

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

მარეხი ლიბრაძე

Na₂O-SrO-BaO-B₂O₃-SiO₂ სისტემაში სპილენძზე მინასაფარების
შედგენილობის პროგნოზირება და სინთეზი

სადოქტორო პროგრამა ქიმია
შიფრი - 0503

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად
წარდგენილი დისერტაციის

აკტორეფერატი

თბილისი
2020 წელი

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის
ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის
ქიმიის დეპარტამენტზე

სამეცნიერო თანახელმძღვანელები:

ემერიტუს-პროფესორი არჩილ სარუხანიშვილი

ასოცირებული პროფესორი ვლადიმერ გორდელაძე

რეცენზენტები:

დაცვა შედგება 2020 წლის "-----" ----- საათზე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და
მეტალურგიის ფაკულტეტის სადისერტაციო კოლეგიის

სხდომაზე, კორპუსი -----, აუდიტორია -----

მისამართი: 0175, თბილისი, კოსტავას 77.

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება სტუ-ის ბიბლიოთეკაში,

ხოლო ავტორეფერატისა - ფაკულტეტის ვებ-გვერდზე

სადისერტაციო საბჭოს მდივანი -----

ნაშრომის ზოგადი დახასიათება

თემის აქტუალობა: კომპოზიტის მატრიცის (ლითონის) მრავალგვარობა მოითხოვს ყოველ კონკრეტულ შემთხვევაში მისთვის განკუთვნილი შედგენილობის მინანქრის შექმნას, რომელიც არ აუარესებს რა მისი ფუნქციური დანიშნულებების პარამეტრებს, ანიჭებს კომპოზიტებს სასურველ თვისებებს. თითოეული მატრიცისათვის განკუთვნილი მინანქრის შედგენილობის ძიება უმეტესად ექსპერიმენტული კვლევებით ხორციელდება, რადგან მინისებური მდგომარეობის ამსახველი ისეთივე მწყობრი თეორია, როგორც კრისტალური მდგომარეობისაა, არ არსებობს.

მინისებური მდგომარეობის შესახებ წარმოდგენები სადღეისოდაც ჰიპოთეზების დონეზეა, თუმცა მრავალი ათწლეულის განმავლობაში დაგროვებული ინფორმაცია იძლევა საშუალებას (მეტადრე სილიკატური მინების სფეროში) თეორიულად ვიმსჯელოთ ამა თუ იმ მინანქრის თვისებებზე ამა თუ იმ ხარისხის სიზუსტით. მკვეთრად იკვეთება ის გარემოება, რომ მინანქრის შედგენილობის ძიებაში უმეტესად ექსპერიმენტებით სარგებლობა იწვევს კომპოზიტის, როგორც მასალის და ნაკეთობის შექმნის საქმის გახანგრძლივებას, რომ არაფერი ვთქვათ მასალებისა და ენერჯის გაუმართლებელ ხარჯზე. კიდევ ერთ მეტად მნიშვნელოვან ფაქტორზე შევჩერდებით - მინანქრის შედგენილობის ძიება მხოლოდ ექსპერიმენტებზე დაყრდნობით იწვევს თანამედროვე მეცნიერებისა და ტექნიკის გამოწვევების დაკმაყოფილების ტემპების შენელებას.

სამუშაოს მიზანი: სპილენძის ან მისი შენადნობების ზედაპირზე მინისებური ანტიკოროზიული საფარის მისაღებად შედგენილობების შერჩევა ხუთკომპონენტის სისტემაში, აუცილებელი ფიზიკურ-ქიმიური და ტექნოლოგიური თვისებების გათვალისწინებით.

კვლევის ძირითადი ამოცანები: შედგენილობის განსაზღვრის საშუალების დადგენა და განხორციელება, ადვილდნობადი მინანქრის მიღების დადგენა და განხორციელება; ნავარაუდები შედეგების

ექსპერიმენტული შემოწმება. ჩამოთვლილი ამოცანების გადასაჭრელად დაიგეგმა შემდეგი საშუალებების გამოყენება: მინისა და მინანქრის ქიმიადი არსებული დებულებები; ფაზური მდგომარეობის დიაგრამები; მინანქრის ტექნოლოგიაში არსებული ექსპერიმენტული მეთოდები.

კვლევის მეთოდები: შესასწავლი სისტემების კომპოზიციათა ექსპერიმენტული კვლევისათვის გამოყენებულია ქიმიურ ტექნოლოგიაში ჩვეული საშუალებები და მეთოდები. პროდუქტის მისაღებად კომპოზიტების გარკვეულ ტემპერატურებზე თერმული დამუშავება 1623K-მდე მიმდინარეობდა CHOL-1,6-2,5.1/11-ИЗ და სილიტებიან ელ. ლუმელებში. თერმული დამუშავების რეჟიმით გათვალისწინებულ ტემპერატურაზე დამუშავების შედეგად მიღებული პროდუქტი ცივდებოდა ბუნებრივ პირობებში, ხოლო თხევადი ფაზის მიღებისას, მინამასის გარკვეული ფორმის მისაღებად გადმოისხმებოდა ფოლადის ყალიბებში (დამაბულობის მოსახსნელად თანდათანობითი გაცივებით 6-8 საათის განმავლობაში) ან წყალში (ფრიტირებისათვის).

თერმული დამუშავებით მიღებული ფიზიკურ-ქიმიური კვლევა შეიცავს დიფერენციალურ-თერმულ (Paulik, Paulik, Erdey დერივატოგრაფი), რენტგენოფაზურ (დიფრაქტომეტრი ДРОН-1,5 – ანოდი Cu, მონოქრომატორი – გრაფიტი, მთვლელის სიჩქარე 1°/წმ, დენის ძალა 2 mA) და ინფრაწითელ სპექტრომეტრულ (FTIR – ფურიე გარდაქმნის ინფრაწითელი სპექტრომეტრი Thermo Nicolet, 400-4000 სმ⁻¹ უბანში) კვლევებს.

მინანქრის, მინანქრის შლიკერისა და მომინანქრებული ნაკეთობის თვისებების დასადგენად გამოყენებულია ამ მასალათა სფეროში აღიარებული ექსპერიმენტული მეთოდები და თეორიული გათვლები.

კვლევისას ძირითადად სინთეზური წარმომავლობის ნივთიერებები არის გამოყენებული (ნატრიუმის, სტრონციუმის, ბარიუმის კარბონატები და ბორის მჟავა). გამონაკლისი სისტემაში SiO₂-ის შემყვანი ბუნებრივი ნედლეულია.

ნაშრომის მეცნიერული სიახლე: შემოთავაზებულია შესაბამის კომპოზიციაში მინისებური მდგომარეობის მიღებისადმი მიდრეკილების

გარკვევის მიმართ მიდგომა, რასაც საფუძვლად კინეტიკური და სტრუქტურული თეორიის დებულებები უდევს. საწყის მასალად აღებულია ხუთკომპონენტური $Na_2O-SrO-BaO-B_2O_3-SiO_2$ სისტემაში შემავალი ორ- და სამკომპონენტური სისტემების დაბალტემპერატურული ინვარიანტული წერტილები და მათი შერწყმით მიღებული სამოცამდე კომბინაციიდან შერჩეული 36 კერძო შედგენილობა. თეორიულად დადგენილია ნავარაუდევო კომპოზიციები, რომლებსაც შესწევთ უნარი წარმოქმნან ნადნობები და მათი გადაცივებით – მინისებური საფარები (მინანქრები) სპილენძის ზედაპირზე. დადგენილია რიგი ბორატებისათვის წარმოქმნის ენთალპია ($\Delta H_{f,298}^o$) და ენტროპია ($\Delta S_{f,298}^o$) პროფ. ა. სარუხანიშვილის მიერ შემუშავებულ სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდის გამოყენებით. დადგენილია ნავარაუდევო შედგენილობებში ოქსიდთა ოპტიმალური შემცველობის ინტერვალები: Na_2O – 10-21; SrO – 5-13; BaO – 10-34, B_2O_3 – 5-21; SiO_2 – 29-49. დადგინდა საცდელი პროგნოზირებული შვიდი კომპოზიციის კარგი შესაბამისობა ექსპერიმენტულებთან. დიფერენციალურ-თერმული, რენტგენოგრაფიული და იწ სპექტროსკოპული კვლევებით დადგინდა თერმული დამუშავებისას მიმდინარე პროცესების მიმდევრობა ტემპერატურული ინტერვალების (383-573K; 473-773K; 773-973K; 973-1173K; 1173-1373K) მიხედვით.

თერმოდინამიკის გათვალისწინებით გამოთქმულია ვარაუდი სპილენძსა და მინანქარს შორის წარმოქმნილი შუაშრის ბუნების შესახებ.

ნაშრომის პრაქტიკული ღირებულება: სინთეზირებულია სპილენძზე საბაზო მინისებური საფარის (მინანქრის) მისაღებად განკუთვნილი ხუთკომპონენტური $Na_2O-SrO-BaO-B_2O_3-SiO_2$ სისტემის შვიდი შედგენილობა. მინანქრები ხასიათდება დაბალი ხარშვის (1473K) და გამოწვის (923-1023K) ტემპერატურებით, სპილენძის მომინანქრებისათვის შესაბამისი თერმული გაფართოების ხაზობრივი კოეფიციენტით ($\alpha=106,2-128,1 \cdot 10^{-7} / ^\circ C$) და ლითონის ზედაპირთან მინანქრის საფარის მაღალი ხარისხის შეჭიდულობით.

ნავარაუდები კომპოზიციების ლაბორატორიულ პირობებში ექსპერიმენტული კვლევით დადგინდა, რომ საკვლევი ხუთკომპონენტური სისტემის კომპოზიციების მინაწარმოქმნისადმი მიდრეკილების დადგენისადმი მიდგომა კარგ შესაბამისობაშია ექსპერიმენტით დადგენილ მოვლენებთან. მისი გამოყენებით შესაძლებელია კომპოზიტის შექმნის პროცესის ხანგრძლივობის შემცირება, მასალების და ენერჯის ხარჯების შემცირება და მიმდინარე ეტაპზე არსებული გამოწვევების დაკმაყოფილების ტემპის გაზრდა.

ნაშრომის შედეგების აპრობაცია: სტუ-ს სტუდენტთა 87-ე ღია საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენცია, 2019წ., მოხსენება „სპილენძის მომინანქრებისას გარდამავალი შრის წარმოშობის შესაძლებლობის შესახებ“.

სამუშაოს მოცულობა და სტრუქტურა: სადისერტაციო ნაშრომი მოიცავს 147 გვერდს, 30 ცხრილს და 31 ნახაზს. შედგენილობა: შესავალი, ლიტერატურის მიმოხილვა, შედეგები და მათი განსჯა, დასკვნა და გამოყენებული ლიტერატურის ნუსხა.

სამუშაოს შინაარსი

1. ლიტერატურული მიმოხილვა

ლიტერატურულ მიმოხილვაში შემოთავაზებული ინფორმაციით დასაბუთებულია ნაშრომში მოყვანილი კვლევის ჩატარების მიზანშეწონილობა და აქტუალობა. მიმოხილვა სამი თავისაგან შედგება. პირველ თავში წარმოდგენილია დასახული კვლევის ძირითადი ობიექტის ადგილი მეცნიერებისა და ტექნიკის თანამედროვე განვითარების გამოწვევათა შორის. მეორე თავი თვით ობიექტის შესახებ კრიტიკული ანალიზის შედეგებს ეხება, ხოლო მესამე თავი ამ ობიექტის მიღების, აგრეთვე დღეს არსებული მონაცემების კრიტიკული ანალიზის შედეგებს წარმოადგენს. მიმოხილვის ბოლოს მოტანილია კვლევის ამოცანები და მათი გადაჭრის მეთოდები.

