

UDC 621.35

SCOPUS CODE 1603

<https://doi.org/10.36073/1512-0996-2024-3-53-64>

ელექტროლიზის პირობების გავლენა ლითონური მანგანუმის ფაზურ გარდაქმნებზე

მაია გაბრიჩიძე ქიმიური და ბიოლოგიური ინჟინერიის დეპარტამენტი, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, საქართველო, 0160, თბილისი, მ. კოსტავას 75
E-mail: m.gabrichidze@gtu.ge

ლევან ბერიაშვილი რ. აგლამის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი, თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, საქართველო, 0186, ქ. თბილისი, მინდელის 11
E-mail: levanberia@gmail.com

რეცენზენტები:

ჯ. შენგელია, სტუ-ის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის პროფესორი
E-mail: J.shengelia@gtu.ge

გ. წურწუმია, თსუ-ის რ. აგლამის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის მთავარი მეც. თანამშრომელი, ქიმიის აკადემიური დოქტორი
E-mail: giglat@yahoo.com

ანოტაცია. ელექტროლიზური მანგანუმი კრისტალდება ორი მოდიფიკაციის სახით: კუბური სტრუქტურა, მოცულობით დაცენტრებული კუბური სტრუქტურა (α -მოდიფიკაცია და მეტასტაბილური მანგანუმის ჰიდრიდი, რომელსაც შეცდომით მიაწერენ მანგანუმის γ -მოდიფიკაციას). ელექტროლის პოტენციალის კათოდური მნიშვნელობების ზრდით, არასტაბილური მანგანუმის ჰიდრიდი გადადის მანგანუმის სტაბილურ α -მოდიფიკაციაში. ნაშრომში განხილულია წყალხსნარებიდან მანგანუმის ელექტროლიზით მიღების კანონზომიერებები. მოცემულია პროცესის ბუნება, რომელიც განსაზღვრავს ელექტროლიზური მანგანუმის მოდიფიკაციების თანაარსებობას და ფაზური ტრანს-

ფორმაციის პროცესის კანონებს. შესწავლილია ტემპერატურის გავლენა მანგანუმის სტრუქტურასა და მორფოლოგიაზე, სხვადასხვა ფაზის ელექტროგამოლექვის კინეტიკა და ფაზური ტრანსფორმაციის სტადიები.

საკვანძო სიტყვები: ელექტროგამოლექვა; კოროზია; მორფოლოგია; სტრუქტურა; ფაზური გარდაქმნა.

შესავალი

ნაშრომში განხილულია ელექტროლიზური მანგანუმის მიღების ძირითადი ასპექტები. მანგანუმის ელექტროლიზით მიღების მეთოდი მნიშვნელოვანი

ნაწილია მანგანუმის ელექტროგამოწვლილვის პროცესისა, რომელიც სამრეწველო მანგანუმის მიღების ტექნოლოგიის საფუძველია. მანგანუმი ძირითადად გამოიყენება ფოლადის წარმოებაში, მაღალი სიმტკიცის შენადნობების და შედუღების ელექტროდების მიღების დროს, აგრეთვე მაგნიტური და მაღალი ელექტრული წინაღობის მქონე მასალების წარმოებაში.

მაღალი სისუფთავის მანგანუმის (99,98%) წარმოების ტექნოლოგიის დანერგვამ ბოლო წლებში ხელი შეუწყო ამ ლითონის ქიმიური და ფიზიკური თვისებების შესწავლას. მანგანუმის თვისებების შესწავლის მიზანია მისი გამოყენება, როგორც იაფფასიანი სუპერკონდენსატორებისა და ელექტროდის მასალების წარმოებაში, ისე მასალების კოროზიამდედგობისა და ცვეთამდედგობის გაძლიერების კომპონენტად [1]. ცხადია, რომ ამ ინოვაციური მანგანუმის მასალების წარმატებული განვითარება და ელექტროგამოწვლილვის პროცესის გაუმჯობესება მოითხოვს მანგანუმის ელექტროდის თვისებების ღრმა ცოდნას. მანგანუმის ელექტროდი ავლენს უნიკალურ თვისებებს, რომელიც ლითონის ელექტროგამოლექვისა და მიმდინარე კოროზიული პროცესების თავისებურებების შედეგია. ელექტროლიზის შედეგად მანგანუმი მიიღება ორი მოდიფიკაციის ფორმით. მნიშვნელოვან გავლენას მანგანუმის საბადოს სტრუქტურასა და ალოტროპიულ მოდიფიკაციაზე ახდენს ელექტროლიზის პირობები, კერძოდ, ელექტროდის პოტენციალი (სურ. 1). ელექტრონული სპექტროსკოპიის ანალიზიდან გამომდინარეობს, რომ პარციალური მრუდების ტაფელის უბანში გამოილექება წახნაგდაცენტრებული

ლი კრისტალები (4 ატომით ელემენტარულ უჯრედში). საშუალო ძაბვის პირობებში წარმოიქმნება მანგანუმის α -მოდიფიკაცია, რასაც თან ახლავს კრისტალის მარცვლის ზომის შემცირება; მაღალი ძაბვების რეგიონში წარმოიქმნება ამორფული ნალექი [2, 3, 4]. პოტენციალის სიდიდე ნალექის მექანიკურ თვისებებზეც ახდენს გავლენას. დაბალ კათოდურ პოტენციალებზე წარმოიქმნება პლასტიკური, კათოდიდან ადვილად მოშორებადი მანგანუმი. ამის საწინააღმდეგოდ კათოდზე მაღალი კათოდური პოტენციალების პირობებში წარმოიქმნება მტკიცედ შეჭიდული, მყიფე ნალექი. ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ მანგანუმის γ -მოდიფიკაცია, რომელიც მიიღება დაბალ პოტენციალებზე არასტაბილურია და ოთახის ტემპერატურაზე გარდაიქმნება სტაბილურ α -მოდიფიკაციადა დაახლოებით 17 დღეში. ფაზურ გარდაქმნას თან სდევს ნალექის პლასტიკურობის დაკარგვა, რის შედეგად ლითონი საბოლოოდ გარდაიქმნება ფხვნილად

