევაში სპილენძის ოქსიდების (I, II) კონცენტრაციის ზრდა  $MnO$ -ს ხარჯზე განაპირობებს ელექტროწინაღობის შემცირებას. დადგინდა, რომ ელექტრომახასიათებლების სტაბილურობით ხასიათდებიან  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  სისტემის ის შედგენილობები, რომლებშიც მიიღწევა:  $\%Cu_2O / \%MnO \geq 1,5$ .

**ნაშრომის პრაქტიკული ღირებულება:**  $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$  სისტემაში მიღებულია მინები და მინამასალები, რომლებიც ხასიათდებიან დაბალი აქტივაციის ენერჯის ( $\Delta E \approx 0,1$  ევ), მცირე უარყოფითი ელექტროწინაღობის ტემპერატურული კოეფიციენტის ( $\Delta \alpha_T \approx 0,5 \cdot 10^{-2} K^{-1}$ ) და ელექტროწინაღობათა სტაბილურობით ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში. თერმული დამუშავებით მიიღება მოცულობაში იზოლატორული (მათ შორის დაბალომიანი) და ზედაპირულად ნახევარგამტარი მასალები, რომლებიც ხასიათდებიან მაღალი ტემპერატურამდეგობით (მეტია  $750^\circ C$ ). აღნიშნული შესაძლებელს გახდის მიღებული მასალების გამოყენებას ელექტროტექნიკის ისეთ სფეროებში, სადაც მოთხოვნადია შესაბამის მახასიათებელს თვისებათა მატარებელი რეზისტორული მასალები.

**სამუშაოს მოცულობა და სტრუქტურა:** დისერტაცია მოიცავს 132 გვერდს, 13 ცხრილს და 40 ნახაზს. დისერტაცია შედგება შესავლისაგან, ლიტერატურის მიმოხილვისაგან, ექსპერიმენტალური ნაწილისაგან (ექვსი ქვეთავი), დასკვნისა და გამოყენებული ლიტერატურის ნუსხისაგან.

## Tavi I. L i t e r a t u r i s m i m o x i l v a

ლიტერატურის მიმოხილვა მოიცავს ექვს ქვეთავს და მასში წარმოდგენილია ვრცელი მასალა მანგანუმის, სპილენძის და ბორის ოქსიდების, როგორც მინის ტექნოლოგიაში გამოყენების თაობაზე, ასევე მონაცემები მათი მონაწილეობით შედგენილი სისტემების მდგომარეობათა დიაგრამების, შესაბამის ბინარულ - სამკომპონენტთან სისტემაში მინის წარმოქმნასთან დაკავშირებით და სხვა საკითხთა გარშემო.

მოყვანილია მანგანუმის და სპილენძის გამოყენების სფეროები მინის ტექნოლოგიაში, რომელთაგან წამყვანი – მათი ფართო გამოყენებაა განსხვავებული ფუძის მინების, ჭიქურების და მინანქრების შეფერვის საკითხებში. განხილულია ორივე d-ელემენტის ნადნობებში ვალენტური სახეცვლილება, მათი შედგენილობიდან და სინთეზის გარემოდან გამომდინარე. გამოიყო საკითხები, რომლებშიც წარმოდგენილია მინამასალების მიღების ტემპერატურის გავლენა სპილენძის და მანგანუმის კატიონების შესაძლო სახეცვლილებაზე. ასევე განიხილება პოლივალენტური ელემენტების ურთიერთგავლენა, მათი დაჟანგულობის რიცხვიდან გამომდინარე. ცალკე საკითხად გამოიყო მანგანუმის და სპილენძის მონაწილეობით ფერადი პიგმენტების, სმალტების და მოზაიკის მიღების შესაძლებლობა და ასევე მათი გამოყენების საკითხები ტექნიკური დანიშნულების მასალების მისაღებად. კერძოდ, აღინიშნა მანგანუმის ოქსიდების ფართო გამოყენება ადვილადდნობად და ქიმიურად მდგრად მინანქრებში, ელექტროშედულებისათვის გამოყენებულ ფლუსებში, რადიაციის მიმართ მგრძობიარე (ე.წ. დოზიმეტრიულ) მინებში და სხვ. ნაჩვენებია, რომ მანგანუმის და სპილენძის ოქსიდების შემცველი სილიკატური ფუძის მინები შეისწავლებოდა მათში მოსალოდნელი ზედაპირული ელექტროგამტარობის და ელექტრონებით დენგადატანის მექანიზმის რეალიზაციის შესაძლებლობიდან გამომდინარე.

ცალკე ქვეთავად არის წარმოდგენილი ბორის ანჰიდრიდის გამოყენება სხვადასხვა დანიშნულები ისეთი სილიკატური ფუძის მინამასალების მიღების საქმეში, როგორცაა დაბალი გაფართოების კოეფიციენტის მქონე მინანქრები, ჭიქურები და მინები (ე.წ. „ვიკორი“) და სხვა. ისეთი მინებიდან, რომლებშიც ბორის ანჰიდრიდი ძირითად მინის წარმომქმნელია, მოყვანილია ნეიტრონების შთანთქმელი და რენტგენის სხივების მიმართ გამჭირვალე ( $BeO$ -ს შემცველი) მინები ოპტიკური მინები ( $RO$  და  $La_2O_3$  ოქსიდებთან ერთად), ადვილდნობადი შესარჩილი მინები და მინაკრისტალური მასალები და სხვა.

ლიტერატურულ მიმოხილვაში ასევე განხილულია სამეცნიერო შრომები და საცნობარო მონაცემები მანგანუმის, სპილენძის და ბორის ოქსიდების მონაწილეობით შედგენილ სისტემებთან მიმართებაში. ნაჩვენებია, რომ შედარებით კარგადაა შესწავლილი მდგომარეობათა დიაგრამა  $MnO - B_2O_3$  სისტემაში, ხოლო ნაკლებად  $CuO - B_2O_3$  და მით უფრო  $CuO - MnO$  სისტემისათვის. აგრეთვე განხილულია მინის წარმოქმნის შესწავლის შედეგები სპილენძის და მანგანუმის ოქსიდებიან ორ- და სამკომპონენტთან ბორატულ სისტემებში და აღინიშნა, რომ 3d-ელემენტთა ოქსიდების შეტანა ბორატულ მინებში განაპირობებს მათ თვისებათა თავისებურებას, რაც მათი ოდენობის ზრდით გამოწვეულ ხარისხობრივი მაჩვენებლების რადიკალურ ცვლილებებში გამოიკვეთა.

ლიტერატურის მონაცემებზე დაყრდნობით განხილულია ლითონი-ჟანგბადი ( $Mn - O_2$  და  $Cu - O_2$ ) მდგომარეობათა დიაგრამები, ტემპერატურის ცვლილებებით გამოწვეული სპილენძისა და მანგანუმის ოქსიდების გარდაქმნათა მექანიზმი, ასევე ბორის, მანგანუმის და სპილენძის ოქსიდურ ნაერთთა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.

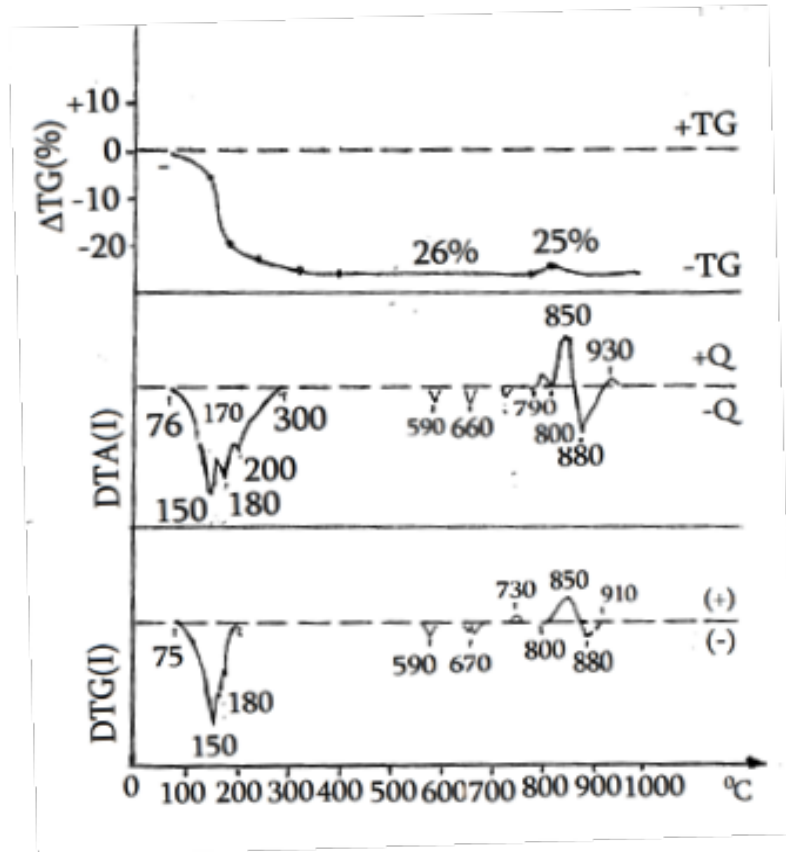
ლიტერატურაში არსებული მასალების კრიტიკული შეფასებისა და განსჯის საფუძველზე განისაზღვრა კვლევის პერსპექტიული მიმართულება: განხორციელდეს ორი d-ელემენტის – სპილენძის და მანგანუმის ოქსიდების შემცველი ბორატული მინების სინთეზი და კვლევა, რათა დადგინდეს მათი პერ-



სპექტიულობა, ელექტროტექნიკური დანიშნულების და მახასიათებელი პარამეტრების სტაბილურობით გამორჩეული მასალების მიღების თვალსაზრისით.

