

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

ქეთევან კობიაშვილი

$\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  სისტემის რიგ კომპოზიციაში თერმული  
დამუშავებისას მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების  
თერმოდინამიკური ანალიზი

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად  
წარდგენილი დისერტაციის

ავტორეფერატი

თბილისი

2014 წელი

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის ქიმიურ და ბიოლოგიურ ტექნოლოგიურ დეპარტამენტში

სამეცნიერო ხელმძღვანელები: პროფ. ა.სარუხანიშვილი  
პროფ. დ.ბიბილეიშვილი

რეცენზენტები:

დაცვა შედგება 2014 წლის "-----" -----, ----- საათზე საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის სადისერტაციო საბჭოს კოლეგიის სხდომაზე, კორპუსი II, აუდიტორია ----- მისამართი: 0175, თბილისი, კოსტავას 69.

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება სტუ-ს ბიბლიოთეკაში, ხოლო ავტორეფერატის - ფაკულტეტის ვებ-გვერდზე

სადისერტაციო საბჭოს მდივანი -----

## ნაშრომის ზოგადი დახასიათება

თემის აქტუალობა. თანამედროვე ინოვაციური ტექნოლოგიების დამუშავებისას, მეტადრე მაღალი ტემპერატურის გამოყენებით, სულ უფრო ხშირად მიმართავენ სისტემებს, რომელთა საფუძველს  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO-Na}_2\text{O}$  ოთხმაგი სისტემა წარმოადგენს. ამ სისტემის გამოყენებით მიიღება მრავალი სახის ახალი მასალა-კერამიკა, მინაკერამიკა, მაკრო, მიკრო და ნანო-კომპოზიტები, სპეციალური დანიშნულების მინისებრი და მინაკრისტალური მასალები.

ჩვენი მონაცემებით ზემოაღნიშნული სისტემის საფუძველზე ახალი მასალების მიღება ძირითადად ემპირიული საშუალებებით მიმდინარეობს, რადგან არ არსებობს მეცნიერულად დასაბუთებული მონაცემთა ბაზა  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO-Na}_2\text{O}$  სისტემაში თერმული დამუშავებისას მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების და მათ შედეგად მიღებულ პროდუქტთა ფაზური შედგენილობის შესახებ, ისეთივე, როგორც არსებობს სამკომპონენტური სისტემების  $\text{SiO}_2\text{-BaO-Na}_2\text{O}$  და  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO-Na}_2\text{O}$  შემთხვევაში. თუმცა კი ამ სისტემათა შესწავლაც არც თუ მცირე ოდენობის ხარვეზებით ხასითდება.

შეუძლებელია ერთ კვლევაში გადაწყდეს აღნიშნული ოთხმაგი სისტემის როლი ზემოთ ჩამოთვლილ ყველა, მეტად ნაირსახოვან მასალათა მიღებაში. ჩვენ შევარჩიეთ მინისებრი მასალებისა და საფარების სფერო, როგორც დარგი, რომელშიც სტუ-ს ქიმიური დეპარტამენტის რიგ თანამშრომელს მრავალწლიანი კვლევებით მოპოვებული გამოცდილება გააჩნია.

$\text{BaO}$ -ს შემცველი მინების გამოყენების არეალი მე-20 საუკუნის ბოლო ათწლეულამდე ძირითადად ოპტიკური დანიშნულების ნაკეთობებით, რიგი შესარჩილი კომპოზიციებითა და დამცავი საფარებით შემოიფარგლება. მე-20 საუკუნის ბოლო ათწლეულიდან დაწყებული  $\text{BaO}$ -ს შემცველ მინამასალებსა და კომპოზიტებზე მოთხოვნა მკვეთრად გაიზარდა ინოვაციური

ტექნოლოგიების დანერგვასთან დაკავშირებით. წარმატებით არაერთი მასალა შეიქმნა და გამოიყენება თანამედროვე მოთხოვნილების პრაქტიკულად სრული დაკმაყოფილებით.

ამასთან ერთად გამოიკვეთა, მეტადრე მრავალკომპონენტური სისტემების კომპოზიციებთან მუშაობისას, რომ თითოეული ბარიუმშემცველი მასალის მისაღებად ძირითადად ექსპერიმენტული კვლევები გამოიყენება, რაც ზრდის ახალი მასალის დანერგვამდე დაყვანის ხანგრძლივობას, რომ არაფერი ვთქვათ ამ კვლევის შრომის, მასალისა და ენერგოტევადობის მნიშვნელოვანი მოცულობის შესახებ. ეს გარემოება ძირითადად დაკავშირებულია საწყისი კომპოზიციებიდან კომპოზიტის მიღებამდე მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური გარდაქმნების პროგნოზირების საშუალების არ არსებობასთან.

რთული შედგენილობის კომპოზიციებში თერმული დამუშავებისას მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესებისა და მათ შედეგად მიღებული პროდუქტების პროგნოზირება-დადგენისათვის საუკეთესო საშუალებაა ქიმიური თერმოდინამიკის შესაძლებლობათა გამოყენება. ამისათვის კი საჭიროა ფიზიკურ-ქიმიურ პროცესებში მონაწილე ნაერთთა თერმოდინამიკური თვისებების ცოდნა.

საინფორმაციო წყაროებში არსებული მონაცემები გვიჩვენებს, რომ  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  სისტემის კომპოზიციებში შემავალ ნივთიერებათა და მათი ურთიერთქმედების შედეგად მიღებულ პროდუქტთა თერმოდინამიკური პარამეტრები მეტწილად დაუდგენელია.

არ არსებობს Ba-შემცველი ბორსილიკატური კომპოზიციების მისაღებად საჭირო  $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{BaCO}_3-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{SiO}_2$  სისტემის კომპოზიციებში მაღალი ტემპერატურების ზემოქმედების შედეგად წარმართული პროცესების თერმოდინამიკური პარამეტრები. ეს კი გამოწვეულია ამ პროცესების მონაწილეთა და მათ შედეგად მიღებულ პროდუქტთა თერმოდინამიკური თვისებების მონაცემთა ბაზის არასრულით. ზემოთ მითითებული

ხარვეზების შესავსებადაა დასახული  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  სისტემის რიგ კომპოზიციებში თერმული დამუშავებისას მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების თერმოდინამიკური ანალიზი.

სამუშაოს მიზანი. სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  სისტემის რიგ კომპოზიციებში შემავალ ნივთიერებათა და მათი ურთიერთქმედების შედეგად მიღებულ პროდუქტთა თერმოდინამიკური პარამეტრების დადგენა.

მიზნის მისაღწევად ჯიბსის თავისუფალი ენერჯის მინიმუმაციის მეთოდით (ჯთემმ) სარგებლობა და შემდეგი კერძო ამოცანების გადაწყვეტა დაიგეგმა:

- ოთხმაგ და სამმაგ სისტემებში თერმული დამუშავებისას შესაძლო ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების ნუსხის შედგენა და მათში მონაწილე ნივთიერებათა თერმოდინამიკურ თვისებათა მონაცემების ბაზის შექმნა;
- ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების შესაძლებლობისა და მიმდინარეობის რიგითობის დადგენა  $\Delta G_{T,h}^0$ -სა და  $\lg K_p$  სიდიდეთა საფუძველზე.
- თეორიულად ნავარაუდევი ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების ექსპერიმენტული შემოწმება.

კვლევის ობიექტი და მეთოდები.  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  სისტემის რიგი კომპოზიციების მიღებისათვის მსოფლიო პრაქტიკის შესაბამისად, საწყის მასალებად შერჩეულ იქნა: კალცინირებული სოდა, ბარიუმის კარბონატი, ბორის მჟავა და  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -ის 0,5 მას%-ზე ნაკლები შემცველობის კვარცის ქვიშა.

ნაშრომში გამოყენებულია ქიმიური რეაქციების თერმოდინამიკური შეფასება, რომელიც აპრობირებული იყო მრავალკომპონენტთან სისტემებში მიმდინარე პროცესების არაერთ მაგალითზე. მასში შერწყმულია (ჯთემმ) ჩვენთვის სასურველ ტემპერატურულ ინტერვალში ფაზური წონასწორობის ძირითადი დებულებები და მათ შორის მდგომარეობის დიაგრამებზე

მოტანილი ინფორმაცია. ამის შედეგად ნებისმიერ ტემპერატურაზე სისტემაში მიმდინარე პროცესთა შედეგად მიღებულ პროდუქტთა ფაზურ შედგენილობაზე მსჯელობა ქიმიური შედგენილობის მინერალოგიურზე პეტროქიმიური გადაანგარიშებების გამოყენებით შეიძლება.

თერმოდინამიკურად უცნობ ნივთიერებათა თვისებების დასადგენად გამოყენებულ იქნა მეთოდები, რომლებიც თვისებათა ადიტიურობის წესის ნაირსახეობის ემპირიული ფორმულებისა და მსგავსობის პრინციპებს ემყარებიან.

თეორიული განსჯისათვის მივმართავდით პეტროქიმიური პროგნოზი-რების საშუალებებს, ხოლო კომპოზიციაში ტემპერატურის ზეგავლენით მიმდინარე მოვლენების შეფასებისადმი გამოყენებულ იქნა თერმოდინამიკურ-პეტროქიმიური მიდგომა რიგი დაზუსტებებით. დაზუსტებები ძირითადად თერმოდინამიკურად „უცნობ“ რეაგენტთა და პროდუქტთა ურთიერთქმედებათა შეფასებას შეეხებოდა.

ექსპერიმენტული კვლევისას მყარ სხეულთა შესწავლისა და მათი თვისებების დადგენის მეთოდებს ვიყენებდით. ექსპერიმენტულ კვლევაში მყარი კრისტალური და მყარი ამორფული მასალების მიღების ტექნოლოგიის ლაბორატორიული შესწავლის მეთოდოლოგიის ძირითად პრინციპებს ვეყრდნობოდით.