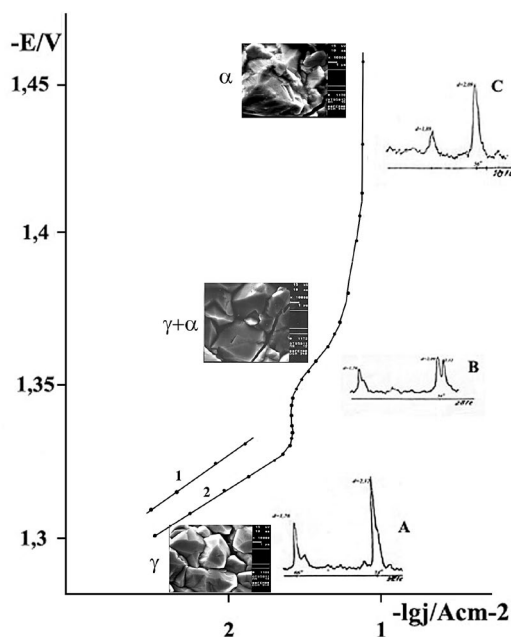
ძირითადი ნაწილი

ელექტროლიზის პროცესში მიიღება მანგანუმის ორი კრისტალური ფორმა. ელექტროლიზის პირობები მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს როგორც სტრუქტურაზე, ისე მანგანუმის ნალექის ალოტროპიულ მოდიფიკაციაზე (სურ. 1). რენტგენული სპექტრების ანალიზიდან გამომდინარეობს, რომ პარციალური მრუდების ტაფელის უბანში ადგილი აქვს მსხვილი, წახნაგდაცენტრებული ჰექსაგონალური კრისტალური მესრის (4 ატომი მესრის უჯრედში) ფორმირებას, ხოლო მაღალი გადაძაბვების პირობებში წარმოიქმნება რთული, მოცულობით-

დაცენტრებული კუბური მესერი, რომელიც შედგება მანგანუმის 58 ატომისაგან. α -მოდულიზაციის მანგანუმის წარმოქმნას თან სდევს კრისტალიტის მარცვლის ზომის სტაბილიზაცია და კრისტალის ტანში სიცარიელებისა და ხვრელების წარმოქმნა; ამ პირობებში ნალექი ხდება უფრო წვრილდისპერსიული და ნაკლებად კრისტალური (ამორფული) [2, 3, 4]. გადამაბვა აგრეთვე გავლენას ახდენს ნალექის მექანიკურ თვისებებზე. დაბალ გადამაბვებზე წარმოიქმნება ერთობ პლასტიკური, სუბსტრატიდან ადვილად მოშორებადი ნალექი. ამის საწინააღმდეგოდ სუბსტრატზე მტკიცედ შეჭიდული, მყიფე ნალექი წარმოიქმნება მაღალი გადამაბვის პირობებში. ცნობილია, რომ დაბალ პოტენციალებზე მიღებული ნალექი არასტაბილურია და ოთახის ტემპერატურაზე დაახლოებით 17 დღეში მთლიანად გარდაიქმნება სტაბილურ α -მოდულიზაციად. ფაზურ გარდაქმნას თან სდევს ნალექის მსხვრევა და საბოლოოდ გადასვლა დისპერსიულ ფხენილში.

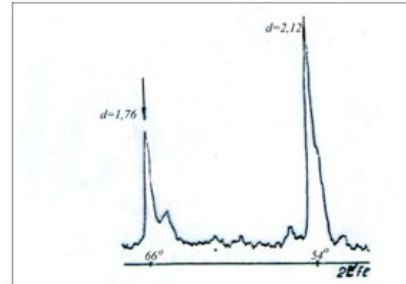
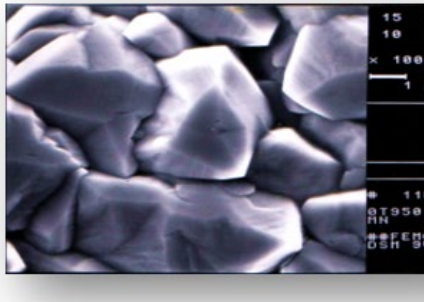
1-ელ სურ-ზე მოცემულია მანგანუმის ელექტროგამოლექვის პარციალური მრუდი ნახევრად ლოგარითმური კოორდინატებით. პარციალურ მრუდზე ჩანს ოთხი დამახასიათებელი უბანი: A უბანი: დამახასიათებელია მსხვილკრისტალური γ -მანგანუმის მოდიფიკაციისთვის; რენტგენოსტრუქტურული მეთოდის გამოყენებით დადგინდა, რომ მიღებული ნალექი წარმოადგენს მაღალი დახვეწილობის ხარისხის მქონე მანგანუმის კრისტალურ გისოსს. კათოდური პოტენციალის ზრდა იწვევს სტრუქტურის კრისტალების ზომის შემცირებას და რენტგენოგრაფიაზე ჩანს, α - და γ -მანგანუმის მოდიფიკაციების თანაარსებობას B უბანში. C უბანზე რენტგენოგრაფიაზე მკვეთრად გამოსახულია მანგანუმის α -მოდულიზაცია. ამ უბანზე დენითი გამოსავალი არ არის დამოკიდებული დენის სიმკვრივეზე.

დური პოტენციალის ზრდა იწვევს სტრუქტურის კრისტალების ზომის შემცირებას და რენტგენოგრაფიაზე ჩანს, α - და γ -მანგანუმის მოდიფიკაციების თანაარსებობას B უბანში. C უბანზე რენტგენოგრაფიაზე მკვეთრად გამოსახულია მანგანუმის α -მოდულიზაცია. ამ უბანზე დენითი გამოსავალი არ არის დამოკიდებული დენის სიმკვრივეზე.