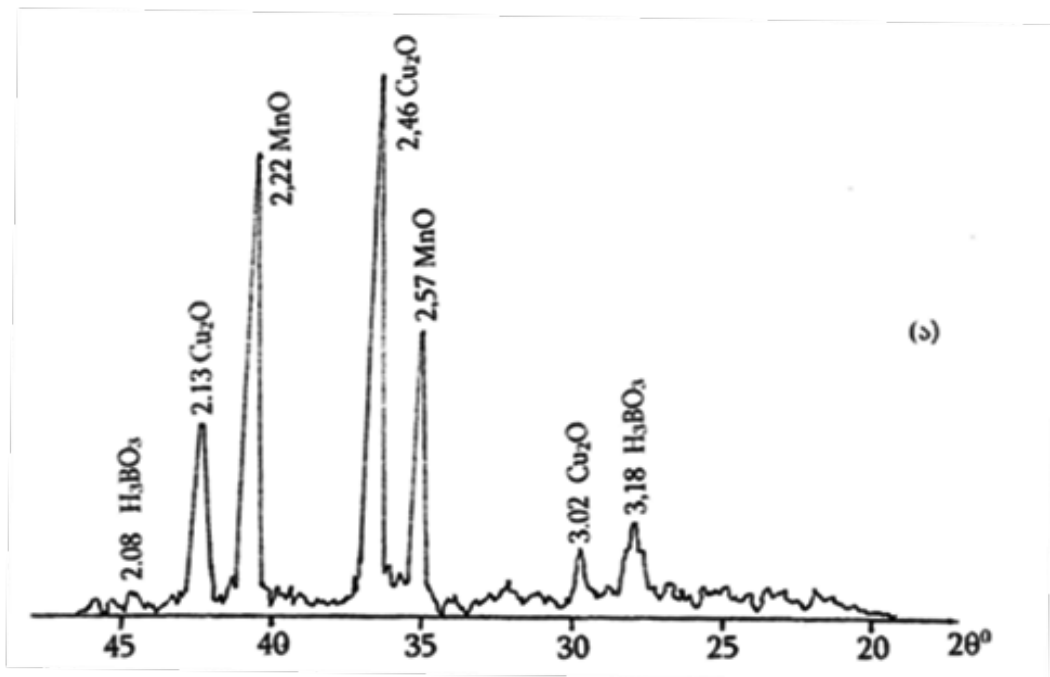
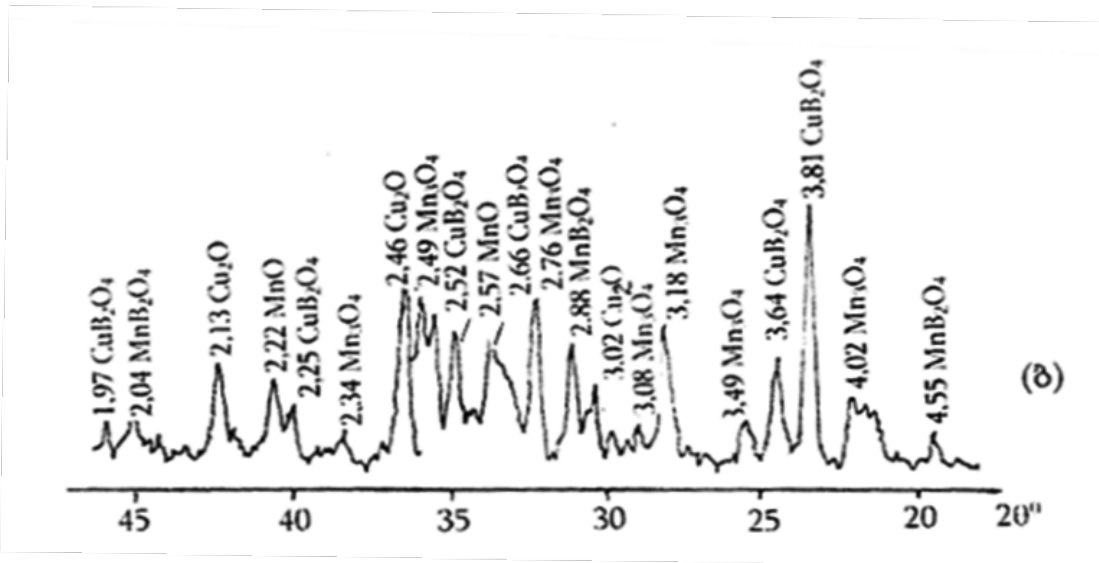
## Tavi II. Eeqsper i ment i s Sedegebi da maTi Cjansj a

**კვლევის მეთოდიკა.** აღწერილია კაზმის შემადგენლად გამოყენებული მასალების რაობა, მათი აწონვის და კაზმის არევის თავისებურებანი, შედგენილობათა ხარშვა-ამომუშავების და ნიმუშების მოწვა – მომზადებისას გამოყენებული მოწყობილობა და მეთოდები. აღწერილია მინის სიმკვრივის დადგენის, დილატომეტრიული პარამეტრების მიღების, ელექტროჩინალობის განსაზღვრის და მახასიათებელი პარამეტრების გათვლის ხერხები და მეთოდები.



ნახ. 1.  $10CuO \cdot 40MnO \cdot 50B_2O_3$  შედგენილობის კაზმის თერმული ანალიზის შედეგები.

მოყვანილია თერმული და რენტგენოფაზური ანალიზების ჩატარებისას მიღებული პარამეტრები და შედეგების დამუშავება-წარმოდგენის მეთოდები.



ნახ. 2.  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  შედგენილობის კაზმის (ა) და მისი 850°C-ზე თერმოდამუშავებით მიღებული პროდუქტების (ბ) რენტგენოგრამის ფრაგმენტები

**$Cu_2O - MnO - B_2O_3$  და  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემებში მინამასალების  
სინთეზი და საკვლევი შედგენილობების შერჩევა**

საკვლევი ობიექტად შერჩეულ  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  და  $CuO - MnO - B_2O_3$   $B_2O_3$  სისტემებში ჩატარებული ხარშვებით დადგინდა ის შედგენილობები, რომლებიც სტაბილურად უზრუნველყოფენ მინამასალების მიღებას 1000 და 1100°C ტემპერატურებზე განხორციელებული სინთეზით.

**ცხრილი 1. საკვლევი მინამასალების ქიმიური შედგენილობა და სინთეზის შედეგები**

N	სერია (მოლეკულ. ფორმულა)	ინდექსი	ოქსიდების შემცველობა, მოლ. %				1000 და 1100°C სინთეზის შედეგი
			$Cu_2O$	CuO	MnO	$B_2O_3$	
A	$xCuO \cdot (4-x)MnO \cdot 6B_2O_3$	OMB- 136	-	10	30	60	მინა
		OMB- 226	-	20	20	60	მინა
		OMB- 316	-	30	10	60	მინა
B	$xCuO \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$	OMB- 145	-	10	40	50	მინა
		OMB- 235	-	20	30	50	მინა
		OMB- 325	-	30	20	50	მინა
		OMB- 415	-	40	10	50	მინა
C	$xCuO \cdot (6-x)MnO \cdot 4B_2O_3$	OMB- 154	-	10	50	40	მინა
		OMB- 244	-	20	40	40	მინა
		OMB- 334	-	30	30	40	მინა
		OMB- 424	-	40	20	40	მინა
		OMB- 415	-	50	10	40	მინა
B'	$xCu_2O \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$	PMB- 145	10	-	40	50	მინა
		PMB- 235	20	-	30	50	მინა
		PMB- 325	30	-	20	50	კრ. ნად.
		PMB- 415	40	-	10	50	კრ. ნად.
C'	$xCu_2O \cdot (6-x)MnO \cdot 4B_2O_3$	PMB- 154	10	-	50	40	მინა
		PMB- 244	20	-	40	40	მინა
		PMB- 334	30	-	30	40	კრ. ნად.
		PMB- 424	40	-	20	40	კრ. ნად.
		PMB- 415	50	-	10	40	კრ. ნად.