მეცნიერულ სიახლეთა რიცხვს მიეკუთვნება:

- კომპოზიციის შედგენილობის თეორიული დაპროექტება, სისტემაში მიმდინარე პროცესების თეორიული შეფასება, მათ შორის ერთ-ერთი კომპონენტის (ბორის მჟავას), თავისებური გარდაქმნების გათვალისწინება მათი გავლენის დადგენა და განსაზღვრა 298–873K ინტერვალში მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიურ პროცესებზე.  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  სისტემაში კომპონენტთა შორის მაღალ ტემპერატურული პროცესების და მათ შედეგად

მიღებული პროდუქტების ფაზური შედგენილობის შეფასება, პროცესთა და ფაზათა წარმოქმნის მიმდევრობის დადგენა;

- აღნიშნულ ოთხკომპონენტთან სისტემის კომპოზიციებში თერმული დამუშავებისას მიმდინარე პროცესებში შემავალ ნივთიერებათა თერმოდინამიკურ მონაცემთა ბაზის შედგენა, მათ შორის თერმოდინამიკულად უცნობი ნაერთებისათვისაც, რომელთა პარამეტრები დადგენილ იქნა სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიური სისტემის მეთოდის გამოყენებით. მყარი ხსნარებისათვის კი აღნიშნული მეთოდის რამდენადმე კორექტირებული ვარიანტით, რომელიც სიახლეს წარმოადგენს „თვისება-შედგენილობა“-ზე წრფივი დამოკიდებულების გრაფიკული ხერხით.
- ორი მინაწარმოქმნილი ოქსიდის სისტემაში არსებობის პირობებში კომპოზიციის შემადგენელთა შორის ტემპერატურების ფართო დიაპაზონში თვისებრივად ახალ ურთიერთქმედებათა, ჯიბის თავისუფალი ენერჯისა და წონასწორობის კონსტანტის ტემპერატურული დამოკიდებულების მათემატიკური გამოსახულებების დადგენა.

შედეგების გამოყენების სფერო. ნაშრომში მიღებული შედეგების გამოყენების ძირითადი სფეროებია: თერმოდინამიკის, პეტროქიმიისა და ფაზური წონასწორობის გამოყენებით საკვლევ ობიექტთან შედარებით უფრო რთულ სისტემებში თერმული დამუშავებისას შესაძლო პროცესებისა და ამ პროცესთა შედეგად მიღებული კომპოზიტების ფაზური შედგენილობების პროგნოზირება მეცნიერებისა და ტექნიკის მრავალი დარგისათვის ახალი მასალების მიღებისას.

პუბლიკაცია. დისერტაციის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია 3 სტატიასა და 1 საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენციის შრომებში.

სამუშაოს აპრობაცია. დისერტაციის შედეგები წარმოდგენილ იქნა აკ. წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტის 80 წლის იუბილესადმი მიძღვნილ საერთაშორისო სამეცნიერო – პრაქტიკული კონფერენციის შრომებში „ინოვაციური ტექნოლოგიები და თანამედროვე მასალები” ქუთაისი, 6–7 ივნისი 2013; კონფერენციისა და სტატიების თემატიკის შესახებ მონაცემი იხ.გვ.27.

დისერტაციის მოცულობა და სტრუქტურა. ნაშრომი შედგება შესავლის 2 ნაწილის (ლიტერატურის მიმოხილვა, შედეგები და მათი განსჯა). 8 თავის, 22 ქვეთავისა და დასკვნისაგან. ნაშრომის მოცულობა შეადგენს კომპიუტერზე ნაბეჭდ 165 გვერდს, ილუსტრირებულია 41 ნახაზით, 52 ცხრილით.

### შინაარსი

ლიტერატურის მიმოხილვის ნაწილში კრიტიკულად განიხილება საკითხები, რომლებიც დაკავშირებულია  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO-Na}_2\text{O}$  სისტემის შემადგენელი ნაწილების შესახებ არსებულ მონაცემთა წარმოჩინებასთან (1.1),  $\text{BaO-}$  ს შემცველი მინების შესახებ რიგი მონაცემის (1.2),  $\text{Na}_2\text{O-BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  სისტემაში შემავალი ინგრედიენტების თერმოდინამიკური თვისებების შესახებ არსებული ინფორმაციის განსჯასთან (1.3). ბეჭდითი და ვირტუალური ინფორმაციის საფუძველზე თემის აქტუალობის დადგენას, კვლევის მიზნისა და გადასაჭრელი ამოცანების ჩამოყალიბებას ეთმობა ქვეთავი 1.4.

აღინიშნება, რომ საკმაოდ დეტალურადაა შესწავლილი ორმაგი  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$  სისტემები. გარკვეულია ამ სისტემებში შემავალი კომპოზიციების მაღალტემპერატურული ქცევა, შესაძლო ნაერთების რაობა, ინვარიანტული წერტილები შედგენილობისა და ტემპერატურის მითითებით. ამის მიუხედავად, არსებობს რიგი



გაურკვევლობა, შენაერთები  $3\text{BaO}\cdot 5\text{SiO}_2$  და  $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ , დაუდგენელია ინდივიდუალური ნაერთებია თუ მყარი ხსნარები.

$\text{Na}_2\text{O}\text{-BaO}\text{-SiO}_2$  სისტემა, საუკეთესოდაა შესწავლილი და მისი კვლევის შედეგად მიღებული მონაცემებით სარგებლობამ არ უნდა გამოიწვიოს რაიმე გართულება  $\text{Na}_2\text{O}\text{-BaO}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  სისტემის ანალიზისას.

ამგვარი დასკვნის გამოტანა შეუძლებელია  $\text{Na}_2\text{O}\text{-BaO}\text{-B}_2\text{O}_3$  სისტემის შემთხვევაში. ამ სისტემის შესახებ საიმედო მონაცემების დადგენა ჩვენთვის ხელმისაწვდომ საინფორმაციო წყაროებში ვერ მოხერხდა.

საინფორმაციო წყაროებში მოტანილი ინფორმაციის კრიტიკული განხილვის შედეგად გამოტანილ იქნა შემდეგი დასკვნები :  $\text{Na}_2\text{O}\text{-BaO}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  სისტემის რიგ კომპოზიციის თერმული დამუშავებისას მიმდინარე პროცესების და ამ პროცესთა შედეგად მიღებულ ნაერთთა უმეტესობის თერმოდინამიკური პარამეტრები უცნობია, რაც აბრკოლებს აღნიშნული სისტემის საფუძველზე ახალ მასალათა მიღებას, თანამედროვე მოთხოვნილებების დასაკმაყოფილებლად, მეცნიერებისა და ტექნიკის მრავალი დარგისათვის.

სწორედ ამ ფაქტს უკავშირდება ჩვენს მიერ დასახული კვლევის ძირითადი მიზანი და მის მისაღწევად გადასაჭრელი ამოცანები.

## 2. შედეგები და მათი განსჯა

ნაშრომის მეორე ნაწილი შედგება ექვსი თავისაგან (2.1–2.6), რომლებშიც განიხილება კვლევის როგორც მეთოდოლოგიური, ისე თეორიულად და ექსპერიმენტალურად ჩატარებული ძიების საკითხები და მათ საფუძველზე მიღებული შედეგების განსჯის შინაარსი.

2.1.1 თავი ეძღვნება კვლევაში გამოყენებულ მასალებს: კალცინირებული სოდა უნდა აკმაყოფილებდეს შემდეგ ძირითად მოთხოვნას მასში  $\text{Na}_2\text{O}$ -ს შემცველობა არ უნდა იყოს 58 მას%-ზე ნაკლები. ჩვენს შემთხვევაში გამოიყენება „Sisecam“-ის კონცერნის აქციონერული საზოგადოება „მინის“

ქსნის მინის ტარის ქარხანაში ხმარებადი კალცინირებული სოდა. მასში  $\text{Na}_2\text{O}$ -ს შემცველობაა 58,48 მას%.

ბარიუმის კარბონატისადმი შემდეგი ძირითადი მოთხოვნაა წაყენებული - მასში  $\text{BaO}$  შემცველობა არ უნდა იყოს 76 მას%-ზე ნაკლები. ბორის მჟავაში არ უნდა იყოს  $\text{B}_2\text{O}_3$  <56,3 მას%.

რაც შეეხება  $\text{SiO}_2$ -ის კომპოზიციაში შემავალ მასალას - კვარცის ქვიშას, მის მიმართ მრავალი მოთხოვნაა წაყენებული, რომლებიც არა მხოლოდ ქიმიურ, არამედ გრანულომეტრულ შედგენილობას ეხება. კვლევისათვის საჭირო იყო ისეთი კვარცის ქვიშის გამოყენება, რომელშიც სილიციუმის დიოქსიდის მაქსიმალურად მაღალი შემცველობისას ყველა სხვა ოქსიდის ოდენობა არ უნდა ყოფილიყო 1,5-2 მას%-ზე მეტი.

თეორიული კვლევა (2.1.2) ეფუძნება ქიმიური თერმოდინამიკის სამი-ვე კანონიდან გამომდინარე ჯიბსის თავისუფალი ენერჯის მინიმიზაციის მეთოდს (ჯთემმ).

ჯთემმ-ის რეალიზაციისათვის გამოიყენებოდა:

- ულიხის პირველი მიახლოება;
- ულიხის მეორე მიახლოება;
- შვარცმან-ტიომკინის საშუალება;
- კლასიკურად აღიარებული თერმოდინამიკის კანონების გამაერთიანებელ განტოლებებზე დაფუძნებული მეთოდი.

ჩამონათვალში მესამე და მეოთხე რეალიზაციის საშუალება ძირითადად პირველი ორით მიღებული შედეგების შესამოწმებლად გამოიყენებოდა.