მოკლედ არის წარმოდგენილი მომინანქრების ისტორია, რაც ათასწლეულებით განისაზღვრება. აღინიშნება, რომ მომინანქრების საშუალებები და ამ პროცესში მონაწილე ობიექტების რაობა ყოველთვის განისაზღვრებოდა ამ ხნის განმავლობაში საწარმოო ძალების განვითარების დონით.

არსებული მონაცემებით პერიოდულ სისტემაში შემავალ ლითონთა დიდი ნაწილისაგან დამზადებულ ნაკეთობათა უმეტესობა, ასრულებენ რა მათ მიმართ წაყენებულ ფუნქციურ მოთხოვნილებებს, ვერ პოულობენ თავის ადგილს მეცნიერებისა და ტექნიკის მრავალი დარგის ინოვაციურ ტექნოლოგიებში, რაც გარკვეული, ამ ლითონთა ბუნებიდან გამომდინარე, რიგი ფაქტორებისადმი (გარემოსთან ურთიერთქმედებისას მათი დაჟანგვისადმი მიდრეკილება, ექსტრემალურ პირობებში ექსპლუატაციისადმი ნაკლები გამძლეობა და ა.შ.) არადამაკმაყოფილებელი დამოკიდებულებით არის გამოწვეული. სწორედ რომ ამისათვის იქმნება „ლითონი-მინანქარი“ ტიპის კომპოზიტები, რომელთა მინისებური შემადგენლები აუმჯობესებენ და ანეიტრალევენ ლითონთა „სისუსტეებს“.

აღნიშნულია, რომ ლითონთა მრავალგვარობა ყოველ კონკრეტულ შემთხვევაში მისთვის განკუთვნილი შედგენილობის მინანქრის შექმნას მოითხოვს, რომელიც, არ აუარესებს რა მისი ფუნქციური დანიშნულების პარამეტრებს, ანიჭებს კომპოზიტებს სასურველ თვისებებს. თითოეული ლითონისათვის განკუთვნილი მინანქრის შედგენილობის ძიება უმეტესად ექსპერიმენტული კვლევებით ხორციელდება, რადგან მინისებური მდგომარეობის ამსახველი ისეთივე მწყობრი თეორია, როგორც კრისტალური მდგომარეობისაა, არ არსებობს. წარმოდგენები მინისებური მდგომარეობის შესახებ ამჟამად ჰიპოთეზების დონეზეა. თუმცა ათწლეულების განმავლობაში დაგროვებული ინფორმაცია ამა თუ იმ სიზუსტით მინანქრების (ძირითადად სილიკატური) თვისებებზე თეორიული მსჯელობის საშუალებას იძლევა. ლიტერატურულ ნაწილში წარმოდგენილი ინფორმაციით, დღეისათვის არსებული საანგარიშო მეთოდოლოგიით შეიძლება საკმაო სიზუსტით ვივარაუდოთ საძიებელი მინანქრის თვისებები. გამოკვეთილია ის გარემოება, რომ მინანქრის შედგენილობების ძიებაში უმეტესად ექსპერიმენტებით სარგებლობა იწვევს კომპოზიტის, როგორც მასალის და ნაკეთობის შექმნის საქმის გახანგრძლივებას, მასალებისა და ენერჯის საგრძნობ გაუმართლებელ ხარჯებს და თანამედროვე მეცნიერებისა და ტექნიკის გამოწვევების დაკმაყოფილების ტემპების შემცირებას.

2. შედეგები და მათი განსჯა

კვლევის მეთოდოლოგია. თერმული დამუშავებისას მიმდინარე პროცესების და მათ შედეგად მიღებული პროდუქტების შემადგენლობების პროგნოზირება-დადგენისათვის გამოყენებულია ჯიბსის თავისუფალი ენერჯის მინიმუმის მეთოდი, მისი რეალიზაციის ოთხი საშუალებით და რეაქციათა თერმოდინამიკური წონასწორობის მუდმივას გაანგარიშების – $\lg K_{P,T} = -\Delta G_{T,0}^0/2,303RT$ გამოყენებით.

ფიზიკურ-ქიმიურ პროცესთა თერმოდინამიკურ შეფასებასთან ერთად გამოყენებულია სისტემათა მდგომარეობის ფაზური დიაგრამები. თერმოდინამიკური გაანგარიშებებისათვის ლიტერატურაში მოტანილი ინფორმაცია (კატალოგები – თერმოდინამიკური მუდმივები) გამოიყენებოდა, ხოლო თერმოდინამიკურად უცნობ ნივთიერებათა პარამეტრების დასადგენად კი პროფ. ა. სარუხანიშვილის მიერ შემოთავაზებული სტრუქტურულ ინგრედიენტთა ადიტიურობის მეთოდი (უწყლო სილიკატების თერმოდინამიკური თვისებების განსაზღვრისათვის).

კვლევისათვის გამოიხილეს სისტემის კომპოზიციების დასადგენად, მინის თეორიაში და პრაქტიკაში გამოყენებული $[SiO_4]$ -ის ტეტრაედრების ქიმიური პრინციპის, მათი დამუხტვის მიხედვით კლასიფიკაციისა და კაჟბად-ჟანგბადის ბმულობის ხარისხის გამომსახველი კოეფიციენტის (f_{Si}) დადგენილი გამოსახულება გამოიყენებოდა.

რიგ შემთხვევაში გამოიყენებოდა ამ განტოლების მოდიფიცირება შემოთავაზებულ მოსაზრებათა გამოყენებით.

ზოგი რამ საბაზო მინანქრის თვისებების განსაზღვრის (პროგნოზირების) სტრატეგიის შესახებ

„ლითონი-მინანქრის“ კომპოზიტის მიღების პროცესი მრავალფაქტორიანია და უმთავრესად ამ ორივე შემადგენლის თვისებებზეა დამოკიდებული. ამ მხრივ ლითონების (მაგ., სპილენძი და მისი შენადნობები) შემთხვევაში მეტად მდიდარი და ყოვლისმომცველი

ინფორმაციის გამოყენება არის შესაძლებელი. რაც შეეხება კომპოზიტის მინისებურ შემადგენელს, აქ საქმე მრავალი ფაქტორით რთულდება, რადგან, პირველ რიგში, საჭიროა იმ შედგენილობის მინანქრის ძიება, რომელიც დააკმაყოფილებს რა ლითონის თვისებების მოთხოვნებს (დნობის ტემპერატურის, ხაზოვანი გაფართოების ტემპერატურული კოეფიციენტის სიდიდის, შეჭიდულობის მიმართ), გამოაჩენს მინის წარმოქმნისადმი მაღალ მიდრეკილებას. ასეთი მინანქრის შედგენილობის მოპოვების ორი საშუალება არსებობს. პირველი – იმ მინანქრების შედგენილობების შესახებ ინფორმაციის მოძიებაა, რომლებიც დადგენილია ჩვენთვის საინტერესო სფეროებში, მეორე კი – იმ ოქსიდთა შერწყმით მიღებული სისტემების განსჯაა, რომლებსაც სავარაუდოდ შეუძლიათ უზრუნველყონ საძიებო შედგენილობები. ამგვარი მიდგომით მიღებულ შედგენილობას საბაზოს უწოდებენ. მხოლოდ ამის შემდეგ უნდა დადგინდეს ის, თუ როგორ შეესაბამება ეს შედგენილობა იმ მოთხოვნებს, რომლებიც წაყენება კომპოზიტს მისი ფიზიკურ-ქიმიური და ტექნოლოგიური თვისებების თვალსაზრისით. საბაზო მინანქრის შედგენილობის რეალურამდე დაყვანის პროცესს კორექტირებას უწოდებენ. ამ პროცესის შემადგენელი ნაწილების შინაარსი დამოკიდებულია როგორც კომპოზიტის ორივე შემადგენლის ტექნოლოგიების, ისე მათი შემადგენლების შერწყმის პროცესის (პროცესის სტადიების) თავისებურებებზე.

საბაზო მინანქრის პროგნოზირების (დადგენისადმი მიდგომის) სტრატეგია შეიძლება შემდეგი ზოგადი სქემით გამოისახოს: I - საინფორმაციო წყაროებში არსებული ინფორმაციის მიხედვით კონკრეტული ლითონისათვის მინანქრის გასაშუალოებული შედგენილობის დადგენა → II – დადგენილი შედგენილობის მინის წარმოქმნისადმი მიდრეკილი მინანქრის (მინანქართა ჯგუფის) პროგნოზირება → III – მინის წარმოქმნისადმი მიდრეკილი შედგენილობის ლიკვიდუსის დადგენა → IV – მინის წარმოქმნისადმი მიდრეკილი შედგენილობის ხაზოვანი გაფართოების ტემპერატურული კოეფიციენტის დადგენა → V – მინის წარმოქმნისადმი

მიდრეკილი შედგენილობის კონკრეტულ ლითონთან შეჭიდულობის დადგენა.

ტექნიკაში გამოყენებადი „სპილენძი-მინანქარი“ კომპოზიტებისა და მათი მინისებური შემადგენლის მოკლე დახასიათება

სპილენძი და მისი შენადნობები მინისებური საფარით, როგორც აღინიშნა, უძველესი დროიდან არის ცნობილი. ტექნიკაში მათი გამოყენება რიგი განსაკუთრებული თვისებებით არის განპირობებული. სპილენძი ადვილად ემორჩილება წნევით დამუშავებას და გაპრიალებას, გამოირჩევა კუთრი ელექტროგამტარობის მცირე სიდიდით და საუკეთესო სითბოგამტარობით. ეს ლითონი ფართოდ გამოიყენება მავთულების, ინდუქტორების, თბომცვლელების, რადიატორების, კლანკილების და ამგვარი თვისებების მატარებელი სხვა ნაკეთობების დასამზადებლად. ამ ნაკეთობებს უნდა ახასიათებდეს მაღალი სიმტკიცე, სითბოგამტარობა, ცეცხლთერმომდგრადობა და კოროზიამდგრადობა. სპილენძი, მრავალი მომგებიანი თვისებების მიუხედავად, არ ხასიათდება მაღალი კოროზიამდგრადობით მაღალ ტემპერატურებზე. იგი ზედაპირულად იჟანგება და წარმოქმნის ხენჯს, რომლის თვისებები მკვეთრად განსხვავდება სპილენძის თვისებებისაგან. ხენჯის რაოდენობა არც თუ იშვიათად 10%-მდე აღწევს, რაც ნაკეთობის ექსპლუატაციის ხანგრძლივობას მნიშვნელოვნად ამცირებს და ზრდის წარმოების ნარჩენებს. ამის თავიდან ასაცილებლად ძალზე ეფექტურია სპილენძის ზედაპირის დაცვა შესაბამისი შედგენილობის საფარებით, რომელთა შორის გამოირჩევა სპეციფიკური შედგენილობის მინანქრები (ფტორპლასტიკური საფარები 473-523K-ზე, ხოლო კაჟბად-ორგანული – 773-873K-ზე ან სრულად იწვებოდნენ, ან ნაწილობრივად წარმოქმნიდნენ მყიფე აირგამტარ ფენებს, რაც ვერ უზრუნველყოფდა კომპოზიტის მიმართ წაყენებულ მოთხოვნებს).

მინანქრების შერჩევასას გასათვალისწინებელია ორი მეტად მნიშვნელოვანი ფაქტორი: I – სპილენძის დნობის ტემპერატურა 1356K-ის ტოლია და მინანქრის ლიკვიდულის ტემპერატურა მითითებულზე დაბალი

უნდა იყოს; II – სპილენძის ხაზოვანი გაფართოების ტემპერატურული კოეფიციენტი საკმაოდ მაღალია ($162 \cdot 10^{-7}/K$) და ლითონთან მინისებური შემადგენლის ხარისხიანი შეჭიდულობის უზრუნველსაყოფად საჭიროა მინანქრის ზემოთ მითითებული თვისება სპილენძისას უახლოვდებოდეს. ამის გარდა, მინანქრის დატანების (გამოწვის) ტემპერატურა 1023-1073K-ს არ უნდა აღემატებოდეს, რაც ისევ სპილენძის დაჟანგვისადმი მიდრეკილებით არის განპირობებული.