აღნიშვნები: კრ. ნადნ – ნადნობები გადაცივებისას თვითნებურად კრისტალდება;  
მინა – შავი ფერის ერთგვაროვანი მინა

საკვლევად შერჩეული  $CuO - MnO - B_2O_3$  (სამი სერია - 40, 50 და 60 მოლ. %  $B_2O_3$  შემცველობით) და  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  (ორი სერია - 40 და 50 მოლ. %  $B_2O_3$  შემცველობით) სისტემების შედგენილობები, და მათი სინთეზის შედეგები ცხრილ 1-შია წარმოდგენილი.

საკვლევ შედგენილობათა კაზმების თერმული ანალიზი ჩატარდა რამოდენიმე განსხვავებული შედგენილობის კაზმისათვის და აღმოჩნდა, რომ ისინი გარკვეულ მსგავსებას ავლენენ. DTA-მრუდზე ფიქსირდება დაბალტემპერატურული (75-300°C) და საშუალო ტემპერატურული (590-750°C) ენდოფექტები, ხოლო 800-930°C ინტერვალში - მძლავრი ეგზოფექტი, რომელიც ინტენსივობით გამორჩეულ ენდოფექტში გადადის. TG-მრუდის მიხედვით წონის მაქსიმალური კლება 75-200°C ინტერვალზე მოდის, რაც კაზმში  $B_2O_3$  -ის შემცველი ნედლეულის -ბორის მჟავის დაშლას უნდა უკავშირდებოდეს (ნახ. 1).

საწყისი კაზმის და მისი 850°C-ზე დამუშავებით მიღებული შეცხობილი მასის რენტგენოგრაფიული ანალიზის შედეგების შედარებით გამოვლინდა წარმოქმნილ კრისტალურ ნაერთთა მრავალფეროვნება. თერმულად დამუშავებულ კაზმში დაფიქსირდა ბორატული ნაერთები ( $CuB_2O_4$  და  $MnB_2O_4$ ),  $MnO$ -ს თერმული გარდაქმნით მიღებული  $Mn_3O_4 (Mn^{2+} Mn^{4+} O_4)$  და საწყის კაზმში ნედლეულად აღებული  $MnO$  და  $Cu_2O$  სახეუცვლელი ნაერთები (ნახ. 2).

საკვლევ კომპოზიციებში შემავალი ოქსიდების კრისტალო-ქიმიური პარამეტრებისა და  $B_{M-O}$  ერთეული ბმის (კატიონი-ჟანგბადი) სიმტკიცეთა გათვალისწინებით. ჩატარდა მინის წარმოქმნის შედეგების შეფასება და გამოთქმულია მოსაზრება  $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$  სისტემის მინამასალების სტრუქტურის შესაძლო მოწყობის თაობაზე. კერძოდ, საკვლევ შედგენილობის მინამასალებში პირველ რიგში წარმოიქმნება მანგანუმბორატული დაჯგუფებები და მანგანუმის კატიონების მინის სტრუქტურაში სრულად ჩაბმის შემდეგ მოსალოდნელი ხდება სპილენძშემცველი ბორატული დაჯგუფებების წარმო-

ქმნა, თუ თავისუფალი ჟანგბადის რაოდენობა საკმარისი იქნება  $Cu^+$  კატიონის  $Cu^{2+}$  კატიონში გადასვლისათვის. სხვა შემთხვევაში ადგილი უნდა ქონდეს  $Cu_2O$ -ს ინდივიდუალური ნაერთის სახით გამოყოფას. აღნიშნულის განმსაზღვრელი კიდევ ერთი ფაქტორად მასალების სინთეზის ტემპერატურა, შეიძლება იყოს, რაც განსაზღვრავს ორი განსხვავებული  $Cu^+$  (მოდულიკატორი) და  $Cu^{2+}$  (ინტერმედიანტი) კატიონის არსებობის, რადგან 1025-1050°C ინტერვალში მოსალოდნელია შემდეგი გარდაქმნების არსებობა:



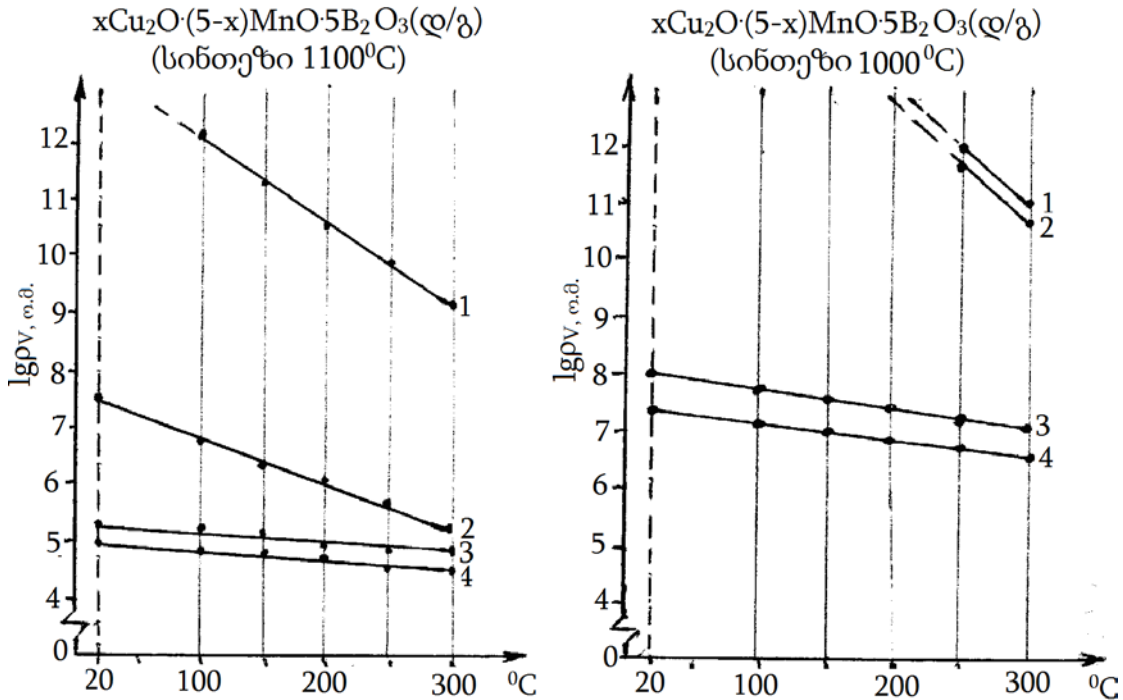
### **$Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$ სისტემის მინამასალების ელექტროწინალობაზე სინთეზის და სითბური დამუშავების პირობების გავლენა**

მიღებულ მასალათა თვისებებზე სინთეზის ტემპერატურის მოსალოდნელი (ნავარაუდევ) გავლენა სრულად მათ ელექტროწინალობაზე აისახა, რაც ნახ.3-ზე წარმოდგენილი „lg  $\rho_V - t$ “ დამოკიდებულებათა ამსახველი წრფეთა განლაგებით დაფიქსირდა – სინთეზის ტემპერატურის ზრდა რამოდენიმე რიგით ამცირებს იდენტური შედგენილობის მასალათა ელექტროწინალობას.

მასალათა სტრუქტურული მოწყობისა და კიდევ ერთ ფაქტორს წარმოადგენს თერმული დამუშავება. თერმული ანალიზით გამოვლინდა, რომ  $Cu_2O$  და  $CuO$  შემცველ შედგენილობათა დიფერენციალურ-თერმული ანალიზის (DTA) მრუდთა სვლისათვის დამახასიათებელია 610 – 1000°C ინტერვალში ორი მკაფიო თერმოეფექტის არსებობა დაფიქსირდა: ეგზოეფექტი-მაქსიმუმით 740-750°C-ზე და ენდოეფექტი-მაქსიმუმით 880-900°C-ზე (ნახ. 4).

აღნიშნულის დასტური მიღებული იქნა  $Cu_2O$  და  $CuO$ -ს შემცველი ორი შედგენილობის (PMB-145 და OMB-145) მინების თერმული დამუშავებით, რაც 450-

700°C ინტერვალში განხორციელდა. თერმული დამუშავება ცვლის მასალათა ელექტროწინალობას, რაც განსაკუთრებით შესამჩნევია  $CuO$ -ს შემცველი OMB-145 შედგენილობისათვის (ნახ. 5).

