ჯუმბერ ხანთაძე

მოუწესრიგებელი სტრუქტურის მოდელები და მათი გამოყენება

JUMBER KHANTADZE

DISORDERED STRUCTURE MODELS AND THEIR APPLICATIONS

თბილისი 2024 TBILISI

ჯუმბერ ხანთაძე

მოუწესრიგებელი სტრუქტურის მოდელები და მათი გამოყენება

თბილისი
2024

UDC (უაკ) 669.018.25
ხ-22

სტრუქტურულად მოუწესრიგებელი სისტემები გამდნარი ლითონებისა და მათი ნადნობების, წიდებისა და ამორფული სხეულების, ლითონური და არალითონური ფხვნილების სახით წარმოადგენენ მეტალურგიული, კერამიკული და სამანქანათმშენებლო მრეწველობის ძირითად სამუშაო ობიექტს, რომლის თვისებებიც განსაზღვრავენ საბოლოო პროდუქტის ხარისხს. ასეთი სტრუქტურულად მოუწესრიგებელი სისტემა განიხილება როგორც შემთხვევითად ჩალაგებული სფერული ნაწილაკების სტატისტიკური ერთობლიობა. ჩალაგების სიმჭიდროვის კოეფიციენტის ექსპერიმენტული კვლევის, ვორონოის მრავალწახნაგების სტატისტიკურ-გეომეტრიულ თვისებებზე სისტემატური დაკვირვებისა და განლაგების თეორიის გამოყენებით დადგენილია სტრუქტურული უწესრიგობის ტოპოლოგიური კანონზომიერებანი.

წიგნი განკუთვნილია თხიერი მდგომარეობის პრობლემით, ლითონური ნადნობების ფიზიკური ქიმიით, ამორფული მასალებითა და დისპერსული სისტემებით დაინტერესებული მკითხველისათვის, ზოგადად კი ყველასთვის, ვისაც სურვილი აქვს გაერკვეს მოუწესრიგებლობის არსში.

ნაშრომი შესრულებულია სსიპ - ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტში

წიგნი გამოიცა "შოთა რუსთაველის საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის მხარდაჭერით [გრანტის ნომერი SP-23-692]"

ISBN 978-9941-8-6352-3

დაიბეჭდა შპს „ფორმა"-ში
www.forma.ge

სარჩევი

შესავალი 4

1. გისოსი და მოუწესრიგებელი სტრუქტურა 7

2. უწესრიგობის ძირითადი სტრუქტურული მოტივი 16

3. დნობის ენტროპია 23

4. ლითონური სტრუქტურების მდგრადობის ზღვარი და დნობის მექანიკური მოდელი 33

4.1. თერმოდინამიკური განხილვა 33

4.2. სტრუქტურული განხილვა 35

4.3. მიკროსკოპული განხილვა 44

5. სივრცის შევსება განსხავებული ზომის ნაწილაკებით 50

6. ლითონური ნადნობები (ხსნარები) 74

7. ლითონური ნანონაწილაკების კლასტერული მოდელი 91

8. თვითგავრცელებადი მაღალტემპერატურული სინთეზი 104

8.1. წვის ისტორია: კვესაბედიდან თვითგავრცელებად მაღალტემპერატურულ სინთეზამდე 104

8.2. რეაგენტების დისპერსულობის როლი თმს პროცესში (თერმოქიმიური დასაბუთება) 114

8.3. იდეალური რეაქციული კერა და თმს პროცესში სტრუქტურის მართვა 125

დასკვნის მაგიერ 133

ლიტერატურა 136

დანართი 1 ჯ.ხანთაძის ნაშრომების ბრუნვა საერთაშორისო მიმოქცევაში 145

დანართი 2 ავტორის შესახებ 151

ტექსტის ინგლისური ვერსია 155

შესავალი

არაორგანული მატერიის თვისებები უპირველეს ყოვლისა დამოკიდებულია მის ქიმიურ შემადგენლობაზე. მაგრამ ქიმიური შემადგენლობის გარდა, მასალის საექსპლუატაციო თვისებებს განსაზღვრავს მისი სტრუქტურაც, ანუ მისი შემადგენელი ნაწილაკების – ატომების, იონების, მოლეკულების სივრცული განაწილება. ამის სადემონსტრაციოდ შეიძლება გავიხსენოთ მეტად პოპულარული ელემენტის – ნახშირბადის პოლიმორფები ანუ სტრუქტურული სახეობები. თუ ნახშირბადის ატომები ე.წ. ჰექსაგონალური სტრუქტურის სახით დალაგდებიან, მივიღებთ გრაფიტს, რბილ მასალას, რომელიც სისალის სკალაზე ყველაზე დაბალ საფეხურზე დგას. ნახშირბადის ატომების ე.წ. ალმასის სტრუქტურაში გაერთიანება იძლევა მეტად იშვიათ და ძვირფას მინერალს – ალმასს, რომელიც სისალის სკალაზე ყველაზე მაგარ, სალ სუბსტანციადაა მიჩნეული[1], და ბოლოს, ნახშირბადის ატომების შემთხვევითი, უწესრიგო, არარეგულარული განაწილება გვაძლევს ამორფულ მურს. ახალახან მეცნიერებმა აღმოაჩინეს ნახშირბადის კიდევ ერთი პოლიმორფი – გრაფენი, რომელიც სრულიად უნიკალური თვისებებით ხასიათდება და მეტად პერსპექტიულ მასალას წარმოადგენს თანამედროვე ტექნიკისთვის. გრაფენის აღმოჩენა 2009 წელს ნობელის პრემიით აღინიშნა.

როგორც წესი, ბუნებაში მატერია გვხვდება ან კრისტალური ანუ მოწესრიგებული სტრუქტურის, გისოსის სახით (მრავალრიცხოვანი მინერალები, ლითონები და მათი შენადნობები), ან მოუწესრიგებელი, არარეგულარული სუბსტანციების სახით (სითხეები, ხსნარები, ამორფული მასალები, მარცვლოვანი არეები).

[1] ალმასის დამუშავებით მიიღება ბრილიანტი – სამკაულებში გამოყენებული უძვირფასესი ქვა.

ანტონიმებს – წესრიგი და უწესრიგობა, ისე როგორც ქართულ ენაში ფართოდ გამოყენებულ მის უამრავ ანალოგს (დიდი და პატარა, ნათელი და ბნელი, გრძელი და მოკლე, და ა.შ.) დეფინიცია არ მოეთხოვება. საყოფაცხოვრებო თვალსაზრისით წესრიგში, მაგალითად, საავტომობილო მოძრაობის შემთხვევაში შეიძლება ვიგულისხმოთ შუქნიშნების, ფირნიშების არსებობა, გზის დაზოლვა და ა.შ. და პირიქით, უწესრიგობაში მათი უქონლობა. რასაკვირველია, შეიძლება მოწესრიგებულობის ხარისხის რაოდენობრივი შეფასებაც. ვთქვათ, გზის ერთეულ მონაკვეთზე გამოყენებული მაჩვენებელი, მარეგულირებელი და შემზღუდავი საშუალებების რაოდენობის მიხედვით.

ბაღში ნარგავების სივრცითი განაწილება შეიძლება ჩავთვალოთ მოწესრიგებულად, თუ ისინი დარგულია გარკვეული კანონზომიერებით, მაგალითად კვადრატულად ან ჰეგსაგონალურად, ხოლო უწესრიგოდ, თუ ისინი შემთხვევით, უწესრიგოდ არიან განაწილებულები. ეს მაგალითები გვიჩვენებს, რომ წესრიგის დეფინიცია უფრო ხელეწიფება ადამიანს, ვიდრე მოუწესრიგებლობის განმარტება და იმაზეც მეტყველებს, რომ წესრიგის არსებობა უწესრიგობის საწინდარია.

მოყვანილი მაგალითებისგან განსხვავებით, სტრუქტურული წესრიგი და უწესრიგობა ზუსტ განმარტებას საჭიროებს.

რა იგულისხმება მოუწესრიგებელ სტრუქტურაში? როგორია მისი შინაგანი აგებულების (წყობის) ლოგიკა? რაში გვეხმარება მისი ცოდნა პრაქტიკული საკითხების გადაჭრის პროცესში? აი, იმ კითხვების ქარგა, რომელთა შესახებ მოთხრობილია წინამდებარე წიგნში მოუწესრიგებელ სტრუქტურებზე ავტორის მრავალწლიანი დაკვირვების შედეგად. ეს კვლევები ეყრდნობა მათემატიკური, კომპიუტერული და ფიზიკური მოდელირების მეთოდებს და მიგვაჩნია, რომ ადექვატურად ასახავენ ფიზიკურ სინამდვილეს.

სტრუქტურულად მოუწესრიგებელი სისტემები გამდნარი ლითონებისა და მათი ნადნობების, წიდებისა და ამორფული სხეულების, ლითონური და არალითონური ფხვნილების სახით წარმოადგენენ მეტალურგიული, კერამიკული და სამანქანათმშენებლო მრეწველობის ძირითად სამუშაო ობიექტს. მათი თვისებები განსაზღვრავენ საბოლოო პროდუქტის ხარისხს. ვინაიდან მასალის საექსპლუატაციო თვისებები დამოკიდებულია მის სტრუქტურაზე, ცხადია, რომ წარმოდგენილი მონოგრაფია, რომელიც სტრუქტურის მოდელირებას ეხება, აქტუალურია. აქ დამუშავებულმა მოდელებმა პრაქტიკული გამოყენება ჰპოვა მეცნიერების სხვადასხვა სფეროში (ლითონური ხსნარების თეორია, ზედაპირული მოვლენები, ფაზური გარდაქმნები) მიღებული რეზულტატების ინტერპრეტაციის დროს და ტექნოლოგიური პროცესების დახვეწაში (ფხვნილთა მეტალურგია, თვითგავრცელებადი მაღალტემპერატურული სინთეზი, ნანოტექნოლოგია).

წიგნში აღწერილი შედეგები გამოიყენება სხვა ავტორების მიერ, რაც მიუთითებს მონოგრაფიაში განხილული საკითხების ღირებულებასა და პრაქტიკულ მნიშვნელობაზე.

დანართში 1 მოყვანილია ლიტერატურა, სადაც გამოყენებულია და რიგ შემთხვევებში განვითარებულია ჩემს მიერ მიღებული შედეგები.

წიგნის ბოლოს განხილულია ამოცანა, რომლის ამოხსნა ვერ შევძელი.

1. გისოსი და მოუწესრიგებელი სტრუქტურა

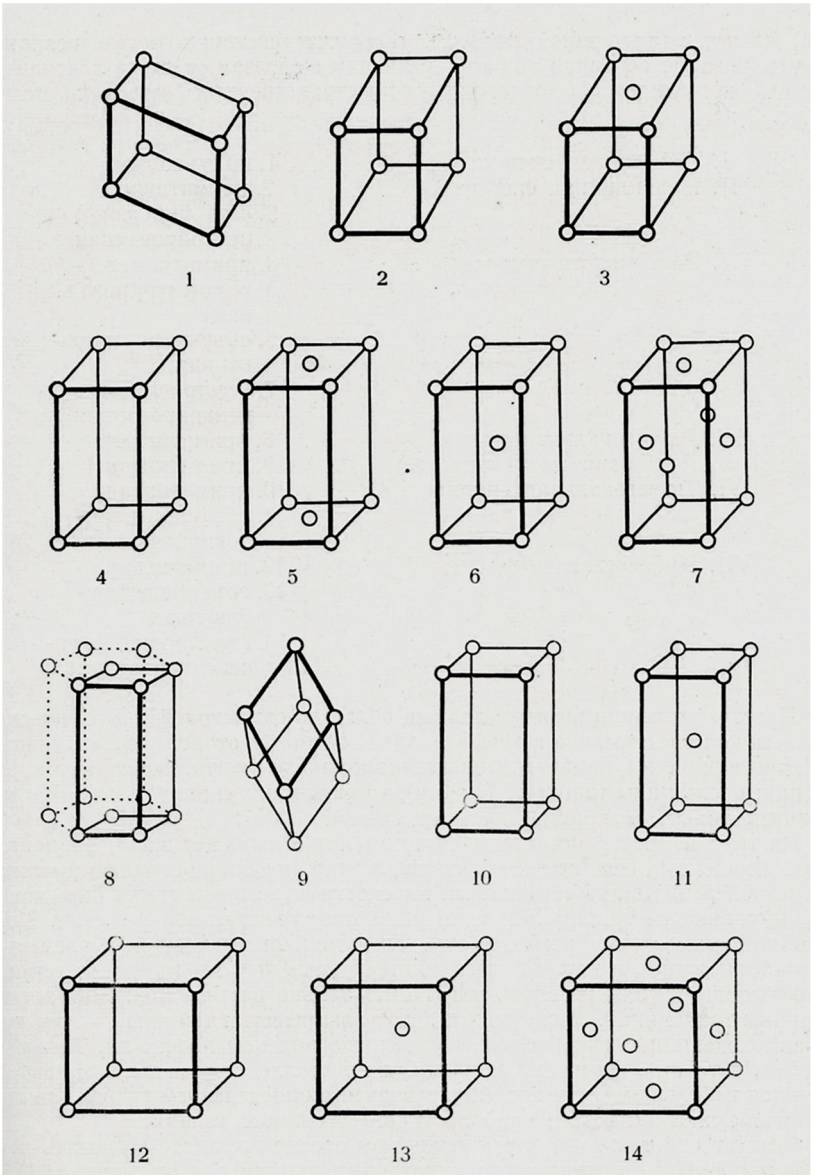
ზემოთ უკვე ვთქვით, რომ წესრიგის დეფინიცია უფრო ხელეწიფება ადამიანს, ვიდრე უწესრიგობის განმარტება, რაც იმაზე მეტყველებს, რომ წესრიგის არსებობა უწესრიგობის საწინდარია. აქედან გამომდინარე, ჩვენც სტრუქტურული წესრიგის აღწერით დავიწყებთ თხრობას.

ჩვეულებრივ, სტრუქტურის მოდელში იგულისხმება წერტილების (კვანძების) უსასრულო სისტემა. წერტილების ერთობლიობა წესიერია, თუ არცერთი წერტილი არ გამოირჩევა თავისი განლაგებით (მდებარეობით) სხვებისაგან, რაც იმას ნიშნავს, რომ სისტემის ნებისმიერი წერტილი შეიძლება გადავაავგილოთ გარკვეული მიმართულებითა და განსაზღვრული ბიჯით წერტილების განლაგების წესის შეუცვლელად. წერტილების ასეთ ერთობლიობას გისოსს (მესერს) უწოდებენ, გადაადგილების პროცედურას – ტრანსლაციას, ხოლო ბიჯს – მესერის პარამეტრს.

არსებობს ერთმანეთისაგან განსხვავებული სივრცული მესერის 14 სახეობა. ამ სტრუქტურებისათვის ბრავეს[2] მიერ დადგენილი ელემენტარული უჯრედის ფორმები მოცემულია სურ. 1.1-ზე. მათი დახასიათება ასე შეიძლება:

- ტრიკლინური სისტემის ელემენტარული უჯრედის ყველა წიბო და ყველა კუთხე განსხვავებულია: $a \neq b \neq c$ და $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$ (სურ. 1.1.1);
- მონოკლინური სისტემის ელემენტარულ უჯრედს გააჩნია სწორი პრიზმის ფორმა: $(\alpha = \gamma = 90^0 \neq \beta)$ სხვადასხვა სიგრძის წიბოებით $a \neq b \neq c$ (სურ. 1.1.2);

[2] ცნობილმა ფრანგმა ფიზიკოსმა ოგიუსტ ბრავემ (1811-1863 წწ) პირველმა შეიმუშავა კრისტალური სტრუქტურის გეომეტრიული თეორია და ამიტომ ითვლება კრისტალოგრაფიის ერთ-ერთ ფუძემდებლად.



სურ. 1.1. ბრავეს 14 ელემენტარული უჯრედი [1] მიხედვით

- რომბული სისტემის ელემენტარული უჯრედი წარმოადგენს სწორკუთხა პარალელეპიპედს ($\alpha=\beta=\gamma=90^0$) სხვადასხვა სიგრძის წიბოებით $a \neq b \neq c$ (სურ. 1.1.4);
- ჰექსაგონალური სტრუქტურის ელემენტარული უჯრედი წარმოადგენს რომბის ფუძიან სწორ პრიზმას, ხშირად განიხილავენ გასამმაგებულ უჯრედს სწორი ექვსწახნაგა პრიზმის სახით:
  $a = b \neq c$, $\alpha=\beta=90^0$ $\gamma=120^0$ (სურ. 1.1.8);
- ტრიგონალური (რომბოედრული) უჯრედი წარმოადგენს რომბოედრს, ერთნაირი რომბული წახნაგებით: $a = b = c$ და $\alpha=\beta=\gamma\neq90^0$ (სურ. 1.1.9);
- ტეტრაგონალური სისტემის ელემენტარულ უჯრედს გააჩნია სწორი პრიზმის ფორმა ($\alpha=\beta=\gamma=90^0$) სხვადასხვა სიგრძის წიბოებით $a = b \neq c$ (სურ. 1.1.10);
- კუბური სისტემის ელემენტარული უჯრედი კუბია, სათანადოდ, $a = b = c$ და $\alpha=\beta=\gamma=90^0$ (სურ. 1.1.12).

ჩამოთვლილი, ე.წ. პრიმიტიული უჯრედების გარდა არსებობს მათი რამოდენიმე მოდიფიკაცია: მონოკლინური ბაზაცენტრირებული (სურ. 1.1.3), რომბოედრული ბაზაცენტრირებული (სურ. 1.1.5), რომბოედრული მოცულობაცენტრირებული (სურ. 1.1.6), რომბოედრული წახნაგცენტრირებული (სურ. 1.1.7), ტეტრაგონალური მოცულობაცენტრირებული (სურ. 1.1.11), კუბური მოცულობაცენტრირებული (სურ. 1.1.13) და კუბური წახნაგცენტრირებული (სურ. 1.1.14).

ჩვენი სამყაროს სტრუქტურულად მოწესრიგებული ანუ გისოსის სახით არსებული მატერიის დიდებული მრავალფეროვნება, ბრავეს 14 სახის ელემენტარული უჯრედით არის წარმოდგენილი. ამ 14 უჯრედიდან ლითონები მხოლოდ მოცულობაცენტრირებული კუბის (bcc), წახნაგცენტრირებული კუბის (fcc) და მჭიდრო ჰექსაგონალური გისოსის სახით (hcp) გვხვდებიან.

როგორც ცნობილია, გისოსში ნაწილაკების განლაგება ხასიათდება II, III, IV და VI რიგის სიმეტრიის ღერძების მქონე კრისტალური ფორმებით[3]. სივრცის უმკვრივესი შევსება ($K = \frac{\pi}{\sqrt{18}} = 0{,}74$) მიიღწევა იმ შემთხვევაში, თუ სფეროები დალაგებულია წახნაგდაცენტრებული კუბის (fcc) ან მკვრივი ჰეგსაგონალური (hcp) სტრუქტურის სახით. სტრუქტურა მიიღება მკვრივად შევსებული ფენების ერთმანეთზე განლაგებით, რომელთაგან თვითოეული ფენა ფიჭისებურად არის შევსებული ცენტრალური სფეროს ირგვლივ ექვსი მეზობელი სფეროს სახით. ამგვარად, უმკვრივესი რეგულარული ჩალაგების დროს თვითოეული სფერო ეხება 12 მის მეზობელს. შეგახსენებთ, რომ ეს არის იოჰან კეპლერის ჰიპოტეზა, რომელიც მან ჯერ კიდევ მე-17 საუკუნეში შემდეგნაირად ჩამოაყალიბა: სივრცის მაქსიმალურად შევსება მატერიალური სფეროებით შესაძლებელია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როცა ყოველი სფერო ეხება 12 თავის მეზობელს. კეპლერის ეს მოსაზრება, რომელიც ყველა ჩვენთაგანისათვის აქსიომას წარმოადგენს

[3] 1984 წელს ისრაელის ჰაიფას ტექნოლოგიური უნივერსიტეტის პროფესორმა, დენი შეხტმანმა აღმოაჩინა აღწერილი კონფიგურაციებისაგან განსხვავებული კრისტალი, რომელსაც კვაზიკრისტალი შეერქვა. 2011 წელს აღმოჩენა ნობელის პრემიით აღინიშნა. შეხტმანის კრისტალი არაპერიოდულია და მოცემულ კონტექსტში არ განიხილება. აქ მხოლოდ იმას ვიტყვით, რომ დ. შეხტმანი თანამშრომლობდა მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტის დირექტორთან, აკადემიკოს გოგი თავაძესთან და აქტიურად მონაწილეობდა ბატონი გოგის თაოსნობით 2017 წელს თბილისში ორგანიზებულ თვითგანვითარებადი მაღალტემპერატურული სინთეზის პრობლემებისადმი მიძღვნილ რიგით XIV საერთაშორისო სიმპოზიუმის **SHS–2017**-ის მუშაობაში.

და ჩვენ ყოველგვარი ეჭვის გარეშე ყოველდღიურ საქმიანობაში ვიყენებთ მას, მათემატიკოსებისთვის ჯერ კიდევ ჰიპოტეზად არის მიჩნეული, რადგან პიერ ფერმას დიდი თეორემის მსგავსად, მასაც არ გააჩნია მკაცრი მათემატიკური მტკიცებულება. თუ ასეთ სტრუქტურაში ნებისმიერ სფეროს ცენტრს შევაერთებთ მეზობელი სფეროების ცენტრებთან, მივიღებთ 12-წვეროიან (m=12) მრავალწახნაგს კუბოოქტაედრის სახით, რომელსაც გააჩნია n=14 წახნაგი და l=24 წიბო (სურ. 2.1 *ა*).

მაგრამ ეს არ არის სფეროების განლაგების ერთადერთი ლოკალური კომბინაცია: 12 სფერო შეიძლება განთავსდეს ცენტრალურის ირგვლივ, თუ ისინი მოთავსებულია იკოსაედრის წვეროებში. ამგვარი მრავალწახნაგა ხასიათდება მეხუთე რიგის სიმეტრიით, მისი ტრანსლაციით ვერ შეივსება სივრცე ღრეჭოებისა და გადაფარვების გარეშე, ისევე როგორც შეუძლებელია სიბრტყის დაფარვა სწორი ხუთკუთხედებით. მაგრამ სტატისტიკური თვალსაზრისით, იკოსაედრის ტიპის ფორმები წარმოიქმნებიან მონოდისპერსულ არარეგულარულ, ქაოტურ სტრუქტურაში, რომელსაც რეგულარული წყობისაგან განსხვავებით ახასიათებს V რიგის სიმეტრია. ეს ბერნალის პრინციპია, რომელიც შეიძლება ჩამოვაყალიბოთ შემდეგნაირად: ქაოტური, მოუწესრიგებელი (არარეგულარული) და კრისტალური (რეგულარული), მოწესრიგებული წყობა წარმოადგენს ერთნაირი სფეროებით სივრცის შევსების ორ ალტერნატულ საშუალებას [2,3].

მაშასადამე, ერთკომპონენტიანი მოწესრიგებული და მოუწესრიგებელი სტრუქტურების განმასხვავებელი ფუნდამენტური ნიშანია სიმეტრია. მოუწესრიგებელი სტრუქტურის უმარტივესი მაგალითია მარცვლოვანი არე, რომლის სტრუქტურაც გისოსისათვის კატეგორიულად დაუშვებელი, V რიგის სიმეტრიის ელემენტებით აიწერება.

მარცვლოვანი არის ყველაზე მკაფიო, თვალსაჩინო მაკროსკოპული მახასიათებელი, რომელიც იძლევა ნაწილაკების სივრცითი ურთიერთგანაწილების ინტეგრალურ სურათს არის ჩალაგების სიმკვრივის კოეფიციენტი. ეს კოეფიციენტი, ისე როგორც გისოსის შემთხვევაში, განისაზღვრება როგორც ნაწილაკების ჯამური მოცულობის ფარდობა სისტემის სრულ მოცულობასთან:

$$K = \frac{\sum v}{V_0} \qquad (1.1)$$

რეგულარული სტრუქტურა ხასიათდება ჩალაგების კოეფიციენტის დისკრეტული მნიშვნელობით. ის ცალსახად განსაზღვრავს მესერის ტიპს. მაგალითად, K=0,68 შეესაბამება ერთადერთი მოცულობადაცენტრებული კუბური განლაგება, K=0,74 შეესაბამება უმკვრივესი (fcc) ან მკვრივი ჰეგსაგონალური (hcp) განლაგება, K=0,52 – მარტივი კუბური სტრუქტურა და ა.შ. ამისგან განსხვავებით მარცვლოვანი არისათვის K იცვლება მონოტონურად, მისი ქვედა ზღვარი დადგენილია ექსპერიმენტულად და შეადგენს K=0,59. ასეთ არამკვრივ მდგომარეობაში მარცვლოვან არეს ახასიათებს ლაბილური წონასწორობა და ამიტომ ყოველგვარი მისი შეშფოთება რხევის, დაწნეხვის, ვიბრაციის და სხვათა სახით იწვევს ნაწილაკების ისეთ გადაადგილებას, რომელიც ამცირებს პოტენციალურ ენერგიას და ზრდის K-ს. შემკვრივების ამ ეფექტს ჩვენ ვიყენებთ ყოველდღიურ საქმიანობაში, როცა გვინდა მოცემული ჭურჭლის მაქსიმალური რაოდენობის მარცვლოვანი მასალით შევსება.

მარცვლოვანი არეების სიმკვრივის კოეფიციენტის პრობლემა ერთ-ერთი უძველესია. ჯერ კიდევ ძველმა ეგვიპტელებმა იცოდნენ, რომ ერთი ფრაქციის მასალით შევსებული დიდი მოცულობის ($V>>d^3$) ჩალაგების სიმკვრივის კოეფიციენტის

ზედა ზღვარი (მაქსიმალური მნიშვნელობა) არ არის დამოკიდებული ნაწილაკის ზომებზე (d), მუდმივია და შეადგენს:

$$K = 0{,}64.$$

მატერიალური სფეროებით სივრცის უწესრიგოდ შევსების კომპიუტერულმა კვლევებმა აჩვენა [4], რომ მაქსიმალური სიმკვრივე მიიღწევა, როცა სივრცე ივსება ტეტრაედრულად ე.წ. გლობალური კრიტერიუმის მიხედვით. ეს გულისხმობს ყველა დამატებული სფეროს უკვე არსებული კოლონიის (კლასტერის) ცენტრიდან უახლოესი სამი სფეროს მიერ წარმოქმნილ ტეტრაედრულ ღრეჯოში (ღრმულში) მოთავსებას. ასეთი კონფიგურაცია ხასიათდება მაღალი ლოკალური სიმკვრივით, რადგან შეიცავს მხოლოდ ტეტრაედრულ სიცარიელეებს. აგების ასეთი წესი შეესაბამება გრავიტაციულ ველში ნაწილაკის მინიმალური ენერგიის მქონე ადგილზე მოთავსებას, რამაც განსაზღვრა ამ წესით 3999 სფეროსაგან აგებული კლასტერის სიმკვრივე K=0,63, რომელიც კარგად ემთხვევა ექსპერიმენტულად მრავალგზის დადასტურებულ სიდიდეს K=0,637. ქვემოთ, ჩვენ ყველგან ვიხელმძღვანელებთ K=0,64 მნიშვნელობით.

ბრავეს სტრუქტურული მოდელი განსაზღვრავს კრისტალის ნაწილაკების სივრცული განაწილების წესს, მათ შინაგან აგებულებას ანუ ელემენტარული უჯრედის ტოპოლოგიას, მის სიმკვრივეს, უახლოეს მეზობელთა რაოდენობას ე.წ. საკოორდინაციო რიცხვს და ა.შ.

რა იგულისხმება უწესრიგო სტრუქტურაში, როგორ დავახასიათოთ მისი შინაგანი კონფიგურაცია? საკითხი რთულია და თხოულობ სპეციალურ განხილვას. აქვე მკითხველს შევახსენებთ, რომ სტრუქტურული უწესრიგობის პრობლემა განსაკუთრებულად მწვავედ დააყენა XX საუკუნის მსოფლიოს ინდუსტრიული განვთარების არნახულმა ტემპმა და მეტალურგიის მოთხოვნებმა.

ამ მიმართულებით საბჭოთა მეცნიერები წარმატებულნი აღმოჩდნენ, კაპიტალური შრომებიც სითხეების თეორიის მიმართულებით მათ ეკუთვნით [5,6] და გამდნარი ლითონების ატომური სტრუქტურის რენტგენოგრაფიული მეთოდებით კვლევების მამამთავრადაც აკადემიკოსი ვიტალი დანილოვი ითვლება. იაკოვ ფრენკელის მონოგრაფია - Кинетическая теория жидкостей [5] – ორჯერ გამოიცა საბჭოთა კავშირში (1945 და 1975 წ.წ.), ორჯერ დიდ ბრიტანეთში (1945, 1947წ.წ.), ორჯერ შეერთებულ შტატებში (1955, 1968 წ.წ.) და 1957 წელს გერმანიის ფედერაციულ რესპუბლიკაში. ფრენკელი 1947 წელს და დანილოვი 1950 წელს დაჯილდოვდნენ იმ დროში ყველაზე დიდი ჯილდოთი – სტალინური პრემიით.

შედეგად, უკვე მაშინ დადგინდა, რომ კრისტალის დნობას თან ახლავს კრისტალური მესერის სრული რღვევა ახლო რიგის შენარჩუნებით, სხვათაშორის ახლო რიგის, როგორც ლოკალური მოწესრიგების აღმნიშვნელი ცნება საბჭოთა მეცნიერებმა დაამკვიდრეს.

გამდნარი ლითონების სტრუქტურის ინტერპრეტაციისთვის შემოთავაზებულ იქნა მრავალი მოდელი. ისინი ძირითადად ეყრდნობიან ორ სტრუქტურულ კონცეფციას: კვაზიკრისტალურ მიახლოვებასა [7-10] და ბერნალის გეომეტრიულ მოსაზრებებს [2,3]. პირველი გულისხმობს კრისტალსა და სითხეს შორის მემკვიდრეობითი კავშირის არსებობას, და აქედან გამომდინარე, თხიერ ფაზაში კრისტალისათვის დამახასიათებელი ახლო რიგისა და მისი ელემენტების (საკოორდინაციო რიცხვი, ატომთაშორის მანძილები) შენარჩუნებას. მეორეს თანახმად, არსებობს სივრცის შევსების ორი ურთიერთგამომრიცხავი წესი – კრისტალისათვის დამახასიათებელი მოწესრიგებული რეგულარული შევსების წესი და არარეგულარული, მოუწესრიგებელი, სითხეებისათვის დამახასიათებელი შევსება. უკანასკნელი გამორიცხავს კრის-

ტალური აგრეგატის სიმეტრიის ელემენტების არსებობას თხიერ ფაზაში.

პოლემიკა ამ ორ მიმდინარეობას შორის მთელი XX საუკუნის მე-2 ნახევარში მიმდინარეობდა. ამჟამად ძნელად თუ მოიძებნება კვაზიკრისტალური თეორიების მიმდევარი. ყველა შეთანხმდა, რომ ლითონური ნადნობები წარმოადგენენ ატომების ქაოტურ, არარეგულარულ ერთობლიობას. ასეთი სტრუქტურის აღწერისათვის ჩვენს მიერ გამოყენებულია მარცვლოვანი არეების უმარტივესი მოდელი, რომლის თანახმადაც მხედველობაში არ მიიღება მარცვლების მორფოლოგიური თავისებურებანი – ისინი წარმოდგენილია სფერული ბურთულების სახით.

2. უწესრიგობის ძირითადი სტრუქტურული მოტივი

სტრუქტურის აღწერისათვის გამოვიყენოთ სივრცის დანაწილების მეთოდი.[4] ვთქვათ, რაღაც G არე შეიცავს j რაოდენობის წერტილს. ამოცანა თხოულობს სივრცის იმ ნაწილის განსაზღვრას, რომელიც ეკუთვნის თვითეულ წერტილს j სიმრავლიდან. თუ წერტილები წესიერად არიან განაწილებულნი სივრცეში, ანუ ქმნიან მესერს, მაშინ საძიებო

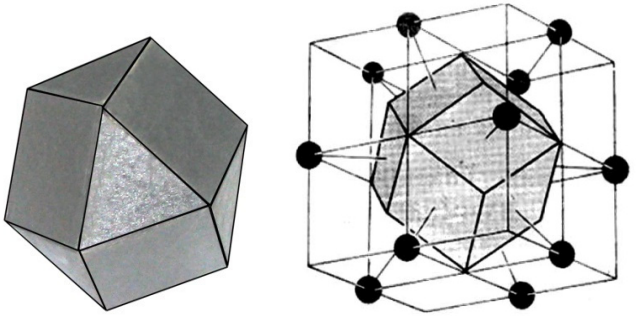
[4] ფრანგული წარმომავლობის გერმანელმა მათემატიკოსმა გ.პ. ლეჟენ დირიხლემ (1805-1853 წწ) დასვა ამგვარი საკითხი: მოცემულია ბრტყელი მესერი და მისი ერთერთი კვანძი *O.* უნდა განისაზღვროს სიბრტყის ის ნაწილი, რომლის შიგნითაც ყველა წერტილი უფრო ახლოს იქნება O წერტილთან, ვიდრე მესერის ყველა სხვა წერტილთან. დირიხლეს სახელით ცნობილი ეს ამოცანა ღრმად შეისწავლა ვარშავის უნივერსიტეტის პროფესორმა გ.ფ. ვორონოიმ (1968-1908 წწ). მან აღმოაჩინა, რომ ე.წ. დირიხლე-ვორონოის არე ანუ მესერის მოცემულ კვანძთან უფრო ახლოს მდებარე წერტილების ერთობლიობა მრავალწახნაგებს წარმოქმნიან, მათგან ერთერთი პარალელური გადატანებით (ტრანსლაციით) ღრეჭოებისა და გადაფარვების გარეშე ავსებს სივრცეს. ასეთ მრავალწახნაგას ვორონოიმ პარალელოედი უწოდა და დაადგინა, რომ ყველა n - განზომილებიან სივრცეს პარალელოედების სასრულო რიცხვი გააჩნია. მანვე შექმნა ალგორითმი ამგვარი მრავალწახნაგების ასაგებად. ამ თვალსაზრისით ვორონოის გამოკვლევები გარკვეულწილად ეხმიანება ცნობილი რუსი კრისტალოგრაფის ე.ს. ფიოდოროვის შრომებს (1853-1919 წწ), რომელიც იკვლევდა სამგანზომილებიანი (ევკლიდეს) სივრცისათვის დამახასიათებელ პარალელოედებს, რომელთაც ამჟამად პრიმიტიულ, ელემენტარულ უჯრედს უწოდებთ. [Математика XIX века. Под редакцией А.Н.Колмогорого и А.П.Юшкевича. М. “Наука”, 1978, 256].

მოცულობა განისაზღვრება მოცემული წერტილის უახლოეს მეზობელ წერტილებთან შემაერთებელი რადიუს-ვექტორების შუაში გატარებული მართობული სიბრტყეების თანაკვეთით. წახნაგცენტრირებული (fcc) კუბის შემთხვევაში (სურ. 2.1. *b*) ამ პროცედურის შედეგად მრავალწახნაგას სახით მიღებული ვიგნერ-ზეიტცის უჯრედი [5] განსაზღვრავს სივრცის იმ ნაწილს, რომლის ყველა წერტილი უფრო ახლოსაა ცენტრალურთან, ვიდრე მესერის სხვა წერტილები. წახნაგდაცენტრებული კუბის შემთხვევაში ვიგნერ-ზეიტცის უჯრედი კუბოოქტაედრს წარმოადგენს, უბრალო კუბისათვის – კუბს და ა.შ. ასეთი მრავალწახნაგას ტრანსლაციით შეიძლება შევავსოთ სივრცე ღრეჩოებისა და გადაფარვების გარეშე. ამიტომ კრისტალი განიხილება, როგორც ვიგნერ-ზეიტცის უჯრედების რეგულარული ანსამბლი. ცნობილია, თუ რა დიდი მნიშვნელობა აქვს ამ უჯრედის გეომეტრიას მყარ

[5] ფრედერიკ ზეიტცი (1911-2008წწ)-ამერიკელი ფიზიკოსი,

ეიუჟინ ვიგნერი (1902-1995 წწ) - უნგრული წარმომავლობის ამერიკელი ფიზიკოსი, ნობელის პრემიის ლაურეატი (1963წ). მკითხველს ვურჩევ გაეცნოს მის უაღრესად საინტერესო მიმოხილვითი ხასიათის ნაშრომს: Непостижимая эффективность математики в естественных науках, რომელიც მან წაიკითხა 1959 წელს XX საუკუნის უდიდეს მათეატიკოსად აღიარებულ კურანტის ლექციაზე ნიუორკის უნივერსიტეტში. მოხსენება შესულია ვიგნერის რჩეულ შრომებში [E.P.Vigner. Simmeties and Reflections. Indiana University Press, Bloomington-London 1970], თარგმნილია რუსულად: [Этюды о симметрии. Москва, Издательство „МИР“, 1971] და ცალკე სტატიად დაიბეჭდა ჟურნალში: Успехи физических наук, 1963 .

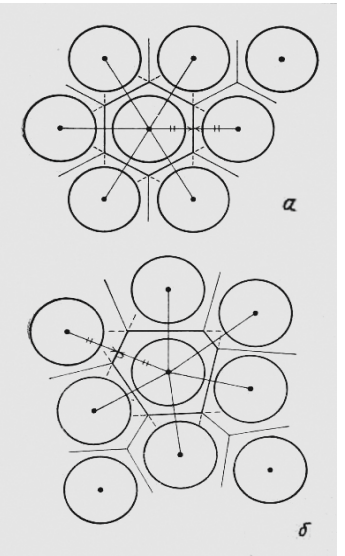
სხეულებში ბრიულენის ზონების, ფერმის გაზის განაწილების და სხვა ფენომენების დადგენისათვის. მაგრამ ეს საკითხები სცილდება ჩვენ ძირითად თემას და ჩვენ ისევ დავუბრუნდებით სივრცის დანაწილების საკითხს, სივრცეში წერტილების უწესრიგოდ განლაგების დროს.



a ***b***

სურ. 2.1. *a* - უახლოესი ატომების გარემოცვა წახნაგცენტრირებულ მესერში (fcc) (კუბოოქტაედრი);
***b* - სათანადო ვიგნერ-ზეიტცის უჯრედი თორმეტწახნაგიანი რომბოდოდეკაედრის (4,4,4,4) სახით.**
(ამოღებულია [Н.Ашкрофт, Н.Мермин. Физика твердого тела. Москва, „МИР“, 1979.])

ნაწილაკების მოუწესრიგებელი, შემთხვევითი ერთობლიობისათვის, როცა მესერის პერიოდულობა მთლიანად დარღვეულია, ზემოთ აღწერილი პროცედურა გვაძლევს ვორონოის პოლიედრების ანსამბლს. სურ. 2.2-ზე წარმოდგენილია პროცედურა ორგანზომილებიანი შემთხვევისათვის.



სურ. 2.2. ვიგნერ-ზეიტცის უჯრედი იდეალური მესერისათვის (*а*) და ვორონოის პოლიედრები ორგანზომილებიანი მოუწესრიგებელი სტრუქტურისათვის (*б*)

ცხადია, ვორონოის პოლიედრები არარეგულარულია, არაიდენტურია და არ გააჩნიათ ბრავეს სიმეტრია. ასეთი სტრუქტურის კოორდინაცია ვერ დახასიათდება მუდმივი სიდიდით, როგორც ეს რეგულარულ შემთხვევაშია. რეგულარული სტრუქტურისაგან განსხვავებით, სადაც კოორდინაცია ხორციელდება ფიზიკურად კონტაქტში მყოფი სფეროებით, არარეგულარულ შემთხვევაში უახლოეს კოორდინაციაში მონაწილეობენ როგორც ფიზიკური, ისე გეომეტრიული მეზობლები. ამის გამო მოსალოდნელია, რომ მოუწესრიგებელ სტრუქტურაში საკოორდინაციო რიცხვი 12-ს გადააჭარბებს.

ოთხი სფეროს ყველაზე კომპაქტური განლაგება განხორციელდება იმ შემთხვევაში, როცა მათი ცენტრები

მოთავსებულია სწორი ტეტრაედრის წვეროებში. მაგრამ სწორი ტეტრაედრებით სივრცის შევსება შეუძლებელია. ამ ფაქტს გააჩნია ზოგადი მათემატიკური მტკიცებულება კოქსიტერის თეორემის სახით [11] რომლის თანახმადაც სამგანზომილებიანი სივრცე შეიძლება შეივსოს უსასრულოდ $\{p,q,i\}$ უჯრედებით მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ განტოლებას

$$cos\frac{\pi}{q} = sin\frac{\pi}{p} \cdot sin\frac{\pi}{i} \qquad (2.1)$$

აქვს ამონახსნი მთელ რიცხვებში $q>2$; $p>2$; $i>2$.

აქ p – წახნაგების გვერდების რაოდენობაა,

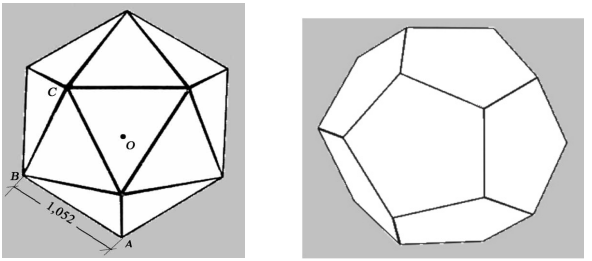
q – წვეროში მოსაზღვრე წახნაგების რიცხვია,

i – საერთო წახნაგის ირგვლივ თავმოყრილი უჯრედების რიცხვია.

პირობას $q>2$; $p>2$; $i>2$ აკმაყოფილებს მხოლოდ უსასრულო უჯრედები $\{4,3,4\}$, რომლებიც ხორციელდება კუბური $\{4,3\}$ უჯრედების შემთხვევაში, როცა ყოველი წიბოს ირგვლივ განთავსებულია 4 უჯრედი. ყველა სხვა შემთხვევაში (2.1) განტოლებას არ აქვს მთელრიცხვიანი ამონახსნი. მაგრამ, თუ გავითვალისწინებთ, რომ შემთხვევით სტრუქტურაში უჯრედები მიისწრაფიან $\{p,3,3\}$ კონფიგურაციისაკენ, მაშინ შეიძლება სტატისტიკური თვალსაზრისით შევაფასოთ p არამთელრიცხვიანი მნიშვნელობისათვის.

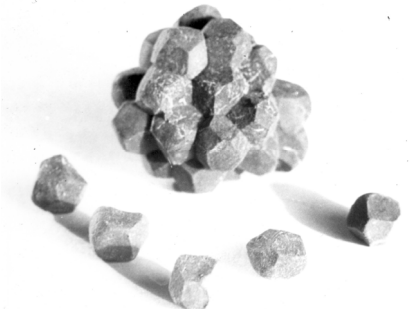
მართლაც, ვთქვათ $q=i=3$, მაშინ (2.1) მიხედვით $p=180/35{,}3=5{,}1$, რაც ეილერის ფორმულის თანახმად განსაზღვრავს წახნაგების რიცხვს $n = \frac{4q}{2p+2q-pq} \approx 13{,}3$ და წვეროების რაოდენობას $m = \frac{4q}{2p+2q-pq} \approx 22{,}7$.