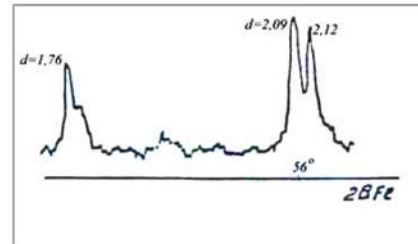
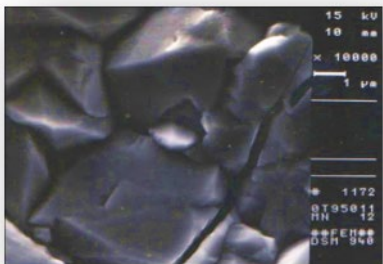


სურ. 1. წყალბადის (ტაფელის უბანი) -1 და მანგანუმის -2 ელექტროგამოლექვის პარციალური მრუდები მანგანუმის ნალექების მიკროსურათებით და რენტგენული სპექტრებით

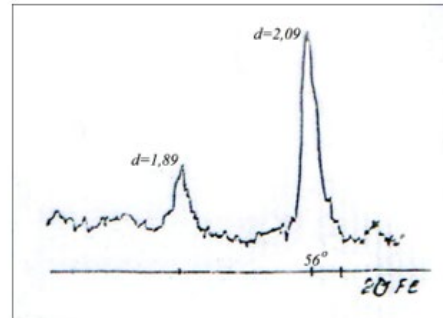
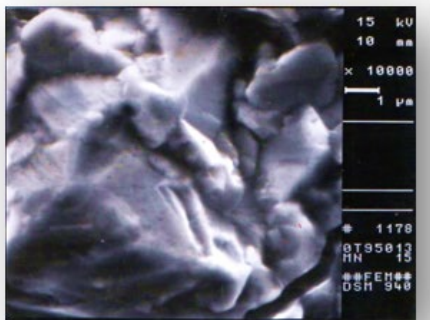
მანგანუმის მარცვლის ზომები, რომლებიც შეესაბამება A,B და C უბნებს მოყვანილია 2,3,4 სურათებზე:



სურ. 2. E= -1,3ვ (უბანი A); მსხვილკრისტალური ელექტროლიზური მანგანუმის γ -მოდისფიკაცია



სურ. 3. E= -1,35ვ (უბანი B); ელექტროლიზური მანგანუმის γ - და α -მოდისფიკაციების ნარევი



სურ. 4. E= -1,45ვ (უბანი C); α -მოდისფიკაციის მანგანუმის ნახევრად ამორფული სტრუქტურა

კრისტალის სტრუქტურაზე მყარი სხეულის კრისტალის სუბლიმაციის წნევის დამოკიდებულებიდან ჯიბს-ტომპსონის განტოლების თანახმად გამომდინარეობს, რომ მეტასტაბილური წახნაგდაცენტრებული კლასტერის თავისუფალი ენერგია შესაძლებელია იყოს უფრო დიდი, ხოლო ზედაპირის ენერგია უფრო მცირე, ვიდრე მანგანუმის α -მოდისფიკაციის კლასტერის შესაბამისი სიდიდეები.

ცნობილია, რომ კრისტალის ზომაზე (r) დამოკიდებულია γ - ფაზის მოდიფიკაციის თავისუფალი ენერგია და ორთქლის დრეკადობა. თერმოდინამიკური ანალიზიდან გამომდინარეობს, რომ r სიდიდის დაბალ მნიშვნელობებს შეესაბამება მაღალი ზედაპირული ენერგიის მქონე მეტასტაბილური γ -მოდისფიკაციის ფაზა, რომლის წარმოქმნის თავისუფალი ენერგია დაბალია. r -ის მაღალ მნიშვნელობაზე

უფრო სტაბილურია კუბური ფაზა. ანალიზის შედეგები მიუთითებს T_c კრიტიკული ტემპერატურის არსებობაზე. კრიტიკული ტემპერატურის ქვევით კრისტალდება მხოლოდ ჰექსაგონალური ფაზა, ხოლო $T > T_c$ პირობებში ჰექსაგონალური ფაზა ტრანსფორმირდება სტაბილურ α -ფაზად.

ნალექის სტრუქტურა, მორფოლოგია და პოსტ-გამოლექვის ფაზური გარდაქმნების კინეტიკა შესწავლილია სხვადასხვა ტემპერატურის პირობებში. სტაბილური და არასტაბილური ფაზების $\Delta G(n)$ თავისუფალი ენერჯის, σ ზედაპირული ენერჯის და P სუბლიმაციის წნევის ურთიერთდამოკიდებულებას შეისწავლის თერმოდინამიკური ანალიზი. უსასრულოდ დიდი კრისტალის მარტივი კრისტალოგრაფიული ფორმის თვისებების ზოგადი თერმოდინამიკური განხილვის ანალიზიდან [5,6,7] გამომდინარეობს, რომ არასტაბილური წახნაგდაცენტრებული და სტაბილური კუბური ფაზების თანაარსებობის შემთხვევაში:

$$\Delta G(n)_{hex\infty} > \Delta G(n)_{cub\infty} \quad \sigma_{hex} < \sigma_{cub} \quad \text{და} \\ P_{hex\infty} > P_{cub\infty}$$

სუბლიმაციის წნევა მცირდება კრისტალის ზედაპირული ენერჯის ზრდასთან ერთად. ელექტროლიზური მანგანუმის სტაბილური და არასტაბილური ფაზებისთვის მართებულია ჯიბსი-ტომპსონის შემდეგი განტოლებები:

$$RT \ln \frac{P_{hex,r}}{P_{hex\infty}} = \Delta G(n)_{hex,r} - \Delta G(n)_{hex\infty} = \frac{2M\sigma_{hex}}{r\rho_{hex}}$$

$$RT \ln \frac{P_{cub,r}}{P_{cub\infty}} = \Delta G(n)_{cub,r} - \Delta G(n)_{cub\infty} = \frac{2M\sigma_{cub}}{r\rho_{cub}}$$

სადაც n მოლეკულური მასაა, ρ – შესაბამისი ფაზის სიმკვრივე, r – კრისტალის რადიუსი.