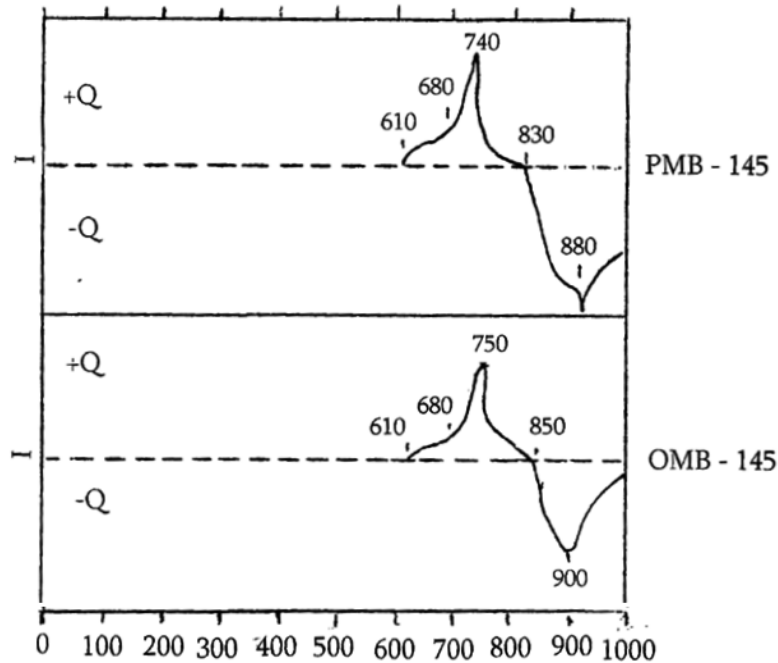


ნახ. 3. 1100 $^{\circ}C$ -ზე სინთეზირებული  $xCu_2O \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$

სერიის მინამსალების  $\lg \rho_V - t$  დამოკიდებულება.

$Cu_2O$ -ს შემცველობა (მოლ.%): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40.

თერმული დამუშავების ტემპერატურის გავლენა განსაკუთრებით ძლიერია 700 $^{\circ}C$ -ზე, მაგრამ იმ თავისებურების გათვალისწინებით, რომ საწყის (თერმული დამუშავების გარეშე) და თერმულად დამუშავებული ნიმუშების ელექტროწინალობათა შორის განსაკუთრებით დიდი სხვაობა დაფიქსირდა OMB – 145 შედგენილობისათვის. შედგენილობასთან მიმართებაში ზოგადად დაფიქსირდა  $CuO$  და  $Cu_2O$  შემცველობის ზრდით გამოწვეული ელექტროწინალობათა შემცირების ტენდენცია, რაც ნაკლებად ვლინდება  $Cu_2O$ -ს შემცველ მანგანუმ-ბორატულ შედგენილობებში. აღნიშნული საკვლევი მინების სტრუქ-



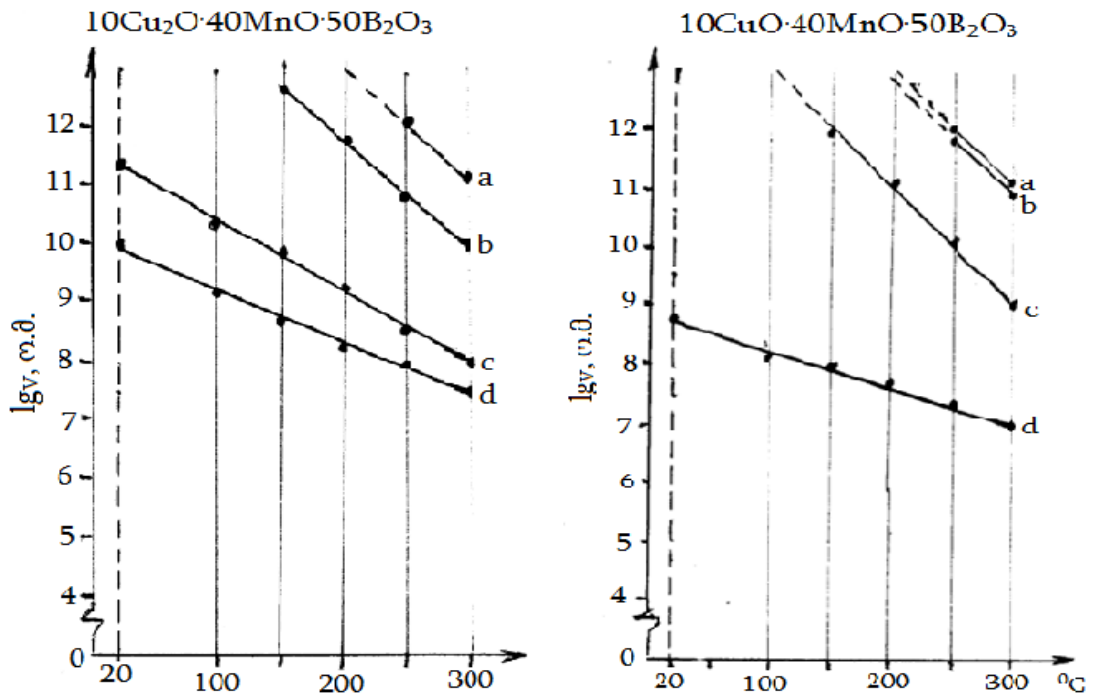
ნახ.4.  $Cu_2O$  და  $CuO$  შემცველი ბორმანგანუმიანი მინების თერმოგრამები (DTA) მრუდები.

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

ტურული გარდაქმნების ხარისხით უნდა ყოფილიყო გამოწვეული, რადგან საწყისი მდგომარეობისათვის,  $Cu_2O$ -ს შემცველი მინებისათვის (ქანგბადის დეფიციტის პირობებში) მოსალოდნელია უფრო ღრმად დიფერენცირებული სტრუქტურა, ვიდრე  $CuO$ -ს შემცველ მინებში შეიძლება იყოს. ვინაიდან თერმული დამუშავება მასალათა დიფერენციაციის დონის ამაღლებას უნდა იწვევდეს -  $CuO$ -ს შემცველი „მოწესრიგებელი“ მინების სტრუქტურაზე მისი გავლენა უფრო მკვეთრი იქნება, ვიდრე აღნიშნულს ადგილი აქვს  $Cu_2O$ -ს შემცველ შედგენილობებში.

**თერმული დამუშავების გავლენა საკვლევ მასალათა ფაზურ  
შედგენილობაზე, ზედაპირულ ელექტროგამტარობაზე და სითბურ  
გაფართოებაზე**

თერმული დამუშავებით გამოწვეული საკვლევ მასალათა სტრუქტურათა გარდაქმნის შესაძლებლობა გამოვლინდა რენტგენოფაზური ანალიზით, რომელიც ჩაუტარდა  $x\text{Cu}_2\text{O}(\text{CuO}) \cdot (5-x)\text{MnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  სერიის ზღვრულ 10 და 40 მოლ. %  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{CuO})$  და შესაბამისად 40 და 10 მოლ. %  $\text{MnO}$  შემცველ ოთხ შედგენილობას (50 მოლ. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  მუდმივობისას). ოთხივე შედგენილობის მინამასალების რენტგენოგრამის ფრაგმენტები, მათში წარმოქმნილი კრისტალური ფაზების იდენტიფიკაციის შედეგებით, მოყვანილია დისერტაციაში შესაბამისი გრაფიკული მასალის სახით. იგივე შედეგების ამსახველი მასალა ავტორეფერატში წარმოდგენილია ცხრილი 2-ის სახით.



ნახ. 5. თერმოდამუშავების გავლენა PMB-145 (ა) და OMB-145(ბ) შედგენილობის მინების ელექტროწინალობაზე  
a -საწყისი მინა; თერმული დამუშავება: b – 450°C, c - 600°C, d - 700°C (ხანგრძლივობა 6 სთ).



**ცხრილი 2. თერმულად დამუშავებული  $10Cu_2O(CuO) \cdot 40MnO \cdot 50B_2O_3$  და  $40Cu_2O(CuO) \cdot 10MnO \cdot 50B_2O_3$  შედგენილობის მინამასალების ფაზური შედგენილობა**

N	შედგენილობა (ინდექსი) და ნიმუშის საწყისი მდგომარეობა	თ/დ <sup>(1)</sup> , °C	იდენტიფიც. კრისტ. და ამორფ. ფაზები <sup>(2)</sup>
1	$10(CuO) \cdot 40MnO \cdot 50B_2O_3$ (OMB – 145) მიწა	700	(ა) $Cu_2O$ , (ბ) $CuB_2O_4$ (გ) $MnB_2O_4$ , (დ) RAF
2	$40(CuO) \cdot 40MnO \cdot 50B_2O_3$ (OMB – 415) მიწა	700	(ა) $Cu_2O$ , (ბ) $CuB_2O_4$ (გ) $MnB_2O_4$ (დ) $Mn_3(BO_3)_2$ , RAF
3	$10Cu_2O \cdot 40MnO \cdot 50B_2O_3$ (PMB – 145) მიწა	700	(ა) $Cu_2O$ , (ბ) - (გ) $MnB_2O_4$ , (დ) RAF
4	$40Cu_2O \cdot 10MnO \cdot 50B_2O_3$ (PMB – 415) ნადნობის თვითდაკრის-სტალებით მიღებული მინამასალა	საწყისი (თ/დ-ს გარეშე)	(ა) $Cu_2O$ , (ბ) - (გ) -, (დ)-RAF

შენიშვნა: (1) -თერმული დამუშავება; (2) იდენტიფიცირებული კრისტალური და ამორფული ფაზები -(ა)  $Cu_2O$  კრ. (ბ)  $Cu_2B_2O_4$  კრ., (გ)  $MnB_2O_4$  კრ., (დ)  $Mn_3(BO_3)_2$  კრ., RAF - რენტგენო-ამორფული ფაზა.

