

ISSN 1512-0325

saqar T vel o s ker ami ko sT a aso ci aci i s Jur nal i  
**JOURNAL OF THE GEORGIAN CERAMISTS' ASSOCIATION**



ker ami ka **CERAMICS**

da mowinave  
teqnol ogi ebi

**AND ADVANCED  
TECHNOLOGIES**

samecni er o-teqni kuri da sawarmoo il ustrirebuli,  
registrirebuli, referirebadi Jurnal i

*Vol. 20. 2(40).2018*

## სარედაქტო პოლიტიკა:

- გ. ბიბილაშვილი, გ. გაფრინდაშვილი (მთ. რედ. მოადგილე), ნ. გელოვანი, ლ. გვასალია, ა. გრიგოლიშვილი, ელ. ელიზარაშვილი, დ. ერისთავი, ლ. თოფურია, რ. თურმანიძე, ი. კახნიაშვილი, მ. კეკელიძე, ზ. კოვზირიძე (მთ. რედაქტორი), ნ. კუციავა, ნ. ლოლაძე, მ. მაისურაძე, ნ. მარგიანი, ზ. მესტვირიშვილი, ო. მიქაძე, გ. მუმლაძე, მ. მუჯირი, ნ. შევდლიშვილი, ნ. ნიუარაძე (პასუხისმგებელი მდივანი), დ. ნოზაძე, ა. სარუხანიშვილი (მთ. რედ. მოად.), გ. ტაბატაძე, ი. ქაშაკაშვილი, რ. ქაცარავა, ე. შაფაქიძე, ჰ. შენგელია, მ. ცინცაძე, რ. ხუროძე, თ. ჭერიშვილი, მ. ხუციშვილი, დ. ჯინგარაძე

## **EDITORIAL BOARD:**

**M. Bibilashvili, T. Cheishvili, E. Elizbarashvili, D. Eristavi, G. Gaprindashvili** (vice-editor-in-chief),  
**N. Gelovani, A. Grigolishvili, L. Gvasalia, D. Jincharadze, R. Katsarava, I. Kakhniashvili, M. Kekelidze,**  
**R. Khurodze, M. Khutsishvili, Z. Kovziridze** (editor-in-chief), **N. Kuciava, N. Loladze, M. Maisuradze,**  
**N. Margiani, N. Mchedlishvili, O. Miqadze, Z. Mestvirishvili, G. Mumladze, M. Mujiri, N. Nizharadze**  
(executive secretary), **D. Nozadze, I. Qashakashvili, A. Sarukhanishvili** (vice-editor-in-chief), **E. Shapakidze,**  
**J. Shengelia, G. Tabatadze, L. Topuria, M. Tsintsadze, R. Turmanidze**

## **РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:**

**М. Бибилашвили, Г. Гаприндашвили** (заместитель главного редактора), **Л. Гвасалия, Н. Геловани, А. Григолишвили, Д. Джинчарадзе, И. Кахниашвили, Р. Кацарава, И. Кашакашвили, М. Кекелидзе, З. Ковзиридзе** (главный редактор), **Н. Куциава, Н. Лоладзе, М. Маисурадзе, Н. Маргиани, З. Мествиришвили, О. Микадзе, М. Муджири, Г. Мумладзе, Н. Мchedлишвили, Н. Нижарадзе** (ответственный секретарь), **Д. Нозадзе, А. Саруханишвили** (заместитель главного редактора), **Г. Табатадзе, Л. Топуриа, Р. Турманидзе, М. Хуцишвили, М. Цинцадзе, Е. Шапакидзе, Дж. Шенгелия, Р. Хуродзе, Т. Чеишвили, Э. Элизбарашвили, Д. Эристави**

## შურალში „პერამიკა“ გამოქვეყნებული სტატიების

შურნალში აგრეთვე  
შესაძლებელია განოიავსდეს

- ✓ අභාය තුශ්කිරා, මෙන්පුරුදිලිංගඩා පාන්තර්මිනිත දා නාරම්පලෝධී තුශ්කිරා-රු-රු ගැඹායාරාඟුවා.
- ✓ සානුදෙළුවුලු බාංසිස ගෘන්ටියා-රුජා, ගෙදෙළුවුලා රාජිනාන්දුරු ගම්පුරුදුවා, මාත ඡ්‍යෙනිස් අදගිලුප-රුවා නාරම්පලෝධී නාරින්දුවා.
- ✓ ගුරුශ්වර- දා ගුරුශ්වරයාහිත් මෙන්පුරුදු තුශ්කිරාංගවුලු ගාරුම්පලිස දාපුවා.
- ✓ සාන්තර්මිනා පාසුජ්‍රන්දු මෙන්පුරුදු-රුජා සාපාදන්තර පිරින්ජ්‍යාප්ති, යුගුණිමි-රා, මාරු ගුණ්ඩ්‍රින්ගා.
- ✓ සාජාර්ත්තා ගම්පුරුදුවා.
- ✓ ගිජාත්ත්තා ගිජාත්ත්තා.

Digitized by srujanika@gmail.com

გამოყენების სფეროები

- ენერგეტიკა
  - მშენებლობა
  - სახალხო მოხმარების საგნები
  - ქიმია და ქიმიური ტექნოლოგია
  - მასალათმცოდნება
  - მეტალურგია
  - ყლეპტირნიკა და ყლეპტიროლექნიკა
  - მედიცინა
  - ოპტიკა
  - სხვა სფეროები
  - გარემოს დაცვა

**შაბ 6219.02**

**მასალათა მექანიკური მახასიათებლების დამოკიდებულების ფორმულა  
მატრიცაში პრისტალზრ ზაზაზე**

**ზ. კოვშირიძე**

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი. ბიონანოგერამიკისა და ნანოკომპოზიტების ტექნოლოგიის  
ინსტიტუტი. საქართველო, 0175, თბილისი, კოსტავას 69

E-mail: kowsiri@gtu.ge

**რეზიუმე:** **მიზანი.** მასალათმცოდნებასა და ზოგადად ნაკეთობათა ინდუსტრიაში ხანგრძლივი მუშაობისათვის მნიშვნელოვანი როლი ენიჭება კონსოლიდირებული სხეულის მაკრომექანიკური თვისებების დამოკიდებულებას კრისტალური ფაზის შემცველობაზე, ზომებზე, ფორმაზე, გადანაწილებაზე მატრიცაში და ფორმის ფაქტორზე. კერამიკისა და კერამიკული კომპოზიციების ტექნიკის საბასუხისმგებლო დარგებში შემაობის დროს, აღნიშნულ თვისებებს ხანმედეგობის და ხანგამდებობის თვალსაზრისით უდიდესი როლი ენიჭება, მმიმე მექანიკური დატვირთვის პირობებში. მასალათა მექანიკური სიმტკიცის ან დეფორმაციის სხვადასხვა კონკრეტული სახეობების მომართ ნაკეთობის წინაღობის დასახასიათებლად მნიშვნელოვანი ადგილი უკავია კრისტალურ ფაზასაც. ის განსაკუთრებულ როლს თამაშობს მასალათა მექანიკისა და მატრიცული თვისებების კორელაციურ ახსნაში. ჩვენ შემთხვევაში კი, კერამიკული მასალებისა და კომპოზიციების დაშლის პროცესში, მასალათა მაკრო- და მიკრომექანიკური თვისებების, მაკრო- და მიკროსტრუქტურული მდგრელის-კრისტალური ფაზის როლის შესახებ, მასალათა სტაბილურიდან მეტასტაბილურ მდგომარეობაში გადასცლის პროცესში ამომწურავ ასაუხს მოგცემს. ჩვენი სამუშაოს მიზანია შემუშავდეს კერამიკისა და კერამიკული კომპოზიციების მაკრომექანიკური თვისებების, სტრუქტურაში ყველაზე ძლიერი მდგრელის-კრისტალურ ფაზაზე დამოკიდებულების ფორმულა, რაც თეორეტიკოსებს და პრაქტიკოსებს საშუალებას მისცემს სწორად შეარჩიონ და განვითარონ ტექნოლოგიები და მასთან დაკავშორებული ტექნოლოგიური პროცესები.

**ძეთვდი.** კერამიკისა და კერამიკული კომპოზიციების მიკრო- და მაკროსტრუქტურული, მიკრო- და მაკრომექანიკური მასასიათებლების, კრისტალური ფაზის მორფოლოგიის შესწავლისა და ანალიზის საფუძველზე, განისაზღვრა და შეიქმნა ფორმულის პარამეტრები.

**შედეგები.** ფორმულა მოიცავს ნაკეთობის მთლიანად დაშლის მაკრომექანიკურ თვისებებს: მექანიკას დუნგაზე სამი და ოთხერცილიანი

დატვირთვით, მექანიკას კუმშვაზე, მორფოლოგიური მახასიათებლებიდან კი: კრისტალური ფაზის შემცველობას და მათ გადანაწილებას მატრიცაში, ზომებს, ფორმის ფაქტორს. აღნიშნული თვისებების კორელაციურ დამოკიდებულებას. მოცემულია კრისტალური ფაზის მატრიცაში გადანაწილების ფაქტორის სრულიად ახალი განსაზღვრება.

**დასკვნა.** შემთხილი ფორმულა არის კერამიკისათვის და მისი გამოყენება შესაძლებელია ნებისმიერი კერამიკული მასალებისა და კერამიკული კომპოზიტების ტექნოლოგიაში. ფორმულა არაქტიკული საქმიანობით დაკავებულ პირებს დაეხმარება სწორად დაგვგმონ და ზუსტად შეასრულონ წარმოების ტექნოლოგიური პროცესების ყველა პოზიცია, სწორად წარმართონ ნაკეთობათა წარმოების ტექნოლოგიის ყველაზე საბასუხისმგებლო-თერმული დამუშავების პროცესი, დაადგინონ კორელაცია მასალათა მექანიკურ და მატრიცულ თვისებებს შორის.

**საკვანძო სიტყვები:** ფორმულა; მარტიცა; კორელაცია; მასალა; მექანიკური თვისებები; კრისტალური ფაზა.

## 1. შესავალი

კრისტალების დაშლა მიმდინარეობს ორ სტადიად. პირველი ბზარის წარმოქმნაა, შეორე – მისი ზრდა, ნიმუშის მთლიანად დაშლამდე. ამ პროცესის სიჩქარე მთლიანობაში, შესაძლებელია გაკონტროლდეს ნებისმიერი სტადიის მიმდინარეობის სიჩქარით. დაშლის პროცესი საკმაოდ როგორია. უმნიშვნელოვანებია იმ ძირითადი ფაქტორების გავლენა, რომლებიც მიმდინარეობს დაშლის პროცესში. დაიმზირება, რომ მყიფე იზოტოპული მასალები იშლება მაშინ, როდესაც რომელიმე მიმართულებით მიღწევა კრიტიკული გამჭიმი დაბადებობები, ისევე, როგორც ძრაობის კრიტიკული დაბადელობები წარმოადგენს აუცილებელ მახასიათებელს პლასტიკური დეფორმაციებისათვის. რიგ შემთხვევებში დაშლა არ არის დაკავშირებული კრისტალოგრაფიულ ფაზორთან და ნიმუშში ბზარი ვითარდება უწერიგოდ. თუ იზო-

ტროპული მყარი სხეული გაიწედება, გაიჭიმება მექანიკური დატგიროვების შედეგად, მაშინ მანძილი ატომთა შორის უნდა გაიზარდოს. ამისათვის საჭიროა ნიმუშზე მოვახდინოთ ისეთი დატგიროვა, რომელიც ტოლი იქნება ატომთა შორის კავშირის დამოკიდებულებისა არსებულ მანძილებზე, ხოლო ნიმუშის წაგრძელება შესაბამისობაში იქნება ენერგიის იმ გარკვეულ ხარჯთან, რომელიც საჭიროა ნიმუშის ღრევადი დაფირმაციის მისაღწვად და რომელიც დაშლის პროცესში უნდა იხარჯებოდეს სისტემის ზედაპირული ენერგიის მატებისათვის, მასში ახალი ზედაპირულის წარმოსაქმნელად.

თუ სევდრითი ზედაპირული ენერგია უდრის უს, მაშინ, ნიმუშის ზედაპირების ნაკვეთზე გახდებით წარმოსაქმნელად დახარჯული ენერგია, რომელიც ერთის ტოლია, გაუტოლდება 2y·ს. დაშლის მომენტისათვის საჭირო ენერგიის მნიშვნელოვანი წილი, უნდა დაგროვდეს იმ ატომთა შორის (ან მოლექულებს შორის), რომლებიც ახლოს მდებარეობენ უშუალოდ დაშლის ზედაპირთან. ამდენად, თუ სახ-დაძაბულობაა, რომლის დროსაც იწყება დაშლა, მაშინ  $\sigma_{\text{აშ}}/2E$  არის დრეკადი დეფორმაციის სიმკერივე ანუ ნარჩენდება ჰუკის კანონი და დრეკადობის მოდულის მნიშვნელობაც ჩვეულებრივია. ერთმანეთისაგან ა მანძილით დაცილებულ ატომთა ორ სიბრტყეზე არსებული  $\sigma_{\text{აშ}}/2E$  ენერგია – სიდიდის მიხედვით – ტოლი უნდა იყოს უ ზედაპირული ენერგიისა. შესაბამისად დამშლელი დაძაბულობის სახ სიდიდე შეიძლება ვიპოვოთ ტოლობიდან [1]

$$\sigma_{\text{აშ}} \approx \sqrt{\frac{2yE}{a}} \approx \frac{E}{10}. \quad 1$$

კრისტალური ნივთიერებებისათვის, რომლებსაც დრეკადობის მოდულის სიდიდე (1-5)  $10^5$  MPa ინტერვალში აქვთ, თეორიულ სიმტკიცეს დაახლოებით (1-5)  $10^4$  MPa შეესაბამება. ამ სიდიდის გამჭიმ დაძაბულობებს უძლებენ სხვადასხვა სახის კრისტალური მასალები (ბრენერი 1958). ასეთი განსხვავება პრაქტიკულ და თეორიულ მონაცემებს შორის პირველად ახსნა აა. გრიფიტს [2,3]. გრიფიტს-ოროვანის თეორიის მიხედვით, მყარ სხეულებში თეორიულ და რეალურ სიმტკიცეს შორის განსხვავება მათში არსებული თვალით უხილავი უწვრილესი ბზარების შედეგია, რომლებთანაც მიმდინარეობს დაძაბულობების ძლიერი კონცენტრაცია. ამდენად, დაძაბულობა, რომლის დროსაც ხდება დაშლა, თეორიული სიმტკიცის ტოლია, თუმცა წარმოიქმნება ნიმუშის ზოგიერთ მცირე უძნებში მაშინ, როდესაც ნიმუშზე მოდგელი დაძაბულობის საშუალო სიდიდე ჯერ

კიდევ დიდი არ არის. ბზარის კიდეზე დაძაბულობების კონცენტრაციების გათვლისას გრიფიტს მა გამოიყენა ინგლისის [4] მიერ განვითარებული თეორია იმ შემთხვევისათვის, როდესაც საქმე ეხება დაძაბულობის განაწილებას ძალიან თხელი ელიფსური ფორმის ღრმულის გარშემო. თუ ბზარის 2c მთავრი დერძის მიმართულებით მოქმედებს ნორმალური გამჭიმი საშ დაძაბულობა, მაშინ უდიდესი გამჭიმი დაძაბულობა ბზარის ბოლოში ტოლი იქნება:

$$\sigma_{\text{აშ}} = 2 \sigma_{\text{საშ}} \sqrt{\frac{c}{\rho}}, \quad 2$$

სადაც  $\rho$  არის ბზარის კიდის სიმრუდის რადიუსი.

ფორმულიდან ჩანს, რომ თუ  $\rho$  მიისწრავის ნულისკენ, მაშინ მაქსიმალური დაძაბულობა მიისწრავის უსასრულობისაკენ მაშინაც კი, თუ საშუალო დაძაბულობა ძალიან მცირება. ზედაპირული ბზარი კრისტალზე ც სიღრმით, შექმნის დაძაბულობების დაახლოებით იმავე კონცენტრაციას, როგორსაც შინაგანი ბზარი 2c სიდიდით. შესაბამისად, გრიფიტსის შედეგები მისაღებია როგორც ზედაპირული, ასევე ნიმუშის შიგნით მოცულობაში მდებარე ბზარებისთვის. მოგვიანებით თროვანბა [5] დაასაბუთა, რომ ფიზიკური მდგომარეობიდან გამომდინარე, სიმრუდის რადიუსი არ შეიძლება იყოს ნულის ტოლი. ის ბზარის კიდეზე დაახლოებით ატომთა შორისი ა მანძილების ტოლი უნდა იყოს. თუ ტოლობაში 2ρ-ს ნაცვლად შევიტანო სიდიდეს ა და მიღებულ გამოსახულებას ტოლობის მარჯვნა მხარეს 1 გავუტოლებთ, მივიღებთ უშუალოდ მოდებული დაძაბულობის საშუალო სიდიდეს, რომლის დროსაც შიკროსკოპული დაძაბულობები ბზარის კიდეზე, სიმრუდით დაახლოებით ატომთა შორისი მანძილებისა მიაღწვენ, დაშლის დაძაბულობის თეორიულ სიდიდეს

$$\sigma_{\text{საბ.}} = \sqrt{\frac{yE}{2C}} \quad 3$$

ამ თეორიის მიხედვით, მყარი სხეულების დაშლა, რომლებშიც ბზარებია და რომლებიც მოქმედებენ როგორც დაძაბულობის კონცენტრაციები, იწარმოებს იმ დაძაბულობის პირობებში, რომლებიც რეალურად დაიმზირება. ამ ბზარებს უნდა ჰქონდეთ 1 mkm სიგრძე და ბზარის კიდეზე, დაახლოებით ატომთა შორისი მანძილების ზომის სიმრუდე. ჩარლზის [6] აზრით ფაქტორი, რომელსაც პროცესი ნივთიერების შედარებით სწრაფ სხვადობასთან მიჰყავს ბზარის კიდეზე, მის კიდეებთან სხვადობასთან

შედარებით (რაც აუცილებელია ბზარის თანდა-თანობითი ზრდისათვის და დაძაბულობების კონცენტრაციის ზრდისათვის), მდგომარეობს იმაში, რომ ბზარის კიდესთან გამჭიმი დაძაბულობების ზრდას პროცესი მიჰყავს კრისტალის სივრცული მესრის შედარებით ძლიერ გაფართოებასთან. ამის ხარჯზე კოროზის სიჩქარე მესრის ამ უბანზე იზრდება.