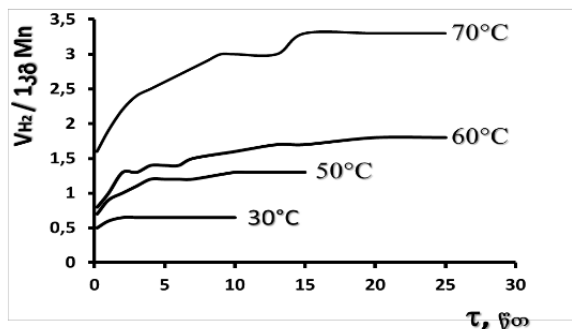
კვლევის მეთოდოლოგია

მაღალი სისუფთავის ხსნარის მისაღებად გამოყენებულია სამჯერ გადაკრისტალებული მანგანუმის სულფატი და ორჯერ გადაკრისტალებული ამონიუმის სულფატი. შემდეგ ელექტროლიტი მუშავდებოდა ელექტროლიზით, 20 საათის განმავლობაში. ელექტროლიტი მიიჩნეოდა სუფთად, თუ ალუმინის ზედაპირზე, 0.001ა/სმ^2 დენის სიმკვრივის პირობებში მანგანუმი გამოილექებოდა 90% დენის გამოსავლით. მანგანუმის კათოდური პარციალური მრუდები გადაღებულია პლატინის კათოდზე, რომლის ზედაპირის ფართობი შეადგენდა $0,5\text{ სმ}^2$. ცდის წინ 15–20 წუთის განმავლობაში კათოდი ივარებოდა ლითონური მანგანუმის ფენით. მინარევების კონცენტრაცია ელექტროლიტში დგინდებოდა ინდუქტიურად ბმული პლაზმური ემისიური სპექტრომეტრის მეთოდით. მანგანუმის ელექტროგამოლექვის სიჩქარე გამოთვლილია კათოდის მასის სიდიდის ცვლილებიდან. ვოლუმეტრიული მეთოდით ფიქსირდებოდა გამოყოფილი წყალბადის მოცულობა. რენტგენული დიფრაქტომეტრის მეთოდის გამოყენებით ტარდებოდა ფაზური ანალიზი. ოქეელექტრონული სპექტრომეტრის მეთოდით შეისწავლებოდა ნალექში მინარევების განაწილება; ნალექის მორფოლოგია დგინდებოდა სკანირებადი ელექტრონული სპექტრომეტრის მეთოდით. ელექტროლიტში მანგანუმის იონები განისაზღვრებოდა ფოლგარდის, ხოლო ამონიუმის იონების რაოდენობრივი ანალიზი – ფორმალდეჰიდური მეთოდებით.

ექსპერიმენტების შედეგად მიღებული

მონაცემები

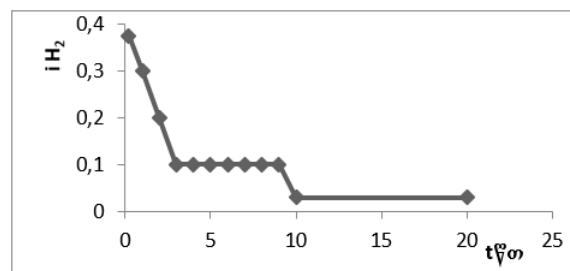
γ-მოდულიფიკაციის მანგანუმიდან წყალბადის თერმოდესორბცია შესწავლილია 30-70°C-ზე ტემპერატურის დიაპაზონში (სურ. 5) .



სურ. 5. 1კგ ელექტროლიზურ γ-მანგანუმზე გამოყოფილი წყალბადის მოცულობა (მლ)

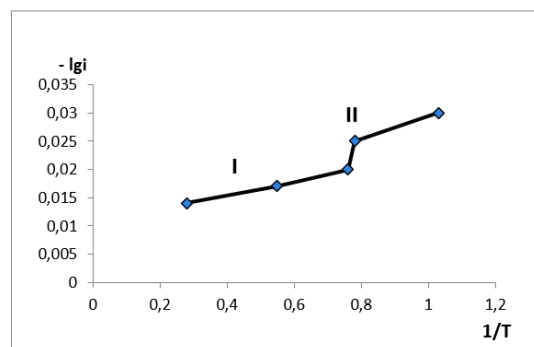
გამოყოფილი წყალბადის მოცულობა იმატებს ტემპერატურის ზრდასთან ერთად; მაქსიმალურ მნიშვნელობას წყალბადის გამოყოფა აღწევს 70°C-ზე. წყალბადის გამოყოფის სიჩქარის დამოკიდებულება დროზე გაანგარიშებული იყო მიღებული მონაცემების საფუძველზე (სურ. 5). წყალბადის გამოყოფის კინეტიკის მექანიზმი, რომელიც ხასიათდება რამდენიმე უბნით, რთულია: წყალბადის გამოყოფა მაღალი სიჩქარით მიმდინარეობს პირველი 3 წუთის განმავლობაში, რაც შესაძლოა აიხსნას ადსორბირებული წყალბადის გამოყოფასთან. მანგანუმის ნალექის სტრუქტურული ცვლილებებით შეიძლება აიხსნას შემდგომი პლატო. გარდამავალი უბნის შემდეგ მიღებული პლატო შეესაბამება ლითონური მანგანუმის α-მოდულიფიკაციას. პლატოს არსებობა შესაძლებელია აიხსნას ელექტროლიზური მანგანუმის ჰიდრიდის (ე.წ. მანგანუმის γ-მო-

დიფიკაცია) ამავე ლითონის სტაბილურ α-მოდულიფიკაციად გადასვლის პროცესით (სურ. 6).



