

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

როდამ მჭედლიშვილი

ცელზიანის კერამიკის მიღების ერთსაფეხურიანი
ტექნოლოგია

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად
წარდგენილი დისერტაციის
ავტორეფერატი

თბილისი
2014 წელი

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის ქიმიური ტექნოლოგიის დეპარტამენტის ბიონანოსამედიცინო, კერამიკული და პოლიმერული კომპოზიტების ტექნოლოგია, ინსპექცია, კონტროლი მიმართულებაზე და შ.პ.ს. “საქართველოს მაღალი ტექნოლოგიების ეროვნულ ცენტრში”.

ხელმძღვანელები:-----

რეცენზენტები:-----

დაცვა შედგება -----წელი”-----“-----, -----საათზე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის სადისერტაციო საბჭოს კოლეგიის სხდომაზე, კორპუსი -----, აუდიტორია -----

მისამართი: 0175, თბილისი, კოსტავას 77.

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

სადისერტაციო საბჭოს მდივანი-----

ნაშრომის ზოგადი დახასიათება

თემის აქტუალურობა

ელექტროსაიზოლაციო მასალებსწაყენებათმაღალიმოთხოვნები მექანიკური დაელექტრული სიმტკიცის,თერმული მედეგობის, მაღალი ხვედრითი მოცულობითი ელექტრული წინაღობის დასხვა თვისებათა მიმართ.ინდუსტრიაში გამოყენებულ კერამიკულ იზოლატორებს შორის ფაიფურს მნიშვნელოვანი ადგილიუკავია. მასალები, რომლებიც $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ სისტემასმიეკუთვნებაგამოყენებიან ელექტრონიკაში, ელექტროტექნიკაში,ცეცხლგამძლე ცემენტების, ტექნიკური მინის, ძნელ-ღობადი კერამიკული მასალების მისაღებად.ტექნიკური კერამიკის მასალებთანმიმართებაში მიღებულიკლასიფიკაციით, მიზანშეწონილად არისმიჩნეულიმასალისდასახელება ფაზური შედგენილობიდან გამომდინარე(მაგ.მულიტის,კორდიერიტისდასხვაკერამიკა).

აღსანიშნავია, რომ მათ შორის თავისი უნიკალური თვისებებით და პრაქტიკული მნიშვნელობით გამოირჩევა ე.წ. ცელზიანის კერამიკა. ცელზიანის კერამიკაში წამყვან ფაზას წარმოადგენს ცელზიანი-ბარიუმის ალუმოსილიკატი $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (BAS_2), რომელიც მინდვრის შპატური ჯგუფის მინერალებს მიეკუთვნება. ცნობილია, რომ “კლასიკური” მინდვრისშპატებისაგან (ორთოკლაზი, ალბიტი) ცელზიანი გამოირჩევა ღღობის მაღალი ტემპერატურით ($1740^{\circ}C$), სიმტკიცით (6 მოლსის სკალის მიხედვით), სიმკვრივის ($3,3-3,4g/cm^3$) მაღალი მაჩვენებლებით, მაღალი თერმომედეგობით და მაღალი ელექტროწინაღობით.

ცელზიანთან მიმართებაში ცნობილია, რომ ის კრისტალდება მონოკლინურ, ფსევდორუმბულ და ჰექსაგონურ მოდიფიკაციებში, რომელთაგან ძირითადად მიიჩნევენ მონოკლინურ ფორმას. სინთეზის პირობებიდან გამომდინარე, ცელზიანი კრისტალდება მონოკლინურ ან ჰექსაგონურ სინგონიაში. ჰექსაგონური ფორმა წარმოიქმნება ძირითადად $1300^{\circ}C$ -მდე. $1400^{\circ}C$ -ზე უკვე ფორმირდება მთლიანად მონოკლინური

მოდულიზაციის ცელზიანი. ჰექსაგონური ცელზიანი ორ- α და β ფორმაში არსებობს, რომელიც შექცევადად გადადიან ერთმანეთში 300°C. პროცესს თან სდევს მნიშვნელოვანი მოცულობითი ცვლილებები, რასაც შეუძლია გამოიწვიოს ბზარების გაჩენა ნაკეთობაში. მონოკლინურ ცელზიანში ასეთი მოვლენები არ შეინიშნება.

გამომდინარე აქედან, ჩვენ ამოცანას შეადგენდა სინთეზის ტემპერატურის დაწვევა, მაგრამ არა ნაკლები 1400°C-მდე. ცელზიანის კერამიკის მიღების “კლასიკური” ტექნოლოგია ორ საფეხურიანია და მისი წარმოების საწყის ძირითად ნედლეულად, როგორც წესი, გამოიყენება კაოლინი, ცეცხლგამძლე თიხები და ბარიუმის კარბონატი, ხოლო დამხმარე მასალებად, როგორც სინთეზის გაადვილების, ასევე ტემპერატურის დასაწვევად, შეიტანება კალციუმის კარბონატი ან აშარიტი-მაგნიუმის ჰიდროფოსფატი. დამხმარე მასალებში შემავალი აქროლადი შემადგენლები (CO_2 -კარბონატიდან, H_2O -აშარიტიდან) დამატებით ზრდის მასის იმ მოსალოდნელ მოცულობით მაღალ ჩაჯდომას (40%-მდე), რომელიც თან ახლავს ცელზიანის სინთეზს (ბარიუმის კარბონატის, თიხების და კაოლინის დისოციაციის ხარჯზე), აღნიშნულიდან გამომდინარე, მიზანშეწონილად იქნა მიჩნეული გაუმჯობესებული თვისებების მატარებელი და ხელმისაწვდომი ნედლეულის ბაზაზე დაბალტემპერატურული თერმოშოკების მიმართ მედეგი, ცელზიანის კერამიკის მიღება ერთსაფეხურიანი ტექნოლოგიით, რაც მაღალ ეკონომიკურ შედეგს განაპირობებს.

მასალაში ბარიუმის იონის დადებითი მოქმედება მდგომარეობს იმაში, რომ მისი დიდი რადიუსის გამო (0,143ნმ) იგი ამკვრივებს მასალის სტრუქტურას და ამით ხელს უშლის ელექტროგამტარობას, რომელიც მცირე რადიუსის იონებით არის განპირობებული.

სამუშაოს მიზანი

ყველა ზემოთთქმულიდან გამომდინარე, სამუშაოს მიზანს წარმოადგენს—კერამიკულ მასალაში თერმული დამუშავების პროცესში

ბარიუმის კარბონატის და თიხური მინერალების ურთიერთქმედებათა სისტემური კვლევა ტექნოლოგიურად, მაღალი შესაძლებლობათა მოძიება საექსპლუატაციო თვისებების მქონე ცელზიანის კერამიკის მისაღებად ერთსაფეხურიანი ტექნოლოგიით, რათა აცილებულ იქნეს მეორე გამოწვა 1550-1600°C-ზე დაამით მნიშვნელოვანი ეკონომიკური ეფექტის მიღება.

შედგენილობათა შესაბამისი ვარიაციული შერჩევით გამოწვის ტემპერატურის შემცირება და ცელზიანის ერთსაფეხურიანი სინთეზის მეცნიერული საფუძვლების შემუშავება.

აპრობაცია. ნაშრომის მნიშვნელოვანი საკითხები წარმოდგენილი იყო საერთაშორისო კონფერენციაზე-სტუდენტთა და ახალგაზრდა მეცნიერთა მეორე საერთაშორისო კონფერენცია მასალათმცოდნეობაში. ერთსაფეხურიანი ტექნოლოგიით მიღებული ცელზიანის კერამიკა. თბილისი, საქართველო 10-13 ოქტომბერი 2012.

დისერტაციის მოცულობა და სტრუქტურა

ნაშრომი შედგება შესავლის, ორი თავისა და დასკვნისაგან, წარმოდგენილია 146 ნაბეჭდ გვერდზე, შეიცავს 13 ცხრილს, 36 ნახაზს და ერთვის ციტირებული ლიტერატურის ნუსხა (125 დასახელება).

კვლევის ობიექტი და მეთოდები

ჩვენს ამოცანას წარმოადგენდა ბარიუმის კარბონატისა და თიხების ბაზაზე ცეცხლგამძლე, თერმიული და გაზოთერმიული დარტყმების მიმართ მედეგი, მაღალი ელექტროწინალობის მქონე ცელზიანის კერამიკის მიღება ერთსაფეხურიანი ტექნოლოგიით.

ასეთი მასალის მიღების ტექნოლოგიაში გათვალისწინებულია მონოკლინური ცელზიანის წინასწარი სინთეზი 1500-1600°C-ზე ბარიუმის კარბონატის და კაოლინის ნარევის შეცხობით. ტექნოლოგიის მეორე ეტაპზე მიღებული შენაცხობის ბაზაზე, მაღლობლების დამატებით

მკვრივად შემცხვარი კერამიკის მიღება განმეორებითი გამოწვივით 1500-1600°C-ზე.

ჩვენს მიერ შემუშავებული ტექნოლოგიით, შემადგენლობები მზადდებოდა კაოლინის, ცეცხლგამძლე თეთრადწვადი თიხის და ბარიუმის კარბონატის ბაზაზე. ქიმიური შედგენილობები მოცემულია ცხრილში 1. გამოყენებული ნედლეული მასალების ბაზაზე მომზადდა 24 სხვადასხვა შედგენილობის მასა, რომელთაგან შერჩეულ იქნა 5. მათი მატერიალური და ქიმიური შედგენილობა მოცემულია ცხრილებში 2 და 3.

ამ ხუთი მასალიდან საექსპლუატაციო თვისებათა მიხედვით შერჩეული იქნა ორი და შემდგომი კვლევები გაგრძელებული იქნა შერჩეულ C₆ და C₈ შემადგენლობაზე-ცხრილი 4 ტექნოლოგიურად მასა მზადდებოდა სველი დაფქვის მეთოდით 12სთ განმავლობაში. პირველი ჩატვირთვა 8სთ, ხოლო მეორე-4სთ. ნიმუშები: ფილები 50×50×8მმ, კუბები 10×10მმ და ღეროები l=50; წახნაგებით a=b=5მმ მომზადდა შლიკერის გაუწყლოებით მიღებული მასისგან პლასტიური დაყალიბების მეთოდით, გამოიშრო ჯერ ჰაერზე, შემდეგ თერმოსტატში და გამოიწვა სილიტისღუმელებში: 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1200, 1370, 1400, 1430 და 1470°C ტემპერატურებზე, შემდეგი რეჟიმით: 0-500°C-5°C/წთ; 500-700°C-2°C/წთ; 780-830°C და 940-990°C-1°C/წთ; 1000-1430°C 2°C/წთ. დაყოვნება საბოლოო ტემპერატურაზე 40წთ.

შემუშავებული იქნა თერმული დამუშავების სპეციალური რეჟიმი, სადაც გათვალისწინებული იყო ნედლეული მასალების, განსაკუთრებით კი ბარიუმის კარბონატის ქცევები დიფერენციალური თერმული ანალიზის დროს.

ჩვენი მთავარი ამოცანის შესასრულებლად, რათა ერთსაფეხურიანი ტექნოლოგიით მიგვეღო ცელზიანის კერამიკა, აუცილებლად მივიჩნიეთ გათვალისწინებული ყოფილიყო თითოეული კომპონენტის ქცევა თერმული დამუშავების პროცესში დამოუკიდებლად და კონგლომერატში.