„სპილენძი-მინანქარი“ კომპოზიტების მინისებური შემადგენლის შესახებ ინფორმაცია არც თუ დიდია, ხოლო საინფორმაციო წყაროებში მოტანილი სისტემები (მეტადრე მრავალკომპონენტური) სრულად არ არიან შესწავლილი. საბაზო მინანქრის საძიებლად შერჩეულია $Na_2O-SrO-BaO-B_2O_3-SiO_2$ სისტემა, ხოლო შედგენილობები ქვემოთ არის მოყვანილი. ამ შედგენილობათა შორის ოპტიმალური უბნის დადგენა შეიძლება შემდეგი სქემით გამოისახოს: საბაზო მინანქრის (მინანქრების) შედგენილობების დადგენა მისი (მათი) ლიკვიდუსის ტემპერატურის მიხედვით (მეთოდი – სისტემაში არსებული ევტექტიკური წერტილების ჯამი) → საბაზო მინანქრის (მინანქრების) შედგენილობის მინის წარმოქმნისადმი მიდრეკილების განსაზღვრა (მეთოდი – კაჟბადჟანგბადიანი ჩონჩხედის ბმულობის ხარისხი) → ხაზობრივი გაფართოების ტემპერატურული კოეფიციენტის დადგენა (ადიტიურობის მეთოდი).

შემოთავაზებული საბაზო მინანქრის დნობისა და მინაწარმოქმნისადმი მიდრეკილების პროგნოზირების შემოწმება

ხუთკომპონენტური სისტემის რიგი კომპოზიციების შესწავლისას წინაპირობების სახით დაყენებული იყო რამდენიმე მოთხოვნა: ნადნობის დაბალტემპერატურულობა, მისი გადაცივებისას მინამასალის მიღება და მინაზე ტემპერატურული ზემოქმედებისას კრისტალიზაციისადმი მინიმალური მიდრეკილება. ამ მიზნით შერჩეული იქნა ორ- და სამკომპონენტური სისტემების დაბალი ტემპერატურების მქონე ოქსიდებში მოყვანილი ინვარიანტული წერტილები, რომლებიც $Na_2O-SrO-BaO-B_2O_3-SiO_2$ სისტემის შემადგენლები არიან (ცხრ. 1).

ცხრილი 1. Na₂O-SrO-BaO-B₂O₃-SiO₂ სისტემის შემადგენელი 2 და 3 კომპონენტის სისტემების დაბალტემპერატურული ინვარიანტული წერტილები

№№	ინვარიანტული წერტილები	დნობის ხასიათი	ოქსიდური შედგენილობა, მას %				ოქსიდური შედგენილობა, მოლ %, ტემპერატურა				
			SiO ₂	B ₂ O ₃	$\frac{SrO}{BaO}$	Na ₂ O	SiO ₂	B ₂ O ₃	$\frac{SrO}{BaO}$	Na ₂ O	°C/K
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	$Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2 (NBS_2)$	კონგრუენტული	47,73	27,65	$\frac{-}{-}$	24,4	50,00	25,00	$\frac{-}{-}$	25,00	766/ 1039
2	$Na_2O \cdot B_2O_3 (NB)$	კონგრუენტული	-	52,90	$\frac{-}{-}$	47,10	-	50	$\frac{-}{-}$	50	966/ 1239
3	$Na_2O \cdot 2B_2O_3 (NB_2)$	-	-	69,20	$\frac{-}{-}$	30,89	-	66,65	$\frac{-}{-}$	33,33	743/ 1016
4	$Na_2O \cdot 2SiO_2 (NS_2)$	-	65,94	-	$\frac{-}{-}$	34,04	66,67	-	$\frac{-}{-}$	33,33	874/ 1147
5	$Na_2O \cdot 2SiO_2 + SiO_2 (NS_2 + S)$	ეპიტექტიკა	50,60 + 23,3	-	$\frac{-}{-}$	26,10	51,0 + 23,49	-	$\frac{-}{-}$	25,51	793/ 1066
6	$4Na_2O \cdot 2BaO \cdot 5SiO_2 (N_4B'_2S_5)$	ინკონგრუენტული	36,38	-	$\frac{-}{18,18}$	36,38	51,73	+	$\frac{-}{8,11}$	40,16	1079/ 1352
7	$BaO \cdot B_2O_3 (B'B)$	კონგრუენტული	-	31,23	$\frac{-}{68,77}$	-	-	50,00	$\frac{-}{50,00}$	-	1095/ 1368

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
8	$BaO \cdot 2B_2O_3 (B'B_2)$	-	-	47,59	$\frac{-}{52,41}$	-	-	66,67	$\frac{-}{33,33}$	-	910/ 1183
9	$Na_2O \cdot 2SrO \cdot 3SiO_2 (NS'_2S_3)$	ინკონგრუ- ენტული	40,15	-	$\frac{46,07}{-}$	13,78	59,05	-	$\frac{33,33}{-}$	16,65	1200/ 1473
10	$SrO \cdot B_2O_3 (S'B)$	კონგრუ- ენტული	-	40,19	$\frac{59,81}{-}$	-	-	50,00	$\frac{50,00}{-}$	-	1155/ 1428
11	$SrO \cdot 2B_2O_3 (S'B_2)$	-	-	57,33	$\frac{42,67}{-}$	-	-	66,67	$\frac{33,4}{-}$	-	997/ 1270
12	$Na_2O \cdot 2BaO \cdot 2SiO_2 (N_4B'_2S_2)$	-	24,58	-	$\frac{-}{62,74}$	12,68	40,00	-	$\frac{-}{40,00}$	20	1324/ 1597
13	$SrO \cdot BaO \cdot 2SiO_2 (S'B'S_2)$	-	31,86	-	$\frac{27,48}{40,66}$	-	50,00	-	$\frac{25,00}{25,00}$	-	1460/ 1733
14	$3BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 2SiO_2 (B'_3B_3S_2)$	-	15,23	26,46	$\frac{-}{58,31}$	-	25,00	37,50	$\frac{-}{37,5}$	-	1009/ 1282
15	$SrO \cdot 2BaO \cdot 3SiO_2 (S'B_2S_3)$	კონგრუ- ენტული	30,52	-	$\frac{17,55}{51,93}$	-	49,99	-	$\frac{16,67}{-33,34}$	-	1470/ 1743
16	$Na_2O \cdot SiO_2 (NS)$	კონგრუ- ენტული	49,21	-	$\frac{-}{-}$	50,79	50	-	$\frac{-}{-}$	50	1089/ 1762

ცხრ. 2-ში წარმოდგენილია მათი სხვადასხვა ოდენობების შერთვით მიღებული ექვს ათეულამდე კომპოზიციიდან შერჩეული შედგენილობები და მათი ოქსიდური შემცველობები (მოლურ და მასურ პროცენტებში).

ერთ-ერთი წინაპირობის დასაკმაყოფილებლად (მინამასალის მიღება ნაღობის გადაცივებისას) ფაქტორი f_{Si} იქნა გამოყენებული, რომელიც მინაწარმოქმნის თეორიაში ხშირად განიხილება

$$f_{Si} = \frac{\gamma_{SiO_2}}{\gamma_{Me_2O} + \gamma_{MeO} + 3\gamma_{Me_2O_3} + 2\gamma_{MeO_2} + 5\gamma_{Me_2O_3} + 3\gamma_{MeO_3}} \quad 1$$

$\gamma_{Me_mO_n}$ – კომპოზიტის შემადგენლობაში მოლურ წილებსა ან პროცენტებში მოყვანილი ოქსიდების ოდენობებია.

საკვლევი ხუთკომპონენტური სისტემის შემთხვევაში ფაქტორი f_{Si} შემდეგი სახით გამოისახება

$$f_{Si} = \frac{\gamma_{SiO_2}}{\gamma_{Na_2O} + \gamma_{SrO} + \gamma_{BaO} + 3\gamma_{B_2O_3} + 2\gamma_{SiO_2}} \quad 2$$

ცხრილი 2. Na₂O-SrO-BaO-B₂O₃-SiO₂ სისტემაში შემავალი პროგნოზირებული კომპოზიციების შედგენილობები

№	კომპოზიცია	კომპონენტების თანაფარდობა, მას %			კომპოზიციის ოქსიდური შედგენილობა, მას %				
					კომპოზიციის ოქსიდური შედგენილობა, მოლ %				
					Na ₂ O	SrO	BaO	B ₂ O ₃	SiO ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3.5	$S'B'S_2 + NB'_2S_2 + NB_2$	30	30	40	18,32	8,24	24,20	27,68	21,56
					22,93	6,17	12,24	30,84	27,56
3.6	$S'B'S_2 + NB_2S_2 + NB_2$	40	30	30	15,24	11,00	28,26	20,76	24,74
					19,78	8,52	14,78	23,93	33,03
3.9	$S'B'S_2 + NS_2 + B'B_2$	30	30	40	10,81	8,24	33,16	19,04	29,35
					13,47	6,50	17,69	22,37	39,96
3.10	$S'B'S_2 + NS_2 + B'B_2$	40	40	20	13,62	10,99	26,74	9,52	39,13
					16,91	8,25	13,56	10,63	50,64
3.11	$NB'_2S_2 + NB_2 + S'B$	60	20	20	18,16	8,53	24,00	25,31	24,00
					22,68	6,36	12,08	28,08	30,84
3.12	$NB'_2S_2 + S'B_2 + NS_2$	40	30	30	18,21	12,80	16,00	17,20	35,79
					21,53	9,05	7,65	18,11	43,65

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3.14	$S'B'S_2 + NS_2 + NB_2$	40	30	30	19,45	10,99	16,26	20,76	32,54
					22,98	7,77	7,76	21,83	39,60
3.15	$S'B'S_2 + NS_2 + NB_2$	50	30	20	16,37	13,74	20,33	13,84	38,54
					19,97	10,03	10,03	15,03	44,95
3.17	$(NS_2 + S) + S'B_2 + B'B_2$	60	20	20	15,66	8,53	10,48	20,99	44,34
					17,52	5,70	4,73	20,90	51,15
3.18	$(NS_2 + S) + S'B + B'B_2$	60	20	20	15,66	11,96	10,48	17,56	44,34
					17,71	8,10	4,79	17,68	51,73
3.19	$(NS_2 + S) + S'B + B'B$	60	10	30	15,66	5,98	20,61	13,41	44,34
					18,37	4,20	9,77	14,00	53,65
3.20	$NB'_2S_2 + NS_2 + S'B_2$	60	20	20	18,81	8,53	24,00	11,47	37,19
					22,89	6,21	11,80	12,43	46,67
3.21	$(NS_2 + S) + B'_3B_3S_2 + SrB$	60	30	10	15,66	5,98	17,49	11,96	48,91
					17,92	4,09	8,09	12,18	57,72
3.22	$(NS_2 + S) + B'_3B_3S_2 + SrB$	50	40	10	13,05	5,98	23,32	14,60	43,04
					15,64	4,29	11,30	15,57	53,20
3.23	$S'B'S_2 + NS_2 + B'B_2$	30	30	40	10,21	8,24	33,16	19,04	29,35
					13,47	6,50	17,69	22,37	39,96
3.24	$S'B'S_2 + NS_2 + B'B_2$	40	40	20	13,62	10,99	26,74	9,52	39,12
					17,65	8,52	14,01	7,53	52,30
3.25	$B'_3B_3S_2 + NS_2 + S'B_2$	50	25	25	8,51	14,95	15,75	27,70	33,24
					11,37	11,94	40,82	22,54	23,85
3.26	$B'_3B_3S_2 + NS_2 + S'B_2$	70	20	10	6,81	5,98	40,82	22,54	23,85
					9,52	5,00	23,06	28,05	34,38
3.27	$B'_3B_3S_2 + NS_2 + S'B_2$	30	60	10	20,42	5,98	17,49	11,96	44,15
					23,40	4,10	8,10	12,20	52,19
3.28	$B'_3B_3S_2 + NS + S'B$	50	40	10	13,62	5,98	29,16	17,25	34,00
					17,15	4,50	14,85	19,34	44,15
3.29	$B'_3B_3S_2 + NS_2 + S'B_2$	40	50	10	17,02	5,98	23,32	14,60	39,07
					20,44	4,29	11,27	15,61	48,39
3.30	$B'_3B_3S_2 + NS_2 + S'B$	45	45	10	15,32	5,98	26,24	15,93	36,53
					18,83	4,40	13,03	17,43	46,31
3.31	$S'B'S_2 + B'_3B_3S_2 + NS_2$	30	20	50	17,02	8,24	23,86	5,29	45,59
					20,43	5,91	11,57	5,65	56,44
3.32	$S'B'S_2 + B'_3B_3S_2 + NS_2$	35	20	45	15,32	9,62	25,89	5,29	43,88
					18,80	7,06	12,84	5,78	55,58
3.33	$NB'_2S_2 + (NS_2 + S) + S'B_2$	60	20	20	16,66	8,53	24,00	11,47	39,34
					20,26	6,20	11,79	12,42	49,33
3.34	$NB'_2S_2 + (NS_2 + S) + S'B_2$	60	20	20	16,66	11,96	24,00	8,04	39,34
					20,50	8,80	11,94	8,82	49,94

Պնդումներ: N – Na₂O, B – B₂O₃, S – SiO₂, B' – BaO, S' – SrO.