რასაკვირველია, ასეთი მრავალწახნაგა ბუნებაში არ არსებობს, რადგან მრავალწახნაგას ახასიათებს წვეროების, წახნაგებისა და წიბოების მთელრიცხვიანი ერთობლიობა. მაგრამ ეს შეფასება მიუთითებს იმაზე, რომ არარე-გულარულ სტრუქტურაში ვორონოის პოლიედრები მეტწილად წარმოდგენილი არიან ხუთგვერდა წახნაგიანი $(m = 5{,}1)$ თორმეტწახნაგა $(n = 13{,}3)$ სხეულების სახით.



a ***b***

სურ. 2.3 იკოსაედრი (*a*) და მისი ორადი დოდეკაედრი (*b*)



სურ. 2.4. ვორონოის პოლიედრები

ექსპერიმენტულად ეს ამოცანა შესწავლილია სტატისტი-კური ნარევის ყოველმხრივი შეკუმშვის პირობებში [12]. თუ სფერული ნაწილაკები შესრულებულია პლასტიკური მასალით, მაგალითად, ტყვიისა ან პლასტილინისაგან, მაშინ ნარევის ყოველმხრივი შეკუმშვის შედეგად გაქრება ნაწილაკთა შორის სიცარიელეები და სფეროები

გადაიქცევიან n – მრავალწახნაგებად (სურ. 2.4). პირველი ასეთი ცდა ინგლისელ ბოტანიკოსს, ხეილსს ჩაუტარებია 1727 წელს[6]. მან აღმოაჩინა, რომ მუხუდოს ნარევის შეკუმშვის შედეგად მუხუდოს სფეროები გადაიქცნენ დოდეკაედრების მსგავს მრავალწახნაგებად. რასაკვირველია, ისინი ვერ იქნებოდნენ წესიერი დოდეკაედრები. სწორი დოდეკაედრების საერთო წიბოსთან შეუღლების დროს წახნაგებს შორის კუთხე 116^0 შეადგენს და ამდენად ისინი ვერ შეავსებენ სივრცეს ღრეჯოების გარეშე. მაგრამ დოდეკაედრის მცირედი დამახინჯებისა და p=5 განსხვავებული წახნაგების წარმოქმნით შეიძლება სივრცის შევსება. ვორონოის პოლიედრების დეტალურმა სტატისტიკურმა ანალიზმა გვაჩვენა, რომ უპირატესად წარმოიქმნება 13,5 წახნაგიანი კონფიგურაციები, ხოლო წახნაგების დიდი უმრავლესობა ხუთკუთხედებითაა წარმოდგენილი [12].

ვინაიდან დოდეკაედრი იკოსაედრის ორადია (სურ.2.3), შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ მოუწესრიგებელ სისტემაში ნებისმიერი ნაწილაკის მეზობლები იკოსაედრისმაგვარ კონფიგურაციაში ლაგდებიან (n=12, m=20, p=5). სხვა სიტყვებით თუ ვიტყვით, სტატისტიკურ ნარევში ნაწილაკები სივრცულად განაწილებული არიან იკოსაედრულ კონფიგურაციებში. ამგვარად, გისოსისაგან განსხვავებით, რომელიც II, III, IV და VI რიგის სიმეტრიის ღერძებით ხასიათდება, არარეგულარული, უწესრიგო ჩალაგებისათვის დამახასიათებელია მეხუთე რიგის სიმეტრიის ელემენტები.

[6] ინფორმაცია ამოღებულია Matzke E.B. In the twinkling of on eye.- Bulletin of the Torrey Botanicall cbub. 1950, 77, p.222-227.

3. დნობის ენტროპია

ჩვენ შევიმუშავეთ მარცვლოვანი არის მოდელი მონოფრაქციული და ბიფრაქციული ნარევებისათვის, რომლის თანახმადაც შეგვიძლია განვსაზღვროთ მასალის ფორიანობა, სტრუქტურული მოტივები და მიკროსკოპული თვისებები – საკოორდინაციო რიცხვი, სხვადასხვასახელა კონტაქტების რაოდენობა და მისი კონცენტრაციულ-ფრაქციული დამოკიდებულება [12].

რამდენად სიცოცხლისუნარიანია ეს მოდელი, ანუ შეუძლია თუ არა მას ადექვატურად ასახოს ფიზიკური სინამდვილე?

როგორც თავშივე აღვნიშნეთ, სტრუქტურაში იგულისხმება ხისტი სფერული ნაწილაკების სივრცული განაწილება. ეს თანამედროვე ფიზიკაში ხისტი სფეროების სახელწოდებით ცნობილი ფართოდ გავრცელებული დოქტრინაა, რომელიც ერთნაირი წარმატებით გამოიყენება როგორც წესიერი, რეგულარული, კრისტალური გისოსისათვის, ასევე მოუწესრიგებელი, არარეგულარული სტრუქტურებისათვის და მათ შორის მარტივი სითხეებისათვის. ასეთი სითხეები განიხილება როგორც ერთგვაროვანი, შეჭიდულობის ძალებით გაერთიანებული ატომების არარეგულარული ერთობლიობა, რომელსაც არ ახასიათებს გარკვეული მიმართულებით მოქმედი ჰომეოპოლარული ან წყალბადის ტიპის ბმები. იმის გამო, რომ ლითონებში ნაწილაკთაშორის კავშირები ხორციელდება სავალენტო ელექტრონების გაერთიანების ხარჯზე, ხოლო იონები, მსგავსად ინერტული გაზებისა სფერულად სიმეტრულია, შესაძლებელი ხდება მათი აპროქსიმაცია ხისტი სფეროებით. ხისტი სფეროების მიახლოვება მიგვანიშნებს, რომ ნაწილაკები არ ურთიერთქმედებენ $f(\sigma) = 0$, როცა $r < \sigma$, ხოლო განზიდვის პოტენციალი მათი შეხების დროს ($\sigma = r$) უსასრულოდ იზრდება $f(\sigma) = \infty$.

ლავესმა აჩვენა, რომ ლითონების სტრუქტურას განსაზღვრავს რამდენიმე ფაქტორი, რომელთაგან უმთავრესია: სივრცის მჭიდროდ შევსების ტენდენცია, უმაღლესი სიმეტრია და მაქსიმალური ბმებისაკენ მისწრაფება. ლავესის ამ სამ – სივრცით, სიმეტრიის და გაერთიანების პრინციპის სახელწოდებით ცნობილ დებულებას უდიდესი მნიშვნელობა აქვს ლითონური ფაზების წარმოქმნის პროცესში [13].

უნდა ვივარაუდოთ, რომ თხიერ მდგომარეობაში, როცა მიმართული ბმების არსებობა გამორიცხულია და მოხსნილია მესერის ტრანსლაციის პირობაც, ლითონის ატომებით სივრცის მაქსიმალურად შევსება უფრო გაადვილებული უნდა იყოს ვიდრე მყარ ფაზაში. აქვე უნდა აღვნიშნოთ, რომ ანიზოტროპული ბუნების, კოვალენტური ტიპის კრისტალების (Si, Ge, Sb და სხვ.) დნობის პროცესიც საკოორდინაციო რიცხვის ზრდით ხასიათდება.

თუ ლითონის პოტენციალური ენერგია $F(r_1,\ldots r_n)$ წარმოადგენს ატომთა წყვილ ურთიერთქმედებათა ადიტიურ ჯამს, მაშინ სისტემის $F(r)$ ენერგიის აბსოლუტური მინიმუმი მიიღწევა ატომების მკვრივად ჩალაგების დროს. ამგვარად, სრულიად განსხვავებულ ობიექტებში – რეალურ სითხეში და მაქსიმალურად შემჭიდროვებულ არარეგულარულ სტრუქტურაში მოცულობის მინიმუმი მიიღწევა სხვადასხვა მიზეზთა გამო: ნაწილაკების ურთიერთქმედების შედეგად – სითხეებში და პოტენციალური ენერგიის მინიმუმით მარცვლოვან არეებში.

როგორც უკვე ვიცით, ლითონები მოცულობაცენტრირებული კუბის (bcc), წახნაგცენტრირებული კუბის (fcc) და მჭიდრო ჰექსაგონალური გისოსის სახით (hcp) გვხვდებიან. სათანადოდ, მათ ახასიათებთ ჩალაგების სიმკვრივის განსხვავებული კოეფიციენტი: K=0,68 მოცულობაცენტრირებული კუბისათვის და K=0,74 (fcc) და (hcp) სტრუქტურებისათვის. მოდელის თანახმად, დნობის დროს

ისინი გადადიან უნიფიცირებულ არარეგულარულ მდგომარეობაში (K=0,64) და, შესაბამისად, განიცდიან სხვადასხვა ხარისხის განწესრიგებას. თუ ეს მართლაც ასეა, მაშინ ამან ასახვა უნდა ჰპოვოს დნობის ენტროპიაზე.

ცხრ. 3.1-ში მოცემულია გლუშკოვის რედაქციით 16 წიგნად დასტამბულ კაპიტალურ ნაშრომში, Термические константы веществ [14] რეკომენდებული დნობის სითბოს (ΔH) სიდიდეები.[7] მათ მიხედვით გამოთვლილია ყველა ელემენტის დნობის ენტროპია. ამ მონაცემების საფუძველზე აგებულია დნობის ენტროპიის დამოკიდებულება ელემენტის რიგით ნომერთან (სურ. 3.1).

ცხრილი 3.1

[7] ჩვენ შეგვეძლო არსებულ საინფორმაციო სივრცეში შეგვერჩია ჩვენთვის სასურველი მონაცემი და ამით მინიმუმამდე დაგვეყვანა შეუსაბამობა გამოთვლილ და ექსპერიმენტულად დადგენილ სიდიდეებს შორის, მაგრამ ეს არ იქნებოდა კეთილსინდისიერი მიდგომა.

ელემენტების დნობის ენტროპია

ელემენტის ატომური ნომერი	ელემენტი	დნობის ტემპერატურა, T K	სტრუქტურა დნობამდე	ΔH, კკალ/მოლი	ΔS, კალ/მოლი.K			
					A2	A1	A3	სხვა სტრუქტურები
3	Li	454	A2	0,717	1,58			
4	Be	1560	A3	3,00			1,92	
5	B	2348	A7	5,40				
11	Na	371	A2	0,621	1,67			
12	Mg	923	A3	2,03			2,2	
13	Al	933	A1	2,58		2,76		
14	Si	1688	A4	11,9				7,05
19	K	337	A2	0,558	1,66			
20	Ca	1115	A2	2,04	1,83			
21	Sc	1814	A2	3,37	1,86			
22	Ti	1941	A2	3,60	1,85			
23	V	2190	A2	5,50	2,51			
24	Cr	2163	A1	5,00		2,30		
25	Mn	1517	A2	2,88	1,90			
26	Fe	1811	A2	3,29	1,82			
27	Co	1767	A1	3,90		2,21		
28	Ni	1728	A1	4,18		2,42		
29	Cu	1358	A1	3,10		2,28		
30	Zn	693	A3	1,73			2,50	
31	Ga	303	0	1,335				4,41
32	Ge	1210	A4	8,85				7,31
33	As	1090	A7	5,20				4,77
34	Se	494	A8	1,60				3,24

37	Rb	313	A2	0,524	1,68			
38	Sr	1041	A2	2,00	1,92			
39	Y	1081	A2	2,72	1,51			
40	Zr	2128	A2	3,50	1,64			
41	Nb	2740	A2	6,60	2,41			
42	Mo	2893	A1	8,70		3,01		
43	Tc	2473	A3	5,70			2,30	
44	Ru	2523	A3	5,80			2,30	
45	Rh	2236	A1	5,15		2,30		
46	Pd	1827	A1	4,00		2,19		
47	Ag	1235	A1	2,70		2,19		
48	Cd	594	A3	1,49			2,51	
49	In	429	A6	0,78				1,81
50	Sn	505	A5	1,72				3,41
51	Sb	904	A7	4,80				5,30
52	Te	723	A8	4,18				5,78
55	Cs	302	A2	0,501	1,66			
56	Ba	1000	A2	1,70	1,70			
57	La	1193	A2	1,48	1,24			
58	Ce	1077	A2	1,25	1,16			
59	Pr	1205	A2	!,65	!,37			
60	Nd	1289	A2	1,71	1,33			
62	Sm	1345	A2	2,06	1,53			
63	Eu	1099	A2	2,20	2,00			
64	Gd	1585	A2	2,40	1,51			
65	Tb	1630	A2	2,58	1,58			
66	Dy	1682	A2	2,60	1,55			
67	Ho	1743	A2	2,91	1,67			
68	Er	1795	A3	4,76			2,65	
69	Tu	1818	A3	4,03			2,22	
70	Yb	1097	A2	1,83	1,67			

71	Lu	1936	A3	4,50			2,32	
72	Hf	2500	A2	5,00	2,00			
73	Ta	3287	A2	8,30	2,53			
74	W	3695	A2	14,7	3,98			
75	Re	3460	A3	8,00			2,31	
76	Os	3300	A3	7,60			2,30	
77	Ir	2700	A1	6,30		2,32		
78	Pt	2045	A1	4,70		2,30		
79	Au	1338	A1	3,00		2,24		
80	Hg	234	O	0,55				2,34
81	Tl	577	A2	1,02	1,77			
82	Pb	600	A1	1,14		1,90		
83	Bi	544	A7	2,64				4,85
88	Ra	1042	A2	1,90	1,82			
89	Ac	1323	A1	3,00		2,27		
90	Th	2023	A2	3,30	1,63			
91	Pa	1845	A2	2,95	1,60			
92	U	1407	A2	2,20	1,56			

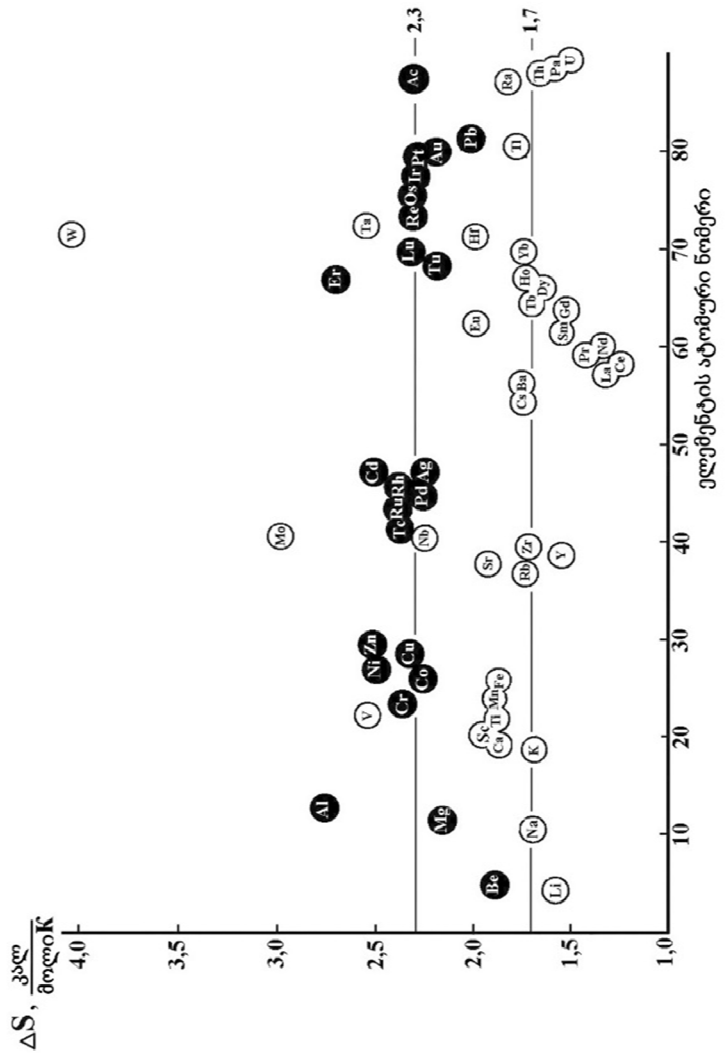
A1 –(fcc); A2 –(bcc), A3 –(hcp); A4 – ალმასის ტიპის კუბური; A5 – მოცულობადაცენტრებული ტეტრაგონალური; A6 – წახნაგდაცენტრებული ტეტრაგონალური; A7 – რომბოედრული; Ф8 – ტრიგონალური; O – რომბული.

სურათზე 3.1 წერტილები განბნეულია $1 < \Delta S < 3$ მთელ არეში, მაგრამ დეტალური განხილვის შედეგად შეიძლება აღმოვაჩინოთ, რომ ელემენტები ΔS-ის მიხედვით იყოფა ორ ჯგუფად: (bcc) ლითონები, რომლებიც ხასიათდებიან შედარებით დაბალი დნობის ენტროპიის საშუალო მნიშვნელობით ($\Delta S = 1{,}7$ კალ/მოლი. K) და მჭიდროდჩალაგებული (fcc) და (hcp) ელემენტები, რომელთათვისაც $\Delta S =$

2,3 კალ/მოლი. K. თუ აღწერილი სურათი მისაღებია, მაშინ ჩვენი ეს დაკვირვება შეიძლება მივიჩნიოთ მოდელის ტოტალურ დადასტურებად.

აქედან გამომდინარე, დნობის ენტროპიის შეფასების არსებულ, რიჩარდსის სახელით ცნობილ დებულებაში, რომელიც ყველა ელემენტის დნობის ენტროპიის გასაშუალებულ მნიშვნელობას გვთავაზობს, შეიძლება შევიტანოთ არსებითი კორექტივი და გავითვალისწინოთ, რომ დნობის დროს მოცულობაცენტრირებული ლითონები ნაკლებ განწესრიგებას განიცდიან ($\Delta S = 1.7$ კალ/მოლი K), ვიდრე მჭიდროდ ჩალაგებული ლითონები ($\Delta S = 2{,}3$ კალ/მოლი K). ამ კანონზომიერებიდან ამოვარდნილია W, Mo, Ta. ამის მიზეზი შეიძლება იყოს დნობის სითბოს განსაზღვრის ცდომილება, ან ჩვენთვის უცნობი $\mathrm{bcc} \rightarrow \mathrm{fcc}$ ტიპის მაღალტემპერატურული ალოტროპული გარდაქმნა.

აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ელემენტები არატიპიური ლითონური სტრუქტურებით (Si, Ge, Sb, Te და სხვ.) მყარ მდგომარეობაში ხასიათდებიან უფრო ხალვათი ჩალაგებით, დაბალი საკოორდინაციო რიცხვით, დნობის დროს განიცდიან უფრო რადიკალურ ცვლილებებს და, შედეგად მათი დნობის ენტროპია ბევრად სჭარბობს ლითონებისას და ვერ თავსდება სურ. 3.1-ის არეში. მაგალითად, გერმანიუმი, ტიპიური კოვალენტური კრისტალი ალმასის ტიპის A4 კუბური სტრუქტურით, ხასიათდება უაღრესად დაბალი ჩალაგების კოეფიციენტით K=0,34. იგი დნობის დროს განიცდის "მეტალიზაციას" – ელექტროგამტარობა მკვეთრად ეზრდება, ლითონებისაგან განსხვავებით მოცულობაში მცირდება და ამის გამო მისი ენტროპია (ΔS=7,3) საგრძნობლად მეტია ლითონებისაზე.



სურ. 3.1. დნობის ენტროპია ელემენტის ატომური ნომრის მიხედვით

პირველი რიგის ფაზური გარდაქმნის – დნობა-კრისტალიზაციის მეორე უმნიშვნელოვანესი მახასიათებელია დნობის მოცულობითი ეფექტი ანუ მოცულობის ფარდობითი ცვლილება დნობის დროს:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_s - V_l}{V_s}$$

განხილული მოდელის თანახმად, კრისტალი და მისი ლღობილი დნობის ტემპერატურაზე ხასიათდებიან განსხვავებული ჩალაგების კოეფიციენტებით: არარეგულარული, შემთხვევითი სტრუქტურისათვის, ანუ ლღობილისათვის K=0,64, fcc და hcp ჩალაგებისათვის K=0,74, ხოლო bcc შემთხვევაში K=0,68. შედეგად „გეომეტრული“ დნობის ეფექტი, ანუ მოცულობის ფარდობითი ცვლილება მოწესრიგებული მდგომარეობიდან მოუწესრიგებელში გადასვლის დროს fcc და hcp სტრუქტურებისათვის

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_s - V_l}{V_s} = \frac{K_l - K_s}{K_l} = 0{,}14,$$

ხოლო bcc-თვის $\frac{\Delta V}{V} = 0{,}06$, სადაც V_s და V_l სათანადოდ, მყარი და გამდნარი ლითონის მოცულობაა დნობის ტემპერატურაზე. მოდელი კარგი სიზუსტით აღწერს ინერტული აირების fcc სტრუქტურის კრისტალების დნობის მოცულობით ეფექტს (ცხრილი 2)

რაც შეეხება ლითონებს, აქ ექსპერიმენტული მონაცემები ნაკლებად სარწმუნოა. ეს გამოწვეულია იმით, რომ V_l და განსაკუთრებით V_s განისაზღვრება ორ დამოუკიდებელ ცდაში მოცულობის პოლითერმის დნობის წერტილამდე შორეული ექსტრაპოლაციის პირობებში. მიუხედავად ამისა, არსებული მონაცემები საშუალებას იძლევა მოვახდინოთ

ცხრილი 2

ინერტული ელემენტების დნობის მოცულობითი ეფექტი [15]

ელემენტი	T,°K	ΔV/V, %	
		ექსპერიმენტი	მოდელის თანახმად
Ne	24, 57	15,8	14
Ar	83,78	14,4	
Kr	115,95	15,1	
Xe	161,36	15,1	

ლითონების დიფერენცირება $\Delta V/V$ -ს მიხედვით. კერძოდ, უბელოდეს მონაცემების მიხედვით [15] bcc ლითონებისათვის (*Li, Na, K, Rb, Cs,Tl, Fe*) $\Delta V/V = 2{,}6\%$, ხოლო უმკვრივესი fcc (*Al, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au*) და hcp სტრუქტურებისათვის (*Mg, Zn, Cd, Ho, Er*) – 5,7%.

4. ლითონური სტრუქტურების მდგრადობის ზღვარი და დნობის მექანიკური მოდელი

თანამედროვე ლითონკონსტრუქციების, მანქანა-დანადგარების, ნავთობ-გაზ-გადამცემი მაგისტრალების და, საერთოდ, ლითონისაგან დამზადებული ყველა ნაკეთობის საიმედოობა მისი დამზადების პროცესში გამოყენებული ლითონის მდგრადობასთანაა დაკავშირებული. ლითონის ფიზიკო-მექანიკური თვისებები ტემპერატურის ზეგავლენით მუდმივად უარესდება და ბოლოს, გარკვეულ ტემპერატურაზე იგი დნება, შესაბამისად მისი კონსტრუქციული მდგრადობა ნული ხდება. ამიტომ ლითონების მდგრადობის პრობლემა ერთერთ ცენტრალურ საკითხად მოიაზრება ზოგადად მყარი ტანისა და, კერძოდ ლითონთა ფიზიკის სფეროში.

დნობა-კრისტალიზაცია მრავალი ტექნოლოგიური პროცესის წარმმართველი მოვლენაა; მეტალურგიული პროცესები, შედუღება, მიჩრჩილვა, ჩამოსხმა და ა.შ. მასალის დნობას გულისხმობს. ამიტომ ამ მოვლენას დიდი ყურადღება ექცევა, რაც განსაზღვრავს პრობლემის აქტუალურობას და მოითხოვს მოვლენის ყოველმხრივ შესწავლას.

4.1. თერმოდინამიკური განხილვა

თერმოდინამიკური თვალსაზრისით დნობის მოვლენა პირველი რიგის ფაზურ გარდაქმნებს მიეკუთვნება. ამ პროცესის ასახსნელად შემოთავაზებულია არაერთი თეორია [15], რომლებიც მყარი სხეულის დებაი-ეინშტეინის რხევით მოდელს ეფუძნებიან. ამ თეორიებიდან ყველაზე წარმატებული ლინდემანისა და გრიუნაიზენის თეორიები აღმოჩნდა. ლინდემანის თანახმად, დნობის ტემპერატურაზე (T_m) ატომების რხევის ამპლიტუდა აღწევს ელემენტარული გისოსის პარამეტრის (r) ისეთ კრიტიკულ

სიდიდეს (x_m), რომლის დროსაც კრისტალი კარგავს მდგრადობას და დნება. დნობის ტემპერატურა სხვა ატომურ მუდმივებთან შემდეგნაირადაა დაკავშირებული:

$$T_m = \frac{x_m^2}{9h^2} Mk\theta^2 r^2$$

და ლინდემანის ფორმულა ასე ჩაიწერება:

$$T_m = C\theta^2 V^{\frac{2}{3}} M, \qquad (4.1)$$

სადაც h – პლანკის მუდმივაა, k – ბოლცმანის მუდმივა, M – ატომური მასა, V – ატომური მოცულობა, θ – დებაის ტემპერატურა, C – მსგავსი სტრუქტურების დამახასიათებელი მუდმივა, x_m – მყარი სხეულებისათვის მერყეობს 0,2-0,25–ის ფარგლებში.

კრისტალის მდგრადობის კრიტერიუმი შეიძლება შევაფასოთ გრიუნაიზენის კანონიდანაც:

$$3\alpha T_m = const, \qquad (4.2)$$

რომელიც გვიჩვენებს, რომ კრისტალის მოცულობითი გაფართოების კოეფიციენტისა (3α) და დნობის ტემპერატურის (T_m) ნამრავლი მუდმივი სიდიდეა [15]. ლითონებისათვის ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ იგი 6-8% ფარგლებში მერყეობს. ეს იმას ნიშნავს, რომ მესერის სივრცული განლაგება სტაბილურობას კარგავს კრისტალის აბსოლუტური ნულიდან ვიდრე დნობის ტემპერატურამდე ინტერვალში 6-8%-თ გაფართოების შემდეგ.

კრისტალის მდგრადობის თერმოდინამიკური ზღვარი შეიძლება შეფასდეს დებაის მიახლოვებაში მიღებული კვაზითერმოდინამიკური გამოსახულებით [16]:

$$\frac{V_s}{V_0} = 1{,}10\ , \qquad (4.3)$$

სადაც Vs და V_0 შესაბამისად კრისტალის მოცულობაა დნობის წერტილში (T_m) და აბსოლუტურ ნულზე. (4.3) გამოსახულების თანახმად, კრისტალი დნება მისი აბსოლუტური ნულიდან 10%-ით გაფართოვების შემთხვევაში. ამგვარად, კრისტალის თერმოდინამიკური მდგრადობა სასრულო სიდიდეა და შესაბამისად ლითონების გადახურება შეუძლებელია.

ლითონების სივრცით-სტრუქტურული მახასიათებლების მათ მდგრადობაზე ზეგავლენის შესახებ ზოგადად ჩვენ უკვე ვისაუბრეთ. ამჯერად შევეცდებით პასუხი გავცეთ კითხვას: როგორ რეაგირებს ლითონური მესერი გაფართოებაზე, როდის და როგორ ხდება ლითონებისათვის დამახასიათებელი რეგულარული მჭიდროდ ჩალაგებული სტრუქტურების არარეგულარულში გადასვლა, ანუ გადნობა (სტრუქტურული განხილვა) და რა გეომეტრული და ტოპოლოგიური ფაქტორები განსაზღვრავენ ასეთ გადასვლას (მიკროსკოპული განხილვა).

იმისათვის რომ პასუხი გავცეთ ამ კითხვებს, უპირველეს ყოვლისა უნდა გამოვიკვლიოთ სტრუქტურის, როგორც განყენებული, აბსტრაქტული ობიექტის მექანიკური მდგრადობის ზღვარი და დავადგინოთ რამდენად შესაბამისობაშია იგი რეალური ლითონის თერმოდინამიკურ მდგრადობასთან.

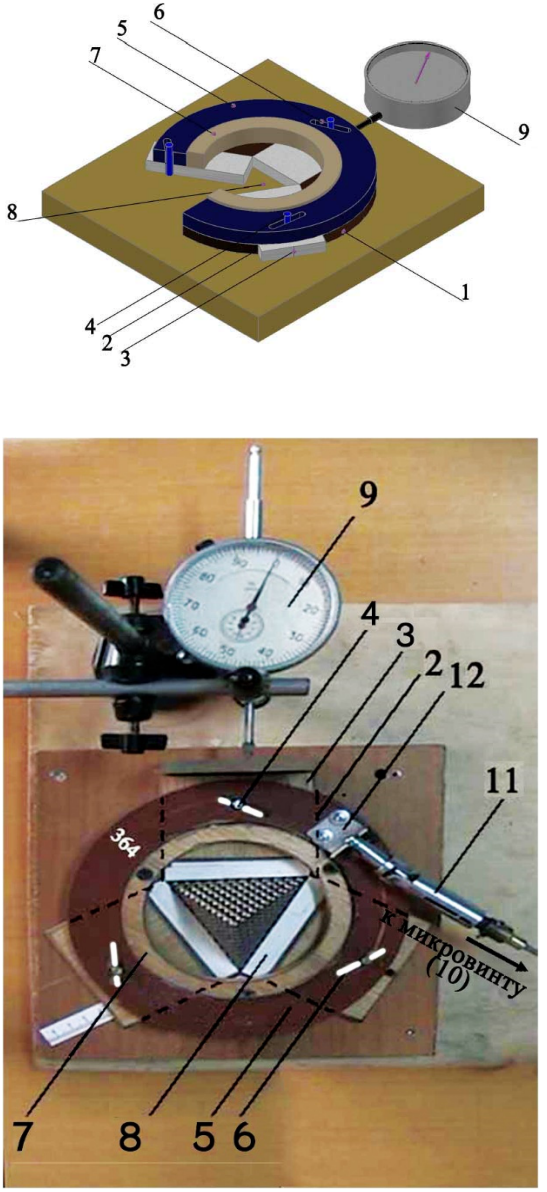
4.2. სტრუქტურული განხილვა

უმკვრივესი წახნაგდაცენტრებული კუბური სტრუქტურის (fcc) მექანიკური მდგრადობის შესასწავლად ჩვენს მიერ აგებულია ორიგინალური ხელსაწყო (სურ.4.1) [17,18], რომელსაც ჩვენი მონაცემების თანახმად, ანალოგი არ გააჩნია.

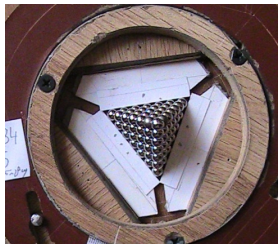
ხელსაწყოს კორპუსში (1) გაკეთებულია 120^0-ით ურთიერთორიენტირებული სამი ღარი, (2), რომლებშიც რადი-

ალურად მოძრაობს სამი მართკუთხა ყბა (3) ხისტად დამაგრებული მიმმართველი სოლებით (4). მბრუნავ საყელურში (დიაფრაგმა) (5) გათვალისწინებულია სამი ირიბი ჭრილი (6). დიაფრაგმის (5) მაცენტრირებელ უძრავი რგოლის (7) ირგვლივ წრიულად გადაადგილების დროს ირიბ ღარში მოთავსებული სოლი (4) ყბას ხაზობრივად გადაადგილებს რადიალური მიმართულებით. ამგვარად შეიძლება შევცვალოთ ყბების ფუძეებით შედგენილი ტოლგვერდა სამკუთხედის (8) ზომები. ყბის რადიალური გადაადგილება აითვლება საათის ტიპის (9) ინდიკატორით 0,01 მმ სიზუსტით. დიაფრაგმის მდორედ ბრუნვა ხორციელდება მიკროხრახნით (10), რომელიც კარდანის ტიპის სახსრით (11) უკავშირდება დიაფრაგმაზე დამაგრებულ უღელს (12).

ექსპერიმენტი მიზნად ისახავს სფერული ბურთულებით აშენებული პირამიდის მდგრადობის ზღვარის დადგენას პირამიდის ფუძის ცვლილების დროს. სტრუქტურა აიგება იმგვარად, რომ ყველა ბურთულა შეხებაშია 6 მეზობელთან ჰორიზონტალურ ფენაში და სამ-სამ სფეროსთან მოსაზღვრე ფენებში. ამგვარად მიიღება (111) სიბრტყეში უმკვრივესად ჩალაგებული წახნაგდაცენტრებული (fcc) სტრუქტურა (K=0,74) (სურ. 4.2).

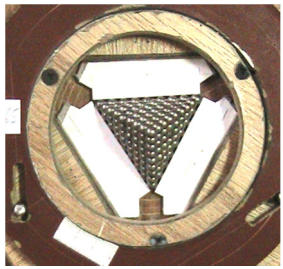


სურ. 4.1. ხელსაწყო სტრუქტურის მდგრადობის განსაზღვრისათვის

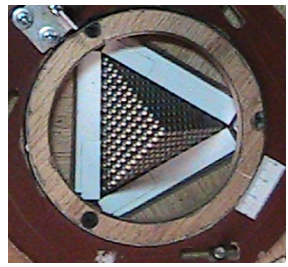


N = 84

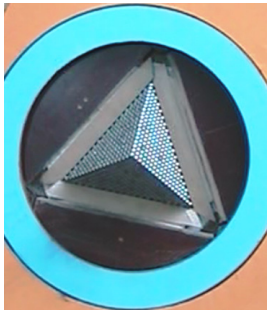
N = 120



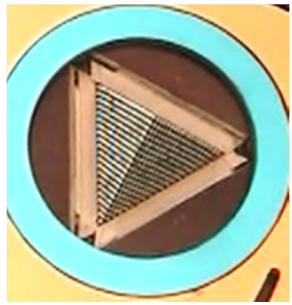
N = 165



N = 364



N = 1330



N = 1771

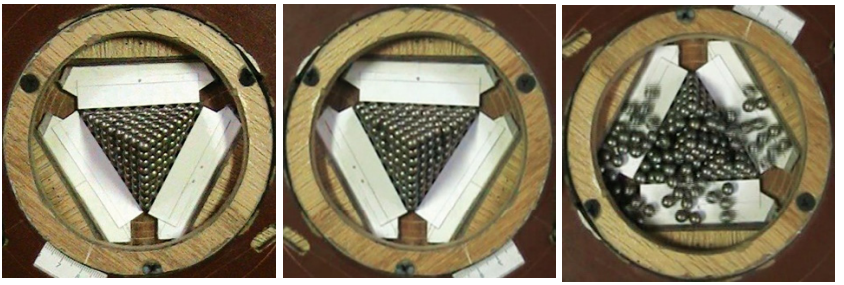
სურ. 4.2. ბურთულების რაოდენობა (N) სამწახნაგა პირამიდაში

ყველა ამგვარი სტრუქტურული კოლონია (კლასტერი) სამწახნაგა პირამიდის სახით (სურ. 4.2) შეიცავს ფიქსირებული რაოდენობის ნაწილაკს (*N*), რომელიც განისაზღვრება პასკალის სამკუთხედის ტეტრაედრული რიცხვებით: *N=4, 10,*

20, 35, 56, 84, . . . $\frac{n(n+1)(n+2)}{6}$, სადაც n პირამიდის ფენების რაოდენობაა, ყველა ფენა შეიცავს $\frac{n(n+1)}{2}$ ბურთულას.

პირამიდის მდგრადობას გრავიტაციულ ველში განაპირობებს პირამიდის პერიმეტრზე შექმნილი ტოლგვერდა სამკუთხა ბარიერი (პოზიცია 8, სურ. 4.1).

თუ პირამიდული სტრუქტურის ფუძეს დიაფრაგმის (5) წრიული მოძრაობის შედეგად გავზრდით, ხახუნის გამო ბურთულები სტოქასტიკურად გადაიხრებიან რეგულარული გისოსის კვანძებიდან, სტრუქტურა გახდება გეომეტრიული თვალსაზრისით მოუწესრიგებელი, თუმცა შეინარჩუნებს სტაბილურობას და ისევ პირამიდის სახე ექნება (სურ. 4.3. b). თუ მარცვლოვანი არეების მექანიკის ტერმინოლოგიას დავესესხებით, ამ დროს იწყება ლიტვინიშინ-მულერის მოხეტიალე ნაწილაკის დიფუზიური გადაადგილება [19]. პირამიდის ფუძის გარკვეული კრიტიკული გაფართოვების შემდეგ სტრუქტურა კარგავს მდგრადობას, ინგრევა და გადადის მოუწესრიგებელ მდგომარეობაში, ე.ი. განიცდის ტოპოლოგიურ გარდაქმნას (სურ. 4.3. c).



a b c

სურ. 4.3. N=165 ბურთულისაგან აგებული პირამიდის დანგრევის პროცესი: a-საწყისი მდგომარეობა, b-გეომეტრიული უწესრიგობა, c-ნგრევის დასაწყისი

ასეთი სტრუქტურის მდგრადობის ზღვარი მოცემული N - სათვის წარმოადგენს დამახასიათებელ მუდმივას, რომელიც არ არის დამოკიდებული ბურთულის დიამეტრზე და სავარაუდოდ სუსტად შეიცვლება ბურთულის ზედაპირის დამუშავების ხარისხის, ანუ ხახუნის კოეფიციენტის ცვლილების დროს. N=4 ნაწილაკისაგან შედგენილი სწორი ტეტრაედრი „დაინგრევა“, როცა ფუძეზე განლაგებული ნაწილაკების ცენტრები $\sqrt{3}\,\mathrm{d}$ მანძილით დაცილდება ერთმანეთს და მეოთხე მოთავსდება წარმოქმნილ ღრეჯოში, ე.ი. სამგანზომილებიანი ელემენტი გადაიქცევა ორგანზომილებიანად. ამ ტრივიალური მაგალითისაგან განსხვავებით, N>4 ნაწილაკის შემთხვევაში, გაფართოვების იმ კრიტიკული ზღვარის გამოთვლა, რომლის დროსაც სტრუქტურა დაკარგავს მდგრადობას, შეუძლებელია. ამიტომ ჩვენ წინასწარი, პილოტური ექსპერიმენტული შეფასებით შემოვიფარგლეთ.

ჩვენი მიზანია დავადგინოთ ამგვარი სტრუქტურის მდგრადობის ზღვარი კონტინიუმისათვის ($N = \infty$) სასრულო რიცხვის შემცველი კოლონიების მდგრადობის უსასრულობამდე ექსტრაპოლირებით.

ექსპერიმენტების შედეგები წარმოდგენილია სურ. 4.4-ზე ორდინატთა ღერძზე გადაზომილია ხაზობრივი გაფართოების კოეფიციენტი

$$\alpha = \frac{l - l_0}{l_0}, \qquad (4.4)$$

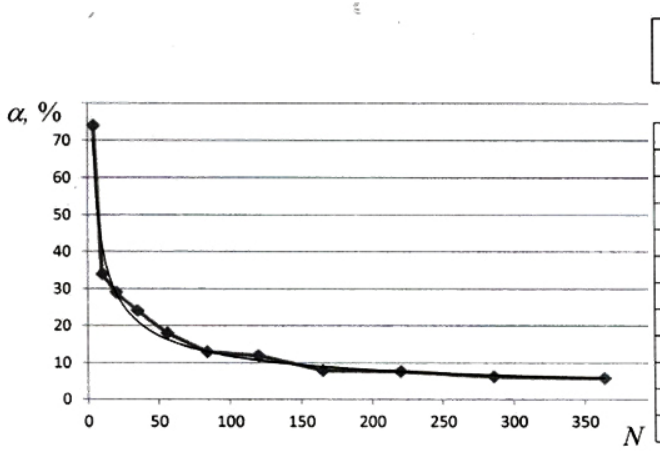
სადაც l_0 – პირამიდის ფუძის გვერდის საწყისი სიგრძეა, ხოლო l – სიგრძე მდგრადობის დაკარგვის მომენტში. აქ თითოეული წერტილი წარმოადგენს მოცემული N ნაწილაკის შემცველი კლასტერის ხაზობრივი გაფართოების (α) იმ ზღვრულ მნიშვნელობას, რომლის დროსაც სტრუქტურა კარგავს მექანიკურ მდგრადობას.

ამ მონაცემების საფუძველზე შეფასებულია კლასტერის მოცუ-

ლობის ფარდობითი ცვლილება მდგრადობის ფარგლებში

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V - V_0}{V_0}\ , \qquad (4.5)$$

კლასტერის საწყისი მოცულობისა (V_0) და მისი დანგრევის მომენტში (V) მოცულობის გათვალისწინებით (სურ. 4.5).



N	α, %
4	74
10	34
20	29
35	24
56	18
84	13
120	12
165	8
220	7.7
286	6.3
364	5.8

ურ. 4.4. სტრუქტურის მექანიკური მდგრადობის ზღვარ $\alpha = f(N)$

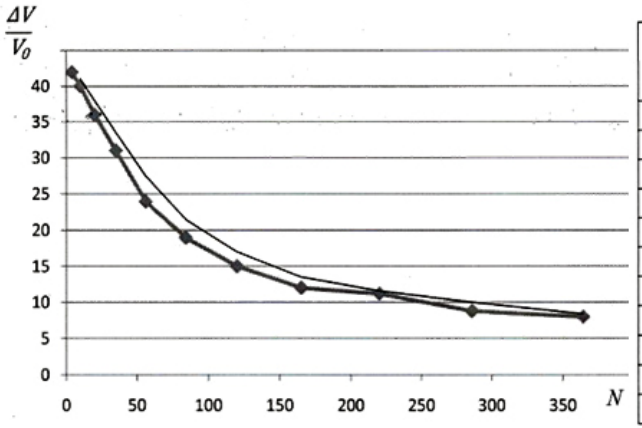
საწყისი მოცულობა (V_0) იანგარიშება როგორც სწორი ტეტრაედრის მოცულობა:

$$V_0 = \frac{1}{3} S_0\, h_0 \qquad (4.6)$$

სადაც $S_0 = \frac{\sqrt{3}}{4} l_0^2$ – მისი ფუძის ფართობია, $h_0 = \sqrt{\frac{2}{3}}\, l_0$ – სიმაღლე, ხოლო $l_0 = (n-1)d$ ტეტრაედრის წიბო.

სტრუქტურის ნგრევამდე მისი ტოპოლოგიური მახასიათებლები არ იცვლება – სისტემა ინარჩუნებს პირამიდის ფორმას. ამის გამო შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ პირველადი პირამიდა

სწორი ტეტრაედრის სახით მისი ფუძის გაფართოების დროს გარდაიქმნება ტოლგვერდა პირამიდად. მისი ფუძის ფართი (S) დანგრევის მომენტში შეიძლება გამოვთვალოთ ექსპერიმენტულად დადგენილი α-ს მიხედვით (5) ფორმულით, სიმაღლე $h_0 = \sqrt{l_0^2 - \frac{1}{3}l^2}$ კი მიახლოებაში, რომ გაფართოების დროს გვერდითი წიბოები ინარჩუნებენ საწყის სიგრძეს $l = l_0$.