500°C-მდე ტემპერატურული რეჟიმი შეადგენს საშუალოდ 5°C/წთ. საშუალოდ იმიტომ, რომ დასაწყისში, როდესაც ნაკეთობათა სინესტე შეადგენს დაახლოებით 2%-ს, 120°C-მდე შრობა საჭიროებს დაახლოებით 50წთ, რათა არ მოხდეს ნაკეთობათა დაშლა. 520-580°C-

დან რეჟიმში მიმდინარეობს ნელა, ვინაიდან თიხურით შემაღეგენლობაში შეტანილი -კვარცი განიცდის 575⁰C ტემპერატურაზე პოლიმორფულ გარდაქმნას-კვარცში, რასაც მოყვება~16% მოცულობითი ცვლილება ფენერის დიაგრამის მიხედვით. სწრაფი რეჟიმის შემთხვევაში ამან შეიძლება გამოიწვიოს ნაკეთობის დაზარვა.

მთავარი, რაც განაპირობებს ერთსაფეხურიან ტექნოლოგიას არის ტემპერატურული რეჟიმის ნელა წარმართვა 780-830⁰C და 940-990⁰C რაიონში, როდესაც მიმდინარეობს ბარიუმის კარბონატის დაშლა და მისგან ნახშირორჟანგის გამოყოფა, რომლის შემცველობა ბარიუმის კარბონატში~24%-ია. ნახაზ.1-ზე მოცემულია ჩვენს მიერ შემუშავებული მასალათა თერმული დამუშავების რეჟიმი. პირველი ფართო ენდოთერმული პიკის დროს რეჟიმი შეადგენს დაახლოებით 1⁰C/წთ, ხოლო მეორე ენდოთერმული პიკის დროს 940-1000⁰C ტემპერატურულ ინტერვალში ნაკეთობა იმყოფება 40წთ-ის განმავლობაში.ამით ჩვენის აზრით შეიქმნა ნაკეთობათა თერმული დამუშავების ისეთი პირობა, რომელიც უზრუნველყოფს ბარიუმის კარბონატის დინამიურ დაშლას და მისგან ნახშირორჟანგის ძირითადი მასის გამოყოფას მანამდე სანამ მასალაში კიდევ არსებობს ღია ფორები. 1000⁰C-ის შემდეგ 1430⁰C-მდე, როგორც ეს გამოწვის რეჟიმიდან ჩანს გამოწვა მიმდინარეობს~110წთ განმავლობაში, ხოლო 1430⁰C-დან ღია ფორების დახურვის შემდეგ, როდესაც ნაკეთობა არის შემცხვარი და კონსოლიდირებული, მიმდინარეობს თერმული გაჩერების რეჟიმი, რათა ნაკეთობაში გათანაბრდეს ტემპერატურა და მან მიიღოს საექსპლუატაციო მაღალი ფიზიკური ტექნიკური თვისებები. ქვემოთ წარმოდგენილია ჩვენს მიერ შედგენილი ცელზიანის წარმოების ერთსაფეხურიანი ტექნოლოგიური სქემა.მოცემული ტექნოლოგიური სქემის მიხედვით შლიკერის მოსამზადებლად ლაბორატორიული ანალიზის შემდეგ, წინასწარ დამუშავდა თითოეული კომპონენტი. ბარიუმის კარბონატი ჩვენ მოგვეწოდება გამზადებული სახით. პერლიტი დაიმსხვრა ყბებიან მსხვრევანაში და წმინდად დაიფქვა ფოლადის ბურთულებიან წისქვილში, დაფქვა გრძელდება 6სთ-ის განმავლობაში, <60მკმ მარცვლების მისაღებად,

ცხრილი 1. ნედლეული მასალების ქიმიური შედგენილობა (მას. %)

მასალა	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	CO ₂	ბ.დ
პერლიტი არაგაცის (სასომხეთი)	73,5	14,0	0,8	0,7	0,5	0,2	-	4,70	3,20	-	-	2,4
კაოლინი პროსიანაია (უკრაინა)	47,5	37,40	0,32	0,50	0,25	-	0,40	0,33	0,20	-	-	13,1
ც/გ თიხა ვესიოლოე (უკრაინა)	46,90	37,85	0,62	0,25	0,50	-	0,95	კვალ ო	კვალ ო	-	-	12,90
BaCO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	77,70	22,30	22,30
1410 ⁰ C-ზე გამომწვარი ფაიფურის ლეწი	73,5	20,90	0,30	0,80	0,15	-	0,20	2,70	1,45	-	-	-

ცხრილი 2. მასების მატერიალური შედგენილობა (მას. %)

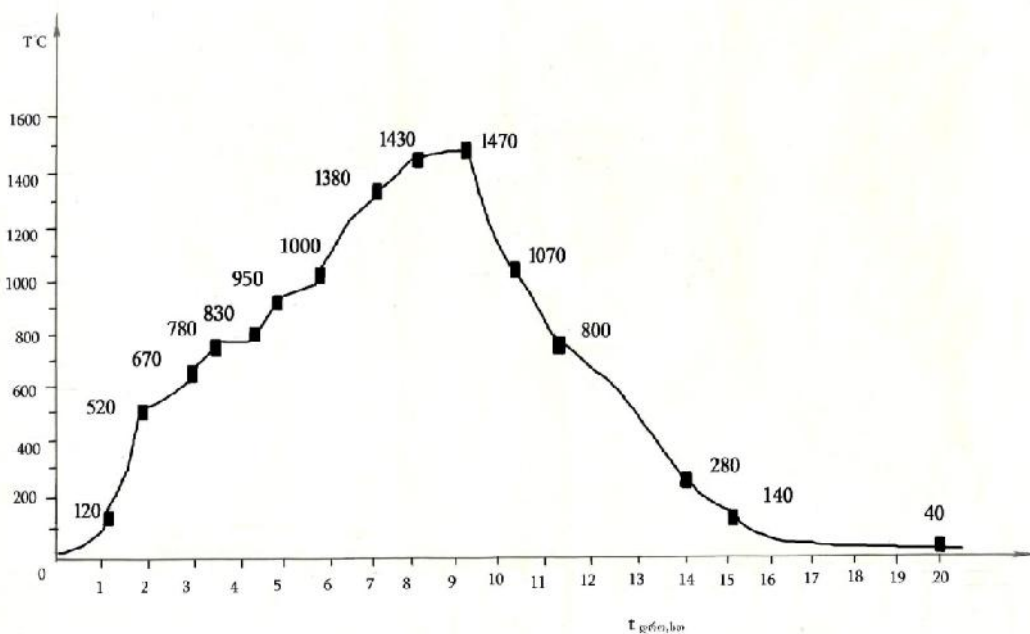
ინდექსი	BaCO ₃	კალინი პროსიანაია (უკრაინა)	პერლიტი არაგაცის (სასომხეთი)	ც/გ თიხა ვესიოლოე (უკრაინა)	1410°C-ზე გამომწვარი ფაიფურის ლეწი
C ₆	45	43	0,5	6,5	5
C ₈	40	47	1	7	5
C ₁₀	37	50	1	7	5
C ₁₂	34	53	1	7	5
C ₁₅	50	40	0,5	6,5	4

ცხრილი 3. მასალათა ქიმიური შედგენილობა (მას. %)

ინდექსი	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	BaO
C ₆	33,0	23,3	0,29	0,33	0,23	0,01	0,28	0,39	0,16	41,60
C ₈	36,05	25,19	0,33	0,37	0,20	0,01	0,29	0,46	0,27	37,0
C ₁₀	37,41	26,82	0,34	0,38	0,20	0,002	0,33	0,42	0,24	34,21
C ₁₂	39,34	28,36	0,37	0,40	0,22	0,002	0,34	0,42	0,24	30,26
C ₁₅	30,0	21,40	0,27	0,30	0,17	0,002	0,26	0,32	0,20	46,62

ცხრილი 4. C₆ და C₈ მასების მატერიალური და მასალების ქიმიური შედგენილობა (მას. %)

ინდექსი	BaCO ₃	კალინი პროსიანაია (უკრაინა)				პერლიტი არაგაცის (სასომხეთი)				ც/გ თიხა ვესიოლოე (უკრაინა)	1410°C-ზე გამომწვარი ფაიფურის ლეწი
C ₆	45	43				0,5				6,5	5
C ₈	40	47				1				7	5
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	BaO	
C ₆	33,0	23,3	0,29	0,33	0,23	0,01	0,28	0,39	0,16	41,60	
C ₈	36,05	25,19	0,33	0,37	0,20	0,01	0,29	0,46	0,27	37,00	



ნახ.1 ერთსაფეხურიანი ტექნოლოგიით მიღებული ცეფლიანის კერამიკის თერმული დამუშავების რეჟიმი

შემდეგ გატარდა ვიბროსაცერში, რათა დაუფქველი ნატეხები განცალკევდეს დაფქვილი ფრაქციისაგან და მოთავსდა ბუნკერში. ცეცხლგამძლე თიხა დეზინტეგრატორში გატარების შემდეგ თავსდება ბუნკერში. ბუნკერში მოთავსდება კაოლინიც. 1450⁰C გამომწვარი ნაკეთობის ლეწი დაიფქვება ბურთულებიან წისქვილში ნსთ განმავლობაში და შემდეგ მოთავსდება ბუნკერში.

რეცეპტის მიხედვით მომზადებული კომპონენტები აიწონება და ჩაიყრება ბურთულებიან წისქვილში, პირველ ჩატვირთვაზე წისქვილში ჩაიტვირთება ყველა მამჭლევებელი და მაღლობელი კომპონენტი. მათი შეწონილ მდგომარეობაში ყოფნისათვის, რათა გაადვილდეს დაფქვა, ემატება თიხურის 25მას.%, დაემატება წყალი და ელექტროლიტითხიადი მინა. ნარჩენი საცერზე 0,063-8270 ხერ/სმ² პირველი ჩატვირთვის შემდეგ უნდა შეადგენდეს 3-5მას.%-ს. 8სთ არევის შემდეგ მეორე ჩატ-

ვირთვაზე დაემატება დანარჩენი თიხური შემადგენელი, ნატრიუმის კარბონატი-სოდა (ГОСТ 83-85) და კომპონენტების არევა გრძელდება 4სთ-ის განმავლობაში. მზა შლიკერი გატარდება №03 საცერში არევისას წარმოქმნილი შესაძლო კოშტების მოსაცილებლად. ნარჩენი 0,063 საცერზე მეორე დაფქვის შემდეგ უნდა შეადგენდეს <0,1 მას.%

ამდენად დაფქვის ციკლი შეადგენს 12სთ. მზა შლიკერი 03 საცერის გავლით ჩაიდვრება პროპელერიან შემრევში იქ დაყოვნდება, მოხმარების წინ 15-20 წუთის განმავლობაში შეირევა და ტუმბოს საშუალებით გადაიქაჩება თაბაშირის ჩამოსასხმელ და პლასტიური მასის დასაყალიბებელ საამქროში. ნაკეთობები გამოშრება საშრობში, შრობის შემდეგ ნაკეთობები გადაიტანება გამოსაწვავ საამქროში, გამოსწვის შემდეგ ხდება პროდუქციის დახარისხება და შეფუთვა. ყველა თვისება განსაზღვრული იქნა საერთო აღიარებული მეთოდიკით: ელექტროთვისებები განისაზღვრა სტუ სილიკატების ტექნოლოგიის კათედრაზე პროფესორ თ. ჭეიშვილის ლაბორატორიაში.

ძრაობის და ელასტიურობის მოდული განსაზღვრული იქნა “კრაუტ-კრემერის” ხელსაწყოთი ულტრაბგერის მეთოდით.