**ცხრილი 3. PMB-145, PMB-415, PMB-415 შედგენილობის მინამასალების და თერმული დამუშავებით ( $a / \rho$ ) მიღებული პროდუქტების სითბური მახასიათებლები**

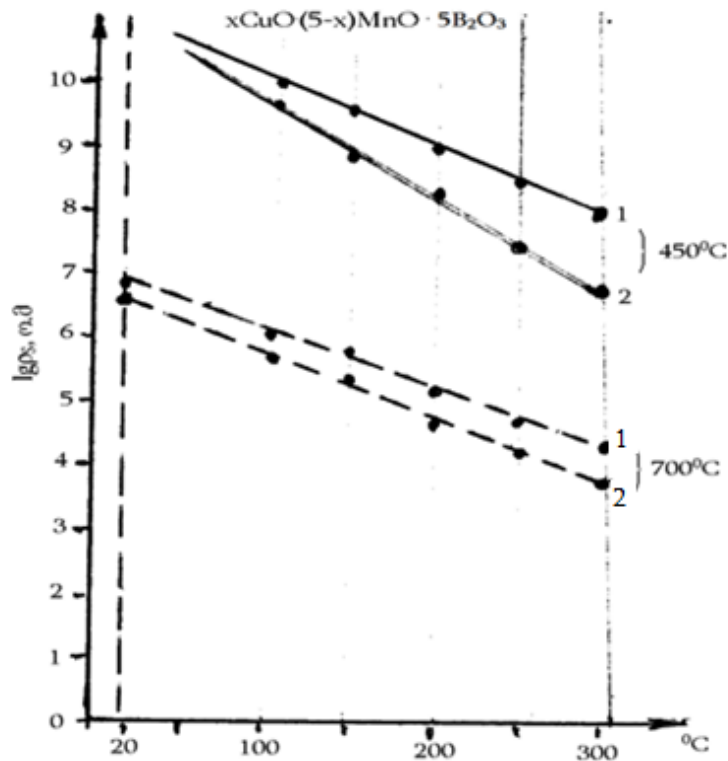
N	მიწის (მინამასალის) ინდექსი	ნიმუშის თბური წარსული	მახასიათებლები და მათი მნიშვნელობა			
			$\alpha_{საშ.}(^{\circ}C^{-1})$ 100-400°C ინტერვალი	$\alpha_{საშ.}(^{\circ}C^{-1})$ 400-800°C ინტერვალი	T <sub>g</sub> , °C	T <sub>f</sub> , °C
1	PMB – 145 „ - “	საწყისი თ/დ 600°C	$100 \cdot 10^{-7}$ $120 \cdot 10^{-7}$	- -	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 -

(\*) -  $\alpha$  - სითბური გაფართოების ხაზობრივი კოეფიციენტი  
 $T_g$  - გამინების ტემპერატურა;  $T_f$  - ტრანსფორმაციის ტემპერატურა ;  
 (-) - არ გაითვლება

ორი განსხვავებული სერიის,  $Cu_2O$  ან  $CuO$  შემცველი) მინების მიზნობრივად განხორციელებული თერმული დამუშავებით, მიღებული იქნა მინამასალები, რომელთა კრისტალიზაციის პროდუქტთა შორის არსებობს როგორც მსგავსება, ასევე განსხვავება. საკვლევად აღებული ოთხი შედგენილობიდან, მათი სინთეზის შედეგებიდან გამომდინარე, სამი წარმოადგენს მინას (PMB – 145, PMB – 415 და PMB – 145 შედგენილობებს), ხოლო ერთი (PMB-415)-თვითნებურად დაკრისტალელებული ნაღობიდან წარმოქმნა. თუ შევადარებთ სამი მინის მიმართებაში მიღებულ შედეგებს, შეგვიძლია გამოვყოთ ის ფაქტი, რომ თერმული დამუშავება განაპირობებს ამორფული მინის გადასვლას მინაკრისტალურ მასალაში, რადგან ყველა მათგანის რენტგენოგრამაზე გამოვლინდა რენტგენოამორფული ფაზის (RAF) და კრისტალური ნაერთების თანარსებობა. თუ ვიმსჯელებთ კრისტალურ ფაზათა რაოდენობიდან გამომდინარე - თერმული დამუშავება განაპირობებს ამორფული მინის გარდაქმნას პოლიკრისტალურ ამორფულ-კრისტალურ (მინაკრისტალურ) მასალაში. კიდევ ერთი განსხვავებული შეფასებით ადგილი აქვს კომპოზიციური მასალის წარმოქმნას (ცხრ. 2).

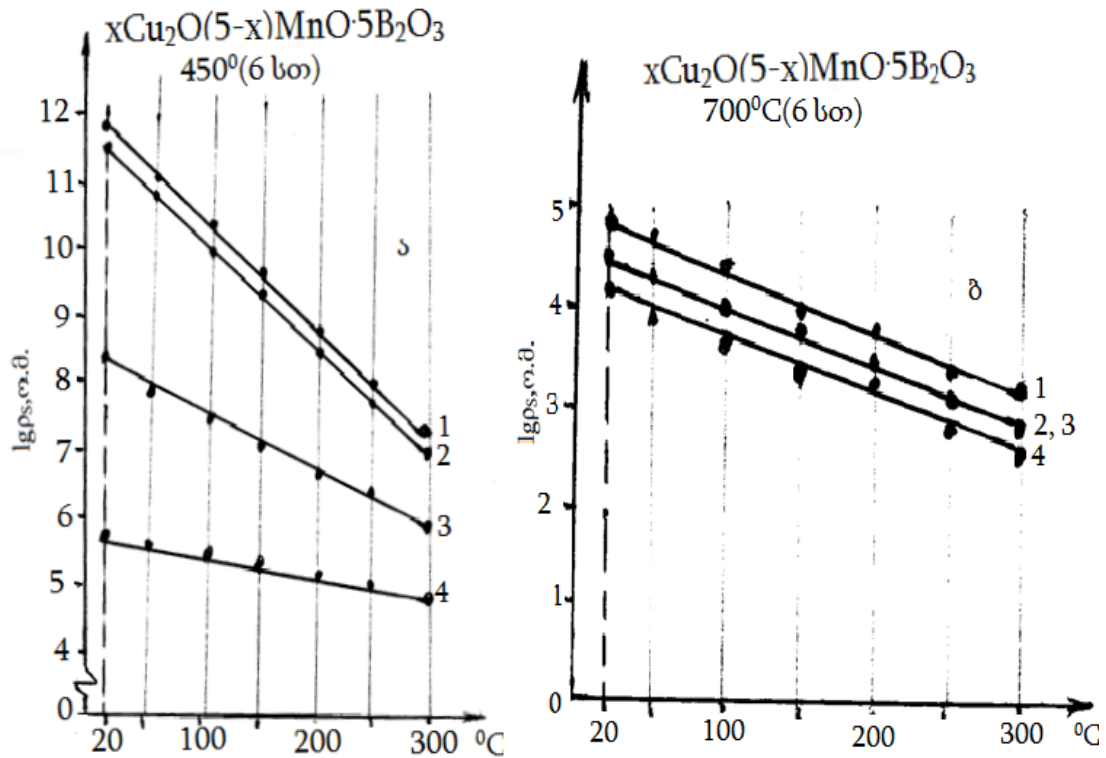
კრისტალურ ფაზათა სახეობა იდენტიურია  $CuO$ -ს შემცველი ორივე (OMB-145 და OMB-415) მასალისათვის: კრისტალიზაციის პროდუქტები წარმოდგენილია სპილენძის(I) ოქსიდით, სპილენძის(II) და მანგანუმის (II) ბორატებით. გარკვეული მსგავსება დაფიქსირდა  $Cu_2O$ -ს შემცველი PMB – 145 (მინა), PMB – 415 (თვითკრისტალეზადი ნაღობიდან მიღებული მასალა) შედგენილობის მასალების თერმული დამუშავების შემდეგ წარმოქმნილ კრისტალიზაციის პროდუქტებთან მიმართებაში - ორივე მათგანში წამყვანი კრისტალური ფაზა  $Cu_2O$ -ა ის ნაერთი, რომლითაც კაზმში/მინაში შეიტანება სპილენძი(I) ოქსიდი. ამავე დროს, მანგანუმის ოქსიდის სიჭარბით (40 მოლ. %) გამორჩეულ PMB – 145 შედგენილობის მასალაში წამყვან კრისტალურ ფაზად  $Mn_2B_2O_4$ -ია წარმოდგენილია ცხრ. 2-ში.