II გამოსახულება მართებულია მინაწარმოქმნის შეფასებისას ბორის ანჰიდრიდის ერთ მოლურ პროცენტამდე შემცველობის დროს, რაც ბორის ატომის მიერ საკოორდინაციო რიცხვის შეცვლასთანაა დაკავშირებული (მის გარემოცვაში ჟანგბადის ოდენობის მატება). კომპოზიციაში იონური ბმით რომელიმე ოქსიდის გამოჩენამდე ბორის ანჰიდრიდი უმთავრესად სამკოორდინირებულ მდგომარეობაში $[B_{3/2}]$ იმყოფება. ამ ოქსიდთა გავლენით ბორის ანჰიდრიდის ნაწილი დებულობს ოთხკოორდინირებულ მდგომარეობას $[B_{4/2}]$ და მინისწარმოქმნელი ჩონჩხედის შექმნაში მონაწილეობის უნარს იძენს. მას შეუძლია $[SiO_{4/2}]$ ტეტრაედრების ჩანაცვლება და ამით კონკრეტული კომპოზიცია შეიძლება მინაწარმოქმნელი გახდეს (იმ შემთხვევაში, როდესაც f_{Si} -ს მნიშვნელობა ნაკლებია 0,333-ზე – $[SiO_{4/2}]$ -ს რაოდენობა მინის მიღებისათვის არ არის საკმარისი).

მოდულიკატორი ოქსიდების ბორის კოორდინაციულ წყობაზე გავლენის დადგენის საშუალებას გან-ფუ-სის გამოსახულება იძლევა:

$$\Psi = \frac{(Na_2O + K_2O + BaO) + 0,7(CaO + SrO + CdO + PbO) + 0,3(Li_2O + MgO + ZnO) - Al_2O_3}{B_2O_3}, \quad 3$$

R_2O , RO და R_2O_3 – კომპოზიტში მოლურ წილებში ან პროცენტებში გამოსახული ოქსიდების შემცველობაა.

გამოსახულებაში ნაჩვენებია სხვადასხვა მოდულიკატორის გავლენა ბორის კოორდინაციულ წყობაზე, აქტიურობის მიხედვით მოდულიკატორები შესაბამისი კოეფიციენტებით (1; 0,7; 0,3) სამ ჯგუფად არიან დაყოფილები. საკვლევი სისტემის შემთხვევაში

$$\Psi = \frac{(Na_2O + BaO) + 0,7SrO}{B_2O_3}, \quad 4$$

ეს გამოსახულებები მინის (მინანქრის) ზოგი თვისების გაანგარიშებით დადგენისათვის გამოიყენება. ჩვენ შემთხვევაში მათი საშუალებით შედგენილობის გამინებისადმი მისწრაფება დგინდება. ბორს აქვს გამინებისათვის საკმაო ჩონჩხედის (ბოროკაჟბადჟანგბადური) შექმნის უნარი და თავისი წვლილი შეაქვს მინამასალის ფორმირებაში. ყოველ

კომპოზიციაში დასადგენია ამ ტეტრაედრების რაოდენობა, რისთვისაც შესაძლებელია 4 გამოსახულებით Ψ -ს გაანგარიშება და მის მნიშვნელობასა და ოთხკოორდინირებული ბორის ტეტრაედრებს შორის დამოკიდებულების ჩამოყალიბების შედეგად, კომპოზიტში ბორის სტრუქტურულ მოწყობაზე ჟანგბადის „მიმწოდებლების“ (ჩვენ შემთხვევაში R_2O , RO) გავლენის გარკვევა.

ჩვენ დავუშვით Ψ ფაქტორის ≥ 3 -ზე მნიშვნელობისას ბორის ანჰიდრიდის ტეტრაედრულ მდგომარეობაში მთლიანი გადასვლა (თუმცა ეს ნაკლებად შესაძლებლად მიიჩნევა უარყოფითი მუხტის დასაშვებზე მეტი კონცენტრაციის გამო, რასაც B_2O_3 -ის იონიზაციის ხარისხის შემცირება იწვევს). ეს დაშვება 2 თავისებურების გამოა: $\Psi \geq 3$ მნიშვნელობებია ბორის ანჰიდრიდის სიმცირისა და f_{Si} ფაქტორის მაღალი მნიშვნელობებისას, რაც გამინებისათვის საკმაო კაჟბადჟანგბადის ჩონჩხედის შექმნას მიგვანიშნებს. მაგალითად, ბორის ანჰიდრიდის 5-6 მოლური პროცენტის შემცველობისას, კომპოზიციებში №31 და 32 f_{Si} ფაქტორის მნიშვნელობები 0,336 და 0,333-ია. $\Psi \geq 2 - < 3$ სიდიდეებისას დავუშვით კომპოზიციაში მთლიანი ოდენობის 75 პროცენტის მონაწილეობა კაჟბადჟანგბადურ ჩონჩხედში, ხოლო 30% < 2 -ზე მნიშვნელობებისას. გათვლების შედეგები ცხრილ 3-ში არის მოწოდებული. მონაცემები f_{Si} -სა და Ψ -ზე 2 და 4 გამოსახულებებით არიან გაანგარიშებული, ხოლო $f_{Si,B} - V$ -ით.

$$f_{Si,B} = \frac{\gamma_{SiO_2} + \gamma^*_{B_2O_3}}{\gamma_{Na_2O} + \gamma_{SrO} + \gamma_{BaO} + 3\gamma_{Ba_2O_3} + 2\gamma_{SiO_2}} \quad 5$$

სადაც, $\gamma_{B_2O_3}$ – ბორის ოქსიდის მთელი ოდენობაა, $\gamma^*_{B_2O_3} - [SiO_{4/2}]$ ტეტრაედრებით შექმნილ ჩონჩხედში ამ ოქსიდის ოდენობა.

ცხრილ 3-ში მოყვანილი მონაცემების მიხედვით ($f_{Si,B}$ -ის სიდიდეები) შესაძლებელია კომპოზიციათა 2 ჯგუფად დაყოფა. ერთი ჯგუფი თეორიულად დასაბუთებული მინაწარმოქმნით, ხოლო მეორე – მინის მიღების სავარაუდო შესაძლებლობით (ცხრილი 5).

ცხრილი 3. Ψ_B -ს ჩონჩხედშემქმნელი B_2O_3 -ის ოდენობების, f_{Si} - და $f_{Si,B}$ -ის მნიშვნელობები

კომპ №	Ψ_B	კარგასწარმოქმნელი B_2O_3 -ის ოდენობა, მოლ.წილი	f_{Si} და $f_{Si,B}$		კომპ №	Ψ_B	კარგასწარმოქმნელი B_2O_3 -ის ოდენობა, მოლ.წილი	f_{Si} და $f_{Si,B}$	
			f_{Si}	$f_{Si,B}$				f_{Si}	$f_{Si,B}$
5	1,3	0,1542	0,147	0,228	22	1,9	0,0779	0,289	0,331
6	1,5	0,1418	0,183	0,261	23	1,6	0,1119	0,216	0,277
9	1,6	0,1119	0,216	0,305	24	4,0	0,0952	0,312	0,369
10	3,4	0,1063	0,295	0,356	25	1,3	0,1385	0,176	0,250
11	1,4	0,1404	0,165	0,240	26	1,3	0,1403	0,180	0,254
12	2,0	0,1358	0,243	0,318	27	3,4	0,1220	0,301	0,371
14	1,7	0,1092	0,223	0,282	28	1,8	0,0967	0,241	0,294
15	2,5	0,1127	0,257	0,321	29	2,6	0,1171	0,269	0,335
17	1,3	0,1045	0,265	0,319	30	2,0	0,1307	0,256	0,328
18	1,6	0,0884	0,276	0,324	31	6,4	0,0568	0,336	0,371
19	2,2	0,1050	0,295	0,353	32	6,3	0,0578	0,333	0,367
20	3,1	0,1243	0,272	0,345	33	2,9	0,1242	0,249	0,320
21	2,4	0,0919	0,317	0,367	34	4,4	0,0881	0,298	0,351

ცხრილი 4. კომპონენტთა და უმცირესი ევტექტიკების ტემპერატურები

ოქსიდები	დნობის ტემპერატურა, K/°C	სისტემები	უმდაბლესი ევტექტიკების ტემპერატურა, K/°C	სისტემები	უმდაბლესი ევტექტიკების ტემპერატურა, K/°C
Na_2O	1023/750	$Na_2O \cdot B_2O_3$	995/722	$SrO \cdot SiO_2$	1631/1358
SrO	2938/2665	$Na_2O \cdot SiO_2$	1066/793	$BaO \cdot SiO_2$	1647/1374
BaO	2286/2013	$SrO \cdot B_2O_3$	1245/972	$BaO \cdot B_2O_3$	1132/859
B_2O_3	723/450				
SiO_2	1996/1723				

ცხრილი 5. თეორიულად მინისებური მდგომარეობის შექმნისადმი მიდრეკილების მქონე შედგენილობები

კომპ. №	$f_{Si,B}$	ოქსიდური შედგენილობა, მას%/მოლ%				
		Na_2O	SrO	BaO	B_2O_3	SiO_2
1	2	3	4	5	6	7
10	0,356	$\frac{13,62}{16,91}$	$\frac{10,99}{8,25}$	$\frac{26,74}{13,56}$	$\frac{9,52}{10,63}$	$\frac{39,13}{50,65}$
19	0,353	$\frac{15,66}{18,37}$	$\frac{5,98}{4,20}$	$\frac{20,61}{9,77}$	$\frac{13,41}{14,00}$	$\frac{44,34}{53,66}$