თბოფიზიკა – “Colora”-თერმოკონდუქტომეტრზე, მედეგობა თერმიული დარტყმების მიმართ ხარკორტის მეთოდით.

X-ray ანალიზი „ДРОН-3“. მორფოლოგიური ფაზური ანალიზი CAM-SCAN-ის ელექტრონული მიკროსკოპის მეშვეობით.

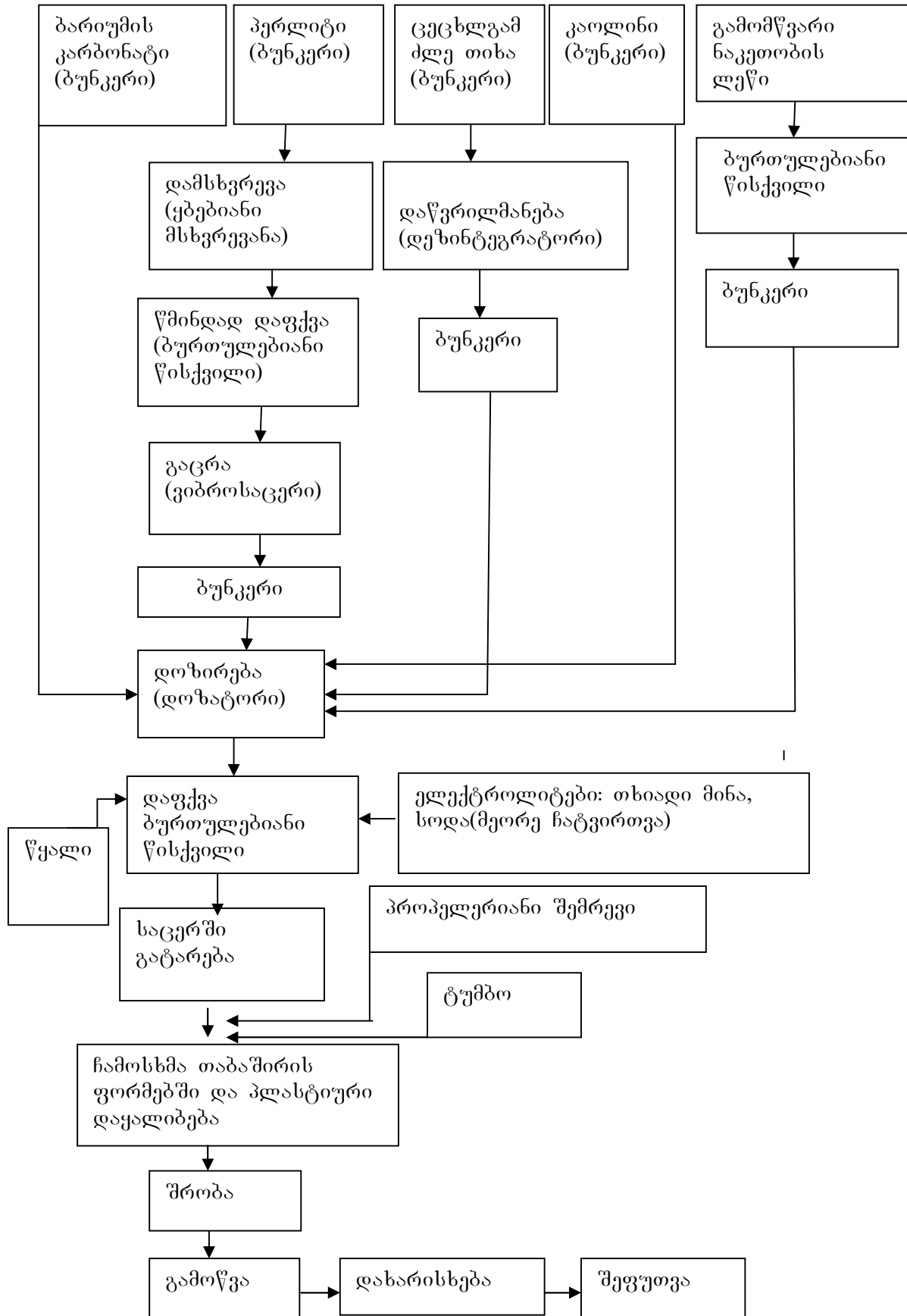
ფორიანი ფაზის ანალიზი ჩატარდა Zeiss-Wang-ს ხელსაწყოზე.

ხაზობრივი თერმული გაფართოების ტემპერატურული კოეფიციენტის განსაზღვრა შესრულდა დილატომეტრი „ДКВ-4“-ის საშუალებით. ულტრაბგერითი ცდა ჩატარდა კლაუსტალის ტექნიკური უნივერსიტეტის (გფრ) არამეტალური მასალების ინსტიტუტში კრაუტკრემერ УСИП-10 ულტრაბგერით დანადგარზე.

სიმტკიცის ზღვარის განსაზღვრა კუმშვაზე. ჰიდრავლიკური წნეხი „ИП-10“.

სიმტკიცის ზღვარის განსაზღვრა ღუნვაზე. გამოსაცდელი მანქანა „ZDM 2,5/91“ (გერმანია).

ცელზიანის წარმოების ერთსაფეხურიანი ტექნოლოგიური სქემა



შედგების გამოყენების სფერო

ელექტროსაიზოლაციო მასალებს წაყენებათ მაღალი მოთხოვნები მექანიკური და ელექტრული სიმტკიცის, თერმული მედეგობის, მაღალი ხვედრითი მოცულობითი ელექტრული წინაღობის და სხვა თვისებათა მიმართ. ჩვენს მიერ მიღებული მასალები, რომლებიც BaO-Al₂O₃-SiO₂სისტემას მიეკუთვნება გამოიყენებიან ელექტრონიკაში წინაღობები მიკროსქემებისათვის, ელექტროტექნიკაში, მცირე ტონაჟიანი იზოლატორების წარმოება გადაცემის ხაზებისათვის, საყოფაცხოვრებო ელექტროტექნიკური ნაწარმის ტექნოლოგიაში.

ნაშრომის შედეგები ცელზიანის კერამიკის ფიზიკური და ტექნიკური თვისებები:

მასალათა თვისებები წარმოდგენილია ცხრილში 5.

ცხრილი 5. სინთეზირებულ მასალათა ფიზიკური და ტექნიკური თვისებები

მაჩვენებელი	მაჩვენებლის სიდიდე	
	C ₆	C ₈
1	2	3
გამოწვის ტემპერატურა, T°C ფორიანობა წყალშთანთქმის მიხედვით, W%. გამომწვარი, T°C	1430 – 1470	1430 – 1470
1400	1,87	1,20
1430	0,13	0,14
1470	0,04	0,04
მექანიკური სიმტკიცე ღუნვაზე, ღ,მპა, გამომწვარი, T°C	61,40	61,70
1400	61,40	61,70
1430	64,70	66,40
1470	70,00	74,00

**ცხრილი 5. სინთეზირებულ მასალათა ფიზიკური და ტექნიკური თვისებები
გაგრძელება**

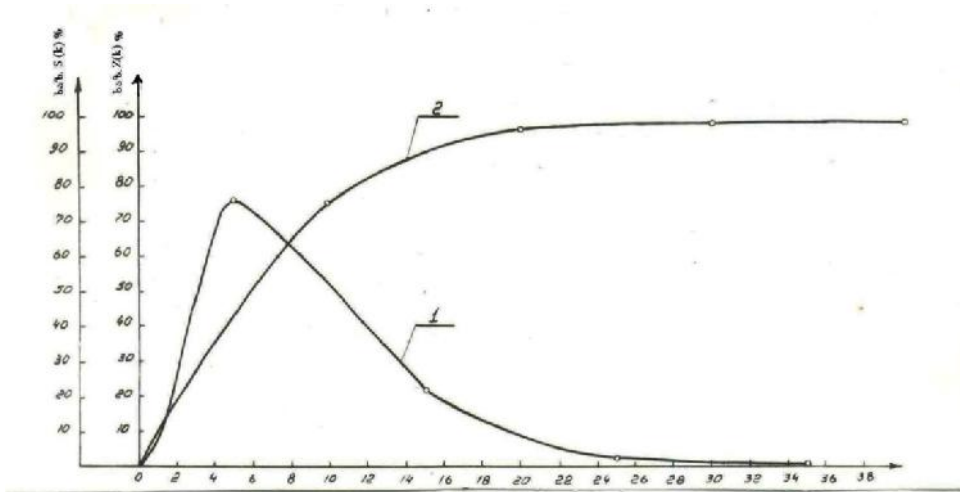
1	2	3
მექანიკური სიმტკიცე კუმშვაზე, კუმ.მპა, გამომწვარი, T°C		
1400	236,50	233,80
1430	412,80	410,60
1470	442,80	436,70
სიმკვრივე, P, გ/სმ ³ გამომწვარი, T°C		
1400	2,81	2,78
1430	2,97	2,95
1470	3,20	3,22
ელასტიურობის მოდული E, N /მმ ² .10 ³ გამომწვარი, T°C		
1430	74,40	73,50
1470	77,50	77,30
ძრავის მოდული G, N /მმ ² .10 ³ გამომწვარი, T°C		
1430	29,20	28,80
1470	31,30	30,90
პუასონის კოეფიციენტი, μ გამომწვარი, T°C		
1430	0,281	0,282
1470	0,283	0,284

**ცხრილი 5. სინთეზირებულ მასალათა ფიზიკური და ტექნიკური თვისებები
გაგრძელება**

1	2	3
20- 200°C გამომწვარი, T°C 1470	612	641
თბოგამტარებლობა, ვტ /მ.კ., გამომწვარი, T°C 1430 1470	1,28 2,30	1,98 2,24
ქიმიური მედეგობა 1სთ დუღილის შემდეგ, %, წყლის მიმართ, aO (35%)	99,80 99,00	99,68 99,10
ხვედრითი მოცულობითი წინაღობა: ρ ომ/სმ,°C 23 100 150 200 250 300	10 ⁻¹⁴ 10 ⁻¹² 10 ⁻¹¹ 10 ⁻¹¹ 10 ⁻¹¹ 10 ⁻¹¹ 10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁴ 10 ⁻¹² 10 ⁻¹² 10 ⁻¹¹ 10 ⁻¹¹ 10 ⁻¹¹
დიელექტრიკული დანაკარგების კუთხის ტანგენსი, 1 მჰც, 20°C, tg . 10 ⁻¹⁴	2	3
თერმიული ხაზობრივი გაფართოების კოეფიციენტი, . 10 ⁻⁶ °C ⁻¹ ინტერვალში: 20-100°C 20-900°C	2,42 4,10	2,44 4,14
თერმიული მედეგობა წყლის მიმართ, °C ციკლი თერმოსტატი –წყალი (17°C) ყოველი 20°C-ს შემდეგ. ხარკორტის	420	430

ცელზიანის კერამიკის ფორიანი ფაზის ანალიზი:

ნახაზი 2 ჩანს, დახურული ფორების საზობრივი ანალიზის შედეგები— შედგენილობისათვის C_8 1400 და $1470^{\circ}C$ ტემპერატურებზე, ე.ი შეცხოების საწყის და საბოლოო სტადიებზე. შეცხოების პირველ სტადიაზე $1400^{\circ}C$ -ზე (ნახ.2) ფორების განაწილების მრუდი აჩვენებს, რომ მასალა შეიცავს 75%-მდე ფორებს, რომელთა ზომა $<5\mu m$ -ზე, ხოლო ჯამური მრუდის მიხედვით ფორების შემცველობა <14 -ზე არის 95%-მდე. შეცხოების საბოლოო ტემპერატურაზე $1500^{\circ}C$ -ზე მასალა შეიცავს 70%-მდე ფორებს, ზომით $<4\mu m$ და 90%-მდე ფორებს $<12\mu m$ -ზე.