N	$\frac{\Delta V}{V_0}$
4	42
10	40
20	36
35	31
56	24
84	19
120	15
165	12
220	11.2
286	8.8
364	8

სურ. 4.5. კლასტერის მოცულობის ფარდობითი ცვლილების დამოკიდებულება ნაწილაკთა რიცხვთან $\frac{\Delta V}{V_0} = f(N)$

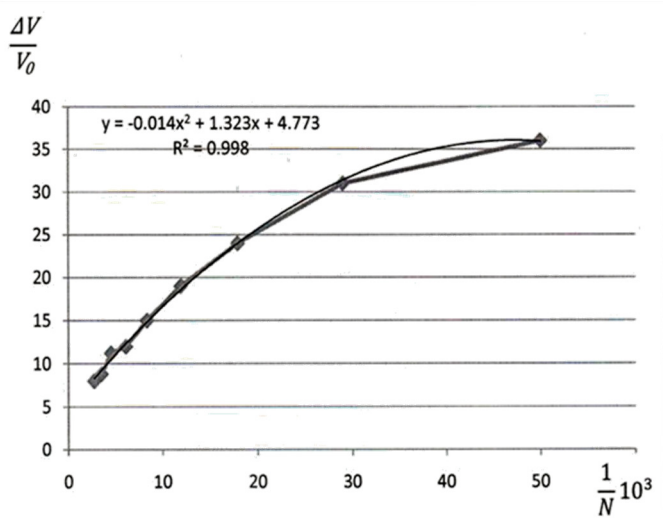
სურ. 4.5-ზე ნათლად ჩანს, რომ N-ის გაზრდა ამცირებს სტრუქტურის მდგრადობას, რომელიც ცხადია ასიმპტოტურად უნდა უახლოვდებოდეს გარკვეულ სასრულო სიდიდეს და არა ნულს, როგორც ეს ერთი შეხედვით შეიძლება მოგვეჩვენოს. მაგრამ ამ ზღვარის დადგენა შორი ექსტრაპოლაციის გამო დიდ ცდომილებებთანაა დაკავშირებული და ამიტომ უმჯობესია ექსპერიმენტული მონაცემები შემდეგი სახით წარმოვადგინოთ: $\Delta V/V_0 = f(1/N)$.

თუ N=4 და N=10 მცირე კოლონიებს არ მივიღებთ მხედველობაში, ექსპერიმენტული მონაცემების (სურ.4.6) აპროქსიმაცია გვაძლევს (4.7) განტოლებას:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -0{,}014\left({}^{1}/_{N} \cdot 10^{3}\right)^{2} + 1{,}323\left({}^{1}/_{N} \cdot 10^{3}\right) + 4{,}77 \qquad (4.7)$$

(4.7) განტოლების ექსტრაპოლაცია უსასრულო რაოდენობის ნაწილაკებისათვის ($1/N$=0) განსაზღვრავს გაფართოვების ზღვრულ მნიშვნელობას: $\Delta V/V_0$ =4,8%, რაც საკმაოდ კარგ თანხვედრაშია გრიუნაიზენის (4.2) და (4.3) შეფასებასთან ($\Delta V/V_0$=6-10%).

აქედან გამომდინარე, შეიძლება დავასკვნათ, რომ მსგავსად რეალური ლითონისა, შეუძლებელია მექანიკური მოდელის მოცულობის ≈10% მეტად გაზრდა. ამგვარად, რეალური ლითონის მყარ მდგომარეობაში გაფართოების ზღვრული მნიშვნელობა და მექანიკური მოდელის მდგრადობის ზღვარი მიახლოებით ერთნაირია, თუმცა მათი მდგრადობა განსხვავებული ბუნებისაა: პირველ შემთხვევაში იგი განპირობებულია ატომთა ურთიერთქმედებით, მეორეში – ხახუნის ძალებით.

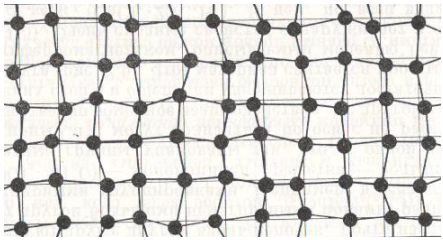


$\frac{1}{N}10^3$	$\frac{\Delta V}{V_0}$
50	36
29	31
17.9	24
11.9	19
8.33	15
6.1	12
4.55	11.2
3.5	8.8
2.75	8

სურ. 4.6 *α=f (1/N)* ფუნქციის გრაფიკი

4.3. მიკროსკოპული განხილვა

ეხლა განვიხილოთ მექანიკური "დნობის" მიკროსკოპული სურათი. როგორც არაერთგზის აღვნიშნეთ, მონოდისპერსულ უწესრიგო, ქაოტურ სტრუქტურას, რეგულარული წყობისაგან განსხვავებით ახასიათებს V რიგის სიმეტრია. ეს იმას ნიშნავს, რომ ნაწილაკების სივრცული განაწილების ტოპოლოგია მესერში და არარეგულარულ სტრუქტურაში რადიკალურად განსხვავებულია. აქედან გამომდინარე, მოდელის თანახმად ფაზური გარდაქმნა დნობა-კრისტალიზაცია ტოპოლოგიურ კატასტროფად უნდა მივიჩნიოთ. ამის საილუსტრაციოდ განვიხილოთ ცხელი კრისტალის მოდელი (სურ. 4.7).



სურ. 4.7. ორგანზომილებიანი “ცხელი კრისტალი” ჯ.ზაიმანის მიხედვით [20]

აქ ყველა წერტილი თბური შეშფოთების გამო გადახრილია რეგულარული გისოსის კვანძიდან, რასაც სრულ გეომეტრიულ უწესრიგობამდე მივყავართ. მაგრამ ტოპოლოგიური თვალსაზრისით სტრუქტურა მოწესრიგებულია, ვინაიდან ყველა ნაწილაკის ვიგნერ-ზეიტცის უჯრედი, მართალია დამახინჯებული და დეფორმირებულია, მაგრამ ინარჩუნებს მისთვის დამახასიათებელ ტოპოლოგიას. გარკვეული კრიტიკული ტემპერატურული შეშფოთების მომენტში მესერი კარგავს მდგრადობას და სისტემა განიცდის ტოპოლოგიურ გარდაქმნას: კრისტალისათვის დამახასიათებელი უჯრედები გარდაიქმნება V რიგის სიმეტრიის მქონე ვორონოის პოლიედრებად. ანალოგიური ცვლილებები აღინიშნება ზემოთ განხილულ სამგანზომილებიან მექანიკური მოდელის გაფართოვების პროცესშიც (სურ.4.3 b) ბურთულები სტოქასტიკურად გადაიხრებიან რეგულარული გისოსის კვანძებიდან, სტრუქტურა ხდება გეომეტრიული თვალსაზრისით მოუწესრიგებელი, თუმცა ინარჩუნებს სტაბილურობას და ისევ პირამიდის სახე აქვს. პირამიდის ფუძის გარკვეული კრიტიკული გაფართოვების შემდეგ სტრუქტურა კარგავს მდგრადობას, ინგრევა (სურ. 4.3 c) და გადადის მოუწესრიგებელ მდგომარეობაში, ე.ი. განიცდის ტოპოლოგიურ გარდაქმნას.

რას ვგულისხმობთ გეომეტრიულ და ტოპოლოგიურ უწესრიგობაში. გეომეტრია აღწერს ყველაფერს მეტრიულს, რაც გაზომვადია. მაგალითად, წიბოების სიგრძეს, წახნაგების ფართს, მრავალწახნაგას მოცულობას და ა.შ. ტოპოლოგია მხოლოდ ითვლის სტრუქტურული ერთეულის შემადგენელ სიმრავლეებს: წვეროების, წიბოების, წახნაგების და ა.შ. რაოდენობას. ტოპოლოგიური თვალსაზრისით რომბი, კვადრატი და საერთოდ ნებისმიერი ოთხკუთხედი ერთი და იგივეა, რადგან ისინი ელემენტების ერთი და იგივე რაოდენობით ხასიათდებიან. ასევე ერთი და იგივეა კუბი და ნებისმიერი ოთხკუთხა პრიზმა, რადგან ყველა მათგანს ახასიათებს წვეროების, წიბოების და წახნაგების ერთნაირი სიმრავლე.

ტემპერატურის აბსოლუტურ ნულზე ატომები ჰარმონიულად და, მაშასადამე, სივრცულად სიმეტრიულად ირხევიან კრისტალური მესერის შესაბამისი კვანძის მახლობლად. ასეთი ნულოვანი რხევების პირობებში კვანძიდან ატომის საშუალო კვადრატული გადახრა ბევრად მცირეა მესერის პარამეტრზე (*r*). ტემპერატურის მატებასთან ერთად რხევები ძლიერდება და, შესაბამისად, ატომების კინეტიკური ენერგიაც იზრდება. ამასთან ერთად თავს იჩენს რხევების ანჰარმონიზმი და მასთან დაკავშირებული ასიმეტრიულობა. ეს გამოიხატება მესერის კვანძების წანაცვლებაში, კვანძთაშორისი მანძილების გაზრდასა და, შედეგად კრისტალის სითბურ გაფართოებაში. გარკვეული კრიტიკული თბური შეშფოთების მომენტში, გრიუნაუზენის მიხედვით კრისტალის მოცულობაში 6-10%-ით გაფართოების შემდეგ რეალური კრისტალი დნება. მოდელის მიხედვით, ამ დროს ხდება ტოპოლოგიური ნახტომი: ვიგნერ-ზეიტცის უჯრედი გარდაიქმნება ვორონოის პოლიედრად. ამგვარად, "გეომეტრიული" დნობა იწყება კრისტალის ტოპოლოგიური მახასიათებლების ნახტომისებურად

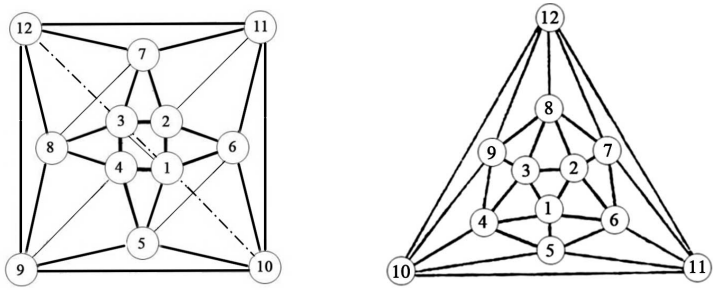
ცვლასთან ერთად. მაგალითად, (fcc) გისოსის შემთხვევაში, ნებისმიერი ატომის უახლოესი გარემოცვა კუბოოქტაედრის სახით (სურ. 2.1. *a*) იცვლება იკოსაედრით (სურ. 2.3 *a*). ეს განცხადება ტოლფასია შემდეგი დებულებისა: კრისტალის დნობის დროს ვიგნერ-ზეიტცის უჯრედი რომბოდოდეკაედრის სახით (სურ. 2.1. *b*) გარდაიქმნება ვორონოის პოლიედრად – დოდეკაედრად (სურ. 2.3. *b*).

კუბოოქტაედრი და იკოსაედრი მყარი და თხიერი ფაზების სახის ამსახველი ორი მრავალწახნაგაა. ისინი გვიჩვენებენ ამ მრავალწახნაგების ცენტრში მოთავსებული ნაწილაკის ირგვლივ უახლოესი მეზობლების სივრცულ განლაგებას, შესაბამისად კრისტალში და სითხეში. ჩვენი მიზანია გამოვარკვიოთ რა ტოპოლოგიური და მეტრიკული ცვლილებების შედეგად შეიძლება გარდაიქმნას კუბოოქტაედრი იკოსაედრად.

თუ კუბოოქტაედრს სფეროში ჩავწერთ და მის წვეროებს დიდი სფერული წრეწირებით წყვილ-წყვილად შევაერთებთ, მივიღებთ სფერულ ბადეს აბსტრაქტული მრავალწახნაგას სახით, რომელიც დაყოფს სფერულ ზედაპირს სფერულ სამკუთხედებად და სფერულ კვადრატებად. მოსახერხებელია სფერული ბადის გრაფის სახით წარმოდგენა, როგორც ეს ნაჩვენებია სურ. 4.8-ზე, სადაც ყველა მონაკვეთს სიბრტყეზე შეესაბამება დიდი სფერული წრეწირის რკალი.

m=12 წვეროიანი თოთხმეტწახნაგა (n=14) კუბოოქტაედრი, რომელსაც გააჩნია L=24 წიბო, შემოსაზღვრულია 6 კვადრატითა და 8 სწორი სამკუთხედით. იკოსაედრის თორმეტივე წვეროში თავს იყრის 5 ტოლგვერდა სამკუთხედი, რომლებიც ქმნიან პენტაგონალურ პირამიდას. მათი კომბინაციით მიიღება n=20 წახნაგა, m=12 წვეროიანი და L=30 წიბოიანი იკოსაედრი. სფერული სამკუთხედებისა და სფერული კვადრატების წვეროებზე ყოველთვის შეიძლება სიბრტყეების გავლება. მაგრამ თუ სფერული ბადე შეიცავს

სხვა ელემენტებსაც (სფერული რომბი, ხუთკუთხედი და სხვ.) მაშინ სფერული ბადის შესაბამისი მრავალწახნაგას აგება იგივე რაოდენობის კავშირებით (კვანძებით) შეუძლებელია [21]. ამის შესახებ უფრო დაწვრილებით ქვემოთ ვისაუბრებთ, აქ კი კონკრეტულად კუბოოქტაედრის შემთხვევას განვიხილავთ.



(*a*) (*b*)

სურ. 4.8. კუბოოქტაედრი (a) და იკოსაედრი (*b*) შლეგელის დიაგრამის სახით

თუ კუბოოქტაედრის წვეროებს შემთხვევითად გადავა-ადგილებთ, ანუ გამოვიწვევთ ტემპერატურული შეშფო-თების იმიტაციას, მისი წახნაგები აღარ იქნებიან სწორი სამკუთხედები და ოთხკუთხედები. კვადრატული წახნა-გების ნაცვლად წარმოქმნილი არასწორი ოთხკუთხედები ერთ სიბრტყეზე ვეღარ განლაგდებიან და კოში-სტეინიცის თეორემის თანახმად [21] აუცილებელი გახდება მეორე რიგის დამატების პროცედურა ე.ი. ოთხკუთხა წახნაგების მომიჯნავე სამკუთხედებად დაყოფა. კუბოოქტაედრის ექვსივე ოთხკუთხა წახნაგის დიაგონალებით დაყოფით 1-3; 2-11; 5-6; 4-9; 7-8 10-12 (უკანასკნელი ნაჩვენებია პუნქტირით) ორ მომიჯნავე სამკუთხედად კუბოოქტაედრის ყველა წვეროში (1, 2, 3.....…12) თავს მოიყრის 5 წიბო (5 არასწორი

სამკუთხედი). ოთხკუთხა წახნაგების დაყოფის შემდეგ წახნაგების რაოდენობა გაიზრდება n=14-დან n=20-მდე, წიბოების რაოდენობა – l=24-დან l=30-მდე, წვეროების რაოდენობის (m=12) მუდმივობისა და ეილერის მახასიათებლის ($m+n-l$) უცვლელობის პირობებში. ამგვარად, კუბო-ოქტაედრის იკოსაედრში ტოპოლოგიური გარდასახვა წვეროების შემთხვევითი გადაადგილების აუცილებელი შედეგია.

აქ უნდა გავითვალისწინოთ, რომ ერთეულოვან სფეროში ($2R$=1) ჩაწერილი იკოსაედრის წიბოს სიგრძე

$$l = \sqrt{4 - \cos ec^2 36^\circ} = 1{,}0515\,,$$

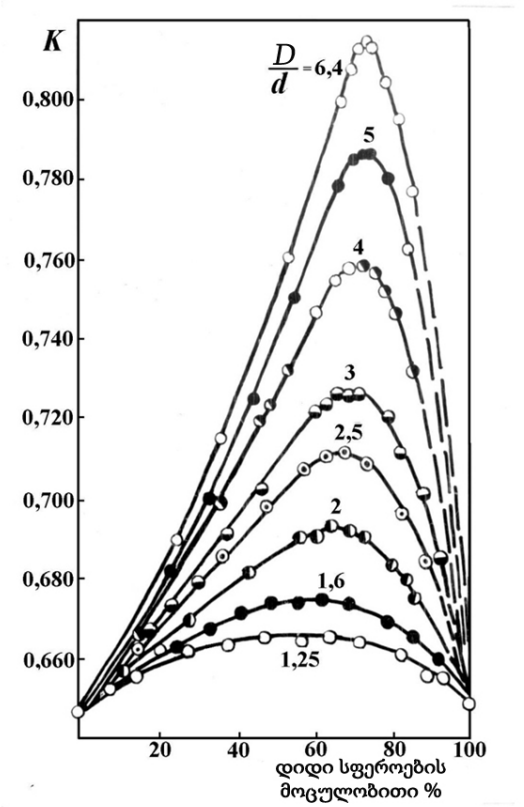
5,15 %-ით მეტია იკოსაედრის წვეროებში მოთავსებულ სფეროების დიამეტრზე $2r$=1, რაც ნაწილაკების ურთიერთგადაადგილების საშუალებას იძლევა და ზემოთ აღწერილ ტოპოლოგიურ გარდაქმნას ხელს შეუწყობს.

5. სივრცის შევსება განსხავებული ზომის ნაწილაკებით

ახლა გავართულოთ საკითხი და შევეცადოთ სფერული ნაწილაკების ბიფრაქციული ნარევის თვისებები აღვწეროთ. ბინარული ნარევის ხალვათობის მინიმუმი მიიღწევა, როცა ნაწილაკების დიამეტრების ფარდობა $D/d \to \infty$. ასეთ შემთხვევაში დიდ ნაწილაკებს შორის ფორები პატარა ნაწილაკებისათვის დიდი ჭურჭლის როლს ასრულებს და ზღვარში მთლიანი სისტემის ხალვათობა H=0,36x0,36=0,13, ანუ ზომებში ძლიერ განსხვავებული ნაწილაკების ორკომპონენტიანი ნარევის სიმკვრივის კოეფიციენტი K=0,87 მიაღწევს დიდი ნაწილაკების 74 მოცულობითი %-ის დროს.

ზომებში მცირედ განსხვავებული ნაწილაკების შემთხვევაში ჩალაგების კოეფიციენტის ცვლილება მოკლებულია ასეთ თვალსაჩინოებას. ლიტერატურაში არსებული ექსპერიმენტული მონაცემები მიღებულია არაკალიბრებულ ბნევად არეებზე დაკვირვების შედეგად, ხშირად არასფერული ნაწილაკებისათვის და ამიტომ მათ არ გააჩნიათ მაღალი თეორიული ღირებულება.

მათგან განსხვავებით ჩვენ შევისწავლეთ K –ს ფრაქციულ-კონცენტრაციული დამოკიდებულება ნარევებში, რომელთა კომპონენტებია ბურთულა საკისრებში გამოყენებული სხვადასხვა ზომის ბურთულები [22-24]. მიღებული შედეგები გვიჩვენებს, რომ წყვილების დიამეტრების ფარდობის ზრდა იწვევს K–ს მუდმივ ზრდას, რომელიც, როგორც მოსალოდნელი იყო, ასიმპტოტურად მიისწრაფის K=0,87 (სურ. 5.1).



სურ. 5.1. ორკომპონენტიანი ნარევის ჩალაგების კოეფიციენტის კონცენტრაციულ-ფრაქციული ცვლილება

ბიფრაქციული ნარევის შინაგანი კონფიგურაციის შესასწავლად გამოყენებული იყო ზემოთ აღწერილი ვორონოის პოლიედრების მეთოდი. იმისათვის, რომ გავარკვიოთ ბიფრაქციული ნარევის ძირითადი სტრუქტურული მოტივები, პირველ რიგში პასუხი უნდა გავცეთ კითხვას: რა Z რაოდენობის d მაქსიმალური დიამეტრის ნაწილაკი შეიძლება ერთდროულად ეხებოდეს D დიამეტრის სფეროს, მოცემული D/d თანაფარდობის დროს. აპრიორი შეიძლება

ვთქვათ, რომ *D/d* გაზრდა გამოიწვევს *Z* ნახტომისებურ ზრდას, ვინაიდან ყოველი ოპტიმალური კონფიგურაცია მდგრადია *D/d* გარკვეული დისკრეტული მნიშვნელობისათვის. მართლაც, ვთქვათ გვაქვს ოპტიმალური კონფიგურაცია რომელიღაც *D/d* მნიშვნელობის დროს, როცა ცენტრალურ სფეროს ერთდროულად ეხება მაქსიმალური რაოდენობის *d* ნაწილაკი. ცხადია, ახალი ნაწილაკის ასეთ კონფიგურაციაში მოსათავსებლად, იმ პირობით, რომ იგი შეეხება ცენტრალურს, *D/d* უნდა გავზარდოთ ახალ დისკრეტულ მნიშვნელობამდე.

ამგვარ კოლონიაში პერიფერიული ნაწილაკების რაოდენობა, ანუ საკოორდინაციო რიცხვი *Z* შეიძლება შევაფასოთ შემდეგი მსჯელობის საფუძველზე: მაქსიმალური *Z* მიიღწევა, როცა *d* ნაწილაკები ფიჭისებურად დალაგდებიან ცენტრალურ *D* სფეროს ზედაპირზე. ეს სიტუაცია განხორციელდება *D>>d* პირობებში. მაშინ Z შეიძლება შეფასდეს როგორც $\pi(D+d)^2$ სფერული ზედაპირის ფარდობა *d* წრეწირზე შემოხაზულ ექვსკუთხედის ფართთან. *Z* ფაქტიური მნიშვნელობა ყოველთვის ნაკლებია ამ წესით გამოთვლილ სიდიდეზე და ამიტომ შეფასება ზემოდან შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგი უტოლობით:

$$Z < \frac{2\sqrt{3}}{3}\pi(1+\frac{D}{d})^2 \qquad (5.1)$$

D/d ზრდის პროცესში ნაწილაკების ცენტრები წარმოქმნიან მრავალფეროვან ამოზნექილ მრავალწახნაგებს. მათი განხილვის დროს ადვილად დავრწმუნდებით, რომ ყველაზე მჭიდროდ ჩალაგებული ლოკალური ელემენტები სამკუთხა წახნაგებია, ხოლო ყველაზე ხალვათი – კვადრატული. აქედან გამომდინარე, ქვემოდან შეფასებისათვის შეიძლება დავუშვათ, რომ ნაწილაკები კვადრატულად ფარავენ ცენტრალურ სფეროს. სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, ნაწილაკების ცენტრები ქმნიან {4,4}

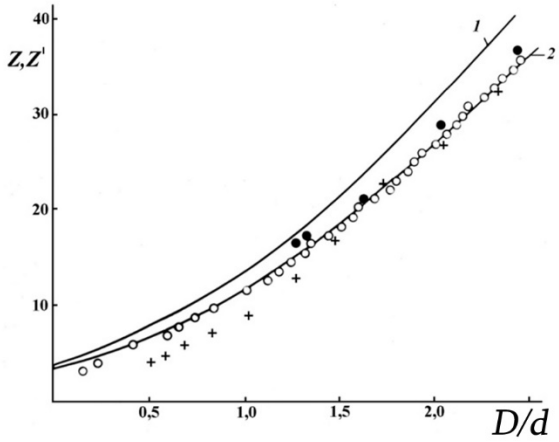
გადაგვარებულ მრავალწახნაგას უსასრულო ოთხკუთხა წახნაგებით. ასეთ შემთხვევაში $Z = \pi(\frac{D}{d} + 1)^2$და ნაწილაკების მაქსიმალური რაოდენობა, რომელიც უშუალოდ ეხება ცენტრალურ სფეროს შეიძლება შეფასდეს შემდეგი უტოლობით:

$$2\sqrt{3}/3\left(\frac{D}{d} + 1\right)^2 > Z > \left(\frac{D}{d} + 1\right)^2 \quad (5.2)$$

აქვე უნდა შევნიშნოთ, რომ ეს შეფასება 4% სიზუსტით ემთხვევა ამ საკითხზე ხანგრძლივი დისკუსიის შედეგად მიღებულ დასკვნას [25-29], რომელიც მანქანურ გამოთვლებზეა დამყარებული (სურ. 5.2).

ახლა დავსვათ შემდეგი საკითხი: ვორონოის როგორი პოლიედრები წარმოიქმნება მაქსიმალურ კონფიგურაციებში და რა კავშირში არიან ისინი სტატისტიკურ ნარევში ცენტრალური ნაწილაკის მიერ წარმოქმნილ პოლიედრთან. ეს იმას ნიშნავს, რომ ერთის მხრივ ჩვენ უნდა ავაგოთ ვორონოის პოლიედრი ექსტრემალური კონფიგურაციისათვის, როცა D სფერო კონტაქტშია მაქსიმალური რაოდენობის d ნაწილაკთან, მეორეს მხრივ უნდა შევისწავლოთ არარეგულარულ ნარევში D/d ფარდობის სხვადასხვა მნიშვნელობისათვის წარმოქმნილი მრავალწახნაგების სტატისტიკური თვისებები.

პირველ კითხვაზე ზუსტ ანალიტიკურ პასუხს გვაძლევს განლაგების თეორია [30], რომელიც ემსახურება ზოგად ამოცანას: როგორ განვალაგოთ სფეროს ზედაპირზე Z წერტილი იმგვარად, რომ კუთხური მანძილები d_z წერტილებს შორის იყოს მაქსიმალური.



სურ. 5.2. საკოორდინაციო რიცხვის ცვლილება *D/d* ფარდობის მიხედვით. ნათელი რგოლები – ლიტერატურული მონაცემები; შავი რგოლები – ექსპერიმენტი; ჯვარი – არარეგულარული შემთხვევა; 1,2 – შეფასება (5.2) უტოლობის მიხედვით

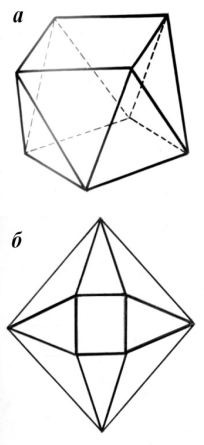
როგორც ზემოთ ვთქვით, სფეროზე განლაგებული წერტილების დიდი წრის რკალებით წყვილ-წყვილად შეერთება გვაძლევს სფერულ ბადეს, რომელიც ჰყოფს სფერულ ზედაპირს სასრულო რაოდენობის სფერულ მრავალკუთხედებად იმგვარად, რომ ყველა წვეროში იკრიბება მინიმუმ სამი სფერული მრავალკუთხედი. ბადე იზოგონალურია თუ კუთხეები ბადის წვეროებში, ანუ სფერული მრავალწახნაგას ყველა სივრცითი კუთხე ტოლია. იზოგონალურ ბადეებს იძლევა სწორი მრავალწახნაგები. ყველა სხვა შემთხვევაში წარმოიქმნება არაიზოგონალური ბადეები.

ჩვენი ინტუიცია ყოველთვის ვერ გვკარნახობს სწორად განვსაზღვროთ მაქსიმალური კონფიგურაცია. მაგალითად, 8 წერტილი, რომელთა შორის ევკლიდეს მანძილი *d*-ს ტოლია, შეიძლება განვათავსოთ სფეროში ჩაწერილი ჰექსაედრის

წვეროებში. მაგრამ ეს არ არის მაქსიმალური ფიგურა. უმცირესი მანძილი მოცემული 8 წერტილისათვის მიიღწევა იმ შემთხვევაში, თუ ისინი განლაგებულია სფეროში ჩაწერილი ნახევრად სწორი მრავალწახნაგას – არქიმედის ანტიპრიზმის წვეროებში. შლეფლისის აღნიშვნებით მრავალწახნაგა ამგვარად ჩაიწერება {3,3,3,4}, რაც იმას ნიშნავს, რომ მრავალწახნაგას ყველა წვეროში გარკვეული ციკლურობით თავს იყრიან (*i*) – კუთხედი, (*j*) – კუთხედი, (*k*) – კუთხედი და ა.შ. (სურ. 5.3).

ხშირ შემთხვევაში მოსახერხებელია სხვაგვარი კლასიფიკაციაც, როცა მრავალწახნაგას ახასიათებენ სპეციალურ ფრჩხილებში ჩასმული სიმბოლოების ⟨*n*3, *n*4, ... *ni*⟩ ნაკრებით, სადაც *n* გამოხატავს *i* კუთხა წახნაგების რიცხვს. ამ კლასიფიკაციის თანახმად არქიმედეს ანტიპრიზმა ასე ჩაიწერება ⟨8,2⟩, რაც იმაზე მიგვანიშნებს, რომ მრავალწახნაგა შემოსაზღვრულია 8 სწორი სამკუთხედითა და 2 კვადრატით.

ასეთ კომბინაციაში 8 პერიფერიული სფერო ერთდროულად ეხება ცენტრალურს *D*/*d*=0,644 მნიშვნელობის დროს, ნაცვლად *D*/*d*=0,732 სფეროების კუბური წყობის შემთხვევაში. აი, კიდევ ერთი მაგალითი: ცენტრალური სფერო ერთდროულად ანხორციელებს კონტაქტს თავის 12 თანატოლთან, თუ ისინი განთავსებულია კუბოოქტაედრის წვეროებში (წახნაგდაცენტრებული კუბური სტრუქტურა), მაგრამ როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, სფეროების იკოსაედრული განლაგება უფრო ეკონომიურია, ვინაიდან 12 *d*– დიამეტრის სფერო შეხებაში მოდის მეცამეტე, ცენტრალურთან *D*/*d*=0,902 ფარდობის დროს. ამგვარად, მაქსიმალურ ფიგურას იძლევა მხოლოდ სამი სწორი მრავალწახნაგა: ტეტრაედრი (*Z*=4), ოქტაედრი (*Z*=6) და იკოსაედრი (*Z*=12). ყველა სხვა შემთხვევაში საქმე გვაქვს არასწორ, არაიზოგონალურ სფერულ ბადეებთან, რომელთა ელემენტები არასწორი სფერული მრავალკუთხედებია.



სურ. 5.3. არქიმედეს ანტიპრიზმა {3,3,3,4} და მისი შესაბამისი გრაფი შლეგელის დიაგრამის სახით

მათემატიკის ამ სეგმენტის ამოცანები გილბერტმა [31] თვალსაჩინო გეომეტრიის ცნებაში გააერთიანა შემდეგი ნიშნით: ყველა თეორემა ელემენტარულად ყალიბდება, მაგრამ მისი დამტკიცება მეტად რთულ ოპერაციებს მოითხოვს, ხოლო ხშირ შემთხვევებში შეუძლებელია. ჩვენი ამოცანის ფარგლებშიც არა ყველა Z- თვის არის მიღებული ზუსტი ანალიტიკური მტკიცებულება. ჩვენ გამოვიყენეთ ტოტის [30] და სხვა ავტორების [32-37] რეზულტატები Z=4, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 24, 32 - თვის. ეს მონაცემები საშუალებას გვაძლევს განვსაზღვროთ D სფეროს მინიმალური რადიუსი, რომელზედაც განთავსდება Z წერტილების მაქსიმალური რაოდენობა, რომელთა შორის ევკლიდეს მანძილი ერთეულის ტოლია. R_z და კუთხური მანძილი წერტილებს შორის a_z გამოისახება შემდეგი თანაფარდობით:

$$R_z = \frac{1}{2sin\frac{a_z}{2}} \qquad (5.3)$$

ეს მონაცემები წარმოდგენილია ცხრილში 5.1, რომელიც საშუალებას გვაძლევს მოცემულ *D/d* ფარდობისათვის განვსაზღვროთ *Z* მაქსიმალური კონფიგურაციისათვის. მაგრამ *Z* გარდა ჩვენ გვაინტერესებს წერტილების სივრცული განლაგების ის დეტალებიც, რომელიც მაქსიმალურ კოორდინაციას ახასიათებს. ამისათვის მეტად მოსახერხებელია სფერული ბადეების შლეგელის გრაფის სახით წარმოდგენა. ეს უკანასკნელი სქემატურად გვიჩვენებს წერტილებისა და სფერული მრავალკუთხედების ურთიერთგანლაგებას სიბრტყეზე (სურ. 5.4).

სფერულ ბადეს აბსტრაქტულ მრავალწახნაგას უწოდებენ, მაგრამ ყველა სფერული ბადე არ რეალიზდება ნამდვილი მრავალწახნაგას სახით. ეს ხდება იმიტომ, რომ სფერული ბადე გარდა სფერული სამკუთხა და კვადრატული ელემენტებისა, შეიცავს სხვა ელემენტებსაც – სფერული რომბის, სფერული ხუთკუთხედის და სხვათა სახით, რომელთა წვეროები, როგორც წესი, არ მდებარეობენ ერთ სიბრტყეში. ასეთ შემთხვევაში სფერული ბადის შესაბამისი რეალური მრავალწახნაგას აგება, იგივე *Z* ბმულების შენარჩუნებით ვერ ხერხდება.

ცხრილი 5.1

კუთხური მანძილი წერტილებს შორის (α_z) უმცირესი სფეროს რადიუსი (R_z), რომელზეც განთავსდება (Z) წერტილი და (D/d) შესაბამისი მნიშვნელობა

Z	a_z	R_z	(D/d)
3	120º	0,577	0,154
4	109º 28′ 16″	0,612	0,224
6	90º	0,707	0,414
7	77º 51′ 58″ [30]	0,795	0,590
8	74º 52′ 10″	0,822	0,644
9	70º 31′ 44″ [30]	0,866	0,732
10	66º 19′ 69º 33′ 42″ [30]	0,916 0,977	0,832 0,954
12	63º 26′ 06″	0,951	0,902
13	57º 08′ 60º 55′ 11″ [30]	1,045 0,986	1,090 0,972
14	55º 40′ 58º 40′ 51″ [30]	1,071 1,020	1,142 1,040
15	53º 39′ 56º 40′ 01″ [30]	1,007 1,054	1,194 1,108
16	52º 14′ 54º 51′ 19″ [30]	1,135 1,086	1,270 1,172
18	49º 33′ [34]	1,193	1,387
19	47º 40′ 33″ [35]	1,237	1,474
24	43º 41′ [36]	1,343	1,686
32	37º 22′ [33]	1,560	2,120
33	35º 22′ [37]	1,646	2,292

ამ სირთულის თავიდან ასაცილებლად კოში-სტეინიცის თეორემის[8] თანახმად [21] საჭიროა მეორე რიგის დამატების პროცედურა, რაც გულისხმობს სფერული მრავალკუთხედების დიაგონალებით დაყოფას. ამ დროს სფერული არეების რიხვი (n) და ბადის სფერული გვერდების რიცხვი l ერთით იზრდება Z კვანძების მუდმივობის პირობებში, რაც არ ცვლის ეილერის მუდმივას ($Z+n-l$).

[8] თეორემა 1813 წელს ჩამოაყალიბა საქვეყნოდ ცნობილმა ფრანგმა მათემატიკოსმა, ოგიუსტ ლუი კოშიმ (1789-1875წწ). 1934 წელს სტეინიცმა კოშის მტკიცებულებაში აღმოაჩინა ხარვეზი და გაასწორა იგი. ამის შემდეგ თეორემას კოში-სტეინიცის სახელით მოიხსენიებენ.

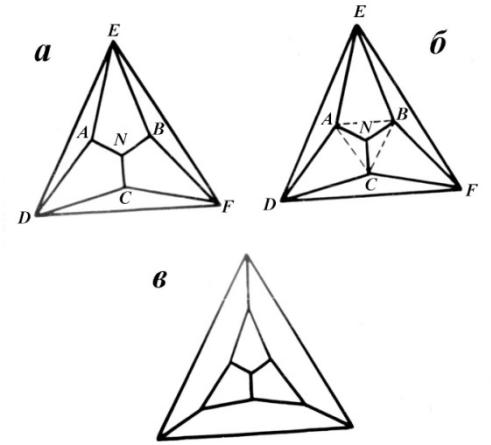
ცხრილი 5.2

ვორონოის პოლიედრების მახასიათებლები სხვადასხვა ზომის ნაწილაკების არარეგულარულ სისტემაში

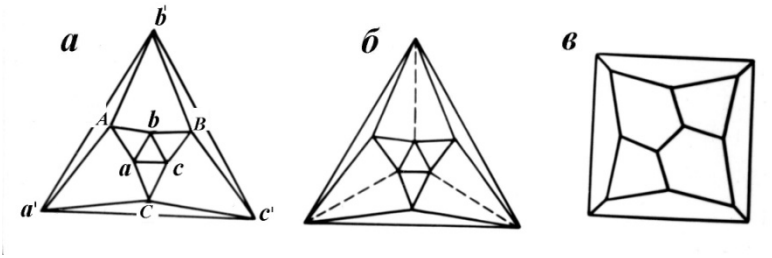
D/d	$\overline{Z}$	$S_{\overline{Z}}$	P	i – კუთხა წახნაგების ფარდობითი წილი					$\overline{n}$
				$n3$	$n4$	$n5$	$n6$	$n7$	
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*
0,414	5,9	0,11	20	0,09	0,85	0,06			3,97
0,591	7,8	0,21	20	0,06	0,62	0,27	0,05		4,31
0,645	8,5	0,23	18	0,06	0,49	0,40	0,05		4,44
0,732	9,5	0,15	26	0,07	0,43	0,42	0,08		4,51
0,832	11,1	0,23	24	0,04	0,34	0,50	0,12		4,70
0,902	12,5	0,25	20	0,02	0,30	0,45	0,23		4,89
0,923	12,5	0,20	23	0,04	0,28	0,45	0,20		4,84
1,00	13,6	0,22	25	0,04	0,27	0,50	0,18	0,01	4,85
1,001	15,7	0,30	25	0,03	0,20	0,53	0,23	0,01	4,99

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*
1,142	16,4	0,21	18	0,03	0,16	0,55	0,26		5,04
1,216	18,1	0,29	25	0,03	0,15	0,51	0,29	0,02	5,12
1,272	18,9	0,24	23	0,02	0,16	0,47	0,32	0,03	5,18
1,386	21,0	0,37	20	0,02	0,14	0,45	0,35	0,04	5,25
1,474	22,0	0,19	16	0,02	0,14	0,43	0,35	0,06	5,29
1,635	25,5	0,26	18	0,02	0,13	0,40	0,40	0,05	5,33
1,688	27,1	0,48	16	0,03	0,11	0,39	0,41	0,06	5,36
2,032	33,6	0,30	16	0,02	0,10	0,32	0,52	0,04	5,46
2,122	36,2	0,25	15	0,02	0,09	0,26	0,54	0,09	5,59
2,702	49,0	0,50	7		0,10	0,16	0,68	0,06	5,70

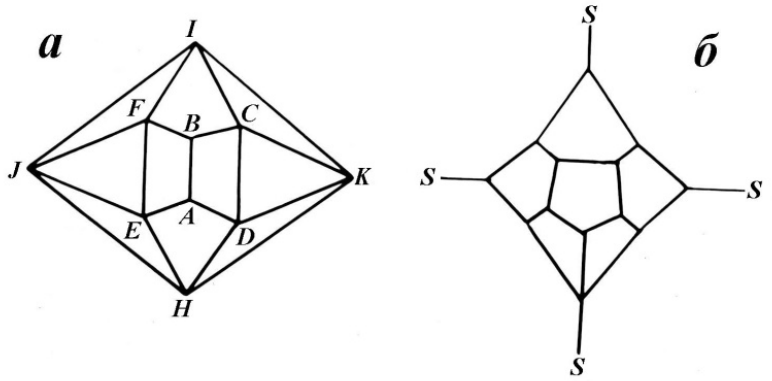
ყველა ამ ნიუანსის გათვალისწინებით ცხრილში 5.1 მოყვანილი Z მნიშვნელობებისათვის აგებულია გრაფები, მათი შესაბამისი მრავალწახნაგები, ორადი ვორონოის პოლიედრები და მათი განფენა. ქვემოთ მოყვანილია სათანადო სურათები.