ჯთემმ-ს ვიყენებდით ფაზური წონასწორობის ძირითად დებულებებთან და გაანგარიშებათა პეტროქიმიურ საშუალებებთან შერწყმაში, რომელიც შემოთავაზებულ იქნა სტუ-ს თანამშრომელთა მიერ და ეწოდება ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების და მათი შედეგების შეფასების თერმოდინამიკურ-პეტროქიმიური მეთოდი. რეაქციათა სისრულის დასადგენად ვსარგებლო-

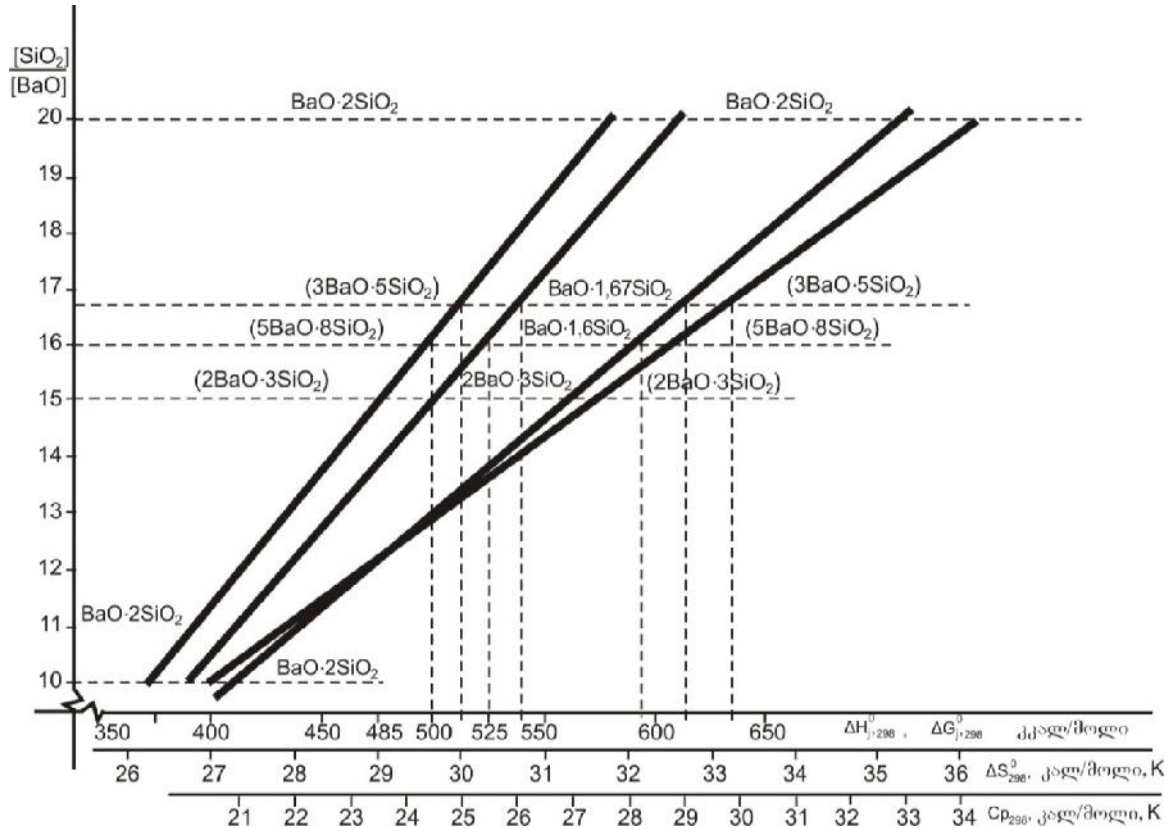
ზდით იზოთერმის განტოლებით მიღებული წონასწორობის თერმოდი-  
ნამიკური მუდმივას სიდიდითა და ნიშნით.

ექსპერიმენტული კვლევა (2.1.2.2) შეიცავდა მყარი სხეულების შესასწავლად ფართოდ გამოყენებად დიფერენციალურ-თერმულ ანალიზს (ხელსაწყო Q-1500), რენტგენოფაზურ ანალიზს (დიფრაქტომეტრი ДРОН-1,5), შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტროსკოპიას („Therm Nicolet“ ფირმის AVATAR 370 FI-IR“ ხელსაწყო). რიგ შემთხვევაში კრისტალოოპტიკური დიაგნოსტიკის მეთოდები (პოლარიზებული Labor-Lux-12 მიკროსკოპი) გამოიყენებოდა. შედეგების ანალიზისათვის ვსარგებლობდით სხვადასხვა მინერალის (ნაერთის) დიაგნოსტიკური ცნობარებით, რენტგენომეტრიული განმსა-  
ზღვრელებით, საერთაშორისო მონაცემთა ბაზებითა და სხვა საცნობარო ლიტერატურით.

საკვლევი სისტემის კომპოზიციებში შესაძლო რეაქციათა დასტის დადგენასა და რეაქციათა თერმოდინამიკურ მონაცემთა ბაზის შექმნას ეთმობა ექსპერიმენტალური ნაწილის (2) მეორე თავის პირველი ქვეთავი (2.2.1). მასში წარმოდგენილია საკვლევ ოთხკომპონენტთან სისტემაში თეორიულად შესაძლო 200-ზე მეტი რეაქცია (დისერტაციაში BaO-SiO<sub>2</sub> სისტემაში ამგვარი 49 რეაქციაა წარმოდგენილი).

რეაქციებში შემავალი ნივთიერებების თერმოდინამიკური პარამეტრების მოძიებით შეიქმნა მონაცემთა ბაზა. ძიებისას დადგინდა თერმოდინამიკურად „უცნობი“ ნივთიერებებიც. მათ შორის როგორც მარტივი, ისე რთული ბორატები, ბორ-სილიკატები და სილიკატები აღმოჩნდნენ. Ba-ის ბორატების  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$  და  $\Delta C_{p,298}$  -ის დასადგენად გამოყენებული იყო სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიური სისტემის მეთოდი (2.2.1.). სხვა თერმოდინამიკურად უცნობი ნაერთების დადგენასა და ბორის მჟავის თერმული დამუშავებისას მიმდინარე მოვლენების თერმოდინამიკური შეფასება განიხილება მეორე თავის მეორე ქვეთავში

2.2.2 (2.2.2.1,-2.2.2.3). თერმოდინამიკურად უცნობ ნაერთთა პარამეტრების დადგენა რამდენადმე კორექტირებულ ზემოთხსენებული მეთოდით განხორციელდა, ხოლო ბარიუმის სილიკატების სფეროში არსებული მყარი ხსნარებისა  $n[\text{SiO}_2]/[\text{BaO}]-\Delta H_{f,298}^{\circ}$ ,  $n[\text{SiO}_2]/[\text{BaO}]-S_{298}^{\circ}$  და  $n[\text{SiO}_2]/[\text{BaO}]-\Delta G_{f,298}^{\circ}$ ,  $n[\text{SiO}_2]/[\text{BaO}]$ ,  $n[\text{SiO}_2]/[\text{BaO}]-\Delta C_{p,298}$  დამოკიდებულებათა დადგენით (იხ.ნახ.1) უცნობ ნაერთთა დაგენილი პარამეტრები ცხრ.1-შია წარმოდგენილი



ნახ.1  $n[\text{SiO}_2]/[\text{BaO}]-\Delta H_{f,298}^{\circ}$ ,  $n[\text{SiO}_2]/[\text{BaO}]-S_{298}^{\circ}$  და  $n[\text{SiO}_2]/[\text{BaO}]-\Delta G_{f,298}^{\circ}$ ,  $n[\text{SiO}_2]/[\text{BaO}]$ ,  $n[\text{SiO}_2]/[\text{BaO}]-\Delta C_{p,298}$ -ის დამოკიდებულებები

ცხრილი 1. ნაერთთა გამოთვლილი თერმოდინამიკური პარამეტრები

ნაერთები	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ კკალ/მოლ.	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ კკალ/მოლ.	$S_{298}^{\circ}$ კალ/მოლ.·K	$\Delta C_{p,298}$ კალ/მოლ.·K
BaO·1,67SiO <sub>2</sub>	-540,63	-512,50	33,25	29,03
3BaO·5SiO <sub>2</sub>	-1621,88	-1537,50	99,75	87,08
BaO·1,6SiO <sub>2</sub>	-525,00	-497,50	32,68	28,25
5BaO·8SiO <sub>2</sub>	-2625,00	-2487,50	163,40	141,25

თავი 2.3 ეთმობა კომპოზიციებში მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების თერმოდინამიკურ შეფასებას და იწყება სისტემის კომპოზიციათა სიმრავლიდან მინისებური სხეულების მიღების პრინციპებიდან გამომდინარე კვლევისათვის საინტერესო შედეგნილობათა შერჩევით. ამგვარი სამი კომპოზიცია აღმოჩნდა იხ.ცხრ.2.

ცხრილი 2. კომპოზიციების ოქსიდური და მატერიალური შედეგნილობა

კომპ. №	ოქსიდური შედეგნილობა მოლ/მას.%				კომპოზიციის მატერიალური შედეგნილობა მას. ნაწ.				კომპოზიციის სრული ოქსიდური შედეგნილობა, მას. %.					
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	Na <sub>2</sub> O	კვარცის ქვიზა	ბორის მყვანა	Ba-ის კარბო- ნატი	კალც. სოდა	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	Na <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
I	<del>60.0</del> 54.29	<del>15.0</del> 13.48	<del>10.0</del> 20.36	<del>15.0</del> 13.87	50.7	26.1	27.8	22.3	50.825	14.815	21.185	13.175	15.45	11.51
V	<del>60.0</del> 56.47	<del>20.0</del> 21.81	<del>10.0</del> 12.01	<del>10.0</del> 9.71	57.47	38.82	15.49	16.60	57.22	21.56	11.76	9.46	10.37	17.01
VIII	<del>60.0</del> 41.63	<del>30.0</del> 28.35	<del>10.0</del> 21.31	<del>10.0</del> 8.71	41.17	51.30	27.30	14.62	41.47	28.82	21.16	8.55	12.21	22.48

არსებული მონაცემების ანალიზმა და ჩვენს მიერ ბორის მყავის დაბალ ტემპერატურებზე ინდივიდუალური და Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ის თანაობისას ქვევის თერმოდინამიკურმა შეფასებამ იხ.ცხრ.3-ში. მოგვცა უფლება დაგვეშვა 5–10 რეაქციების „შეჭრის“ შესაძლებლობა ბორის მყავისათვის ჩვეული დისოციაციის პროცესებში. შესაბამისად, ამის გამო უნდა დარღვეულიყო თხევადი ფაზის წარმოქმნის თანმიმდევრობა. თხევადი ფაზის დაბალ-ტემპერატურულ უბანში წარმოქმნის შესაძლებლობის შესაძლებელი ვარიანტების მნიშვნელოვან სიმრავლიდან თერმოდინამიკურ შეფასებათა საფუძველზე გამოთქმულ იქნა ორი დაშვება.