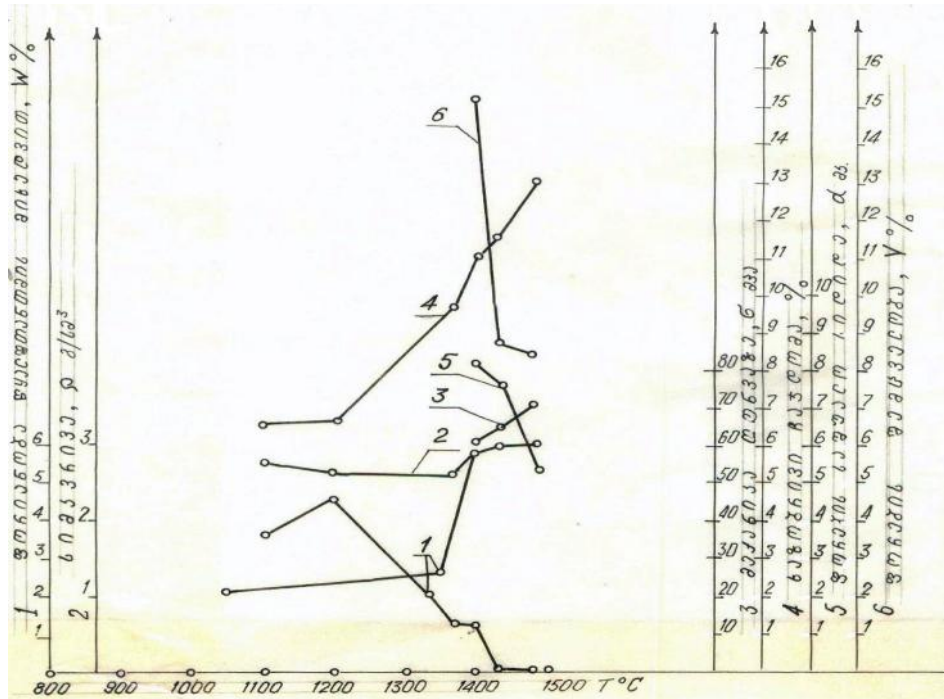
ნახ. 2C₈ კერამიკის დახურული ფორიანობის საზობრივი ანალიზი
 1-ფორების სიხშირე; 2-ფორიანობის ჯამური სიხშირე

მხოლოდ 5 და 10% ფორებისა შესაბამისად შეცხოების საწყის და საბოლოო სტადიაზე აქვთ ზომები ოპტიმალურზე მაღალი ისეთი კერამიკული მასალებისათვის, რომელთა ფორების საშუალო ზომა აღემატება $9\mu m$ -ს.

კერამიკის სტრუქტურულ-მექანიკური თვისებების შესწავლა:

ნახაზი 3 ჩანს, რომ მიუხედავად სიმტკიცის საკმაოდ მაღალი მნიშვნელობისა და მათი თანაბარი ზრდისა, ტემპერატურის მატებისას შეიმჩ-

ნევა სიდიდის ცვლილება იმ ტემპერატურულ ინტერვალში, როცა მასალას აქვს ნულოვანი ღია ფორიანობა, ე.ი. 1400-1470°C ტემპერატურის პირობებში.



ნახ. 3 მერვე შემადგენლობის სტრუქტურულ-მექანიკური მახასიათებლები

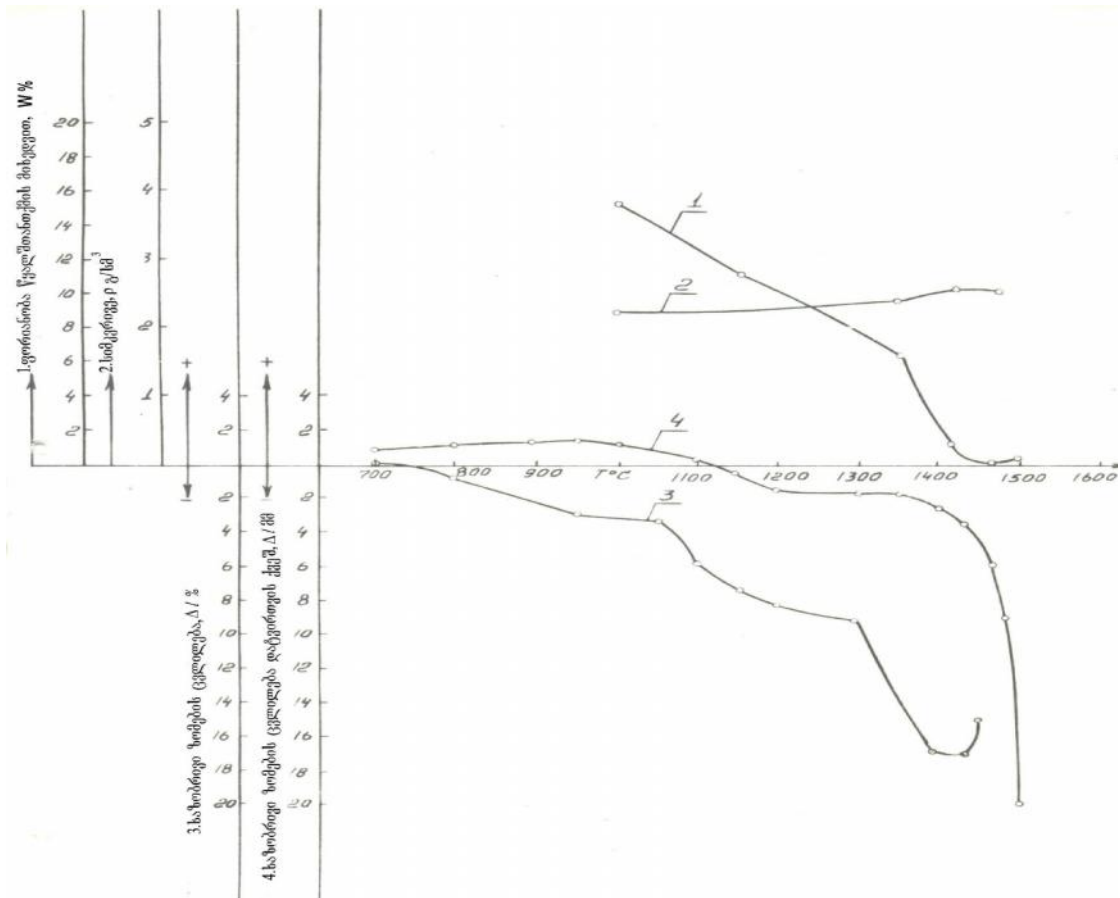
თერმომექანიკური და თბოფიზიკური თვისებები:

ნახ. 4 წარმოდგენილია თერმომექანიკური მახასიათებლის ცვლილების დინამიკა $C\alpha$ კერამიკული მასალის გახურებისას.

კომპლექსური ანალიზისათვის ნახაზებზე წარმოდგენილია ფორიანობის, წყალშთანთქმის, სიმკვრივის და დილატომეტრიული მრუდები მაღალ ტემპერატურებზე, რომლებიც იძლევიან იმის საშუალებას, რომ ვიმსჯელოთ ნაკეთობათა თერმული დამუშავებისას მის მოქმედებაზე, მასალაში მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესებისაგან დამოკიდებულებით.

გამოწვისას მასის მიდრეკილება დეფორმაციისადმი ვლინდება “ჰორიზონტალური უბნის” სახით დატვირთვისას დეფორმაციის მრუდზე, რაც უფრო ბლანტია მინის მასა ფაიფურში და რაც უფრო

ინტენსიურად მიდის მასში კრისტალო წარმოქმნა, მით მეტი იქნება “ჰორიზონტალური უბანი” და მეტი იქნება სიმტკიცე დეფორმაციის



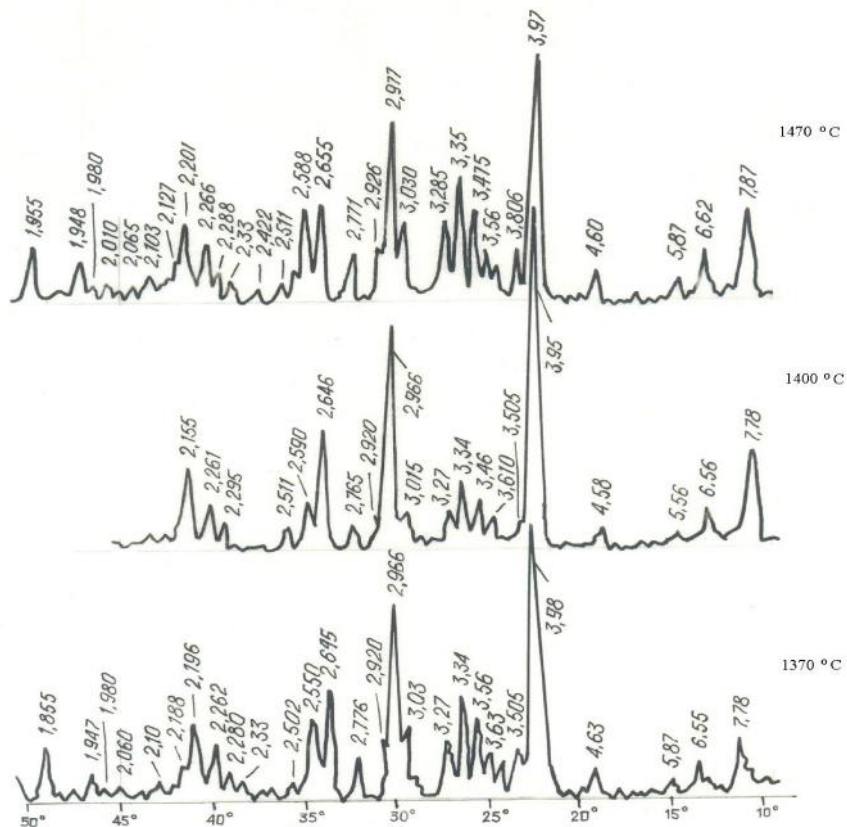
ნახ.4 თერმომექანიკური მახასიათებლების ცვლილების დინამიკა კერამიკული მასალის Ca გასურებისას

მიმართ. ხოლო ჩვენს მიერ დამუშავებულ Ca-ში ჩაჯდომა იზრდება შესაბამისად 1200-1470⁰C. როგორც ნახ. 4-დან ჩანს, დეფორმაცია შეიმჩნევა 1000-1180⁰C-ზე, როდესაც ცელზიანის და მულიტის წარმოქმნის პროცესები ჯერ კიდევ ვერ ახდენს გავლენას დეფორმაციაზე. ამასთან დაკავშირებით 1150-1400⁰C-ზე მასები უფრომდგრადია ცეცხლის მიმართ, როდესაც ცელზიანი და მულიტი იწყებს განვითარებას, ხოლო კეცი ხდება უფრო მკვრივი. პერლიტ შემცველ მასაში Ca წარმოიქმნება სითხის უფრო მეტი რაოდენობა და მით ნაკლებია მისი სიბლანტე გამოწვის ბოლო ტემპერატურაზე. ამიტომ Ca-ის დეფორმაციის ტემპერატურის შემცირების ხარისხი მის ცეცხლგამძლეობასთან შედარებით მაღალია.