## 2. ძირითადი ნაწილი

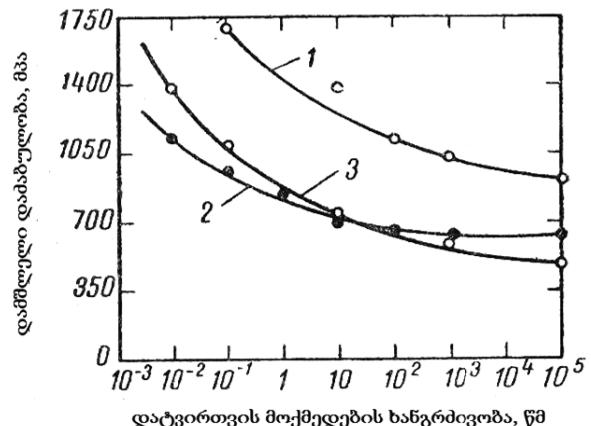
### სტატიკური დაღლილობა

კრისტალური კერამიკების დამახასიათებელ მყიფე დაშლის გარდა თავისუბურებას წარმოადგენს ისიც, რომ მათი სიმტკიცე დამოკიდებულია დოროზე, რომლის განმავლობაშიც მოქმედებს დატვირთვა, ან სიჩქარეზე, რომლითაც აღნიშნული დატვირთვა იზრდება, ანუ დატვირთვის სიჩქარეზე (სურ. 1) [7].

კერამიკული მასალების დიდ უმეტესობას აქვს მინისებური ფაზა, რომელიც შეიცავს ტუბი ელემენტების ჟანგულებს და ისეთ იშვიათ შემთხვევებს აქვს ადგილი, როცა დაშლა შენელებულად მიმდინარეობს. ამ დროს ხშირია სიმტკიცის დამოკიდებულება დატვირთვის სიჩქარეზე (ცხრილი 1).

ზოგადად, შენელებული დაშლა ან სტატიკური დაღლა განხილულ უნდა იქნეს, როგორც

ზოგადი მოვლენა კრისტალურ მასალებთან მიმართებით, რომელიც არ შეიცავს მინისებურ ფაზას.



სურ. 1 დაშლებული დაძაბულობის სიდიდის დამოკიდებულება დატვირთვის მოქმედების ხანგრძლივობაზე. 1. კვარცის მინა (ნესტიანი); 2. ფაიფური (მშრალი); 3. ნატრი-კალცისილიკატური მინა (ნესტიანი)

## ცხრილი 1

კერამიკული კრისტალური მასალების სიმტკიცე კუმშვაზე ან ღუნვაზე-MPa დატვირთვის სიჩქარის დროს 0.13 მმ/წთ. სხვადასხვა აირად გარემოში და სხვადასხვა ტემპერატურის დროს

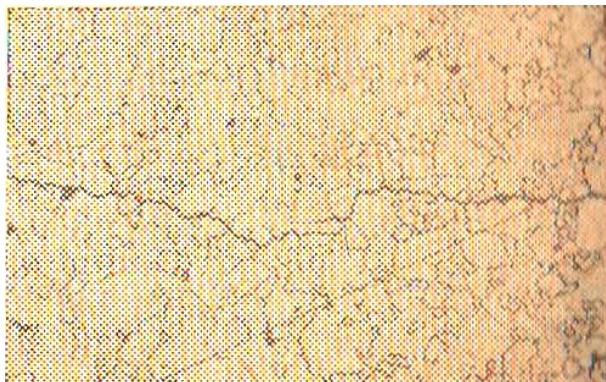
მასალა	ცდის პირობები			
	თხევადი აზოტი, - 195°C	მშრალი აზოტი 240°C	წყლის გაჯერებული ორთქლი	
			240°C	25°C
კვარცის მინა (კუმშვა)	4 600	4 530	2 570	3 910
გრანიტი (კუმშვა)	2 620	1 380	420	1 640
სპოდუმენი (კუმშვა)	6 680	4 020	3 200	2 710
კვარცი (კუმშვა)	5 720	4 480	2 510	3 670
MgO-კრისტალი (ღუნვა)	2 140	1 870	560	1 000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> კრისტალი (ღუნვა)	10 700	8 200	4 800	7 730

## მიკროსტრუქტურის გავლენა

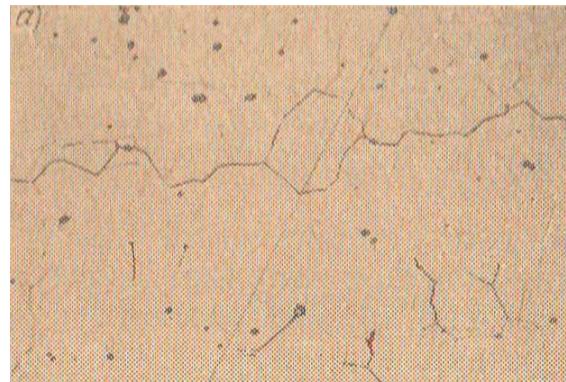
კერამიკული მასალების უმრავლესობისთვის მიკროსტრუქტურის როლი ძირითადად ფორიანი ფაზის გავლენაზე დაიყვანება. არსებული ფორები ამცირებს მასალათა განივი კვეთის ფართს, რომელზეც მოდებულია დატვირთვა და მოქმედებს როგორც დაძაბულობის კონცენტრატორები. იზოლირებულ სფერულ ფორაში დაძაბულობა იზრდება ორჯერ. ცდები ადასტურებს, რომ ფორიანი კერამიკის სიმტკიცე შემცირებულია და ფორიანობის გაზრდით იცვლება დაახლოებით ექსპონენციალურად [8].<sup>1</sup> ჩვენს მიერ უკვე შემოთავაზებულია მაკრომქანიკური მახასიათებლების ფორიან ფაზაზე დამოკიდებულების ფორმულა [9]. მასში მნიშვნელოვანია ვინკელმანისა და შოტკის კრისტალების ზომები, ფორმა და დფუქები, როგორებიცაა სხვადასხვა სახის დისლოკაციები და სხვა. ისეთ მასალებში, როგორცაა ალუმინის და ბერილიუმის ოქსიდები, უქსაძლებელია აღგილი პქონდეს მარცვლების საზღვრების გასწვრივ დაშლას (სურ. 2 და 3).

ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ წვრილ-მარცვლოვანი ნიმუშები მსხვილმარცვლოვანთან

შედარებით უფრო მტკიცეა [10,11,12,13], ვინაიდან გრიფიტსის მიკრობზარების სიგრძე, განისაზღვრება მარცვლების ზომებით. (სურ. 4) სავარაუდოდ ეს მოვლენა დაკავშირებულია მარცვლების საზღვრებზე დაძაბულობების წარმოქმნით ანიზოტროპიული თერმული გაფართოვების შედეგად. ალუმინის უანგის კერამიკის 1900°C-ზე გამოწვის შედეგად შეიძლება წარმოქმნას რამდენიმე მილიმეტრის ზომის მარცვლები. ამ პირობებში საკმაოდ დიდი დაძაბულობები ვლინდება მარცვლების საზღვრებზე, რამაც შეიძლება გამოწვიოს კერამიკის იმდენად დიდი თავისთავადი დაბზარვა, რომ ცალკეული მარცვლები შეიძლება ამოვაგდოთ დანის წვერით. თუ მივიღებთ, რომ მასალისთვის უკელაზე უფრო საშიში ბზარის სიგრძის ნახევარი მარცვლის დიამეტრის ტოლი იქნება, მაშინ, როგორც ეს ტოლობიდან 2 გამომდინარეობს. დამშლელი დაძაბულობის სიდიდე უპაროპორციული უნდა იყოს კვადრატული ფესვიდან მარცვლების ზომისა. მრავალფაზიან სისტემებში, დაშლის სახეობაზე დამოკიდებულებით, ძირითადი როლი შეიძლება ითამაშოს სხვადასხვა ფაქტორებმა.

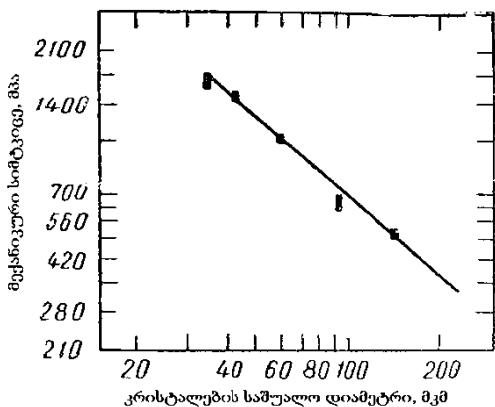


სურ. 2. რ.ლ. კოუბლის მიხედვით ბზარის გავრცელება ალუმინის უანგის პოლიკრისტალურ კერამიკაში თერმული დარტყმის ზეგავლენით  $\times 150$



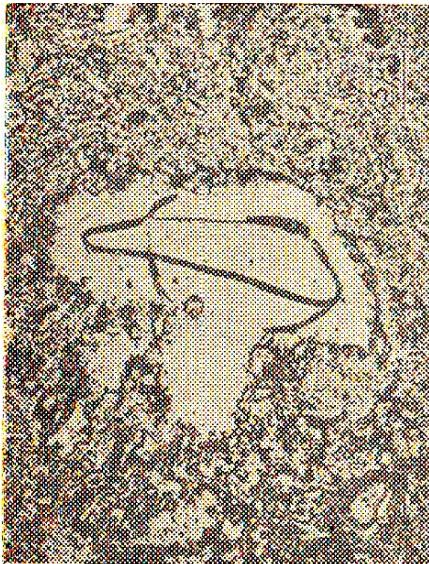
სურ. 3. მარცვლების გასწვრივ დაშლა მსხვილმარცვლოვან, მეტრივ ალუმინის უანგის კერამიკაში  $a$  - ანშლიფი  $\times 150$

<sup>1</sup> ექსპონენტიალური დათინურიდან  $y = \exp(x)$ .

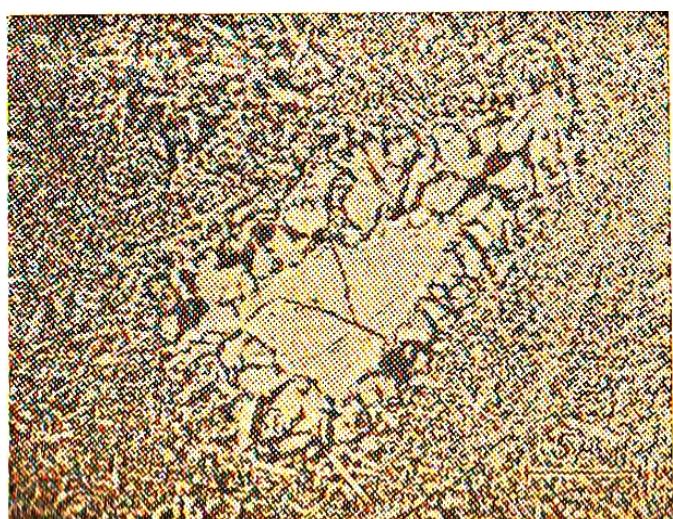


სურ. 4. პოლიკრისტალური შემცხვარი  
ბერილიუმის ჟანგის სიმტკიცის დამოკიდებულება  
მარცვლების ზომაზე

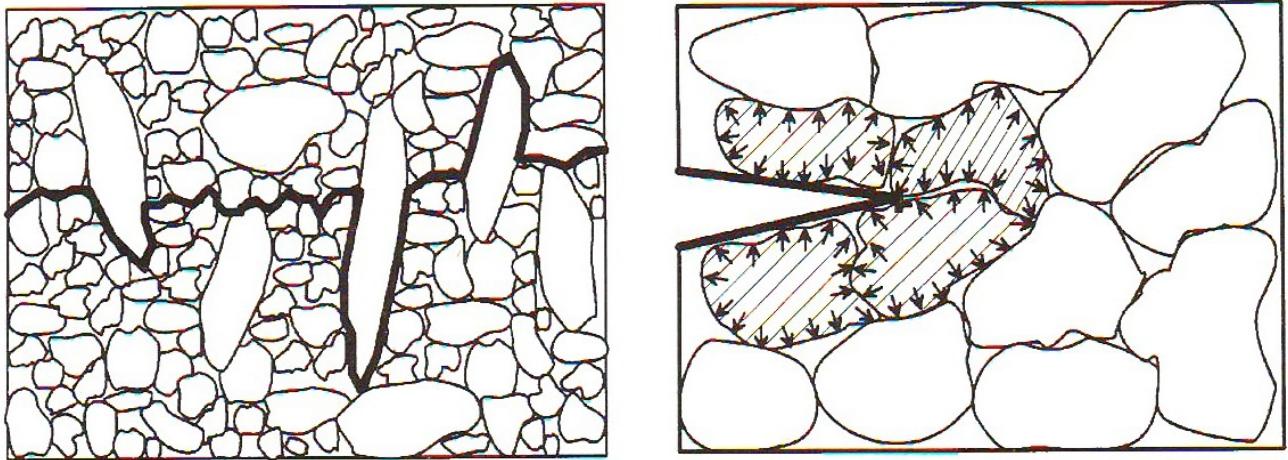
ზოგადად, შედარებით დამახასიათებელია სიმტკიცის დამოკიდებულება ფაზების საზღვრებზე დაძაბულობების წარმოქმნისაგან, რომლებიც განპირობებულია მათი სხვადასხვა თერმული გაფართოების კოეფიციენტებით, რასაც შეუძლია გამოიწვიოს შიდა ბზარების წარმოქმნა, რაც ფარიფურში კვარცის მარცვლების არსებობის შემთხვევაში ხშირია [14] (სურ. 5, 6, 7, 8).



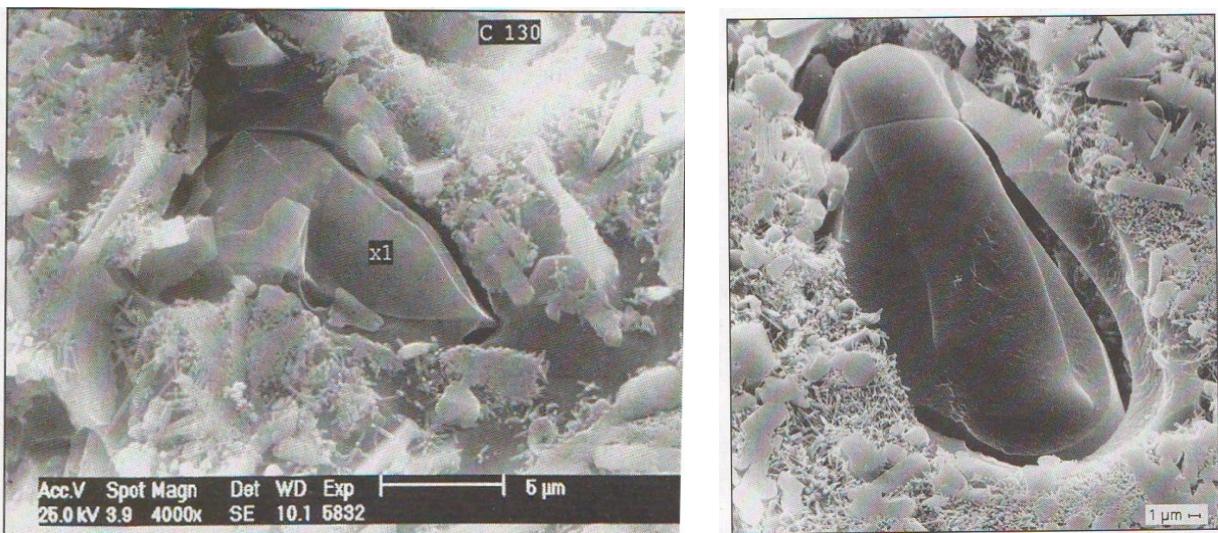
სურ. 5. ელექტროსაიზოლაციო ფაიფურში  
ნაწილობრივ გასსნილი კვარცის  
მარცვალი (მოწამლა 10 წმ, 0°C-ზე  
40%-იან HF-ში. ალუმინის რებლიკა,  
x2750 ლანდინის მიხედვით)



სურ. 6. ზედაპირზე წარმოქმნილი კვარცის  
მარცვალი კრისტობალიტის ჩანართებით  
(მოწამლა 20 წმ. 100°C-ზე 50%-იან NaOH-ში.  
კვარცის რებლიკა, x3650).  
ლანდინის მიხედვით