ამ დაშვებათა მიღება უზრუნველყოფდა პროცესთა სრულ მომგე-ბიანობას დაბალ ტემპერატურების უბანში.

პირველი დაშვება ვარაუდობდა ბორის მყავისათვის დამახასიათებელ გარდაქმნებს 298–773K ინტერვალში, მეორე დაშვება კი ითვალისწინებდა

ამავე ინტერვალში  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -ის „ჩარევას“ აღნიშნულ გარდაქმნებში მას და  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -ის გარდაქმნით მიღებულ ფაზებთან რეაგირების სახით.

ცხრილი 3. პროცესთა მომგებიანობის თერმოდინამიკური მაჩვენებლები

NN <sup>o</sup> პროცესების	პროცესები	$\Delta G^{\circ}_{P,500}$ და $lgk_{P,500}$	
		$\Delta G^{\circ}_{P,500}$ კკალ/მოლი	$lgk_{P,500}$
1	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{კრ}) \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3(\text{კრ}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ა})$	-7,35	3,23
2	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{კრ}) \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{კრ.1}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ა})$	-12,23	5,27
3	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{კრ}) \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{კრ.2}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ა})$	-5,10	2,23
4	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{კრ}) \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{კრ.3}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ა})$	-5,35	2,35
5	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{კრ}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{კრ}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3(\text{კრ}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ა}) + \text{CO}_2(\text{ა})$	-14,52	6,34
6	$2(\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})(\text{კრ}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{კრ}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3(\text{კრ}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ა}) + \text{CO}_2(\text{ა})$	-37,94	16,13
7	$4(\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})(\text{კრ}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{კრ}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3(\text{კრ}) + 12\text{H}_2\text{O}(\text{ა}) + \text{CO}_2(\text{ა})$	-68,04	29,74
8	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{კრ}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{კრ}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3(\text{კრ}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ს}) + \text{CO}_2(\text{ა})$	-2,00	0,87
9	$(\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{კრ}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{კრ}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3(\text{კრ}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ა}) + \text{CO}_2(\text{ა})$	-10,81	4,81
10	$4(\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{კრ}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{კრ}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3(\text{კრ}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{ა}) + \text{CO}_2(\text{ა})$	-18,71	8,18

შემდგომში კვლევები ჩატარდა ორივე დაშვების გათვალისწინებით სამივე კომპოზიციის ქცევის თერმოდინამიკური შეფასების გზით ტემპერატურულ ინტერვალებში 298–873K და 873–1273K. ამ კვლევათა თვალსაჩინოებისათვის ცხრ.4-ში წარმოდგენილია პირველი დაშვების გათვალისწინებით მიღებული შედეგები I კომპოზიციის შემთხვევისათვის.

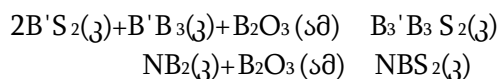
კომპოზიტი მიღებული მეორე დაშვების გათვალისწინებით შეიცავდა იგივე ფაზებს, რაც მითითებულია ცხრ.5-ში იმ განსხვავებით, რომ  $\text{L} \approx 77$ ,  $\text{SiO}_2 \approx 17$ , ხოლო  $\text{BS}_2 \approx 6$  მოლ%-ია. შინაარსით ანალოგიური, მაგრამ მეორე დაშვებით მიღებული შედეგები II-სა და III კომპოზიციების შემთხვევაში მე-6 ცხრილშია წარმოდგენილი. ამავე ცხრილში მოტანილია ე. წ. შუალედური შედგენილობაც, რაც კომპოზიციების 298–873K ინტერვალში დამუშავებით მიღებულ პროდუქტს შეესაბამება. როგორც დადგინდა მეორე დაშვების გათვალისწინება რეალურად თერმული დამუშავების შუალედური პროდუქტის შედგენილობას ცვლის. ამის მიზეზად შესაძლოა სამმაგი ნაერთთა წარმოქმნა დასახელდეს შემდეგი რეაქციების შედეგად:

**ცხრილი 4. I კომპოზიციის თერმული დამუშავებისას მიმდინარე პროცესების  
შეფასება 298-873K ინტერვალში**

შედგენილობა	კომპოზიციაში მიმდინარე გარდაქმნები, მოლი							
	რაოდ-ბა მოლი	443K I ვებექტიკა	443K II ვებექტიკა	443K III ვებექტიკა	444K ლლობა BH <sub>3</sub>	400-873K რეაქცია 6	300-873K რეაქცია 7	723K ლლობა B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ნაერთები								
SiO <sub>2</sub>	0,8438	—	—	—	—	—	—	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2112	0,0042	0,0042	0,0042	0,0042	0,0528	0,1056	0,0360
BaO	0,1409	—	—	—	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	0,2098	—	—	—	—	0,0264	0,0264	—
H <sub>2</sub> O	0,6336	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,1584	0,3168	0,1080
CO <sub>2</sub>	0,3507	—	—	—	—	—	—	—
Σ								
პროდუქტები								
NB <sub>2</sub>	—	—						
NB <sub>4</sub>	—	—						
L	—	0,0168	0,0168	0,0168	0,0168	—	—	0,0360
BH								0,1440

**ცხრილი 4-ის გაგრძელება**

კომპოზიტის შედგენილობა	შუალედური	საბოლოო შედგენილობა		შენიშვნა:
სისტემაში	სისტემის გარეთ	სისტემაში	სისტემის გარეთ	
0,8438		0,8438	—	პირობითი აღნიშვნები: NB <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; NB <sub>4</sub> - Na <sub>2</sub> O·4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; BH-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O(კრ.1); L -თხევადი ფაზა I ვებექტიკა; II ვებექტიკა; III ვებექტიკა; შუალედური შედგენილობა მიღებულია H <sub>2</sub> O- ის არსებობის გათვალისწინებით ვებექტიკებში. საბოლოო შედგენილობა მიღებულია მთელი წყლის მოცილების გათვალისწინებით და 0,0144 მოლი ამორფული B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ის მონაწილეობით ნატრიუმის ბორატების წარმოქმნაში.
—	—	—	—	
0,1409	—	0,1409	—	
0,1570	—	0,1570	—	
—	0,4752	—	0,6336	
0,2979	0,0528	0,2979	0,0528	
0,0792	—	0,0792		
0,1320	—	0,1320		
0,0672	—	0,0528		
0,1440		—	—	
1,8620	0,5280	1,7036	0,6864	
2,3900		2,3900		



ისიც დაფიქსირდა, რომ ზემოთ აღნიშნული დაშვებები სასრულ პროდუქტთა ფაზურ შედგენილობაზე პრაქტიკულად არ მოქმედებს კომპოზიციათა თერმოდინამიკურ-პეტროქიმიური კვლევის შედეგად შემდეგი დასკვნები იქნა გამოტანილი: კვლევის ამ ნაწილში ჩატარებულმა სამუშაომ ამგვარი ძიების ძირითად მიზანს მიაღწია.

ცხრილი 5. 873-1273K უბანში თერმოდამუშავების შედეგად კომპოზიცია I-ში მიმდინარე პროცესების შეფასება

შედგენილობა		რეაქციები		შედეგები		ევტექტიკები, მოლი		ლლობა 1015K	კომპოზიციის შედ-ბა, მოლი	
ნაერთები	რაო-ბა, მოლი	№11 NS <sub>2</sub> მოლი	№12 B'S <sub>2</sub> მოლი	სისტე-მაში, მოლი	სისტე-მის გარეთ, მოლი	Q+NS <sub>2</sub> +B'S <sub>2</sub> +L 995K	NB <sub>4</sub> +Q+L 948K		მოლი	მოლ%
SiO <sub>2</sub>	0,8438	0,3140	0,2818	0,2480	—	0,1575	0,0721		0,0184	1,31
BaO	0,1409	—	0,1409	—	—	↓	↓		—	—
Na <sub>2</sub> O	0,1570	0,1570	—	—	—	↓	↓		—	—
CO <sub>2</sub>	0,2979	—	—	—	0,2999	↓	↓		—	—
L	0,0528	—	—	0,0528	—	0,6969	0,2041	0,0792	1,0330	73,49
NB <sub>2</sub>	0,0792	—	—	0,0792	—	↑	↑	0,0792	—	—
NB <sub>4</sub>	0,1320	—	—	0,1320	—	↑	0,1320		—	—
Σ	1,7036					↑				
პროდუქტები						↑				
NS <sub>2</sub>	—	0,4710	—	0,4710	—	0,4710				
B'S <sub>2</sub>	—	—	0,4227	0,4227	—	0,0684			0,3543	25,20
Σ	—			1,4057	0,2979				1,4057	100,00
Σ	—			1,7036						

შენიშვნა: პირობითი აღნიშვნები: NS<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>; B'S<sub>2</sub>-BaO·2SiO<sub>2</sub>; Q-SiO<sub>2</sub>; რეაქციები: №11 - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+2Q NS<sub>2</sub>+ CO<sub>2</sub>; №12-BaCO<sub>3</sub>+2Q B'S<sub>2</sub>+ CO<sub>2</sub>; ისრებით მითითებულია კომპონენტები, რომლებიც მონაწილეობენ ევტექტიკების წარმოქმნაში

მან ჩამოაყალიბა გამოსაკვლევ კომპოზიციათა შედგენილობების ზღვრებში ტექნოლოგიებისათვის მეტად მნიშვნელოვანი, შეიძლება ითქვას საკვანძო, კითხვებზე პასუხი-როდის, რომელ ტემპერატურულ ინტერვალში მიიღება კომპოზიტი თხევადი ფაზის მნიშვნელოვანი ოდენობით, რა ბუნების კრისტალური ფაზა და რა რაოდენობით ითხოვს გახსნას არსებულ ნაღონებში და რა ენერგეტიკული დანახარჯებია საჭირო კომპოზიციების სრულად ნაღონებში გადასვლისათვის.