ცელზიანის კერამიკის ფაზური ანალიზი:

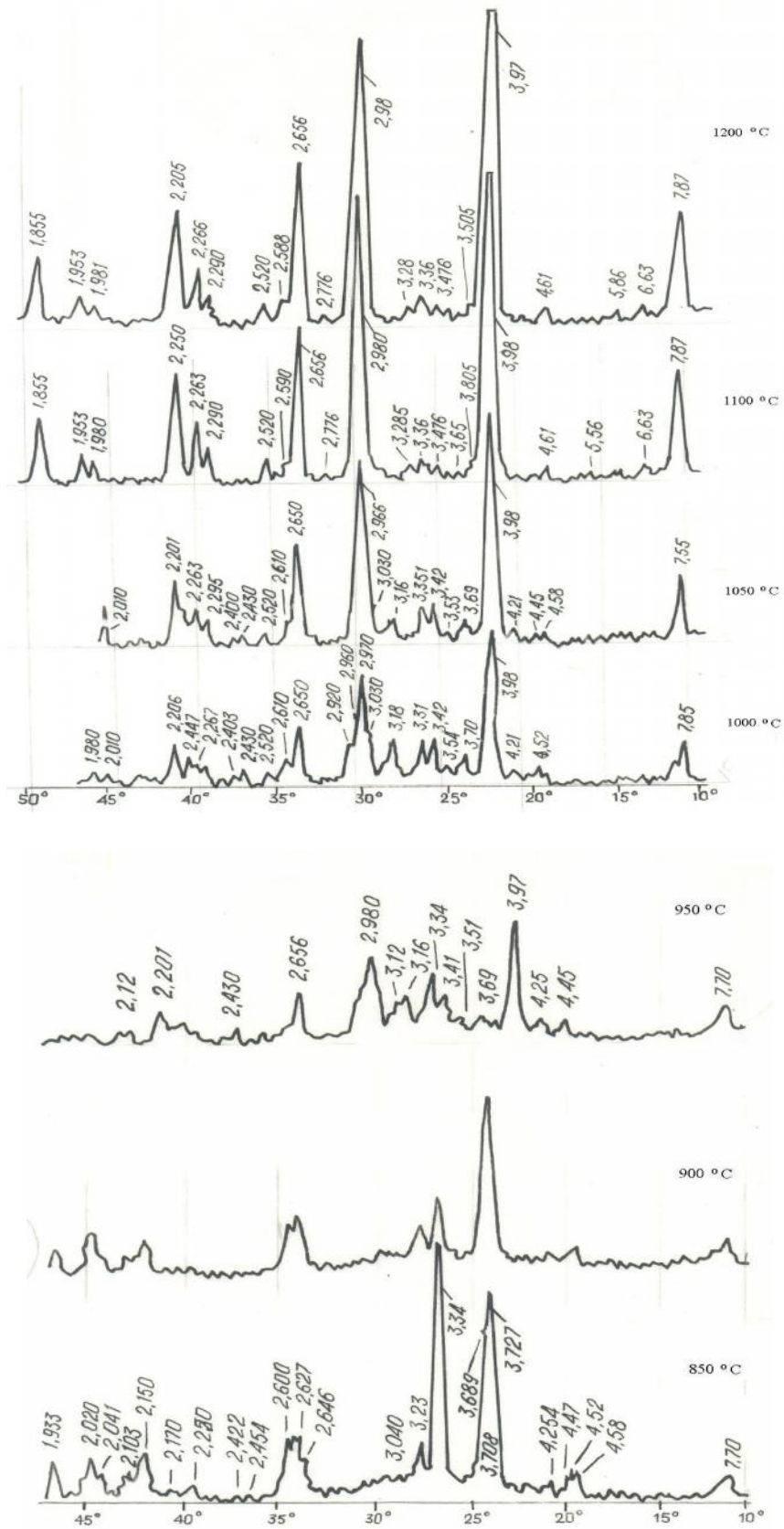
რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი ჩავატარეთ დიფრაქტომეტრ DROH-3-ზე. 850°C-ზე გამომწვარი C₆ ნიმუშის რენტგენოგრამაზე (ნახ.5) დაფიქსირებულია BaCO₃-ის დამახასიათებელი პიკები, რომლის დიფრაქციული მაქსიმუმებია: $d_{hkl}=4,55; 4,26; 3,34; 2,62; 2,15; 2,02A^0$. 900°C-ზე გამომწვარი ნიმუშების რენტგენოგრამაზე შემცირებულია BaCO₃-ის დამახასიათებელი პიკების ინტენსიობა. 950°C-ზე დაფიქსირებულია ახალი ფაზა-ციმრიტი BaO·Al₂O₃·2SiO₂·H₂O: $d_{hkl}=7,70; 3,97; 2,98; 2,65; 2,20A^0$ და რენტგენოამორფული ფაზა. 1000°C-ზე ასევე დაფიქსირებულია ციმრიტი: $d_{hkl}=7,87; 3,98; 2,99; 2,65; 2,20A^0$ და აღსანიშნავია, რომ ბევრად უფრო ინტენსიურად, ვიდრე 950°C-ზე, ერთდროულად გამოჩნდა ცელზიანის-BaO·Al₂O₃·2SiO₂ რეფლექსები: $d_{hkl}=3,41; 3,36; 3,03A^0$ 1050°C-ზე გამომწვარი ნიმუშების რენტგენოგრამაზე კიდევ უფრო გაზრდილი პიკებია, დამახასიათებელი ციმრიტისათვის ვიდრე 1000°C-ზე. ცელზიანის დამახასიათებელი დიფრაქციული მაქსიმუმების ინტენსიობა ამ ტემპერატურულ ინტერვალში უცვლელია. ცელზიანი 1100°C და 1200°C-ზე იგივე რაოდენობით და ინტენსივობით აღინიშნება, როგორც 1000°C-ზე (ნახ.5). 1370°C-ზე მნიშვნელოვნად შემცირდა ციმრიტის დამახასიათებელი ხაზების ინტენსიობა (ნახ.5) და შესამჩნევად იზრდება ცელზიანის რეფლექსები: $d_{hkl}=6,55; 5,87; 4,63; 3,63; 3,56; 3,34; 3,20; 3,03; 2,92; 2,76A^0$ 1400°C-ზე ცელზიანი იგივე ინტენსიობითაა, როგორც 1370°C-ზე. 1470°C-ზე ციმრიტის ინტენსიობა იგივეა, როგორც 1370°C ცელზიანის პიკები გაიზარდა: $d_{hkl}=6,62; 5,87; 3,80; 3,56; 3,47; 3,35; 2,77; 2,58A^0$ 850°C-ზე გამომწვარი C₈ ნიმუშის რენტგენოგრამაზე (ნახ.6) დაფიქსირებულია BaCO₃-ის დამახასიათებელი პიკები, რომლის დიფრაქციული მაქსიმუმებია: $d_{hkl}=4,58; 4,25; 3,72; 3,68; 3,34; 3,22; 2,62 A^0$. 900°C-ზე გამომწვარი ნიმუშების რენტგენოგრამაზე შემცირებულია BaCO₃-ის დამახასიათებელი პიკების ინტენსიობა.

ნახ.5 მეექვსე შედგენილობის რენტგენოგრამები 1370-1470°C

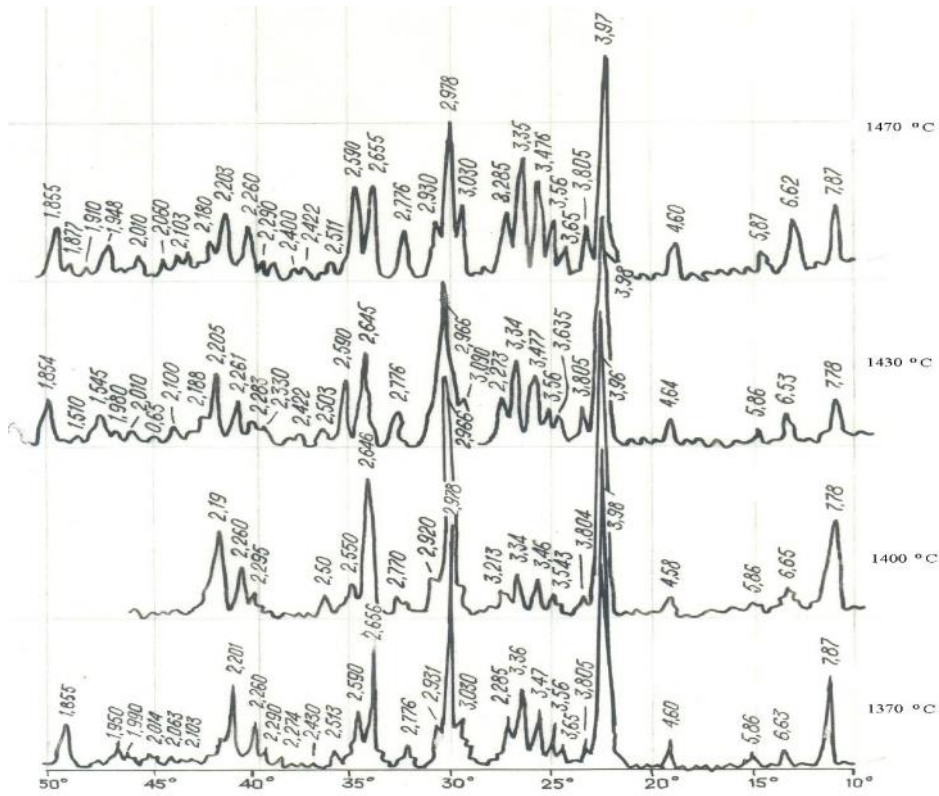


950°C-ზე, ამ შემთხვევაშიც როგორც C_6 -ში დაფიქსირებულია ციმრიტი- $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$: $d_{hkl} = 7,70; 3,97; 2,98; 2,65; 2,20 \text{ \AA}$ შეინიშნება რენტგენოამორფული ფაზა. 1000°C; 1050°C; 1100°C და 1200°C-ზე გამომწვარი ნიმუშების რენტგენოგრამაზე ციმრიტის დამახასიათებელი პიკები კიდევ უფრო გაზრდილია, ხოლო ცელზიანის რაოდენობა იგივეა: $d_{hkl} = 3,47; 3,36; 3,28; 3,03; 2,76; 2,52 \text{ \AA}$ (ნახ.6) 1370°C-ზე და 1400°C გამომწვარი ნიმუშების რენტგენოგრამაზე მნიშვნელოვნად შემცირდა ციმრიტის დამახასიათებელი ხაზების ინტენსიობა და

ნახ.5 მეექვსე შეღებნილობის რენტგენოგრაფები 850-1200°C გაგრძელება



ნახ.6. მერვე შედგენილობის რენტგენოგრაფები 1370-1470°C



და იგივეა, ხოლო ცელზიანის პიკები გაიზარდა:
 $d_{hkl}=6,62;5,87;3,80;3,56;3,47;3,35;3,28A^0$