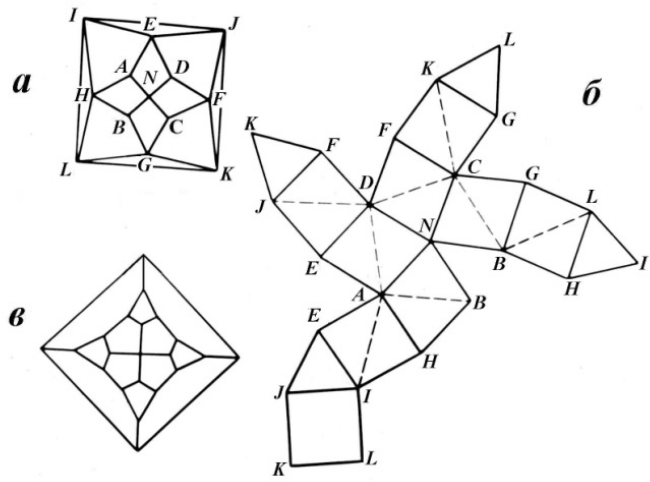
სურ. 5.4. გრაფი Z=7 (*а*), შესაბამისი მრავალწახნაგა ⟨10,0⟩ (*б*) და მისი ორადი ვორონოის უჯრედი ⟨1,3,3⟩ (*в*)



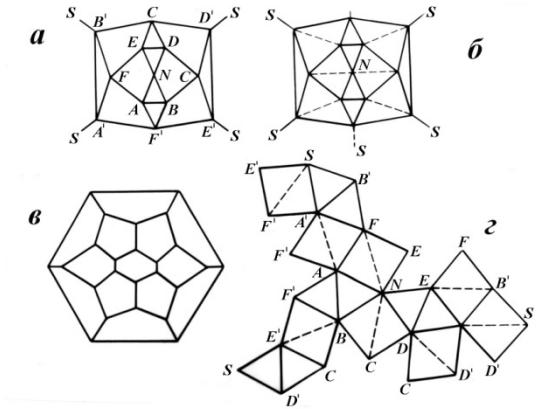
სურ. 5.5. Z=9. გრაფი (*а*), შესაბამისი მრავალწახნაგა ⟨14,0⟩ (*б*) და ვორონოის უჯრედი ⟨0,3,6⟩ (*в*)



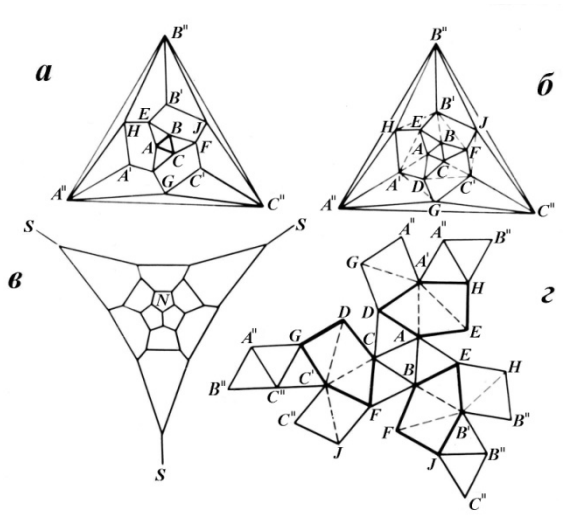
სურ. 5.6. Z=10. გრაფი (*а*) და შესაბამისი ვორონოის უჯრედი ⟨0,6,4⟩ (*б*)



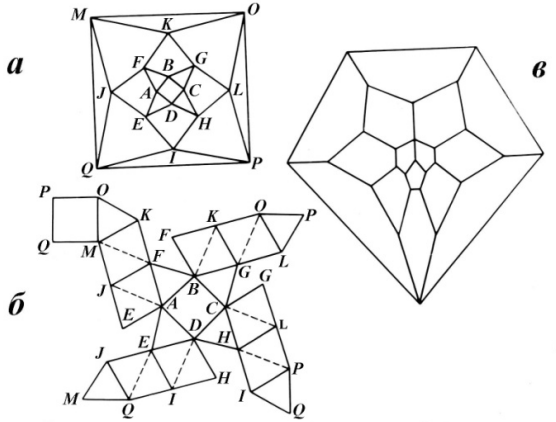
სურ. 5.7. Z=13. გრაფი (*а*), შესაბამისი ვორონოის უჯრედი ⟨0,5,4,4⟩ (*в*) და მისი განფენა ⟨20,1⟩ (*б*)



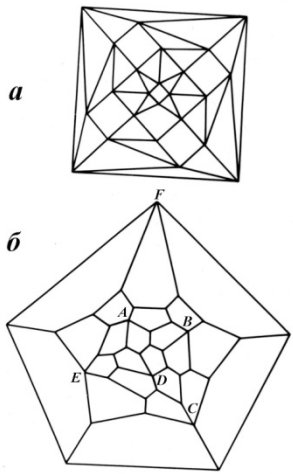
სურ. 5.8. Z=14. გრაფი (*а*), შესაბამისი ნამდვილი მრავალწახნაგა ⟨24,0⟩ (*б*), განფენა (*г*) და ვორონოის უჯრედი ⟨0,0,12,2⟩



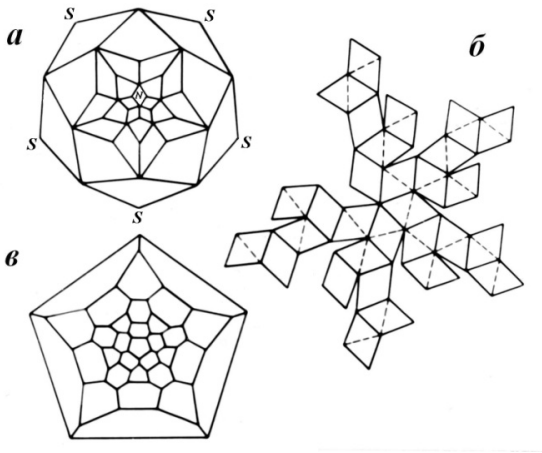
სურ. 5.9. Z=15. გრაფი (*а*), ექსტრემალური მრავალწახნაგა ⟨26,0⟩ (*б*), შესაბამისი ნამდვილი მრავალწახნაგა ⟨24,0⟩ (*б*), განფენა (*г*) და ვორონოის უჯრედი ⟨0,0,12,3⟩ (*в*)



სურ. 5.10. Z=16. გრაფი (*а*), ექსტრემალური მრავალწახნაგას განფენა (*б*) და ვორონოის უჯრედი ⟨0,0,16⟩ (*в*)



სურ. 5.11. ოცდაოთხწვერიანი ნახევრადსწორი არქიმედეს მრავალწახნაგა {3,3,3,3,4} (а) და მისი ორადი თანაბარწახნაგა ნახევრად სწორი პოლიედრი ⟨0,0,24⟩ (*б*)



სურ. 5.12. Z=32. გრაფი (*а*), მისი შესაბამისი მრავალწახნაგას განფენა (*б*) და ვორონოის უჯრედი ⟨0,0,12,20⟩ (*в*)

ამ კონფიგურაციების აგების დეტალებზე აღარ შევჩერდებით, ისინი განხილულია ნაშრომში [12]. თვალსაჩინოებისათვის ჩვენ გავაკეთეთ რამდენიმე მაკეტი, რომელთა საშუალებითაც შეიძლება წარმოვიდგინოთ ექსტრემალური კონფიგურაციები (სურ.5.13).

სურ. 5.13. ვორონოის უჯრედი *Z*-ის სხვადასხვა მნიშვნელობისათვის

ამგვარად, ჩვენ გამოვითვალეთ მათემატიკოსების მიერ ანალიტიკურად დადგენილი *d* – სფეროების ისეთი *Z* მაქსიმალური რაოდენობა, რომელიც მოცემულ *D/d* ფარდობის დროს ერთდროულად შეეხება ცენტრალურ *D* – სფეროს. ასევე დავადგინეთ ამ კონფიგურაციების გეომეტრიული და ტოპოლოგიური დეტალები.

მაგრამ რა ხდება რეალურ სტატისტიკურ ნარევში? როგორი ტიპის ვორონოის პოლიედრები წარმოიქმნება იქ და რა დამოკიდებულებაში არიან ისინი ექსტრემალურ კონფიგურაციასთან?

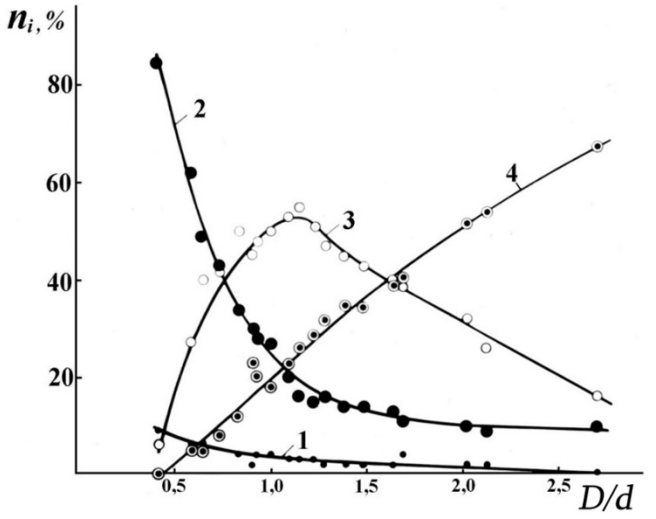
ამ კითხვაზე პასუხს იძლევა ექსპერიმენტული შედეგები, რომელიც მიღებული იყო ზემოთ ნახსენები ცდების მეშვეობით. კერძოდ, პლასტილინის სხვადასხვა ზომის სფერული ბურთულების ანსამბლის ყოველმხრივი შეკუმშვის პირობებში მიღებული მრავალწახნაგების სტატისტიკური თვისებების გამოკვლევის შედეგად (იხ. თავი 2). ეს შედეგები მოყვანილია ცხრილში 5.2 და გრაფიკულად გამოსახულია სურ. 5.14.

ცხრილში $\overline{Z} = \frac{1}{P} \cdot \sum_{1}^{P} Z$ – ცენტრალური მრავალწახნაგას წახნაგების რაოდენობის საშუალო მნიშვნელობაა;

S_z – საშუალოდან საშუალო კვადრატული გადახრა;

P – შესწავლილი პოლიედრების რიცხვი;

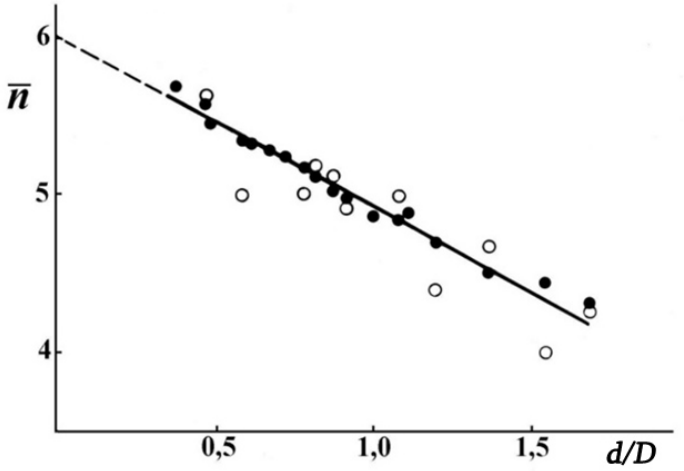
n_i – კუთხედიანი წახნაგების ფარდობითი რაოდენობა $\left(\sum_{1}^{P} = n_t / p\overline{Z} \right)$.



სურ. 5.14. არარეგულარული მრავალწახნაგას წახნაგების რიცხვის დამოკიდებულება (*D/d*): 1–n_3; 2–n_4; 3–n_5; 4–n_6

აქედან ჩანს, რომ D/d ზრდის დროს არარეგულარული პოლიედრის სამკუთხა (n_3) და ოთხკუთხა (n_4) წახნაგების წილი მონოტონურად მცირდება, ხუთკუთხა (n_5) წახნაგების რაოდენობა $D/d \approx 1{,}1$ მახლობლობაში მაქსიმალურია, ხოლო ექვსკუთხა (n_6) წახნაგების რიცხვი მუდმივად მატულობს. ცხადია, რომ ზღვარში, როცა $D/d \to \infty$, ვორონოის პოლიედრი გადაგვარდება ბრტყელ ბადეში {6,3}, რაც იმას ნიშნავს, რომ ყველა წვეროში თავს მოიყრის 3 სწორი ექვსკუთხედი. ეს ნათლად შეიძლება წარმოვიდგინოთ, თუ ავაგებთ $\overline{n} = f(d/D)$ ფუნქციის გრაფიკს, სადაც $\overline{n} = \dfrac{\sum i n_i}{\sum n_i}$ მოცემული D/d ფარდობისათვის $(\overline{n})$ წახნაგების გასაშუალებული რიცხვია. როგორც

ვხედავთ, ამ მონაცემების ექსტრაპოლაცია d/D=0 გვაძლევს $\bar{n} = 6$.



სურ. 5.15. ვორონოის პოლიედრის გასაშუალებული წახნაგი ექსტრემალური (ღია ფერის რგოლები) და არარეგულარული (შავი წერტილები) განლაგების შემთხვევაში

ამ მონაცემებიდან კიდევ ერთი მნიშვნელოვანი დასკვნა შეიძლება გაკეთდეს: მეხუთე რიგის სიმეტრია დამახასიათებელია ისეთი მოუწესრიგებელი სისტემისათვის, რომელთა ნაწილაკების ზომები მცირედ განსხვავდებიან ($D \approx d$). ყველა სხვა შემთხვევაში ვორონოის პოლიედრის ძირითადი ფრაგმენტი ხუთკუთხედისაგან განსხვავებულია. D/d პატარა მნიშვნელობებისათვის ჭარბობს ოთხკუთხა წახნაგები, რომლის წილი D/d ზრდასთან ერთად მცირდება, ჯერ ხუთკუთხა წახნაგების, ხოლო შემდეგ ექვსკუთხა წახნაგების ზრდის ხარჯზე.

მთლიანობაში ასეთივე ტენდენცია შეიმჩნევა ექსტრემალურ კონფიგურაციაშიც, მაგრამ განსხვავებით არარეგუ-

ლარული პოლიედრიდან, რომლისთვისაც $\bar{n}$ ფარდობის d/D მონოტონური ფუნქციაა, ექსტრემალური კონფიგურაციისათვის იგი ნახტომისებურად იცვლება. ამის მიზეზზე ზემოთ მიუთითეთ. აქ დამატებით დავძენთ, რომ ექსტრემალურ შემთხვევაში ყველა სფერო ფიზიკურად ეხება ერთმანეთს. არარეგულარულ სტრუქტურაში ვორონოის უჯრედის ფორმირების პროცესში ფიზიკურ კონტაქტში მყოფ ნაწილაკებთან ერთად მონაწილეობენ გეომეტრიული მეზობლებიც, რომლებიც ცენტრალური ნაწილაკიდან რამდენადმე დაცილებულები არიან (სურ. 2.2).

ამ გამოკვლევების საფუძველზე დაზუსტდა ადრე მიღებული შეფასება (5.2) და ახლა ჩვენ შეგვიძლია თამამად დავწეროთ ვორონოის პოლიედრის წახნაგების რიცხვის დიამეტრების ფარდობისაგან დამოკიდებულება:

$$Z = \frac{Z_0}{4}\left(1+\frac{D}{d}\right)^2 \quad , \qquad (5.4)$$

ანუ განვსაზღვროთ საკოორდინაციო რიცხვის ცვლილება ზომითი ფაქტორის (D/d) მიხედვით. აქედან ცხადად ჩანს, რომ ორმაგი ნარევის კონცენტრაციული ინტერვალის საწყის და საბოლოო მონაკვეთებზე სხვადასხვასახელა კონტაქტების, ანუ ჰეტეროგენული კონტაქტების რიცხვი განსხვავებულია და მით უფრო შესამჩნევად, რაც უფრო განსხვავებულია D/d ერთისაგან. აქედან გამომდინარე, პატარა d–ნაწილაკების ნარევში დიდი D–ნაწილაკების შეყვანის შედეგად სხვადასხვასახელა კონტაქტების (2-1) წარმოქმნის ალბათობა შემდეგნაირად შეიძლება გამოვსახოთ:

$$P_{2-1} = n_2 \frac{Z_0}{4}\left(1+\frac{D}{d}\right)^2 \qquad (5.5)$$

და პირიქით, დიდ ნაწილაკებში პატარა ნაწილაკების განზავების შემთხვევაში:

$$P_{1-2} = n_1 \frac{Z_0}{4}\left(1+\frac{d}{D}\right)^2, \qquad (5.6)$$

სადაც Z_0 ერთკომპონენტიანი (მონოფრაქციული) ნარევის საკოორდინაციო რიცხვია, ხოლო n_i – ნაწილაკების კონცენტრაცია. თუ მიღებულ შედეგებს გავავრცობთ კონცენტრირებულ ნარევებზე, მაშინ მათი ერთობლივი ამოხსნა მოგვცემს ნარევში მაქსიმალური კონტაქტების რიცხვის შესაბამის კონცენტრაციას:

$$N_1 = \frac{1}{1+\left(\frac{d}{D}\right)^2} = \frac{\alpha}{\alpha+\beta}; \qquad N_2 = \frac{1}{1+\left(\frac{D}{d}\right)^2} = \frac{\beta}{\alpha+\beta}, \qquad (5.7)$$

სადაც $\alpha = \left(1+\frac{D}{d}\right)^2, \beta = \left(1+\frac{d}{D}\right)^2$.

გიბს-დიუჟემის $\overline{P}_i = P + (1-N_i)\frac{\partial P}{\partial N_i}$ გარდაქმნის თანახმად შეგვიძლია დავწეროთ:

$$\overline{P}_{2N\to 0} = \frac{dP(N)}{dN} = Z/4\left(1+\frac{D}{d}\right)^2 \qquad (5.8)$$

$$\overline{P}_{1N\to 1} = \frac{dP(N)}{d(1-N)} = Z/4\left(1+\frac{d}{D}\right)^2 \qquad (5.9)$$

სადაც $\bar{P}_{2N\to 0}$ და $\bar{P}_{1N\to 0}$ სხვადასხვასახელა კონტაქტების პარციალური სიდიდეებია.

დავშალოთ P(N) ფუნქცია მწკრივად ($N = \frac{\beta}{\alpha+\beta}$) მახლობლობაში. დაშლის შემდეგ გვაქვს:

$$\frac{P(N)}{N(1-N)} = A\left[G\left(\frac{\beta}{\alpha+\beta}\right)+\left(N-\frac{\beta}{\alpha+\beta}\right)G'\left(\frac{\beta}{\alpha+\beta}\right)+....\left(N-\frac{\beta}{\alpha+\beta}\right)^n\frac{1}{n!}G^n\left(\frac{\beta}{\alpha+\beta}\right)\right]$$

შემოვიღოთ აღნიშვნა:

$$AG\left(\frac{\beta}{\alpha+\beta}\right)=A_0;\ AG'\left(\frac{\beta}{\alpha+\beta}\right)=A_1;$$

$$A\frac{1}{2!}G''\left(\frac{\beta}{\alpha+\beta}\right)=A_2;....A\frac{1}{n!}G^n\left(\frac{\beta}{\alpha+\beta}\right)=A_n$$

და შემოვიფარგლოთ პირველი ორი წევრით:

$$P(N)=N(1-N)\left[A_0+A_1\left(N-\frac{\beta}{\alpha+\beta}\right)\right] \qquad (5.10)$$

გავაწარმოოთ (5.10) N-ით

$$P'(N)=(1-2N)\left[A_0+A_1\left(N-\frac{\beta}{\alpha+\beta}\right)\right]+A_1\left(N-N^2\right) \qquad (5.11)$$

და მხედველობაში მივიღოთ, რომ $\frac{dP(N)}{d(1-N)} = -\frac{dP}{dN}$. ამით განისაზღვრება კოეფიციენტები:

$$A_0 = \frac{Z_0}{4} \cdot \frac{\alpha^2 + \beta^2}{\alpha + \beta}; A_1 = \frac{Z_0}{4} \cdot (\beta - \alpha)$$

და მარტივი გარდაქმნების შემდეგ საბოლოოდ მივიღებთ:

$$\frac{P(N)}{Z_0} = \frac{1}{4} N(1-N)[\alpha + (\beta - \alpha)N] \qquad (5.12)$$

ან სხვა ფორმით:

$$\frac{P(N)}{Z_0} = \frac{1}{4} N(1-N)[\alpha(1-N) + \beta N] \qquad (5.13)$$

ამგვარად, მონოფრაქციული და ბიფრაქციული მარცვლოვანი არის შემუშავებული მოდელი საშუალებას გვაძლევს განვსაზღვროთ მასალის ფორიანობა, სტრუქტურული მოტივები და მიკროსკოპული მახასიათებლები – საკოორდინაციო რიცხვი, სხვადასხვასახელა კონტაქტების რაოდენობა და მისი კონცენტრაციულ-ფრაქციული დამოკიდებულება.

6. ლითონური ნადნობები (ხსნარები)

ახლა განვიხილოთ ბიფრაქციული მოდელის პრაქტიკულად გამოყენების საკითხი. უპირატესად ეს ლითონურ ხსნარებს შეეხება. დაკვირვებათა შედეგად დადგენილია, რომ როცა ლუისის მიხედვით ნაანგარიშები ნადნობის კომპონენტების აქტივობის კოეფიცენტები ერთზე ნაკლებია ($\gamma_i < 1$), ანუ შეინიშნება რაულის კანონიდან უარყოფითი გადახრა, მაშინ მყარ მდგომარეობაში ლითონები წარმოქმნიან ნაერთებს, ხშირად კონგრუენტულსაც [38-40]. ასეთი შენადნობების შერევის სითბო უარყოფითია, ხოლო მოლური მოცულობა ნაკლებია ადიტიურად გამოთვლილ მოცულობაზე. მაგალითად, გარდამავალ ლითონთა სილიციდები, ალუმინიდები, ბორიდები და მსგავსი სისტემები წარმოიქმნებიან სითბოს გამოყოფით ($\Delta H = 40 - 60$ კჯ/მოლი) [8,41] და მნიშვნელოვანი კომპრესიით ($^{\Delta V}/_{V} = 10 - 15\%$) [42,43]. ამავე დროს ითვლება, რომ რაც უფრო ძლიერია ატომთაშორის ურთიერთქმედება, მით უფრო შესამჩნევად უნდა იკუმშებოდეს სისტემა მოცულობაში. გილდებრანდმა და სკეტჩარდმა შერევის სითბოსა და კომპრესიის კორელაციის შესაძლებლობაც კი ივარაუდეს [44]. ზოგიერთი მარტივი ტიპის ნაერთისათვის, მართლაც შეინიშნება კავშირი ΔV და ΔH -ს შორის. მაგრამ ეს დებულება ვერ ვრცელდება ზოგადად ნადნობებზე. კერძოდ, ლითონური ნადნობების ჭარბი თერმოდინამიკური ფუნქციების ($\Delta H, \Delta G, \Delta V$) შედარებამ ვერ მიგვიყვანა ფუნდამენტალურ განზოგადოებამდე. მართალია, ატომთაშორის ურთიერთობის გაძლიერებას ყოველთვის ახლავს მოცულობის კომპრესია, მაგრამ საწინააღმდეგო დებულება, ანუ თეზისი იმის შესახებ, რომ რაულის კანონიდან დადებითი გადახრა იწვევს მოცულობის ზრდას არ მართლდება. (ΔH) და (ΔV) შედარება გვიჩვენებს, რომ მრავალ შემთხვევაში ისინი

არათუ რაოდენობრივად, არამედ ნიშნითაც კი არ ეთანხმებიან ერთმანეთს. ბევრი მკვლევარი, მაგალითად, ვილსონი [45] ასეთ შემთხვევებს გამონაკლისად და ანომალიურად მიიჩნევს, კუბაშევსკი [46] ექსპერიმენტალური ცდომილებებით ხსნის. ლითონური შენადნობების ხანგრძლივმა კვლევამ გვიჩვენა, რომ ასეთ "შეუსაბამობას" სისტემატური ხასითი აქვს. ამ შეუსაბამობას ნათელს ფენს შემუშავებული მოდელი.

მოდელის თანახმად, ზომებში განსხვავებული სფერული ნაწილაკების შერევა ყოველთვის იწვევს ჩალაგების კოეფიციენტის ზრდას, ანუ სისტემის მოცულობის (V) შემცირებას ადიტიურად გამოთვლილთან (V_0) შედარებით [24]. აქედან გამომდინარე, ჭარბ მოცულობას ($\Delta V = V - V_0$) განსაზღვრავს არა მარტო ქიმიური ურთიერთქმედება, როგორც ეს მიღებულია ხსნარების თეორიაში, არამედ ხსნარის კომპონენტების ატომური ზომებიც – ზომითი ფაქტორი. ამიტომ ჭარბი მოცულობა უნდა წარმოვადგინოთ ორი მდგენელის სახით:

$$V = \Delta V_x + \Delta V g, \qquad (6.1)$$

სადაც (ΔV_x) – ქიმიური ფაქტორით, ხოლო ($\Delta V g$) – ზომითი ფაქტორით გამოწვეული მოცულობის ნაზრდია. ეს იმას ნიშნავს, რომ რეალური ხსნარის ექსპერიმენტულად დადგენილი მოცულობის (V) შედარება იდეალურთან (V_0) და იდეალურიდან გადახრის დაკავშირება მხოლოდ ქიმიურ ურთიერთქმედებასთან არაკორექტულია. აქვე შეგახსენებთ, რომ განსაზღვრების თანახმად იდეალური ხსნარის შერევის ენერგია ნულოვანია, ხსნარის წარმოქმნის პროცესში შინაგანი ენერგია არ იცვლება და, ამიტომ სხვადასხვა მოლეკულების ურთიერთქმედების ენერგია (ε_{12}) განიხილება, როგორც სუფთა კომპონენტების ურთიერთქმედების (ε_{11}) და (ε_{22}) საშუალო არითმეტიკული სიდიდე:

$$\varepsilon_{12} = \frac{1}{2}\left(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}\right) \qquad (6.2)$$

მაშასადამე, იდეალური ხსნარი წარმოიქმნება თბური ეფექტის ($\Delta H = 0$) და ჭარბი მოცულობის ($\Delta V = 0$) გარეშე. იდეალური ხსნარის კომპონენტები ურთიერთშენაცვლებადია როგორც ენერგეტიკულად, ასევე გეომეტრიულად. სხვა სიტყვებით თუ ვიტყვით, კომპონენტების გადანაცვლებით მისი შინაგანი ენერგია და მოცულობა არ იცვლება.

ატომების გეომეტრიული არატოლფასოვნება აძლიერებს სხვადასხვასახელა ატომთაშორის ურთიერთქმედებით გამოწვეულ კომპრესიას. შედეგად რაულის კანონიდან უარყოფითად გადახრილ ნადნობებში ჭარბი მოცულობისა და შერევის ჭარბი სითბოს ნიშნები თანხვედრია. პირიქით, იდეალურიდან დადებითი გადახრების შემთხვევაში, ენერგეტიკული და ზომითი ფაქტორების წილი საპირისპირო ნიშნისაა და ამიტომ იდეალურიდან დადებითი გადახრების დროს და ატომური მოცულობების მნიშვნელოვანი განსხვავების შემთხვევაში ჭარბი მოცულობა შეიძლება უარყოფითიც იყოს და ამაში ანომალური არაფერია. ეს დასკვნა მეტად მნიშვნელოვანია, რადგან გვიჩვენებს, რომ რეალურ ნადნობებში ჭარბი მოცულობის არსებობა არა მარტო ქიმიური ურთიერთქმედების შედეგია, არამედ დამოკიდებულია ხსნარის კომპონენტების გეომეტრიულ არატოლფასოვნებაზეც.

ცხრილი 6.1

ბინარული ლითონური ნადნობების შერევის სითბო და მოცულობის კომპრესია

სისტემა	ΔH, კჯ/მოლი	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)$, %	$\frac{V_2}{V_1}$	$\left(\Delta V / V_0\right)_г$,%	N_i ატ.% $\frac{\Delta V}{V_0}$ მაქსიმუმზე	
					ექსპერიმენტი	ანგარიში (5.7)
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
Ag – Tl	3,9 [45]	-3,6 [60]	1,69	-2,0	60 – 70	0,59
Ag – Bi	4,2 [47]	-3,5 [53]	1,95	-2,5	65 – 70	0,61
Ag – Pb	6,0 [47]	-3 [52]	1,80	-2,2	56 – 60	0,60
Cu – Ag	4 ,2 [47]	0 [53]	1,48	-1,4		
Cu – Bi	6,3 [48]	-4,7 [53]	2,86	-3,6	73 – 75	0,67
Cu – Tl	12,6 [49]	-4,5 [53]	2,51	-3,2	75 – 78	0,65
Cu – Pb	7,8 [48]	-4,7 [53]	2,64	-3,4	70 – 75	0,66
Co – Cu	7,5 [47]	2,0 [53]	1,09	0		

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
Fe – Cu	8,6 [47]	1,5 [55]	1,05	0		
Fe – Sn	7,0 [50]	-6,0 [57,58]	2,43	-3,5	67 – 70	0,64
Hg – Sn	0,9 [45]	-0,9 [56]	1,15	-0,6		
Hg – Pb	0,6 [45]	-0,9 [56]	1,30	-1,0		
Zn – Hg	0,4 [45]	-1,3 [56]	1,49	-1,5		
Zn – Al	1,7 [45]	-0,5 [48]	1,15	-0,6		
Ni – Cu	1,9 [47]	0 [54]	1,08	0		
Cu – Sb	-5,8 [45]	-6 [54]	2,5	-3,5		
Cu – Al	-13 [51]	-6,7 [59]	1,4	-1,2		
Cu – Sn	-5 [45]	-7,3 [45]	2,2	-2,7		
Cu – Zn	-7 [45]	-3,6 [45]	1,25	-0,8		

ლითონური ხსნარების ჭარბი მოცულობის (ΔV), ან კომპრესიის ($^{\Delta V}/_{V}$) კონცენტრაციული დამოკიდებულება ასიმეტრიულია (ცხრილი 6.1). ამ ფაქტმა ადრევე მიიპყრო მკვლევარების ყურადღება, სათანადოდ, შემოთავაზებულია რამდენიმე განტოლებაც ΔV-ს კონცენტრაციასთან კავშირის დასადგენად. მათგან უფრო გავრცელებულია სკეტჩარდისა

$$\Delta V = N_1 N_2 [a - a_1 (N_1 - N_2)] \qquad (6.3)$$

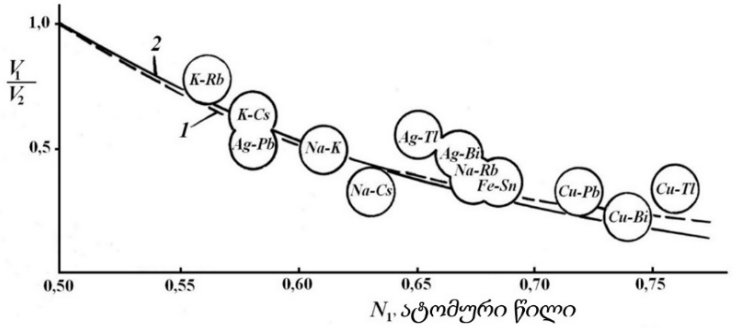
და ბურილოვის ფორმულები [61]:

$$\Delta V = bN_1N_2 + b_1N_1N_2^2 , \qquad (6.4)$$

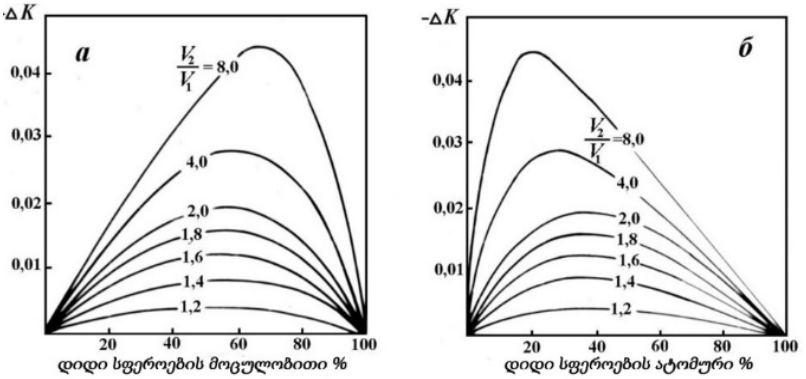
სადაც a, a_1, b, b_1 – ემპირიული კოეფიციენტებია. ამგვარი დამოკიდებულებები გამოიყენება ექსპერიმენტული მასალის აპროქსიმაციისათვის და ისინი ვერ ხსნიან ასიმეტრიულობის მიზეზებს.

როგორც ვრცელი ექსპერიმენტული მასალა გვიჩვენებს (სურ. 6.1), კომპრესიის მაქსიმუმი მით უფრო გადახრილია ექვიატომური შემადგენლობიდან, რაც უფრო მეტია განსხვავება კომპონენტების ატომურ მოცულობებს შორის. ამავე დროს მაქსიმუმი, როგორც წესი დაძრულია მცირე ატომური მოცულობის კომპონენტის მხარეს. ანალოგიურ სურათს გვაძლევს სხვადასხვა მოცულობის სფერული ნაწილაკების არარეგულარული ნარევიც (სურ. 6.2). კომპრესიის მაქსიმუმი გადახრილია მსხვილი ფრაქციისაკენ, თუ კონცენტრაცია გამოსახულია მოცულობით პროცენტებში, ან წვრილი ფრაქციისაკენ, თუ კონცენტრაცია მოცემულია ატომურ პროცენტებში. ამგვარად, ცხადია, რომ კომპრესიის მაქსიმუმის ექვიატომური შემადგენლობიდან გადახრა დაკავშირებულია გეომეტრიულ ფაქტორთან. მოდელიდან გამომდინარე შეიძლება განვსაზღვროთ (6.3) და (6.4) ფორმულებში შემავალი ემპირიული კოეფიციენტები. კერძოდ, (6.4) და (5.12) შედარება გვაძლევს: $b \approx \alpha$ და

$b_1 \approx (\beta - \alpha)$, სკეტჩარდის ფორმულა (6.3) შეიძლება ამგვარად ჩავწეროთ: $\Delta V = N(1-N)(a - a_1 + 2a_1 N)$, საიდანაც (5.12) შედარების შემდეგ ვღებულობთ: $a - a_1 \approx \alpha$ და $2a_1 \approx (\beta - \alpha)$. ამგვარად, ამ ფორმულებში შემავალ ემპირიულ კონსტანტებს ხსნარის ნაწილაკების ზომების თანაფარდობა განსაზღვრავს.



სურ. 6.1. კომპრესიის მაქსიმუმის გადახრა მექანიკურ ნარევში (1) და ლითონურ ხსნარებში. 2 – ფორმულა (5.7) მიხედვით



სურ. 6.2. ფრაქციული შემადგენლობის დამოკიდებულება ჩალაგების სიმკვრივის კოეფიციენტზე კონცენტრაციის მოცულობითი პროცენტებით (*а*) და ატომური პროცენტებით (*б*) გამოსახვისას

რეალური ხსნარების ყველა თვისება, რომელიც დაკავშირებულია ჰეტეროგენულ ბმათა რიცხვთან უნდა იცვლებოდეს მის სიმბატურად და კომპონენტების მოლური მოცულობების განსხვავების შემთხვევაში ($V_1 \neq V_2$) უნდა ხასიათდებოდეს ასიმეტრიით. მართლაც, ცნობილია, რომ შერევის სითბო ამჟღავნებს ექვიატომური შემადგენლობიდან ამგვარ გადახრებს, როგორც წესი, მცირე მოცულობის კომპონენტისაკენ. ასეთი ხსნარებისათვის შემოთავაზებულია სუბრეგულარული ხსნარების თეორია, რომლის თანახმადაც

$$\Delta H = N_1 N_2 (C_1 N_1 + C_2 N_2), \qquad (6.5)$$

სადაც C_1 და C_2 ექსპერიმენტიდან განსაზღვრული მუდმივებია.

რა განაპირობებს ΔH ასიმეტრულობას? ამ კითხვაზე ცალსახა პასუხი არ არსებობს. მეცნიერთა ნაწილი მიიჩნევს, რომ ამის მიზეზია კომპონენტების გახსნის პირველი სითბოს შორის განსხვავება $\overline{\Delta H}_1^0 \neq \overline{\Delta H}_2^0$ [8], მეორენი თვლიან, რომ შერევის სითბოს ასიმეტრიულ ხასიათს განპირობებს ნადნობის საკოორდინაციო რიცხვის კონცენტრაციის მიხედვით ცვლილება [62].

როგორც ზემოთ იყო ნაჩვენები შემუშავებული მოდელის თანახმად, დნობის დროს ლითონები გადადიან უნიფიცირულ მდგომარეობაში და ხასიათდებინ მსგავსი არარეგულარული სტრუქტურით. შედეგად, ლითონური ნადნობის საკოორდინაციო რიცხვი მუდმივია მთელ კონცენტრაციულ ინრერვალში. აქედან გამომდინარე ეს კონცეფცია წინააღმდეგობაში მოდის ჩვენ მოდელთან და არ განიხილება.

პირველი მოსაზრების თანახმად, შერევის სითბო და შერევის პარციალურ-მოლარული სითბო $\left(\Delta\overline{H}_i\right)$ შემდეგნაირად გამოისახება:

$$\Delta H = N_1 N_2 \left(N_1 \Delta\overline{H}_2^0 + N_2 \Delta\overline{H}_1^0\right) = N_1 N_2 \left(\Delta\overline{H}_2^0 + qN_2\right) \qquad (6.6)$$

$$\Delta\overline{H}_1 = N_2^2 \left[\Delta\overline{H}_2^0 - q\left(1 + 2N_2\right)\right] \qquad (6.7)$$

$$\Delta\overline{H}_2 = N_1^2 \cdot \left[\Delta\overline{H}_2^0 + 2q\left(1 - N_1\right)\right], \qquad (6.8)$$

სადაც $q = \Delta\overline{H}_1^0 - \Delta\overline{H}_2^0$.

შერევის სითბო ჰეტეროგენულ ბმებთან დაკავშირებული სიდიდეა. მის ნიშანს ურთიერთჩანაცვლების ენერგიის

$$\omega = \varepsilon_{12} - \frac{1}{2}\left(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}\right) \qquad (6.9)$$

ხასიათი განსაზღვრავს, აბსოლუტურ სიდიდეს კი – სხვადასხვასახელა კონტაქტების რაოდენობა.

ჭარბი სითბოს $N_2 = 0,5$ მიდამოში დაშლა გვაძლევს:

$$\Delta H = N_1 N_2 \left[B_0 - B_1\left(N_1 - N_2\right) + B_2\left(N_1 - N_2\right)\right]^2 \qquad (6.10)$$

სადაც B_0 განისაზღვრება შემდეგი პირობით:

$$N_1 = N_2 = 0,5; B_0 = 4\Delta H_{0,5}.$$

შემოვიფარგლოთ დაშლის პირველი ორი წევრით

$$\Delta H = N_1 N_2 \left[B_0 + B_1\left(N_1 - N_2\right)\right] \qquad (6.11)$$

და გამოვიყენოთ გიბს-დიუგემის განტოლება პარციალურ-მოლარული შერევის სითბოს საანგარიშოდ

$$\overline{\Delta H_1} = B_0(1-N_1)^2 - B_1\left[(1-3N_1)^2 - 4N_1^3\right] \qquad (6.12)$$

$$\overline{\Delta H_2} = B_0(1-N_2)^2 + B_1\left[(1-3N_2)^2 - 4N_2^3\right]$$

პირველი გახსნის სითბოსათვის გვექნება:

$$\overline{\Delta H}_1^0 = B_0 - B_1, \overline{\Delta H}_{2\,N_2\to 0}^0 = B_0 + B_1 \qquad (6.13)$$

იმის გამო, რომ $\overline{\Delta H}_1^0$ და $\overline{\Delta H}_2^0$ დაკავშირებულია სხვადასხვასახელა კონტაქტებთან, შეგვიძლია გამოვიყენოთ მოდელით მიღებული ფორმულები (5.8) (5.9). მაშინ:

$$\frac{\overline{\Delta H}_1^0}{\overline{\Delta H}_2^0} = \frac{B_0 - B_1}{B_0 + B_1} = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3} \quad \text{და} \quad B_1 = B_0\frac{1-B}{1+B},$$

სადაც $B = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3}$ (6.14)

საბოლოოდ მივიღებთ შერევის სითბოსა და გახსნის პირველი სითბოს კონცენტრაციულ დამოკიდებულებას:

$$\Delta H = 4\Delta H_{N=0,5} N_1 N_2\left[1 + (N_1 - N_2)\frac{1-B}{1+B}\right] \qquad (6.15)$$

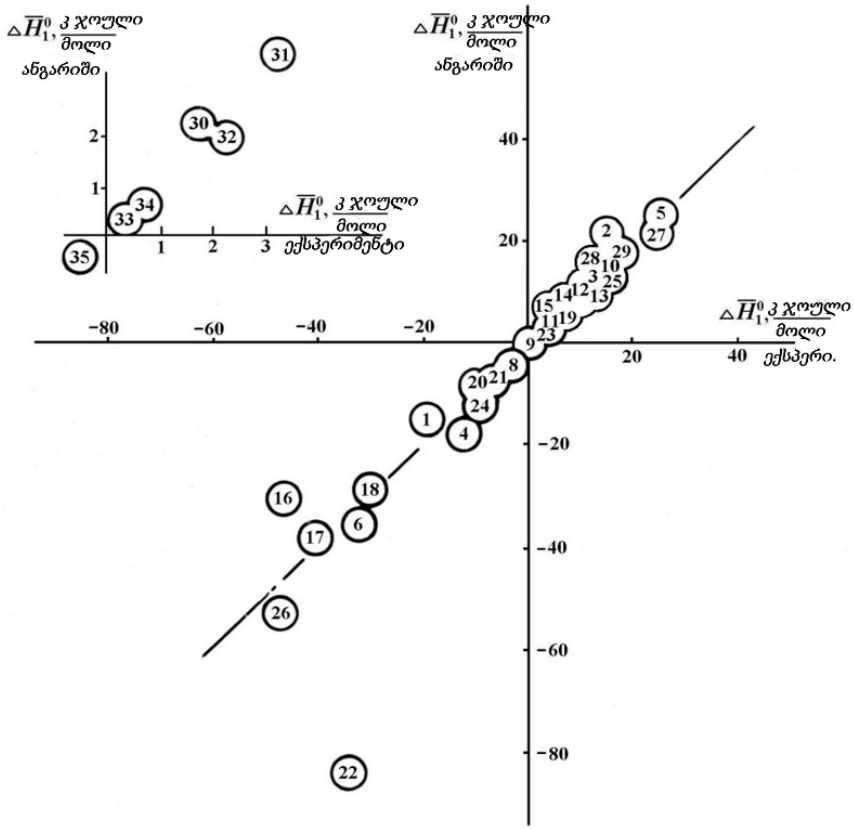
$$\overline{\Delta H}_1^0 = B_0\left(1 - \frac{1-B}{1+B}\right), \quad \overline{\Delta H}_2^0 = B_0\left(1 + \frac{1-B}{1+B}\right) \qquad (6.16)$$

ცხრილში 6.2 შედარებულია [63, 64] ნაშრომებში შეკრებილი 35 ორმაგი ლითონური ნადნობის შერევის სითბოს ექსპერიმენტული მახასიათებლები, მოდელის მიხედვით გამოთვლილ სიდიდეებთან. მოლეკულარული მოცულობები მიღებულია [66] გათვალისწინებით. 6.2 ცხრილში დანომრილი ყველა სისტემა სურათებზე 6.3 და 6.4 აღნიშნულია იგივე ნომრით.

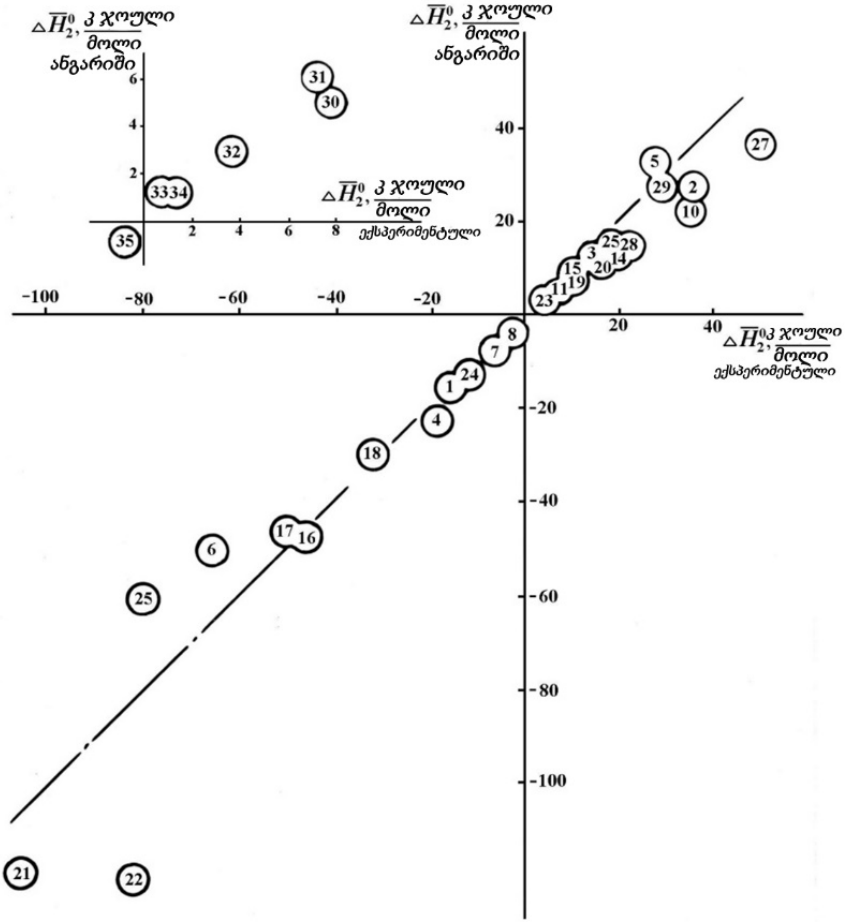
როგორც აქ მოყვანილი მონაცემებიდან ჩანს ფორმულა (6.15) კარგად აღწერს ექსპერიმენტალურ შედეგებს, დამაკმაყოფილებელი კორელაცია შეინიშნება $\left(\Delta\overline{H}_i\right)$ -ის ექსპერიმენტული მნიშვნელობისა და (6.16) ფორმულით გამოთვლილ სიდიდეებს შორის (სურ. 6.3 6.4). როგორც სურათებიდან ჩანს, წერტილები განლაგებულია $\left(\overline{\Delta H}_i^0\right)_{\exp} = \left(\overline{\Delta H}_i^0\right)_{cal}$ წრფის გასწვრივ.