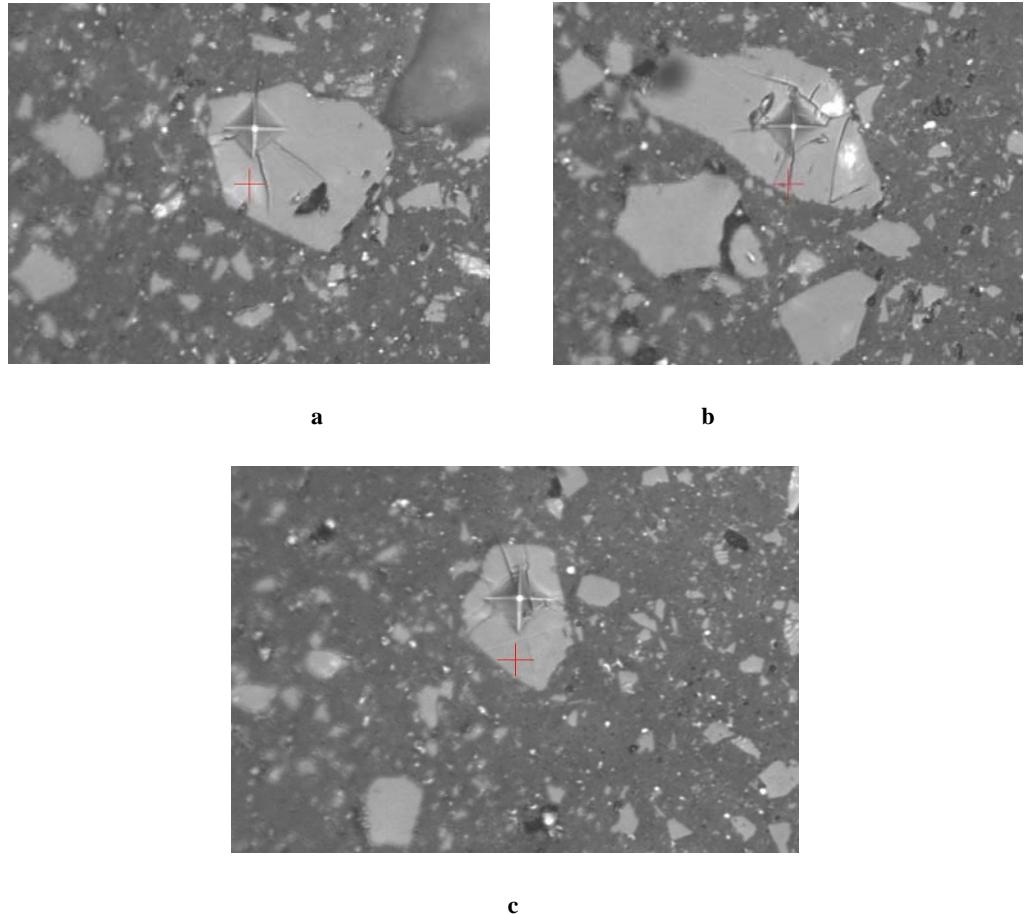


სურ. 7. კერამიკული ბზარის განვითარების წინააღმდეგობების მექანიზმები.  
ა-ბზარის სიდი  $\text{Si}_3\text{N}_4$  კერამიკაში. ბ-გარდაქმნით  
გაძლიერება  $\text{ZrO}_2$ -ს კერამიკაში



სურ. 8. დაბზარული კვარცის მარცვალი დაძაბულობის ბზარით  
ალუმინის ჟანგის შემცველ ფაიფურში

პერსპექტიულად უნდა მივიჩნიოთ მეორე პლასტიური ფაზა, როგორც ბზარების ზრდის შესახერებელი საშუალება, რომლებიც წარმოიქმნება მყიფე ფაზაში. ეს ეხება, მაგალითად კერმეტებს, როგორებიცაა: ვოლფრამის კარბიდი-კობალტი და ტიტანის კარბიდი-ნიკელი. მათ გააჩნიათ მაღალი სიმტკიცე და სიმაგრე, თუმცა მათი დაშლა მყიფეა. დაკვირვებებმა აჩვენა, რომ ბზარები წარმოიქმნება კარბიდების კრისტალებში, მაგრამ ჩერდება ფაზების საზღვარზე. ეს დადასტურდა ჩვენს კვლევებშიც (სურ. 9).



სურ. 9. a, b, c ანაბეჭდი აღებულია სილიციუმის  
კარბიდის მარცვალზე

### თერმული მდგარადობა

თუ კერამიკული მასალა განიცდის მკვეთრ ტემპერატურულ ცვლილებებს – თერმულ დარტყმებს, მაშინ მათში ვითარდება მნიშვნელოვანი დამაბულობები, რაც აზიანებს არა მარტო მატრიცას, არამედ მასში მთავარ გამაძლიერებელ მდგენელს – კრისტალურ ფაზას. რაც მეტია სიმტკიცის ზღვარი, მით უფრო მაღალია თერმული მედგობა, დაბალია დრეპადობის მოდული და თერმული გაფართოების კოეფიციენტი. აქ უნდა აღინიშნოს, რომ ასეთი თანაფარდობა მისადებია, როცა ზედაპირის გაცივება მიმდინარეობს იმდენად სწრაფად, რომ მისი ტემპერატურა აღწევს საბოლოო მნიშვნელობას მანამდე, სანამ შეიცვლება ნიმუშის საშუალო ტემპერატურა. ეს პირობა საქმაოდ კარგად შესრულებადია, თუ ბიოს კრიტერიუმი  $\beta = r_m h/k$  უდრის 20-ს ან მეტია მასზე. აქ  $r_m$ -ნაკვთობის სისქის ნახევარია;  $h$ -თბოგადაცემის კოეფიციენტი;  $k$ -თბოგამტარობა.

ზოგადად თუ გამოვიყენებო თერმომდგრადობის მეორე კოეფიციენტს  $R^1 = k\sigma_{\text{თბ}}(1-\mu)Ea$ , სადაც  $\sigma_{\text{თბ}} -$  მექანიკური სიმტკიცეა დუნგაზე;  $\mu$  - პუასონის კოეფიციენტი;  $E$  - ელასტიკურობის მოდული;  $a$  - თერმული გაფართოების კოეფიციენტი.

$$\Delta T_{\text{და}} = R^1 S / 0.31 r_m h \quad 4$$

ტოლობაში შემავალი  $R^1$  რომელიც განისაზღვრება მასალის თვისებებით, ითვალისწინებს მის თბოგამტარობის კოეფიციენტსაც, ხოლო ტემპერატურის მაქსიმალური ცვლილება, რომელსაც ნიმუშმა შეუძლია გაუძლოს დაშლის გარეშე, უკუპროპორციულია მისი ზომისა. ამდენად, აქ მდგომარეობა მეტად რთულია და საჭიროა ცდების ჩატარების პირობების უფრო ზუსტი ანალიზი, რომლის დროსაც გამოიცდება მასალა, ან ამ შზა პროდუქტის გამოყენების საექსპლუატაციო პირობების დეტალური შესწავლა. როგორც ზემოთქმულიდან გამომდინარეობს, ნებისმიერი კერამიკული მასალისა და კომპოზიტების საექსპლუატაციო თვისებები მნიშვნელოვნად

განისაზღვრება მასში მთავარი მდგენელის, კრისტალური ფაზის თვისებებით. აქეთ უნდა აღინიშნოს ისიც, რომ მასალაში შემავალი სხვა ფაზები, როგორიცაა მინისებური და ფორიანი ფაზები, გარევულწილად განსაზღვრავენ ნაკეთობის საექსპლოატაციო თვისებებს. კრისტალური მდგენელის ზომები მათი მესერული აგებულება, ფორმა, მატრიცაში გადანაწილების ფაქტორი, მასში არსებული დეფექტები მნიშვნელოვნად განსაზღვრავნენ ნაკეთობის საექსპლოატაციო თვისებებს. ზემოთქმულიდან გამომდინარე საჭიროდ ჩავთვალეთ შემოგვთავაზებინა კრისტალური ფაზის გავლენის კორელაციური<sup>1</sup> [15] დამოკიდებულების ფორმულა მასალათა მექანიკურ თვისებებზე:

$$\sigma_d = \frac{P \cdot F_{kd}}{Km \cdot Kv \cdot F_{kf}},$$

სადაც: P დატვირთვაა MPa; Km - კრისტალების საშუალო ზომა  $\mu\text{m}$ ; Kv - კრისტალების მოცუ-

ლობითი წილი მატრიცაში %; F<sub>kd</sub> - კრისტალების მატრიცაში გადანაწილების ფაქტორი. განისაზღვრება მკვლევარის მიერ. თანაბარი გადანაწილების შემთხვევაში =1-ს, არათანაბარი გადანაწილების შემთხვევაში =0.9. F<sub>kf</sub> - კრისტალების ფორმის ფაქტორი. მიიღება, როგორც კრისტალის უდიდესი მასასიათებელი ზომის ფარდობა უმცირესთან, რაც საშუალებას მოგვცემს დავახასიათოთ კრისტალების მოცულული ერთობლიობის ფორმა. ცხრილში 2, მოყვანილია ჩვენ მიერ მეტალოთერმული და აზოტირების პროცესებით მიღებული და შემდგომ ცხელი წნევებით 1620°C-ზე სინთეზირებული სიალონის კომპოზიტის კრისტალური ფაზის მონაცემები [16], რომლის მიხედვითაც ჩვენს მიერ შემოთავაზებული ფორმულის მიხედვით მატრიცაში შეგვიძლია გავთვალოთ მექანიკური მასასიათებლის კრისტალური ფაზის მასასიათებლებთან კორელაცია.

## ცხრილი 2

### SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> და SiAlON მარცვლების ზომები და შემცველობა მატრიცაში

ანაბეჭდის სურათის №	ფაზის დასახელება	მხედველობის არე S, $\mu\text{m}^2$	დათვლილი მარცვლების რიცხვი, n	უდიდესი მარცვლის Dmax., $\mu\text{m}$	უმცირესი მარცვლის Dmin. $\mu\text{m}$	მარცვლების Dmid. $\mu\text{m}$	ფაზის შემცველობა, %
17	SiC	1740	85	33,3	2,70	4,80	26,8
13	SiC	3225	300	23,0	2,75	4,90	27,6
საშ.						4,85	27,2
5	SIALON	35500	250	19,6	5,50	8,60	53,0
32	SIALON	8200	200	24,3	5,80	7,50	59,8
26	SIALON	1400	220	21,7	5,30	8,50	59,3
საშ.						8,20	57,4
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35500	60	2,6	1,27	1,93	6,0
მარცვლების საერთო საშუალო ზომა						5,00	

<sup>1</sup> (გვიანდათინურიდან correlation-თანაფარდობა) დამოკიდებულება, რომელსაც არა აქვს ცვლილების შევეთრად გამოხატული კანონზომიერება, ვინაიდნ შეუძლებელია ზუსტად იქნეს გათვალისწინებული რამოდენომე ერთდროულად ცვალებადი ფაქტორის გავლენა. გამოიყენება სტატისტიკური და ალბათური კანონზომიერებების დასადგენად ფიზიკაში, ქიმიაში, ტექნიკაში; გამოიყენება ასევე ალბათობის თეორიაში, კიბერნეტიკაში და ა.შ.

$$\sigma_d = \frac{470 \times 1}{5 \times 90.6 \times 5} = \frac{470}{2265} = 0.21,$$

სადაც 470 MPa არის SiAlON-ის კომპოზიტის მექანიკური დუნგაზე.

კუმშვის შემთხვევაში:

$$\sigma_d = \frac{1910 \times 1}{5 \times 90.6 \times 5} = \frac{1910}{2265} = 0.84,$$

სადაც 1 910 MPa არის მასალის მექანიკური დუნგაზე.

### 3. დასკვნა

ფორმულა ითვალისწინებს კრისტალების მოცულობით და ზედამირულ დეგენერაციებს, კრისტალური ფაზის მიკრო- და მაკროსტრუქტურული მოცულობითი და ზედამირულ მორფოლოგიას, შედგენილობას მატრიცაში, მატრიცაში მათ გადანაწილებას და არსებულ გარდაქმნებს ქიმიური და ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების შედეგად მასალათა კონსოლიდაციის პროცესში. აღნიშნული თვისებები განისაზღვრება ექსპერიმენტულად. მნიშვნელოვანია, რომ ჩვენი ფორმულა გამოყენებადია ნებისმიერი კერამიკული მასალებისა და კერამიკული კომპოზიტებისათვის, როგორებიცაა: მეტალოკერამიკა, ბიკერამიკა, მინაკერამიკა, მინამეტალოკერამიკა და სხვ.

ჩვენს ფორმულაში, რომელიც გვიჩვენებს, თუ რამდენად არის დამოკიდებული მასალათა მაკრომექანიკური, ანუ მათი მთლიანად დაშლის მახასიათებლები კრისტალების ზომაზე, ფორმაზე, გადანაწილებასა და შემცველობაზე მატრიცაში, კრისტალის ფორმის ფაქტორზე, გათვალისწინებულია კონსოლიდირებული მასალის სტრუქტურული მდგრელების ყველაზე ძლიერი ფაზის გავლენა თვისებათა იმ ერთობლიობაზე, რომლებიც მნიშვნელოვნად განსაზღვრავენ ნაკეთობათა ინდუსტრიაში გამოყენებას და ხანგრძლივობას. თერმული დამტებავების პროცესში უმნიშვნელოვანესია კრისტალების წარმოქმნის დინამიკა, მათი გადანაწილება მატრიცაში, ფორმის ჩამოყალიბება, რაც ნაჩვენებია ჩვენს კპლევაში იმ ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების გათვალისწინებით, რომლებიც მიმდინარეობს თერმული აგრესიის დროს. ჩვენი ფორმულა სრულ პასუხს იძლევა კერამიკული ნაკეთობების კრისტალური ფაზის მორფოლოგიასა და მაკრომექანიკურ თვისებათა შორის კორელაციაზე და მისი გამოყენება შესაძლებელია კერამიკისა და კერამიკული კომპოზიტების ყველა სახეობისათვის, რომლებიც გამოყენება მოწინავე ტექნოლოგიებში, ტექნიკის მრავალ დარგში, საყოფაცხოვრებო პირობებში და სხვ.

### ლიტერატურა

1. Кингери У.Д. Введение в керамику. Издательство Литературы по Строительству. Москва. 1967г стр. 390-391.
2. Griffith A.A. Phil. Trans.Roy. Soc. London. A221. 163.1920. First International Congress for Applied Mechanics (Delft). 1924. ed.J. Waltman Delft 1925.
3. Griffith A.A. Phil.Trans. Roy. Soc. London. A221. 163. 1920.
4. Inglis C.E. Trans. Inst. Nav. Archit. 55. 1. 219. 1913.
5. Orowan E. Z. Krist. A89. 327. 1934.
6. Charles R.J. Journ. Appl. Phys. 29. 1549. 1958.
7. Baker T.C. Preston F. W. Journ. Appl. Phys. 17. 170. 1946.
8. ზ. კოვზირიძე. მაკრომექანიკური მახასიათებლების ფორმანი ფაზისაგან დამოკიდებულების ფორმულა. საქართველო. მოწმობა 7276. 2018.03.07.
9. И.И. Артоболевский. Политехнический словарь. Изд-во «Советская энциклопедия». Москва. 1977. стр. 572.
10. Zviad Kovziridze. Jimsher Aneli. Natela Nijaradze. Gulnazi tabatadze. Ceramic and Polymer Composites. Monograph. Lambert Academic Publishing. ISSN:978-620-2-06984-7 International Book Market Service LTD, Member of Omni Scriptum Publishing Group. 2017. Germany.
11. ზ. კოვზირიძე. ნ. ნიჯარაძე. გ. ტაბატაძე. ჯ. ანელი. კერამიკული და პოლიმერული კომპოზიტები. მონოგრაფია. საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი. თბილისი. საქართველო. 2016. ISSN 978-9941-20-685-6 <http://www.gtu.ge>.
12. ზ. კოვზირიძე. ნ. ნიჯარაძე. გ. ტაბატაძე. ნ. დარაბულიძე. სიალონური და მცირევოლფრამიანი კომპოზიტის მასალები. მონოგრაფია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი. თბილისი საქართველო. 2017. ISSN 978-9941-20-808-9 <http://www.gtu.ge>.
13. ზ. კოვზირიძე. ნ. ნიჯარაძე. გ. ტაბატაძე. მაღალი სიმძლავრის ჰეტერომოდულური კომპოზიტები. მონოგრაფია. საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი. თბილისი საქართველო. 2014. ISSN 978-9941-20-479-1 <http://www.gtu.ge>.
14. W. Kollenberg. Technische Keramik. Vulkan-Verlag ESSEN. 2004. S. 52. Germany.
15. Е.Л. Шведков и др. Словарь-справочник по новой керамике. Киев Наукова Думка. 1991. стр. 91, ფაცხოვრებო პირობებში და სხვ.

16. Zviad Kovziridze et All. Obtaining of SiAlON Composite via Metal-Thermal and Nitrogen Processes in the SiC-Si-Al-Geopolymer System. Journal of Electronics Cooling and Thermal Control. 2017. 7. 103-122. <http://www.scirp.org/journal/jectc> USA. Delaware.
- 

UDC 621.9.02

## THE FORMULA OF DEPENDENCE OF MECHANICAL CHARACTERISTICS OF MATERIALS ON CRYSTALLINE PHASE COMPOSITION IN THE MATRIX

Z. Kovziridze

Georgian Technical University, Institute of Bionanoceramics and Nanocomposites Technology. Georgia, 0175 Tbilisi, Kostava str. 69

E-mail: kowsiri@gtu.ge

**Resume:** *Goal.* For materials science and generally, for long-term operation of work-pieces in industry the significant role is attributed to dependence of macro-mechanical properties of consolidated body on crystalline phase composition, its dimensions, form, distribution in matrix and the form factor. While working in responsible fields of technology of ceramics and ceramic composites the above referred properties are attributed extremely great role with the view of durability and endurance at the terms of heavy mechanical loads. For description of the resistance of any concrete type work-piece, the crystalline phase plays the greatest role in mechanical strength or deformation of any material. It plays the important role in correlative explanation of materials mechanics and matrix properties. In our case, in the process of destruction of ceramic materials and composites, which will give us exhaustive response to the role of macro- and micro-mechanical properties of materials, the role of a macro- and micro-structural component, that is, of crystalline phase in the process of transition of stable state of materials into meta-stable state is extremely big. Our study aims to develop a formula of dependence of macro-mechanical properties of ceramic and ceramic composites on crystalline phase, the most powerful component of their structure, which will enable theorists and practitioners to select and develop technologies and technological processes correctly.

**Method.** On the basis of the study of micro- and macro-mechanical properties of ceramics and ceramic composites and the morphology of crystalline phase and the analysis of the study we determined and created parameters of the formula.

**Results.** The formula covers macro-mechanical properties, that is when the work-piece is thoroughly destructed: mechanic at bending at three and four-point load, mechanic at contraction; among morphological characteristics: composition of crystalline phase and their spreading in matrix, their sizes, form factor; correlative dependence of the above listed properties. Absolutely new definition of a factor of spreading of crystalline phase in matrix is offered.