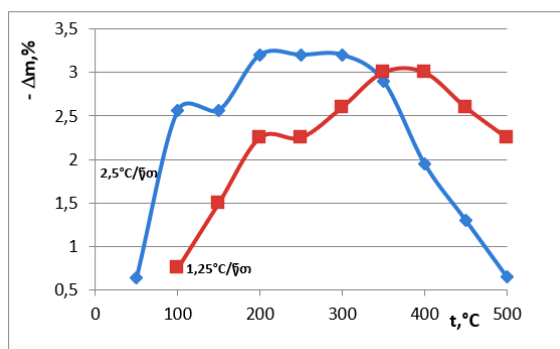
სურ. 6. ვოლუმეტრიული მეთოდის შედეგები, მიღებული 70°C -ზე

მოყვანილი მონაცემების საფუძველზე გაანგარიშებულია აქტივაციის ენერჯია (სურ. 7): I მონაკვეთზე ტოლია 3.98 ჯ/მოლ, ხოლო 5.41 ჯ/მოლ აქტივაციის ენერჯია შეესაბამება II მონაკვეთს.



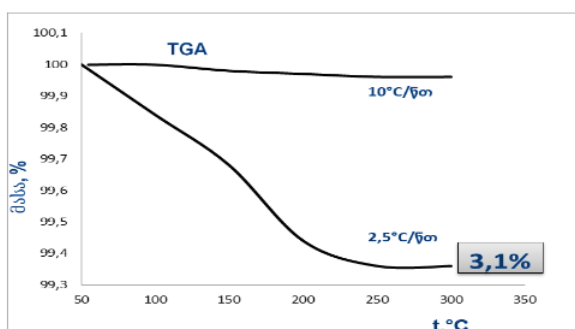
სურ. 7. წყალბადის გამოყოფის სიჩქარის დამოკიდებულება აქტივაციის ენერჯიაზე

დიფერენციული თერმოგრაფიმეტრიისა და სკანირებადი დიფერენციული კალორიმეტრიის მეთოდების გამოყენებით შეფასებული იყო ლითონური მანგანუმის თერმოდგრადობა. ელექტროლიზური ლითონური მანგანუმის მასის ცვლილება 25 და 0°C ტემპერატურებზე მოცემულია 8, 9 სურ-ებზე.

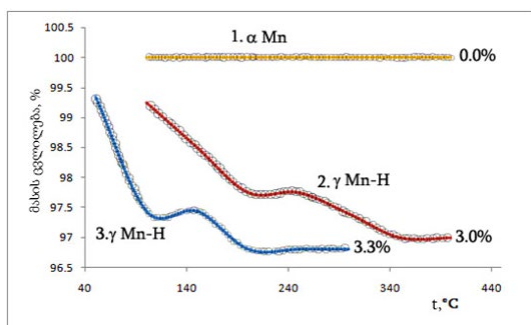


სურ. 8. 0°C-ზე მიღებული მანგანუმის მასის ცვლილება

ნიმუშის გაცხელებისას 10 °C/წთ-ში მანგანუმის ნალექის მასის ცვლილება TGA მრუდზე არ ფიქსირდებოდა (სურ. 9).



სურ. 9. გაცხელების სხვადასხვა სიჩქარეზე მანგანუმის ნიმუშის მასის ცვლილება

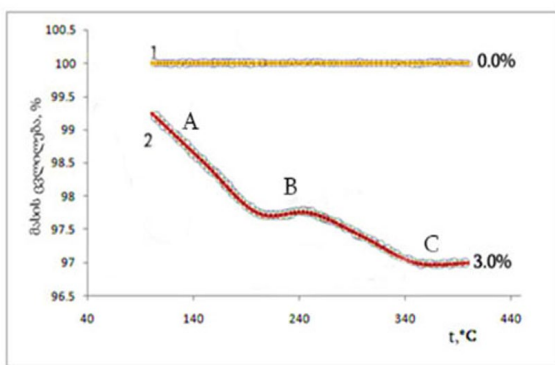


სურ. 10. α- და γ- მოდიფიკაციების მანგანუმის ნალექის თერმოგრავიმეტრიული ანალიზის შედეგები. ტემპერატურა იცვლებოდა 2,5°C/წთ (1,2) და 1,25 °C/წთ (3) სიჩქარით

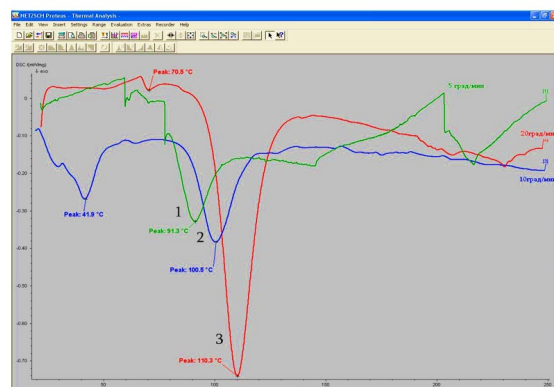
თერმოგრავიმეტრიული მეთოდის გამოყენებით შესწავლილი იყო სტაბილური მანგანუმისა და მანგანუმის ჰიდრიდის მასის ცვლილება (სურ. 10).

3%-ანი მასის კლება შეინიშნება მანგანუმის ჰიდრიდის შემთხვევაში. მანგანუმის α-მოდიფიკაციის ნიმუშის მასის კლება არ ფიქსირდება მოცემულ ტემპერატურულ ზღვრებში.