ცხრილი 6. 2 და 3 კომპოზიციების შუალედური და საბოლოო შედგენილობის შემაჯამებელი მონაცემები

კომპოზიტი 2				კომპოზიტი 3			
შუალედური შედგენილობა		საბოლოო შედგენილობა		შუალედური შედგენილობა		საბოლოო შედგენილობა	
ნაერთები	რაოდ-ობა/მოლი	მოლი	მოლ%	ნაერთები	რაოდ-ობა/მოლი	მოლი	მოლ%
SiO <sub>2</sub>	0,9364	0,4417	29,70	SiO <sub>2</sub>	0,5089	0,3159	22,20
BaO	0,0668			BaO	0,0147		
Na <sub>2</sub> O	0,1033			CO <sub>2</sub>	0,0147		
CO <sub>2</sub>	0,1701			NB <sub>4</sub>	0,2115		
NB <sub>2</sub>	0,0987			NB <sub>2</sub>	0,0924		
NB <sub>4</sub>	1,0000			NS <sub>2</sub>	0,1968		
B'B <sub>2</sub>	0,0359			B'B	0,1458		
L	0,1441			B'B <sub>2</sub>	0,0760		
Σ	1,3874			B'S <sub>2</sub>	0,0760		2,69
პირობითი აღნიშვნები: B'B <sub>2</sub> - BaO·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B'B- BaO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				L	0,0506	1,0691	75,11
				Σ	1,3874	1,4233	100,00

ამ კითხვებზე პასუხი შეიძლება მოიძებნოს თეორიული კვლევების საფუძველზე, ჩვენს მიერ ქვემოთ შემოთავაზებულ კომპოზიციებში მაღალტემპერატურულ პროცესთა სქემაში.  $B_2O_3 \cdot 3H_2O + BaCO_3$ ;  $Na_2CO_3 + SiO_2$  შედგენილობის კომპოზიციებში 298–1573K ინტერვალში გახურებისას მიმდინარე პროცესების სქემა:

- **298–403K** ჰიგროსკოპული წყლის მოცილება
- **403–773K** ბორის მჟავის გარდაქმნები, თხევადი ფაზის წარმოქმნა, ურთიერთქმედება ორთობორის და მეტაბორის მჟავებს, კალცი-ნირებულ სოდასა და ბარიუმის კარბონატს შორის, შესაბამისი ბორატების წარმოქმნით.
- **773–1073K** კომპოზიციის კარბონატული შემადგენლების კვარცთან ურთიერთქმედებით შესაძლებელია სამოქსიდურ ნაერთთა

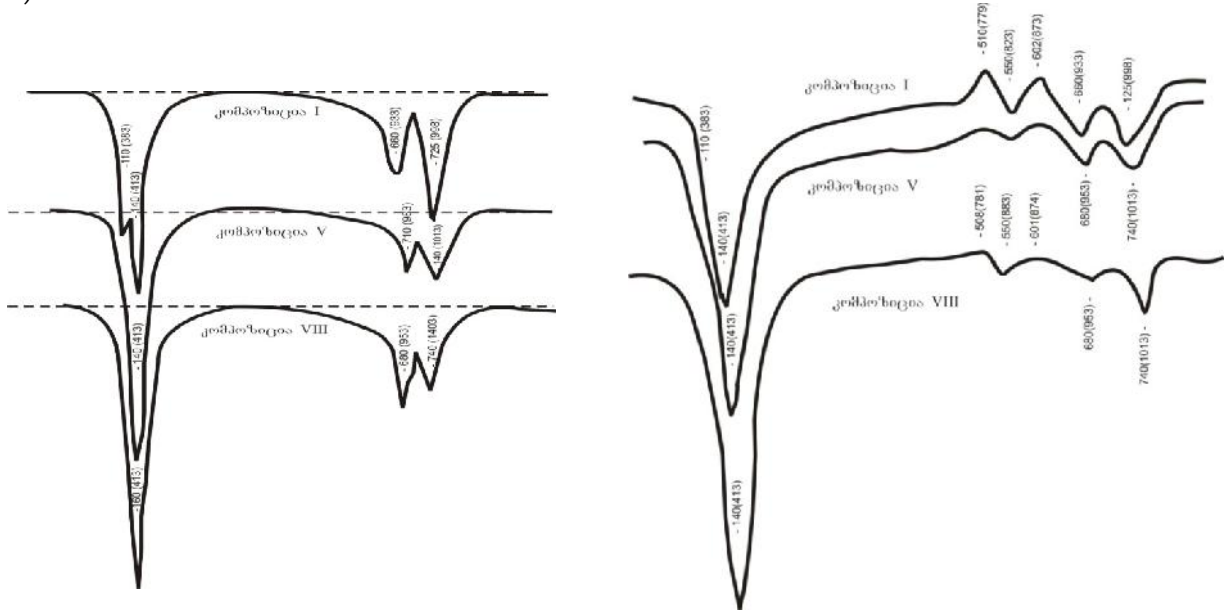
წარმოქმნა ბორატებისა და სილიკატების ურთიერთქმედებათა გამო. SiO<sub>2</sub>-ის უმეტესი ნაწილი ურთიერთქმედებაში არ შედის.

- **973–1273K** თხევადი ფაზის რაოდენობის მატება წარმოქმნილი სილიკატების, ბორატების და ბოროსილიკატების მიერ ევტექტიკების და მათი დნობის გამო, მასა უნდა ხასიათდებოდეს ძირითადად ამორფული მდგომარეობით (70–77%) მასში გაუხსნელი SiO<sub>2</sub>-ის კრისტალური ჩანართებით, შესაძლებელია ამ ჩანართების სახით, სხვა კრისტალური ნივთიერებაც იყოს, უპირატესად Ba-ის დისილიკატი.
- **1273–1623K** უნდა მიმდინარეობდეს კრისტალური ჩანართების თანდათანობითი გახსნა. ზემოთ მოტანილი სქემა თეორიულად ნავარაუდები მოვლენათა განვითარების თანმიმდევრობაა და ითხოვს ექსპერიმენტულ მტკიცებულებებს, სწორედ, რომ ამ მტკიცებულებათა მოპოვებას ეთმობა ნაშრომის შემდგომი თავები.

თეორიული პროგნოზირებისა და ექსპერიმენტული კვლევების შედეგების შედარებისას შემჩნეულ მცირედ შეუსაბამობებს შეუძლიათ უმნიშვნელოდ იმოქმედონ თერმული დამუშავების შუალედურ პროცესებსა და მათ შედეგად მიღებულ პროდუქტების ფაზურ შედგენილობაზე და არა სასრული პროდუქტისა.

დიფერენციული თერმული ანალიზი (ქვეთავი.2.4) გვიჩვენებს, რომ სამივე კომპოზიციის DTG, DTA და TG მრუდები (ნახ.2,3,4) პრაქტიკულად ერთნაირი ხასიათისაა. მასის კლების მრუდები სამივე შემთხვევაში გამოსახავს ბორის მჟავის დაშლას როგორც ჩანს არა მხოლოდ წყლის მოცილებით მისი გარდაქმნების შედეგად, არამედ კალცინირებულ სოდასთან ურთიერთქმედების გამოც (ნახ.2). მაღალ ტემპერატურებზე მასის კლების მეორე მნიშვნელოვან, თუმცა უფრო მცირე ვიდრე პირველი, ეფექტია. DTG-მრუდებიც TG-თი დაფიქსირებულ მასის კლების

ტემპერატურებზე მკაფიოდ იგივე ეფექტებს, ხოლო DTA- მრუდები გარდა იმისა, რომ H<sub>2</sub>O-სა და ნაწილი CO<sub>2</sub>-მოცილების გამო ენდოეფექტს გამოსახვენ, ხასიათდებიან კიდევ რიგი ენდოეფექტებით ტემპერატურულ უბნებში, რომლებიც როგორც სისტემის კომპონენტთა ურთიერთქმედების, ისე თხევადი ფაზის წარმოქმნასთან უნდა იყვნენ დაკავშირებული (ნახ.2 და 3)



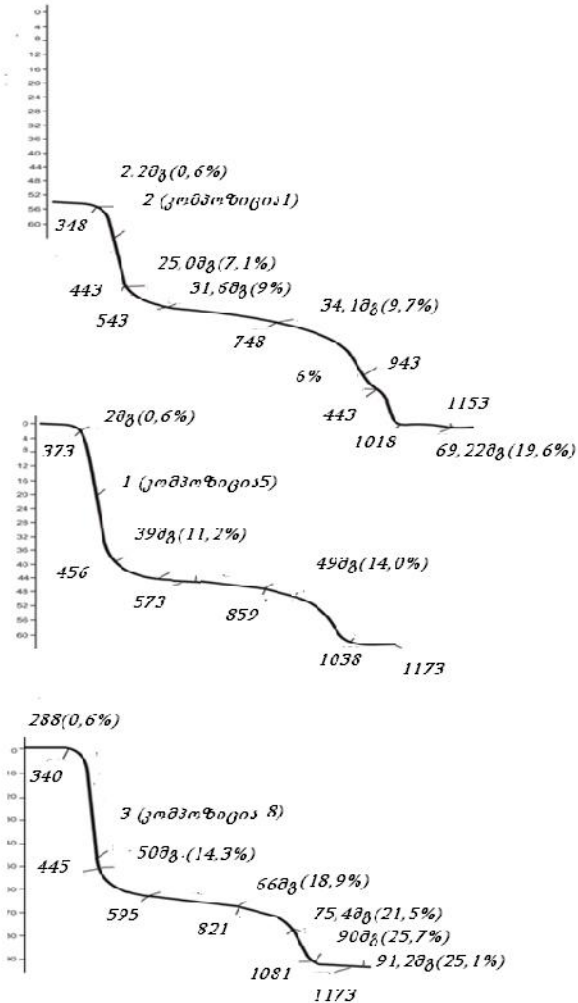
ნახ.2.I,V, VIII კომპოზიციების DTG მრუდები      ნახ.3.I,V,VIII კომპოზიციების DTA მრუდები

თერმული მრუდების ერთნაირი ხასიათის ფონზე შეიძლება რიგი განსხვავებების შემჩნევა.