განსაკუთრებით საინტერესოა ტუტე ლითონების ხსნარები [64]. ეს უკანასკნელნი ხასიათდებიან ერთნაირი ელექტროუარყოფითობით და ერთნაირი ვალენტობით, ამიტომ უნდა ვივარაუდოთ, რომ ზომითი ფაქტორი მთლიანად განსაზღვრავს მათ ქცევას (სურ. 6.5 და 6.6).

ამ მონაცემების პირველი დეტალური ანალიზი მოხსენებული იყო 2003 წელს [65].



სურ. 6.3. მცირე ატომური მოცულობის კომპონენტის ($V_1 < V_2$)
შერევის ზღვრული პარციალური
სითბო $\overline{\Delta H_1}^0$



სურ. 6.4. დიდი ატომური მოცულობის კომპონენტის ($V_2 > V_1$) შერევის ზღვრული პარციალური სითბო $\Delta\overline{H}_2^0$

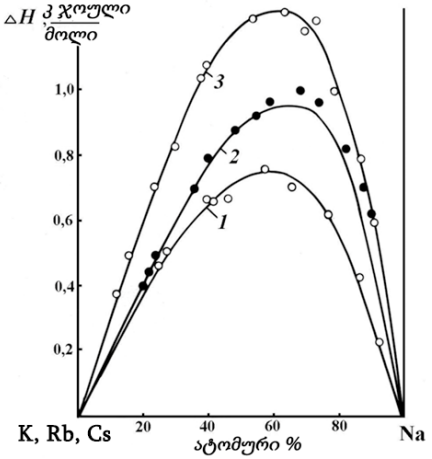
ცხრილი 6.2

ექსპერიმენტული და გამოთვლილი (6.16) შერევის ზღვრული პარციალური სითბო $\overline{\Delta H_i}^0$

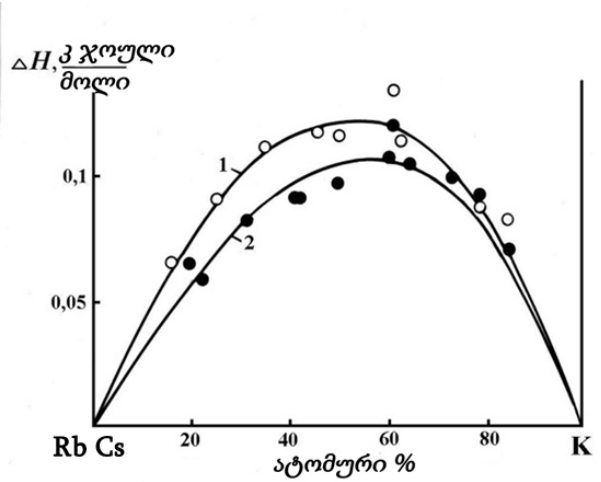
№	სისტემა 1-2	T, ˚K	$\Delta H_{\max}$, კჯ/მოლი	$\frac{V_1}{V_2}$	$B_0 = 4\Delta H_{N=0,5}$ კჯ/მოლი	$\overline{\Delta H_1}^0$, კჯ/მოლი		$\overline{\Delta H_2}$, კჯ/მოლი		$\Delta H_{\max}$ შესაბამისი N_1	
						გამოთ.	ექსპერ.	გამოთ.	ექსპერ.	გამოთ. (3.52)	ექსპერ.
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*	*11*	*12*
1	Au-Ag	1350	4,43	0,980	-17,7	-17,58	-19,5	-17,82	-16,1	0,502	0,48
2	Al-Sn	1000	6,27	0,671	25,1	21,78	14,6	28,42	35,5	0,534	0,59
3	Zn-Al	750	0,81	0,877	13,5	12,9	13,5	14,1	13,6	0,510	0,50
4	Cu-Au	720	-5,10	0,699	-20,4	-18,0	-11,9	-22, 8	-18,1	0,530	0.60
5	Ni -Au	1150	7,29	0,654.	29,3	25,2	25,7	33,4	27,5	0,535	0,58
6	Au-Sn	873	-10,87	0,667	-43,5	-37,6	-31,7	-49,4	-66,9	0,533	0,55
7	In-Bi	623	-1,84	0,787	-7,36	-6,77	-5,85	-7,94	-6,35	0,52	0,55

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*	*11*	*12*
8	Pb-Bi	700	-1,11	0,934	-4,44	-4,34	-3,59	-4,54	-3,51	0,505	0,50
9	Sn-Bi	608	0,104	0,813	0,42	0,39	0,44	0,45	0,38	0,518	0,50
10	Zn-Bi	873	4,58	0,478	18,4	14,0	15,4	22,8	35,2	0,556	0,58
11	Cd-In	723	1,44	0,855	5,77	5,5	4,72	6,07	7,63	0,513	0,54
12	Cd-Pb	773	2,80	0,725	11,2	10,0	9,70	12,4	15,6	0,527	0,56
13	Cd-Sn	773	1,82	0,826	7,28	6,8	6,35	7,7	9,74	0,515	0,53
14	Cd-Tl	673	2,28	0,781	9,12	8,4	7,36	9,9	13,6	0,520	0,55
15	Zn-Cd	800	2,01	0,709	8,04	7,1	9,40	8 ,96	8,94	0,529	0,53
16	Cu-Mg	1150	-9,86	0,521	-39,5	-31,0	-48,7	-48,0	-46,6	0,551	0,57
17	Cu-Pd	1000	-10,70	0,787	-42,7	-39,3	-40,1	-46,1	-50,2	0,520	0,57
18	Cu-Zn	1300	-7,52	0,8	-30,0	-27,8	-29,7	-32,2	-29,7	0,519	0,50
19	Zn-Ga	723	1,59	0,870	-6,36	6,06	5,06	6,66	9,20	0,510	0,57
20	Hg-In	433	-2,26	0,901	-9,05	-8,74	-7,19	9,36	9,03	0,508	0,51
21	Hg-K	600	-21,32	0,312	-85,4	-53,8	-59,4	-117,0	-104	0,585	0,60
22	Hg-Na	648	-25,41	0,592	-101,5	-83,9	-33,4	-119,1	-82,8	0,541	0,62
23	In-Pb	673	0,96	0,847	3,85	3,63	3,47	4,07	4,01	0,514	0,51

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*	*11*	*12*
24	In-Sb	973	-3,22	0,870	-12,9	-12,3	-9,03	-13,5	-12,2	0,512	0,56
25	Zn-In	700	3,22	0,610	13,0	11,9	11,0	14,1	18,0	0,54	0,55
26	Tl-Na	648	-14,0	0,725	-56,0	-50,0	-46,4	-62,0	-81,5	0,527	0,55
27	Zn-Pb	926	7,52	0,5	30,1	23,3	24,0	36,9	50,5	0,554	0,58
28	Zn-Sn	700	3,26	0,588	13,0	10,7	9,27	15,3	22,9	0,542	0,59
29	Zn-Tl	1099	5,89	0,556	23,6	19,0	17,2	28,2	29,8	0,547	0,56
30	Na-Cs		0,91	0,345	3,68	2,43	1,67	4,93	7,77	0,578	0,63
31	Na-Rb	384	1,23	0,431	4,92	3,58	3,41	6,26	7,24	0,564	0,60
32	Na-K	384	0,740	0,524	2,54	2,33	2,25	3,58	3,65	0,55	0,56
33	K-Cs	384	0,110	0,658	0,444	0,382	0,26	0,506	0,627	0,534	0,59
34	K-Rb	384	0,128	0,820	0,513	0,479	0,514	0,548	0,514	0,517	0,50
35	Rb-Cs	384	-0,124	0,8	-0,497	-0,460	-0,497	-0,534	-0,497	0,519	0,50



სურ. 6.5. ტუტე ლითონების ხსნარების შერევის სითბო: 1 – K-Na; 2 – Cs-Na; 3 – Rb-Na. წერტილები – ექსპერიმენტი; ხაზები – ანგარიში (6.15) ფორმულით



სურ. 6.6. ტუტე ლითონების ხსნარების შერევის სითბო: 1 – K-Rb; 2 – K-Cs; წერტილები – ექსპერიმენტი; ხაზები – ანგარიში (6.15) ფორმულით

7. ლითონური ნანონაწილაკების კლასტერული მოდელი

განხილული მოდელების ფარგლებში გვერდს ვერ აუვლით მეტად საინტერესო ობიექტების, ლითონური ნანომასალების სტრუქტურას [67]. მასალის დისპერგირების ანუ დაწვრილმარცვლოვნების პროცესში მუდმივად მატულობს დისპერგირებულ ნაწილაკში ზედაპირული ატომების წილი მათ საერთო რაოდენობაში. ღრმა დანაწევრების პირობებში კუთრი თავისუფალი ზედაპირი იმდენად იზრდება, რომ ზედაპირული ატომების გავლენა დომინირებს მოცულობით ატომებზე და მასალა ნანომდგომარეობაში გადადის [68]. ეს მოვლენა ნაწინასწარმეტყველი იყო ზედაპირის კლასიკური თერმოდინამიკის ჩარჩოებში. ამასთან დაკავშირებით შეგახსენებთ, რომ ზედაპირის კლასიკური თერმოდინამიკა ემყარება ფაზური გამყოფი ზედაპირის ორ განსხვავებულ წარმოდგენას. პირველი პუასონიდან იღებს სათავეს, ვანდერ-ვალსის შრომებში აღწევს სრულყოფილებას და ფაზურ ზედაპირს განიხილავს, როგორც სასრულო სისქის მქონე სამგანზომილებიან სუბსტანციას თვისებების უწყვეტი ცვლილებით. მეორე მოსაზრება იუნგის სახელთან ასოცირებს და გიბსის მიერაა განვითარებული. გიბსმა შემოიტანა გეომეტრიული გამყოფი ზედაპირის ცნება. გიბსის მეთოდის თანახმად, მოცულობითი ფაზები განიხილება როგორც ერთგვაროვანი სუბიექტები, რომელთა თვისებები ნახტომისებურად იცვლება გამყოფ ზედაპირზე. ამავე დროს ყველა ჭარბი ექსტენსიური ცვლილება მიეკუთვნება გამყოფ ზედაპირს. სისტემის პოტენციალის მუდმივობის და გამყოფი ზედაპირის ვირტუალური ცვლილების პირობებში, გიფსის მეთოდის შემდეგი განვითარების შედეგად მიიღეს შემდეგი გამოსახულება [69]:

$$\frac{2}{r}\sigma + \frac{\partial \sigma}{\partial r} = P^{'} - P^{''} = const. \qquad (7.1)$$

(ეს მიკროობიექტისათვის ჩაწერილი ლაპლასის ცნობილი განტოლებაა, რომელშიც გათვალისწინებულია ჩანასახის საშუალო სიმრუდე და სიმრუდით გამოწვეული წნევის კაპილარული მდგენელი).

აქედან ნათლად ჩანს, რომ მიკროჰეტეროგენული სისტემისათვის, რომელიც წარმოადგენს დედა ხსნარისა და ახალი ფაზის ჩანასახის ერთობლიობას, ახალი ფაზის წარმოქმნის საწყის ეტაპზე და რომელსაც, რასაკვირველია, უნდა მივაკუთვნოთ ნანომეტრული ობიექტებიც, გამყოფი ზედაპირი და ზედაპირული ენერგია დამოკიდებული ხდებიან ობიექტის ზომებზე (r). ეს მოსაზრება არაერთგზისაა დადასტურებული ექსპერიმენტულად უფრო ადრე, ვიდრე ნანომასალების კვლევა დაიწყებოდა.

ლითონურ მასალაში ნანოგადასვლა იწყება იმ მომენტიდან, როცა მისი ფიზიკური თვისებები (სითბოგამტარობა, დნობის ტემპერატურა, ელექტროგამტარობა, ოპტიკური მახასიათებლები და სხვ.) ობიექტის ზომებზე დამოკიდებულნი ხდებიან [68]. რაც არ უნდა მცირე იყოს ნაწილაკი, ნანოგადასვლამდე მისი თვისებები მუდმივია, გადასვლის შემდეგ იწყება ობიექტის ზომების შემცირებასთან ერთად თვისებების თანდათანობითი ცვლა. ნანომეტრულ მდგომარეობაში გადასვლას თან ახლავს სტრუქტურის ანუ ატომების სივრცითი განაწილების ცვლაც.

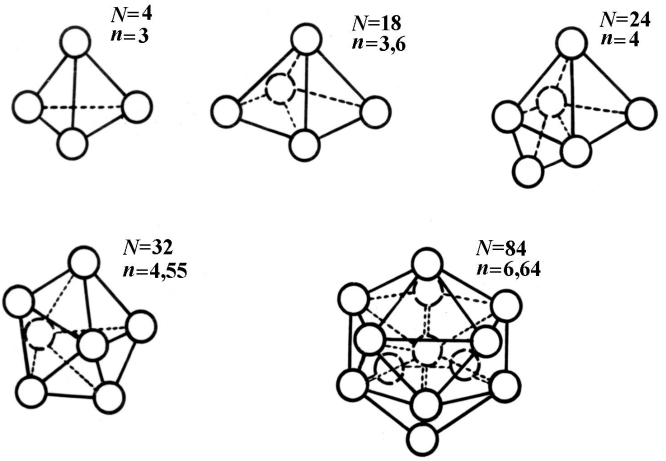
როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, მასიური ლითონური კრისტალის მოდელი აღწერს ატომების სივრცითი განლაგების წესს, განსაზღვრავს მათ შორის მანძილებს და თითოეულ ატომზე მოსულ მოცულობას ვიგნერზეიცის უჯრედის სახით. კრისტალის ჩალაგების სიმკვრივის კოეფიციენტი K ცალსახად განსაზღვრავს სტრუქტურის ტიპსა და მისი

აგების გეომეტრიულ წესს. მაგალითად, K=0,68-ს შეესაბამება ერთადერთი, სივრცეში ატომების მოცულობადაცენტრებული წესით განლაგება. K=0,74 ახასიათებს წახნაგდაცენტრებულ კუბურ მესერს, K=0,52 – უბრალო კუბურ გისოსს და ა.შ. რა იგულისხმება ნანოკრისტალის სტრუქტურაში, როგორ დავახასიათოთ მისი შინაგანი კონფიგურაცია?

მცირე ობიექტისათვის, რომელიც 10^2 რიგის ატომს შეიცავს - კრისტალური ანუ რეგულარული მესერი, ვერ უზრუნველყოფს მდგრადობას. ნანომდგომარეობის ძირითადი სტრუქტურული მოტივი შეიძლება დავადგინოთ ნანოწარმონაქმნის ატომების ახლო რიგის ენერგეტიკული თვალსაზრისით განხილვისას. თუ ატომური კონფიგურაციების ენერგეტიკული მდგრადობის კრიტერიუმად მივიჩნევთ მოსაზღვრე (მეზობელი) ატომების ბმათა რიცხვს (M) და დავახასიათებთ ამ კონფიგურაციების მდგრადობას ერთ ატომზე მოსულ ბმათა რიცხვით (m), მივიღებთ შემდეგ სურათს: ორი ატომისათვის ერთადერთი კონფიგურაცია განტელია. ნაწილაკების რიცხვის ზრდა კონფიგურაციების რაოდენობასაც ძლიერ ზრდის, მაგალითად, მესამე ატომი შეიძლება განვალაგოთ მწკრივში წრფულად ან მოვათავსოთ განტელის ბოლოში ნებისმიერი კუთხით. აქ უნდა განვმარტოთ, რომ წარმოდგენილი სტრუქტურული მოდელი სამართლიანია ლითონებისთვის.

ლითონში ატომთა შორის ურთიერთქმედება ხორციელდება ვალენტური ელექტრონების გაერთიანების ხარჯზე. ამის გამო, ურთიერთქმედება სფერული სიმეტრიისაა. ლითონებს არ ახასიათებთ სპეციფიკური, მიმართული ჰომეოპოლარული ან წყალბადის მაგვარი ბმები. აქედან გამომდინარე, საღი აზრი გვკარნახობს, რომ სამი ატომის შემთხვევაში მათი განლაგება ტოლგვერდა

სამკუთხედის წვეროებში ყველაზე რაციონალური იქნება. ანალოგიურად, ოთხი ატომისათვის ენერგიის აბსოლუტური მინიმუმი მიიღწევა ტეტრაედრის შემთხვევაში (M=12; m=3). მე-5 ატომი თანაბარალბათობით მოთავსდება ტეტრაედრის წახნაგებზე არსებულ ღრმულებში და წარმოქმნის გაორმაგებულ ტეტრაედრს (M=18; m=3,6) – ყველაზე კომპაქტურ ჩალაგებას 5 ნაწილაკისათვის. მე-6 და მე-7 ნაწილაკები შეავსებენ ტეტრაედრის კიდევ ორ წახნაგს და წარმოქმნიან პენტაგონალურ ბიპირამიდას (M=32; m=4,55). კიდევ ხუთი ნაწილაკის სამკუთხა ღრმულებში განთავსებით მიიღება მეორე პენტაგონალური რგოლი და ერთი ღრმული მე-13 ატომისათვის. ამგვარად, ოცი ტეტრაედრის კომბინაციით წარმოიქმნება იკოსაედრი (M=84; m=6,46) – ბერნალის არარეგულარული სტრუქტურის ძირითადი ელემენტი. ამავე დროს იკოსაედრის „მშენებლობის" ყველა ეტაპზე, ბმის სიმტკიცე ყოველთვის ჭარბობს იმავე რაოდენობის ატომებით შექმნილ კრისტალურ უჯრედში ბმათა სიმტკიცეს. მაგალითად, კრისტალური 13 - ატომიანი წახნაგდაცენტრებული უჯრედისათვის m=5,54, იკოსაედრისთვის – m=6,64. 21 ატომის კომბინაციის შემთხვევაში m და M ორივე სტრუქტურისათვის თანაბრდება (M=132; m=6,28). არარეგულარული კლასტერის შემდეგი ზრდა იწვევს მის გახალვათებას და m-ის შემცირებას, მაშინ როცა რეგულარული სტრუქტურის „მშენებლობას" მუდმივად ახლავს ბმის სიმტკიცის (m) ზრდა.



სურ. 7.1. იკოსაედრში ნაწილაკების გაერთიანების ევოლუცია

კლასტერის აღწერილი მოდელის მართებულობა მრავალგზისაა დადასტურებული სასრულო რიცხვის ატომებით წარმოქმნილი კონფიგურაციებისათვის. მათი მრავალფეროვნების მიუხედავად, კლასტერის ბირთვის სახით ყოველთვის მიიღება ატომების იკოსაედრული განლაგება. თუ ატომებს განვიხილავთ არა როგორც ხისტ სფეროებს, არამედ როგორც ლეონარდ-ჯონსის 6-12 პოტენციალით ურთიერთმოქმედ ნაწილაკებს, მაშინ მსგავსი კონფიგურაციები, როგორც აჩვენა [71] ნაშრომში მოყვანილმა გამოთვლებმა, ხდება განსაკუთრებულად სტაბილური.

ცხრილი 7.1

(M) და (m) გამოთვლა რეგულარული და არარეგულარული სტრუქტურისათვის [70] მიხედვით

ატომების რიცხვი ჯგუფში	არარეგულარული სტრუქტურა		კრისტალი	
	ბმათა საერთო რიცხვი, M	ატომზე მოსული ბმათა საშუალო რიცხვი, m	M	m
I	**2**	**3**	**4**	**5**
2	2	1,00	2	1,00
3	6	2,00	6	2,00
4	12	3,00	12	3,00
5	18	3,60	16	3,20
6	24	4,00	22	3,67
7	32	4,55	28	4,00
8	38	4,75	34	4,25
9	46	5,11	40	4,44
10	54	5,40	48	4,50
11	62	5,66	54	4,91
12	72	6,00	62	5,17
13	84	6,46	72	5,54
15	96	6,40	88	5,73
17	108	6,35	102	6,00
19	120	6,31	116	6,10
21	132	6,28	132	6,28
25	156	6,24	170	6,80
27	168	6,72	184	6,81
29	180	6,20	198	6,83

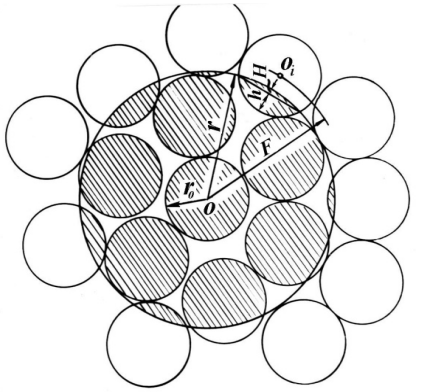
ატომების ორგანიზცია იკოსაედრულ ბირთვებში იძლევა მოცულობისა და ენერგიის მნიშვნელოვან მოგებას, მაგრამ იმის გამო, რომ ეს სტრუქტურა სრულყოფილად ვერ ავსებს სივრცეს, ყველა მოგება ბირთვის ფარგლებში კომპენსირდება დანაკარგებით მათი შეუღლების ხალვათ ადგილებში. ამგვარი კონფიგურაცია ხასიათდება მაღალი ლოკალური სიმკვრივით, რადგან შეიცავს მხოლოდ ტეტრაედრულ სიცარიელეებს. ამიტომ შეზღუდული რაოდენობის ატომებისაგან წარმოქმნილი არარეგულარული კონფიგურაციები, სივრცის შევსების თვალსაზრისით უფრო მომგებიანია, ვიდრე პერიოდული, რეგულარული სტრუქტურები, რომელთა აუცილებელ ელემენტად ტეტრაედრთან ერთად ოქტაედრიც გვევლინება.

ამაში შეიძლება დავრწმუნდეთ, თუ რეგულერული და არარეგულარული სტრუქტურების ახლო რიგის მასშტაბში გამოთვლილ სიმკვრივის კოეფიციენტებს შევადარებთ.

რეგულარული სტრუქტურის ყველა უჯრედი იდენტურია და ამიტომ ერთი უჯრედისათვის დადგენილი K-ს მნიშვნელობა სამართლიანია მთელი კონტინიუმისათვის. მაგალითად, წახნაგდაცენტრებულ კუბურ სტრუქტურაში (fcc), რომლის მესერის პარამეტრი $a = 2\sqrt{2}\, r_0$, ელემენტარულ უჯრედზე მოდის ოთხი ნაწილაკი და $K = \pi\sqrt{2}\ /6 = 0{,}74$.

ნაწილაკების არარეგულარული ანსამბლისათვის ნაწილაკების ცენტრთა შორის მანძილი არადისკრეტული სიდიდეა, სტოქასტიკურ-ალბათურ ხასიათს ატარებს და ამიტომ ახლო რიგის ფარგლებში K-ს კლასიკური განმარტება სიმკაცრეს მოკლებულია. მაგრამ ჩვენ შეგვიძლია გამოვიყენოთ აღწერილი არარეგულარული სტრუქტურის რადიალური განაწილების ფუნქცია (ФРР), რომელიც საშუალებას გვაძლევს განვსაზღვროთ სისტემის ნებისმიერ O ნაწილაკიდან F დაშორებით აგებულ ΔR სისქის სფერულ

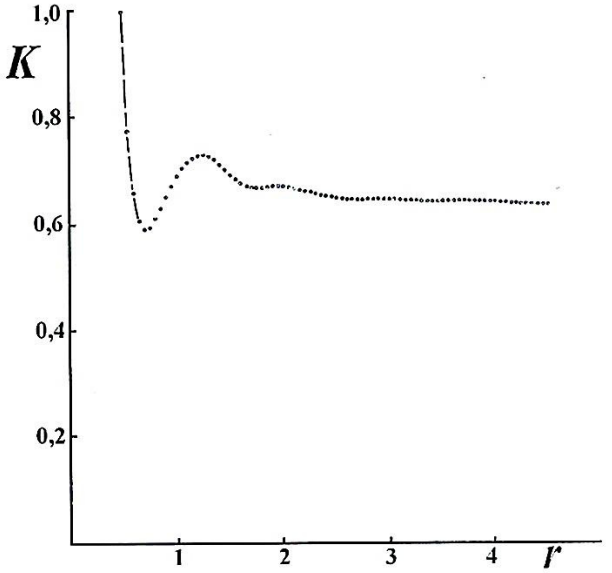
ფენაში მოთავსებულ ნაწილაკთა რიცხვი [72]. K იანგარიშება შემდეგნაირად: სისტემის არჩეული $2r_0$ დიამეტრის ნაწილაკის O ცენტრიდან ავაგოთ $r>r_0$ სფერო. (1.1) ფორმულის მნიშვნელი განვსაზღვროთ, როგორც r – სფეროს მოცულობა ($V=4/3r^3$), ხოლო მრიცხველი, როგორც იმ ნაწილაკების მოცულობა, რომლებიც ხვდებიან ამ სფეროში (დაშტრიხული ნაწილი).



სურ. 7.2. სქემა არარეგულარული სტრუქტურის ჩალაგების სიმკვრივის კოეფიციენტის ანგარიშისათვის

აქ გათვალისწინებულია შემდეგი პირობები: მოცემული ნაწილაკი მთლიანად ხვდება r – სფეროში, თუ $r\geq F_i+r_0$ და გადაიკვეთება მასთან, როცა $r>F_i-r_0$, სადაც F_i არის მანძილი O ცენტრსა და O_i ნაწილაკების ცენტრებს შორის. ამგვარად გამოთვლილი K მნიშვნელობა ნაწილაკის დიამეტრის ($2r$) მასშტაბში წარმოდგენილია სურ. 7.3-ზე. ამ გამოთვლების საფუძველზე დადგენილია, რომ $r<2,5$ პირობებში $K=f(r)$ კოეფიციენტი მანძილის რთული ფუნქციაა, ხოლო $r>2,5$ დროს მუდმივ მნიშვნელობას ღებულობს ($K=0,64$), რაც ახასიათებს უსასრულო რაოდენობის ნაწილაკების სისტემას. აქედან გამომდინარეობს, რომ ახლო რიგი განისა-

ზღვრება ნაწილაკის 2,5-3 დიამეტრით და არარეგულარული კლასტერის ორგანიზაციაში მონაწილეობას ღებულობს 100-200 ნაწილაკი.



სურ. 7.3. არარეგულარული სტრუქტურის ჩალაგების სიმკვრივის კოეფიციენტი

აქ კიდევ ერთი მნიშვნელოვანი დეტალი იქცევს ყურადღებას. $r \approx 1$ მიდამოებში ყალიბდება სიმკვრივის კოეფიციენტის მაქსიმუმი, რომელიც ახლო რიგის პირველი საკოორდინაციო სფეროში მოხვედრილ ნაწილაკთა ჩალაგების მახასიათებელია. ჩვენ უკვე ვიცით, რომ მონოფრაქციულ მოუწესრიგებელ სტრუქტურაში ნების-მიერი ნაწილაკის უახლოესი სამეზობლო იკოსაედრის მსგავს კონფიგურაციაში ერთიანდება (n=12, m=30, l=20), ხოლო თავად ნაწილაკზე მოსული სივრცე დოდეკაედრისმაგვარი მრავალწახნაგით (n=12, m=30, l=20) აიწერება. ასეთი

წარმონაქმნის შემჭიდროვების ლოკალური კოეფიციენტი იქნება დოდეკაედრში ჩაწერილი სფერული ნაწილაკის მოცულობისა ($5{,}77\,a^3$) და დოდეკაედრის მოცულობის ($7{,}66\,a^3$) ფარდობა: $K = 5{,}77/7{,}66 = 0{,}75$, სადაც a - დოდეკაედრის წიბოს სიგრძეა. როგორც ვხედავთ ეს კარგი სიზუსტით ემთხვევა $r = 1$ პირობებში სურ.7.3 მოყვანილ *K*-ს მნიშვნელობას, რაც მოდელის ადექვატურობაზე მიუთითებს. რაც შეეხება *K=f(r)* ფუნქციის მაქსიმუმის წანაცვლებას *r*=1,2-მდე, ცხადია, ეს გამოწვეულია მეორე საკოორდინაციო სფეროში მოხვედრილი ნაწილაკების წილობრივი მონაწილეობით. ამგვარად, ჩვენ განვსაზღვრეთ ნაწილაკის უახლოვესი სამეზობლოს ანუ პირველ საკოორდინაციო სფეროში მოხვედრილი ნაწილაკებისათვის ვორონოის პოლიედრით შემოსაზღვრული სივრცის შევსების კოეფიციენტი იმ შემთხვევისათვის, როცა პოლიედრი დოდეკაედრია.

ეხლა ჩვენ შევეცდებით შევაფასოთ ნანოჩანასახის სტაბილურობის ზღვარი. ამისათვის გამოვიყენებთ ნანოკლასტერის აგების პროცესში ჰოარისა და პალის [71] მიერ დადგენილ აპროქსიმაციას:

$$N = (2n+1) + 10\sum_{k=1}^{n} k^2,$$

რომელიც გვიჩვენებს თუ როგორ იზრდება კლასტერში შემავალ ატომთა ჯამური რიცხვი (*N*) ატომური გარსების (*n*) მიხედვით. ამ დროს ნაწილაკთა რიცხვი ყოველ *k* გარსში გამოითვლება ფორმულით:

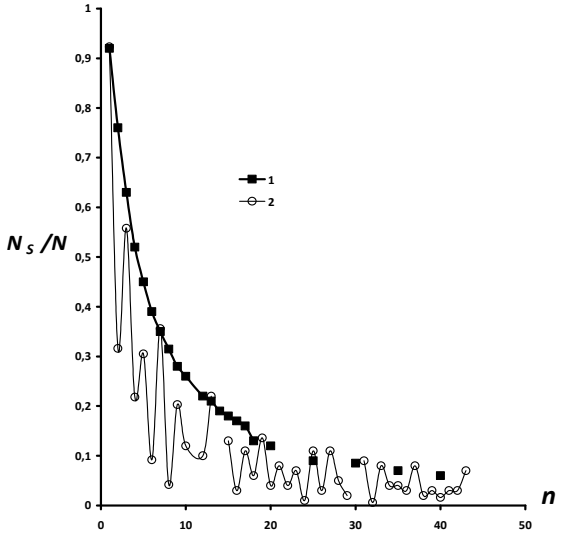
$$N_k = 10k^2 + 2$$

თუ ჩავთვლით კლასტერის k გარსს ზედაპირულ ფენად, მაშინ შეიძლება შევაფასოთ ზედაპირულ ატომთა წილი (N_s) კლასტერის ზრდის პროცესში შემდეგი ფუნქციის სახით:

$$\frac{N_k}{N} = \frac{N_s}{N} = f(n)$$

ამ ფუნქციის გრაფიკიდან გამომდინარეობს, რომ k-ს ზრდის, ანუ კლასტერში შემავალი ატომების რაოდენობის ზრდის პირობებში ზედაპირული ატომების წილი თანდათან კლებულობს და ასიმპტოტურად მიისწრაფვის ნულისაკენ, როცა $k \to \infty$ ($N \to \infty$).

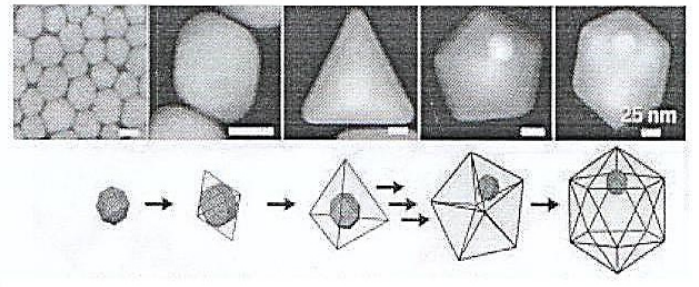
ანალოგიური დამოკიდებულება წახნაგდაცენტრებული კუბური (fcc) სტრუქტურისათვის რამოდენიმედ განსხვავებულია. ნაშრომში [73] ტაბულირებულია ამ სტრუქტურის საკოორდინაციო რიცხვების მნიშვნელობა პირველი 50 საკოორდინაციო სფეროსათვის. თუ გამოვიყენებთ ამ მონაცემებს, ზედაპირულ ატომებად მივიჩნევთ იმ ნაწილაკებს, რომელთა ცენტრები ხვდებიან k საკოორდინაციო სფეროში და მათ რიცხვს შეუფარდებთ ნაწილაკების ჯამურ რიცხვს ($n = \sum_{k=1}^{n} k$), მივიღებთ შემდეგ სურათს (სურ.7.4). არარეგულარული კლასტერისგან განსხვავებით, წახნაგდაცენტრებული გისოსისათვის $\left(N_S/N\right)_{fcc}$ მილევადად ოსცილირებს და საკოორდინაციო სფეროს ნომრის ზრდასთან ერთად ასევე ნულისაკენ მიისწრაფვის, მაგრამ $k<10$ მნიშვნელობისათვის ყოველთვის სამართლიანია უტოლობა: $\left(N_S/N\right)_{fcc} < \left(N_S/N\right)_{klus}$.



სურ. 7.4. ფუნქცია $\frac{N_s}{N} = f(n)$ არარეგულარული კლასტერისა (1) და რეგულარული fcc მესერისათვის (2)

ეს შედეგი კიდევ ერთხელ ადასტურებს არარეგულარული კლასტერის ენერგეტიკულ უპირატესობას კრისტალურ გისოსთან შედარებით ატომების სასრულო რიცხვის შემთხვევაში.

განხილული მოდელის კიდევ ერთ ექსპერიმენტულ დასაბუთებად შეიძლება ჩავთვალოთ ინფორმაცია [74], რომლის თანახმადაც ელექტრონულ მიკროსკოპში იმზირებოდა ოქროს კლასტერის ზრდის ევოლუცია ტეტრაედრიდან იკოსაედრამდე (სურ.7,5).



სურ. 7.5. ოქროს იკოსაედრული კლასტერის ზრდის მექანიზმი [74]

და ბოლოს, ჩვენს მიერ მოყვანილი გამოთვლები უხეშ მიახლოებად უნდა მივიჩნიოთ და არარეგულარული ნანოჩანასახის სტაბილურობის ზღვარის დადგენის მცდელობად ჩავთვალოთ.

8. თვითგავრცელებადი მაღალტემპერატურული სინთეზი

ფხვნილთა მეტალურგიის ტრადიციული მეთოდებითა და თვითგავრცელებადი მაღალტემპერატურული სინთეზით (თმს) ღებულობენ მრავალფეროვან კერამიკულ, ლითონ-კერამიკულ და სხვა სპეციალური დანიშნულების შენადნობებს. პროცესის საწყის მასალად, როგორც წესი, გამოიყენება დისპერსული მასალები ლითონური და არალითონური ფხვნილების სახით. იმედი გვაქვს წინამდებარე წიგნით დაინტერესებულ მკითხველს ზოგადი წარმოდგენა გააჩნია ფხვნილთა მეტალურგიაზე, მაგრამ შეიძლება გაუცნობიერებელი აღმოჩნდეს მეტად სპეციფიურ თმს პროცესში. ამიტომ ვიდრე ძირითად სათქმელს ვიტყვით, უპრიანია გავიხსენოთ თმს-ის არსი.

8.1. წვის ისტორია: კვესაბედიდან თვითგავრცელებად მაღალტემპერატურულ სინთეზამდე

წვა უპირველესი ტექნოლოგიური პროცესია, რომელიც ადამიანმა აღმოაჩინა და გამოიყენა, თავდაპირველად საკვების მოსამზადებლად და გასათბობად, მერე ჭურჭლის (მეთუნეობა), სამეურნეო საგნებისა და საომარი აღჭურვილობის (მეტალურგია) დამზადების პროცესში. მოგვიანებით კვესაბედი გამოიგონა ცეცხლის გასაჩაღებლად [9] და ეს უძველესი ცოდნა-გამოცდილება თმს-საც მოარგო.

---

[9] კვესაბედი მეორე მსოფლიო ომის დროს კიდევ იხმარებოდა საქართველოში. მაღალნახშირბადიანი ფოლადისაგან კუსტარულად გაჭედილი 5-7 სმ სიგრძის "ე" ასოს ფორმის კვესს მკვეთრად ჩამოკრავდნენ კაჟმიწის (SiO_2) ნატეხზე. ამ დროს წარმოქმნილ ნაპერწკალს მიმართავდნენ კარგად გამომშრალ, გაფუებულ ხის სოკოს (აბედი), რომელიც აალებას იწყებდა. ამ „მოწყობილობას",

განუზომლად დიდია წვის როლი თანამედროვე საზოგადოების ცხოვრებაში. ის განაგებს ყველაფერს შიდაწვის ძრავიდან სარაკეტო საწვავამდე, ის კარნახობს ენერგომატარებლების წარმოებას, აწესებს მათი ტრანსპორტირებისა და მოხმარების წესს და ა.შ.

თვითგავრცელებადი მაღალტემპერატურული სინთეზის (თმს) სახელით ცნობილი ქიმიური პროცესიც წვის ნაირსახეობაა. მას საფუძვლად უდევს მყარი რაკეტული საწვავის კვლევის დროს აღმოჩენილი მოვლენა – მყარალიანი წვა, რომელიც 1984 წ საბჭოთა კავშირის გამოგონებებისა და აღმოჩენების კომიტეტმა ოფიციალურად დაადასტურა [75]. აღმოჩენის ფორმულა გვაუწყებს, რომ „ექსპერიმენტულადაა დადგენილი ადრე უცნობი ავტო-დამამუხრუჭებელი მყარფაზიანი რეაქციების ტალღური ლოკალიზაციის მოვლენა, რომლის თანახმადაც მყარ დისპერსულ კომპონენტებს შორის ქიმიური ურთიერთქმედება მიმდინარეობს რეგენტებისა და პროდუქტების დნობისა და მათი გაზიფიკაციის გარეშე თერმული აღზნების შედეგად ლოკალიზებულ სივრცეში თვითგადაადგილებადი წვის ტალღის სახით.“

ამ აღმოჩენის შესახებ კულუარებში გავრცელებულმა ინფორმაციამ ბევრად ადრე მიიპყრო ჩემი პროფესორის, აკადემიკოს ფერდინანდ თავაძის ყურადღება. მისთვის იმთავითვე ნათელი გახდა, რომ თმს მეთოდით შესაძლებელია მასალათმცოდნეობის მრავალი, ადრე გადაუჭრელი პრობლემის მოგვარება. ბატონმა ფერდინანდმა უმალ დაამყარა მეცნიერული კავშირი პროფესორ ა.მერჟანოვთან,

---

რომელიც ყველა მწეველის აუცილებელი ატრიბუტი იყო, სპეციალურ ქისაში ინახავდნენ შინ მოყვანილ თუთუნთან ერთად.

რომელიც იმხანად დახურულ ქალაქ ჩერნოგოლოვკაში, ქიმიური ფიზიკის ინსტიტუტში ამ მიმართულებას ხელმძღვანელობდა და დაიწყო კვლევები ამ მიმართულებით მეტალურგიის ინსტიტუტში, რომელსაც ამჟამად ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი ეწოდება. ბატონი ფერდინანდის შემდეგ ამ მეცნიერულ მიმართულებას წარმატებით უძღვებოდა მისი ვაჟი, აკადემიკოსი გიორგი თავაძე.

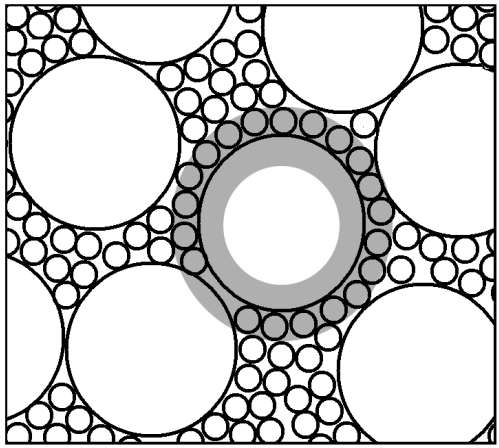
ბატონი ფერდინანდის მიერ დაწყებულმა ამ თანამშრომლობამ უდაოდ მნიშვნელოვანი გავლენა იქონია თვითგავრცელებადი მაღალტემპერატურული სინთეზის აღმავლობაზე. თუ დღეს ამ მიმართულებას ფართო ტექნოლოგიური გამოყენება გააჩნია და მისი მეშვეობით მრავალი ახალი ნაერთია სინთეზირებული, ეს ჩვენი ინსტიტუტის და განსაკუთრებით ფერდინანდ თავაძის დამსახურებაა, რაც არაერთგზის აღინიშნა კიდეც საჟურნალო პუბლიკაციებში, მონოგრაფიებსა და კონფერენციების მასალებში.

იმ პერიოდში თმს-თან დაკავშირებული ვნებათაღელვა აღწერილია ჩემს გამოკვლევაში [76]. ქვემოთ განვმეორდები და მოკლედ შეგახსენებთ პოლემიკის არსს. იმედი მაქვს, რომ მოყვანილი ფაქტები დაეხმარება მკითხველს პრობლემის გარკვევაში.

თმს პროცესი ხორციელდება ორი ან რამდენიმე ფხვნილოვანი რეაგენტის ქიმიური ურთიერთქმედების შედეგად გამოყოფილი სითბოს ხარჯზე.

სურ.8.1. წარმოდგენილი ეგზოთერმული ნარევი შეიცავს მრავალრიცხოვან რეაქციულ კერას, სხვადასხვასახელა კონტაქტების სახით. მათი რაოდენობა მთელ მოცულობაში ჰეტეროგენული კონტაქტების რიცხვის რიგისაა. რეაქციის ინიცირება შეიძლება მოვახდინოთ მოცულობითი წვის რეჟიმში ანუ თბური აფეთქებით, ან წვის ტალღურ რეჟიმში.

პირველ შემთხვევაში მთელი მოცულობა ხურდება გარედან მიწოდებული სითბოს ხარჯზე ინერტული სხეულის მსგავსად. გარკვეულ კრიტიკულ ტემპერატურაზე (აალების ტემპერატურა) იწყება რეაქცია და საწყისი ნარევი პროგრესულად მზარდი თვითგახურების ხარჯზე "იწვის" თბური აფეთქების რეჟიმში.



სურ. 8.1. ბიფრაქციული ნარევი. *D>d*

თბური აფეთქებისაგან განსხვავებით, თმს ტალღური რეჟიმის დროს პროცესი ლოკალიზებულია მიკრომოცულობაში, და სათანადოდ, რეაქციის კერაც ლოკალურია. ამ შემთხვევაში მორეაგირე კომპონენტების ფხვნილების ნარევს მიეწოდება თბური იმპულსი, როგორც წესი გახურებული ვოლფრამის ძაფის საშუალებით. ლოკალური გახურების ადგილზე ინიცირდება რეაქცია, რომელიც ვრცელდება მთელ ბრიკეტში მყარი ალის სახელწოდებით ცნობილი ტალღის სახით. ტალღის გავრცელების ანუ წვის სიჩქარე წამში ათი სანტიმეტრის რიგისაა, ხოლო ტემპერატურა 4000^0C–ს აღწევს. სწორედ ეს გამოარჩევს ტალღურ წვას სხვა

ტექნოლოგიებისაგან, რომელთაგან განსხვავებით თმს რეაქციის აღსაგზნებად მცირე ენერგიის მიწოდებაა საჭირო.