მანგანუმის ჰიდრიდი, რომელიც მიღებულია დაბალი ტემპერატურის პირობებში, სტაბილურია და ინერტული აირის გარემოში ერთი საათის განმავლობაში 50 °C ტემპერატურაზე არ იცვლის სტრუქტურას. შედარებისთვის ოთახის ტემპერატურაზე მიღებული γ- მოდიფიკაციის მანგანუმი ანალოგიურ პირობებში შენახვისას რამდენიმე წუთში გადადის მანგანუმის α-მოდიფიკაციაში. თერმოგრამა ტემპერატურის წრფივი ცვლილებით გადაღებულია ფაზური გადასვლების კანონზომიერებების შესწავლის მიზნით. მიღებული მონაცემებიდან გამომდინარეობს (სურ. 11), რომ თერმული მდგრადობისათვის დამახასიათებელია სამი ძირითადი უბანი: A უბანი - სწრაფი მასის ვარდნა. მასის კლება შეიძლება აიხსნას მანგანუმის ნიმუშზე ნესტისა და ელექტროლიტის ხსნარის ნარჩენების აორთქლებით. ტემპერატურის შემდგომი გაზრდა არ ცვლის ნიმუშის მასას (B პლატო). C უბანზე მანგანუმის ნიმუშის მასა მაქსიმალურად იკლებს. მანგანუმის ნიმუშის დაბალ თერმომდგრადობაზე მიუთითებს მასის შემდგომი ვარდნა. ეს მოვლენა შეიძლება აიხსნას ნალექში არსებული მინარევების დაშლით. 350 °C-ზე მიიღწევა ჯამური მასის კლება, რომელიც შეადგენს 3%-ს. შემდგომი ტემპერატურის ზრდა (400°C-მდე) იწვევს ნიმუშის მასის მატებას, რაც შეიძლება აიხსნას ოქსიდების წარმოქმნით.

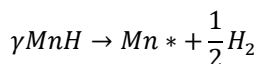


სურ. 11. თერმოგრავიმეტრიული ანალიზით მიღებული მონაცემები: 1-მანგანუმის სტაბილური α-მოდისფიკაცია; 2 -γ-ფაზა (მანგანუმის ჰიდრიდი). V_{რც} = 2,5°C/წთ



სურ. 12. სკანირებადი დიფერენციალური კალორიმეტრის მეთოდით მიღებული მონაცემები. 1- 5°C /წთ; 2-10°C /წთ 3- 20°C /წთ

მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ დაბალი გადაძაბვების პირობებში წარმოიქმნება მანგანუმის ჰიდრიდი, ხოლო შედარებით მაღალ ტემპერატურაზე მანგანუმის γ-ფაზა (ჰიდრიდი) განიცდის ფაზის ტრანსპორმაციას წყალბადის გამოყოფით:

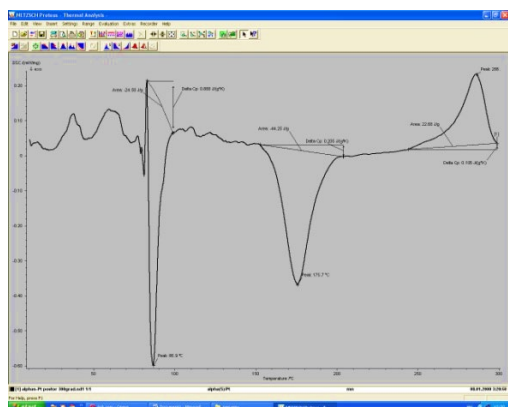


სკანირებადი დიფერენციალური კალორიმეტრის მონაცემები ადასტურებს ზემოთ მოყვანილი დასკვნების მართებულობას (სურ. 12).

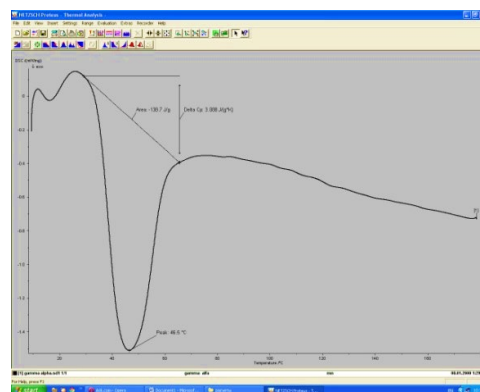
ენდოთერმული პიკები აღინიშნება <70°C ტემპერატურებზე. პიკების წარმოქმნა აიხსნება ნალექის მასიდან ადსორბირებული წყლის და აორთქლე-

ბული თხევადი ფაზის (ელექტროლიტის) მოშორებით. 70,5°C-ზე მიღებული მცირე ეგზოთერმული პიკი (20°C/წთ), სავარაუდოდ დაკავშირებულია მანგანუმის ფაზურ ტრანსფორმაციასთან, კერძოდ, მანგანუმის ჰიდრიდის სტაბილურ α-ფაზაში გადასვლასთან. ტემპერატურის ზრდის სიჩქარეზე დამოკიდებულია ენდოთერმული პიკის ინტენსივობა ($V_T = \partial V / \partial t$). თერმული დაშლის რეაქციისათვის დასაშვებია ენთალპიის პიკის ინტენსივობის ზრდა V_T -ს მნიშვნელობის ზრდასთან ერთად, რაც მიღებულია მოყვანილ მონაცემებში.

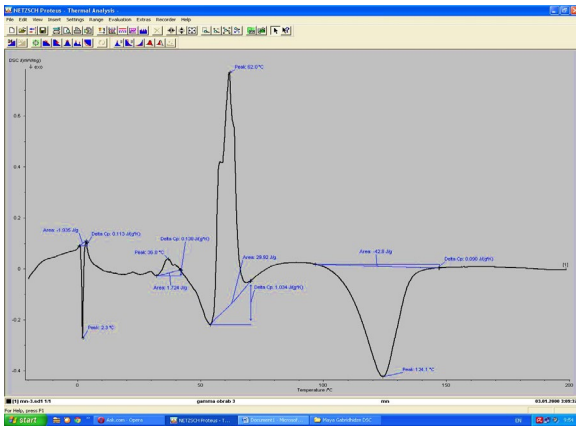
დიფერენციალური კალორიმეტრიული ანალიზით მიღებული ორიგინალური მრუდები მოცემულია 13, 14, 15, 16 სურ-ებზე.