1	2	3	4	5	6	7
20	0,345	$\frac{18,81}{22,89}$	$\frac{8,53}{6,21}$	$\frac{24,00}{11,80}$	$\frac{11,47}{12,43}$	$\frac{37,19}{46,67}$
21	0,367	$\frac{15,66}{17,92}$	$\frac{5,98}{4,09}$	$\frac{17,49}{8,09}$	$\frac{11,96}{12,18}$	$\frac{48,91}{57,72}$
24	0,357	$\frac{13,62}{17,65}$	$\frac{10,99}{8,52}$	$\frac{26,74}{14,01}$	$\frac{9,52}{7,53}$	$\frac{39,12}{52,29}$
27	0,371	$\frac{20,42}{23,40}$	$\frac{5,98}{4,10}$	$\frac{17,49}{8,10}$	$\frac{11,96}{12,20}$	$\frac{44,15}{52,20}$
29	0,335	$\frac{17,02}{20,44}$	$\frac{5,98}{4,29}$	$\frac{23,32}{11,27}$	$\frac{14,60}{15,61}$	$\frac{39,07}{48,39}$
31	0,371	$\frac{17,02}{20,43}$	$\frac{8,24}{5,91}$	$\frac{23,86}{11,57}$	$\frac{5,29}{5,65}$	$\frac{45,59}{56,44}$
32	3,367	$\frac{15,32}{18,80}$	$\frac{9,62}{7,02}$	$\frac{25,89}{12,84}$	$\frac{5,29}{5,78}$	$\frac{43,88}{55,42}$
34	0,351	$\frac{16,66}{20,50}$	$\frac{11,96}{8,80}$	$\frac{24,00}{11,94}$	$\frac{8,04}{8,81}$	$\frac{39,34}{49,95}$

ადვილდნობადობის წინაპირობა ინვარიანტული წერტილების შერჩევისას იქნა მიღებული მხედველობაში. ამასთან ერთად გამოყენებული იყო ყველაზე დაბალტემპერატურული ევტექტიკის განსაზღვრის საშუალება $T_{\min} = T_2 \left(T_2/T_1 \right)^{1-2/n}$ (6), სადაც T_1 და T_2 ჩვენ შემთხვევაში ხუთ-კომპონენტის სისტემაში მყოფი სისტემების შემადგენლებიდან ყველაზე დაბალდნობადის და ორმაგი ევტექტიკის უმცირესი ტემპერატურებია (ცხრილი 4), n – შემადგენლების რიცხვი საკვლევ სისტემაში ($n = 5$). დადგენილია, რომ კომპოზიციების T_{\min} 1204-1354K ტემპერატურულ ფარგლებშია.

ქვემოთ მოყვანილია თეორიულად ნავარაუდები მინისებური მდგომარეობის მიღებისადმი მიდრეკილების მქონე კომპოზიციების შემადგენელი ოქსიდების შემცველობების ინტერვალები (მასური %): Na₂O 13-21; SrO 5-12; BaO 11-27; B₂O₃ 5-16; SiO₂ 37-49. შესაძლო მინაწარმოქმნელი კომპოზიციებისათვის ეს ინტერვალებია (მასური %): Na₂O 10-21; SrO 5-13; BaO 10-34; B₂O₃ 8-21; SiO₂ 29-45.

ამრიგად, შეიძლება ითქვას, რომ ნავარაუდევ კომპოზიციებში Na₂O, SrO, BaO და B₂O₃-ის სხვადასხვა თანაფარდობისას SiO₂-ის ოდენობა 50 მასურ პროცენტს არ უნდა აღემატებოდეს.

**პროგნოზირებული კომპოზიციების ექსპერიმენტალური შემოწმება
დნობადობასა და მინაწარმოქმნისადმი მიდრეკილებაზე**

ექსპერიმენტული შემოწმებისათვის შერჩეული იქნა ცხრილ 5-ში მოყვანილი მინისებური მდგომარეობის შექმნისადმი თეორიული მიდრეკილების მქონე ხუთი (№№10, 21, 27, 32 და 34) და მათთან ერთად ორი სავარაუდოდ მინაწარმოქმნელი (№№9 და 30) შედგენილობა. მათი შერჩევისას $f_{Si,B}$ ფაქტორთან ერთად მოხდა ისეთი მაჩვენებლების შეფასებაც, როგორებიცაა: $(SiO_2+B_2O_3)/(Na_2O+SrO+BaO)$, $Na_2O/(SrO+BaO)$; BaO/SrO ; $SiO_2+B_2O_3$, და SiO_2/B_2O_3 (ცხრილი 6).

ცხრილი 6. რიგი კომპოზიციის მახასიათებლები

№№	შედგენილობა, მოლ. %					მახასიათებლები				
	Na ₂ O	SrO	BaO	B ₂ O ₃	SiO ₂	$\frac{Na_2O}{RO}$	$\frac{BaO}{SrO}$	ΣSF	$\frac{\Sigma SF}{Na_2O + RO}$	$\frac{SiO_2}{B_2O_3}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
10	16,91	8,25	13,56	10,63	50,65	0,77	1,64	61,27	1,60	4,76
19	18,37	4,20	9,77	14,00	53,66	1,31	2,33	64,15	1,98	3,83
20	22,89	6,21	11,80	12,43	46,67	1,27	1,90	59,10	1,44	3,75
21	17,92	4,09	8,09	12,18	57,72	1,47	1,98	66,91	2,22	4,74
24	17,65	8,52	14,01	7,53	52,29	0,78	1,64	59,83	1,45	6,95
27	23,40	4,10	8,10	12,20	52,20	1,92	1,98	64,39	1,81	4,28
29	20,44	4,29	11,27	15,61	48,39	1,31	2,63	60,10	1,67	3,10
31	20,43	5,91	11,57	5,65	56,44	1,17	1,96	62,09	1,64	9,999
32	18,90	7,06	12,84	5,78	55,42	0,94	1,82	61,36	1,59	9,62
34	20,50	8,80	11,94	8,81	49,95	0,99	1,36	58,75	1,42	5,67
9	13,47	6,50	17,69	22,38	39,96	0,56	2,72	62,34	1,65	1,79
12	21,53	9,05	7,65	18,11	43,66	1,29	0,84	61,76	1,61	2,41
15	19,97	10,03	10,04	15,03	44,93	1,00	1,0	59,98	1,50	2,99
17	17,52	5,70	4,73	20,90	51,15	1,67	0,78	72,05	2,58	2,44
18	17,71	8,10	4,79	17,68	51,72	1,37	0,59	69,41	2,26	2,93
30	18,83	4,40	13,03	17,43	46,31	1,08	2,96	63,74	1,74	2,65
33	20,50	8,80	11,94	8,81	49,95	0,99	1,36	58,75	1,42	5,67

ცხრილი 7. ექსპერიმენტული შემოწმებისათვის შერჩეული კომპოზიციების კაზმური და ოქსიდური შედგენილობები (მას.%)

№	კაზმის შედგენილობა, მას.%					ოქსიდური შედგენილობა, მას.%				
	Na ₂ CO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃	H ₃ BO ₃	SiO ₂	Na ₂ O	SrO	BaO	B ₂ O ₃	SiO ₂
9	18,97	11,75	42,95	37,97	29,43	10,75	8,19	32,96	18,93	29,17
10	24,02	15,76	34,84	19,10	39,49	13,62	10,99	26,74	9,52	39,13
21	27,64	8,58	22,79	23,99	49,35	15,66	5,98	17,49	11,96	48,91
27	36,04	8,58	22,79	23,99	44,55	20,42	5,98	17,49	11,96	44,15
30	27,04	8,58	34,19	31,95	36,86	15,32	5,98	26,24	15,93	36,53
32	27,04	13,80	33,74	10,61	44,28	15,32	9,62	25,89	5,29	43,88
34	29,40	17,19	31,27	16,13	39,70	16,66	11,96	24,00	8,04	39,34

ცხრილ 7-ში მოყვანილია ექსპერიმენტული შემოწმებისათვის შერჩეული პროგნოზირებული კომპოზიციების კაზმებისა და სასრული პროდუქტების (მინანქრების) ქიმიური შედგენილობები. კაზმების ანგარიშისას გათვალისწინებულია კაზმურ მასალებში სუფთა ნივთიერებების პროცენტული შედგენილობები და ნატრიუმის ოქსიდისა და ბორის ანჰიდრიდის თერმული დამუშავებისას აქროლვაზე სავარაუდო დანაკარგები.

ექსპერიმენტული შემოწმება 298-1573K ტემპერატურულ ინტერვალში მიმდინარეობდა 180 წუთის განმავლობაში, 1573K-ზე ერთსაათიანი დაყოვნებით. ნაღობი ბუნებრივად ცივდებოდა მინის (მინანქრის) სახარშ ტემპერატურამდე კორუნდის ქოთნებთან ერთად. ვიზუალურად, ექსპერიმენტული შემოწმების ამ ეტაპზე მიღებული სასრული პროდუქტი ერთგვაროვანი მინის მასაა. თუმცა ზოგ შედგენილობაში მცირე ოდენობის (4-მდე), 0,1 მილიმეტრიანი აირადი ჩანართებია. ყველა ნიმუშს ახასიათებს გამოხატული ზედაპირული სიკრიალე.

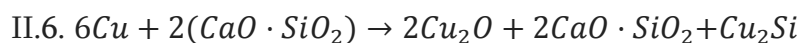
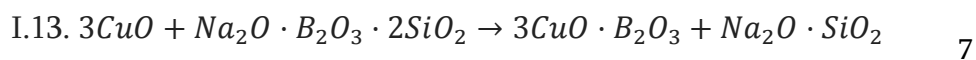
ამგვარად, ზემოხსენებულიდან გამომდინარე შეიძლება დასკვნის გამოტანა, რომ სავარაუდო გამინების პროცესთა წინასწარი განსაზღვრა-მართვა „ექვემდებარება“ მინაწარმოქმნის თეორიის ძირითად დებულებებს, ხოლო მათი შეთავსებით შესაძლებელია მოცულობითი ექსპერიმენტული კვლევების ოდენობის ძალზე საგრძნობი შემცირება.

სპილენძის ზედაპირზე კომპოზიტის მინისებური შემადგენლის დატანების შემდეგ წარმოქმნილი შუაშრის ბუნების შესახებ

სპილენძის მომინანქრებისას ბუნებით სხვადასხვა მასალის შერწყმის მიზეზად მინანქარსა და სპილენძს შორის ჟანგბადური ხიდების წარმოქმნა ითვლება. მიღებულია ამ ხიდების სქემატური გამოსახვაც (კავშირი სპილენძსა და მინანქრის შედგენილობაში მყოფ კაჟბადს შორის ჟანგბადური ბმით). აღინიშნება ისიც, რომ შესაძლებელია გამყოფი ზედაპირის ორივე მხარეს გარდამავალი ფენის წარმოქმნაც, თუმცა უპირატესობა მაინც ხიდური ბმების წარმოქმნას ენიჭება.

სპილენძსა და კაჟბადს შორის ჟანგბადური ხიდის წარმოქმნა ძნელად წარმოსადგენია (ისევე, როგორც სპილენძის ოქსიდის კაჟბადთან, ან კაჟბადის ერთ-ერთი ჟანგბადის სპილენძთან „გაზიარება“) და აქედან გამომდინარეობს ვარაუდი, რომ სპილენძისა და მინანქრის შერწყმა სხვა მიზეზთა გამო ხორციელდება. ჩვენი აზრით, ეს მასალათა შეჭიდულობა, როგორც ჩანს, შუაშრის წარმოქმნის შედეგია. ამ ვარაუდის შესამოწმებლად მინანქრის საფარის გამოწვის ტემპერატურაზე (1123K), ჯიბსის თავისუფალი ენერჯის მინიმუმაციის მეთოდის ულიხის პირველი მიახლოების რეალიზაციის საშუალებით ჩატარდა სპილენძსა და მინანქრის სტრუქტურულ ერთეულებს შორის შესაძლო ურთიერთობათა თერმო-დინამიკური შეფასება.