ექსპერიმენტის შედეგებიდან გამომდინარე, დადგინდა, რომ თერმული დამუშავების შედეგად მიიღწევა საკვლევი მინამასალების სტრუქტურული მოწყობის ცვლილება, რაც თვისებათა შეცვლის საწინდარი შეიძლება ყოფილიყო. აღნიშნული გამოავლინა თერმული დამუშავებით გამოწვეულმა, როგორც მოცულობითი, ასევე ზედაპირული ელექტროწინალობათა ცვლილებამ და სითბური გაფართოების შედარებითმა შესწავლამ. ელექტროწინალობათა მიმართებაში მიზნობრივად ჩატარებულმა ექსპერიმენტმა მოიცვა  $CuO$  და  $Cu_2O$  შემცველი შედგენილობები, კერძოდ 50 მოლ. %  $B_2O_3$ -ის შემცველი სერიები.  $xCuO \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$  სერიიდან შეირჩა ზღვრული, 10 და 40 მოლ. %  $CuO$ -ს შემცველი, შედგენილობები. იგივე ჭრილის, მაგრამ  $Cu_2O$ -იან  $xCu_2O \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$  სერიაში.  $Cu_2O$ -ს რაოდენობა 10, 20, 30 და 40



ნახ. 6. თერმული დამუშავების ტემპერატურის გავლენა 10(1) და 40(2) მოლ.%  $CuO$ -ს შემცველი მინების ზედაპირულ ელექტროწინალობაზე

მოლ. % შეადგენდა. თერმული დამუშავებით გამოწვეული ელექტროწინალობათა ცვლის ამსახველი ექსპერიმენტალური მასალა წარმოდგენილია ნახ. 6 და ნახ. 7-ზე, ხოლო სითბური გაფართოებასთან მიმართებაში არსებული მსგავსობისა და რადიკალური ცვლილების ამსახველი შედეგები წარმოდგენილია ცხრ. 3-ში.



ნახ. 7.  $450^{\circ}\text{C}$  (ა) და  $700^{\circ}\text{C}$  (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.%  $\text{Cu}_2\text{O}$

შესაბამისი „ $\Delta l - t$ “ დილატომეტრული მრუდების ანალიზით მიღებული და ცხრ. 3-ში წარმოდგენილი მონაცემები შემდეგი ზოგადი დასკვნების გაკეთების საშუალებას იძლევა:

- შედგენილობებში  $\text{MnO}$ -ს ჩანაცვლება  $\text{Cu}_2\text{O}$ -თი ამცირებს გაფართოების ხაზობრივი კოეფიციენტის ( $\alpha$ ) საშუალო მნიშვნელობებს და 50 მოლ. %

$B_2O_3$  შემცველი სერიისათვის,  $\alpha$ -ს კლების ტენდენციის ამსახველი რიგი შემდეგია: PMB-145 > PMB-235 > PMB-415;

- თერმული დამუშავება ( $600^\circ\text{C}$ , 3 სთ) ზოგადად ზრდის  $\alpha$ -ს მნიშვნელობებს, რაც განსაკუთრებით 20 და 30 მოლ.%  $Cu_2O$  შემცველი შედგენილობების შემთხვევაში გამოვლინდა. PMB-235 და PMB-325 შედგენილობის თერმულად დამუშავებული ნიმუშებისათვის  $\alpha_{\text{საშ}}$  სიდიდეები. აღებული  $400\text{--}800^\circ\text{C}$  ინტერვალისათვის, 2,5-ჯერ აღემატება  $100\text{--}400^\circ\text{C}$  ინტერვალში ათვლილი  $\alpha_{\text{საშ}}$  მნიშვნელობებს;

- შესწავლილ მინამასალებში გამინების ( $T_g$ ) და ტრანსფორმაციის ( $T_f$ ) სიდიდეთა მნიშვნელობების თანხვედრა მათი სტრუქტურული მოწყობის (ძირითადი სტრუქტურული ერთეულების ნაირსახეობა) მსგავსების შესაძლებლობაზე მიუთითებს, როდესაც შედგენილობა და თერმული დამუშავების პარამეტრები მათში წარმოქმნილი კრისტალური ფაზების თანაფარდობის განმსაზღვრელი ფაქტორები ხდება.

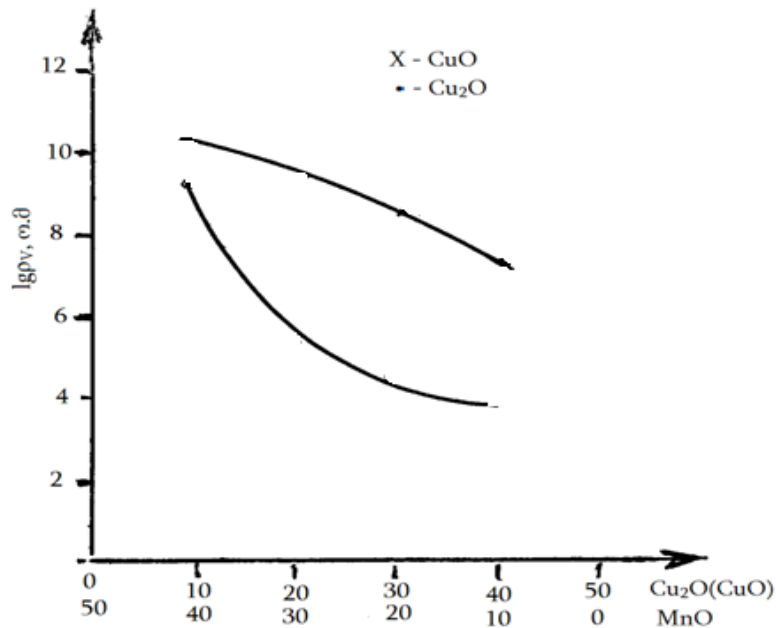
თერმული დამუშავებით გამოწვეული სტრუქტურული გარდაქმნები გამოვლინდა  $Cu_2O$  და  $CuO$ -ს შემცველი ბორმანგანუმიანი მინამასალების ზედაპირული ელგამტარობის შესწავლით.  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემის მიწებთან მიმართებაში დადგინდა, რომ ტემპერატურის გავლენა უფრო ძლიერად აისახება ზედაპირული წინაღობის სიდიდეებზე; ნაკლებად ცვლის წინაღობათა მნიშვნელობებს  $CuO \leftrightarrow MnO$  ფართო (10 – 40 მოლ.%) ზღრებში განხორციელებული ჩანაცვლება (ნახ. 6).  $Cu_2O$ -ს შემცველი მასალები  $Cu_2O$ -ს კონცენტრაციათა ზრდის პირობებში ავლენენ ზედაპირულ წინაღობათა შემცირებისადმი მკვეთრ მიდრეკილებას დაბალტემპერატურული დამუშავების დროს ( $450^\circ\text{C}$ ), ხოლო ზედაპირული წინაღობა ნაკლებად იცვლება მაღალტემპერატურული ( $700^\circ\text{C}$ ) დამუშავებისას (ნახ. 7).

**შედგენილობის გავლენა  $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$   
სისტემებში მიღებული მინამასალების ელექტროწინალობაზე და  
სიმკვრივეზე**

მინამასალების ელექტროწინალობაზე შედგენილობის გავლენის დასადგენად შესწავლილი იქნა 40, 50 და 60 მოლ. %  $B_2O_3$ -ის შემცველი  $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$  სისტემის მინები და მინამასალები. დადგინდა, რომ მოცულობით ელექტროწინალობებზე შედგენილობის გავლენა ორმაგი ხასითისაა: ის დამოკიდებულია მინის წარმომქმნელის ( $B_2O_3$ ) რაოდენობაზე, მაგრამ ძირითადად განისაზღვრება  $Cu_2O \leftrightarrow MnO$  და  $CuO \leftrightarrow MnO$  ჩანაცვლების დონით. შედგენილობებში, რომლებშიც სპილენძი(II) ოქსიდია წარმოდგენილი,  $MnO$ -ს შემცველობის შემცირება და  $CuO$ -ს კონცენტრაციის ზრდა ელექტროწინალობათა მკვეთრ და თითქმის სწორხაზოვანი ხასიათის ცვლილებას (შემცირებას) იწვევს.  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  სისტემის მინამასალებში,  $Cu_2O$ -ს კონცენტრაციის ზრდა ამცირებს მოცულობითი წინალობის მნიშვნელობებს, მისი 20 მოლ. %-იანი შემცველობამდე, რის შემდეგაც ტენდენცია შენარჩუნებულია, მაგრამ ნაკლებად მკვეთრია (ნახ. 8). მაშასადამე, მინის წარმომქმნელის შემცველობის მუდმივობის პირობისათვის, ელექტროწინალობათა შემცირება დაფიქსირდა მანგანუმის ოქსიდით ორივე სახის სპილენძის ოქსიდის ჩანაცვლების შემთხვევაში, მაგრამ  $MnO$ -ს  $Cu_2O$ -თი ჩანაცვლება თვისების უფრო მკვეთრ ცვლილებას იწვევს. მიღებულ შედეგებთან მიმართებაში გამოთქმულია მოსაზრება, რომ  $Cu_2O$ -ს რაოდენობის ზრდა მუხტის გადამტან  $Cu^+$  კატიონთან კონცენტრაციის ზრდას და შესაბამისად ელექტროგამტარობის ზრდას უნდა იწვევდეს.  $Cu_2O$ -ს შემცველ სისტემებთან მიმართებაში ელექტროგამტარობის ცვლა შედგენილობასთან უშუალო კავშირშია და ძირითადად  $Cu_2O \leftrightarrow MnO$  ჩანაცვლების დონით უნდა განისაზღვროს. წონასწორობის მარცხნივ გადახრა არა მარტო  $Cu^{2+}$  კატიონების, არამედ მასთან