**Conclusion.** The created formula is of consolidated nature and it can be used in technology of any ceramic material and ceramic composites. The formula will help practitioners to plan correctly and fulfill accurately all positions of technology of production of work-pieces, to carry out the most responsible thermal treatment process of technology of manufacture of work-pieces; to determine correlation between mechanical and matrix properties of materials.

**Key words:** crystalline phase; macro-mechanical properties; mechanic at bending; mechanic at compaction; factor of spreading of crystalline phase in matrix.

---

ଓৰ্জ 666.762.93.

E-mail: kowsiri@gtu.ge

**რეზიუმე:** მიზანი. კვლევის მიზანს წარმოადგენს სიაღონშემცველი მაღალი საექსპლუატაციო თვისებების მქონე პერსისტენციულ ური კომპოზიტების მიღება  $\text{SiC}$ -  $\text{B}_4\text{C}$  - $\text{Si}$  - $\text{Al}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  სისტემაში.

**ბეთოლი.** კომპოზიტები მიღებულია რეაქციული შეცხობის მეთოდით.  $600\text{--}1450^{\circ}\text{C}$  ინტერვალში მიმდინარე ქიმიური პროცესები შესწავლილია რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდით.

**შედეგი.** მიღებულია კომპოზიტები SiC-SiAlON-BN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> სისტემაში შემდეგი ფაზური შედგენილობით: სიალონი- Si-Al-O-N, სილიციუმის კარბიდი, ბორის ნიტრიდი, ალუმინის ოქსიდი.

**დასკვნა.** ნაშრომში მოყვანილია მონაცემები C-9 და C-10 კომპოზიტების მიღებისას მიმდინარე პროცესების შესახებ. შესწავლილი და დაღგენილია მიღებული კომპოზიტების ფაზური შედეგებით. β სიალონი- Si-Al-O-N, სილიციუმის კარბიდი, α- ბორის ნიტრიდი, α- ალუმინის ოქსიდი. მასალათა დია ფორმირება შეადგენს 15-16 %.

**საკვანძო სიტყვები:** კომპოზიტი; ბორისა და სილიციუმის გარბიდები; SiAlON; რეაქციული შეცხობის მეთოდი; ბორის ნიტრიდი.

## 1. შესავალი

თანამედროვე ტექნოლოგიების განვითარება დაკავშირებულია მაღალი საექსპლუატაციო ოვი-სებების მქონე კონსტრუქციული მასალების შექმნასთან. ასეთი მასალების ახალი და პერსპექტიული კლასია – სიალონები [14], რომელებიც მაღალი საექსპლოატაციო ოვისებებით გამოირჩევა, ესაა მაღალი ცეცხლგამძლეობა, კოროზიული მედეგობა მოქლე რიგი აგრესიული მედიების მიმართ, მაღალი მექანიკური მახასიათებლები, მაღალი მასალების სიმტკიცე, საფიცილური ელექტრო და თბოფიზიკური ოვისებები და სხვა [5-8].

მათი სხვადასხვა სუეროში გამოყენების პონ-  
კრეტული მოთხოვნების გათვალისწინებით, შე-  
საძლებელია მისაფეხი ჭრისზე გადასაცემი.

ბის კორექტირება შემადგენლობაში მაგარი მასა-ლების დამატებითი ჩართვით. ასეთი მცდელობა იყო, ჩვენ მიერ, სილიციუმის კარბიდის გამო-ექნებით, რომლის კვლევის შედეგები წარმოდგე-ნილია ნაშრომებში [9 -12]. მიღებული შედეგები ნათლად აჩვენებს, რომ კომპოზიტი, რომლის მატრიცა მ- სიალონია, არმირებულია სილი-ციუმის კარბიდის კრისტალებით და ხასიათდება მაღალი საექსპლუატაციო თვისებებით. SiC-ს დამატებამ გააუმჯობესა კომპოზიტის მექანიკური თვისებები. სწორედ ამ შედეგებიდან გამომდინა-რე, სავარაუდოა, რომ მიღებული კომპოზიტის სისალისა და ცვეთამედევობის უფრო მეტად გაუმჯობესების მაზნით სილიციუმის კარბიდთან ერთად ისეთი ძლიერი კომპონენტის შექვანა კომპოზიტში, როგორიც ბორის კარბიდია, კიდევ უფრო სასურველ შედეგებს მოგვცემს.

## 2. ძირითადი ნაწილი

საწყისი მასადების სახით შევარჩიეთ: პრო-სიანიას საბადოს კაოლინი (უკრაინა), ალუმინის პუდრი (ნანოფენილი), კრისტალური სილიციუმი, სილიციუმის კარბიდი, ბორის კარბიდი, ალუ-მინის ოქსიდის ნანოფენილი (გერმანიის ფირმა ALCOA -ს წარმოების), ნახშირბადის ბოჭკო გერმანიის (Aschland Sud Chemte)-ს წარმოების, ხოლო მაჟტივებელი დანამატების სახით: 100%-ის ზემოთ, მაგნიუმისა და იტრიუმის ოქსიდები და არაგაცის საბადოს პერლიტი (სასომხეთი).

ნარევში შევიყვანეთ პერლიტი, რომელიც შედგება 96% მინისებური ფაზისაგან, ხოლო დანარჩენი – სტრუქტურული წყალი და აირებია. განიცდის დაჭიდრატაციას  $860^{\circ}\text{C}$ -ზე. ამ დროს ხდება სტრუქტურის გაფაზრება და ეს ხელს უწყობს დიფუზური პროცესების ინტენსივიკაციას და ახალი ფაზების წარმოქმნისათვის პირობების შექმნას.

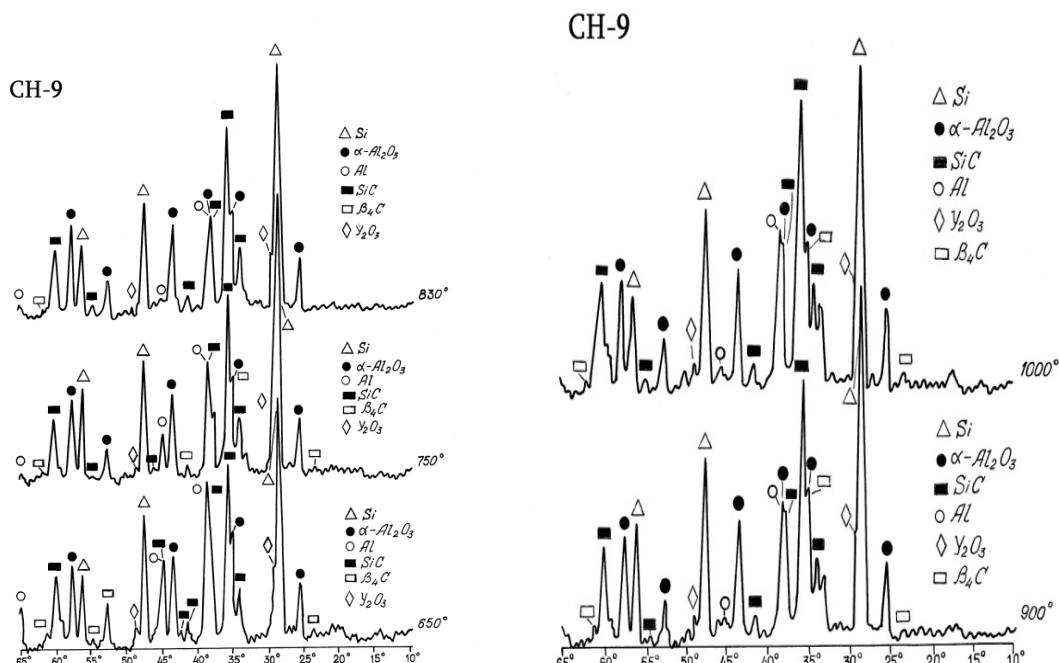
კომპიუტორების მისაღები ნარევების შედგენილობა მოცემულია ცხრილში 1. ამ ნარევებისაგან დამზადდა ცილინდრული ფორმის ნიმუშები, ნახევრადმშრალი დაწნეხვის მეთოდით  $W = 10-12$  მას.%, დაყალიბების წესება იყო 20 მპა. შრობის შემდეგ ნიმუშები გამოიწვა დუმელში აზოტის გარემოში.

## C-9 და C-10 კომპოზიტების მატერიალური შემადგენლობა, მას.%

	საწყისი კომპონენტის შემცველობა, მას. %									
კომპოზიტის ინდუქსი	კაოლინი პროსიანაია (უკრაინა)	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiC	Si	პერლიტი არაგაფის (სომხეთი)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	B <sub>4</sub> C	ნახშირ- ბადის ბოჭკო
C-9 1-რეცეპტი	6,5	18.0	22.0	18.0	22.0	2.0	1.5	1.0	9.0	—
C-10 2-რეცეპტი	—	20.0	19.0	20.0	22.0	—	1.5	1.0	13.5	3

სიალონების მიღებისას მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების შესახვავდად ნიმუშები გამოიწვა 600-1450°C-ზე. გამომწვარი ნიმუშების

გვლევა ჩატარდა რენტგენსტრუქტურული ანალიზის მეთოდით. რენტგენოგრამები წარმოდგენილია სურათებზე 1, 2, 3.

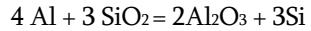


სურათი 1. C-9 კომპოზიტის X-ray (650-1000°C)

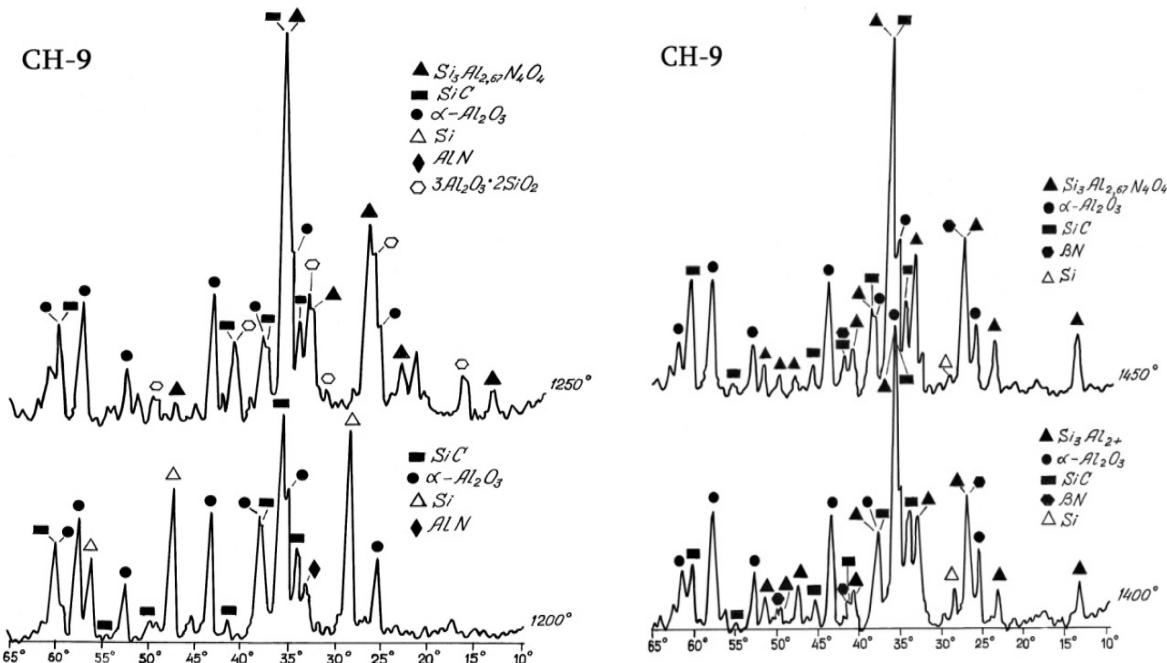
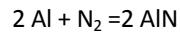
სურათი 1-2 წარმოდგენილი C-9 შედგენილობის 650-1000°C და 1200-1450°C-ზე გამომწვარი ნიმუშების რენტგენოგრამების განხილვიდან ჩანს, რომ 650°C-ზე ნარევში შემავალი ყველა კომპონენტის: SiC, B<sub>4</sub>C, Al, Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> დიფრაქციული მაქსიმუმებია დაფიქსირებული. ამ კომპონენტები-

დან 750°C-ზე ცვლილება განიცადა მხოლოდ ერთმა კომპონენტმა -ალუმინის პუდრამ, რომლის დამახასიათებელი დიფრაქციული მაქსიმუმები: d<sub>hkl</sub> - 2,338; 2,025; 1,62 ; 432 Å , მნიშვნელოვნად შემცირებულია, გაიზარდა სილიციუმის რევლექსები, d<sub>hkl</sub> - 3.53; 3.13; 2.45 1.81708 Å ; იგივე სურათია

850°C-ზე. საფარაუდოა, რომ ამ ტემპერატურებზე მოხდა C-9-ში შემავალი კაოლინის დეკონფიგურაცია. კონსტიტუციური წყლის გამოყოფის შედეგად მოხდა კაოლინიტის სტრუქტურული რღვევა. ამის შედეგად მიმდინარეობს რეაქცია ალუმინის პუდრასა და კაოლინიტის დაშლის შედეგად წარმოქმნილ  $\text{SiO}_2$ -ს შორის



1200°C ტემპერატურის რაიონში ალუმინის ნაწილი რეაქციაში შევიდა აზოგთან ალუმინის ნიტრიდის წარმოქმნით, შემდეგი რეაქციით:

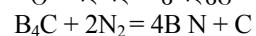


სურათი 2 . C-9 კომპონიტის X-ray (1200-1450°C)

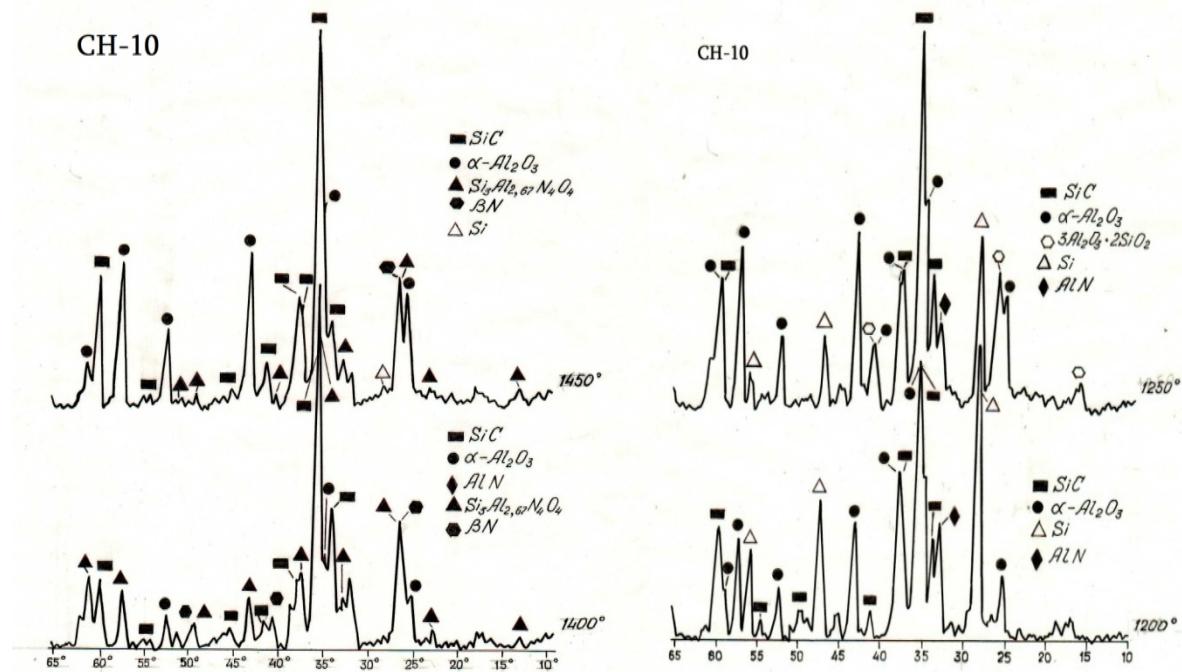
ეს დადასტურდა 1200°C-ზე რენტგენოგრამაზე ალუმინის ნიტრიდის AlN დამახასიათებელი დიფრაქციული მაქსიმუმებით გამოჩენით  $d_{hkl}$  - 1.985; 1.397 Å; 1250°C-ზე გამოიყო სიალონისა და მულიტის რეფლექსები. 1400°C-ზე წარმოიქმნა ახალი ფაზა ბორის ნიტრიდის, დიფრაქციული მაქსიმუმით,  $d_{hkl}$  - 3.33 Å და არ არის დაფიქსირებული ბორის კარბიდის შაქსიმუმი. იგივე სურათიდა 1450°C-ზე.

ლიტერატურიდან [13] ცნობილია, რომ კარბიდებსა და აზოგს შორის მიმდინარე რეაქციას მივყევართ ნიტრიდების წარმოქმნამდე. ამიტომ მოსალოდნელი იყო ბორის ნიტრიდის წარმოქმნა

ბორის კარბიდისაგან, რომელიც მთლიანად გარდაიქმნა ბორის ნიტრიდად შემდეგი რეაქციით:



სურათზე 3 - C-10-ის 1200-1450°C-ზე მიღებული ნიტრიდის რენტგენოგრამების განხილვიდან ჩანს, რომ 1200°C-ზე დაფიქსირებულია შემდეგი ფაზების არსებობა: SiC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Si და AlN. ეს უკანასკნელი ამავე ტემპერატურაზე წარმოიქმნება C-9-ის შემთხვევაშიც. ასევე 1250°C-ზე ჩნდება ახალი ფაზა მულიტი  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , ხოლო 1400°C-ზე ბორის ნიტრიდი და სიალონი. როგორც ჩანს, ალუმინის ნიტრიდმა და მულიტმა მიიღო მონაწილეობა სიალონის წარმოქმნაში. იგივე სურათიდა 1450°C-ზე.