შედგენილია შესაძლო რეაქციათა ორი ჯგუფი: I – რეაქციები სილიკატების, ბორატების, ალუმინატების და მანგანატების წარმოქმნით; II – რეაქციები სპილენძის სილიციდების და მეტალიდების წარმოქმნით (მაგ.):



ურთიერთქმედებათა თერმოდინამიკური შეფასებისას სპილენძის შემცველი პრაქტიკულად ყველა ნაერთი თერმოდინამიკურად უცნობი აღმოჩნდა. მათი ΔH_f° და ΔS_{298} დადგინდა პროფ. ა. სარუხანიშვილის მიერ შემოთავაზებული მეთოდით. ცხრილ 8-ში მოყვანილია რიგ რეაქციათა თერმოდინამიკური შეფასების შედეგები.

ცხრილი 8. რეაქციათა ΔG_T^0 -ს და $\lg K_p$ -ს მნიშვნელობები 1123 K-ზე

№	$\Delta G_{T,r}^0$ კკალ/მოლი	$\lg K_p$	№	$\Delta G_{T,r}^0$ კკალ/მოლი	$\lg K_p$
I. 1	-65,01	12,65	I. 14	-16,67	3,24
I. 2	-58,07	11,31	I.15	-24,74	4,81
I. 3	-43,18	8,40	II.1	42,03	-8,18
I. 4	-15,00	2,92	II.2	43,72	-8,51
I. 5	22,66	- 4,42	II.3	42,43	-8,26
I. 6	-68,93	13,41	II.4	49,76	-9,68
I. 7	-6,86	1,33	II.5	75,07	-14,61
I.8	-43,18	8,40	II.6	84,14	-16,37
I. 9	-36,17	7,04	II.7	186,96	-36,38
I. 10	-60,32	11,74	II.8	-45,66	8,88
I. 11	20,34	-3,96	II.9	64,24	-12,50
I. 12	-52,50	10,22	II.10	-20,31	3,95
I. 13	-37,87	7,37	II.11	113,55	-22,09

თერმოდინამიკური შეფასების შედეგები ცხადყოფენ, რომ I ჯგუფის ურთიერთქმედებათა უმრავლესობა ენერგეტიკულად მომგებიანია, გარდა 5 და 11 რეაქციებისა. მართალია, თერმოდინამიკური შეფასება ნაკლებად ითვისაწინებს რეაქციათა კინეტიკურ მხარეს, მაგრამ ნათლად გამოისახება, მათი მიმდინარეობის შესაძლებლობა. $\lg K$ -ს განსაზღვრამ დამატებითი ინფორმაცია მოგვცა. დადგინდა, რომ ზემოთ აღნიშნულ რეაქციებიდან 1123 K-ზე ორი (4 და 14) რეაქცია შექცევადია, ერთი (მე-7) წონასწორულთან ახლოსაა, ხოლო დანარჩენი სრულად უნდა მიმდინარეობდნენ. ცხრილ 8-ში მოყვანილი მონაცემები II ჯგუფის რეაქციებისათვის დამახასიათებელ ტენდეციებზე მიგვითითებს – ურთიერთქმედებათა უმეტესობა მეტალიდების წარმოქმნით თერმოდინამიკურად არამომგებიანია. გამონაკლისს ის რეაქციები წარმოადგენენ, რომელთა შედეგად მიიღებიან $CaCu$, $ZnCu$, $ZnCu_3$, $BaCu$, $BaCu_3$ (მაგ., $4Cu + ZnO \cdot B_2O_3 \rightarrow CuO \cdot B_2O_3 + ZnCu_3$; $\Delta G_{1123K}^0 = -194,99$ კკალ/მოლი; $\lg K_p = 37,94$).

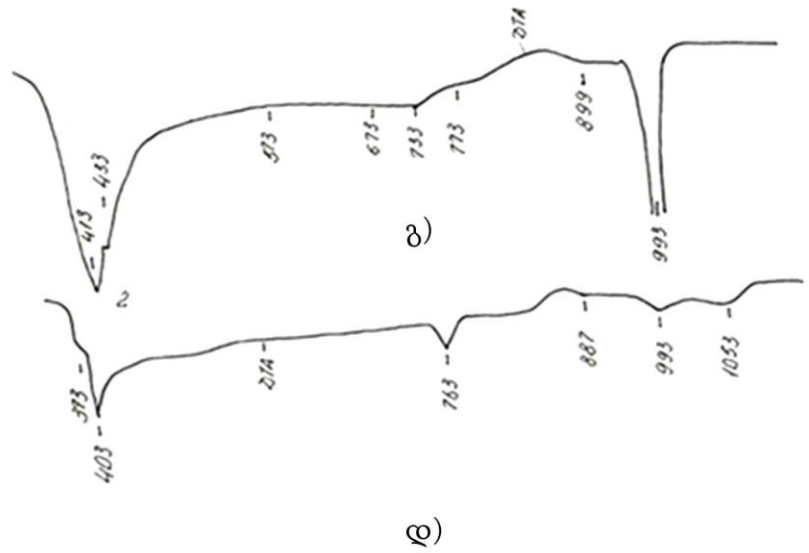
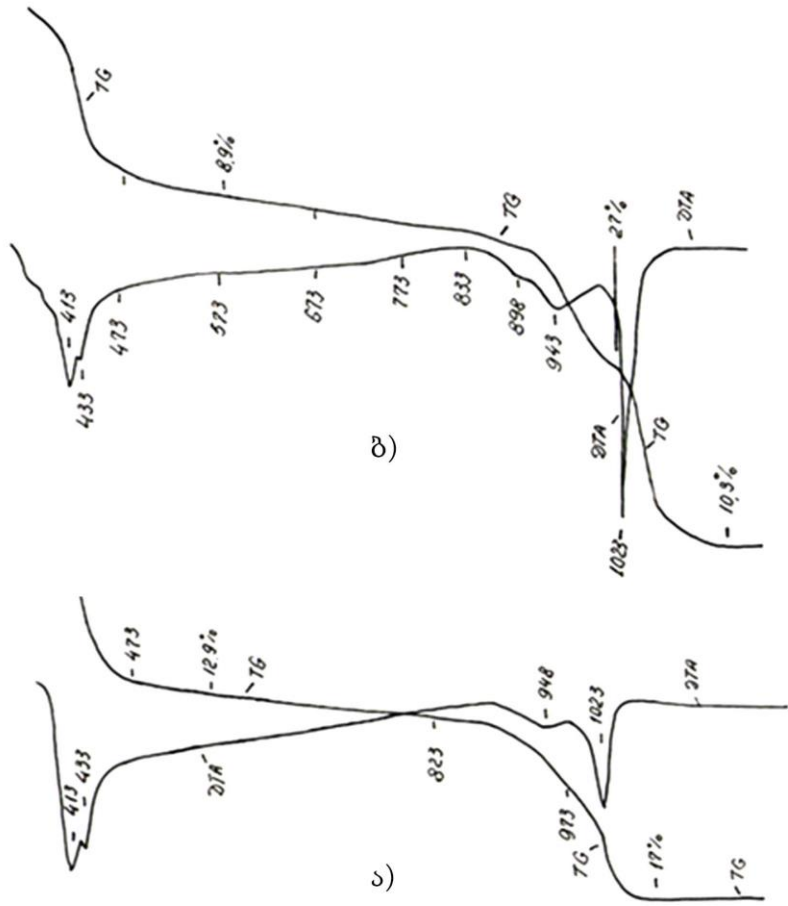
ამრიგად, თერმოდინამიკის თვალსაზრისით სპილენძის მინანქართან ურთიერთქმედებისას ნაკლებად მოსალოდნელია Si – O – Cu ბმების წარმოქმნა. თუ მაინც და მაინც ხილურ ბმებზე გავამახვილებთ ყურადღებას, მაშინ ბევრად უფრო მოსალოდნელია B – O – Cu, Al – O – Cu, Ba – O – Cu და

ა.შ. ბმების არსებობა. თერმოდინამიკა უარყოფს გამყოფ ზედაპირზე სილიციდების წარმოქმნას, მაშინ როდესაც R^{2+} პერიოდული სისტემის მეორე ჯგუფის ელემენტთა სპილენძის მეტალიდების წარმოქმნის შესაძლებლობას ადასტურებს.

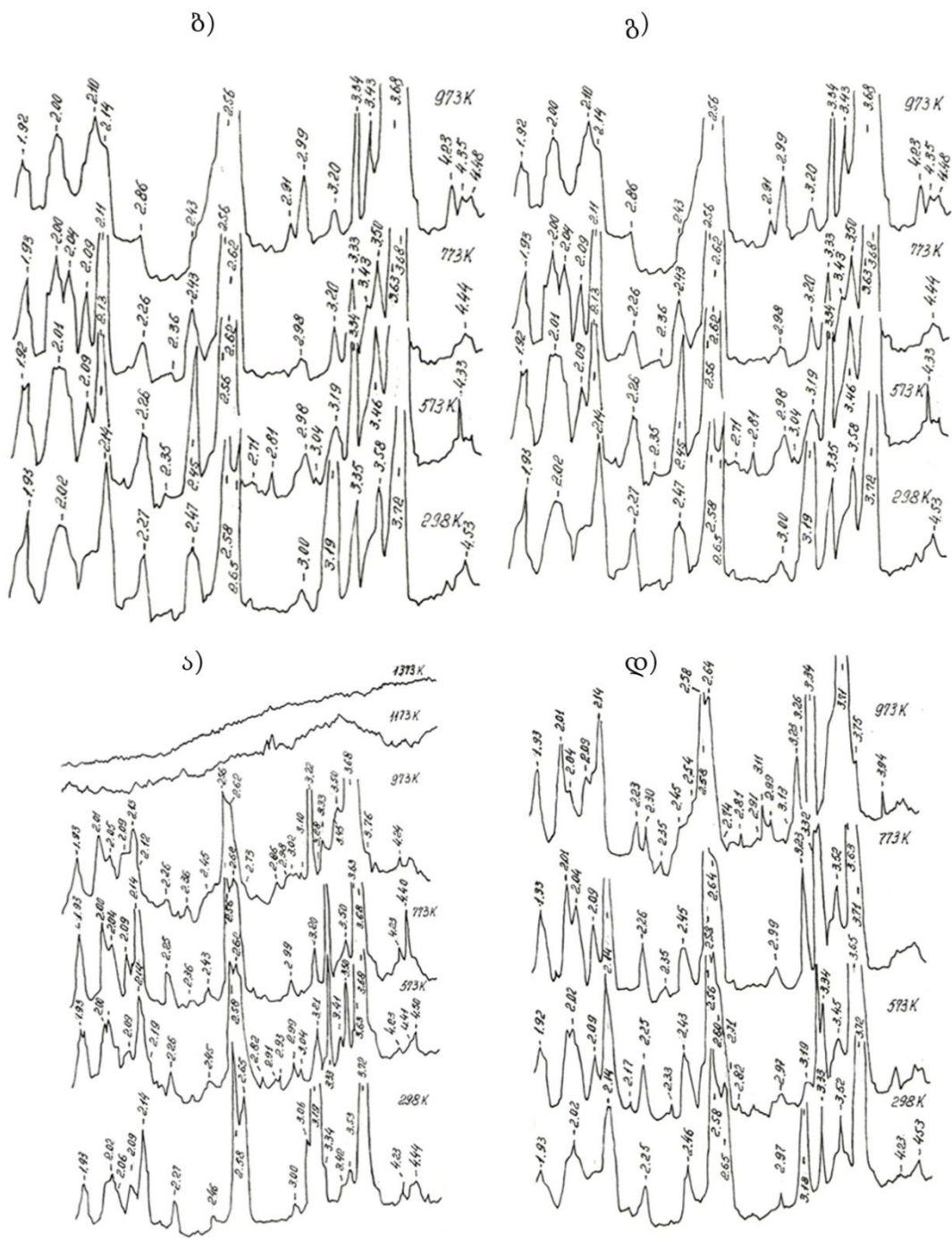
თეორიულად ნავარაუდები მოვლენების ექსპერიმენტული შემოწმება

შემოწმებისათვის ოთხი კომპოზიცია იქნა შერჩეული, რაც განპირობებულია მათი შედგენილობებით. №9 კომპოზიცია შერჩეულ იქნა სხვებთან შედარებით SiO_2 -ის მინიმალური და B_2O_3 -ის მაქსიმალური, №10 – SrO -ს მაქსიმალური და დანარჩენი ოქსიდების საშუალო სიდიდეების, №27 – Na_2O -სა და SiO_2 -ს მაქსიმალური, ხოლო №32 – B_2O_3 -ის მინიმალური შემცველობის გამო.