წონასწორობაში მყოფი  $Cu^+$  კატიონების კონცენტრაციათა ზრდასაც უნდა იწვევდეს. ორი სახის სპილენძის კატიონს შორის ელექტრონების მიმოცვლამ და მასთან ერთად  $Cu^+$  მუხტის გადატანაში მონაწილეობამ ჯამურად ელგამტარობის ზრდა უნდა უზრუნველყოს.

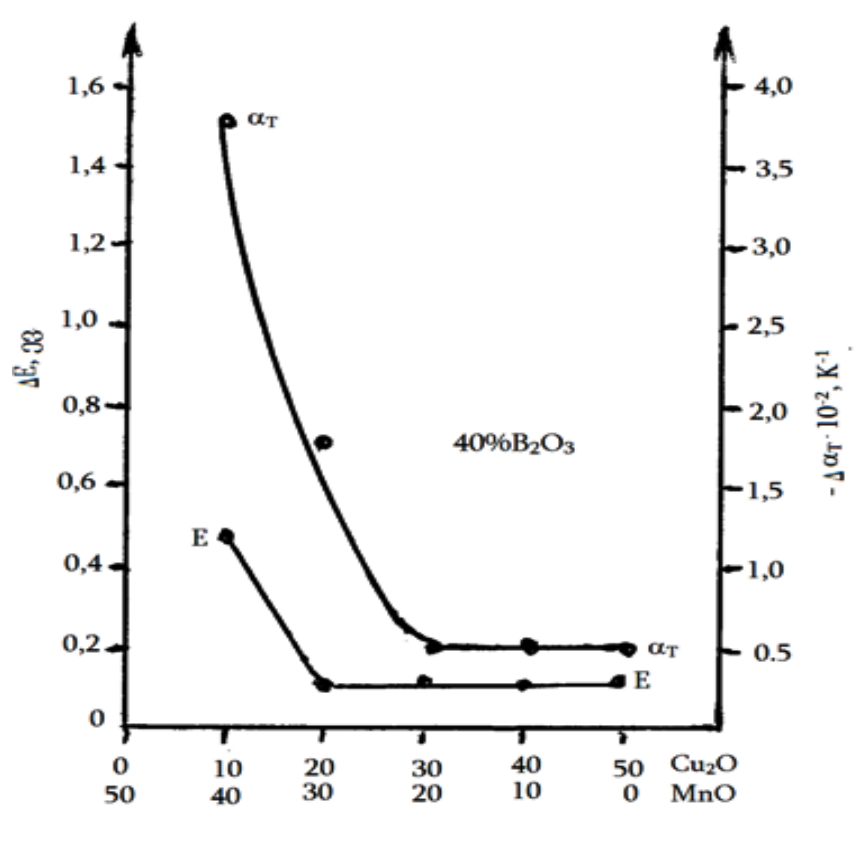
მასალათა სიმკვრივის სიდიდეთა ცვლა შედგენილობასთან მიმართებაში ევოლუციური ხასიათის მატარებელია, რადგან მინის წარმომქმნელის მუდმივობის შემთხვევაში,  $MnO$ -ს სპილენძის ოქსიდებით ჩანაცვლება იწვევს სიმკვრივეთა მონოტონურ ზრდას დაახლოებით 3325-დან 3600 კგ/მ<sup>3</sup>-მდე. დადგინდა, რომ  $Cu_2O$ -ს შემცველი მინამასალის სიმკვრივე უფრო მაღალია, ვიდრე იდენტური შედგენილობის, მაგრამ  $CuO$ -ს შემცველი შედგენილობებისათვის არის დამახასიათებელი – ე.ი. ის უშუალოდ განისაზღვრება განსხვავებული მოლეკულური წონის მქონე d-ელემენტთა შემცველობით (კონცენტრაციით).



ნახ. 8. სპილენძის ოქსიდის სახეობათა გავლენა  $xCu_2O(CuO) \cdot (5-x)MnO \cdot 5B_2O_3$  სერიის მინამასალების ელექტროწინალობაზე (აზომვებით მიღებული  $lg \rho_v$ -ს მნიშვნელობები მოყვანილია 300°C-თვის)

## სტაბილური ელექტრომახასიათებლების მქონე მინამასალების მიღების პირობების დადგენა

ორი მახასიათებელი პარამეტრის – ელექტროწინალობის ტემპერატურული კოეფიციენტის ( $\Delta\alpha_T$ ) და ელგამტარობის აქტივაციის ენერგიის ( $\Delta E_a$ ) სიდიდეთა ცვლა, შედგენილობასთან მიმართებაში, შესწავლილი იქნა 40 და 50 მოლ. %  $B_2O_3$  შემცველი სერიებისათვის, როდესაც  $Cu_2O \leftrightarrow MnO$  და  $CuO \leftrightarrow MnO$  ურთიერთჩანაცვლება ხდებოდა. დადგინდა, რომ  $Cu_2O$ -ს შემცველი მინამასალები დაახლოებით 10-ჯერ უფრო დაბალი  $\Delta\alpha_T$  და  $\Delta E_a$  მნიშვნელობებით ხასიათდებიან, ვიდრე შესატყვისი შედგენილობები, მაგრამ  $CuO$ -ს შემცველი შედგენილობები. ორივე სახის სპილენძის ოქსიდით  $MnO$ -ს ჩანაცვლება ამცირებს  $\Delta\alpha_T$  და  $\Delta E_a$  მახასიათებლების მნიშვნელობებს, მაგრამ

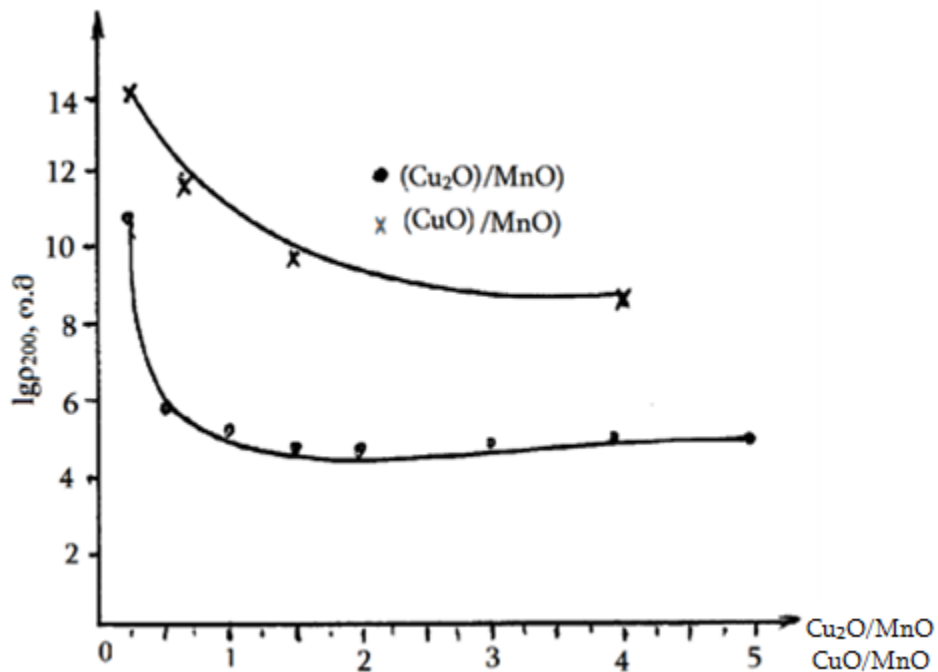


ნახ. 9. აქტივაციის ენერგიის ( $\Delta E_a$ ) და ელექტროწინალობის ტემპერატურული კოეფიციენტის ( $\Delta\alpha_T$ ) მნიშვნელობები  $xCu_2O \cdot (6-x)MnO \cdot 4B_2O_3$  სერიის შედგენილობებისათვის



ერთი თავისებურება ფიქსირდება –  $CuO$ -ს შემთხვევაში პარამეტრების ცვლის ტენდენცია უწყვეტად კლებადია (თითქმის წრფივია)  $CuO \leftrightarrow MnO$  ჩანაცვლების მთელი ინტერვალისათვის.  $Cu_2O$ -ს შემთხვევაში მისი შემცველობის ზრდისას, ადგილი აქვს  $\Delta\alpha_T$  და  $\Delta E_a$  სიდიდეთა მნიშვნელობების კლებას  $Cu_2O$ -ს 20-30 მოლ.% შემცველობისას, რის შემდეგაც აღნიშნული მახასიათებლების ცვლილებას ადგილი არ აქვს, რადგან მახასიათებლების მნიშვნელობები სტაბილურდება, მახასიათებლების ცვლილებას ადგილი არ აქვს (ნახ. 9).