თბური აფეთქების მოვლენა ფართოდაა შესწავლილი ცნობილი მეცნიერების, აკადემიკოსების ნიკოლოზ სემიონოვის (ნობელის პრემიის ლაურეატი), იაკობ ზელდოვიჩის, დავით ფრანკ–კამენეცკის და მათი მიმდევრების მიერ. ეს გამოკვლევები შეჯამებულია ვადიმ ბარზიკინის მონოგრაფიაში «Тепловые режимы экзотермических реакций» [77], სადაც გამოთქმულია მოსაზრება, რომ ანთება იწყება მაშინ, როცა გარე მახურებლიდან მიღებული სითბო უტოლდება რეაქციის სითბოს.

ამ დებულების გათვალისწინებით ჩვენ შეგვიძლია უხეშად შევაფასოთ თმს ენერგეტიკული ეფექტი. ერთი მოლი TiB_2 – ის თბური აფეთქების რეჟიმში მისაღებად საჭიროა 325 კჯ/მოლ სითბო $Ti+2B=TiB_2+325$კჯ რეაქციის ენტალპიის სახით. ამ სითბოს თითქმის ნახევარი გარედან მიეწოდება სისტემას აალების ტემპერატურამდე გასახურებლად. აალების ტემპერატურაზე სისტემა თვითგახურების ხარჯზე განაგრძობს სინთეზის პროცესს.

თმს შემთხვევაში ჩვენ ვახურებთ D^3–ის რიგის მოცულობას. თუ გავითვალისწინებთ, რომ ერთი მოლი TiB_2–ის მოცულობა $V=M/\gamma=70/4,5=16$ სმ^3 რიგისაა, ადვილად დავრწმუნდებით, რომ D^3-ის მოცულობის (100^3 მკმ^3) გასახურებლად, ანუ თმს ინიცირებისათვის, თბური აფეთქების რეჟიმისათვის საჭირო სითბოს მემილიონედ ნაწილს ვიყენებთ. მართლაც, რეალურ პირობებში თმს ინიცირებისათვის საჭირო თბური ნაკადი მერყეობს 40–100 კალ/სმ^3 წამის ფარგლებში, ხოლო ინიცირების ხანგრძლივობა 0,05–5 წამია.

თმს პროცესი ერთი შეხედვით ლითონთერმიული აღდგენის რეაქციას მოგვაგონებს. ორივე შემთხვევაში პროცესი ეგზოთერმულია, ანუ რეაქცია მიმდინარეობს სითბოს

გამოყოფით. ამგვარი ეგზოთერმული პროცესების მსგავსებამ თავიდანვე გააჩინა კითხვა, თუ ვინ უნდა ჩაითვალოს მაღალტემპერატურული სინთეზის აღმოჩენის ავტორად. ეს საკითხი შორს სცილდება თმს თემას და უფრო სამართლებრივ სფეროს განეკუთვნება, მაგრამ მაინც მივაპყრობ მკითხველის ყურადღებას იმ გარემოებას, რომ იურიდიული ჭეშმარიტების დადგენის ამ ისტორიულ პროცესში მეტალურგიის ინსტიტუტს და ფერდინანდ თავაძეს ლომის წილი აქვთ შეტანილი.

პროფ. მერჟანოვმა და მისმა მიმდევრებმა, მეტალოთერმიის სახელით ცნობილი პროცესების კვლევა გასული საუკუნის 70-იან წლებში დაიწყეს, ამ პროცესებს სახელიც თავად შეურჩიეს და თმს შეარქვეს.

ადამიანი ბუნებით კონსერვატორია და ხშირად სიახლეს სკეპტიკურად უყურებს. ასე მოხდა თმს შემთხვევაშიც: მისმა აღმოჩენამ ამ სფეროში მოღვაწე მეტალურგებისა და ტექნოლოგების პროტესტი გამოიწვია, რამაც მნიშვნელოვნად შეაფერხა მისი ფართოდ გავრცელება.

გასული საუკუნის ოთხმოციან წლებში, ურალის მეტალურგიული სკოლის თავკაცი, აკადემიკოსი ანატოლი ვატოლინი, აკადემიკოსი ოლეგ ბანნიხი, რომელიც იმჟამად საბჭოეთში ახალი მეტალურგიული ტექნოლოგიების დანერგვის ერთ–ერთ თავკაცად მოიაზრებოდა, და თმს-ს პროცესის ცენტრალური ფიგურები – მაშინ ჯერ კიდევ ახალგაზრდა პროფესორი ალექსანდრე მერჟანოვი და მისი მეუღლე, ირინე ბოროვინსკაია, – ჩვენს ინსტიტუტს სტუმრობდნენ. ბუნებრივია, ამ საკითხთან დაკავშირებით კამათი გაიმართა. ამ სემინარში მონაწილეობდნენ: გურამ გველესიანი, გური ცაგარეიშვილი, ნუგზარ ზოიძე, დემნა ცაგარეიშვილი, არჩილ ნადირაძე და ზოგადად ჩვენი ინსტიტუტის მთელი ელიტა.

შეგახსენებთ, რომ გურამ გველესიანი ლითონთერმული პროცესების ცნობილი სპეციალისტი გახლდათ: იმ დრო-ისთვის უკვე გამოქვეყნებული ჰქონდა ამ საკითხებისადმი მიძღვნილი მონოგრაფია და მრავალი სტატია. მერჟანოვის მიმოხილვითი მოხსენების შემდეგ სწორედ მან წამოიწყო დისკუსია, განმარტა ლითონაღდგენითი რეაქციების არსი, რაც გულისხმობს ლითონის აღდგენას მათი ნაერთებიდან (ჟანგეულები, ჰალოგენიდები, სულფიდები) უფრო მაღალი აქტივობის მქონე ლითონით (ალუმინი, მაგნიუმი). ჟანგეულებიდან ალუმინით ლითონის აღდგენის რეაქცია ჯერ კიდევ ნ.ბეკეტოვმა აღმოაჩინა და შეისწავლა XIX საუკუნის შუა წლებში. მეოცე საუკუნის დასაწყისიდან ფართოდ გავრცელდა ალუმინთერმიული, მაგნიუმ-თერ-მიული და, ზოგადად, ლითონთერმიული პროცესების სახელით ცნობილი მეტალურგიული ტექნოლოგიები სუფთა, უნახშირბადო ლითონების – ტიტანის, ნიობიუმის, ცირკონიუმის, ქრომის და სხვათა მისაღებად. დასკვნის სახით ბატონმა გურამმა აღნიშნა, რომ იგი ვერ ხედავს პრინციპულ განსხვავებას თმს-სა და ბეკეტოვის რეაქციას შორის. ამ კამათში გურამს მხარი აუბა აკადემიკოსმა ვატოლინმა, კიდევ უფრო მძაფრად ისაუბრა აკადემიკოსმა ბანნიხმა და, რომ არა ბატონი ფერდინანდის ბრძნული პოლიტიკა, დისკუსია უდაოდ არასასურველ სახეს მიიღებდა.

ბატონმა ფერდინანდმა კამათის მიზეზად ტერმინო-ლოგიური შეუთავსებლობა დაასახელა, იმედი გამოთქვა, რომ დრო ყველაფერს სათანადო ადგილს მიუჩენს და ხაზგასმით აღნიშნა, რომ მერჟანოვის მიერ მიღებული შედეგები მეტად საინტერესო და აუცილებელია მასალათმცოდნეობის პრობლემების გადასაჭრელად. მან ყოველმხრივი მხარდაჭერა გამოუცხადა მერჟანოვს, განაცხადა, რომ თმს ჩვენს ინსტიტუტში უკვე ჩანერგილია, და საბუთად მანგანუმის სამრეწველო ნარჩენებიდან თმს პროცესით მიღებული

მანგანუმის კონცენტრატები და გ.თავაძის მიერ კალიუმის ტეტრაბორატიდან (KBF_4) და ბორის ჟანგიდან (B_2O_3) ალუმინითა და მაგნიუმით აღდგენილი ელემენტარული ბორის, ბორის კარბიდისა და ბორის ნიტრიდის ნიმუშები წარუდგინა, რომლებიც თმს წინასწარი აღდგენის რეჟიმში იყო მიღებული. აღსანიშნავია, რომ ამ ტექნოლოგიით მიღებული ბორი ყველა პარამეტრით სჯობს ე.წ. მუასანის[10] მეთოდით მიღებულ ბორს. მოგვიანებით ეს ტექნოლოგია წარმატებით ჩაინერგა დალნაგორსკის ბორის ქარხანაში.

ისტორიამ შემოგვინახა ეს სურათი, რომელიც ამ ცხარე კამათის მეორე დღეს ჯვრის უღელტეხილზეა გადაღებული. აკადემიკოსმა ა.მერჟანოვმა არაჩვეულებრივი ექსპრესიით დაწერილ თავის ავტობიოგრაფიული ხასიათის წიგნში: «Лучше быть нужным, чем свободным…» [78], ამ პერიპეტიებს მთელი მონაკვეთი დაუთმო, რომელიც ასე დაასათაურა: Институт металлургии и Фред Несторович Тавадзе. აქ გულწრფელად და დიდი სიყვარულითაა მოთხრობილი ამ პერიოდზე.

მართლაც, როგორც ბატონმა ფერდინანდმა იწინასწარმეტყველა, დრომ ყველაფერს სათანადო ადგილი მიუჩინა, დღეს ჭეშმარიტება დადგენილია. თავად „CBC - შნიკების“ გამოკვლევები ადასტურებს პროფ. ნ.ბეკეტოვის უდიდეს ღვაწლს ლითონთერმული პროცესების აღმოჩენა-შესწავლაში და აღიარებს გერმანელი მრეწველის ჰანს გოლდშმიდტის დამსახურებას თერმიტულ ნარევებში რეაქციის წვის რეჟიმში განხორციელების შესახებ. სწორედ გოლდშმიტმა დააპატენტა 1895 წელს პროცესი, რომელსაც მეტალოთერმია

[10] ანრი მუასანი (1852-1907 წწ) - ფრანგი ქიმიკოსი, ნობელის პრემიის ლაურეატი (1906წ). მის სახელთან ასოცირდება ბორის ჟანგიდან მაგნიუმთერმული აღდგენით ამორფული ბორის სამრეწველო მასშტაბით მიღბის მეთოდი.

უწოდა. ამ პროცესში პირველად იყო გამოყენებული თერმიტულ ნარევში ლოკალური გახურების პრინციპი, რომელიც სპეციალური ფალიის მეშვეობით ხორციელდებოდა[11] და წვის ტალღის სახით მოცულობაში ვრცელდებოდა. თავდაპირველად ფალიად ბარიუმის პეროქსიდისა და ალუმინის ნარევი გამოიყენებოდა. ამ ტექნოლოგიამ ფართო გამოყენება მოიპოვა მეოცე საუკუნის დასაწყისში გერმანიაში, მოგვიანებით, 1915 წლიდან რუსეთშიც, სარკინიგზო რელსების შედუღებისათვის. აღსანიშნავია, რომ მაშინ პროცესისათვის საჭირო თერმიტული ნარევი იმპორტის სახით რუსეთში გერმანიიდან შემოჰქონდათ, 1925 წლიდან კი მას მოსკოვის თერმიტული ქარხანა ამზადებდა. ხაზგასმით უნდა აღვნიშნო, რომ გოლდშმიდტის მოღვაწეობა მეცნიერებაზე დაფუძნებული ბიზნესის საუკეთესო მაგალითია – კომპანია „Goldschmidt AG“ დღესაც წარმატებით საქმიანობს, ხოლო მისი შვილობილი კომპანია „Degussa“ მსოფლიოში თერმიტების ყველაზე მსხვილი მწარმოებელია.

[11] სწორედ ამ ნიუანსმა გამოიწვია კვესაბედის ასოციაცია

სურ. 8.2. აკადემიკოსები – ანატოლი ვატოლინი, ფერდინანდ თავაძე და პროფესორები – ალექსანდრე მერჟანოვი, ირინა ბოროვინსკაია, თენგიზ სიგუა, ჯუმბერ ხანთაძე და გური ცაგარეიშვილი ჯვრის უღელტეხილზე

ისტორიული ჭეშმარიტების დადგენამ არა თუ შეამცირა მერჟანოვის სკოლის როლი თმს პროცესის განვითარებაში, არამედ გაზარდა მისი ავტორიტეტი. თმს-მა გააერთიანა მეტალოთერმული რეაქციები: სინთეზი უგაზო რეჟიმში, გაზიფიკაციის პირობებში, ფილტრაციული წვის დროს და წინასწარი აღდგენის თანხლებით. რაც უმთავრესია, ეს პროცესები განიხილა არა მარტო მეტალურგიის თვალთახედვით, არამედ წვის თეორიის ჩარჩოებში, რასაც საფუძვლად დაედო მერჟანოვის ცნობილი აღმოჩენა წვის ტალღის ავტორხევით რეჟიმში გავრცელების შესახებ.

ჩემის მხრივ დავუმატებდი, რომ განსაკუთრებული თვისებაა ალღო, ინტუიცია. არაორდინალური გადაწყვეტილების მი-

ღებას სწორედ ალღო განსაზღვრავს. მეცნიერების ისტორიაში მრავალი ფაქტია აღწერილი, სადაც მეცნიერის ალღომ განსაზღვრა მიღებული შედეგი. ამ თვალსაზრისით ბატონი ფერდინანდი გამორჩეული კაცი იყო, ინტუიციის საოცარი გრძნობა მას ყოველთვის უმარტივეს და სწორ გადაწყვეტილებას კარნახობდა. ეს პატარა ფრაგმენტიც ამის დასტურია. სხვებისაგან განსხვავებით მან ინტუიციით ირწმუნა თმს სიკეთე, ჩანერგა ინსტიტუტში ეს სიახლე და წლებით გაუსწრო თანამედროვეობას.

ღმერთო ნათელში ამყოფე ყველა, ვინც აქ მოვიგონეთ!!!

8.2. რეაგენტების დისპერსულობის როლი თმს პროცესში (თერმოქიმიური დასაბუთება)

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, თმს პროცესის განხილვის დროს ჩვენს მსჯელობაში გამოყენებულია საწყისი კაზმის უმარტივესი მოდელი, რომლის თანახმადაც მხედველობაში არ მიიღება ფხვნილის მარცვლების მორფოლოგიური თავისებურებანი – ისინი წარმოდგენილია სფერული ბურთულების სახით. ამას ემატება კიდევ ერთი შეზღუდვა: უგულვებელყოფილია ფხვნილების ფრაქციული განსხვავება, რომელიც მოცემული მარკის ფხვნილისათვის, როგორც წესი 10-20 % ფარგლებში მერყეობს. ამგვარად, საწყისი კაზმი განიხილება, როგორც ორკომპონენტიანი ლითონური (Ti,Cr,V,Ni…) და არალითონური (B,C,N…) ფხვნილების სფერული ნაწილაკების სტატისტიკური ნარევი.

განვიხილოთ ასეთ ნარევში თმს პროცესის განვითარების მექანიზმი (სურ. 8.1). რეაქცია იწყება *D* და *d* ნაწილაკების კონტაქტის ადგილებში. ეს განცხადება ტრივიალურია და განმარტებას არ საჭიროებს, ვინიდან თუ კონტაქტი არ განხორციელდა, ყოველგვარ პროცესზე ლაპარაკი ზედმეტია. მაშასადამე, უნდა ვივარაუდოთ, რომ სხვადასხვასახელა კონტაქტების რაოდენობა განსაზღვრავს პროცესის წარმა-

ტებულ დასაწყისს. აქ ერთ განმარტებას გავაკეთებთ: თუ ორი ფხვნილის შემადგენელი ნაწილაკის ზომები ტოლია, მაშინ მათი შერევის შედეგად მიიღება მონოფრაქციული ორკომპონენტიანი სტატისტიკური ნარევი. ასეთ ნარევში შეიძლება აღმოვაჩინოთ სამი სახის კონტაქტები: ნაწილაკები ეხებიან თავიანთ მსგავს ნაწილაკებს და წარმოქმნიან 1-1 და 2-2 ტიპის კონტაქტებს, მაგრამ წარმოქმნიან აგრეთვე სხვადასხვასახელა (ჰეტეროგენულ) 1-2 ტიპის კონტაქტებსაც. სტატისტიკური ფიზიკის დებულებათა თანახმად, ასეთი ქაოტიური ნარევის ენტროპია ტოლია:

$$\Delta S = -R(N_1 lnN_1 + N_2 lnN_2), \qquad (8.1)$$

ერთსახელა კონტაქტების წარმოქმნის ალბათობა პროპორციულია კომპონენტის წილისა

$$\frac{P_{1-1}}{ZN_0} = N_1^2; \ \frac{P_{2-2}}{ZN_0} = N_2^2, \qquad (8.2)$$

ხოლო სხვადასხვასახელა კონტაქტების რიცხვი აიწერება სიმეტრიული პარაბოლით

$$\frac{P_{1-2}}{ZN_0} = N_1 N_2, \qquad (8.3)$$

სადაც N_0 ნაწილაკების ჯამური რაოდენობაა, ხოლო Z – ნაწილაკების საკოორდინაციო რიცხვია, რომელიც სისტემის მონოფრაქციულობის გამო მუდმივი სიდიდეა. (8.3) ტოლობა ჩვენს მიერ ზემოთ მიღებული (5.13) გამოსახულების სასაზღვრო პირობაა. მართლაც, თუ *D=d*, მაშინ $\alpha = \beta = 4$ და (5.13) ფორმულა ამ სახით ჩაიწერება:

$$\frac{P(N)}{ZN_0} = N(1-N).$$

მაგრამ სხვადასხვა ზომის სფერული ნაწილაკების შერევის შემთხვევაში ეს კანონზომიერებები არ სრულდება. როგორც ზემოთ ვნახეთ, ბიფრაქციულ ნარევში ყალიბდება მონოფრაქციული სტრუქტურისაგან მკვეთრად განსხვავებული სტრუქტურა და, სათანადოდ, სხვადასხვასახელა კონტაქტების რიცხვიც რადიკალურ ცვლილებას განიცდის. ეს ადვილად შეიძლება წარმოვიდგინოთ, თუ ერთნაირი ნაწილაკების მოუწესრიგებელ სისტემაში მათ გარკვეულ რაოდენობას შევცვლით, ერთ შემთხვევაში იგივე რაოდენობის და ზომის, მაგრამ სხვა ფერის ნაწილაკებით, ხოლო მეორე შემთხვევაში უფრო დიდი ზომის ნაწილაკებით. პირველ შემთხვევაში სხვადასხვა ფერის ნაწილაკთა კონტაქტების რაოდენობა, ანუ ჰეტეროგენული კონტაქტები შეიძლება გამოვთვალოთ იდეალური ნარევის სტატისტიკიდან (8.3), მეორე შემთხვევაში მე-5 თავში წარმოდგენილი მოდელის თანახმად (5.13) ფორმულით. აქვე უნდა გავითვალისწინოთ ექსპერიმენტულად კარგად დადგენილი ფაქტიც იმის შესახებ, რომ თმს პროცესში გამოყენებული ლითონური ფხვნილების ნაწილაკების ზომები (D), როგორც წესი ბევრად მეტია არალითონური d–ნაწილაკების ზომებზე: $D >> d$.

პროცესი იწყება შემდეგნაირად: რეაქციული ზონის ელემენტარულ მოცულობაში, საწყისი თბური იმპულსის მიწოდების შემდეგ, რომელიც ხორციელდება წესისამებრ ვოლფრამის წვრილი ძაფის გავარვარების შედეგად, სხვადასხვასახელა კონტაქტების მიდამოებში ვითარდება რეაქცია მყარი წვის პროდუქტების (ბორიდები, კარბიდები, სილიციდები.....) წარმოქმნით. ამ დროს გამოყოფილი სითბოს ნაწილი ლითონური ნაწილაკის დნობას ხმარდება, ხოლო ნაწილი მიკროგარემოს გათბობაზე იხარჯება. გამდნარი ლითონი ასველებს ახლად წარმოქმნილ წვის პროდუქტებს და კაპილარული განღვრის

მექანიზმით შეაღწევს გახურებულ, მაგრამ რეაქციაში ჯერ არ შესულ ნაწილაკებს შორის და ახლა მათთან შედის ურთიერთქმედებაში. ამგვარად, წვის ტალღა თვითნებურად გადაადგილდება საწყისი ნიმუშის მოცულობაში. თხიერი ფაზა აუმჯობესებს რეაგენტებს შორის კონტაქტს, აძლიერებს თბო– და მასაგადაცემის პროცესებს და მთლიანობაში ინტენსიფიცირებულს ხდის წვის პროცესს. აქედან გამომდინარე უნდა ვივარაუდოთ, რომ რაც უფრო მეტია მოცემულ მოცულობაში სხვადასხვასახელა კონტაქტების რიცხვი, მით უფრო წარმატებით განხორციელდება წვის პროცესი. მაშასადამე, მასალის გრანულომეტრული მახასიათებლები ანუ სტრუქტურა განაპირობებს იმ სცენარს, რომლითაც თმს უნდა წარიმართოს.

სრულიად ზოგადად თმს თერმოდინამიკა ჩაიწერება შემდეგი სახით:

$$\int_{T_0}^{T_b} c(T)dT = Q - \sum L. \qquad (8.4)$$

ეს ი. ზელდოვიჩის ფორმულირებაა და ასახავს თმს პროცესის თბურ ბალანსს.

იგივე დებულებას ინტეგრალური ფორმით ასე წარმოადგენენ:

$$T_b = T_0 + \frac{Q + L}{c} \ , \qquad (8.5)$$

სადაც Q – რეაქციის სითბოა, L – დნობის თბური ეფექტი, T_b – წვის მაქსიმალური ტემპერატურა, T_0 – ნიმუშის საწყისი ტემპერატურა, c –კუთრი სითბოტევადობა.

ამ სახით ჩაწერილი თბური ბალანსი არავითარ ინფორმაციას არ შეიცავს საწყისი ნიმუშის სტრუქტურული თავისებურებების, მათ შორის გრანულომეტრული მახასი-

ათებლების შესახებ. ჩვენი მიზანია ეს პირობები ჩავწეროთ ნაწილაკების ზომების თანაფარდობათა გათვალისწინებით.

რეაქცია იწყება ლითონური ნაწილაკის ზედაპირზე უფრო მცირე ზომის არალითონური ნაწილაკებთან კონტაქტის ადგილებში. ვთქვათ, იგი ვრცელდება n ფენაში, რომლის სისქე პატარა ნაწილაკის დიამეტრის (d) რიგისაა. მაშინ რეაქციის თბური ეფექტი იქნება:

$$Q_r = \pi D^2\, nd\gamma_r \Delta H_r^* \qquad (8.6)$$

ეს სითბო იხარჯება ლითონური ნაწილაკის გადნობასა და მის ირგვლივ გარემოს გათბობაზე.

ლითონური ნაწილაკის გასადნობად საჭირო სითბო ტოლია:

$$Q_l = \frac{\pi}{6}\, D^3 \gamma_m \left[C_p^*\,(T_l - 298) L_l^*\right], \qquad (8.7)$$

სადაც γ_r და γ_m სათანადოდ, რეაქციის პროდუქტებისა და სუფთა ლითონის ხვედრითი წონებია; ΔH_r^* – რეაქციის: $nM+mN=M_nN_m$ კუთრი სითბოა; C_p^* – ლითონის საშუალო კუთრი იზობარული სითბოტევადობაა 298 – T_l ტემპერატურულ ინტერვალში; L_l^* – ლითონის კუთრი დნობის სითბოა.

აქვე უნდა აღვნიშნოთ, რომ რეაგენტებისაგან ნაერთის წარმოქმნის ქიმიური აქტი 10^{-3} – 10^{-1} წამში ხორციელდება, მთელ ნიმუშში წვის პროცესი 1-10 წამს გრძელდება, ხოლო ნიმუშის გაცივებას 100-1000 წამი სჭირდება [79]. ამგვარად, $t_{\text{რეაქციის}} << t_{\text{წვის}} << t_{\text{გაცივების}}$ და შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ დროის ამ მასშტაბში რეაქციული კერა იზოლირებული სისტემაა, რადგან გარემოსთან თბომიმოცვლას ვერ ასწრებს. აქედან გამომდინარე, ზემოთ აღწერილი წვის ელემენტარული აქტი შეიძლება კლასიკური თერმოდინამიკის

ფარგლებში განვიხილოთ და ჩავთვალოთ, რომ (8.6) და (8.7) თანაფარდობა იდენტურია (8.4) და (8.5) ჩანაწერისა, მაგრამ მათგან განსხვავებით შეიცავს ნაწილაკის ზომებსაც, ანუ ინფორმაციას საწყისი ფხვნილის გრანულომეტრული შემადგენლობის შესახებ.

აქვე იმასაც ვიტყვით, რომ ფხვნილის დისპერსულობის მახასიათებლად როგორც წესი გამოიყენება კუთრი ფართის ცნება. რაც უფრო წვრილმარცვლოვანია ფხვნილი, მით უფრო მეტი კუთრი ფართი გააჩნია მას. ეს საკმაოდ ზუსტი მახასიათებელია მონოფრაქციული ფხვნილის შემთხვევაში, მაგრამ ვერ ასახავს ადექვატურად ბიფრაქციული ფხვნილების მდგომარეობას. აქედან გამომდინარე, უმჯობესია ბიფრაქციული ფხვნილის მახასიათებლები მარცვლის ზომებით გამოისახოს.

გავიხსენოთ, რომ ფუნქცია (5.13) აღწერს ასიმეტრული პარაბოლური წირების ოჯახს, რომელნიც მით უფრო გადახრილია მცირე ზომის კომპონენტისაკენ, რაც უფრო მეტია (D/d) ფარდობა. ნარევის კომპონენტების მნიშვნელოვანი გრანულომეტრული სხვაობის დროს ($D>>d$) კოეფიციენტი

$\beta = \left(1 + \frac{d}{D}\right)^2$ მიისწრაფის ერთისკენ და შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ სხვადასხვასახელა კონტაქტების რიცხვი იზრდება $\left(\frac{D}{d}\right)^2$ -ის პროპორციულად. ამგვარად, ნაწილაკის ზომებში განსხვავება ერთის მხრივ ხელს უწყობს პროცესის განვითარებას, მაგრამ ამავდროულად კუბური კანონით $\left(\frac{D}{d}\right)^3$ ზრდის ლითონური ნაწილაკის ზომასაც ე.ი. მის

გასადნობად საჭირო სითბოს რაოდენობას. აქედან გამომდინარე, ცხადია, რომ რეაქციის სითბოსა (q_r) და ლითონის დნობის სითბოს (q_f) თანაფარდობა განსაზღვრავს სინთეზის პროცესში განვითარებულ მოვლენებს [80].

ჩავწეროთ (8.6) და (8.7) შემდეგი სახით:

$$q_r = \pi n \gamma_r Q \left(\frac{D}{d}\right)^2 d^3,\ q_f = \tfrac{\pi}{6} \gamma_m \left[\overline{C}_p \left(T_f - 298\right) + \lambda\right] \left(\frac{D}{d}\right)^3 d^3 \qquad (8.8)$$

მივიღებთ (q_r) და (q_f) ფუნქციონალურ დამოკიდებულებას ნარევის გრანულომეტრულ შემადგენლობასთან, სადაც კოეფიციენტები:

$$A = \pi n \gamma_r Q \quad \text{და} \quad B = \tfrac{\pi}{6} \gamma_m \left[\overline{C}_p \left(T_f - 298\right) + \lambda\right]$$

ცალსახად განისაზღვრება ლითონისა და არალითონური წყვილის თერმოქიმიური პარამეტრებით.

ზოგადად (8.8) ფუნქციის სახეს განსაზღვრავს A და B მუდმივები. თუ $A \le B$, მაშინ (q_r), რომელიც კვადრატულადაა დამოკიდებული D/d-ზე, ყოველთვის ნაკლებია (q_f), რომელიც კუბიკური დამოკიდებულებით იცვლება D/d-ს მიხედვით. ეს იმას ნიშნავს, რომ ლითონური ნაწილაკის გადნობისათვის საჭირო სითბო D/d ყველა მნიშვნელობისათვის აჭარბებს რეაქციის სითბოს და ამიტომ თმს არ განხორციელდება. როცა $A > B$, D/d გარკვეულ, საწყის ინტერვალში $q_r > q_f$ და წვა იწყება. D/d ეს ინტერვალი მით უფრო ფართეა, რაც მეტია (A/B).

ცხადია, რომ $q_r > q_f$ პირობა სხვა ფაქტორების მუდმივობის პირობებში (ნარევის ქიმიური შემადგენლობა, წნევა, ფარდობითი სიმკვრივე და სხვ) განსაზვრავს წვის პროცესის ზღვრულ მნიშვნელობას. (8.6) და (8.7) განტოლებით

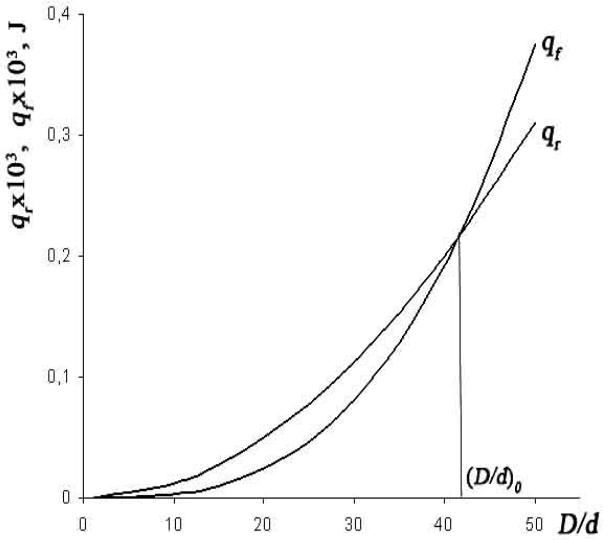
განისაზღვრება საწყისი კაზმის კომპონენტების დისპერსულობა

$$\left(\frac{D}{d}\right)_0 = \frac{6n\gamma_r Q}{\gamma_m\left[\overline{C}_p\left(T_f - 298\right) + \lambda\right]} = \frac{A}{B} \qquad (8.9)$$

რომლის ზემოთაც სინთეზის რეაქცია წვის ტალღის სახით არ გავრცელდება. ფარდობა A/B განსაზღვრავს $(D/d)_0$ ზღვრულ მნიშვნელობას. მაგალითისთვის, სურათზე 8.2 მოყვანილია ეს ფუნქციები Ti-B სისტემისათვის, იმ პირობით, რომ რეაქცია მიმდინარეობს ორ ფენაში (n=2). ამავე დროს ზოგადობის დაურღვევლად შეიძლება მივიღოთ (d=1მკმ), ვინაიდან ერთისაგან განსხვავებულ ყველა შემთხვევაში გვექნება ანალოგიური დამოკიდებულებანი სხვა მასშტაბში – (d^3) მასშტაბში.

უნდა აღინიშნოს, რომ $1<D/d>(D/d)_0$ მუშა ინტერვალი მით მეტია, რაც უფრო დიდია A/B. A და B აბსოლუტური მნიშვნელობა განსაზღვრავს $q_r - q_f$ სხვაობის აბსოლუტურ მნიშვნელობას. მცირე D/d-სათვის და ასევე ზღურბლის მიდამოებში სხვაობა $q_r - q_f$ მცირდება და შესაბამისად, სინთეზის ეფექტურობაც კლებულობს. ამით აიხსნება ემპირიულად დადგენილი ფაქტი იმის შესახებ, რომ თმს დროს ლითონური ფხვნილების დისპერსულობა (D), ბევრად მეტია არალითონური ფხვნილის დისპერსულობაზე (d). აქედან ჩანს აგრეთვე ისიც, რომ შებრუნებული დისპერსულობის შემთხვევაში სინთეზი არ დაიწყება, თუმცა სხვადასხვასახელა კონტაქტების კონცეფცია ძალაში რჩება.

ცხრილში 8.1 მოცემულია ზოგიერთი სისტემის თერმოქიმიური მახასიათებლები და (8.9) ფორმულით ნაანგარიშები $(D/d)_0$ ზღვრული მნიშვნელობები.



სურ. 8.3. q_r და q_f დამოკიდებულება Ti-B კაზმის გრანულომეტრულ შემადგენლობისაგან [80]

განხილული მოდელით მიღებულ შედეგებს არ გააჩნით პრეტენზია დიდ სიზუსტეზე. განვმეორდებით და ისევ ვიტყვით, რომ მოდელი მეტად ამარტივებს ფხვნილის სტრუქტურას, იგი არ ითვალისწინებს ფხვნილის ნაწილაკების მორფოლოგიურ და ფრაქციულ მრავალფეროვნებას და ნაწილაკებს განიხილავს როგორც სფერულ ბურთულებს. რეალურ ნაწილაკს გლუვი სფერული ზედაპირისაგან განსხვავებით გააჩნია განვითარებული კლაკნილი ზედაპირი, მიღების წესისა და ქიმიური ბუნებიდან გამომდინარე ნაწილაკს შეიძლება ჰქონდეს წვეთისებური, ღრუბლისმაგვარი, ბოჭკოსებური და ა.შ. ფორმა (გარშემოწირულობა). შედეგად, რეალური ნაწილაკის ზედაპირის ფართი მეტი იქნება იმავე მოცულობის სფეროს ზედაპირის ფართზე, რაც გამოიწვევს ჰეტეროგენული კონტაქტების რიცხვის დამა-

ტებით ზრდას და, შესაბამისად Q-ს გაზრდას. არასფერულო-

ცხრილი 8.1

ზოგიერთი სისტემის დამახასიათებელი $(D/d)_0$ ზღვრული მნიშვნელობის ანგარიში [80] მიხედვით

სინთეზის პროდუქტი	წარმოქმნის სითბო, ΔH_r^*, კჯ/მ	დნობის სითბო, L_l^* კჯ/მ	საშუალო სითბოტევადობა, C_p^*, ჯ/მK ინტერვალი 298-T_f	დნობის ტემპერატურა, T_f, K	სიმკვრივე, გ/სმ³		$A \cdot 10^3$, ჯ/სმ³	$B \cdot 10^3$, ჯ/სმ³	$A/B=(D/d)_0$
					γ_m ლითონი	γ_r ნაერთი			
TiB_2	4,65	0,305	0,611	1941	4,51	4,50	126	2,95	43
ZrB_2	2,87	0,211	0,309	2130	6,49	6,10	105	2,52	42
CrB_2	1,25	0,402	0,643	2148	7,14	5,60	42	5,65	7
NiB	1,44	0,292	0,541	1726	8,90	7,39	64	4,73	14
$TiC_{0,611}$	3,06	0,305	0,611	1941	4,51	4,25	78	2,95	26
$ZrC_{0,96}$	1,96	0,211	0,309	2130	6,49	6,40	75	2,52	30
VC	1,59	0,328	0,656	2173	6,10	5,36	51	4,75	11
Ti_5Si_3	1,78	0,305	0,611	1941	4,51	4,32	46	2,95	16

ბის მხედველობაში მისაღებად, მაგალითად, ექვივალენტური სფეროს ხერხით [82], რეალური $(D/d)_0$ უფრო მეტი იქნება ვიდრე (8.9) ფორმულით შეფასებული. მაგრამ აქ ამ ნიუანსებზე ყურადღებას არ გავამახვილებთ, რადგან ლაპარაკია თავად ზღვრული ეფექტის არსებობაზე.

რამდენად რეალურია ამ ეფექტის არსებობა? თმს პროცესში ნაწილაკების ზომათა თანაფარდობის გადამწყვეტ მნიშვნელობაზე მიუთითებს შემდეგი ფაქტი: თუ წარმოვიდგენთ ლითონის ძალიან მსხვილი D ნაწილაკებისა და წვრილი არალითონური d ნაწილაკების ნარევს, რასაკვირველია, ზღვრულ შემთხვევაში, როცა $D/d\to\infty$ უნდა მოველოდეთ, რომ პროცესი არ დაიწყება. მაგალითად, თუ ტიტანის მასურ სხეულს მოვათავსებთ ბორის ფხვნილში არავითარი წვა არ მოხდება. ეს უკიდურესი შემთხვევაა და აქედან გამომდინარე უნდა არსებობდეს დისპერგირების ის ზღურბლიც, რომლის ქვემოთაც პროცესი დაიწყება.

ამ ფაქტის ექსპერიმენტულ დასაბუთებად შეიძლება მივიჩნიოთ გ.თავაძის მიერ შესწავლილი თმს მიმდინარეობა ტიტან-ბორის სისტემაში [81]. ამ ნაშრომში ტიტანის დისპერსულობა საწყის კაზმში იცვლებოდა δ=40-300 მკმ ფარგლებში, ბორის ფხვნილის მუდმივი დისპერსულობის პირობებში (δ=1მკმ). ნაშრომში მოყვანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ შემკვრელი ლითონის – ტიტანის δ=40-100 მკმ დისპერსულობის დროს წვის პროდუქტი ორფაზაა და წარმოდგენილია ტიტანის ბორიდისა და დიბორიდის სახით. საწყის კაზმში ტიტანის კონცენტრაციის ზრდა იწვევს TiB_2 რაოდენობის შემცირებას და TiB ზრდას. ლითონის დისპერსულობის შემდეგ ზრდას (δ=100-140 მკმ) თან ახლავს თავისუფალი ტიტანის გამოყოფა. δ=200-300 მკმ დროს წვის პროდუქტი შედგება ტიტანის დიბორიდისა და თავისუფალი ტიტანისაგან. ტიტანის დისპერსულობის შემდეგი ზრდა (δ

>300 მკმ) იწვევს საბოლოო პროდუქტის ხარისხის მკვეთრად გაუარესებას – მიღებული ნიმუშები ხასიათდებიან მაღალი ფორიანობით, დაბალი სიმტკიცით, ხშირ შემთხვევაში თვითნებურად ირღვევიან.

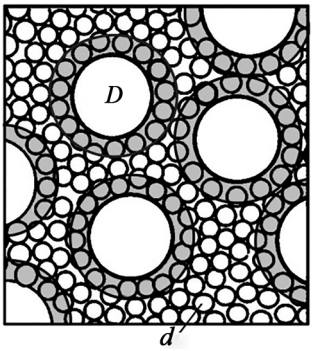
ეს დაკვირვება ორი თვალსაზრისითაა მნიშვნელოვანი, პირველი – იგი გვიჩვენებს, რომ კაზმის საწყისი კომპონენტების ფრაქციული შემადგენლობის სათანადო ცვლით შეიძლება ვარეგულიროთ თმს პროცესში მიღებული პროდუქტის ფაზური შემადგენლობა, და მეორე, იგი გვიჩვენებს, რომ Ti-B სისტემისათვის ფრაქციული შემადგენლობის ზღვრული სიდიდე $(D/d)_0$ დაახლოებით 300. ეს შვიდჯერ აჭარბებს მოდელით ნაანგარიშებ სიდიდეს $(D/d)_0$=43, მაგრამ ცალსახად მიუთითებს ზღურბლის არსებობაზე.

8.3. იდეალური რეაქციული კერა და თმს პროცესში სტრუქტურის მართვა

როგორც ზემოთ მონათხრობიდან ჩანს, ჰეტეროგენული კონტაქტები მნიშვნელოვან როლს თამაშობენ მარცვლოვან არეებში მიმდინარე პროცესებში. სამწუხაროდ, პრაქტიკულ საქმიანობაში ამას სათანადო ყურადღება არ ექცევა და, შედეგად, არც ის პირობებია დადგენილი, რომლებიც უზრუნველყოფენ მოცემული შემადგენლობის ნარევისათვის ჰეტეროგენული კონტაქტების მაქსიმუმს.

საწყისი კაზმი ორკომპონენტიანი ფხვნილის სახით შეიცავს რეაქციულ კერებს, ანუ ისეთ ლოკალურ უბნებს, რომელთა ფორმირებაში მონაწილეობენ სხვადასხვასახელა ნაწილაკები (ბნელი არეები სურ. 8.4) და უბნებს ჭარბი ერთსახელა ნაწილაკებით (ნათელი ადგილები სურ. 8.4). უკანასკნელნი არ ქმნიან ჰეტეროგენულ კონტაქტებს, არ მონაწილეობენ პროცესში და ბალასტის როლს თამაშობენ თმს პროცესში.

ამოცანა მდგომარეობს საწყისი კაზმის კომპონენტების ზომების ისეთი თანაფარდობის დადგენაში (*D*/*d*), რომლის დროსაც მოცემული ქიმიური შემადგენლობის ნარევში წარმოიქმნება ჰეტეროგენული კონტაქტების მაქსიმუმი. აქვე უნდა შევნიშნოთ, რომ ნებისმიერი ორიენტაციის სიბრტყის კვეთა სტატისტიკურად მოუწესრიგებელ სისტემასთან იძლევა წრეწირების ერთობლიობას, რომელთა დიამეტრი შეიცვლება *0-D* ფარგლებში დიდი ნაწილაკებისთვის და *0-d* ფარგლებში პატარების შემთხვევაში. ამიტომ სურ. 8.4 წარმოდგენილი სქემა უხეში მიახლოებაა.



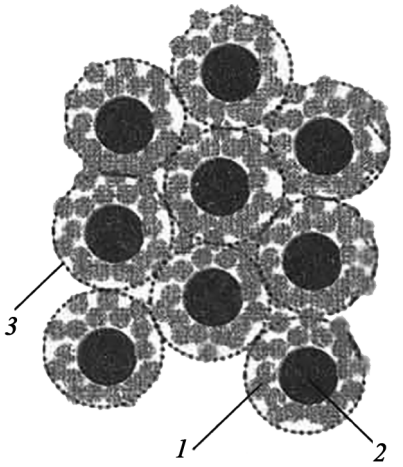
სურ. 8.4. ბიდისპერსული ნარევის სქემა

ბიდისპერსული სფერული ნაწილაკების (*D*≠*d*) შემთხვევაში კაზმის კომპონენტების მასური თანაფარდობა (m_1/m_2), რომელიც განსაზღვრავს მიღებული პროდუქტის შემადგენლობას (სტექიომეტრიას), შეიძლება წარმოდგენილ იქნას შემდეგი სახით:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{nd^3\gamma_1}{ND^3\gamma_2} \qquad (8.10)$$

სადაც *n* და *N*– პატარა და დიდი ნაწილაკების რიცხვია, γ_1 და γ_2 – მათი თეორიული სიმკვრივეები.

(8.10) ფორმულიდან ჩანს, რომ მოცემული ქიმიური შემადგენლობისათვის, ანუ რეაგენტების მასური თანაფარდობისთვის (m_1/m_2), საწყისი კაზმის ნაწილაკების ზომათა თანაფარდობა (D/d) შეიძლება შევცვალოთ ფართო საზღვრებში, n და N ცვლებით $(nd)^3/(ND)^3$=const მუდმივობის პირობებში. ამ დროს მიღებული მრავალფეროვანი სტრუქტურული კონფიგურაციებიდან ზომითი ფაქტორის (D/d) მხოლოდ ერთადერთ $(D/d)_m$ მნიშვნელობის დროს ფორმირდება იდეალური რეაქციული კერის სტრუქტურა (ირკ), ანუ ნაწილაკთა ისეთი სივრცული განაწილება, როცა ყველა დიდი ნაწილაკი კონტაქტში იქნება მაქსიმალური რაოდენობის პატარა ნაწილაკთან და ჭარბი ერთსახელა ნაწილაკების სახით არსებული ბალასტი იქნება მინიმალური (სურ. 8.5).