I კომპოზიციისათვის დაბალტემპერატურულ უბანში DTG-ენდოეფექტის დუპლეტია, რაც, როგორც ჩანს, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ის სხვა კომპოზიციასა შედარებით კალცინირებული სოდის სიჭარბით, ხოლო ბორის მჟავის ნაკლებობითაა გამოწვეული (იხ.ცხრ.2).

ამავე მრუდზე მაღალტემპერატურათა უბანში არსებული მასის კლების ორი ეფექტი, მეტადრე მეორე, მეტი ინტენსიურობით გამოისახება, ვიდრე დანარჩენი ორი კომპოზიციის შემთხვევაში მეტი სიმკვეთრით ამ ტემპერატურულ ინტერვალში DTA-მრუდზე არსებული ენდოეფექტებიც

გამოისახებიან, რაც შესაძლოა, Ba-ის კარბონატის მაღალ შემცველობასთანაა დაკავშირებული.



ნახ. 4. I, V, VIII კომპოზიციების TG მრუდები

ენდოთერმული ეფექტების DTA-მრუდზე, როგორც აღინიშნა  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -სა და  $\text{BaCO}_3$ -ის ბორისა და სილიციუმ-შემადგენლებთან ურთიერთქმედებისა და ევტექტიკების წარმოქმნის შედეგია. მაშინ გასაგებია მათი სიმკვეთრის შემცირება I-დან III კომპოზიციაზე გადასვლისას, რადგან მე-III კომპოზიციაში  $\text{SiO}_2$ -ის მინიმალური, ხოლო  $\text{B}_2\text{O}_3$ -ის მაქსიმალური ოდენობაა.

თერმული ანალიზით მიღებული მონაცემების თეორიულად მიღებულებთან შედარება ნათლად მხოლოდ იმაზე მიგვითითებს, რომ სამივე კომპოზიციაში ერთნაირი თუმცა კი სხვადასხვა ინტენსიურობის პროცესები მიმდინარეობს.

თერმული ანალიზის საფუძველზე იმის თქმაც შეიძლება, რომ დაბალი ტემპერატურების უბანში, გარდა  $H_3BO_3$ -ის გარდაქმნების მიმდინარეობს მისი ურთიერთქმედება  $Na_2CO_3$ -თან, ხოლო 1273K-ის სიახლოვეზე კომპოზიციები პრაქტიკულად მთლიანად ამორფული მასის სახითაა.

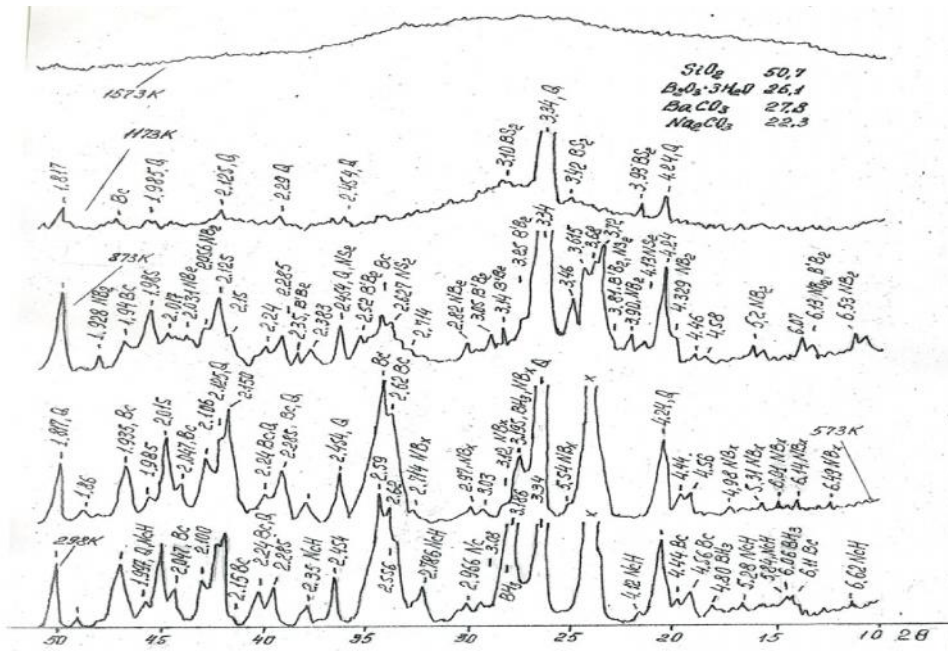
უფრო მეტი ინფორმაციის მომტანი აღმოჩნდა კომპოზიციათა და მათი სხვადასხვა ტემპერატურაზე თერმული დამუშავებით მიღებული პროდუქტების დიფრაქტოგრამები (ნახ. 5–7).

დიფრაქტოგრამებზე დაფიქსირებული  $d_{hkl}$ -ხაზები ნათლად მიგვითითებენ, ძირითადად იმ ფაზათა გამოყოფას, რომლებსაც ვვარაუდობდით თეორიული გათვლებით. თუმცა აქაც არის მცირედი შეუსაბამობები.

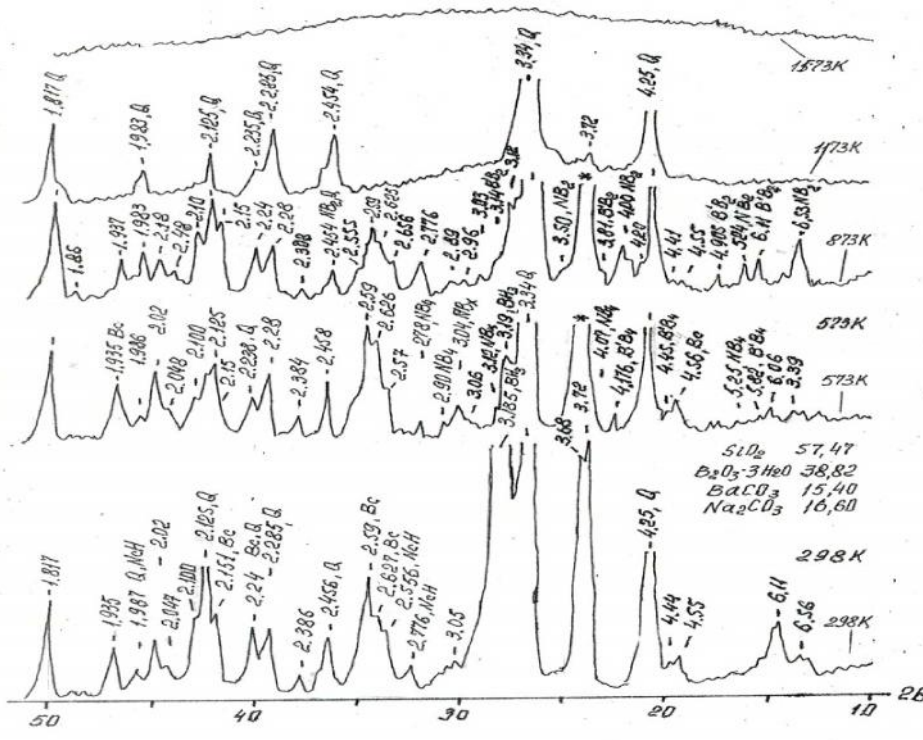
1173K-ზე დამუშავებით მიღებულ პროდუქტებში (კომპოზიტებში) არსებული ფაზები თითქმის სრულად შეესაბამებიან ნავარაუდევებს, თერმული დამუშავების ტემპერატურებზე კომპოზიტებში გარდა ამ ფაზებისა მცირე ოდენობით სხვა სტექიომეტრიის მქონე ბორატები და სილიკატებიც ფიქსირდებიან.

იწ-სპექტოსკოპიამ (ნახ. 8–10) ძირითადად დაადასტურა თეორიულად ნავარაუდევი შედეგები, თუმცა კი მიგვითითა, რომ შუალედური პროცესების შედეგად შეიძლება წყალშემცველი Na-სა და Ba-ის ბორატების წარმოქმნაც, რაც თეორიული განხილვისას მხედველობაში არ იყო მიღებული.

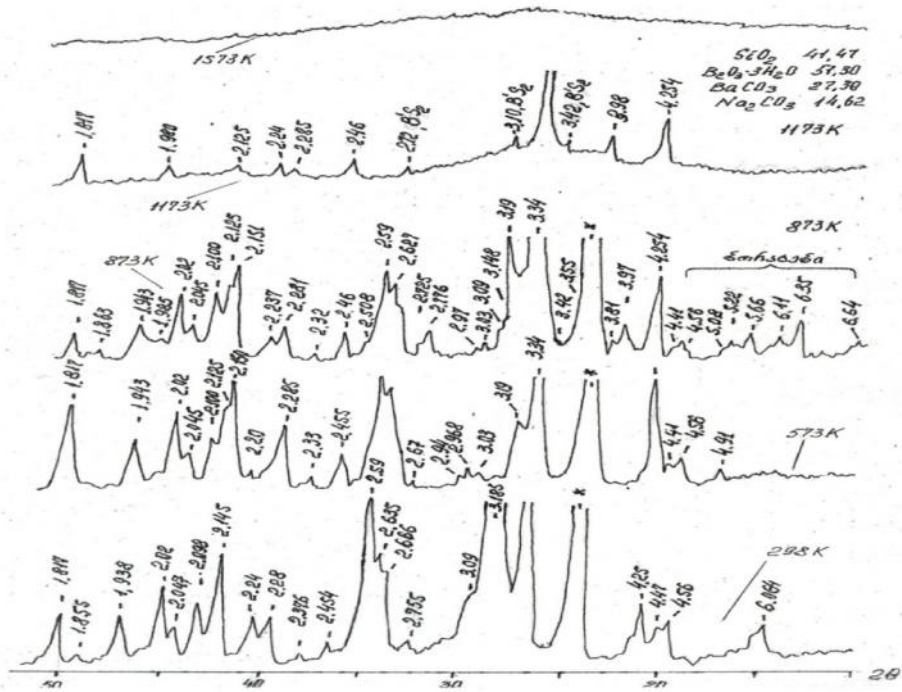
ამის გარდა ისიც ირკვევა, რომ ბორის მჟავა სრულად არ ქრება 573K-ზე და მისი მცირედი ნაწილი 873K-ზეც რჩება.