კუთრი წინალობის ( $lg \rho_V$ ) და  $Cu_2O/MnO$  ( $CuO/MnO$ ) ფარდობათა ერთობლივადამოკიდებულება წარმოდგენილია ნახ.10-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 აღნიშნული ფარდობა 3-ს და მეტ მნიშვნელობას აღწევს. მინები,



ნახ. 10.  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  და  $CuO - MnO - B_2O_3$  სისტემის მინების ელექტროწინალობათა დამოკიდებულება მათში  $Cu_2O$  ( $CuO$ )/ $MnO$  თანაფარდობაზე

რომლებშიც სპილენძი შეტანილი იქნა  $Cu_2O$ -ს სახით, ელექტროწინალობის სტაბილურობა  $Cu_2O/MnO$  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 ადგილი აქვს წინააღმართა მკვეთრ ვარდნას.

ექსპერიმენტის შედეგების შეჯერებით შემდეგი ზოგადი დასკვნები გაკეთდა:

- 50 მოლ. %  $B_2O_3$  შემცველ მინამასალებში, როდესაც მანგანუმის ოქსიდების ჩანაცვლება ხდება სპილენძის (II) ოქსიდით,  $\Delta E_a$  და  $\Delta \alpha_T$ -ს სტაბილურობა მიიღწევა 30 და 40 მოლ. %  $Cu_2O$  (შესაბამისად, 20 და 10 მოლ. %  $MnO$ ) შემცველობისას;

- იგივე რაოდენობით მინის წარმომქმნელის ( $B_2O_3$ ) შემცველ მინებში,  $CuO \leftrightarrow MnO$  ჩანაცვლების შემთხვევაში,  $\Delta E_a$  და  $\Delta \alpha_T$  სტაბილურობით გამორჩეული შედეგნილობათა უბანი არ გამოვლინდა;

- 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 უდრის ან მეტია 1,5-ზე;

- გარკვეული შედეგნილობის მინამასალები, რომლებიც არა ნაკლებ 30 მოლ. %  $Cu_2O$ -ს შეიცავენ, ხასიათდებიან აქტივაციის ენერჯის ( $\Delta E_a \approx 0,1$  ევ) და ელექტროწინალობის ტემპერატურული კოეფიციენტის ( $\Delta \alpha_T \approx -0,5 \cdot 10^{-2} \cdot K$ ) დაბალი მნიშვნელობებით.

ელექტროწინალობათა ( $\lg \rho_{200}$ ) და ელექტროგამტარობის აქტივაციის ენერჯიათა ( $\Delta E_a$ ) სიდიდეთა საფუძველზე ჩატარებული გრაფიკული გათვლებით დადგინდა, რომ  $Cu_2O$  და  $CuO$ -ს შემცველი მინამასალებისათვის დამახასიათებელი (წამყვანი) უნდა იყოს ელექტრონული ტიპის დენგამტარობა,

მაგრამ აღნიშნულის რეალიზაცია უფრო მოსალოდნელია ღრმა დიფერენცირებული სტრუქტურის მქონე  $Cu_2O$ -ს შემცველ შედგენილობებში.

აღნიშნულის თაობაზე დისერტაციაში მოყვანილია საკითხის განსჯის შედეგები და არგუმენტირებული დასკვნები, რომლებიც ექსპერიმენტის შედეგების და მიღებული მინამასალების სტრუქტურული მოწყობის შეფასებაში კრისტალოქიმიური მიდგომების შეჯერებული შეფასებით გაკეთდა.

## 1. დასკვნა

- მიღებულია მინები და მინამასალები  $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$  სისტემაში, მათი  $1000^{\circ}C$  და  $1100^{\circ}C$  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 ( $20 - 300^{\circ}C$ ) 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  $450-700^{\circ}C$  ინტერვალში იწვევს მინამასალების სტრუქტურის გადასვლა 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 ( $600, 700^{\circ}C$ ) თერმოდამუშავების პირობისათვის; აღნიშნული უკავშირდება თერმული დამუშავებით გამოწვეულ საკვლევ მასალათა ღრმა გარდაქმნას, რასაც ახლავს მრავალფაზიანი ამორფულ-კრისტალური სტრუქტურების წარმოქმნა.

- შესწავლილია  $Cu_2O(CuO) - MnO - B_2O_3$  სისტემებში მიღებული მინების და მინამასალების შედგენილობის გავლენა მათ ელექტროწინალობაზე ფართო ტემპერატურული ინტერვალისათვის და დადგინდა, რომ  $Cu_2O$ -ს შემცველი მასალები ხასიათდებიან უფრო დაბალი ელექტროწინალობათა მნიშვნელობებით, ვიდრე იდენტური შედგენილობის, მაგრამ  $CuO$ -ს შემცველი შედგენილობები;

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

- საკვლევ სამკომპონენტიან სისტემებში, როდესაც მათ შედგენილობაში სპილენძის (I) ოქსიდი არის შეტანილი, მნიშვნელოვნად იცვლება (კლების ტენდენცია) ელექტროწინალობის სიდიდეები 20%-მდე  $Cu_2O$ -ს შემცველობისას, ხოლო 30% და მეტი ოდენობით  $Cu_2O$ -ს შემთხვევაში წინალობის მნიშვნელობები სტაბილურდება; დადგინდა, რომ სტაბილურობის მისაღწევად დაცული უნდა იყოს თანაფარდობა:  $\%Cu_2O / \%MnO \geq 1,5$ ;

- განისაზღვრა სამკომპონენტიანი სპილენძი (I ან II) და მანგანუმის (II) ოქსიდების შემცველი ბორატული ფუძის მინების ორი მახასიათებელი ელექტროტექნიკური მაჩვენებელი – აქტივაციის ენერგია ( $\Delta E_a$ ) და წინალობის 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 მა-

ღალი ტემპერატურამდეგობით. მათი გამოყენება შესაძლებელი იქნება ელექტროტექნიკის ისეთ სფეროებში, სადაც მოთხოვნადია დაბალმომიანი და სტაბილური ელექტრომახასიათებლების მქონე რეზისტორები.

დისერტაციის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია შემდეგ შრომებში.

1. ნ. ჩიჯავაძე, თ. ჭეიშვილი. მანგანუმის და სპილენძის ოქსიდების შემცველი ამორფულ-კრისტალური მატრიციანი მასალების შესწავლა და გამოყენების პერსპექტივები. სტუ-ს შრომები, N4(498), 2015, გვ. 50-54
2. თ. ჭეიშვილი, ნ. ჩიჯავაძე შედგენილობის გავლენა ბორატული ფუძის სპილენძისა და მანგანუმის ოქსიდების შემცველი მინამასალების ელექტროთვისებებზე. „კერამიკა“, ტ. 18, 2(36), 2016, გვ. 9-13
3. Чеишвили Т.Ш., Чиджавадзе Н.Г. Особенности термического раширения и электросопротивления стекломатериалов в системе  $Cu_2O - MnO - B_2O_3$  „Керамика», Т. 18, №1(35) 2016, с. 55-59

დისერტაციის ძირითადი შედეგების აპრობაცია:

1. N.Chijavadze, T. Cheishvili. Studu and propects of application of manganese and coppercontaining amorphous–crystalline matrix materials. Inovative technologies in metallurgy and materials scince. Book of abstracts. Tbilisi, Geirgia,2015, p. 152-153
2. ნ. ჩიჯავაძე, თ. ჭეიშვილი. ბორატული ფუძის და ორი d-ელემენტის ოქსიდების შემცველი ნადნობების საფუძველზე ახალი სახის ამორფულ-კრისტალური მასალების მიღება. საერთაშორისო სამეცნიერო-პრაქტიკული კონფერენცია „თანამედროვე საინჟინრო ტექნოლოგიები და გარემოს დაცვა. შრომების კრებული, I ნაწ. ქუთაისი, 2016, გვ. 122-126.

## 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 ( $\Delta E = 0,1$  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.