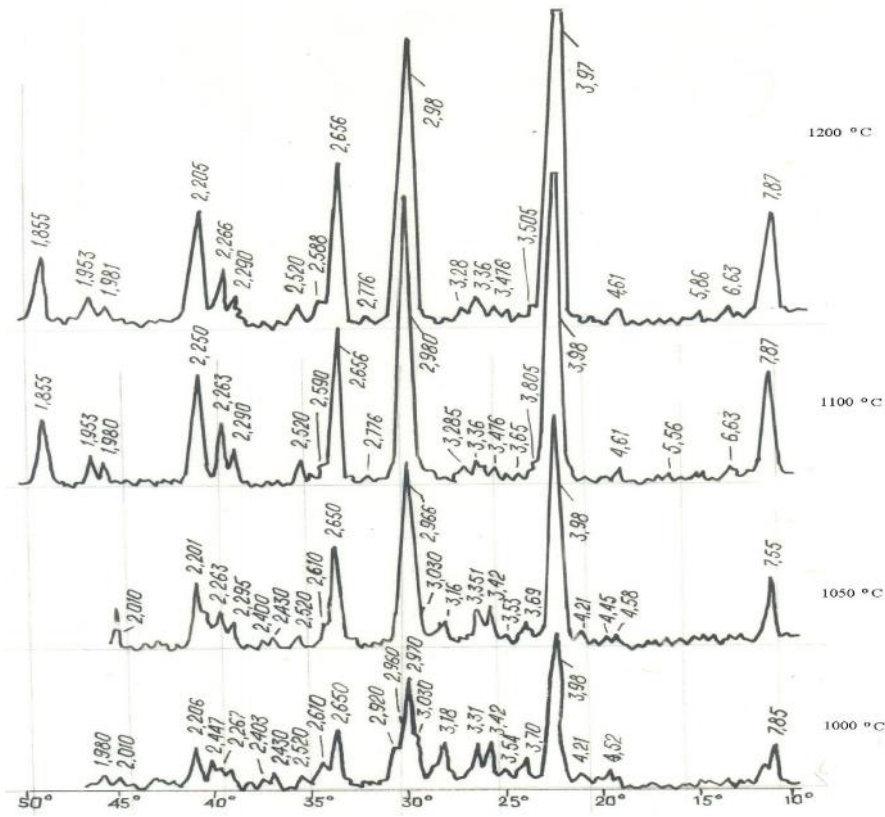
შესამჩნევად იზრდება ცელზიანისპიკების ინტენსიობა: $d_{hkl}=6,55; 5,87; 3,80;3,65;3,56;3,47;2,28A^0$ 1430°C-ზე 1470°C ციმრიტის ინტენსიობები ერთი

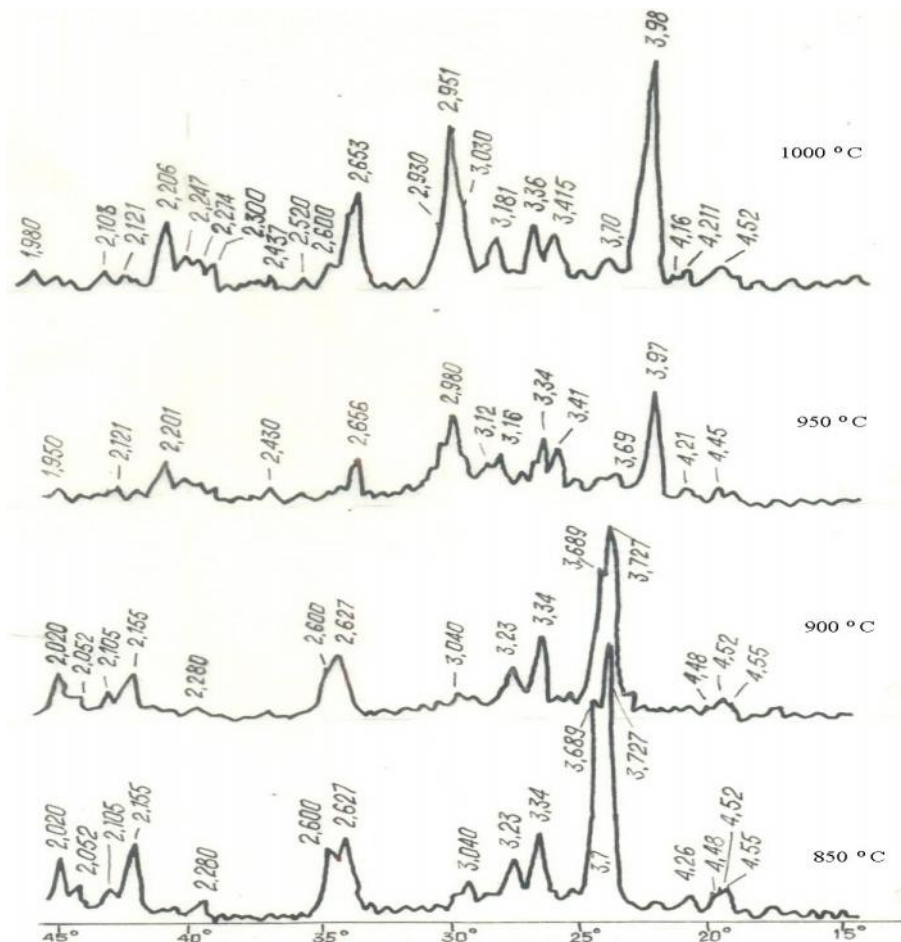
და იგივეა, ხოლო ცელზიანის პიკები გაიზარდა:
 $d_{hkl}=6,62;5,87;3,80;3,56;3,47;3,35;3,28A^0$

ელექტრონულ-მიკროსკოპიული ანალიზი ჩატარდა C_8 შედგენილობის მასალაზე. შერჩეულ იქნა 1400°C , 1430°C-ზედა 1470°C-ზე გამომწვარი ნიმუშები. ყველა შემთხვევაში გადიდება იყო X4000. თითოეულ ტემპერატურულ ნიმუშზე შესწავლილი იქნა ორ-ორი უბანი-ნახ.7 სამივე შემთხვევაში ფიქსირდება კრისტალური წარმონაქმნები, რომლებიც შედარებით გამოკვეთილია 1430°C-ზედა 1470°C-ზე გამომწვარ ნიმუშებში. აქ აშკარაა მასაში ცელზიანის და ციმრიტის რაოდენობრივი უპირატესობა ბარიუმის ალუმინატებთან და სილიკატებთან შედარებით, რომელთა მასობრივი პროცენტული შემცველობა მინიმალურია და -

ray ანალიზის მიხედვით სავარაუდოდ არ უნდა აღემატებოდეს 1-3მას.%-ს. მთლიანი მასა გადაფარულია ცელზიანის და ციმრიტის კრისტალებით. ასევე არ არის გამოკვეთილი მულიტის და კვარცის კრისტალები. სავარაუდოდ, მულიტი ფურცლოვანი და არა ნემსისებური ფორმისაა,

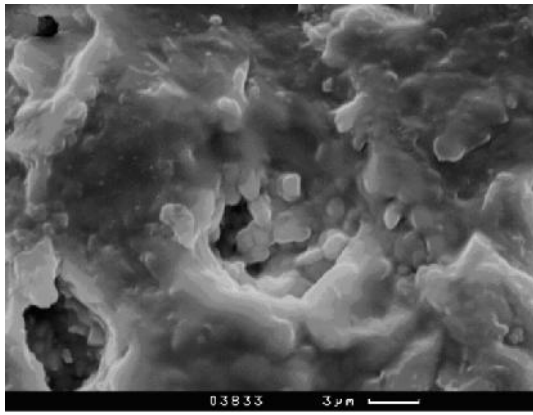
ნახ.6. მერვე შედგენილობის რენტგენოგრამები 1000-1200°C გაგრძელება



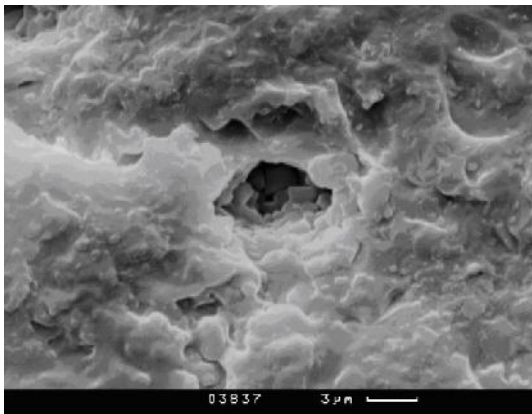
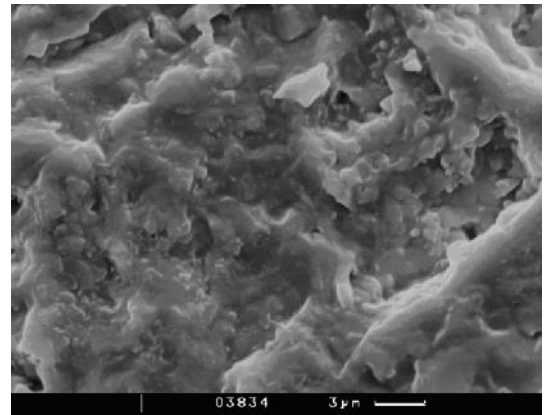


ნახ.6. მერვე შედგენილობის რენტგენოგრამები 850-1000°C გაგრძელება გადაფარულია უპირატესი კრისტალური მასით-ცელზიანით და ციმრიტით, კვარცის და მულიტის შემცველობა მეტად მცირე-საგარაუდოდ 1-2%-ია.

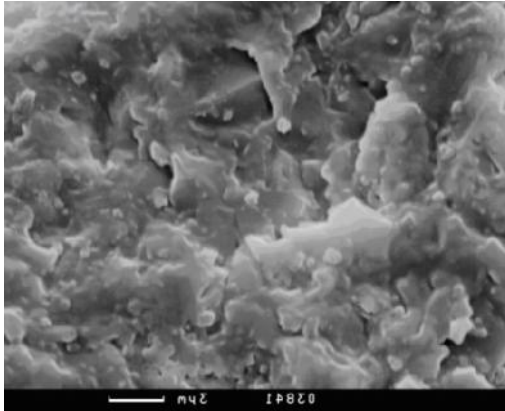
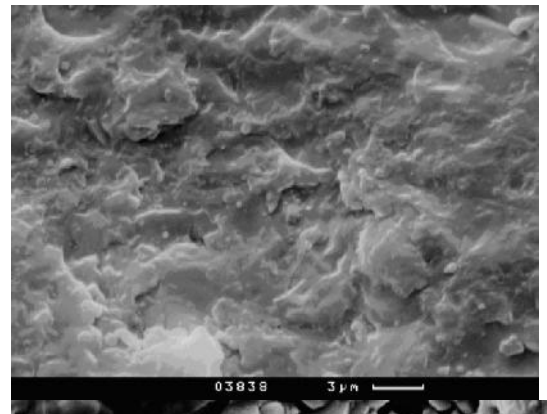
ამიტომ მათი პიკები რენტგენოგრამებზე მხოლოდ ერთი რეფლექსით: $d_{hkl}=3,34$ და $2,20 \text{ \AA}$ აღინიშნება შესაბამისად და ისიც არა ყველა ტემპურატურაზე 950°C-ზევით. ვფიქრობთ, რომ ბარიუმის კარბონატის ნაწილობრივი დაშლის პროცესში გამონთავისუფლებული BaO აქტიურია და მოიხმარს ახლად წარმოქმნილ მულიტს და არ აძლევს მას განვითარების საშუალებას. BaO ასევე მოიხმარს თიხურით შემადგენლობაში შეყვანილ კვარცს ცელზიანისა და ციმრიტის წარმოქმნით. სამივე ნიმუშზე აშკარად შეინიშნება ფორები, რომლებშიც განთავსებულია ცელზიანის და ციმრიტის კრისტალები. ბოლო 1470°C-ზე გამომწვარ ნიმუშში ნათლად ჩანს ფორას შევსების პროცესი კრისტალების ზრდის ხარჯზე, რაც დიფუზიური პროცესებით უნდა იყოს განპირობებული.