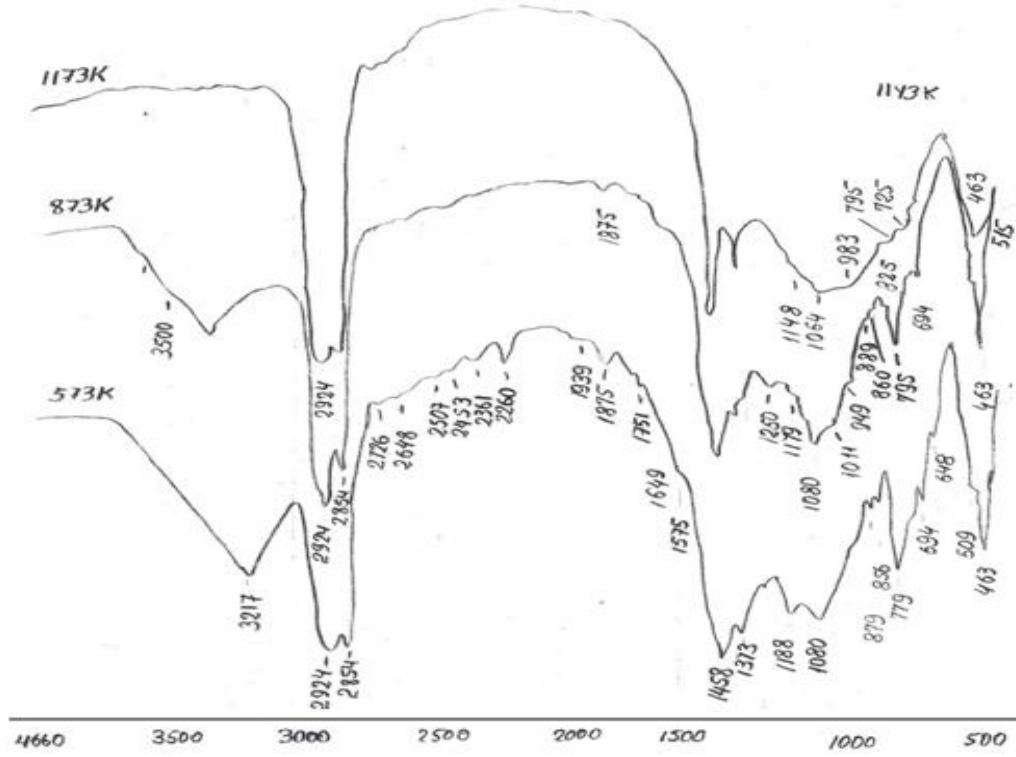
ნახ.5. I კომპოზიციის დიფრაქტოგრამები სხვადასხვა ტემპერატურულ ინტერვალში \*აქ და სხვაგან  $NcH-Na_2CO_3 \cdot H_2O$ ,  $Nc-Na_2CO_3$ ,  $Bc-BaCO_3$ ,  $Q-SiO_2$ ;  $BH_3-B_2O_3 \cdot 3H_2O$ ;  $NB_3$ -გაურკვეველი სტექიომეტრიის  $Na$ -ის ბორატები;  $NB_2-Na_2O \cdot 2B_2O_3$ ;  $NB_4-Na_2O \cdot 4B_2O_3$ ;  $B'B_2-BaO \cdot 2B_2O_3$ ;  $B'S_2-BaO \cdot 2SiO_2$ ; \*იხ.ნახ.5-7-ზე.



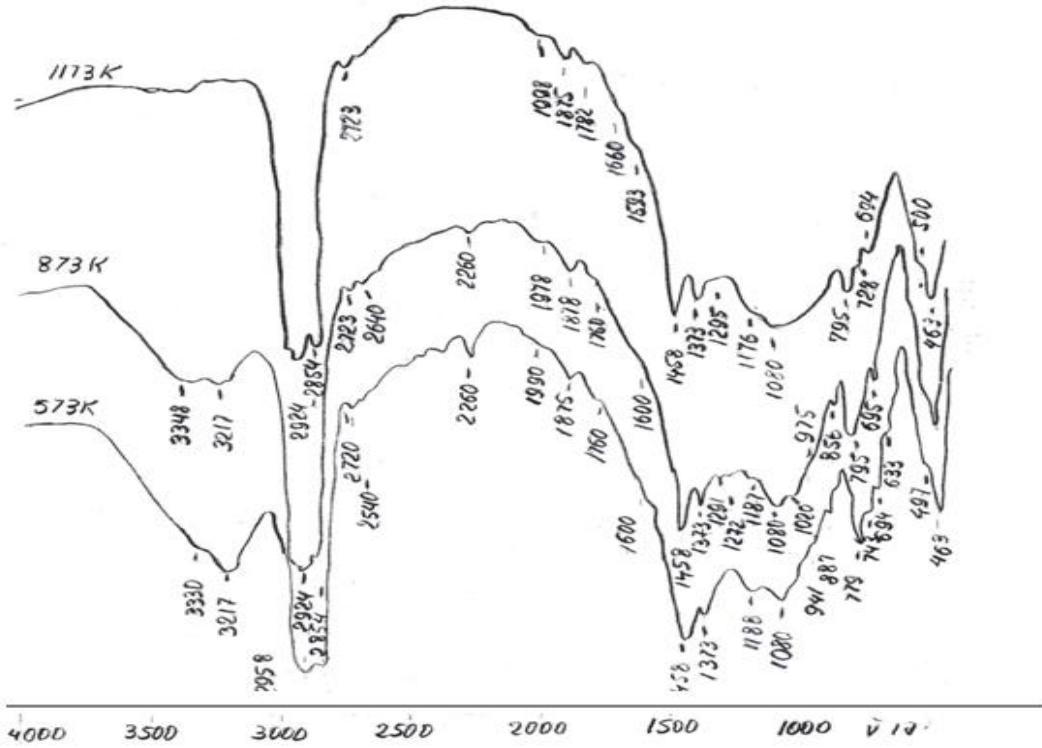
ნახ.6. V კომპოზიციის დიფრაქტოგრამები სხვადასხვა ტემპერატურულ ინტერვალში



ნახ.7.VIII კომპოზიციის დიფრაქტოგრამები სხვადასხვა ტემპერატურულ ინტერვალში

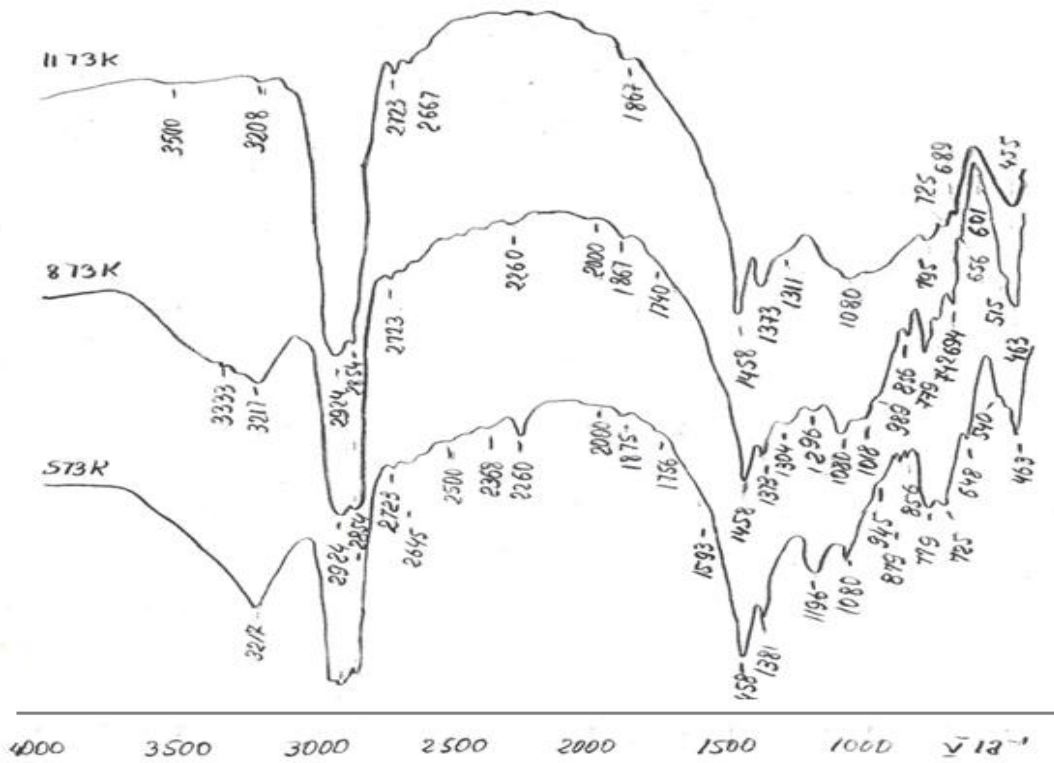


ნახ.8. კომპოზიცია I-ის თერმული დამუშავების პროდუქტების იწ-სპექტრები



ნახ.9 კომპოზიცია V-ის თერმული დამუშავების პროდუქტების იწ-სპექტრები





ნახ.10. კომპოზიცია VIII-ს თერმული დამუშავების პროდუქტების ირ-სპექტრები  
დასკვნა

1. ბეჭდვითი და ვირტუალური ინფორმაციის ანალიზით დადგინდა ბარიუმშემცველ ბორ-სილიკატურ სისტემებში შემავალ კომპოზიციათა მაღალტემპერატურული ქცევის სისტემატური კვლევის აქტუალობა, მეცნიერებისა და ტექნიკის მრავალი დარგის მასალებისადმი თანამედროვე მოთხოვნილებების დასაკმაყოფილებლად. მაღალ ტემპერატურაზე მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესებისა და ამ პროცესთა შედეგად მიღებული პროდუქტების (კომპოზიტების) ფაზური შედგენილობის, თერმოდინამიკისა და ფაზური წონასწორობის ძირითადი დებულებებზე დაფუძნებული პროგნოზირების საშუალებების დადგენის მიზანშეწონილობა.