ნახ.3. C-10 კომპოზიტის X-ray ( $1200-1450^{\circ}\text{C}$ )

აღებული ორი ნარევის: C-9 და C-10-ის განსხვავებული შედგენილობის მიუხედავად,  $1400-1450^{\circ}\text{C}$ -ზე მიღებულია ერთნაირი ფაზური შედგენლობის კომპოზიტი.

ბორის ნიტრიდი წარმოადგენს ბორის და აზოტის ერთადერთ ნაერთს ლდობის მაღალი ტემპერატურით  $3200^{\circ}\text{C}$  აზოტის წევებს. სიმკვრივე 2.2-2.35გ/სმ<sup>3</sup>. პრაქტიკული დანიშნულების არის ორი მოდიფიკაცია - ჰექსაგონური  $\alpha\text{-BN}$  და კუბური  $\beta\text{-BN}$ . ჰექსაგონური ბორის ნიტრიდის სტრუქტურა მსგავსია გრაფიტის სტრუქტურისა, ამიტომ მას ხშირად „თეთრ გრაფიტს“ ან „თეთრ მურს“ უწოდებენ. მის სტრუქტურაში ბორის და აზოტის ატომები მონაცვლეობენ  $z$  დერძის გარშემო. ჰექსაგონური ბორის ნიტრიდი წარმოადგენს ოთხრ წვრილდისაქრსიულ ფაზების. მისი სიმაგრე მოოსის სკალით უდრის 2-ს. არის დიელექტრიკი, მაღალ ცეცხლგამძლე, ქმიურად და ოქრმულად მედეგი, რაც განაპირობებს მის ფართო გამოყენებას ტექნიკის სხვადასხვა დარგში.

### 3. დასკვნა

ნაშრომში მოყვანილია მონაცემები C-9 და C-10 კომპოზიტების მიღებისას მიმდინარე პროცესების შესახებ. შესწავლილი და დადგენილია მიღებული კომპოზიტების ფაზური შედგენლობა:  $\beta$ - სიალონი-  $\text{Si-Al-O-N}$ , სილიკოზის კარ-

ბიდი,  $\alpha$ - ბორის ნიტრიდი,  $\alpha$ - ალუმინის ოქსიდი. მასალათა დია ფორიანობა შეადგენს 15-16 %.

### ლიტერატურა

1. Чухолина Л.Н. Способ получения порошка сиалона. <http://bd.patent.su/2378000>, 2012.11.18.
2. Боярина И.Л., Пучков А.Б. и др. Сиалоны- новый огнеупорный материал //Огнеупоры, 1981, № 12, с. 24.
3. Гавриш А.М., Пучков А.Б., Боярина и др. Образование сиалона в системе  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ . Огнеупоры, 1988, № 8, с. 28-29.
4. Trigg M.B., Jack K.H. SiALON Ceramics// Mat. Sci. v.23, 1988, p.481-487.
5. Piekarczyk J., Bialoskorski J. -ElasticProperties, Hardnes and Indetation Fracture Toughness of beta Sialon / KeyEngineering Materials
6. JiX., BackY.K., Lee S.M. King S.J.I./Formation of an  $\alpha$ -SiALON Lauer on - beta Sialon and its effecton Mechanical properties.,J. Am. Ceram Soc.. 1998, V.81, N 7, p.1907-1912.
7. Yeh C.L., Sheng K.C., Effect of  $\alpha$  -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and AlN additional on formacion of  $\alpha$  - Si/ALON by combustion sintesis//Ibid. -2011. V.509, iss.2 -p. 529-534.

8. ChoY.W., Carles J.A., Syntesis of nitrogen ceramic povders by carbothermal reduction and nitridation.Part 2. Silicon Aluminium Oxsinitride(sialon)/ Mater. Sci., 1991,V.7., p. 399.
  9. Z. Kovziridze, N. Nizharadze, G. Tabatadze, T. Cheishvili, M.Mshvildadze, Z.Mestvirishvili, E.Nikoleishvili, N.Darakhvelidze, Obtainigof of Nanocomposites in SiC - SiAlON - and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiAlON System by Alumotermal Processes, Journal of Elektronics Cooling and Thermal Control. 2014, 4, Pp. 2-13.
  10. ზ. კოვზირიძე, ნ. ნიჯარაძე, თ. ჭეიშვილი და სხვ. ნიტროალუმინთერმული პროცესებით სიალონების მიღება, საქართველოს კერამიკოსთა ასოციაციის ჟურნალი „კერამიკა“, N 2, (32), 2014, გვ. 23-31.
  11. ზ. კოვზირიძე, ნ. ნიჯარაძე, გ.ტაბატაძე და სხვ. კომპოზიტის მიღება მეტალოთერმული და აზოტირების პროცესებით Si-SiC-Al-გეოპოლი-მერის სისტემაში. კერამიკა,2017,19. 2(38). გვ. 33.
  12. ზ. კოვზირიძე, ნ. ნიჯარაძე, გ.ტაბატაძე და სხვ. გეოპოლიმერის ბაზაზე აზოტის გარემოში მიმდინარე კარბო და ალუმინოთერმული პროცე-სები. კერამიკა, 2014, 1.(31). გვ. 32.
  13. ე.Стормс.Тугоплавкие карбиды, Атомиздат, Москва, 1970. с. 304.
- 

**UDC 666.762.93**

## **OBTAINING OF SIALON-CONTAINING COMPOSITES IN THE SiC-B<sub>4</sub>C-SI-AL-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SYSTEM BY THE METHOD OF REACTIVE SINTERING THROUGH METALLOTHERMIC AND NITRIDING PROCESSES**

**Z. Kovziridze, N. Nijaradze, G. Tabatadze, N. Darakhvelidze, M. Balakhashvili**

Georgian Technical University, Institute of Bionanoceramics and Nanocomposites Technology. Georgia, 0175 Tbilisi, Kostava str. 69

E-mail: kowsiri@gtu.ge

**Resume:** *Goal.* The research pursues obtaining of SiAlON-containing hetero-modular composites of high exploitation properties in the SiC- B<sub>4</sub>C -Si -Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.

**Method.** Composites are obtained by the method of reactive sintering. Chemical processes going on at 600-1450°C- were studied by the method of X-Ray structural analysis.

**Results.** The composites of the following phase composition: Si-Al-O-N, silicon carbide, boron nitride, aluminum oxide were obtained in the SiC-SiAlON-BN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.

**Conclusion.** The paper offers the data of the processes going on at obtaining C-9 and C-10 composites. Phase composition of the obtained composites was investigated and determined. β- SiAlON- Si-Al-O-N, silicon carbide, α- boron nitride, α- aluminum oxide. Open porosity of materials equals to 15-16 %.

**Key words:** composite; boron and silicon carbides; SiAlON; method of reactive sintering; boron nitride.

---

UDC 669:621:762

## REINIGUNG VON ÖLIGEN SUBSTANZEN AUS FRÜCHTEN VON WILDEN UND KULTIVIERTEN NASELNÜSSEN (CORYLUS AVELLANA), MANDELN (PRUNUS DULCIS) UND WALNÜSSEN (JÚGLANS RÉGIA) MIT KERAMISCHEN MEMBRANEN

M. Neparidze<sup>1</sup>, N. Gelovani<sup>1</sup>, G. Pataridze<sup>1</sup>, R. Goziridze<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Technische Universität Georgiens, 77, Kostava str, Tbilisi, 0175, Georgia

<sup>2</sup> Institut für Agrar- und Membranentechnologien der Staatlichen Shota-Rustaweli-Universität Batumi. 35, Ninoshvili str, Batumi, 6010, Georgia

E-mail: n.gelovani@gtu.ge

**Zusammenfassung:** Ziel. Aus den erlesenen Nusspflanzen, nämlich aus Früchten von wilden und kultivierten Nüssen (*Corylus avellana*), Mandeln (*Prunus dulcis*) und Walnüssen (*Júglans régia*), die wir in den Regionen Westgeorgiens gesammelt haben, haben wir Ölextraktion durch kalte Pressemethode durchgeführt.

**Methode.** Durch die gewählte Methode gewonnene Öle behalten vollkommen nützliche Eigenschaften, aber sie haben begrenzte Nutzungsfristen. Um diesen Fehler zu korrigieren, reinigten wir die Öle zunächst mechanisch: durch Aufhaltung und Dekantierung. Und dann begannen wir Filtrationsmethoden auszuwählen.

**Ergebnisse.** Wie sich herausstellt, erhöht die Ölförderung durch Benetzung von Proben mit warmen physiologischen Lösungen - bei allen drei Proben.

**Fazit.** Wir bestimmten die physikalischen Eigenschaften der öligen Produkte, nämlich Farbe, Geruch, Geschmack, Transparenz.

Um gewonnene Öle zu vergleichen, verwendeten wir Mikrofiltration, Ultrafiltration, Umkehrosmose nach einigen charakteristischen Kriterien, nämlich nach Trennungsobjekten, osmotischem Druck, Arbeitsdruck, Membranmorphologie, Arbeitsschichtdicke und Teilungskriterien.

Reinigung von öligen Substanzen aus ausgewählten Kulturen durch Membranfiltration hat ihre Qualität verbessert und Nutzungsfristen verlängert.

**Schlüsselwörter:** Naselnüssen; Mandeln; Walnüsse; Membranfiltration; Ölgewinnung,

Es ist bekannt, dass sie sowohl Nähr- als auch Heilwert besitzen, was von der Pflanzensorte, dem Ort, dem Boden und den klimatischen Bedingungen abhängt.



Abbildung 1. Ausgewählte Rohstoffe  
(Naselnüsse, Mandeln, Walnüsse)

Die Frucht von georgischen „Nagala“ Mandeln (*Amygdalus Georgica*), die wir auf den Wiesen „Udabno“ und „Samgori“, in den Tälern und auf den Abhängen gesammelten haben, haben verschiedene Formen, meistens sind sie rund, spitzkugelförmig und oval, mit dicker und stumpfer Spitze. Der Kern ist mit brauner Haut bedeckt, ist länglich-abgerundet und weiß. Der Geschmack ist süß. In den Dörfern Tusi und Martkofi gesammelte Walnüsse (normale Walnüsse) haben eine große Frucht- mit einem walnüssischen fleischigen, grünen, beim Reifen – bräunlichen Kern, aber auch mit faltigem Exocarpium und geriffeltem (Endocarpium (Schale). Samen (Walnüsse) sind gleich, mit 2 Samenlappen und weißlich-gelber Haut.

### EINFÜHRUNG

#### Charakterisierung von Rohstoffen:

Früchte der von uns in georgischen Dörfern Tusi und Schemokmedi gesammelten wilden und kultivierten **Naselnüsse** (*Corylus avellana*, (Berdznula) haben eine flach-abgerundete Form, einige von ihnen haben eiähnliche Schale in dunkler Nelkenfarbe, der Kern der Frucht hat einen guten Geschmack.

### HAUPTTEIL

#### Öltrennung von pflanzlichen Rohstoffen

Zur Herstellung biologisch aktiver Substanzen aus pflanzlichen Rohstoffen nutzt man das gesamte Spektrum der Extraktionsmethoden.

In der Regel, ist die erste Stufe für die Extraktion von biologisch aktiven Substanzen die Vorbereitung der Lipidenentfernung.

Für Berarbeitung von ölreichen Samen werden Doppelpressung verwendet.

Zum Prozess gehört der vorherige Gewinnung der Hauptmenge von Öl durch die Shnekovs Presse und schließlich wird es durch Hochdruckpresse gewonnen.

Vorherige Ölberarbeitung wird von einer thermischen Bearbeitung (der weichen Masse von Rohstoffen) begleitet.

Diese Stufe - hydrothermische Bearbeitung hilft, die Verbindung zwischen den weichen Teilen des Öls und des Rohstoffs zu schwächen, was die Trennung des Öls während der Pressung vereinfacht.

Ölnährwert hängt von den Methoden der Herstellung ab. Es gibt mehrere Möglichkeiten, pflanzliche Öle aus fetthaltigen Rohstoffen herzustellen::

1. Pressung bei niedrigen Temperaturen;
2. Pressung bei hohen Temperaturen;
3. Chemische Pressung, die wiederum kalt und heiß sein kann.

In einigen Fällen wird die Kombination von Pressung verwendet- zuerst presst man Samen mit kalten Methoden, dann den übrigen Teil - heiß.

Die Rohstoffe werden hydrothermal in zwei Phasen bearbeitet:

1. In der ersten Stufe lässt man die Feuchtigkeit von Rohstoffen und Samen - bis 7% - 9% fallen und die Temperatur lässt man auf 60°C 1 steigen.

2. In der zweiten Stufe wird die Masse bis 105°C getrocknet und die Feuchtigkeit von Rottstoffen fällt bis 5% bis 6%. In diesem Stadium erfolgt Denaturierung von Eiweißstoff.

Es ist bekannt, dass die nichtraffinierten Öle Vitamine, einen Komplex von Mineralien und bioaktiven Komponenten enthalten.

**Die Methode der Pressung** ist die älteste Methode, Öle zu gewinnen.

Wir reinigten und trockneten normale Walnüsse, Haselnüsse und Mandeln von Beimischungen, die bei der Lagerung und Berarbeitung Eigenschaften von Früchten öriger Pflanzen verschlechtern. Dementsprechend wird die Qualität des gewonnenen Öls reduziert und steigt der Ölverlust.

Wir nutzten die Kaltpressung für Ölextrahierung aus Rohstoffen (Haselnüsse, Mandeln,Walnüsse). In einem Fall wurden alle Proben mit warmen physiologischen Lösungen benetzt und manuell ausgepresst. Im anderen Fall pressten wir vorbereitete Rohstoffe im Presseapparat durch kalte Pressemethoden aus.

Benetzung der Proben mit warmen physiologischen Lösungen erhöht die Ölförderung.



Abbildung 2. Kaltextraktionsprozess von Ölen

Bei der Bearbeitung mit kalten Methoden zerstörten wir die Früchte von Naselnüssen, Mandeln und Walnüssen nach der Ausschalung von Endocarpium. Dann stellten wir sie unter der speziellen Presse und pressten ohne thermische Bearbeitung aus.

Die Temperatur im Moment der Auspressung war nicht größer als 40°C, was maximale Behaltung von nützlichen Substanzen fördert.

Meistens verwendet man eine Kaltpressemethode für Gewinn von hochwertigen Ess- und Heilölen, die streng bestimmte Nutzungsfristen haben.

Es wurde festgestellt, dass bei der Kaltpressung Ölproduktion niedriger ist.

Das aus allen drei Rohstoffen gewonnene Öl enthält Protein (Eiweißstoff) und andere kolloidale Substanzen.

Bei der manuellen Pressung war die Menge von mit dem Presseapparat. kolloidalen Substanzen viel größer, als bei der Pressung



a) Manuell gepresste Öle; Die Öle von 1.Naselnüssen, 2.Mandeln, 3.Walnüssen.



b) Durch Kaltpresseapparat gewonnene Öle.  
1.Mandeln, 2.Walnüsse, 3. Naselnüsse.

**Abbildung 3. Durch kalte Pressemethoden gewonnene Öle**

Nach der Auspressung haben wir das Öl nur mit folgenden physikalischen Methoden gereignet: Lagerung, Filtration und Entfernung von Bodensatz.

### **Die Tabelle 3. Die physischen Merkmale des gewonnenen Öles**

Merkmale	Rotstoffe					
	Walnüsse		Naselnüsse		Mandeln	
	manuell gewonnen	durch Kaltpresseapparat gewonnen	manuell gewonnen	durch Kaltpresseapparat gewonnen	manuell gewonnen	durch Kaltpresseapparat gewonnen
Durschlichkeitigkeit	trübdurchsichtig	durchsichtig	teilweise trüb	durchsichtig	teilweise trüb	durchsichtig
Farbe	gelblich	gelblich	gelblich-grün	grünlich	gelblich-grün	dunkel-grün
Geruch	angenehm	angenehm	angenehm	angenehm	angenehm	angenehm
Geschmack	sanft	sanft	sanft	sanft	sanft	sanft

Für Reinigung von gewonnenen Ölen haben wir verwendet:

**1. Die Aufhaltung.** Der Prozess der Aufhaltung ist ein natürlicher Prozess. Die Aufhaltung bei der Herstellung von Fettölen ist Trennung von mechanischen und anderen Beimischungen, nämlich: Schleim, zellenförmigen Gewebe, Flocken, Proteinen, Wasser, Teil von Phospholipiden aus Fetten. Einige von ihnen sind in kolloidalem flüssigem Zustand.

**2. Zentrifugation-** diese Methode wird hauptsächlich verwendet, um die Fette und Öle von der Feuchtigkeit, von mechanischen, emulgierten und suspendierten Beimischungen zu reinigen.

Zentrifugen haben hohe Trennungsfähigkeit und sind durch große Produktion gekennzeichnet.

**3. Filtration-** Als Filtration wird bezeichnet die Entfernung der suspendierten Substanz von der echten Lösung durch poröse Trennwand.

Von der Lösung strömt die Flüssigkeit durch die kleinen Poren des Filtermaterials - in die Kapillaren.

Zu dieser Zeit werden die festen Teilchen zurückgehalten und sedimentieren auf der Oberfläche des Filtrationsmaterials.

#### Reinigung von den aus ausgewählten Kulturen gewonnenen ölichen Substanzen mit Membranfiltration

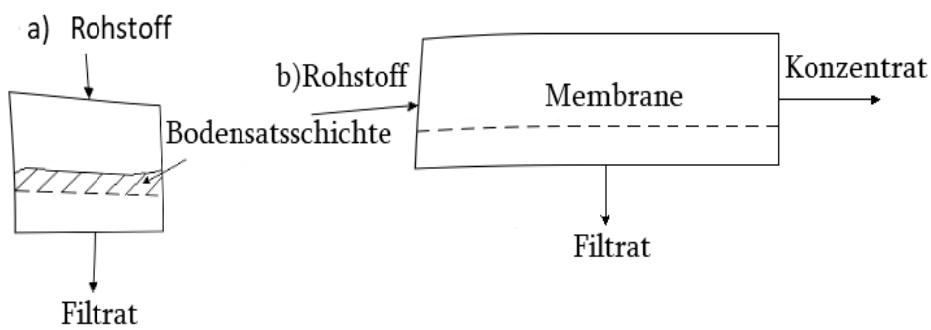
**Die Membranprozesse** - das sind Trennungsprozesse, die durch die Auswirkung der Triebkraft auf halbdurchlässige Membran erfolgen.