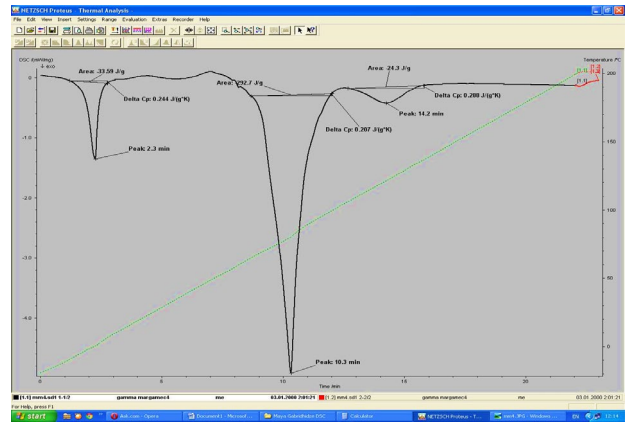
სურ. 13. მანგანუმის α-მოდისფიკაცია



სურ. 14. γ-α მოდისფიკაციაში გადასული მანგანუმი



სურ. 15. მანგანუმის γ -მოდიფიკაცია ნალექი ორმხრივად დამუშავებულია ზუმფარის ქალაღლით



სურ. 16. მანგანუმის γ -მოდიფიკაცია

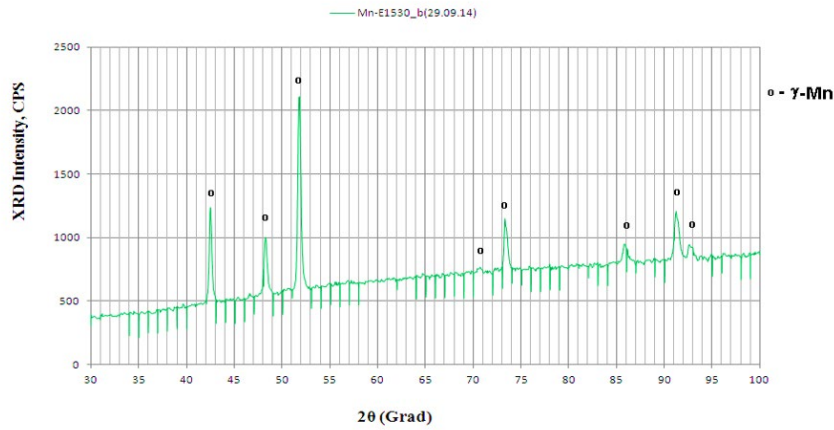
ენტალპიის, ენტროპიისა და ხვედრითი თბოტევადობის ექსპერიმენტულად განსაზღვრული სი-
დიდეები მოცემულია ცხრილში:

ცხრილი

№	ნიმუში	პიკების ტემპერატურა (C°)	ენტალპია (ჯ/გ)	ენტროპია (ჯ/გ·C°)	ხვედრითი თბოტევადობა (ჯ/გ·K)
21	მანგანუმის სტაბილური მოდიფიკაცია	87	-24,6	0,28	0,89
		176	-44,3	0,25	0,21
		286,0	22,7	0,08	0,11
32	ფაზათა ტრანსფორმაცია: γ - α ფაზაში გადასული მანგანუმი	46,5	-139	3,0	5,1
43	მანგანუმის ჰიდრიდი, რომელიც ორმხრივად დამუშავებულია ზუმფარის ქალაღლით	2,3	-1,94	0,84	0,11
		37,0	1,72	0,05	0,14
		62,0	29,9	0,48	1,03
		124,1	-43,0	0,34	0,1
54	მანგანუმის ჰიდრიდი	0,5	-33,6	67,2	0,24
		80,5	-293,0	3,6	0,21
		121	-24,3	0,2	0,3

ნიმუშების ფაზური შედგენილობა დადგინდა რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით: მანგანუმის მესრის პარამეტრებია: α -Mn $\approx 8.89\text{\AA}$; γ -Mn $\approx 2.671\text{\AA}$

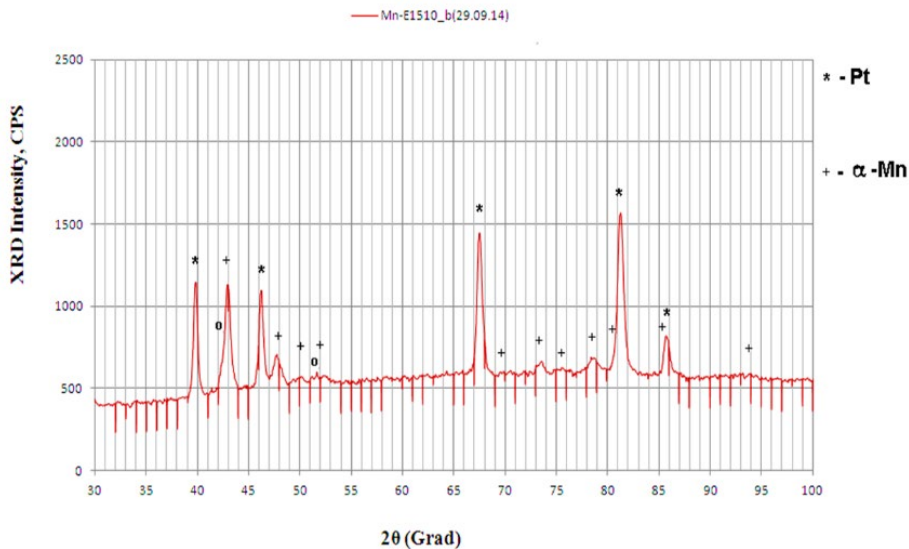
მანგანუმის ფაზურ შედგენილობაზე ტემპერატურისა და პოტენციალის გავლენა შესწავლილია რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდით (სურ. 17,18).