2. სისტემაში 200-ზე მეტი შესაძლო ურთიერთქმედებათა ნუსხის განხილვისას დადგინდა ამ ურთიერთქმედებებში მონაწილე და მათ

შედეგად მიღებული პროდუქტების თერმოდინამიკურ მონაცემთა ბაზის უკმარისობა. ხარვეზების შესავსებად დადგინდა 6 სამმაგი ნატრიუმ-ბარიუმსილიკატის, 5 ბარიუმის ბორატის და  $BaO \cdot SiO_2 - BaO \cdot 2SiO_2$  რიგის 2 მყარი სხნარის წარმოქმნის სტანდარტული მოლური ენთალპიის, სტანდარტული მოლური ენტროპიისა და სტანდარტული მოლური სითბოტევადობის სიდიდეები. მათი განსაზღვრის სიზუსტე ორი სხვადასხვა საშუალებით რეალიზებული ჯიბსის თავისუფალი ენერჯის მინიმიზაციის მეთოდით მიღებული შედეგების შედარებისას განხორციელდა ცდომილება, 2–3%–ს არ აღემატებოდა.

3. ჯიბსის თავისუფალი ენერჯის მინიმიზაციისა და თერმოდინამიკური წონასწორობის კონსტანტის განსაზღვრით დადგინდა საკვლევ კომპოზიციებში სხვადასხვა ტემპერატურაზე ენერგეტიკულად მომგებიანი რეაქციები და ამ რეაქციათა შედეგად მიღებული პროდუქტების ფაზური შედგენილობა.

4. თეორიული კვლევებით შემოთავაზებულ იქნა საკვლევ კომპოზიციებში მიმდინარე პროცესების თანმიმდევრობა და ტემპერატურული ინტერვალები. დადგენილ იქნა, რომ პროცესთა დაყოფა სამ ეტაპადაა შესაძლებელი: **დაბალტემპერატურული (298–773K)**, რომელშიც დომინანტურია ნატრიუმის ბორატების წარმოქმნა და სტრუქტურული ჩამოყალიბება, **საშუალო ტემპერატურული (773–1173K)**-ის რეაქციებში მონაწილეობის გააქტიურება ნატრიუმისა და ბარიუმის სილიკატების მიღებითა და ევტექტიკების წარმოქმნით **მაღალტემპერატურული (1173–1573K)**-ნარჩენი კრისტალური ფაზების გახსნა, ნადნობის გასუფთავება და გაერთვაროვნება.

5. თეორიულად ნავარაუდევო პროცესები შემოწმდა ექსპერიმენტულად (თერმული, რენტგენოფაზური და იწ-სპექტროსკოპული ანალიზები), რის შედეგადაც დადგინდა თეორიულად ნავარაუდები და ექსპერიმენტულად

მიღებული ძირითადი შედეგების დამაკმაყოფილებელი თანხვედრა. შემოწმებამ ისიც დაადგინა, რომ პროცესების თეორიული შეფასებისას სათანადო ყურადღება არ იყო მიქცეული, კომპოზიციებში წყალშემცველ ნაერთთა წარმოქმნის შესაძლებლობაზე. თუმცა ამ გარემოებამ არ მოახდინა მნიშვნელოვანი გავლენა კომპოზიციებში მიმდინარე პროცესთა რაობასა და შედეგებზე, მეტადრე საშუალო ტემპერატურულ და მაღალტემპერატურულ ეტაპებზე.

ნაშრომში მიღებული შედეგების გამოყენების ძირითადი სფეროებია თერმოდინამიკის, პეტროქიმიისა და ფაზათა წონასწორობის გამოყენებით საკვლევ ობიექტთან შედარებით უფრო რთულ მრავალკომპონენტურ სისტემებში თერმული დამუშავებისას შესაძლო პროცესებისა და ამ პროცესთა შედეგად მიღებული კომპოზიტების ფაზური შედგენილობების პროგნოზირება მეცნიერებისა და ტექნიკის მრავალი დარგისათვის ახალი მასალების მიღებისას.

სამუშაოს ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია შემდეგ შრომებში:

საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენცია:

სარუხანიშვილი ა., ბიბილეიშვილი დ., კობიაშვილი ქ.  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  სისტემაში შემავალ რიგ ნაერთთა თერმოდინამიკური პარამეტრების დადგენა;

აკ. წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტის 80 წლის იუბილესადმი მიძღვნილი საერთაშორისო სამეცნიერო-პრაქტიკული კონფერენციის შრომები „ინოვაციური ტექნოლოგიები და თანამედროვე მასალები” ქუთაისი, 6–7 ივნისი 2013;

სამეცნიერო სტატიები:

1. ა. სარუხანიშვილი, დ. ბიბილეიშვილი, ქ. კობიაშვილი. ბარიუმის რიგი ბორატების  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ ,  $S_{298}^{\circ}$  და  $\Delta C_{p,298}$  დადგენა სტრუქტურული ანალოგიის

მეთოდით; საქართველოს ქიმიური ჟურნალი ISSN1512-0686,VOL.13, NO1,2013.

2. ა. სარუხანიშვილი, დ. ბიბილეიშვილი, ქ. კობიაშვილი. ბარიუმის შემცველი რიგი სილიკატების  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ -სა და  $S_{298}^{\circ}$  -ის დადგენა გრაფიკული და საანგარიშო ხერხებით; საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი ISSN1512-0996, შრომები №2 (488), თბილისი – 2013.

3. А.В. Саруханишвили, Д.П. Бибилеишвили, Н.Ш. Андгуладзе, К.Э. Кобиашвили Термодинамическая и петрохимическая оценка поведения ряда композиций системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-SiO}_2$  при термической обработке.

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე ქიმიის სერია ISSN-0132-6074, ტომი 39, №3-4, 2013;

## Abstract

$\text{Na}_2\text{O-BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system have acquired recently the functions of initial system of receipt of materials (wares) obtained using more than one innovative technology. Without materials of various purposes obtained on the basis of this system is impossible to get the composites, which simultaneously provide high strength, heat conductivity, resistance, heat-resistance, thermal stability and corrosion resistance.

Many types of brand new materials – ceramics, glass ceramics, macro-, micro and nanocomposites, vitreous and vitro-crystalline materials of different purposes are obtained on the basis of this system.

Using this system a certain success is achieved via multiyear energy-, material- and labor-consuming researches, practical application of which took another 20 or even more years.

The basic reason of it is that today there are no sufficient data on possible interactions between components of  $\text{Na}_2\text{O-BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system under the influence of temperature, as well as there are no reliable means of forecasting of obtained products, among which the possibilities of chemical thermodynamics are distinguished by high efficiency.

The presented work is devoted namely to assessment-determination of physical-chemical processes taking place during thermal processing of compositions entering into this system and of phase composition of products obtained as a result of these processes, using the of fundamental principles of chemical thermodynamics, phase equilibrium and petrochemical means.

Internationally recognized research methodology is used in order to achieve this objective. It consists of critical examination of data available from information sources, on the basis of which specific tasks are formulated. Among them are:

- creation of package of possible interactions between components entering into system;
- establishment of database of thermodynamic parameter of these components;
- determination of temperature and output quality of energetically profitable interactions;
- assessment of sequence of reactions taking place in these compositions at different temperatures and products obtained as a result of these reactions;
- experimental check of theoretically predicted results.

Study of possible reaction in compositions has established more than 200 interactions, which are possible in 10-10 two- and three-component systems entering into the system under investigation. Thermodynamic parameters of reagents and products participating in more than 40 reactions of mentioned package turned out to be undefined. For their determination have been used the methods of additive system of structural analogy and structural ingredients offered by GTU employees, and in one case (series of barium silicates) a graph method of plotting a following dependencies “thermodynamic parameters – oxides ratio”. It was determined via this method that some barium silicates are not individual substances, but solid solutions. Thermodynamic parameters of up to 20 compounds have been established in total.

On the basis of database of thermodynamic parameters of substances entering into reaction and via realization of method of minimization of Gibbs free energy has been established a package of profitable reactions. Their number turns out to be close to 50.

For determination of specific compositions have been selected the ones, which completely cover the area of receipt of amorphous materials according to their composition. Three such compositions have been discovered. Assessment of these compositions and products obtained via their thermal processing, with the use of thermodynamic-petrochemical approach, taking into account some assumptions, gives us an opportunity to divide into three stages the suggestions related to temperature sequence of processes taking place in researched compositions and products obtained as a result of them:

- low-temperature stage (298–773K), where buildup and structural formation of sodium borates is dominant;
- medium-temperature stage (773–1173K), where activation of interactions between all components entering into system with buildup of sodium and barium borates, silicates, borosilicates and eutectics is observed;
- high-temperature stages (1173–1573K) – stage of **opening** of residual crystalline phases, treatment and uniforming of melts.

Experimental check of results obtained by forecasting shows satisfactory fit between theoretically predicted events and experimentally obtained data.

The checking has also manifested that a variety of possible processes, which in fact have no influence on suggestions expressed regarding receipt of end product, but have certain impact on phase composition of intermediate products. was not taken into account during forecasting,

In author's opinion obtained results will promote physical-chemical analysis of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system and even more complicated systems and on this basis the creation of multifunctional borate, silicate and borosilicate composites without material-, labor and significant energy consumption.