სურ. 8.5. ირკ-ს სტრუქტურა. რეაქციული კერის მიდამოებში დიდი ნაწილაკებისა (2) და პატარა ნაწილაკების (1) რაოდენობათა თანაფარდობა N/n = const

ამგვარი მდგომარეობა შეიძლება შეფასდეს ე.წ. იდეალური რეაქციული კერის (ირკ) კონცეფციის ფარგლებში [79,83]. ამ

მოდელის თანახმად, ყველა დიდი ნაწილაკის მახლობლობაში დიდი და პატარა ნაწილაკების თანაფარდობა (N/n) ერთნაირია (სურ. 8.5). ეს საშუალებას გვაძლევს ერთ ირკ-ზე დაკვირვების შედეგად მიღებული შედეგები მიუსადაგოთ მთელ სისტემას. კერძოდ, ვინაიდან ირკ-ს სივრცულ-სტრუქტურული თვისებები მსგავსია, შეიძლება m_1/m_2 გამოვთვალოთ ერთი ირკ-სთვის N=1 პირობებში და რეზულტატი არც თუ დიდი ცდომილებით გავავრცოთ მთელ სისტემაზე [84-86]:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{d^3}{D^3}\frac{\gamma_1}{\gamma_2}(n_1 + n_2), \qquad (8.11)$$

სადაც n_1 – დიდ ნაწილაკთან კონტაქტში მყოფი ანუ ირკ-ში მონაწილე პატარა ნაწილაკების რაოდენობაა, n_2 – ირკ-ს შორის სიცარიელეების შემავსებელი პატარა ნაწილაკების რაოდენობა.

ირკ ორგანიზაციაში მონაწილე პატარა ნაწილაკების n_1 რაოდენობა შეიძლება შეფასდეს მე-5 თავში მიღებული შედეგების გათვალისწინებით. მოუწესრიგებელი სტრუქტურის ტერმინებში სურ. 8.4 წარმოდგენილი რეაქციული კერები შეიძლება განვიხილოთ, როგორც დიდი ნაწილაკის ირგვლივ აგებული ვორონოის პოლიედრი, რომელიც სივრცის დაყოფის ზემოთ აღწერილი მეთოდით მიიღება. კერძოდ, ირკ ფორმირებაში მონაწილე პატარა ნაწილაკების რაოდენობა გამოითვლება ფორმულით:

$$n_1 = 3{,}5\left(1 + \frac{D}{d}\right)^2 \qquad (8.12)$$

ირკ-ს შორის სიცარიელეების (ფორების) შესავსებად საჭირო პატარა ნაწილაკების რაოდენობის n_2 შეფასებისთვის

ჩავთვალოთ, რომ ნაწილაკი მიეკუთვნება ირკ-ს, თუ მისი ცენტრი განთავსებულია $D+2d$ დიამეტრის მქონე სფეროს შიგნით და არ ეკუთვნის ირკ-ს, თუ მისი ცენტრი ამ სფეროს ფარგლებიდან გამოდის. ნათელია, რომ $D+2d$ დიამეტრის რეაქციული კერები წარმოქმნიან ტეტრაედრულ სიცარიელეებს. სწორი ტეტრაედრის წვეროებში განთავსებული ოთხი შეხებაში მყოფი $D+2d$ დიამეტრის სფერო წარმოქმნის ცენტრალურ ტეტრაედრულ სიცარიელეს, რომლის დიამეტრიც გამოითვლება ფორმულით:

$$d^* = \frac{D+2d}{4{,}46} \qquad (8.13)$$

უნდა ვივარაუდოთ, რომ ირკ-ს შორის არსებული d^* დიამეტრის მქონე სიცარიელეების შესავსებად საჭირო პატარა ნაწილაკების რაოდენობა პროპორციულია $(d^*/d)^3$. მაშინ შეიძლება დავწეროთ:

$$n_2 = \frac{1}{8{,}87}\left(\frac{D}{d}+2\right)^3 \qquad (8.14)$$

ზომითი ფაქტორის (D/d) ზრდასთან ერთად იზრდება n_2 ნაწილაკების წილიც, მაგრამ D/d ცვლილების გონიერ ზღვრებში, მაგალითად, 1-20 ინტერვალში, n_2 მნიშვნელობა ვერ აჭარბებს ირკ-ს ფორმირებაში მონაწილე ნაწილაკების ჯამური ($n=n_1+n_2$) რაოდენობის 7%-ს. ამიტომ შეიძლება იგი უგულებელვყოთ და ფორმულა (8.11) ჩავწეროთ შემდეგნაირად:

$$n\left(\frac{d}{D}\right)^3 = \frac{m_1}{m_2}\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \qquad (8.15)$$

ამ ტოლობის მარცხენა ნაწილი ირკ-ს სტრუქტურის მახასიათებელია და (8.12) ფორმულის გათვალისწინებით შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგი ფუნქციონალური დამოკიდებულების სახით:

$$\frac{d}{D} = f\left[3{,}5\left(1+\frac{D}{d}\right)^2\left(\frac{d}{D}\right)^3\right] \qquad (8.16)$$

ფუნქცია (8.16) ტაბულირებულია [84-86] არგუმენტის $n(d/D)^3$ მუდმივი ბიჯით (Δ=2; 0,5; 0,2; 0,05; 0,025), რაც საშუალებას იძლევა გამოვთვალოთ d/D და n წრფივი ინტერპოლაციით (ცხრილი 8.2). პირობა (8.15) გარანტიას იძლევა მივიღოთ ისეთი კონფიგურაციის რეაქციული კერა, რომელიც უზრუნველყოფს ჰეტეროგენული კონტაქტების მაქსიმუმს ანუ იდეალური რეაქციული კერის ფორმირებას. მაგალითად, Ti-B სისტემის ექვიატომური შემადგენლობისათვის, როცა კომპონენტების მასური თანაფარდობა $\frac{m_B}{m_{Ti}}$=18,4/81,6= =0,225 , ფორმულა (8.15) მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$\frac{m_B}{m_{Ti}} = 0{,}563n\left(\frac{d_B}{D_{Ti}}\right)^3 = 0{,}225$$

სადაც, $\frac{\gamma_B}{\gamma_{Ti}} = 0{,}563$ – კომპონენტების სიმკვრივეების ფარდობაა. აქედან გამოთვლილ $n\left(\frac{d_B}{D_{Ti}}\right)^3 = 0{,}4$ მნიშვნელობას ცხრილში 8.2 შეესაბამება $d_B/D_{Ti} = 0{,}095$ ($D_{Ti}/d_B = 10{,}5$) და n = 465. ანალოგიურად, მაგალითად, Ti_2B შემადგენლო-

ბისათვის (ბორის 10,1 მასური %), $\frac{m_B}{m_{Ti}} = 0{,}112$, $n\left(\frac{d_B}{D_{Ti}}\right)^3 = 0{,}2$, d_B/D_{Ti}=0,052, (D_{Ti}/d_B= 19,2) და n = 1432; ხოლო TiB_2 შემადგენლობისათვის (ბორის 31,1 მასური %) $\frac{m_B}{m_{Ti}} = 0{,}451$, $n\left(\frac{d_B}{D_{Ti}}\right)^3 = 0{,}802$, $d_B/D_{Ti} = 0{,}17$ ($D_{Ti}/d_B = 5{,}9$) და n=166.

ამ პროცესის ეფექტურად ჩატარებისთვის Ti_2B შემადგენლობიდან, ვთქვათ, TiB_2 გადასვლის დროს, აუცილებელია შევცვალოთ არა მარტო კაზმის სტექიომეტრია, როგორც ეს პრაქტიკაშია მიღებული, არამედ საჭიროა ირკ მოდელის თანახმად Ti მარცვლების შემცირებაც [87].

ირკ მოდელის პრაქტიკაში სრულად გამოყენება, ფხვნილების ბაზრის ნომენკლატურის შეზღუდულობის გამო ყოველთვის ვერ ხერხდება. მიუხედავად ამისა, საწყისი კაზმის შედგენის დროს ყოველთვის უნდა გავითვალისწინოთ ირკ-ს მოთხოვნები, კერძოდ, უნდა მივიღოთ ნაწილაკების ისეთი სივრცული განაწილება, როცა ყველა დიდი ნაწილაკი კონტაქტშია მაქსიმალური რაოდენობის პატარა ნაწილაკთან, ხოლო ჭარბი პატარა ნაწილაკებით შექმნილი ბალასტი მინიმალურია.

ცხრილი 8.2

საწყისი კაზმის დისპერსული მახასიათებლები ირკ სტრუქტურის მისაღებად

$n(d/D)^3$	d/D	$n = 3{,}5\left(1+\frac{D}{d}\right)^2$
14	1	14
12	0,924	15
10	0,841	17
8,0	0,749	19
7,0	0,695	21
6,5	0,667	22
6,0	0,638	23
5,5	0,607	25
5,0	0,575	26
4,8	0,562	27
4,6	0,550	28
4,4	0,534	29
4,2	0,520	30
4,0	0,505	31
3,8	0,490	32
3,6	0,473	34
3,4	0,458	35
3,2	0,440	38
3,0	0,423	40
2,8	0,405	42
2,6	0,386	45
2,4	0,366	49
2,2	0,347	53
2,0	0,325	58
1,8	0,304	64
1,6	0,280	73
1,4	0,255	84

$n(d/D)^3$	d/D	$n = 3{,}5\left(1+\frac{D}{d}\right)^2$
1,2	0,227	103
1,0	0,199	127
0,95	0,192	134
0,90	0,184	144
0,85	0,176	156
0,80	0,168	169
0,75	0,159	186
0,70	0,151	203
0,65	0,142	227
0,625	0,138	238
0,600	0,133	255
0,575	0,129	267
0,550	0,125	282
0,525	0,120	303
0,500	0,115	329
0,475	0,110	357
0,450	0,105	388
0,425	0,100	425
0,400	0,095	469
0,375	0,090	514
0,350	0,085	570
0,325	0,080	635
0,300	0,075	711
0,275	0,069	836
0,250	0,063	1000
0,225	0,058	1154
0,200	0,052	1418

დასკვნის მაგიერ

მიღებული შედეგების შეფასებას მკითხველს მივანდობ. აქ მხოლოდ იმას ვიტყვი, რომ ზოგიერთ კითხვას პასუხი ვერ გავეცი. ქვემოთ მომყავს ამის მაგალითი იმ იმედით, რომ მკითხველთა შორის შეიძლება აღმოჩნდეს ისეთიც, ვინც ამ ამოცანით დაინტერესდება და შეიძლება პასუხიც გასცეს დასმულ კითხვას. თუ ასე მოხდა, მაშინ მივიღებთ კრისტალის მდგრადობისა და დნობის პროცესის ამსახველ ერთიან მოდელს და ჩემს მოღვაწეობასაც წარმატებულად ჩავთვლი.

კითხვა ამგვარად შეიძლება ჩამოვაყალიბოთ: გარკვეული კრიტიკული შეშფოთების, ანუ მესერის კვანძებიდან ატომების კრიტიკული გადახრების დროს მესერი კარგავს მდგრადობას და სისტემა განიცდის ტოპოლოგიურ კატასტროფას. ამას პირველი რიგის ფაზური გარდაქმნა ეწოდება. როგორც ვაჩვენეთ, გარდაქმნის პროცესში კრისტალისათვის დამახასიათებელი ვიგნერ-ზეიტცის უჯრედები მეხუთე რიგის სიმეტრიის მქონე ვორონოის პოლიედრებად გარდაიქმნება. კრისტალის მდგრადობის ზღვარი ლინდემანის კანონის თანახმად მესერის პარამეტრის 2/3-ით განისაზღვრება.

კრისტალის მდგრადობის კრიტერიუმი შეიძლება დავადგინოთ გრიუნაიზენის კანონიდანაც: $3\Delta\alpha\, T = const$, რომელიც გვიჩვენებს, რომ კრისტალის მოცულობითი გაფართოების კოეფიციენტისა და დნობის ტემპერატურის ნამრავლი მუდმივი სიდიდეა. ლითონებისათვის ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ იგი 6-8% ფარგლებში მერყეობს. ეს იმას ნიშნავს, რომ მესერის სივრცული განლაგება სტაბილურობას კარგავს აბსოლუტური ნულიდან ვიდრე დნობის ტემპერატურამდე მოცულობაში 6-8%-ით ვაფართოების დროს. ყველა დასახელებული ფაქტორის

ერთობლივად განხილვის შედეგად შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ კრისტალის დნობა არ არის სუფთა ფიზიკური პროცესი, ის უფრო სამგანზომილებიანი სივრცის, ჩვენთვის უცნობი, თვისებითაა ნაკარნახევი. ამ თვისების თანახმად წერტილები სივრცეში შეიძლება განთავსდეს გეომეტრიული თვალსაზრისით მოუწესრიგებლად, მაგრამ ტოპოლოგიურად მოწესრიგებული სახით ან ტოპოლოგიურად მოუწესრიგებლად, რაც გეომეტრიულ უწესრიგობასაც გულისხმობს. აქ ისევ ბერნალის დებულებას დაუბრუნდები, რომელიც გვეუბნება, რომ ორი ფაზა – თხიერი და მყარი წარმოადგენს ერთი და იგივე ატომებით სივრცის შევსების ორ ალტერნატიულ ვარიანტს.

პრობლემის ფიზიკური ინტერპრეტაცია იწყება მაშინ, როცა ჩვენ უნდა გავარკვიოთ თუ რატომ დნება ორი ერთნაირი სტრუქტურის მქონე ლითონი, მაგალითად ნატრიუმი და ვოლფრამი, პირველი 100^0C და მეორე 3000^0C-ზე. ორივე შემთხვევაში სივრცის ვერდიქტი ცნობილია, მყარი ფაზის მდგრადობა შეზღუდულია გრიუნაიზენის კანონით, ისინი მყარი იქნებიან ვიდრე საწყისი მოცულობა თერმული გაფართოვების შედეგად 6-8%-მდე არ გაიზრდება.

ამოცანა შეიძლება ჩამოყალიბდეს თეორემის სახით, სადაც უნდა მოიძებნოს გისოსის გეომეტრიული უწესრიგობის ზღვარი, რომლის შემდეგაც იწყება ტოპოლოგიური ნახტომი. სხვა სიტყვებით თუ ვიტყვით, უნდა დადგინდეს გისოსის პარამეტრის შემთხვევითი გადახრების (Δr) ის ზღვრული მნიშვნელობა (ნორმა), რომლის დროსაც მოხდება ტოპოლოგიური გარდაქმნა – კუბოოქტაედრი გარდაისახება იკოსაედრში და მესერი დაკარგავს მდგრადობას.

სივრცის ეს თვისება საინტერესო ამოცანად გვესახება მათემატიკოსებისათვის. ალბათ, ბრავეს ყველა ელემენტარულ უჯრედს თავისი ნორმა გააჩნია. თუ ეს ასეა, მაშინ

გრიუნაიზენის კანონის ფარგლებში ყველა მესერი უნდა განვიხილოთ დიფერენცირებულად, ისე როგორც ეს იყო დნობის ენტროპიის შემთხვევაში. პრობლემა რთულია, თუმცა სრულიად არ იწვევს უიმედობის განცდას.

P.S.

მადლობას მოვახსენებ ჩემს ერთგულ მკითხველს და გულშემატკივარს, ალეკო ანჩაბაძეს, ვისი დახმარებითაც მოვამზადე ვრცელი ინგლისური რეზიუმე.

მადლობას ვუხდი რუსთაველის ფონდის ექსპერტებს, რომელთა ფარულ თანადგომას მუდმივად ვგრძნობდი წიგნის მომზადების დროს.

ლიტერატურა

1. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Изд-во АН Венгрии, Будапешт, 1969, 504 с.
2. Бернал Дж. Д. О роли геометрических факторов в структуре материи. - Кристаллография. -1962, 7, №4, с. 506-519.
3. Бернал Дж. Д. О структуре жидкости. - В кн.: Рост криссталлов; Доклады 3- го Московского совещания по росту кристаллов. М.: Наука, 1965,с. 149-162.
4. Bennett C. Serially amorphous Aggregates of Hard Spheres. - J.App. Phys. - 1972, 43, № 6, p.2727-2734
5. Френкель Я. Кинетическая теория жидкостей. - Л.: Наука, 1945, 592с.
6. Фишер И.З. Теория жидкого состояния - Усп. физ. наук.- 1953, 51, №1, 71-98с.
7. Скрышевский А. Структурный анализ жидкостей.- М.: Высшая школа, I97I. 255с.
8. Гельд П.В., Баум Б.А., Петрушевскйй М.С. Расплавы ферросплавного - производства. - М.: Металлургия, I973, 288 с.
9. Ватолин Н., Пастухов Э. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. - М.: Наука, 1980,190 с.
10. Баум Б. Металлические жидкости - проблемы и гипотезы. - М.: Наука, 1979,120 с.
11. Кокстер Г. Введение в геометрию. - М.: Наука, 1966. 648 с.
12. Хантадзе Д. Структурные модели и свойства металлических расплавов. Издательство «Форма», Тбилиси. 2009. ст.160.
13. Лавес Ф. Пространственные ограничения в геометрии кристаллических структур металлов и интерметал-

лических соединений. - В кн.: Устойчивость фаз в металлах и сплавах. - М.: Мир, 1970, С.244-259.
14. Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках под редакцией акад. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965-1975.
15. Уббелоде А. Расплавленное состояние вещества. - М.: Металлургия, 1982. 374 с.
16. Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси, «Мецниереба», 1977. 262 ст.
17. Jumber Khantadze, Levan Chkhartishvili. Dynamic Model of Melting - Investigation of stability for Nanopyramid of Spherical atoms. International Journal of Engineering and Science Invention (IJESI). e-ISSN: 2319-6734 P-ISSN;
18. J. khantadze, L. Chkhartishvili, G. Mikaberidze, Dynamic Modelling of Metal Melting Process. Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science. Tbilisi, 2021;
19. Кандуров И.И. Механика зернистых сред и ее применение в стройтельстве. Л. Стройиздат, 1966, 319.
20. Займан Дж. Модели беспорядка. - М.: Мир, 1982, 592с.
21. Люстерник Л.А. Выпуклые фигуры и многогранники. - М.: Изд-во технико-теоретической литературы, I956, 2I2 с.
22. Хантадзе Д.В., Топуридзе Н.И. Механизм уплотнения двухкомпонентных сыпучих сред, моделируемых шаровыми частицами. - Инженерно-физический журн. 1977, 33, №1, С. 120-125.
23. Хантадзе Д.В., Топуридзе Н.И. Теория уплотнения двухкомпонентных сыпучих сред и ее применение при расчете физико-химических свойств бинарных металлических расплавов. Сб.Металловедение и коррозия металлов. -Тбилиси: Мецниереба, 1977, Вып.5, - с.35-45.

24. Топуридзе Н.И., Хантадзе Д.В. Учет геометрического фактора, при расчете избыточного объема раствора. - Журн. физ. химии. 1978, 52, №1, с. 81-84.
25. Deiters U. Coordination numbers for rigid spheres of different size - estimating the number, of nextneighboor interactions in a mixture. - Fluid phase Equilibria. I982, 8, p. 123-129.
26. Deiters U. Reply to "Letter to the Editor". - Fluid Phase Equilibria. 1983, 12, №1-2, p.193-197.
27. Ouchiyama N., Tanaka T. Estimation of the overage number of contacts between randomly mixed solid particles. - Ind. Eng. chem. Fundam. 1980, №19, p.338-340.
28. Eduljee G. Coordination numbs for rigid spheres of diffrents sizes. - Fluid Phase Equilibria. 1983, 12, №1-2, p.190-192.
29. Sandler S. On the coordination numbers for rigid spheres. - Fluid Phase Equilibria. 1983, 12, № 1-2, p. 189-190.
30. Тот Л. Расположение на плоскости, на сфере и в пространстве.- М.: Госиздат физ. мат. литературы, 1958, 364 с.
31. Гильберт Д., Кон-Фоссен С. Наглядная геометрия. М. „Наука", 1981, 344 ст.
32. Барановский Е.П. Упаковки, покрытия, разбиения и некоторые другие расположения в пространствах постоянной кривизны. - В кн.: Алгебра, топология, геометрия. - М.: ВИНИТИ АН СССР, 1969, с.I89-225.
33. Viggo B. On regular packing of equal circles tauching each other onthe surface of a sphere. - Communs Pure and Appl. Math. 1976, 29, №6, p.583-590.
34. Goldberg M. Packing of 18 equal circles an a sphere. - Elem. Math. 1965, 20, №3, p.59-61.
35. Tibor Tarnai. Note on packing of 19 equal circles on a sphere. - Elem. Math. l985, 39, №2, p.25-27.
36. Robinson R. Arrangement of 24 points on a sphere.-Math. Ann. 1961, 144, №1, p.17-48.

37. Goldberg M. Packing of 33 equal circles on a sphere.-Elem. Math. 1963, 18, №5 p.99-100.
38. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. - Новосибирск: Наука, I966, 509 с.
39. Вагнер К. Термодинамика сплавов. - М.: Металлургиздат, 1957, 180с.
40. Мельвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. - М.: ИЛ, 1962, 2, 1148 с.
41. Есин О.А., Срывалии Н.Т., Корпачев В.Г. и др. Термодинамика жидких сплавов с сильным взаимодействием компонентов. - Журн. физ.химии. I97I, 45, №8, с.I9I8-I925.
42. Сафронов С.О., Ухов В.Ф., Ватолин Н.А. Поверхностное натяжение и мольные объемы сплавов на основе Mg и Si. В кн.: Физическая химия поверхности расплавов. - Тбилиси: Мецниереба, 1974, с.134-138.
43. Левин Е.С., Анюшина Г.Д. Плотность и поверхностная энергия жидких сплавов систем алюминий-хром, алюминий-железо и германий-железо. В кн.: Поверхно-стные явления в расплавах. - Киев: Наукова думка, 1968, с.191-201.
44. Hildebrand J.H., Scoot R.L. Solubility of Nonelectrolytes. - New York: ReinhoId publishing Corporation, 1950, 418 p.
45. Вилсон Д. Структура жидких металлов и сплавов. - М.: Металлургия, 1972, 247 с.
46. Кубашевский 0. Термодинамическая стабильность металлических фаз. - В кн.: Устойчивость фаз в металлах и сплавах: - Тр. Международного колоквиума, Женева, 7-12 марта 1966 г.-М.: Мир, 1970, с. 110-I33.
47. Срывалин И.Т., Есин О.А. и др. К термодинамике жидких металлических сплавов.-Сб.: Физическая химия металлических расплавов. - Тр. Института металлургии УФ АН СССР. - Свердловск: 1969, вып.I8, с.3-44.

48. Kubaschewski O., Catterall J.A, Termochemical Data of alloys. - Perg. Press. Ltd., 1956, 200 p.
49. Idsawa Acyra, Adsakami Takaci, Kawasami Takaci. Investigation of fhe thermodinamics of the Liquid Copper Alloys. - I. Minning and Metallyrgy Inst Japan. 1966, 82, № 938, p.519-524.
50. Баталии Г.И., Судавцова В.С., Курач В.П. Термодинамические свойства жидких сплавов Fe- Sn. - Изв. АН СССР. Металлы. 1984, №4, с.50-51.
51. Гизенко Н.В., Килессо С.Н., Емлин Б.И., Завялов А.Л. Парциальные и интегральные энтальпии образования жидких сплавов меди с кремнием и алюминием.- Изв. вузов. Цветная металлургия. 1983, №3, с. 39-41.
52. Sauerwald F, The Densities of Melten Alloys wit segregation tendencies. - In.: The properties of Liquid Metals: Proceeding of the International Conference held at Brookhaven National Laboratory upton New-York: Taylor, Francis Ltd, 1968, p.748,
53. Топуридзе Н.И., Хантадзе Д.В. Учет геометрической неравноценности компонентов при расчете избыточного объема и поверхностного натяжения расплавов. - Сообщ. АН ГССР. I977, 87, №3, с.641-644.
54. Хантадзе Д.В., Бзиава К.П., Сенкара Я., Тавадзе Ф.Н. Плотность и поверхностное натяжение двойных расплавов меди с никелем и сурьмой. - Сообщ. АН ГССР. 1979, 93, .№1, с.93-96.
55. Ниженко В.И., Флока Л.И. Плотность и поверхностные свойства расплавов системы железо- медь.- Изв. вузов. Черная металлургия. 1973, 9, с.13-16.
56. K1eppa 0., Kaplan M., Thalmayer G. The volume change on Mixing in Liquid metallic solutions some binary alloys involving Mercury, Zine and Bismuth. - J. Phys. Chem. I96l, 65, № 5, p.843-849.

57. Ниженко В.И., Флока Л.И. Плотность и поверхностные свойства расплавов Fe-Sn. - Изв. АН СССР. Металлы. 1973, №4, с.73-76.
58. Жуков А.А., Маслова И.Л. Плотность и поверхностное натяжение расплавов Fe-Sn. - Изв. АН СССР. Металлы. 1981, №3, с.36-37.
59. Найдич Ю.В., Еременко В.Н., Кириченко Л.Ф. Поверхностное натяжение и плотность жидких сплавов медь-алюминий. - Журн. неорган. химии. 1962, 7, вып.2, с.333-336.
60. Хантадзе Д.В., Топуридзе Н.И. Учет геометрической неравноценности компонентов при расчете избыточного объема и поверхностного натяжения расплавов.- В кн.: Физика поверхностных явлений в расплавах. - Грозный: ЧИГУ, 1978, ч.2, с.11 -16.
61. Бурылев Б.П. Плотность и молярный объем бинарных и сложных растворов. Краснодар: Кубанский госуниверситет, 1977, 34 с.
62. Островский О.И., Григорян В.А., Стомахин А.Я., Дюбанов В.Г. К расчету энтальпий образования бинарных металлических расплавов. – Изв. вузов. Черная металлургия. 1975, №9, с.52-56.
63. Hultgren R., Orr R.L., Anderson P.D., Kelley K.K. Selected Values of Thermodynamic Propertied of Metals and Alloys. - Hew York, London: John Willy Sons, Inc., 1963, 964 p. Iokokawa K., Kleppa_0. Heats of mixing in Binary- Liquid-Alkali metal mixtures. - J. Chemical Physics. I964, 40, № I, p. 46-56.
64. Iokokawa K., Kleppa_0. Heats of mixing in Binary- Liquid-Alkali metal mixtures. - J. Chemical Physics. I964, 40, № I, p. 46-56.
65. Хантадзе Д.В. Влиание размерного фактора на избыточные термодинамические функции смешения. – В кн.: Проблемы сварки, металлургии и родственных технологий (сборник

трудов VIII Международной научно – техничес- кой конференции). - Тбилиси, 2003.
66. Ниженко В.И. Плотность жидких металлов и ее температурная зависимость. – В кн.: Методы исследова-ния и свойства раздела контактирующих фаз. – Киев: Наукова думка, 1977, с.125-163.
67. Хантадзе Д.В. О структуре металлических наночастиц. 2nd International Conference “Nanotechnologies” Nano – 2012. Tbilisi, 19-21 september,2012, p.208-212.
68. Гусев А.И. Наноматериалы, наностуктуры, наноте-хнологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005.– 416 с.
69. Щербаков Л.М., Терешин В.А. Основы статистической термодинамики микрогетерогенных систем. В кн.:Поверхностные явления в расплавах. Киев:Наукова думка. 1968. 21-28.
70. Щтенберг А.А. К вопросу о строении жидкости, - В кн.: Рост кристаллов: Доклады 3-го Московского совещания по росту кристаллов, Москва, 18-25 ноября 1963 г. М.: Наука, 1965, С.179-186.
71. Hoare M.R., Pal P. Adv.Phis.1971, v.20, #84, p.161-196; 1975, v.24, #5, p. 645-678.
72. Топуридзе Н.И., Хантадзе Д.В., Тавадзе Ф.Н. Плотность упаковки нерегулярной системы частиц в области ближнего упорядочения. - Расплавы, 1988, 2, №5, С. 116-119.
73. Панова Н.Н., Павлов В. В. Расчет координационных чисел для первых пятидесяти сфер кубических решеток и их плоскостей. – В кн.: Физико-химические исследования металлургических процессов. – Свердловск: Уральск. Политех. ин-т, 1981, вып. 9, с. 29-34.
74. Wolf L. Tracking Nanoparticle Growth. Chemistry and Engineering News. 2012, 90, 35, p.11.

75. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М. Явления волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций. Диплом №287. СССР. Бюлл. изобр., 1984, №32, с.3; Вестн. АН СССР, 1984, №10, с.141.
76. ხანთაძე ჯ. ფრაგმენტები საქართველოს მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ისტორიიდან. თბილისი, გამომცემლობა: „შპს კოლორი“, 2023, 300.
77. Барзыкин В.В. Тепловые режимы экзотермических реакций. Издателство «ИСМАН», Черноголовка, 2004. 312 ст.
78. Мержанов А.С. Лучше быть нужным, чем свободным. Черноголовка, Территория, 2005.
79. Рогачев А.С., Мукасьян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. Москва, ФИЗМАТЛИТ, 2012, 398с.
80. Тавадзе Г.Ф., Хантадзе Д.В. Термохимическое обоснование влияния дисперсности компонентов шихты на процесс СВС. Georgian Enginering News. #3, 2010, 86-89.
81. Tavadze G., Khantadze J. The Impact of Fractional Difference of Components on the Properties of Hard Alloys Produced by the SHS Method. Bull.Georg. Natl.Acad.Sci. 2010, 4, № 3, p.70-73.
82. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы. Перевод с немецкого под редакцией В.Шатта. Москва, «Металлургия» 1983,520с.
83. Tavadze G.F., Khantadze D.V. Considering Structural Heterogeneity in the Synthesis of Materials. XIV International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis. September 25-28, 2017, Tbilisi. Book of Abstracts.
84. Khantadze J., Tavadze G., Mukasian A. Calculation of Fractional Composition of Granular Media Providing Maximum heterogeneous Contacts. III International Conference: Inorganic Materials Science Modern Technologies

and Methods. October 8 -11, 2018, Tbilisi. Book of Abstracts. 49-53 pp.
85. Khantadze D.V., Tavadze G.F., Mukasian A.S. Structural Model of Two-component Particulate Mixtures with Maximum Heterogeneous Contacts. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 59, Nos. 3-4, July, 2020 (Russian Original Vol. 59, Nos. 3-4, March-April, 2020)
86. Хантадзе Д.В., Тавадзе Г.Ф., Мукасьян А.С.. Разработка структурной модели двухкомпонентных дисперсных смесей с максимумом гетерогенных контактов. Порошковая металлургия. № 3/4, 2021. 3-11ст.
87. Mikaberidze G., Ukleba K., Khantadze J. The Ideal Reaction Area and the Threhold of SHS. Modern Technologies and Metods of Inorganic Materials Science, Tbilisi, 2021.

დანართი 1

ჯ.ხანთაძის ნაშრომების ბრუნვა საერთაშორისო მიმოქცევაში

1991 წლამდე ინფორმაციას ჩემი ნაშრომების ციტირების შესახებ პირადად მოვიპოვებდი პერიოდული მეცნიერული ლიტერატურის გაცნობის პროცესში. 1991 წლიდან ცნობილი პოლიტიკურ-სოციალური ცვლილებების შემდეგ ჟურნალების მოწოდება შეწყდა და „ავტორ ინდექსის“ შედგენა ინტერნეტის საშუალებით გახდა შესაძლებელი. 2002 წლიდან ყველაზე ხელმისაწვდომი ინფოემაცია Google Scholar - ის საშუალებით მოიპოვება.

გამდნარი ლითონებისა და შენადნობების კაპილარული თვისებების კვლევის ჯ.ხანთაძის მიერ დამუშავებული მეთოდების გამოყენებით შესრულებულია შემდეგი სამუშაოები:

(ყველგან მითითებულია მხოლოდ პირველი ავტორი)

1. Баум Б.А. Журнал физической химии (**ЖФХ**), 1966, 40, №7, 1462.
2. Левин Е.С. Журнал физической химии (**ЖФХ**), 1966, 40, №11, 2706
3. Левин Е.С. Металлотермия, 1967, №3.
4. Аюшина Г.Д. Журнал физической химии (**ЖФХ**), 1968, 42, №11,2799.
5. Левин Е.С. Теплофизика высоких температур (**ТВТ**), 1968, 6, №3, 432.
6. Аюшина Г.Д. Журнал физической химии (**ЖФХ**), 1969, 43, №11, 2756.
7. Попель С.И. Журнал физической химии (**ЖФХ**), 1969, 43, №9, 2365.

8. Попель С.И. Изв. ВУЗ-ов.черная металлургия, 1969, №8, 5.
9. Криночкин Э.В. Изв. АН СССР Металлы, 1971, №5, 67.
10. Криночкин Э. В кн.: Физическая химия поверхностных явлений при высоких тепераеурах. Киев, «Наукова Думка», 1971, 69-75.
11. Вайсбурд С.Е. В кн.: Физическая химия поверхностных явлений при высоких тепераеурах. Киев,«Наукова Думка», 1971, 112-116.
12. С.Б.Якобашвили. В кн.:Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев, «Наукова Думка», 1971. 129-131.
13. Г.П.Хиля. В кн.:Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев, «Наукова Думка», 1971. 149-153.
14. В.П.Елютин. В кн.:Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев, «Наукова Думка», 1971. 153-156.
15. Л.М.Шергин. В кн.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев, «Наукова Думка», 1971. 161-166.
16. Э.В.Криночкин. В кн.:Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев, «Наукова Думка», 1971. 179-183.
17. Кононенко В.И. Журнал физической химии (**ЖФХ**), 1972, 46, №6, 1589.
18. Яценко С.П. Теплофизика высоких температур (**ТВТ**), 1972, 10, №1, 55.
19. Ивашенко Ю.Н. Приборы и техника эксперимента (**ПТЭ**), 1972,208,
20. Ниженко В.И. Изв.ВУЗ-ов.черная металлургия,1973, №9, 13.
21. Сабуров Л.Н. Изв. АН СССР Металлы, 1973, №3, 49.

22. Мавлонов С. Теплофизика высоких температур (**ТВТ**), 1974, 12, 574.
23. Ниженко В.И. Изв. ВУЗ-ов.черная металлургия, 1974, 36
24. Ниженко В.И. Теплофизика высоких температур (**ТВТ**), 1975, 13, 598
25. Ниженко В.И. Изв.АН СССР Металлы, 1975, №6, 83.
26. Ниженко В.И. Журнал физической химии (**ЖФХ**), 1975, 49, №2, 431.
27. Левин Е.С. Изв. ВУЗ-ов.черная металлургия, 1976, 10, 5.
28. Левин Е.С. Журнал физической химии, (**ЖФХ),** 1976, 50, № 11, 2755
29. Зубарев У.В. Журнал физической химии, (**ЖФХ),** 1976, 50, №2, 461
30. Дубинин Е.Л. Изв. АН СССР Металлы, 1976, №2, 94.
31. Боревский В.М. Изв. АН СССР Металлы, 1976, №3, 237.
32. Вайсбурд С.Е. В кн.: Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев, «Наукова Думка», 1976, 151-154.
33. В.И.Ниженко. В кн.: Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев, «Наукова Думка», 1976, 154-159 ст..
34. Дерябин У.А. Журнал физической химии (**ЖФХ),** 1977, 51, №10, 2678.
35. Негодаев Н.У. Металлы, 1977, 43
36. Костиков В.И. В кн.: Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. Киев, «Наукова Думка», 1977, 79-90 ст.
37. Сафонов С.О. В кн.: Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси, «Мецниереба», 1977. 134-138.

38. Карымов С.К. Изв. АН СССР Неорганические материалы, 1979, 15, №2, 209.
39. Боревск В.М. Изв. АН СССР Металлы, 1979, №2, 68.
40. Ароллова Т.А. Изв. АН СССР Металлы, 1982, №6, 55.
41. Митько М.М. В кн.: Поверхностные свойства расплавов. Киев, «Наукова Думка», 1982, 122-127.
42. Кононенко В.И. Phys. Stat. Sol. 1984, 423.
43. Ким Рен Сен. Изв. Ленинградского электротехрического ин-та. 1986, 64-68.
44. Хиля Г.П. Адгезия расплавов и пайка материалов. 1987, вып. 18, 14-16.

ჯ.ხანთაძის მიერ შემუშავებული მეთოდებით შესრულებული სადისერტაციო ნაშრომები:
(მოხსენებულია ავტორეფრატებში)

- Ю.Н. Акщенцев. Физические свойства жидких сплавов марганца с кремнем и углеродом (автореферат к.т.н. Свердловск, 1969)
- И.А. Паварс. Структурные особенности и физические характеристики жидких сплавов хрома с железом и никелем (автореферат к. физ-мат.наук. Свердловск, 1970)
- С.Е. Вайстурд. Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов меди и металлов группы железа (автореферат д.т.н. Ленинград, 1970)
- А.Л. Сухман. Плотность и поверхностные свойства сплавов на основе галия (автореферат к.х.н. Сведловск, 1972)
- Л.В. Шипанова. Некоторые термодинамические характеристики германидов хрома и железа (автореферат к.т.н.. Свердловск, 1972)
- В.П. Ченцов. Поверхностные свойства и плотность сплавов на основе серебра (автореферат к.т.н. Свердловск, 1972)

- С.О. Сафонов. Физико-химические свойства расплавов на основе магния и кремния (автореферат к.т.н. Свердловск, 1973)
- Г.Н. Григорьев. Исследование поверхностных свойств и плотности сульфидных расплавов на основе металлов группы железа (автореферат к.т.н. Москва, 1973)
- В.А. Новожонова. Исследование поверхностных свойств металлических расплаов на основе железа и никеля (автореферат к.т.н. Москва, 1979)

ჯ.ხანთაძის მიერ შემუშავებული სითხეების სტრუქტურული მოდელი გამოყენებულია და შემდეგ განვითარებას პოულობს შრომებში:

- С.И.Попель, Л.Л.Дерябина. Адгезия расплавов и пайка материалов. 1981, №7, 31-35
- А.Б.Шубин. Изв. ВУЗ-ов, Цветная металлургия. 1990, №2, 33.
- А.А Востряков, Б.М. Лепинских, Л.Н. Шибанова. Изв. АН СССР. Неорган. Матер. 1988, 24, №5, 770-774.
- В.Ф. Киселев. Исследование физико-химических свойств бинарных и некоторых тройных амальгамных систем на основе металлов II-V-B подгрупп периодической системы элементов Менделеева (автореферат к.х.н. Алма-Ата, 1981)
- Р.Ш. Нигметова. Термодинамическое и физико-химическое исследование жидких спалвов ртути с металлами II-V-B подгрупп периодической системы элементов (автореферат д.х.н. Алма-Ата, 1983)

ჯ.ხანთაძის მეცნიერული შედეგები აღწერილია შემდეგ მონოგრაფიებში და მიმოხილვით სტატიებში:

1. С.И.Попель. Теория Металлургических процессов. ВИНИТИ, Итоги науки и техники. Москва.1971.

2. Ю.Н.Іващенко, В.Н. Еременко. Основи пресизійного вимірювания поверхневоі енергіі розплавів за методом лежачоі краплі. Киев, Наукова Думка, 1972.
3. Witold Missol. Energia Powierzchni Rozdzialu Faz w Metalach. Wydaronictroo “Slask”, Katoroice.
რუსული თარგმანი: В. Миссол. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. (Перевод с польского Г.Н.Мехеда). Москва, Металлургия. 1978.
4. С.И.Попель, Ф.И.Сотникои, В.Н.Бороненков. Теория Металлургических процессов. Москва, Металлургия. 1978. (სა-ხელმძღვანელო)
5. Физическая химия неорганических материалов в 3 томах под общей редакцией В.Н.Еременко. т.2. Киев, Наукова Думка, 1988.
6. В.М.Глазов, М.Вобст, В.И.Тимошенко. Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников. Москва, Металлургия, 1989.
7. V.I. Nizhenko. Enthalpi of Mixing and Excess Volume of Binary Melts of Eutectic systems. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. Vol.42, №5-6, 2003.

ამჟამად, სამეცნიერო მონაცემთა ბაზის მიხედვით ჯ.ხანთაძის ნაშრომები შემდეგნაირადაა შეფსებული:

Scopus – ციტირების ინდექსი – 40, **h** ინდექსი-**3**

Web of Sciens – ციტირების ინდექსი – 42, **h** ინდექსი-**4**

Google scholar – ციტირების ინდექსი –145, **h** ინდექსი-**6,**

g ინდექსი-**10**

დანართი 2

ავტორის შესახებ

ცხოვრებაში გამიმართლა და ჩემი მეცნიერული საქმიანობა დაიწყო ისეთ შემოქმედებითად წარმატებულ ინსტიტუტში, როგორიც გახლავთ სსიპ ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი, რომელსაც მაშინ, 1959 წელს საქართველოს მეტალურგიის ინსტიტუტი ეწოდებოდა.

აქ მოვამზადე საკანდიდატო და სადოქტორო დისერტაციები, რომლებიც დავიცავი ქ. კიევში, მასალათმცოდნეობის პრობლემების ინსტიტუტში, შესაბამისად 1966 და 1985 წელს; აქ მომანიჭეს ჩემ პროფესორთან, აკადემიკოს ფ.თავაძესთან ერთად გიორგი ნიკოლაძის სახელობის პრემია ნაშრომთა ციკლისათვის: „ლითონური ნადნობების კაპილარული თვისებების კვლევის მეთოდების შემუშავება“ (1976 წ); აქ ამირჩიეს ლითონური ნადნობების ლაბორატორიის უფროსად (1984 წ) და ინსტიტუტის სამეცნიერო საბჭოს თავმჯდომარედ (2006 წ), აქ ვმუშაობ დღესაც – ვარ მთავარი მეცნ. თანამშრომელი.

გამოქვეყნებული მაქვს ასამდე სამეცნიერო სტატია, სამი გამოგონება და 6 მონოგრაფია მეტალურგიის სფეროში:

1. Д.В.Хантадзе, Э.Г.Оникашвили, Ф.Н.Тавадзе. Некоторые приложения теории капиллярности при физико-химическом исследовании расплавов. Тбилиси, „Мецниереба“, 1971.
2. ჯ.ხანთაძე. ლითონთა სამყაროში ფერდინანდ თავაძესთან ერთად. თბილისი, „ფორმა“, 2003. მეორე გადამუ-

შავებული გამოცემა. თბილისი, გამომცემლობა "მერიდიანი", 2012.
3. Д. Хантадзе. Структурные модели и свойства металлических расплавов. Издательство «Форма», Тбилиси. 2009.
4. ჯ.ხანთაძე. ფრაგმენტები საქართველოს მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ისტორიიდან. თბილისი, „გამომცემლობა კოლორი", 2022.
5. გ.ქურდაძე, ჯ.ხანთაძე. საქართველოში მანგანუმის მოპოვებისა და ფეროშენადნობების წარმოების ისტორია. თბილისი, „ფორმა", 2023. ქართულ-ინგლისური.
6. წინამდებარე წიგნი: ჯ. ხანთაძე. უწესრიგო სტრუქტურის მოდელები და მათი გამოყენება. თბილისი „ფორმა", 2024. ვრცელი ინგლისური რეზიუმე.