DTA მრუდებზე (ნახ. 1) ნათლად გამოისახება H_3BO_3 -სათვის დამახასიათებელი „ორთავა“ ენდოეფექტი (ბ.მ.ე.). იქმნება შთაბეჭდილება, რომ ბ.მ.ე. ტემპერატურის ზრდით გრძელდება გარკვეული მიზეზების გამო შემცირებად სითბოს ცვლილების მრუდზე, ვიდრე არ მიაღწევს 823-873K-ს. შემდეგ იწყება მომდევნო ენდოეფექტი, რომელიც აღწევს რა მაქსიმუმს (943-948K), კვლავ გადადის ახალ ენდოეფექტში 1023K-ზე. TG მრუდები ამ მოვლენებზე შესაბამისად რეაგირებენ. ბ.მ.ე.-ის ტემპერატურულ ინტერვალში აფიქსირებენ რა მასის მნიშვნელოვან კლებას, გადადიან შემცირებული სიჩქარით მასის კლების „რეჟიმში“, რათა კვლავ აჩქარდნენ მნიშვნელოვანი მასის დაკარგვით. ბ.მ.ე.-ს შემდგომი ეტაპი მიახლოებით ~473-873K ინტერვალს მოიცავს, ხოლო მეორადი აჩქარება ~873-1048K-სას. თერმოგრამების აღწერა საშუალებას იძლევა ვივარაუდოთ, რომ H_3BO_3 -ის ნაწილით წარმოქმნილი HBO_2 იწყებს და ავითარებს ურთიერთქმედებას კომპოზიციაში შემავალ კარბონატებთან. კომპოზიციაში (№27) Na_2CO_3 -ს მნიშვნელოვანი შემცველობის გამო ბევრად ინტენსიური ხდება ნატრიუმის ბორატების წარმოქმნა, შემდგომ სტრონციუმის და ბარიუმის.



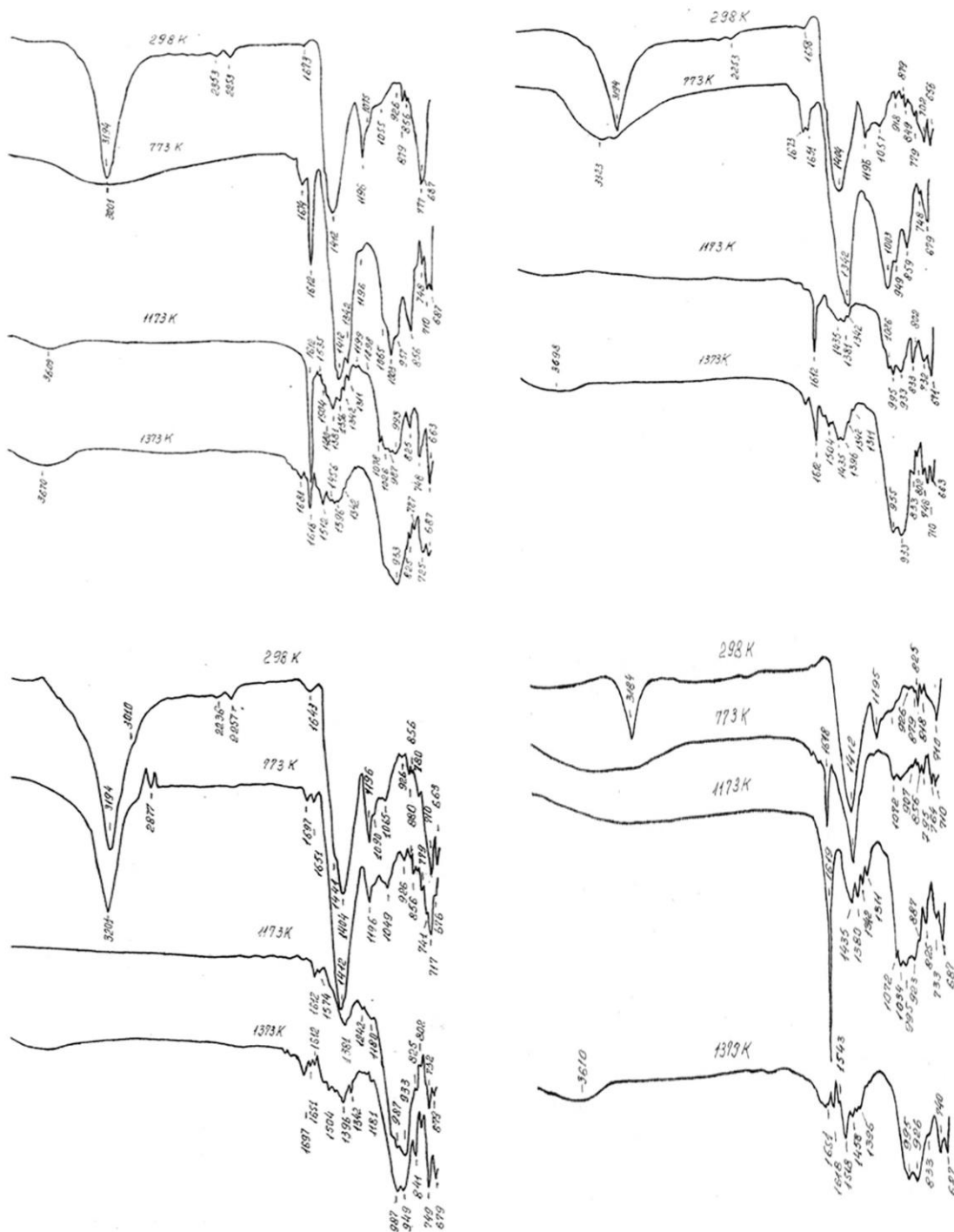
ნახ. 1. №№9(ა), 10(ბ), 27(გ) და 32(დ) კომპოზიციების TG (ა, ბ) და DTA (ა,ბ,გ,დ) მრუდები



ნახ. 2. №№9(ა), 10(ბ), 27(გ) და 32(დ) კომპოზიციების დიფრაქტოგრამები

თუმცა კი, შესაძლოა მათ გარდა სილიკატების წარმომქმნელი ურთიერთობების დაწყება. მეტადრე 733K-ზე მეტი ტემპერატურებისას, რომლებიც მაქსიმუმს 899K-ის ზევით აღწევენ, რაც DTA-ზე 993K-ზე მაქსიმუმით (ენდოფექტი) გამოისახება. თხევადი ფაზის შესახებ შეიძლება

ითქვას, რომ იგი პირველად ბორის მჟავის გარდაქმნებისას წარმოიქმნება, რაც ხელს უწყობს კომპონენტა ურთიერთქმედებას მყარ ფაზაში. შემდგომ, თხევადი ფაზის წარმოქმნა შესაძლებელია ადვილდნობადი ევტექტიკების წარმოქმნისა და რიგ ნაერთთა დნობის გამო.



ნახ. 3. №9(ა), 10(ბ), 27(გ) და 32(დ) კომპოზიციების იწ სპექტრები

რენტგენოფაზური კვლევა და შთანთქმის იწ სპექტროსკოპია ჩატარდა 298, 573, 773, 973, 1173 და 1323K ტემპერატურებზე თერმულად დამუშავებულ კომპოზიციებში. რენტგენოფაზურმა ანალიზმა (ნახ. 2) აჩვენა, რომ თეორიულად ნავარაუდევი კაზმების თერმოგარდაქმნის თანმხლები მოვლენები ძირითად რეალიზდება. თერმული დამუშავებისას კაზმში მიმდინარე პროცესები სამ სტადიად არის წარმოდგენილი საწყის ფაზებში 383-973(1173)K ტემპერატურულ ინტერვალში მიმდინარეობს ნატრიუმის, ბარიუმის და სტრონციუმის ბორატების, სილიკატების და მათი სამმაგი ნაერთების წარმოქმნაც (თხევადი ფაზის შემცველობის ზრდით)- დასკვნით ფაზაში 973(1173)-1323K – მყარი ჩანართების თხევად ფაზაში გახსნა, აირადი ფაზის მოცილება და ჰომოგენური ნადნობის ფორმირება. კომპოზიციათა თერმულმა და რენტგენოფაზურმა ანალიზებმა გვიჩვენა, რომ თეორიულად ნავარაუდევი მოვლენები ძირითადად რეალიზდება და კომპოზიციების თერმულად დამუშავებისას მიმდინარე პროცესები შეიძლება გამოისახოს სქემით, რომელსაც „ $Na_2O-SrO-BaO-B_2O_3-SiO_2$ სისტემის კომპოზიციებში მინაწარმოქმნის ზოგადი სქემა“ ვუწოდეთ.

პროდუქტების იწ სპექტროსკოპული კვლევით (ნახ. 3) დადგენილია საკვლევ ობიექტებში მინდინარე პროცესების დამახასიათებელი, რიგი ზოგადი და განსხვავებული მოვლენები. ნაჩვენებია, რომ დაბალტემპერატურულ ინტერვალში 573K-მდე ძირითადად ნატრიუმის, ბარიუმის და სტრონციუმის წყალშემცველი ბორატების მიღება მიმდინარეობს. ამავე ინტერვალში წარმოიქმნება თხევადი ფაზა, რომელიც, სისტემაში გამოყოფილ აირებთან ერთად, აიოლებს მაღალტემპერატურულ ინტერვალში კაზმების ერთგვაროვან ამორფულ (თხევად) მდგომარეობაში გადაყვანას.

სპილენძის მომინანქრების სრული ციკლის ჩატარება და მიღებული პროდუქტის რიგი თვისებები

თეორიულად ნავარაუდევი კომპოზიციების (№№9, 10, 21, 27, 30, 32 და 34) სინთეზით მიღებული მინანქრების საფუძველზე ჩატარებულია

სპილენძის ზედაპირზე მინისებური საფარის მიღების სრული ციკლი. მოყვანილია მომინანქრების ტექნოლოგიური სქემა და აღწერილია ტექნოლოგიური პროცესი. ყველა შემთხვევაში მიღებულია მაღალი ხარისხის მინანქრის გლუვი საფარი. მინანქრების დაკრისტალეებისადმი მიდრეკილების განსაზღვრისას დადგინდა, რომ მხოლოდ №9 მინანქრის საფარი იძლევა ზედაპირული დაკრისტალეების ნიშნებს და ისიც მინანქრის გამოწვის ტემპერატურულ ინტერვალზე მაღალი ტემპერატურებისას.

დადგინდა სინთეზირებული მინანქრების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების (ცხრ. 9) მნიშვნელობების ზღვრები, რაც სრულად ადასტურებს მათ შესაბამისობას სპილენძზე მომინანქრებული საფარის მიმართ წაყენებულ მოთხოვნებს.