Zu den am häufigsten verwendeten Industriemembranprozessen gehören Reverse -osmosis, Ultra-, Mikro- und Nano-filtration, Dialyse, Elektrodialyse, Membrandestillation (Destillation), Verdampfung und Gasentrennung durch Membranen.

Membranprozesse werden für die mechanische Filtration verwendet (Abbildungung 1 a), wo die Rohstoffströme in drei Gruppen aufgeteilt werden. (Abbildung 1, b), die Lösung wird infolge des Fließens durch die Membranen in zwei Strömen geteilt;

1) Nach dem Fließen durch Membranen wird **Filtrat** gewonnen und 2) auf der Oberfläche der Membrane ist der **Konzentrat** übriggeblieben, der durch die Membrane nicht geflossen war.

**Abbildung (1.a – 1.b) Schemas für die Stromorganisation bei Filtrations- und Membranprozessen**



**Mikro- und Ultrafiltration**

Neben der verschiedenen Verwendungen von Micro - und Ultrafiltration gibt es die Hauptaspekte: Sterilisation und Reinigung aller Arten von Getränken und Medikamenten für die Lebensmittel- und Pharmaindustrie. Dieser Prozess kann bei jeder Temperatur auch bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden.

Mikro- und Ultrafiltration ist der Trennungsprozess durch Baromembranen, bei dem die Membranen während der Mikrofiltration die Teilchen nicht mehr als 0,1mkm durchlassen können und während der Ultrafiltration- nicht mehr als 0,003 mkm.

Baromembranprozesse werden durch die Triebkraft erfolgte Druckänderungen durchgeführt.

Zum Beispiel strömt ein Teil der Moleküle der gelösten Substanz durch Membranen und der gewisse Teil anderer Moleküle bleiben auf der Membrane stehen. (Genauer gesagt, sie fließen durch die Membrane nicht).

Neben Mikro- und Ultrafiltration gibt es weitere Baromembranprozesse, nämlich die Umkehrosmose, wo die Größe der teilenden Teilchen reduziert. (d.h. die Membranporengröße muss reduziert werden). Infolgedessen wird der Übertragungswiderstand der Membra-

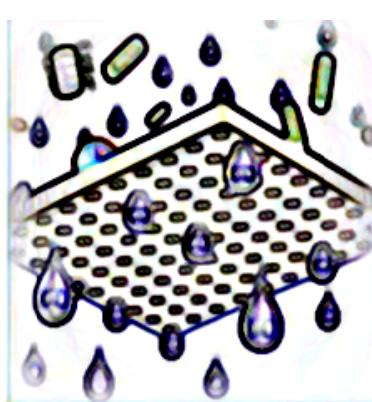
nmasse erhöht und es ist notwendig, einen höheren Druck zu verwenden.

Der Direktor des Instituts für Agrar- und Membranentechnologien der Staatlichen Shota-Rustaweli-Universität Batumi, Doktor der Chemiewissenschaften, leitender wissenschaftlicher Mitarbeiter, Herr Raul Gotsiridze hat uns die Membranfilteranlage für barometrische

Prozesse zur Verfügung gestellt, die mit keramischen Membranen ausgestattet ist.

Sie haben Methoden der Mehrfachnutzung (Regeneration) von Membranen entwickelt, was für uns akzeptabel war.

Durch diesen Apparat haben wir unsere öligen Produkte gefiltert, trotz der Tatsache, dass das Gerät bereits an Säften und Milchprodukten getestet worden war.



**Abbildung 4. Apparat zur Membranfiltration**

Zum Vergleich der gewonnenen Öle haben wir Mikrofiltration, Ultrafiltration, Umkehrosmose verwendet, nach den einigen Merkmalen, nämlich der Teilung von Ob-

jekten, osmotischem Druck, Arbeitsdruck, Membranmorphologie, Arbeitsschichtdicke und Trennungskriterien.

**Tabelle 4 – Vergleich von Baromembranprozessen  
("Einführung der Membrantechnologie" von M. Müllder)**

No	Einige Merkmale	Ultrafiltration	Mikrofiltration	Umkehrosmos
1	Trennungsobjekte	Teilchen (Bakterien, Hefe)	Makromoleküle (Proteine)	Niedermolekulare offene Substanzen - Salz und Zucker.
2	osmotischer Druck,	sehr niedrig	sehr niedrig	hoch (5-25 bar)
3	Arbeitsdruck	<2 bar	1-10 bar	10-60 bar
4	Membranmorphologie,	Oft homogen (homogen)	asymmetrisch	asymmetrisch
5	Arbeitsschichtdicke	10-150 Mikrometer	0,1-1,0 Mikrometer	0,1-1,0 Mikrometer
6	Trennungskriterien	Teilchengröße	Teilcherngröße	Der Unterschied zwischen Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten

Die Membranporengrößen der Mikrofiltration variieren von 10 mkm bis zum 0,05 mkm.

In diesem Prozess fördert die Dicke der Membrane den Übertragungs- widerstand, vor allem wenn symmetrische poröse Membranen verwendet werden.

Die Forschung hat gezeigt, dass die Teilungseffizienz bei der Umkehrosmose nicht durch eine einfache mechanische Reinigung, sondern auch durch die Wahl der Größe der Poren in Membranen verursacht wird.

Darüber hinaus sollte die komplexe physikalische und chemische Wechselwirkung zwischen Molekülen in Lösungsmitteln in Betracht gezogen werden.

Ausserdem ist die Wirkung der Molekülen von Lösungsmittel und gelösten Substanzen auf Membranen zu berücksichtigen.

In Bezug auf die Ultrafiltration gab es bis heute die Meinung, dass nur die Molekülengröße der gelösten Substanz und das Wechselverhältnis von Membranenporen die Auswahl vom Stoffbestand bestimmen.

Aber Studien haben gezeigt, dass eine molekulare Wechselwirkung auch eine wichtige Rolle spielt.

Bei der Mikrofiltration entsteht der Bodensatz auf der Membranoberfläche, aber auch in diesem Prozess spielen adhäsive und elektrostatische Wechselwirkungen von Teilchen eine wichtige Rolle.

Die Mikrofiltration ermöglicht die Zurückhaltung von Teilchen in Größe von 0,1 bis 10 mkm, die praktisch auf Gravitationsfeld nicht abgelagern.

Der Verwendung von Ultrafiltration und Umkehrosmose sind keine Grenzen gesetzt. Es ist möglich, nur ungefähr zu definieren, dass Membranen von Umkehrosmose die Teilchen in Größe 5·10<sup>-4</sup> mkm zurückhalten können, d. h. anorganische hydrierte Ionen.

Ultrafiltrierte Membranen können Makromoleküle und Makroionen zurückhalten. In einem Fall hängt die Teilung der Membranprozesse von der Größe der Membranporen ab.

Bei der Untersuchung eines Membranprozessmechanismus haben wir drei Hauptfaktoren berücksichtigt:

1. Die Membranstruktur: (porös, irregulär, isotrop, anisotrop);

2. Physikalisch-chemische Eigenschaften der zu teilenden Systemkomponenten (thermodynamische Eigenschaften von Ölen).

3. Wechselwirkung von Komponenten der getrennten Mischung mit der Membrane und miteinander.

### 3. ZUSAMMENFASSUNG

1. Das Öl aus den Rohstoffen (Nüsse, Mandeln, Walnüsse) extrahierten wir mit kalten Pressemethoden. Wie es festgestellt wird, erhöht die Benetzung von Proben mit warmen physiologischen Lösungen die Ölproduktion.

2. Das aus allen drei Rohstoffen gewonnene Öl enthält Eiweiß und andere kolloidale Substanzen. Im Falle der manuellen Auspressung war die Menge der kolloidalen Substanzen viel höher als in den Ölen, die durch den Pressapparat gewonnen wurden.

3. Da wir Öle durch kalte Pressemethoden gewonnen haben, haben sie streng bestimmte Nutzungsfristen.

4. Wir haben physikalische Eigenschaften von öligen Produkten bestimmt.

Zuerst haben wir die Öle mechanisch gereinigt: durch Installation, Dehorting und Filtration.

5. Die Reinigung öliger Substanzen aus ausgewählten Kulturen durch Membranfiltration hat deren Qualität verbessert und Nutzungsfrist verlängert.

### Quellenverzeichnis

1. გოლიაძე ვ. ნიკოლაიშვილი ა. თხილის მავნებლები, დაავადებები და ბრძოლის ღონისძიებები. თბილისი, 2010 წ.
2. Святцов А.А. Введение в мембранные технологии. М.: Дели принт, 2007, 280 с.
3. Мэдди Э. Биохимическое исследование мембран. Пер. с англ 1979. 460 с.
4. Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. -352 с.
5. Лейси Р.Е., Лёб С. Технологические процессы с применением мембранМ.: Мир, 1976, С. 240-269.
6. С.-Т.Хванг, К.КаммермайерМембранные процессы разделенияМ.: Химия, 1981.
7. Десятов А.В, Баранов А.Е, Баранов Е.А, Какуркин Н. Н, Асеев А. В, под редакцией Коротеев А. С. Опыт использования мембранных технологий для очистки и орошения воды.- М.:Химия, 2008 – 240 с.

შაპ 669:621:762

გელური და კულტივირებული თხილის (*CORYLUS AVELLANA*), ნუშის (*PRUNUS DULCIS*) და კაკლის (*JÚGLANS RÉGIA*) ნაყოფებიდან მიღებული ზეთოვანი  
ნივთიერებების გამოხვდა კრამიკული მემბრანებით  
მ. ნეფარიძე, ნ. გელოვანი, გ. პატარძე, რ. გოცირიძე

**რეზიუმე:** მზანი. შერჩეული კაკალოვანი კულტურული და კულტივირებული თხილის (*Corylus avellana*), ნუშის (*Prunus dulcis*) და კაკლის (*Júglans régia*) ნაყოფებიდან, რომლებიც შევაგროვეთ დასავლეთ საქართველოს რეგიონებიდან, ცივი დაწნევის მეთოდით მოვახდინეთ ზეთის ექსტრაქცია.

**მეთოდი.** შერჩეული მეთოდით მიღებული ზეთები სრულად ინარჩუნებს სასარგებლო თვისებებს, მაგრამ აქვთ ექსპლუატაციის შეზღუდული ვადა. ამ ხარვეზის გამოსწორების მიზნით, თავდაპირველად ზეთები გავასუფთავეთ მექანიკურად: დაყოვნებით, დეკანტაციით და შემდეგ დავიწყეთ ფილტრაციის მეთოდების შერჩევა.

**შედეგები.** როგორც იკვეთება, თბილი ფიზიოლოგიური სსნარით ნიმუშების შესველება ზეთის გამოსავალს ზრდის - სამივე ნიმუშის შემთხვევაში. განვხაზდვრეთ მიღებული ზეთოვანი პროდუქტების ფიზიკური მახასიათებლები; კერძოდ ფერი, სუნი, გემო, გამჭვირვალობა. შერჩეული კულტურებიდან მიღებული ზეთოვანი ნივთიერებების გაწმენდამ შემბრანული ფილტრაციით, გაცილებით გაზარდა მათი ხარისხი და ექსპლუატაციის ვადები.

**დასკვნა.** მიღებული ზეთების შედარება მოვახდინეთ მიკროფილტრაციის, ულტრაფილტრაციის, ჟენერალური მიმოსის გამოყენების შემდეგ რამდენიმე მახასიათებლის, კერძოდ გაყოფის ობიექტების, ოსმოსური წნევის, სამუშაო წნევის, შემბრანის მორფოლოგიის, სამუშაო ფენის სისქის და დაყოფის კრიტერიუმების მიხედვით.

**საკვანძო სიტყვები:** კაკალი; თხილი; ნუში; მემბრანული ფილტრაცია; ზეთის ექსტრაქცია.

UDC 669:621:762

**PURIFICATION OF OILY SUBSTANCES OBTAINED FROM FRUITS OF WILD AND CULTIVATED HAZELNUT, (*CORYLUS AVELLANA*), ALMONDS (*PRUNUS DULCIS*) AND WALNUT (*JÚGLANS RÉGIA*) WITH CERAMIC MEMBRANES**

**M. Neparidze<sup>1</sup>, N. Gelovani<sup>1</sup>, G. Patardize<sup>1</sup>, R. Gotsiridze<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Georgian Technical University, Faculty of Chemical Technology and Metallurgy. Georgia, 0175 Tbilisi, Kostava str. 69

<sup>2</sup> Institute of Agrarian and Membrane Technologies of the State University of Batumi Jester Rustaveli. 35, Ninoshvili str, Batumi, 6010, Georgia

E-mail: n.gelovani@gtu.ge

**Resume:** **Purpose:** From hazelnut crops, in particular from the fruits of wild and cultivated hazelnut, common hazel, (*Corylus avellana*), almonds (*Prunus dulcis*) and walnut (*Prunus dulcis*), which we collected from the regions of Western Georgia, were produced by cold pressing oil extraction.

**Method:** The oils obtained by the chosen method completely retain their beneficial properties, but they have a limited period of operation-use.

We have determined the physical parameters of the oily products. Namely, color, smell, taste, transparency.

**Results:** As it turns out, wetting a sample with warm saline increases the quantity of oil produced — in all three samples.

To correct this deficiency, initially the oils were mechanically cleaned: delayed, decanted. And then we started to choose filtering methods.

After using microfiltration, ultrafiltration, reverse osmosis, the resulting oils were compared according to several characteristic criteria, namely; object separation, osmotic pressure, working pressure, membrane morphology, layer thickness and separation criteria.

**Conclusions:** Purification of oily substances obtained from selected cultures by membrane filtration significantly increased their quality and service life.

**Key words:** Nuts; Nut; Almonds; Membrane filtration; Oil extraction.

УДК 541.1.

## РАСЧЁТ ТЕРМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ГРАНАТА МЕТОДОМ АДДИТИВНОСТИ СТРУКТУРНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ

Саруханишвили А.В., Горделадзе В.Г., Кенчошвили Т.Л.

Грузинский технический университет, Факультет Химической Технологии и Металлургии, Грузия, 0175, Тбилиси,  
ул. Костава 69

E-mail: kenchoshvili90@mail.ru

---

**Резюме:** Цель работы. Установление стандартных мольных термодинамических параметров (термических констант) минералов группы граната.

**Метод:** Метод аддитивности структурных ингредиентов, разработанный в Грузинском Техническом Университете, в соответствии постулат: „Структурное обустройство любого нового силиката есть сочетание структурных элементов предыдущего и будущего строяния веществ, используемых для его получения, выраженное в энергетических единицах“.

**Результаты:** Прелагается логика последовательности расчёта термических констант групп минералов входящий в подкласс островных силикатов (пирамальспитов и уграндитов) и результаты расчётов с сравнением их со сведениями, представленными в базах данных термических констант. Представляются результаты расчёта недостающих и/или считающихся спорными термических констант исследуемых силикатов.

**Вывод:** Результаты, полученные методом аддитивности структурных единиц, вполне приемлемы термодинамической оценки реакций с участием в них минералов группы гранате.

---

**Ключевые слова:** термическая константа; эталон; структурный ингредиент; база данных; минералы группы граната.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В первом десятилетии XXI-го века рядом исследователей предложен и опробирован метод расчёта термических констант твердых безводных силикатов, именуемый методом аддитивности структурных ингредиентов [1-5].

В основе метода положен постулат, что структурное устройства каждого нового силиката есть сочетание элементов предыдущего и последующего да новым структурным устройством соединений, выраженных в энергетических единицах. Постулат является следствием анализа принципов современной кристалло-

химической классификации силикатов [6], сути твердофазных реакции [7,8], аддитивности физико-химических свойств твердых тел и активно использует сведения, представленные в базах данных термических констант веществ (стандартных таблиц) [9-14].

### 2. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Метод аддитивности структурных ингредиентов (МАСИ) привлек наше внимание возможностью определить термические константы твердых безводных силикатов по принадлежности их конкретному подклассу кристаллохимической классификации силикатов (ККС).

МАСИ оперирует следующими терминами и определениями.

- **эталон**( $E_t$ ), представляющий собой силикат, характеризующийся надежными значениями термических констант ( $E_{Et}=A$ );
- **структурный ингредиент** ( $SI$ )- вещества участвующие в структурном устройстве исследуемого силиката с надежными значениями термических констант ( $E_{SI}$ ). Необходимое количество  $SI$  обеспечивает структурное устройство исследуемого силиката с энергией.  $\sum E_{SI} = A'$ ; .

В идеальных случаях  $E_{Et} = \sum E_{SI}$ ;

- **коэффициент соответствия** ( $K_{acc}$ ), представляет собой соотношение  $E_{Et} / \sum E_{SI}$  и она в большинстве случаев не ровно единице.
- **Коэффициент нивелирования** ( $K_{niv}$ ), равен  $K_{niv} = \sum K_{acc} / n$ , где  $n$ - количество эталонов.

Заключительным этапом МАСИ является определение расчетного значения термических констант (ТК) ( $E_{расч}=B$ ) и установление разности и  $A-B=\Delta$ , которая может служить в качестве оценки погрешности расчёта. ТК каждого минерала равна  $B=K_{niv} \cdot A'$ ,

Вышеизложенное приведено с целью облегчения представления данных, связанных с решением конкретной задачи определения термических констант, относящихся по ККС к группам, входящим подкласс островных силикатов.

Группа граната характеризуется общей формулой  $A_3B_2(SiO_4)_3$ , где A=Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup>, а B=Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> и обычно подразделяется на два вида – пиральспиты и уграндиты по признаку величин размера элементарных ячеек минералов, кристаллизующихся в кубической сингонии [15].

К пиральспитам относятся минералы пироп (Pir), имеющий формулу вида  $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$ , альмадин (Alm)-Fe<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> и спессартин (Spe) - Mn<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>, а к урандитам – уваровит (Uva)-Ca<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>, гроссуляр (Gro) - Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> и андродит (And)- Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>.