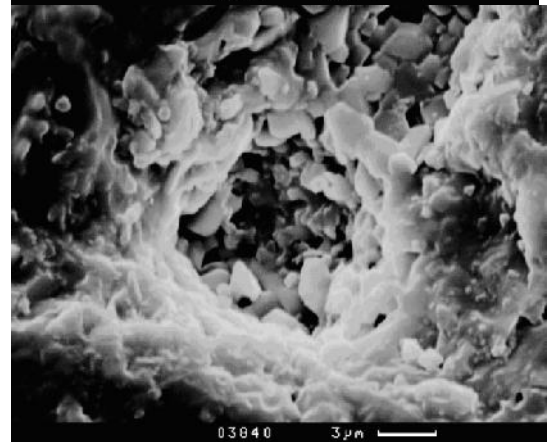
ა)



ბ)



გ)



ნახ.7. C₈ მასალის ელექტრონულ მიკროსკოპიული სურათები
 გამომწვარი: ა)1400°C;
 ბ)1430°C;
 გ)1470°C X4000

BaO-Al₂O₃-SiO₂ სისტემის მაღალტემპერატურული ქცევის თერ-

მოდინამიკური ანალიზი

მიღებული შედეგების მართებულობა მტკიცდება თერმოდინამიკური მიდგომითაც. ჯიბსის თავისუფალი ენერჯის მინიმიზაციის მეთოდის გამოყენებით განხორციელდა BaO-Al₂O₃-SiO₂ სისტემაში თერმული დამუშავებისას მიმდინარე პროცესების პროგნოზირება-შეფასება.

შეფასებულ იქნა მრავალი რეაქცია. მაგალითისთვის მოგვყავს სისტემისთვის მეტად დამახასიათებელი რეაქციები და ულიხის პირველი მიახლოებით ამ რეაქციების შეფასების შედეგები (ცხრილი).

1. $BaCO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + CO_2 + 2H_2O$
2. $BaCO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O + CO_2 + H_2O$
3. $2BaCO_3 + 2[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O] = BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O + 2CO_2 + 3H_2O$
4. $BaCO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = BaO \cdot 2SiO_2 + Al_2O_3 \cdot H_2O + CO_2 + H_2O$
5. $6BaCO_3 + 2[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O] = BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 3BaO \cdot Al_2O_3 + 2[BaO \cdot SiO_2] + 6CO_2 + 4H_2O$
6. $8BaCO_3 + 4[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O] = BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O + 3[BaO \cdot Al_2O_3] + 2[2BaO \cdot 3SiO] + 8CO_2 + 7H_2O$

ცხრილი 6. რეაქციათა $\Delta G_{T,r}^{\circ}$ მნიშვნელობები

რეაქციის №	$\Delta G_{T,r}^{\circ} = f(T)$ ფუნქციის განტოლება	$\Delta G_{T,r}^{\circ}$ -ს მნიშვნელობა სხვადასხვა T-ზე, კკალ/მოლი						
		1173	1273	1373	1473	1673	1703	1743
1	$52,9 - 0,1219 T$	-90,08	-102,3	-114,46	-126,6	-151,0	-154,7	-159,6
2	$129,27 - 0,9495 T$	-240,6	-250,14	-259,6	-269,1	-288,1	-290,9	-294,8
3	$76,60 - 0,2168 T$	-330,9	-352,65	-374,33	-396,0	-439,4	-445,9	-454,6
4	$47,9 - 0,8083 T$	-46,91	-54,99	-63,08	-71,16	-87,33	-89,8	-92,9
5	$290,32 - 0,4025 T$	-181,82	-222,09	-262,34	-302,59	-383,09	-395,17	-411,87
6	$197,36 - 0,5996 T$	-506,0	-565,96	-625,93	-685,89	-805,82	-823,81	-847,8
7	$1,95 - 0,2925 T$	-341,23	-370,5	-399,8	-429,0	-487,5	-496,3	-507,9
8	$183,58 - 0,3194 T$	-191,13	-223,1	-255,02	-287,0	-350,9	-360,5	-373,2

7. $4\text{BaCO}_3 + 2[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2[\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2] + \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
8. $4\text{BaCO}_3 + 2[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2[\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2] + \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

იმავე ტემპერატურებზე გაანგარიშებული რეაქციების წონასწორობის მუდმივას მნიშვნელობები წარმოდგენილია ცხრილში 7.

ცხრილი 7. რეაქციათა $\lg K_p$ მნიშვნელობები

რეაქციის №	$\lg K_p$ სხვადასხვა T ტემპერატურაზე						
	1173	1273	1373	1473	1673	1703	1743
1	16,79	17,56	18,22	18,79	19,79	19,86	20,01
2	44,84	42,95	41,33	39,94	37,64	37,35	36,97
3	61,67	60,55	59,59	58,77	57,41	57,24	57,00
4	8,74	9,44	10,04	10,56	11,40	11,52	11,66
5	33,88	38,13	41,42	44,90	50,05	50,72	51,58
6	94,29	97,18	102,31	107,78	105,28	105,74	106,32
7	63,59	63,61	63,63	63,66	63,70	63,71	63,72
8	35,62	38,31	40,60	42,59	45,84	46,27	46,80

თერმოდინამიკურმა შეფასებამ გვიჩვენა, რომ 1173-1743K ტემპერატურულ ინტერვალში შესაძლებელია $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ციმრიტისა და $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ცელზიანის ერთდროული წარმოქმნა (რეაქცია-3); ინტერვალის ზედა ზღვართან მოსალოდნელია უხვბარიუმისანი ალუმოსილიკატური მინის წარმოქმნა;

მოსალოდნელია გარდაქმნები, რომელთა შედეგად მიიღება როგორც ციმრიტის (რეაქცია-6,7), ასევე ცელზიანის კრისტალური ფაზები (რეაქცია-5,8); მათთან თანაარსებობენ ბარიუმის სილიკატები და ალუმინატები;

$\Delta G_{T,p}^\circ$ -ს გამოთვლილი უმცირესი მნიშვნელობის მიხედვით დომინანტურ რეაქციად მე-6 რეაქციაა მიჩნეული; დომინანტური რეაქციის გამოსავლიანობა ტემპერატურის მომატებით მცირდება.

ამრიგად, $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ სამკომპონენტო სისტემაში მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების თერმოდინამიკური გათვლებების შედეგად

სისტემის სტაბილურ ფაზებად 1173-1743K ტემპერატურულ ინტერვალში მიჩნეულია ციმრიტი და ცელზიანი, თუმცა მათი წარმოქმნის თანმიმდევრობა კაზმის საწყის შედგენილობასა და გამოწვის პირობებზეა დამოკიდებული.

დასკვნები

1. დადგენილია, რომ კერამიკის მისაღებად ვარიაციული შესაძლებლობა კომპოზიციისა ბარიუმის კარბონატი-თიხა, რომელიც იმყოფება შემცხვარ მდგომარეობაში და აქვს თავისი საუკეთესო საექსპლოატაციო თვისებები, შემოსაზღვრულია გამოწვის ტემპერატურული ინტერვალით 1400-1470⁰C. ამ ტემპერატურის ქვევით ასეთი კომპოზიციის ნებისმიერი შედგენილობის მასალა არ არის მზად, ხოლო 1470⁰C-ის ზევით იწყებს აფუებას და კარგავს თავის ტექნიკურ თვისებებს.
2. ნარეგში მინისებრი პერლიტის შეყვანა უზრუნველყოფს მაღალბარიუმიანი, მაღალი სიბლანტის, მინისებური ფაზის წარმოქმნას. ცელზიანის წარმოქმნისას პროცესის მიმდინარეობას ხელი უნდა შეუწყოს ბარიუმის კარბონატის ინტენსიურმა დაშლამ 850⁰C-დან 1400⁰C ინტერვალში. ასევე კაოლინიტის სტრუქტურის დესტრუქციამ და მის გარდაქმნამ ცელზიანის პოზიციაში. ამას ხელს უწყობსიზომორფული გარდაქმნა, როგორც ტეტრაედრულ, ასევე ოქტაედრულ ფენაში, რაც ქმნის სასურველ პირობებს კაოლინიტის სტრუქტურის გარდასაქმნელად α -ცელზიანში.
3. დადგენილია, რომ ბარიუმის კარბონატის დაშლისას განთავისუფლებული ბარიუმის იონები ჩაინერგებიან კაოლინიტის პაკეტებს შორის, ფენებს შორის, წყლის დაკარგვის ადგილებში. იმდინარეობს საბოლოო წარმოქმნა არასტაბილური α -ცელზიანის გარდამავალი ფაზისა. 1135⁰C-ზე გამომწვარი C₆ მასალის რაოდენობრივი ფაზური ანალიზი, აჩვენებს, რომ ცელზიანის შემცველობა $\approx 10\%$ -ია, მულიტის $\approx 6-7\%$ მასის მიხედვით. უფრო მაღალ ტემპერატურაზე, როდესაც ბარიუმის კარბონატი ინტენსიურად იშლება, განთავისუფლებული BaO იმყოფება აქტიურმდგომარეობაში,

მოიხმარს მეტაკალინს და ჯერ კიდევ ცუდად დაკრისტალბულ წერილდისპერსულ მულიტს. 1200°C -ის დროს რენტგენოგრაფებზე ბარიუმის კარბონატი და მულიტი მთლიანად ქრება და რაოდენობითი ანალიზი აჩვენებს ცელზიანის მასური შემცველობის მკვეთრ ზრდას.

4. ჩატარებული თერმოდინამიკური ანალიზით დადგენილია ბარიუმის კარბონატსა და კალინს შორის ნარევეში აგრეთვე თიხამიწას და კვარცის ქვიშას შორის რეაქციების მიმდინარეობის შესაძლებლობა, რომელიც აჩვენებს, რომ BaCO_3 -ის Al_2O_3 -თან ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება ბარიუმის ალუმინატები და სილიკატები. ენტალპიის და თავისუფალი ენერჯის ცვლილება გათვლილი მნიშვნელობების საფუძველზე, ამტკიცებს, რომ ბარიუმის სილიკატის წარმოქმნის რეაქცია SiO_2 -ის BaCO_3 -თან უშუალო ურთიერთქმედებისას და ნახშირწყალბადის მონაწილეობისას მიმდინარეობს სითბოს შთანქმით, ბარიუმის სილიკატის წარმოქმნის რეაქცია ნახშირბადის ოქსიდის მონაწილეობით—ეგზოთერმულია. თერმოდინამიკურად უფრო მეტად მდგრად ნაერთს წარმოადგენს სამბარიუმიანი სილიკატი, რადგან მისი წარმოქმნის რეაქციის თავისუფალი ენერჯია უდიდესია. ექვიმოლექულურ ნარევეებში 1500°C -ის ზევითპირველად წარმოქმნილი ნაერთი არისბარიუმისა და სილიციუმის მონოალუმინატი. მონაცემების გამოყენება შესაძლებელია შემდგომი თერმოდინამიკური გათვლებისთვის მყარფაზა და უფრო რთულ სისტემებში.
5. შესწავლილია ჩვენს მიერ სინთეზირებული მასალების ელექტრული თვისებები. ისინი პრაქტიკაში გამოყენებულთან შედარებით, გამოირჩევიან უფრო მაღალი სილიციუმის ოქსიდის და ტიტანისა და რკინის ოქსიდების, რამდენადმე მცირე შემცველობით რაც აუმჯობესებს მათ ელექტრულ თვისებებს.
6. ჩატარებულია კვლევები ფორიანი ფაზის შესასწავლად ფორების ზომების ცვლილებისა და აირადი ჩანარების განაწილებისა მატრიცაში გამოწვის ტემპერატურისგან დამოკიდებულებით. დადგენილია, რომ 1370°C -მდეფორებს მასალაში, ე.ი. შეცხოვბამდე აქვს