სურ. 17. ელექტროლიზის პირობები: $t=25^{\circ}\text{C}$, $E=-1,530\text{ვ}$;

დიფრაქციული მაქსიმუმები, რომლებიც შეესაბამება მანგანუმის ჰიდრიდს, ფიქსირდება მიღებულ დიფრაქტოგრამაზე. მანგანუმის ჰიდრიდის

მარცვლის საშუალო ზომა უტოლდება ≈ 95 ნმ-ს. α -მანგანუმის სტაბილური მოდიფიკაცია მკაფიოდ არ ფიქსირდება.

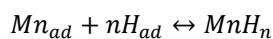


სურ. 18. ელექტროლიზის პირობები: $t=25^{\circ}\text{C}$, $E=-1,7\text{ვ}$;

დიფრაქციული მაქსიმუმები, რომლებიც შეესაბამება α -მანგანუმის მოდიფიკაციას, ფიქსირდება მიღებულ დიფრაქტოგრამაზე. მანგანუმის სტაბილური მოდიფიკაციის მარცვლების საშუალო ზომა $D(\alpha\text{-Mn}) \approx 24\text{nm}$ -ს.

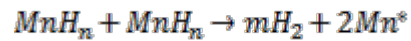
დასკვნა

მანგანუმის ჰიდრიდი წარმოიქმნება დაბალ გადაძაბვებზე, სტაბილური კუბური მანგანუმის α -სტრუქტურა კი – მაღალ გადაძაბვებზე. წყალბადის ადსორბირებული ატომისა და ლითონის ადატომის ურთიერთქმედების სიჩქარით ლიმიტირებულია წყალბადის გამოყოფის და მანგანუმის გამოლექვის ჯამური სიჩქარეები, რის შედეგადაც წარმოიქმნება მეტასტაბილური მანგანუმის ჰიდრიდი:

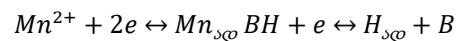


ჰიდრიდის რეკომბინაცია მიმდინარეობს შემდეგ სტადიაში, რასაც თან სდევს წყალბადის აირის გამოყოფა და α -მოდულიკაციის მანგანუმის შედა-

რებით მოუწესრიგებელი კლასტერების წარმოქმნა შემდეგი რეაქციის თანახმად:



შემოთავაზებული მექანიზმის მიხედვით ელექტროლიზის პროცესში ლიმიტირებულია მანგანუმის ჰიდრიდის წარმოქმნის ქიმიური რეაქცია. ხოლო მანგანუმის განმუხტვისა და ადატომის წარმოქმნის რეაქცია მიმდინარეობს შეუფერხებლად:



ეს გარემოება გვამღვეს შესაძლებლობას, რომ პირობითად განვიხილოთ პროცესი როგორც კვაზიწონასწორული.

ლიტერატურა

1. Song, X., Zhou, J., Shui, B., Wang, S., Wu, N. (2021). *Electrodeposition of Manganese Metal and Co-production of Electrolytic Manganese Dioxide Using Single-membrane Double-chamber Electrolysis*.
2. Beriashvili, L., Gabrichidze, M., Agladze, T. (2015). Electrode Kinetics of Manganese in Aqueous Solutions. *Georgian Chemical Journal*, 15(1), pp. 57-65.
3. Agladze, T., Gabrichidze, M., Kapanadze, L. (2003). Some laws of the electrodeposition of manganese from water electrolytes. *Georgian Engineering News*, 1, pp. 108-112.
4. Gong, J., Zangari, J. (2002). Electrodeposition and Characterization of Manganese Coatings. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(4), pp. 209-217.
5. Plieth, W., Lorenz, W.J. (1998). *Electrochemical Nanotechnology*.
6. Stransky, I.N., Kaishev, R. (1934). On the theory of crystal growth. *Advances in Physical Sciences*, 21, pp. 408-465.
7. Sirota, N.N. (1943). On two types of S-shaped curves of isothermal transformation of supercooled austenite. *Academic Reports*, 39, pp. 355-358.

UDC 621.35

SCOPUS CODE 1603

<https://doi.org/10.36073/1512-0996-2024-3-53-64>

Effect of Electrolysis Conditions on Phase Transformations of Metallic Manganese

Maya Gabrichidze Department of Chemical and Biological Engineering, Georgian Technical University, Georgia, 0160, Tbilisi, 75, M. Kostava str.

E-mail: m.gabrichidze@gtu.ge

Levan Beriashvili R. Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry, Tbilisi State University, Georgia, 0186, Tbilisi, 11, Mindeli str.

E-mail: levanberia@gmail.com

Reviewers:

J. Shengelia, Professor, Faculty of Chemical Technology and Metallurgy, GTU

E-mail: J.shengelia@gtu.ge

G. Tsurtsumia, Chief Researcher, Academic Doctor of Chemistry, R. Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry, TSU

E-mail: giglat@yahoo.com

Abstract. Electrolytic manganese crystallizes in the form of two modifications: a cubic structure with a volume-centered cubic structure (α -modification) and a metastable manganese hydride, which is erroneously attributed to the γ -modification of manganese). With an increase in the cathodic values of the electrode potential, the unstable manganese hydride passes into the stable α -modification of manganese. The article discusses the nature of the process that determines the coexistence of electrolytic manganese modifications and the laws of the phase transformation process. The influence of temperature on the structure and morphology of manganese, kinetics of electrodeposition of different phases and stages of phase transformation are studied.

Keywords: electrodeposition; corrosion; morphology; phase transformation; structure.

განხილვის თარიღი 15.04.2024

შემოსვლის თარიღი 25.04.2024

ხელმოწერილია დასაბეჭდად 26.09.2024