Анализ степени «обеспечения» выше указанных минералов термическими константами по данным [8–13] обнаружил довольно сложное состояние их изученности (ст. табл. 1).

Таблица 1  
Сведения термических констант минералов группы гранатов по [9–14]

вид группы	минерал	источник информации	термические константы		
			$\Delta H_{f,298}^0$ ккал/моль	$\Delta G_{f,298}^0$ ккал/моль	$S_{298}^0$ ккал/моль.К
Пиральспиты	Pir	[9]	1502.06	1417.88	62.32
		[12]	1484.87	-	-
		[10]	1502.50	1417.76	60.30
		[11]	1503.71	1429.47	63.70
		[13,14]	-	1428.45	-
	Alm	[13,14]	1512.10	1428.80	65.00
		[11]	1261.08	1183.51	80.38
		[13,14]	1267.20	1187.80	74.40
	Spe	сведения не обнаружены			

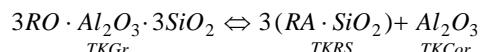
вид группы	минерал	источник информации	термические константы		
			$\Delta H_{f,298}^0$ ккал/моль	$\Delta G_{f,298}^0$ ккал/моль	$S_{298}^0$ ккал/моль.К
Урандиты	Gro	Uva	[12-14]	1407,20	1323,70
		[9]	1586,11	1499,74	61,19
		[10]	1583,20	1496,80	61,19
		[12-14]	1571,90	1490,30	76,90
		[12-15]	-	1484,90	-
		[12-15]	1585,64	1499,25	61,21
	And	[11]	1379,50	1290,00	-
		[10]	1387,80	1307,65	78,20
		[12,15]	1373,50	1290,00	-
		[11]	1379,06	1293,51	80,20

Как выясняется, в качестве эталонов для расчетов ТК пиропа возможно использование сведений из [9–11], в которых разброс значений констант не столь уж значительны. В случае Alm сведения об их ТК обнару-

жены только в двух источниках информации и они, к сожалению, различаются довольно значительно – разброс значений  $\Delta H_{f,298}^0$  составляет более 6 единиц,  $\Delta G_{f,298}^0$  и  $S_{298}$  ~4. Однозначно решить вопрос о выборе эталона, довольно затруднительно и требует рекогносцировочных расчётов (см. ниже). Что касается Spe, то этот вопрос может быть решен после выявления вопроса ТК эталона Alm. Сведения об уваровите обнаружены только в [12] и то не в полном контексте, что приводит к выводу, что термические константы этого минерала могут быть выяснены после расчёта коэффициента нивелирования для вида пиральспитов.

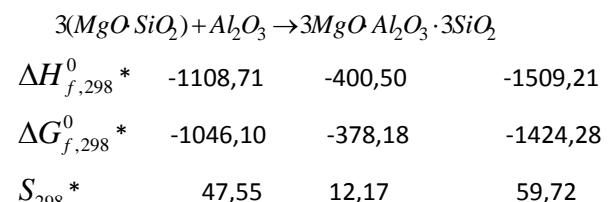
Из урандитов Glo, на наш взгляд, так же как пироп, «богат» эталонами. Действительно, в трех источниках приводятся вполне приемлемые, с точки зрения разброса, термические константы. Хуже обстоят дело в случае And. Повидимому, для определения эталона (Эталонов) придется комбинировать значениями ТК.

Проанализировав состояние в области термических констант и следуя постулату МАСИ следовало в первую очередь определить модель системы. Эму для всех минералов группы граната должен соответствовать ниже приведенный вид:



где, RO = MgO, FeO, MnO, CaO; Cr-символ граната, RS – условное обозначение метасиликата соответствующего катиона символ, Cor – обозначен корунд.

В модели первое вещество соответствует силикату (минералу группы граната), обладающему островной структурной организованностью. По МАСИ оно выполняет роль эталона. RO·SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, по тому же методу, выполняют роль структурных ингредиентов. RS обладает более высшей, чем Gr степенью силикатной организованности, а Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – эту организованность не имеет. Для примера приводим модель для пиропа:



Знаком \* ТК отмечается, что в данном случае использованы данные [11] (Информация о ТК, приводятся в табл. 2 и 3).

Таблица 2

**ТК веществ участвующих в образовании пирольспитов и уграндитов**

Термические константы	Энстатит (MS), En		Феррисилит (FS) Fers		Rодонит ((MS) Rod	Волмасан (CS), Wol	Корунд (A), Cor
	клино [11]	ортого (ср.8-10,11)	клино [13]	ортого (ср. 9,10)	[ср.9, 10, 11]	(ср. 8-11)	[11]
$\Delta H_{f,298}^0$ ккал/моль	369,57	370,21	286,10	285,75	315,68	390,22	400,50
$\Delta G_{f,298}^0$ ккал/моль	348,70	348,45	267,60	267,21	296,51	369,87	378,18
$S_{298}^0$ ккал/моль·К	15,85	16,12	22,50	22,32	21,30	19,85	12,17

Примечание к таб. №2: усреднены значения тех веществ для которых разброс не превышает 1. ккал/моль или 1 э.е.

Вроде бы для осуществления МАСИ все исходные параметры собраны. Однако, это не так. В двух случаях один из стандартных ингредиентов при стандартных условиях существует в двух модификациях-  $MgO \cdot SiO_2$  и  $FeO \cdot SiO_2$  могут быть в виде клиноэно-энстатита клиноферрисилита и ортоформах. Их ТК не значительно отличаются выбран же должен быть один из них. Наш выбор полно ортоформы энстатита и феррисилита, что стало следствием учёта сведений,

предлагаемых в [19]. По этим сведениям и орто En и орто Fers метастабильны при стандартных условиях.

Следуя условиям расчёта ТК по МАСИ операциям полученные результаты для двух пирольспитов представлены в табл. 3.

Определив «видовои»  $K_{niv}$ , можно определить ТК спессартина. Ход определения и полученные результаты представлены в таб. 4.

Таблица 3

**Последовательность расчёта МАСИ  
и результаты расчёта**

минерал	ТК эталона, A	SI и их ТК			Kacc= A/A'	$K_{niv} = \sum K_{acc}/n$	Расч.ТК B= $K_{niv} A'$	Погрешность	
		SI	TK, SI	$\Sigma TK = A'$				$\Delta = A - B$	B%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta H_{f,298}^0$ , ккал/моль									
Пироп	1502,79	$3(MgO \cdot SiO_2)$ $Al_2O_3$	1110.63 400.50	1511.13	0.9945	0.9986	1508.94	-6.22	0.41
Альмадин	1261,08	$3(FeO \cdot SiO_2)$ $Al_2O_3$	857.25 400.50	1257.75	1.0026		1256.000	5.08	0.40
$\Delta G_{f,298}^0$ , ккал/моль									
Пироп	1417.70	$3(MgO \cdot SiO_2)$ $Al_2O_3$	1047.60 378.18	1425.78	0.9943	0.9987	1423.93	-6.23	0.44
Альмадин	1183.50	$3(FeO \cdot SiO_2)$ $Al_2O_3$	80.66 378.18	1179.84	1.0031		1178.31	5.2	0.44
$S_{298}^0$ , ккал/моль·К									
Пироп	62.32	$3(MgO \cdot SiO_2)$ $Al_2O_3$	48.58 12.17	60.75	1.0258	1.0208	61.88	0.44	0.71
Альмадин	80.38	$3(FeO \cdot SiO_2)$ $Al_2O_3$	66.96 12.17	79.13	1.0158		80.78	-0.40	0.50

Таблица 4  
Определение ТК спессартина.

SI	TK SI	$\Sigma$ TK SI (A')	$K_{niv}$ вида минерала	Расчётоное значение $B = K_{niv} \cdot A'$
Расчёт - $\Delta H_{f,298}^0$ , ккал/моль				
3(MnO·SiO <sub>2</sub> ) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	344.04 400.50	1344.54	0.9986	1342.66
Расчёт - $\Delta G_{f,298}^0$ , ккал/моль				
3(MnO·SiO <sub>2</sub> ) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	889.53 378.13	1267.71	0.9987	1266.09
Расчёт - $S_{298}^0$ , ккал/моль·К				
3(MnO·SiO <sub>2</sub> ) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63.90 12.17	76.07	1.0208	77.65

TK спессартина по результатам расчёта МАСИ предположены равным:

$$\Delta H_{f,298}^0 = -1342,66 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta G_{f,298}^0 = -1266,09 \text{ ккал/моль};$$

$$S_{298}^0 = 77,65 \text{ ккал/моль·К};$$

В результате аналогичных процедур, предпринятыми в выборе эталонов, структурных ингредиентов для минералов вида уграндита по МАСИ, произведён расчёт эталонов (CrO и And) с участием в их веществ придающих, силикатное устройство Pir и Alm. Кроме них в качестве SI использовались волластонит (Wol) – Ca<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, гематит (Hem) – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и эсколаит (Esk) – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Их TK приведены в таб. 5, представляющей собой информацию о ходе расчёта TK Gro и And. Напоминаем, что и в случае уграндитов TK ряда веществ усреднялись по нескольким источником информации.

Таблица 5  
Последовательность расчёта  
и полученные результаты

Минераль	TK эталона	SI и TK			$K_{acc}=$ A/A'	$K_{niv} =$ $\Sigma K_{acc} A'$	$B = K_{niv} \cdot B$	Погрешность	
		SI	TK,SI	$\Sigma$ TK= A'				$\Delta=A-B$	$B\%$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Расчёт - $\Delta H_{f,298}^0$ , ккал/моль									
Гроссуляр	1585,01	3(CaO·SiO <sub>2</sub> ) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al1171.77 400.50	1572.27	1.0081	1.0079	1584.69	0.32	0.02
Андрадит	1379,28	3(CaO·SiO <sub>2</sub> ) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1171.77 196.79	1368.56	1.0078		1379.37	-0.09	0.007
Расчёт - $\Delta G_{f,298}^0$ , ккал/моль									
Гроссуляр	1498.60	3(CaO·SiO <sub>2</sub> ) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1110.37 378.18	1488.55	1.0068	1.0046	1495.4	3.20	0.21
Андрадит	1290.76	3(CaO·SiO <sub>2</sub> ) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1110.37 117.34	1287.70	1.0024		1293.63	-3.05	0.23
Расчёт - $S_{298}^0$ , ккал/моль									
Гроссуляр	68.56*	3(CaO·SiO <sub>2</sub> ) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58.77 12.19	70.96	0.9665	0.9729	69.03	-0.47	0.69
Андрадит	78.90	3(CaO·SiO <sub>2</sub> ) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58.77 21.09	79.86	0.9792		77.69	0.51	0.65

\* Величина получена с учётом информации, полученной из [10].

Как в случае пирольспитов, зная  $K_{niv}$  вида можно рассчитать, и ТК уваровита (см. табл. 6).

Таблица 6  
Определение ТК уваровита  
(Uva)

SI	TK SI	$\Sigma$ TK SI = ( $A'$ )	$K_{niv}$ вида минерала	Расчётное значение $B = K_{niv} \cdot A'$
SI Uva и его- $\Delta H_{f,298}^0$ SI				
3(CaO-SiO <sub>2</sub> )	1171.77	144.24	1.0079	1455.64
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	272.47			
SI Uva и его - $\Delta G_{f,298}^0$ SI				
3(CaO-SiO <sub>2</sub> )	1110.37	1363.43	1.0046	1369.70
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	253.06			
SI Uva и его $S_{298}^0$ SI				
3(CaO-SiO <sub>2</sub> )	58.77	78.17	0.9729	76.05
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.40			

Таким образом по МАСИ ТК Uva равны:

$$\Delta H_{f,298}^0 = -1455.49 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta G_{f,298}^0 = -1369 \text{ ккал/моль};$$

$$S_{298}^0 = 76.05 \text{ кал/моль·К};$$

Как оказалось, МАСИ несмотря на разброс в значениях ТК эталонов и ряда соединений, участвующих в образовании соединений, позволяет получать результаты вполне приемлемые для проведения приближенного термодинамического анализа реакций с участием в них минералов группы гранат. С появлением в базах данных более надёжных сведений ТК силикатов и иных соединений степень приближения несомненно увеличится и тогда МАСИ, на наш взгляд, окажется наиболее быстрым и обеспечивающим вполне достоверные результаты при термодинамических оценках многих реакций.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение, считаем нужным объяснить отсутствие на работе ещё одной термодинамической константы –  $C_{p,298}$ . Обясняется это обстоятельство тем, что для ряда минералов группы гранат в различных базах данных приведенные значение  $C_{p,298}$  значительно отличаются друг от друга и превосходят возможности  $K_{niv}$ . Кроме этого, для определения  $C_{p,298}$  неорганических веществ, существует весьма эффективный метод Ландия [16], основанный на использовании значения стандартной энтропии в качестве

отправной точки, а они присутствуют и в предлагаемой статье.

### ЛИТЕРАТУРА

- Саруханишвили А. В. Мшвилдадзе Н. Д. и др. Расчёты стандартных значений энталпии образования минералов группы оливинов//Хим. журн. Грузии, и.9, №4, 2009 – с. 324-328.
- Саруханишвили А.В. Мацаберидзе Э.Л. Оддитивная система структурных ингредиентов для расчёта стандартных мольных значений, термодинамических параметров безводных силикатов. //Тр.ГТУ, 4(478), 2010 – с.29-33.
- Саруханишвили А.В., Мацаберидзе Э.Л. и др. К вопросу расчёта  $\Delta H_{f,298}^0$  и  $S_{298}^0$  силикатных соединений. // Хим. журн. Грузии, 10,1,2010- с. 82-86.
- Саруханишвили А.В., Мацаберидзе Э.Л. Метод расчёта стандартных мольных значений термодинамических свойств безводных силикатов. сб. нат. II между. конф. по хим. и химич. техн. Ереван. 2010.
- Мацаберидзе Е.Л. Совдание базы данных для термодинамической оценки образования силикатов и получения стекла. Дисс. соиск. академии. степ. докт. Тб., ГТУ, 2011- 118 с. (на груз. яз).
- Либау Ф. Структурная химия силикатов. Москва, Мир, 1998- 410 с.
- Будников П. П., Гистлиг А. М.. Реакций в смесях твердых веществ.–М., стройиздат. 1971 - 474с.
- Вест А. Химия твердого тела. ТI, II. Пер. с англ. М.,Мир, 1988.- 555 с (Iт), 334 IIт).
- Yakakova Harimi. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds. Nat. Chem. Lab. Japan. 83, 1998-121с.
- Термодинамические константы. Веществ. П/н.р. В. П. Глушко. Вып. I-X. М, АНССР, ВИНТИ, 1961-1981.
- Sexena S.K. at al/ Thermodynamik Date on Oxides and Silicates. 1993, New York, Berlin Haidenberg, Springer-Yerlag,- 428р.
- Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов–Петросян О.П. Термодинамика силикатов М.: стройздат, 1986 – 408с.
- Карпов И. К. и др. Константы веществ для термодинамических расчётов в геохимии и петрологии. М. Наука, 1968-144с.
- Булах А.Г. Методы термодинамически в минералогии. Л., Недра, 1974-184с.

15. Винчелл А. Н. Винчел Г. Оптические свойства искусственных минералов. М. Мир. 1967-527с.
16. Ландия Н.А. Расчёт высокотемпературных теплоемкостей твердых 27 неорганических веществ по стандартам энтропии. Тбилиси. В кн. избранные труды. Тбилиси, Мецниереба, 1990- с.10-196.
- 

**UDC 541.1.**

## **CALCULATION OF THERMAL CONSTANTS OF POMEGRANATE MINERALS BY THE METHOD OF ADDITIVITY OF STRUCTURAL INGREDIENTS**

**A. Sarukhanishvili, V. Gordeladze, T. Kenchoshvili**

Georgian Technical University, Faculty of Chemical Technology and Metallurgy, Georgia, 0175 Tbilisi, Kostava str. 69

E-mail: kenchoshvili90@mail.ru

**Resume:** *Purpose of the work.* Establishment of standard molar thermodynamic parameters (thermal constants) of garnet group minerals.

**Method.** The method of additivity of structural ingredients developed at the Georgian Technical University, according to the postulate: The structural arrangement of any new silicate is a combination of the structural elements of the pre and future ejection of substances, used to produce it, expressed in energy units."

**Results.** The logic of the sequence of calculating the thermal constants of groups of minerals that is included in the subclass of island silicates (pyralspits and ugrandites) and the results of calculations is compared with comparing them with information, presented in the databases of thermal constants. The results of the calculation of the non-saturated and / or considered thermal constants of the studied silicates are presented.

**Conclusion.** The results obtained by the method of additivity of structural units are quite acceptable thermodynamic evaluation of reactions involving the minerals of the garnet group.

**Key words:** Thermal constant; standard; structural ingredient; database; minerals of the garnet group.

---

შაბ 666.952

## გეოპლიტიკული მჰიდების მიღება კალცინირებული თიხზრი ფიქლების საცხმებელზე

ე. შაფაქიძე<sup>1</sup>, მ. ნადირაშვილი<sup>1</sup>, ვ. მაისურაძე<sup>1</sup>, ი. გეჯაძე<sup>1</sup>, თ. პეტრიაშვილი<sup>1</sup>,  
მ. ავალიანი<sup>2</sup>, გ. თოდრაძე<sup>1</sup>, ე. ხუჭუა<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, ალექსანდრე თვალტერელის სახელობის მინერალური ნედლეულის კაგებასის ინსტიტუტი, საქართველო, 0186, თბილისი, მინდელის 11,

<sup>2</sup> ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, რაფიელ აგლაძის სახელობის არაორგანული ქიმიის და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი, საქართველო, 0186, თბილისი, მინდელის 11

E-mail: elena.shapakidze@tsu.ge

**რეზიუმე: მიზანი.** ცემნების წარმოება ერთ-ერთ ყველაზე ენერგო- და მასალატევად წარმოებად ითვლება მსოფლიო ინდუსტრიაში, რაც გამოუსწორებელ ზიანს აუქნებს გარემოს. ამის გამო მსოფლიოს მეცნიერების ძალისხმევა დიდი ხანია მიმართულია პორტლანდცემნების ალტერნატივის - უკლინკერო ცემნების შექმნისას. ასეთ ალტერნატივად მოიაზრება გეოპოლიმერები, რომლებიც მასალათა ახალ ტიპს მიეკუთვნება და რომელთა წარმოება არ არის დაკავშირებული მაღალტემპერატურულ სინთეზთან.