არასწორი გეომეტრიული ფორმა 1370°C-ის ზევით, როდესაც ღია ფორიანობა ხდება ნულის ტოლი, მატრიცის თვისებები აჩვენებს ფორებს შორის საშუალო მანძილის გადიდებას და დახურული ფორიანობის შემცირებას. ეს აღნიშნული პროცესები დადებითად მოქმედებენ მასალის ტექნიკურ თვისებებზე. შეცხოების მაქსიმალურ ტემპერატურაზე 1430-1470°C-ზემასალა C₆ შეიცავს ოპტიმალური რაოდენობის და ზომების ფორებს. 1470°C-ის ზევით პარციალური წნევის გადიდების შედეგად ფორები კარგავენ თავიანთ მრგვალ ფორმას. შეიმჩნევა ფორების გამსხვილება წვრილების შეერთების შედეგად და მათი საშუალო სიდიდე იზრდება 12,8მკმ-მდე. მატრიცაში შეიძლება ზომების და ფორების გადანაწილების უთანაბრობის შემჩნევა. კერამიკის თვისებებში შეიმჩნევა ფორების იზოლირება მარცვლების საზღვარისგან. აუცილებელია აღინიშნოს, სინთეზირებული მასალების კარგი ელექტრული თვისებები, რომელიც მიიღწევა არა მარტო მათი ფაზური შედგენილობით, არამედ წვრილი ნაწილაკებით და მათი თანაბარი განაწილებით.

7. C₆ კერამიკისთვის 1470°C ტემპერატურაარის კრიტიკული, რის შემდეგაც თვისებები უარესდება. მარცვლების ზრდა, ხელს უშლის, მასალის სრულ შეცხოებას და დიდ როლს ასრულებს გამოწვის აღნიშნულ სტადიაზე. გამკვრივება, რომელიც თან ახლავს დიფუზიის პროცესებს, ყოვნადა მარცვლების სწრაფი ზრდის შედეგად, რომელიც გამოწვეულია რეკრისტალიზაციით, მაშინ, როდესაც ფორიანობა აღწევს ≈10%-ს. კერამიკას C₆ 1430-1470°C-ზე აქვს დახურული ფორიანობა ≈8-9%.
8. კერამიკისთვის C₆ ფორიანობის ხაზოვანი ანალიზის მონაცემებით აგებულია ფორების განაწილების მრუდი და ჯამური მრუდი. შეცხოების ინტერვალში კერამიკა შეიცავს ფორებს <5მკმ- ზომებით საერთო ფორიანობის 75%-ს ოდენობით. C₆ კერამიკის თვისებებზე ამ მოვლენის უარყოფითი მხარე უმნიშვნელოა. ეს მოსაზრებები მტკიცდება ულტრაბგერითი კვლევების მეთოდით, ბარიუმშემცველი მასალების სტრუქტურულ-მექანიკური

თვისებების, იუნგის და ძვრის მოდულის უმაღლესი მნიშვნელობები აქვს კერამიკას C_6 . $1470^{\circ}C$ ტემპერატურაზე, როდესაც იგი არის მაქსიმალურად შემცხვარი ხასიათდება სიმკვრივის, მექანიკური სიმტკიცის ღუნვისას და კუმშვისას მაქსიმალური მნიშვნელობებით.

9. ჩატარებულია C_6 სერიის ექსპერიმენტების მონაცემების ანალიზი, რომელთა საფუძველზეც შეიძლება დასკვნების გაკეთება, რომ ასეთი მასალები შეიძლება გამოყენებულიქნან გამჭიმავი დატვირთვების ქვეშ მუშაობისას. დადგენილია ულტრაბერითი გრძივი ტალღების სიჩქარის სიდიდის დრეკადობის მოდულთან კავშირი, ასევე ღუნვისას და ფორების საშუალო სიდიდესთან კორელაციური კავშირი. კერამიკას თავისი უკეთესი თვისებები აქვს ამ ტალღების გავრცელების სიჩქარის დროს 5700-6200მ/წმ. შედეგები საშუალებას იძლევა შემოწმდეს არა მარტო ნაკეთობის ხარისხი, არამედ დაურღვევლად-კერამიკის ტექნოლოგიური და ტექნიკური თვისებები.
10. ჩვენი მთავარი ამოცანის შესასრულებლად, რათა ერთსაფეხურიანი ტექნოლოგიით მიგვეღო ცელზიანის კერამიკა, შემუშავებული იქნა თერმული დამუშავების სპეციალური რეჟიმი, სადაც გათვალისწინებული იყო ბარიუმის კარბონატის ქცევები, კერძოდ დიფერენციალური თერმული ანალიზით. შეირჩა და შეიქმნა ნაკეთობათა თერმული დამუშავების ისეთი პირობა, რომელიც უზრუნველყოფს ბარიუმის კარბონატის დინამიურ დაშლას და მისგან ნახშირორჟანგის ძირითადი მასის გამოყოფას მანმადე, სანამ მასალაში კიდევ არსებობს ღია ფორები. ხოლოღია ფორების დახურვის შემდეგ, როდესაც ნაკეთობა არის შემცხვარი და კონსოლიდირებული, წარიმართება თერმული დაყოვნების რეჟიმი, რათა ნაკეთობაში გათანაბრდეს ტემპერატურა, მასში ჩამოყალიბდეს სასურველი ფაზები, სტრუქტურა და ამით მიღწეული იქნას მასალათა მაღალი ფიზიკურ-მექანიკური და დიელექტრიკული მახასიათებლები.

დისერტაციის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია შემდეგ

შრომებში:

1. რ.მჭედლიშვილი, გ.დონაძე, თ.ჭეიშვილი, ზ.კოვზირიძე. ერთსაფეხურიანი ტექნოლოგიით მიღებული ცელზიანის კერამიკის ელექტროთვისებების შესწავლა. საქართველოს კერამიკოსთა ასოციაციის ჟურნალი “კერამიკა”, №1(27), 2012, გვ.41-47
2. რ.მჭედლიშვილი, ი.ბერძენიშვილი, ზ.კოვზირიძე BaO-Al₂O₃-SiO₂სისტემის მაღალტემპერატურული ქცევის თერმოდინამიკური ანალიზი. “საქართველოს ქიმიური ჟურნალი”, 12(2), 2012, გვ.121-125
3. რ.მჭედლიშვილი, ზ.კოვზირიძე ერთსაფეხურიანი ტექნოლოგიით მიღებული ცელზიანის კერამიკა. ჟურნალი ”ბიზნესინჟინერინგი“-საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი №1, 2013,გვ.166-175
4. რ.მჭედლიშვილი, ზ.კოვზირიძე. ცელზიანის კერამიკის მიღების ახალიტექნოლოგია. საქართველოს კერამიკოსთა ასოციაციის ჟურნალი “კერამიკა”, 2(30), 2013, გვ.43-56

Abstract

The present work deals with obtaining new ceramic materials through single-stage technology, their study and analysis. It should be stated that for the synthesis of celsian ceramics, mainly barium carbonate has been used. Hexagonal, that is, monoclinic celsian is formed, depending on synthesis terms. Hexagonal celsian exists in α and β forms, which at 300°C are transformed into each other. Changes in volume that accompanies the process results in formation of cracks in celsian ceramic product, that creates problems in production technology. We have introduced small admixes (0.5-2 mass%) of vitreous pearlite (Aragatz, Armenia) into a mix, thus contributing to transformation of monoclinic celsian, which is free from polymorphous transformations. The process contributes greatly to decrease of crack formation. Monoclinic celsian is distinguished by hard and homogeneous structure. It is characterized by high mechanical and electric strength, which became the basis for using vitreous mountain rock –pearlite in the composition of a mass. Positive effect of barium ion on the structure is expressed in the fact that it, thanks to its big radius, hardens material structure .

According to the known technology of celsian ceramics the process proceeds by two stages: initially celsian synthesis is performed: on the basis of kaolin and barium carbonate at $1550\text{-}1600^{\circ}\text{C}$, in the form of its monoclinic modification, then the sintered material is introduced into mass, that consists of barium carbonate, kaolin and clay.

In the present work the first burning/sintering at $1550\text{-}1600^{\circ}\text{C}$ is discarded. In our case temperature of burning of objects was 1450°C , which finally gives significant economic effect: period between repairs of furnaces is reduced, time and energy carriers charge/expenditure is saved. Special regime of thermal treatment of objects was developed, which provided one stage technology for production technology. This regime, irrespective of abundant mass loss in the object, thanks to barium carbonate destruction provides obtaining of hard, consolidated material.

Studies of the possible structural transformations proved that weakly construed skeleton with big cavities is more favorable structurally for transition into β -celsian. At thermal treatment, after dehydration, distance between layers of kaolinite packets increases. Destruction of packets contributes to diffusion of barium and oxygen ions, which were released towards the packets angles. $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedrons obtain structure that is desirable for β -celsian structure. $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedrons suffer rupture at their angles. Barium ions freely migrate between layers of double flat rings, while additional number of Al^{3+} ions are inculcated in cavities, which is necessary for the balance of charges in the process of substitution of Si by Al in $[\text{AlO}_4]^{3-}$ groups. Such structural transformations contribute to final rearrangement of the skeleton in β -celsian. X-ray structural phase analysis proved presence of new crystalline phase in a matrix, which up to now was not detected in a three component system. Therefore we consider it expedient to characterize it briefly. Formation of cimrite, according to our opinion should be conditioned by introduction of barium carbonate into a mix, directly, without preliminary heating. As a result of partial destruction of carbonate already at 950°C a completely new phase – cimrite is formed, which by its perfect monoclinic structure, should contribute to obtaining of hard material. Barium oxide released at 950°C uses remainder of kaolinite and by more or less alteration, in the process of temperature raising celsian and cimrite phases are formed, which is proved by electron-microscope studies. Cimrite is a silicate mineral of the chemical

formulae $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cimrite is characterized by stratified structure and by monoclinic modification. It belongs to a group of silicates, with the form of tetrahedrons of silicates and oxides. Cimrite has moderate relief, which makes it pleasant to look at. Its chemical composition is: 38,97%-BaO; 25,91%- Al_2O_3 ; 30,54%- SiO_2 ; 4,58%- H_2O . Its crystal system is monoclinic. Distances between planes are: $a=5,32 \text{ \AA}$; $b=36,6 \text{ \AA}$; $c=7,66 \text{ \AA}$; $\alpha=90^\circ$; $Z=8$, molar mass: 3.19 g/mass^3 ; is characterized by fragility; hardness by Moos scale 2-3. Surface is non-homogeneous; specific mass 3,49. Optic properties – biaxial. Stratification – perfect {001} to the axis, good {010} to the axis. Cristal habitus – pseudo-hexagonal. Fundamental studies showed that for the hardening process to proceed swiftly and thoroughly, it is necessary to have definite volume of clayey phase, distinct solubility of solid phase into liquid and thorough wetting of solid phase by liquid phase. According to our opinion, this process takes place in the materials synthesized by us. Technological scheme of one-stage technology of celsian ceramic and special regime of sintering were developed and on its base we were able to develop one-stage technology . Synthesized materials can be used in electronics (micro-schemes and others) and construction objects, which are resistant to thermal and gas-thermal shocks.