ცხრილი 9. მინანქრების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები

№	მინანქრების რიგი თვისება				
	თ.გ.ბ.კ., $\alpha \cdot 10^7$ $1/^\circ C$	სიმკვრივე, d , გ/სმ ³	ზედაპირული დაძაბულობა, σ , mN/მ	ტემპერა- ტურა, K ($\lg \eta = 3$ პა.წმ- ის შესაბამისი)	ტემპერა- ტურა, K, შეცხოზა/დნობა
9	109,0	3,32	275,83	1070	$848/923 - 1023$
10	118,5	3,19	293,33	1171	$848/923 - 1023$
21	106,2	2,88	270,45	1259	$898/948 - 1023$
27	124,2	2,92	273,54	1176	$848/923 - 1023$
30	116,8	3,11	272,51	1129	$873/923 - 1023$
32	121,9	3,12	299,94	1512	$848/923 - 998$
34	128,1	3,18	296,98	1151	$823/923 - 973$
ცნობილი	100-140	2,5-5,0	180-350	1073-1173	$823 - 923/923 - 1123$

დასკვნა

- საბაზო მინანქრის საძიებლად შერჩეულია $\text{Na}_2\text{O-SrO-BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ხუთკომპონენტური სისტემა. წინაპირობების გათვალისწინებით კომპოზიციების საწყის მასალებად აღებულია ხუთკომპონენტური სისტემაში მყოფი, ოქსიდური სახით გამოსახული, ორ- და სამკომპონენტური სისტემების დაბალტემპე-რატურული ინვარიანტული წერტილები. მათი შერწყმით მიღებულია 36 კერძო შედგენილობა.
- f_{Si} და $f_{\text{Si,B}}$ ფაქტორების მნიშვნელობათა გათვლების გათვალისწინებით გამოყოფილია კომპოზიციების ორი ჯგუფი. (I - $f_{\text{Si,B}} \geq 0,333$ -ზე, II - $f_{\text{Si,B}} < 0,333$ -ზე).
- დნობადობის (1573K-მდე) ექსპერიმენტული შემოწმებით დადასტურდა, რომ თეორიულად ნავარაუდები მოვლენები კარგ შესაბამისობაშია ექსპერიმენტულად დადგენილებთან. ორივე ჯგუფის კომპოზიციები პროგნოზირებულ ტემპერატურულ ინტერვალში სრულად გადადის ერთგვაროვან ამორფულ მდგომარეობაში.
- დადგინდა, რომ სავარაუდო გამინების პროცესთა წინასწარი განსაზღვრა „ექვემდებარება“ მინაწარმოქმნის თეორიის ძირითად დებულებებს, ხოლო მათი შეთავსებით შესაძლებელია მოცულობითი ექსპერიმენტული კვლევების ოდენობის ძალზე საგრძნობი შემცირება.
- დადგენილია სპილენძსა და მინანქრის სტრუქტურულ ერთეულებს შორის შესაძლო ურთიერქმედებებისას წარმოქმნილი პრაქტიკულად ყველა სპილენძის შემცველი თერმოდინამიკურად „უცნობი“ ნაერთის ΔH_{298}° და S_{298}° . ჩატარდა რეაქციათა თერმოდინამიკური შეფასება და განისაზღვრა მათი მიმდინარეობის შესაძლებლობა.
- გამოთქმულია ვარაუდი, რომ თერმოდინამიკის გათვალისწინებით Sr-O-Cu ბმების წარმოქმნასთან შედარებით, ბევრად უფრო მოსალოდნელია B-O-Cu, Ba-O-Cu და ა.შ. ბმების არსებობა. თერმოდინამიკა უარყოფს „სპილენძი-მინანქარი“ კომპოზიტის გამყოფ ზედაპირზე სილიციდების წარმოქმნას,

ხოლო პერიოდული სისტემის მეორე ჯგუფის ელემენტთა სპილენძის მეტალიდების წარმოქმნას ადასტურებს.

- თერმული და რენტგენოგრაფიული ანალიზებით დადგინდა, რომ ნავარაუდევო მოვლენები ძირითადად რეალიზდება და განისაზღვრა ტემპერატურული ინტერვალების მიხედვით თერმული დამუშავებისას მიმდინარე პროცესების მიმდევრობა.

- იწ სპექტროსკოპული კვლევით დადგინდა საკვლევ ობიექტებში მიმდინარე ზოგადი და განსხვავებული მოვლენები. სისტემაში შემავალ კომპონენტთა შორის ურთიერთქმედებათა მხრივ, ყველა კომპოზიციაში იკვეთება ერთი და იგივე თანმიდევრობა. რიგ კომპოზიციაში არ არის მიმდინარე პროცესების ტემპერატურული თანხვედრა, რაც კომპოზიციების შემადგენლობაში ოქსიდთა შემცველობების (მაქსიმალური, მინიმალური) ცვლილებებით არის გამოწვეული.

- სინთეზირებულია სპილენძის მოსამინანქრებლად ნავარაუდევო შვიდი კომპოზიცია (№№9, 10, 21, 27, 30, 32, 34). მათ საფუძველზე ჩატარდა სპილენძის ზედაპირზე მინისებური საფარის ფორმირების სრული ციკლი. ყველა შემთხვევაში მიღებულია მაღალი ხარისხის გლუვი საფარი. დადგინდა მინანქრების რიგი ფიზიკურ-ქიმიური თვისების მნიშვნელობების ზღვრები, რაც სრულად ადასტურებს მათ შესაბამისობას სპილენძზე მინანქრის საფარების მიმართ წაყენებულ მოთხოვნილებებს.

დისერტაციის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია შემდეგ შრომებში

1. ვ. გორდელაძე, ა. სარუხანიშვილი, მ. ლიბრაძე. ხუთკომპონენტის კომპოზიციებში ტემპერატურული ზემოქმედების ანალიზი იწ სპექტროსკოპიით. საქართველოს კერამიკოსთა ასოციაციის ჟურნალი „კერამიკა და მოწინავე ტექნოლოგიები“, vol. 21, 1(41), 2019, გვ. 8-13.
2. Gordeladze V.G., Ghibradze M.I., Kapanadze M.B., Mshvildadze M.J., Loladze T.O., Keadze N.M. Estimation of processes during thermal treatment in some compositions of $Na_2CO_3 - SrCO_3 - BaCO_3 - H_3BO_3 - SiO_2$ system by means of its spectroscopy. Georgia Engineering News. CEN 2019, Tbilisi, GTU, pp. 104-107.
3. ვ. გორდელაძე, ა. სარუხანიშვილი, მ. ლიბრაძე. სილიკატური მინანქრის მიღებისას მიმდინარე პროცესების პროგნოზირების საშუალებათა ანალიზი. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი № 19 (1) , თბილისი, 2019, გვ. 104-110.
4. მ. ლიბრაძე, ვ. გორდელაძე. სპილენძის მომინანქრებისას გარდამავალი შრის წარმოშობის შესაძლებლობის შესახებ. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი № 19 (1) , თბილისი, 2019, გვ. 110-114.

Abstract

Composite materials including vitreous component parts of “metal-enamel” composite hold a prominent place in the future needs and development of science and engineering, since they serve creation of new materials.

Improvement of metals’ operational characteristics and neutralization of some factors is deemed as a precondition of creation of this type composites.

Despite its numerous advantageous properties (easily exposed to mechanical treatment, featured by very small value of specific electric conductivity and the very best heat conductivity), copper is not characterized by high-temperature stability. It experiences surface oxidation and forms a scale in quite large quantities, properties of which vastly differ from copper features. Use of enamels with specific composition is very effective for avoidance of this phenomenon.

Targeted enamels are mainly searched via experimental studies, since at this stage the ideas of vitreous state are at the level of hypothesis. In its turn, use of experiments only makes the process of composite creation longer, causes unreasonable consumption of materials and energy and slows down the rates of response to new challenges at current stage.

The work objective is a forecast and obtaining of enamel coatings on copper surface using five-component system compositions.

Physical-chemical issues of determination of amorphous vitreous mass formation ability from the compositions intended for obtaining vitreous coating of $Na_2O-SrO-BaO-B_2O_3-SiO_2$ system on copper surface are given in the work. There are theoretically established the expected compositions that are enable to generate melts and, through their overcooling – vitreous coatings (enamels) on copper surface.

Use of structural ingredients' additivity method developed by Prof. A. Sarukhanishvili is offered when calculating enthalpy ($\Delta H_{f,298}^\circ$) and entropy ($S_{f,298}^\circ$) of some borates formation.

Low-temperature invariant points of two- and three-component private systems entering five-component system compositions (and expressed in oxide form) are selected as initial materials. 36 specific compositions are obtained via their merge.

f_{Si} and its modifying $f_{Si,B}$ –factors well-known from glass theory are used for estimation of glass formation possibilities. According to $f_{Si,B}$ values, compositions were divided into two groups. First of them includes the compositions, for which glass obtaining is theoretically substantiated during cooling of their melts. The second group includes compositions, in which glass formation has to be possible.

Optimum content ranges for oxides in predictable compositions were established: Na_2O 10-21; SrO 5-13; BaO 10-34; B_2O_3 5-21; SiO_2 29-49. Seven compositions (five from the first group and two – from the second) were selected for purposes of experiment minimization.

Synthesis of compositions with theoretically forecasted formulation for melt obtaining was conducted using thermal treatment at 1573K. Their good agreement with experimental ones is established – all five synthesized compositions (I group), which $f_{Si,B}$ -factor is more than 0,333, completely moves into amorphous state in the forecasted temperature interval. Those two compositions (II group), which $f_{Si,B}$ -factor is less than 0,333, generate uniform amorphous mass, as well.

Taking into account the estimations made based on thermodynamic chemical processes predicted during vitreous coating formation on copper surface, an assumption on expected formation of metal-glass-coating intermediate layer is made. It is noted that the existence of $B-O-Cu$, $Ba-O-Cu$ and other bonds is expectable according to thermodynamic estimations. An assumption is made that cohesion between copper and enamel originates resulting from these bonds and II group elements' copper metallides formation.

Four compositions of $Na_2O-SrO-BaO-B_2O_3-SiO_2$ system with different formulation were selected for experimental evaluation of results obtained through calculations made. Composition No.9 has been selected due to minimum content of SiO_2 and maximum content of B_2O_3 and BaO , No. 10 – maximum content of SrO and average values of the rest of oxides, No. 27 – maximum content of Na_2O and SiO_2 , and No. 32 – due to minimum content of B_2O_3 .

Differential thermal analysis, X-ray phase analysis and IR absorption spectroscopy are mainly used for experimental studies. Differential thermal analysis

in the temperature range of 298-1273K in most cases confirms the theoretically assumed ideas expressed regarding ongoing processes and events. The essence of the processes themselves is evaluated using X-ray structural analysis based on the products obtained resulting from these processes. IR absorption spectroscopy confirms the point of view made on behavior of initial materials containing these products.

X-ray phase analysis and IR absorption spectroscopy were conducted in compositions thermally treated at 298, 573, 773, 973, 1173 and 1323 K temperatures. X-ray phase analysis showed that the events accompanying the thermal transformations of theoretically predicted furnace-charge are mainly realized (actualized). Processes running in the furnace-charge during thermal treatment are presented by three stages. In the initial phases in the temperature range of 338-973(1173)K formation of sodium, barium and strontium borates and their ternary compounds (with increase in liquid phase content) takes place, as well. In the final phase at 973(1173)-1323K – solid inclusions' dissolving in liquid phase, gaseous phase removal and homogenous melt formation occur. The abovementioned made it possible to represent the processes taking place in thermally treated compositions while heated in the form of general pattern of glass formation process in some compositions of five-component system.

A number of general and different phenomena peculiar for processes running in surveyed objects is established using IR spectroscopic study of compositions and products obtained via their thermal treatment. It is shown that in the low-temperature interval (up to 573K) obtaining of water-containing sodium, barium and strontium borates mainly takes place. A liquid phase is formed in the same interval, and along with gases evolved in the system, it makes easier the furnace-charge transformation into uniform amorphous (liquid) state in high-temperature range.

On the basis of enamels obtained via synthesis of theoretically predicted compositions (№№9, 10, 21, 27, 30, 32 and 34) a full cycle of vitreous coating obtaining on copper surface is carried-out. Process scheme of enameling is given and engineering process is described. Smooth surface of high-quality enamel is obtained in all cases.

The values limits for physical-chemical properties of synthesized enamels are established, which completely confirm their compliance with requirements made towards coating enameled on the copper.