გატაცება

ყმაწვილობიდან დავდიოდი მთაში, გატაცებული ვიყავი სამთო თხილამურებით. მერე, ასაკის გამო ველარ გავაგრძელე ეს საქმიანობა, მაგრამ მთასთან კავშირი არ გამიწყვეტია - 1998 წელს დავაფუძნე არასამთავრობო ორგანიზაცია „საქართველოს მთის მოყვარულთა კავშირი" (სმმკ, GUMA), რომლის თავმჯდომარეც ვიყავი დღიდან მისი დაარსებიდან 2014 წლამდე.

ამ პერიოდში ჩემს მეგობრებთან ერთად აღვადგინე 160 მეტრის სიგრძის ორმალიანი საცალფეხო ხიდი თიანეთის რაიონში მდინარე იორზე **(შვეიცარიის განვითარებისა და თანამშრომლობის სააგენტო SDC)**[12], ავაშენე მიკროელექტრო სადგური **(SDC)** და ბიოდანადგარი (**საერთაშორისო სამეცნიერო ტექნიკური ცენტრი ISTC**), დავაფუძნე სვანეთის ტურიზმის ცენტრი STC **(ფრიდრიხ ებერტის ფონდი ფეფ)** და

[12] ბოლდით მონიშნულია ის ორგანიზაციები ვისი ფინანსური დახმარებითაც შესრულდა დასახელებული პროექტები

მისი ოფისისათვის მესტიაში შევიძინე **(SDC)** და აღვადგინე შენობა **(მაგთიკომი** და **მაგთივინი);** STC-თან ერთად დავკვალეთ 21 საცალფეხო და საცხენოსნო ტურისტული მარშრუტი **(ფეფ, ევრაზიის ფონდი)**, რომელთაც დაფარეს ზემო სვანეთი და ნაწილობრივ ქვემო სვანეთი და მთიანი რაჭა; დაიკვალა 29 მარშრუტი პილიგრიმებისათვის **(ჩეხეთის საელჩო);** ტურისტული საქმიანობისათვის მოვამზადეთ 80-მდე ოჯახი, 29 სამთო გამყოლი, 8 სამთო მაშველი **(ფეფ, ევრაზიის ფონდი)**, რომელთა დიდი უმრავლესობა წარმატებულად საქმიანობს ამ სფეროში. დავსტამბეთ სათანადო ტურისტული ლიტერატურა:

- გ.თოფაძე, ჯ.ხანთაძე. თხილამურებით მთაში. თბილისი, „დიოგენე“, 1999. (2000 წელს მიენიჭა საქართველოს სახელმწიფო პრემია).
- კრებული: საქართველოს მთიანი ტერიტორიების მდგრადი განვითარების პრობლემები და თვითმმართველობა. თბილისი, 2001.
- კრებული: საოჯახო ტურისტული ბიზნესი (ორგანიზაციისა და მართვის თავისებურებანი). თბილისი, 2005.
- კრებული: სამთო გამყოლი ტურიზმში. თბილისი, 2007.
- ჯ.ხანთაძე. ტურიზმი სვანეთში. მესტია, 2013.
- გ.თოფაძე, ჯ.ხანთაძე. სამთო-სათხილამურო კურორტები და მათი განვითარების პერსპექტივები საქართველოში. თბილისი-ბაკურიანი, „ფორმა“,2023.

Jumber Khantadze

DISORDERED STRUCTURE MODELS AND THEIR APPLICATIONS

The work is performed at LEPL Ferdinand Tavadze Metallurgy and Materials Science Institute

This work was supported by Shota Rustaveli National Science Foundation of Georgia (SRNSFG) [grant # SP-23-692]

Structurally disordered systems in the form of molten metals and their alloys, slags and amorphous bodies, metallic and non-metallic powders are the main working object of the metallurgical, ceramic and machine-building industries, the properties of which determine the quality of the final product. Such a structurally disordered system is considered as a statistical ensemble of randomly arranged spherical particles. Topological regularities of structural disorder have been established using the experimental study of the packing density coefficient, the systematic observation of the statistical-geometrical properties of Voronoi manifolds, and the use of the layout theory.

The book is intended for readers interested in the liquid state problem, physical chemistry of metallic alloys, amorphous materials and dispersed systems, and in general for all those who wish to understand the essence of disorder.

Contents

Introduction

1. Lattice and disordered structure;
2. The basic structural motif of disorder;
3. Entropy of melting of metals;
4. Stability limit of metallic structures and mechanical model of melting;
5. Filling the space with particles of different sizes;
6. Metal alloys (solutions);
7. A cluster model of metallic nanoparticles;
8. Self-propagating high-temperature synthesis;

Literature

Appendix

Figures of the book

Introduction

The properties of inorganic matter depend primarily on its chemical composition. The operational properties of the material, in addition to the chemical composition, are determined by its structure, that is, the spatial distribution of its constituent particles - atoms, ions, molecules.

In nature, matter is found in the form of a crystalline or ordered lattice (numerous minerals, metals and their alloys, etc.), or in the form of disordered, irregular substances (liquids, solutions, amorphous materials, granular areas).

The present book tells about the results of the author's long-term observation of disordered structures. These studies rely on mathematical, computer and physical modeling methods and therefore claim high accuracy. The obtained results found practical use in various fields of science (theory of metallic solutions, capillary phenomena, phase transformations) in the interpretation of the obtained results and refinement of technological processes (powder metallurgy, self-propagating high-temperature synthesis, nanotechnology).

1. Lattice and disordered structure

The model of the atomistic structure of matter is based on the widely used approximation known as hard spheres, which has been applied with equal success to the orderly, regular, crystal lattice, as well as to disordered, irregular structures. According to the model, atoms are treated as rigid spheres that do not interact with each other, and the repalsive potential, increases infinitely when they touch.

Usually, the crystal structure is an infinite system of points (nodes) that form a spatial lattice. Brave identified 14 different types of

elementary cells characteristic of the spatial lattice (Fig. 1.1), whose translation fills the three-dimensional space. Thus, the magnificent variety of structurally ordered or latticed matter of our universe is represented by 14 types of elementary cells of Brave. Of these 14 cells, metals are found only in the form of body-centered cubic (bcc), face-centered cubic (fcc), and close-packed hexagonal lattice (hcp).

A regular, orderly arrangement of spheres is characterized by crystal forms with axes of symmetry of order: II, III, IV and VI. The densest space filling ($K = \frac{\pi}{\sqrt{18}} = 0{,}74$) is achieved if the spheres are arranged in a face-centered cubic (fcc) or dense hexagonal (hcp) structure. In the densest regular packing, a self-sphere touches 12 of its neighbors. If we connect the center of any sphere in the (fcc) structure with the centers of the neighboring spheres, we get a 12-vertex (m=12) polyhedron in the form of a cuboctahedron, which has n=14 faces and l=24 edges (Fig. 2.1 a).

But this is not the only combination of closely spaced spheres: 12 spheres can be arranged around the central one if they are placed at the vertices of the icosahedron. Such a polyhedron is characterized by the fifth-order symmetry, its translation cannot fill the space without gaps and overlaps, just as it is impossible to cover a plane with regular pentagons. But from a statistical point of view, icosahedron-type forms are formed in a monodisperse irregular, chaotic structure, which, unlike a regular arrangement, is characterized by the V-order symmetry. This is Bernal's principle, which can be formulated as follows: chaotic, disordered (irregular) and crystalline (regular), ordered arrangement are two alternative options for filling space with identical spheres [1,2].

Thus, the fundamental distinguishing feature of one-component ordered and disordered structures is symmetry. The simplest example of a disordered structure is a granular area, the structure

of which is described by elements of order V symmetry that are categorically not allowed for the lattice.

A bulk crystal model describes the spatial arrangement of atoms, determines the interatomic distances and the crystal packing density coefficient $K = \frac{\sum v}{V_0}$, as the ratio of the total volume of lattice atoms to the volume of the lattice. The latter uniquely determines the type of structure and the geometric method of its construction. For example, K=0.68 corresponds to a single, volume-centered cubic arrangement of atoms in space. K=0.74 characterizes a face-centered cubic arrangement, K=0.52 – a simple cubic arrangement, etc. And for granular arrangement K changes monotonically, its lower limit has been established experimentally and is equal to K=0.59, while the upper limit has been known since ancient times and is K=0.64. In the non-dense state, the granular surface is characterized by a labile equilibrium, and therefore any disturbance of it in the form of pressure, vibration, etc., leads to such movement of particles that reduces the potential energy and irreversibly increases the packing density to K=0.64. We use this compaction effect in our daily activities when we want to fill a given vessel with the maximum amount of granular material.

What is meant by disordered structure, how to characterize its internal configuration? In our discussion the simplest model of granular areas is used, according to which the morphological features of grains are not taken into account - they are represented as spherical balls.

2. The basic structural motif of disorder

The description of the structure is related to the problem of space distribution and is generally known as Dirichlet's problem. Let us say that some area G contains j number of points. The task is to

determine the part of the space that belongs to the individual point from the j set. If the points are properly distributed in space, that is, they form a lattice, then the search volume is determined in the form of a Wigner-Zeitz cell obtained by the intersection of the rectangular planes passing through the middle of the radius vectors connecting the given point with the nearest neighboring points (Fig. 2.1. *b*).

When the periodicity of the lattice is completely broken, the procedure described above gives us an ensemble of Voronoi polyhedra. Figure 2.2*b* represents the procedure for the two-dimensional case. Obviously, Voronoi polyhedra are irregular, non-identical and do not have Brave symmetry. The coordination of such a structure cannot be characterized by a constant value as it is in the regular case. In contrast to the regular structure, where coordination is carried out by physically contacting spheres, in the irregular case both physical and geometric neighbors participate in the nearest coordination. Because of this, it is expected that the coordination number in the disordered structure will exceed 12.

Coxiter's theorem [3] gives us an idea of the geometric face of the disordered structure, according to which the three-dimensional space can be filled with incorrect polyhedra if P=5.1; n=13.3; m=22.7, where P, n, and m, respectively, are the number of sides, faces, and vertices of the polyhedron. This assessment indicates that Voronoi polyhedra in the irregular structure are mostly represented by distorted, deformed bodies like dodecahedron (P=5; n=13; m=20).

Experimentally, this task is studied under the conditions of all-way compression of the statistical mixture [4]. If the spherical particles are made of plastic material, for example, lead or plasticine, then as a result of all-round compression of the mixture, the voids between the particles will disappear and the spheres will turn into polyhedra

similar to dodecahedrons (Fig. 2.4). Of course, they cannot be regular dodecahedra. But by slightly distorting the dodecahedron and creating faces different from p=5, the space can be filled. A detailed statistical analysis of Voronoi polyhedra showed us that configurations with 13.5 faces are predominantly formed, and the vast majority of faces are represented by pentagons. Since the dodecahedron is a pair of the icosahedron (Fig. 2.3), we can make an unambiguous conclusion that the neighbors of any particle in a disordered system unite in an icosahedron-like configuration (n=20, m=12, p=5).

Such a model of a monofractional granular area adequately describes the properties of simple liquids. Simple liquids are considered as a disordered collection of atoms held together by homogeneous attractive forces, not characterized by homeopolar or hydrogen-type bonds acting in a certain direction. Since interparticle bonds in metals are carried out at the expense of combining valence electrons, and ions, like inert gases, are spherically symmetric, it is possible to approximate them by hard spheres. Thus, in completely different objects - a real liquid and a granular structure, the minimum of volume is reached for different reasons: as a result of the interaction of particles - in liquids and the minimum of potential energy in granular areas. This is the basis for their structural similarity and model adequacy, exemplified by the entropy of melting.

3. Entropy of melting of metals

As we said above, metals crystallize only in the form of volume-centered cubic (bcc), face-centered cubic (fcc) and close hexagonal lattice (hcp) from the 14 types of Brave elementary cells. The first is characterized by a density of K=0.68, for the last two – K=0.74.

According to the considered model, during melting, metals move to a unified disordered state (K=0.64) and therefore must experience different degrees of ordering. If this is indeed the case, then this should be reflected in the entropy of melting.

We calculated the entropy of fusion of all elements in the solid state of the periodic system [5], taking into account their heat of fusion *(ΔH) (ΔS=ΔH/*T) and determined that metals are divided into two groups according to ΔS: (bcc) metals that are characterized by relatively low with an average value of melting entropy (Δ*S*=1.7 cal/mol. K) and close-packed (fcc) and (hcp) metals for which ΔS=2.3 cal/mol. K (see Table 3.1 and Fig. 3.1).

Elements with atypical metallic structures (Si, Ge, Sb, Te, etc.) in the solid state are characterized by looser packing, low coordination number, undergo more radical changes during melting and, as a result, their entropy of melting is much higher than that of metals (Table 3.1).

This observation should make a significant change to the existing estimate of the entropy of melting, a statute known as Richards, which suggests an average value of the entropy of melting for all elements. In particular, we should take into account that during melting, volume-centered metals experience less disordering (ΔS=1.7 cal/mol. K) than close-packed metals (ΔS=2.3 cal/mol. K).

4. Stability limit of metallic structure and mechanical model of melting

From the thermodynamic point of view, the melting phenomenon belongs to the first-order phase transformations. A number of theories have been proposed to explain this process, the most successful of which were the theories of Lindemann and Gruneisen [6]. According to Lindemann, the stability of the lattice is

determined by 2/3 of its parameter, according to the theory of Gruneisen, the lattice loses its stability from the absolute zero of the crystal to the melting temperature after expansion by 5-6%.

The thermodynamic theory of melting does not provide any information about structural changes during the melting process. At the same time, as we mentioned, the topology of the spatial distribution of particles in the lattice and in the disordered structure is radically different. Therefore, according to the model, phase transformation melting-crystallization should be considered as a structural catastrophe.

Our goal is to determine how the spatial-structural characteristics of metals affect their stability, when and how the transition from a densely packed metal structure to an irregular one, i.e. melting, takes place (macroscopic approach) and what geometric and topological factors determine such a transition (microscopic discussion).

An original tool was built to study the mechanical stability of the face-centered cubic structure (fcc) [7,8]. With its help, it is possible to determine the limit of stability of a pyramid built with spherical balls (Fig. 4.1).

In the body of the tool (1) there are mutually oriented by 120^0 three grooves (2), in which three rectangular jaws (3) with rigidly fixed guide wedges (4) move radially. In the rotary washer (diaphragm) (5) three oblique cuts (6) are provided. During circular movement of the diaphragm (5) centering stationary ring (7), the wedge (4) placed in the oblique groove moves the jaw linearly in the radial direction. In this way, we can change the dimensions of the equilateral triangle (8) formed by the bases of the jaws. The radial displacement of the jaw is calculated with an indicator of the watch type (9) with an accuracy of 0.01 mm. The slow rotation of the diaphragm is carried out by a microscrew (10), which is connected

to a yoke (12) attached to the diaphragm through a cardan type joint (11).

The structure is built in such a way that all balls are in contact with 6 neighbors in the horizontal layer and three spheres in the adjacent layers. In this way, a face-centered (fcc) structure (K=0.74) densely packed in the (111) plane is obtained (Fig. 4.2).

When we increase the base (3) of the pyramidal structure as a result of the circular movement of the diaphragm (2), due to friction, the balls will stochastically deviate from the nodes of the regular lattice, the structure will become geometrically disordered, but it will maintain stability and will again have the shape of a pyramid (Fig. 4.3 b). After a certain critical expansion of the base of the pyramid, the structure loses its stability, collapses and goes into a disordered state, i.e. undergoes a topological transformation (Fig. 4.3 c).

The limit of stability of such a structure and the limit value of expansion $\Delta V/V_0$ =4.8% have been determined, which is in good agreement with Gruneisen's assessment: $\Delta V/V_0$=5-6% (Fig. 4.5, 4.6).

During the heating process of the crystal, due to thermal perturbation, the atoms deviate from the lattice nodes, which leads to complete geometric disorder (Fig. 4.7). But from the topological point of view, the structure is ordered, since the Wigner-Zeitz cells of all particles, although distorted and deformed, retain their characteristic topology. At the moment of a certain critical temperature perturbation, the lattice loses its stability and the system undergoes a topological transformation: the cells characteristic of the crystal are transformed into Voronoi polyhedra with the V order of symmetry. Similar changes are observed in the process of expanding the three-dimensional mechanical model discussed above: the balls stochastically deviate from the nodes of the regular lattice, the structure becomes geometrically disordered (Fig. 4.3 b), but still retains the shape of a pyramid, and after a

certain critical expansion of the base of the pyramid, it loses stability and collapses (Fig. 4.3c).

A real crystal melts at some critical thermal perturbation, after the crystal has expanded by ≈5–6% in volume. According to the model, at this time the Wigner-Zeitz cell is transformed into a Voronoi polyhedron. In the case of (fcc) lattice, the nearest neighborhood of any atom in the form of a cuboctahedron is replaced by an icosahedron. It is investigated what topological and metrical changes can result in such a transformation (Fig. 4.8).

5. Filling the space with particles of different sizes

The theory does not allow for the estimation of the concentration change of the packing density coefficient of a mixture of bifractional or spherical particles of two sizes, and the experimental data available in the literature are obtained as a result of observation of uncalibrated granular areas, often for non-spherical particles, and therefore they do not have a high theoretical value. We studied the fractional-concentration dependence of K in the mixtures, the components of which are spherical particles of different sizes used in ball bearings [9-11]. The obtained results show that the increase in the ratio of the diameters of the pairs leads to a constant increase in K, which asymptotically approaches K=0.87 (Fig. 5.1).

Based on the arrangement theory [30, 12], the maximum number of particles of diameter d, which simultaneously touch a sphere of diameter D at a given D/d ratio, is analytically determined (Table 5.1). The geometric and topological characteristics of the obtained extreme configurations (Fig. 5.13) are studied for the first time (Fig. 5.4 - 5.12).

The properties of polyhedra obtained under conditions of all - round compression of a diluted statistical mixture of spherical balls

of different sizes of plasticine have been investigated (Table 5.2 and Fig. 5.14).

In Table 5.2 $\overline{Z} = \frac{1}{P} \cdot \sum_{1}^{P} Z$ – is the average value of the number of faces of the central ɜolyhedron;

S_z – mean square deviation from the average;

P – the number of studied polyhedra;

n_i – the relative number of angular faces $\left(\sum_{1}^{P} = n_t / p\overline{Z} \right)$.

It can be seen from Figure 5.14 that as *D/d* increases, the share of triangular (n_3) and quadrilateral (n_4) faces of an irregular polyhedron decreases monotonically, the number of pentagonal (n_5) faces is maximal near *D/d* ≈1.1, and the number of hexagonal (n_6) faces is constantly increasing. It is clear that in the limit, when *D/d* →∞, the Voronoi polyhedron degenerates into a planar lattice {6,3}, which means that 3 regular hexagons meet at every vertex. This can be clearly visualized if we construct the graph of the $\overline{n} =$ f (*d/D*) function (Fig. 5.15), where $\overline{n} = \frac{\sum in_i}{\sum n_i}$ for the given ratio D/d is the averaged number of ($\overline{n}$) faces. As we can see, the extrapolation of these data *d/D* = 0 gives us $\overline{n} = 6$ (Fig. 5.15).

Another important conclusion can be drawn from these data: fifth-order symmetry is characteristic of a disordered system whose particle sizes differ slightly ($D \approx d$). In all other cases, the main fragment of the Voronoi polyhedron is different from the pentagon. For small values of *D/d*, quadrilateral faces predominate, the share of which decreases as *D/d* increases, first at the expense of pentagonal faces, and then at the expense of hexagonal ones.

As a whole, the same trend is observed in the extreme configuration, but unlike the irregular polyhedron, for which $\bar{n}$ is a monotonic function of d/D ratio, for the extreme configuration it changes steplike. In extreme cases, all spheres physically touch each other. In the process of forming a Voronoi cell in an irregular structure, together with the particles which are in physical contact, participate the geometric neighbors, which are somewhat distant from the central particle (Fig. 2.2).

Based on these studies, the following dependence of the number of faces of the Voronoi polyhedron, i.e. the coordination number (Z) from the ratio of the diameters has been established:

$$Z = \frac{Z_0}{4}\left(1 + \frac{D}{d}\right)^2, \qquad (5.4)$$

where Z_0 - is the coordination number of the monofractional structure.

From this it is clearly seen that the number of heterogeneous contacts at the initial and final sections of the concentration interval of the double mixture is different, and even more noticeably, the larger the size factor D/d is. We will skip routine calculations and conclude that the concentration dependence of the number of contacts of different names in a two-component grain structure is described by an asymmetric parabola (formula - 5.12), which deviates more from the equiatomic composition (N = 0.5) the larger the size factor D/d is [4].

6. Metallic alloys

According to the bifractional model, the mixing of spherical particles of different sizes always leads to an increase in the packing density coefficient, i.e. a decrease in the volume of the system (V)

compared to the additively calculated one (V_0). Therefore, the excess volume ($\Delta V=V-V_0$)) is determined not only by the chemical interaction, as it is accepted in the theory of solutions, but also by the atomic sizes of the components of the solution - the size factor. Therefore, the excess volume should be presented in the form of two constituents:

$$\Delta V = \Delta V_x + \Delta V_g, \qquad (6.1)$$

where (ΔV_x) is the increase in volume caused by the chemical factor, and (ΔV_g) is the volume increase caused by the dimensional factor.

The geometrical non-equivalence of the atoms enhances the compression caused by different interatomic interactions. As a result, the signs of excessive volume and excessive heat of mixing in alloys that deviate negatively from Raoult's law coincide. On the contrary, in the case of positive deviations from the ideal, the share of energy and size factors is of the opposite sign, and therefore, in the case of positive deviations from the ideal and in the case of a significant difference in atomic volumes, the excess volume can be negative, and there is nothing anomalous in this. This conclusion is very important, because it shows that the presence of excess volume in real melts is not only a result of chemical interaction, but also depends on the geometrical non-equivalence of solution components (Table 6.1).

A review of extensive experimental material showed us that, similar to the bifractional granular model (Fig. 6.2), in real metal alloys (Fig. 6.1) the greater the difference between the atomic volumes of the components, the greater the deviation of the volume compression maximum from the equiatomic composition (N=0.5) [13].

All properties of real solutions related to the number of heterogeneous bonds should change symbatically, and in case of

difference in molar volumes of components ($V_1 \neq V_2$) should be characterized by asymmetry.

The heat of mixing is a quantity related to heterogeneous bonds. Taking into account the two-component granular area model, the number of heterogeneous bonds is determined and the formulas reflecting the concentration dependence of the heat of mixing and the first heat of dissolution are obtained:

$$\Delta H = 4\Delta H_{N=0,5} N_1 N_2 \left[1 + (N_1 - N_2) \frac{1-B}{1+B} \right] \qquad (6.15)$$

$$\overline{\Delta H_1}^0 = B_0 \left(1 - \frac{1-B}{1+B} \right), \quad \overline{\Delta H_2}^0 = B_0 \left(1 + \frac{1-B}{1+B} \right) \qquad (6.16)$$

Table 6.2 compares the experimental characteristics of the heat of mixing of 35 bimetallic alloys collected in [14, 15] with the values calculated by the model. Molecular volumes are obtained taking [16] into account. All systems numbered in Table 6.2 are marked with the same number in Figures 6.3 and 6.4.

As it can be seen from the data presented here, the formula (6.15) describes the experimental results well, a satisfactory correlation is observed between the experimental value of $\left(\Delta \overline{H}_i \right)$ and the values calculated by the formula (6.16) (Fig. 6.3 6.4). As you can see from the pictures, the points are located along the line $\left(\overline{\Delta H_i}^0 \right)_{exc} = \left(\overline{\Delta H_i}^0 \right)_{cal}$

Alkali metal solutions are particularly interesting [15]. The latter are characterized by the same electronegativity and the same

valence, so it should be assumed that the size factor completely determines their behavior (Fig. 6.5 and 6.6).

7. A cluster model of metallic nanoparticles

The massive crystal model describes the spatial arrangement of atoms, determines the distances between them and the volume per individual atom in the form of a Wigner-Seitz cell. What is meant by the structure of a nanocrystal, how to characterize its internal configuration?

For a small object containing 10^2 atoms, the crystal lattice cannot provide stability. When considering the close order of the atoms of the nanoformation from the energetic point of view, we find that at all stages of combining a limited number of atoms in a nanocluster, the "construction" of an icosahedron is always more profitable than the combination of the same number of atoms in a crystal cell (Fig. 7.1. Table 7.1), in the "construction" of which, in addition to the tetrahedron, the octahedron used in [17].

The change of its density coefficient (K) according to the size of the cluster (in the scale of particle diameter $2r$) showed us that in conditions $r < 2.5$, $K=f(r)$ is a complex function, while $r > 2.5$ takes a constant value ($K=0.64$) , which characterizes an infinite set of particles (Fig. 7.3). Therefore, close order is defined by 2.5 - 3 particle diameters, and 100-200 particles should participate in the irregular cluster organization [19].

In the process of cluster growth, i.e. under conditions of increase in the number of atoms (N) included in the cluster [18], the share of surface atoms (N_s) gradually decreases and asymptotically tends to zero when $N \rightarrow \infty$ (Fig. 7.4).

A similar estimate for a face-centered cubic (fcc) structure [20] is

somewhat different and shows that $\left(N_S/N\right)_{\text{ÄÖÉ}}$ oscillates slightly and approaches zero with increasing coordination sphere number (k). But for the value k<10, the inequality is always valid:

$$\left(N_S/N\right)_{\text{ÄÖÉ}} < \left(N_S/N\right)_{\text{ęĕ}}$$

This result once again confirms the energy advantage of the irregular cluster compared to the crystal lattice in the case of a finite number of atoms.

Another experimental justification of the considered model can be considered the evolution of gold cluster growth from tetrahedron to icosahedron described in [21], which was observed in an electron microscope (Fig. 7.5).

8. Self-propagating high-temperature synthesis

Various ceramic, metal-ceramic and other special purpose alloys are obtained by traditional methods of powder metallurgy and self-propagating high-temperature synthesis (SHS). We hope that the reader interested in this book has a general idea of powder metallurgy, but may be unaware of a very specific SHS process. Therefore, before we say the main thing, we should recall the essence of SHS and also tell the reader what role the Institute of Metallurgy and its legendary director, Academician Ferdinand Tavadze, whose name the Institute of Metallurgy and Materials Science bears, played in the development of SHS. In the introductory part written with this pathos, about the phenomenon - solid flame combustion - discovered by Alexander Merzhanov and his colleagues during the research of solid rocket fuel, which was officially confirmed by the Committee of Inventions and Discoveries of the Soviet Union in 1984 [75].

A chemical process known as self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is also a variation of combustion based on this phenomenon. The discovery formula informs us that "a previously unknown phenomenon of wave localization of self-braking solid-phase reactions has been experimentally determined, according to which the chemical interaction between solid dispersed components takes place without melting of reagents and products and their gasification as a result of thermal excitation in the localized space in the form of a self-propagating combustion wave."

As starting materials for the process dispersed materials in the form of metallic and non-metallic powders are usually used. The process is carried out due to the interaction of two or more powder reagents. In such a mixture, the reaction starts at the points of contact of different particles, which form a reaction center. This point is trivial and does not require explanation, because if contact is not made, it is unnecessary to talk about any process. Therefore, it should be assumed that the number of contacts with different names determines the successful start of the process and its progress. When the particle sizes of two powders are equal, then as a result of their mixing, a monofractional two-component statistical mixture is obtained. In such a mixture, three types of contacts can be found: particles touch their similar particles and form 1-1 and 2-2 type contacts, as well as form different names (heterogeneous) 1-2 type contacts. According to the laws of statistical physics, the entropy of such a chaotic mixture is equal to:

$$\Delta S = -R(N_1 lnN_1 + N_2 lnN_2), \quad (8.1)$$

And the number of contacts with different names is described by a symmetrical parabola:

$$Z_{1\text{-}2} / ZN_0 = N_1 N_2 \quad (8.3)$$

where N_0 is the total number of particles, and Z is the coordination number of particles, which is a constant value due to the monofraction of the system.

But in the case of mixing spherical particles of different sizes, these regularities are not fulfilled. As we have seen above, in the bifraction mixture, a structure is formed that is drastically different from the monofraction structure, and accordingly, the number of different name contacts undergoes a radical change.

Taking into account the structural features of the disordered bifraction mixture, the thermal balance of the SHS process is drawn up, the size ratio of the reactants participating in the process (D/d) is taken into account, and the limiting value of the size factor (Table 8.1), above which the synthesis reaction will not spread in the form of a combustion wave, is estimated [22,23].

As can be seen from the above description, heterogeneous contacts play an important role in the processes taking place in granular areas. Unfortunately, in practical activities, this is not given due attention and, as a result, the conditions that ensure the maximum of heterogeneous contacts for the mixture of the given composition are not established.

The initial burden material in the form of a two-component powder contains reaction centers, that is, such local areas, in the formation of which particles of different names participate (dark areas, Fig. 8.4) and areas with the excess of single-name particles (bright areas, Fig. 8.4). The latter do not create heterogeneous contacts, do not participate in the process and play the role of ballast in the SHS process.

The task is to determine such a ratio of the sizes of the components of the initial burden material (D/d) at which the maximum of

heterogeneous contacts is formed in the mixture of the given chemical composition.

In the case of bidisperse spherical particles (D≠d), the mass ratio (m_1/m_2) of the components of the burden material, which determines the composition (stoichiometry) of the obtained product, can be represented as follows:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{nd^3\gamma_1}{ND^3\gamma_2} \qquad (8.10)$$

where n and N are the numbers of small and large particles, γ_1 and γ_2 are their theoretical densities. It can be seen from the formula (8.10) that for a given chemical composition, that is, for the mass ratio of reactants (m_1/m_2), the size ratio (D/d) of the particles of the initial burden can be changed within wide limits by changing n and N $(nd)^3/(ND)^3$= const under conditions of constancy. From the various structural configurations obtained at this time, only at the only $(D/d)_m$ value of the size factor (D/d) is the ideal reaction center structure (IRC) formed, i.e. such a spatial distribution of particles when all large particles are in contact with the maximum number of small particles and excess ballast in the form of uniform particles will be minimal (Fig. 8.5).

For the first time, using IRC, such a ratio of particle sizes D/d of a two-component mixture was determined, which determines the maximum number of contacts of different names at a given mass (m_1/m_2) composition of reagents. A tabular method is described, according to which it is easy to calculate those dispersion characteristics of the initial case (Table 8.2), which ensure the maximum of heterogeneous contacts [24-26].

Literature

1. Bernal J. D. About the Role of Geometric Factors in the Structure of Matter. - Crystallography. -1962, 7, No. 4, pg. 506-519.

2. Bernal D., “On structure of liquid,” In: “Crystals Growth,” Moscow, Nauka, pp. 149-162 (1965).

3. Kokster G. Introduction to Geometry. - Moscow, Nauka, 1966. p. 648.

4. J. Khantadze, “Structural Models and Properties of Metallic Melts,” Tbilisi, Forma (2009).

5. Thermal Constants of Substances. A reference book in ten editions edited by academician. V.P. Glushko. M.: VINITI, 1965-1975.

6. Ubbelohde A. R., “The Molten State of Matter,” M.: Металлургия, 1982. 374 с.

7. Jumber Khantadze, Levan Chkhartishvili. Dynamic Model of Melting - Investigation of stability for Nanopyramid of Spherical atoms. International Journal of Engineering and Science Invention (IJESI). e-ISSN: 2319-6734 P-ISSN;

8. J. khantadze, L. Chkhartishvili, G. Mikaberidze, Dynamic Modelling of Metal Melting Process. Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science. Tbilisi, 2021;

9. Khantadze D.V., Topuridze N.I. The Mechanism of Compaction of Two-component Granular Media Modeled by Spherical Particles. - Engineering Physics Journal. 1977, 33, No. 1, pp. 120-125.

10. Khantadze D.V., Topuridze N.I. The Theory of Compaction of Two-component Granular Media and Its Application in Calculating the Physical - Chemical Properties of Binary Metal Melts. Collection of Metal Science and Corrosion of Metals. - Tbilisi: Metsniereba, 1977, Issue 5, - p. 35-45.

11. Topuridze N.I., Khantadze D.V. Taking into Account the Geometric Factor in Calculating the Excess Volume of Solution. - Physical Chemistry. 1978, 52, No. 1, p. 81-84.

12. Toth L. Location on a Plane, on a Sphere and in Space. - M.: Gosizdat Phys. mat. Literature, 1958, p. 364.

13. Khantadze J. V., "Size-factor Influence on Excess of Thermodynamic Functions of Mixing," In: "Problems of Welding, Metallurgy and Related Technologies," (collection of proceedings of the VIII International Scientific and Technical Conference). Tbilisi, (2003).

14. Hultgren R., Orr R.L., Anderson P.D., Kelley K.K. Selected Values of Thermodynamic Propertied of Metals and Alloys. - Hew York, London: John Willy Sons, Inc., 1963, 964 p. Iokokawa K., Kleppa_0. Heats of mixing in Binary- Liquid-Alkali metal mixtures. - J. Chemical Physics. I964, 40, № I, p. 46-56.

15. Iokokawa K., Kleppa_0. Heats of mixing in Binary- Liquid-Alkali metal mixtures. - J. Chemical Physics. I964, 40, № I, p. 46-56.

16. Nizhenko V.I. Density of Liquid Metals and Its Temperature Dependence. – In the book: Research Methods and Properties of the Interface of Contacting Phases. – Kyiv: Naukova Dumka, 1977, p.125-163.

17. Khantadze J. V., “On structure of metal nanoparticles,” In: “Cont. 2nd Int. Conf. Nanotechnologies,” Tbilisi, Nekeri, pp. 208-212 (2012).

18. Hoare M.R., Pal P. Adv.Phis.1971, v.20, #84, p.161-196; 1975, v.24, #5, p. 645-678.

19. Topuridze N.I., Khantadze D.V., Tavadze F.N. Packing Density of an Irregular System of Particles in the Region of Short-range Ordering. - Melts, 1988, 2, No. 5, pp. 116-119.

20. Panova N.N., Pavlov V.V. Calculation of Coordination Numbers for the First Fifty Spheres of Cubic Lattices and Their Planes. – In the book: Physico-chemical Studies of Metallurgical Processes. – Sverdlovsk: Uralsk. Polytechnical Institute, 1981, issue 9, p. 29-34.

21. Wolf L. Tracking Nanoparticle Growth. Chemistry and Engineering News. 2012, 90, 35, p.11.

22. Tavadze G.F., Khantadze D.V. Thermochemical Substantiation of the Influence of the Dispersion of Charge Components on the SHS Process. Georgian Engineering News. #3, 2010, p. 86-89.

23. Tavadze G., Khantadze J. The Impact of Fractional Difference of Components on the Properties of Hard Alloys Produced by the SHS Method. Bull.Georg. Natl.Acad.Sci. 2010, 4, № 3, p.70-73.

24. Khantadze J., Tavadze G., Mukasian A. Calculation of Fractional Composition of Granular Media Providing Maximum Heterogeneous Contacts. III International Conference: Inorganic Materials Science Modern Technologies and Methods. October 8 -11, 2018, Tbilisi. Book of Abstracts. 49-53 pp.

25. Khantadze D.V., Tavadze G.F., Mukasian A.S. Structural Model of Two-component Particulate Mixtures with Maximum Heterogeneous Contacts. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 59, Nos. 3-4, July, 2020 (Russian Original Vol. 59, Nos. 3-4, March-April, 2020)

26. Khantadze D.V., Tavadze G.F., Mukasian A.S. Development of a Structural Model of Two-component Disperse Mixtures with a Maximum of Heterogeneous Contacts. Powder Metallurgy. No. 3/4, 2021. p. 3-11.

Appendix

About the author

In 1959, I changed my short engineering career for scientific work at **LEPL Ferdinand Tavadze Metallurgy and Materials Science Institute**, which was then called the Institute of Metallurgy of Georgia. Here I prepared my candidate's and doctoral dissertations, which I defended in the city of Kyiv, at the Institute of Materials Science Problems in 1966 and 1985; Here, together with my professor, Academician F. Tavadze, I was awarded the Giorgi Nikoladze Prize for the series of works: "Development of research methods of capillary properties of metallic alloys" (1976); Here I was elected the head of the laboratory of metal alloys (1984) and the chairman of the scientific council of the institute (2006); I have been still working here today - I am the chief scientific worker.

I have published about a hundred scientific articles, three inventions and 6 monographs in the field of metallurgy. Many of them are recognized, and the disordered structure models developed by me have found practical use in various fields of science (theory of metallic solutions, surface phenomena, phase transformations) during the interpretation of the obtained results and in the refinement of technological processes (powder metallurgy, self-propagating high-temperature synthesis, nanotechnology).

Currently, according to the scientific database, my works are evaluated as follows:

Scopus – citation index – 40, **h** index**-3**
Web of Sciences – citation index **– 42, h** index**-4**
Google scholar - citation index **-145, h** index**-6, g** index**-10**

Hobies

I used to go to the mountains when I was a boy. I was very fond of mountain skiing. Then, due to age, I could no longer continue this activity, but I never lost my connection with the mountain.

- In 2000, for the book "Skiing in the Mountain" (Tbilisi, "Diogene", 1999), together with Gogi Topadze, I was awarded the State Prize of Georgia in the field of young – adult literature;
- In 2013, I printed the book: J. Khantadze. Tourism in Svaneti. Mestia, 2013.
- Together with Gogi Topadze I published the Georgian-English book **Mountain-Ski Resorts and Their Prospective Development in Georgia** (Tbilisi-Bakuriani, "Forma", 2023) in connection with the holding of the World Championship in freestyle, snowboarding and frisky in Bakuriani in 2023. The book was published under the egis of the Georgian Ski Federation.

Figures of the book

Fig. 1.1. 14 elementary cells of Brave.

Fig. 2.1. *a* - encirclement of the nearest atoms in a face-centered lattice (fcc) (cubooctahedron); *b* - a proper Wigner-Zeitz cell in the form of a dodecahedral rhombododecahedron (4,4,4,4).

Fig. 2.2. Wigner-Zeitz cell for an ideal lattice (*a*) and Voronoi polyhedra for a two-dimensional disordered structure (*б*)

Fig. 2.3 Icosahedron (*a)* and its double dodecahedron (*b*)

Fig. 2.4. Voronoi polyhedra

Fig. 3.1. Entropy of melting by atomic number

Fig. 4.1. A tool for determining the stability of a structure

Fig. 4.2. The number of balls *(N)* in the pyramid

Fig. 4.3. The process of the collapse of a pyramid made of *N*=165 balls: a-initial state, b-geometric disorder, c-beginning of collapse

Fig. 4.4. Limit of mechanical stability of the structure $\alpha = f(N)$

Fig. 4.5. Dependence of the relative change of the cluster volume on the number of particles $\frac{\Delta V}{V_0} = f(N)$

Fig. 4.6 Function $\alpha = f(1/N)$

Fig. 4.7. Two-dimensional "hot crystal" according to J. Zaiman

Fig. 4.8. Cuboctahedral (a) and icosahedron (b) in the form of a Schlegel diagram

Fig. 5.1. Concentration-fractional change of packing coefficient of two-component mixture

Fig. 5.2. Change of coordination number according to *D/d* ratio. Bright rings - literary data; black rings – experiment; cross – irregular case; 1,2 – estimate (5.2) according to inequality

Fig. 5.3. Archimedes antiprism {3,3,3,4} and its corresponding graph in the form of a Schlegel diagram

Fig. 5.4. Graph Z=7 (a), corresponding polyhedron 〈10,0〉 (б) and its dual Voronoi cell 〈1,3,3〉

Fig. 5.5. Z=9. Graph (*а*), corresponding polygon 〈14,0〉 (*б*) and Voronoi cell 〈0,3,6〉 (*в*)

Fig. 5.6. Z=10. Graph (*а*) and corresponding Voronoi cell 〈0,6,4〉 (*б*)

Fig. 5.7. Z=13. Graph (*а*), corresponding Voronoi cell 〈0,5,4,4〉 (*в*) and its distribution ⟨20,1⟩ (*б*)

Fig. 5.8. Z=14. Graph (а), corresponding true polyhedron 〈24,0〉 (б), distribution (г) and Voronoi cell 〈0,0,12,2〉

Fig. 5.9. Z=15. Graph (а), extreme polyhedron 〈 26,0 〉 (б), corresponding true polyhedron 〈24,0〉 (б), distribution (г) and Voronoi cell 〈0,0,12,3〉 (в)

Fig. 5.10. Z=16. Graph (а), extremal manifold (б) and Voronoi cell 〈0,0,16〉 (в)

Fig. 5.11. Twenty-four vertices semirectified Archimedean polyhedron {3,3,3,3,4} (*а*) and its binary equivalent semirectangular polyhedron 〈0,0,24〉 (*б*)

Fig. 5.12. Z=32. Graph (а), its corresponding polynomial distribution (б) and Voronoi cell 〈0,0,12,20〉 (в)

Fig. 5.13. Voronoi cell for different values of Z

Fig. 5.14. Dependence of the number of faces of an irregular polyhedron (*D/d*): 1–n_3; 2–n_4; 3–n_5; *4*–n_6

Fig. 5.15. Voronoi polyhedron averaged face in case of extreme (light circles) and irregular (black dots) layouts

Fig. 6.1. Deviation of compression maximum in mechanical mixture (1) and metallic solutions. 2 – according to formula (5.7).

Fig. 6.2. Dependence of the fractional composition on the packing density coefficient when plotting the concentration in volume percentages (а) and atomic percentages (б)

Fig. 6.3. The limiting partial heat $\overline{\Delta H}_1^0$ of mixing of the small atomic volume component

Fig. 6.4. The limiting partial heat of mixing $\Delta\overline{H}_2^0$ of the large atomic volume component

Fig. 6.5. Heat of mixing of solutions of alkali metals: 1 – K-Na; 2 - Cs-Na; 3 - Rb-Na points – experiment; Lines – calculation by formula (6.15).

Fig. 6.6. Heat of mixing of solutions of alkali metals: 1 K-Rb; 2 – K-Cs; dots – experiment; Lines – calculation by formula (6.15)

Fig. 7.1. Evolution of particle aggregation in the icosahedron

Fig. 7.2. Scheme for calculation of the packing density coefficient of an irregular structure

Fig. 7.3. The packing density coefficient of the irregular structure

Fig. 7.4. Function $\frac{N_s}{N} = f(n)$ for an irregular cluster (1) and a regular fcc lattice (2)

Fig. 7.5. Mechanism of gold icosahedral cluster growth [21]

Fig. 8.1. bifraction mixture. *D* and *d* are the particle diameters, *D*>*d*

Fig. 8.2. Academicians - Anatoli Vatolin, Ferdinand Tavadze and professors - Alexander Merzhanov, Irina Borovinskaya, Tengiz Sigua, Jumber Khantadze and Guri Tsagareishvili at the Cross Pass

Fig. 8.3. Dependence of q_r და q_f on the granulometric composition of Ti-B charging material

Fig. 8.4. Bidisperse mixture scheme

Fig. 8.5. The structure of IRC. The ratio of the number of large particles (2) and small particles (1) in the areas of the reaction center (3) is approximately the same: *N/n* = const

ISBN 978-9941-8-6352-3