გეოპოლიმერების წარმოების ერთ-ერთ მთავარ კომპონენტს, მეტაკაოლინი წარმოადგენს, რომელიც მიიღება მინერალი კაოლინიტის ან კაოლინური თიხების კალცინირების 500–800°C-ზე. ამ მინერალების რაოდენობა მსოფლიოში შეზღუდულია, ამის გამო განსაკუთრებულ ინტერესს იწვევს მეტაკაოლინის მიღება თიხური ფიქლებისგან.

სამუშაოს მიზანია: ა) თიხური ფიქლების კალცინირების რეჟიმის შერჩევა მეტაკაოლინის მაქსიმალური რაოდენობით მიღების მიზნით; ბ) კალცინირებული თიხური ფიქლების საფუძველზე გეოპოლიმერული მჭიდა მასალების მიღება.

**მეთოდი.** კვლევის პროცესში გამოყენებული იქნა ქიმიური, რენტგენოსტრუქტურული, დიფერენციულ-თერმული ანალიზის მეთოდები. თიხური ფიქლების კალცინირება ჩატარდა მუფელის დუმელში 600, 700 და 800°C ტემპერატურებზე 2 და 3 საათის დაყოვნებით.

გეოპოლიმერული მჭიდების ფიზიკურ-მექანიკური ტესტირება ჩატარდა 2X2X2 სმ ზომის ნიმუშებზე, რომელთა ნაწილი მურდებოდა პაერზე, ნაწილი წყალში და ნაწილი პაერ-ტენიან გარემოში +20°C ტემპერატურაზე.

**შედეგები.** შემუშავებულია თიხური ფიქლების კალცინირების რეჟიმი მეტაკაოლინის მაქსიმალური რაოდენობით სინოუზისთვის. მიღებულია გეოპოლიმერული მჭიდები კალცინირებული თიხური ფიქლების საფუძველზე.

**დასკვნა.** კალცინირებული თიხური ფიქლების დამატებით გრანულირებულ წილასთან, მიღებული გეოპოლიმერული მჭიდების სიმტკიცე მატულობს. ამასთან, პაერზე გამყარების პირობებში სიმტკიცე უფრო მაღალია, ვიდრე პაერ-ტენიან გარემოში და ბოლოს, უფრო ნაკლები – წყალში.

**საკვანძო სიტყვები:** გეოპოლიმერი; მეტაკაოლინი; თიხური ფიქლი; კალცინირება; უკლინკერო ცემნები; გრანულირებული წილა.

### 1. შესავალი

უკლინკერო ცემნების მიღების ტექნოლოგიების შემუშავება სამშენებლო მასალების მრეწველობის განვითარების ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი მიმართულებად შეიძლება ჩაითვალოს, რაც ეკოლოგიური უსაფრთხოებისა და ენერგოეფექტური მასალების წარმოების მოთხოვნებს პასუხობს.

ცნობილია, რომ მსოფლიო მასშტაბით ადამიანის ტექნიკური მოღვაწეობის შედეგად ატმოსფეროში CO<sub>2</sub>-ის გამოყოფის მიხედვით ცემნების კლინკერის წარმოების წილი 5% შეადგენს (ამ მონაცემით ცემნების მრეწველობა მესამე ადგილზეა ტრანსპორტისა და ენერგეტიკის შემდგები) [1]. მსოფლიოში ცემნების წარმოებამ 3.5 მლრდ. ტონას გადააჭარბა წელიწადში. ცემნების წარმოება ითვლება ერთ-ერთ ყველაზე ენერგოდა მასალატევად წარმოებად მსოფლიო ინდუსტრიაში, რაც გამოუსწორებელ ზიანს აუქნებს გარემოს. ამავე დროს, პორტლანდცემნები ყვე-

ლაზე მეტად გავრცელებული და პოპულარული სამშენებლო მასალაა, რომლის მთელი რიგი უნიკალური თვისებების გამო უახლოეს მომავალში იგი კლავაც დარჩება ამ პოზიციებზე [2].

მსოფლიოს მეცნიერების ძალისხმევა დიდი სანია მიმართულია პორტლანდცემენტის ალტერნატივის - უკლინკერო ცემენტების შექმნისკენ. ასეთ ალტერნატივად პერსპექტივაში გეოპლიმერები მოიაზრება, რომლის ავტორადაც უზეც დავიღოვიცი თვლება [3]. გეოპლიმერების წარმოებისას გამოიყოფა გაცილებით ნაკლები (80%-ით) ნამწვი აირები, ვიდრე ეს პორტლანცემენტის წარმოებას ახლავს.

გეოპლიმერები მიეკუთვნება მასალათა ახალ ტიპს, რომლებიც წარმოიქმნება სხვადასხვა ტიპის ალუმოსილიკატური ოქსიდების და სილიკატების გახსნით ტუტეში, მათი შემდგომი რეკონდენსაციით და ამორფული სამგანზომილებიანი კარკასული სტრუქტურის წარმოქმნით. ანუ, გეოპლიმერი ეს არის სამგანზომილებიანი ალუმოსილიკატური მინერალური პოლიმერი [4].

გამჭარებულ პორტლანდცემენტის ქვას და გამყარებულ გეოპლიმერს გააჩნიათ სხვადასხვა ქიმიური შემადგენლობა და პრინციპულად განსხვავებული სტრუქტურა. პორტლანცემენტის ჰიდრატაციის პროცესში კალციუმის სილიკატის ჰიდროგელია. ცემენტს გააჩნია ფენოვანი ტობერმორიტული სტრუქტურა, რომლის ფორმირება ხორციელდება კალციუმ-ჟანგბადის ოქტაედრების ფირფიტების და  $\text{SiO}_4$  და  $\text{AlO}_4$  ტეტრაედრების ჯაჭვებისგან, მაშინ როდესაც გეოპლიმერის ქვა წარმოადგენს კარკასულ ალუმოსილიკატს, შედგენილს  $\text{SiO}_4$  და  $\text{AlO}_4$  ტეტრაედრებისგან, რომელთაც საერთო წვეროები გააჩნიათ [5].

გეოპლიმერების მისადებად განსაკუთრებულ ინტერესს მეტაგაოლინი ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) იწვევს. მეტაგაოლინი მიიღება მინერალი კაოლინიტის ან კაოლინური თიხების კალცინირებით 500–800°C-ზე [6, 7, 8].

მეტაგაოლინის მონაზილეობით გეოპლიმერული მჭიდრა მიღების პროცესების თანმიმდევრობა ტუტების ზემოქმედებით შემდეგნაირად გამოიყურება: ტუტე არეში მიმდინარეობს ალუმოსილიკატური კომპონენტების ფრაგმენტაცია და წარმოქმნება ალუმინატური და დაბალპოლიმერული სილიკატური ანიონები, რომელთაც განისაზღვრან სი-ო-ალინი (კაგზირების მეშვეობით წარმოიქმნება სამგანზომილებიანი პოლიმერული კარკასი (ალუმოსილიკატური ჰიდროგელი). მის შე-

მადგენლობაში შედის ტუტე კათიონები, რომლებიც  $\text{AlO}_4$  ტეტრაედრების მიერ  $\text{SiO}_4$  ტეტრაედრებში ჩანერგვის შედეგად წარმოქმნილ უარყოფით მუხტის კომპენსაციას ახდენენ. ალუმინის მონაზილეობა გეოპლიმერული კარკასის წარმოქმნაში განაპირობებს დადებითი მუხტის დეფიციტს, რაც კომპენსირება ტუტე კათიონების შესვლით კარკასის სტრუქტურაში [2]. ამის შედეგად ტუტე კათიონები მჭიდროდ ებმებიან ალუმოსილიკატურ კარკასში და მასალა იძნეს მაღალ წყალმდეგობას და მედეგობას გამოტუტვისადმი.

როგორც ჩანს, ალუმოსილიკატური მასალების გახსნა ტუტე არეში და სილიციუმის და ალუმინის ანიონების გადასვლა თხევად ფაზაში წარმოადგენს გეოპლიმერული მასალების გამყარების კინეტიკის მაღიმიტირებელ სტადიას, ამიტომ, რაც უფრო აქტიურია ალუმოსილიკატური კომპონენტი, მით უფრო მაღალი სიმტკიცის გეოპლიმერული მასალა მიიღება. კაოლინიტთან შედარებით, მისი გამოწვის პროდუქტი - მეტაკაოლინი უფრო აქტიურად გამოყოფს ტუტე სინარზი სილიციუმის და ალუმინის ანიონებს [9]. მეტაკაოლინის დამატება განატაც ნაცარზე და წიდაზე მნიშვნელოვნად ააქტიურებს მჭიდრა მასალის გამყარებას ტუტე არეში.

ამრიგად, მეტაკაოლინი წარმოადგენს ახალი ტიპის მჭიდრების - გეოპლიმერების წარმოების ძირითად კომპონენტს. მეტაკაოლინი ეკოლოგიურად სუფთა მასალაა, რომელსაც ახასიათებს მაღალი სიმტკიცე, შედეგობა სხვადასხვა ტიპის არეში, მაღალი გაუმტარობა, მათ შორის რადიონუკლიდების მიმართაც, კარგი ადგეზია და თერმომედეგობა. მეტაკაოლინის მოქმედების მექანიზმი დამყარებულია ალუმინის სილიკატის უნარზე შევიდეს რეაქციაში ტუტეებთან და ტუტე სილიკატებთან.

როგორც აღნიშნა, მეტაკაოლინი შეიძლება კაოლინიტის ან კაოლინური თიხების გამოწვით 500–800°C ტემპერატურაზე. ხარისხიანი მეტაკაოლინის შემადგენლობაში შედის 50-54%  $\text{SiO}_2$  და 40-45%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . მეტაკაოლინი მჭიდრა მასალაა, რომელიც დადებითად მოქმედებს ბეტონის სიმტკიცეზე, რემდოგიურ თვისებებზე, ყინვამედეგობასა და ხანძედეგობაზე. მეტაკაოლინი გამოიყენება მშრალ სამშენებლო ნარევებში. მას მაღალი ჰუცოლანური თვისებები გააჩნია.

მეტაკაოლინის ფართო გამოყენებას სამშენებლო მასალების წარმოებაში ხელს უშლის

კაოლინიტის და კაოლინური თიხების შეზღუდული მარაგები მსოფლიოს

ბევრ ქვეყანაში და, მათ შორის, საქართველოში. ბოლო დროს ფართო გამოყენებას პოულობს თერმულად აქტივირებული პოლიმინერალური თიხების და თიხური ფიქლების გამოყენება პუცოლანური დანამატის სახით [10, 11], რაც ევროსტანდარტით EN 197-1 კლასიფიცირებულია როგორც ხელოვნური პუცოლანური დანამატი.

გეოპოლიმერული მჭიდების მიღებისას ნაყარი წილის და ტრაქიტის საფუძველზე [12] გამოიკვეთა წილის და ტრაქიტის ტემპერატურული აქტივაციის აუცილებლობა, რაც პვლევების გაგრძელებას და შემდგომ დახმარებას საჭიროებს.

## 2. ძირითადი ნაწილი

წინამდებარე ნაშრომის მიზანს წარმოადგენს თიხური ფიქლების თერმული დამუშავებით -

კალცინირებით მეტაკაოლინის მიღების შესაძლებლობის დადგენა და მის საფუძველზე გორმლიმერული მჭიდას მიღება.

საცდელ ნიმუშად აღებული იქნა მდ. დურუჯის ხეობაში აქტივულირებული ნაშალი თიხური ფიქლების ნატანი, რომელთა ნამატი ყოველწლიურად 500 ათას ტონას აღწევს და რომელთა შესაძლო ადგილიდან დაძვრა ღვარცოფის შემთხვევაში ეპოლოგიური კატასტროფით ემუქრება ქ. ყვარელს და მის მიმდებარე ტერიტორიას [13, 14].

მინერალოგიური შემადგენლობით მდ. დურუჯის ფიქლების ნაშალი ქანები არის პიდროქარსების, მუსკოვიტის, ბიოტიტის, პირიტის, ლიმონიტის, კვარცის, აფიტის, სერიციტის, კალიტის, პლაგიოკლაზის, ორთოკლაზის, ქლორიტის და თიხური ფიქლების აგრეგატების ნარევი.

ცხრილში 1, მოცემულია თიხური ფიქლების ქიმიური შემადგენლობა.

## ცხრილი 1

მდ. დურუჯის თიხური ფიქლების ქიმიური შემადგენლობა, მას. %

ხურებ. დანა- კარგი	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
0.40	59.95	1.02	17.3	5.8	1.3	0.26	0.21	1.53	2.43	0.30	2.2	2.2

ორგანული ნაერთები - 2.6%

ჰუმუსი - 1.85%

დიფერენციალურ-თერმული ანალიზის მრუდებზე (ნახ. 1) 110-120°C ინტერვალში ადგილი აქვს მექანიკურად მიერთებული წყლის აორთქლებას, 440-740°C ფარგლებში ადინიშნება წონის მნიშვნელოვანი ქლება 3.5 %-მდე, რაც ადსორბციული და ჰიდრატული წყლის დაკარგვას, ასევე ორგანული ნაერთების ამოწვას უკავშირდება. 650-740°C ტემპერატურულ ინტერვალში ადინიშნება ენდოეფექტი, რაც, სავარაუდოდ, თიხური მინერალების დეპიდრატაციის, კრისტალური სტრუქტურის დაშლას და აქტიურ - ამორფულ ფაზაში მათ გადასცლას უკავშირდება.

როგორც დიფერენციალურ-თერმული ანალიზის მრუდებიდან ჩანს, ფიქლების კალცინირების - თერმული დამუშავების პროცესში აქტიური ტემპერატურული უბანი შემოიფარგლება 600-800°C ინტერვალით. აქედან გამომდინარე, შემდგომი კვლევების მიზნით, მოხდა თიხური ფიქლების თერმული დამუშავება რამდე-

ნიმე სერიად - 600, 700 და 800°C ტემპერატურებზე 2 და 3 საათის დაყოვნებით მუფელის ღუმელში.

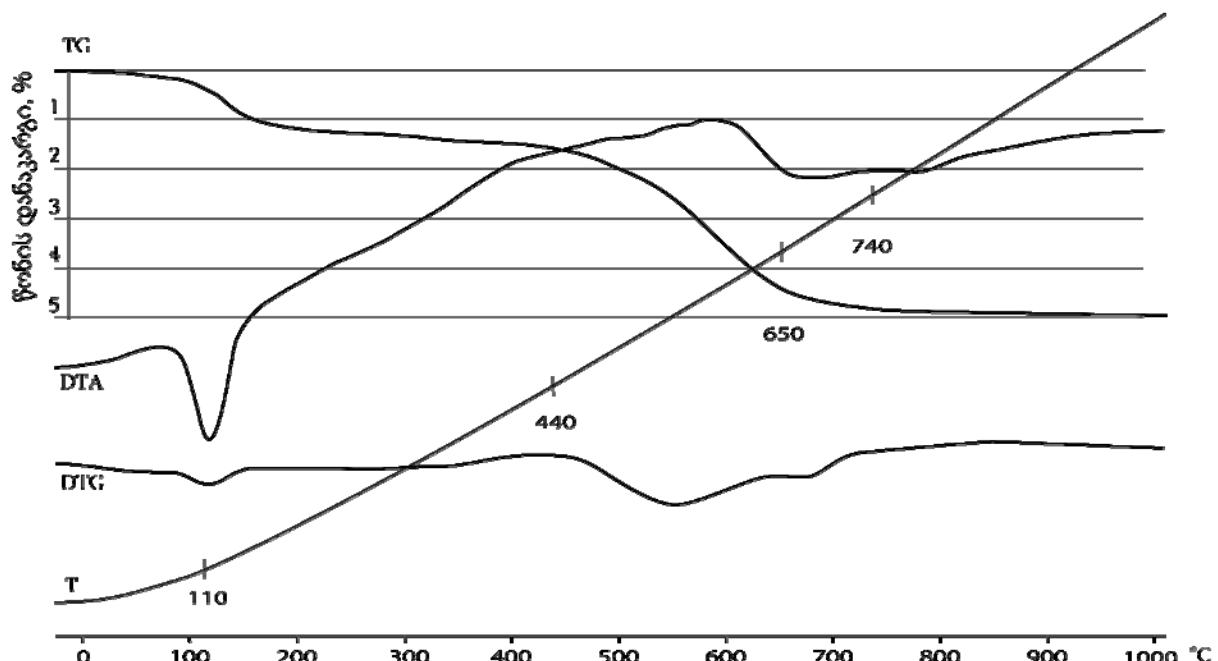
კალცინირების შედეგად ფაზური გარდაქმნების დასაფიქსირებლად ჩატარდა მიღებული პროდუქტების რენტგენოსტრუქტურული ანალიზები.

რენტგენოგრამებზე (ნახ. 2) კარგად იკვეთება მასალის ფაზური გარდაქმნები: №1 რენტგენოგრამაზე (ნატურალური თიხური ფიქლი) აღინიშნება კვარცი (4.25, 3.34, 2.454, 2.285, 2.238, 2.128, 2.000, 1.985, 1.817 Å); თიხური მინერალი ქლორიტი (14.14, 7.08, 4.73, 3.54, 2.88, 2.383 Å); ქარსი (9.96, 4.96, 2.564, 2.000 Å); Ca-Na-იანი მინდვრის შპატი (4.03, 3.78, 3.67, 3.20, 2.954, 3.000, 2.9300, 2.395 Å); №2 და №3 რენტგენოგრამებზე (600°C-ზე კალცინირებული თიხური ფიქალი 2 და 3 სო დაყოვნებით) ქლორიტისა და ქარსის რაოდენობა მცირდება და წარმოიქმნება რენტგენ

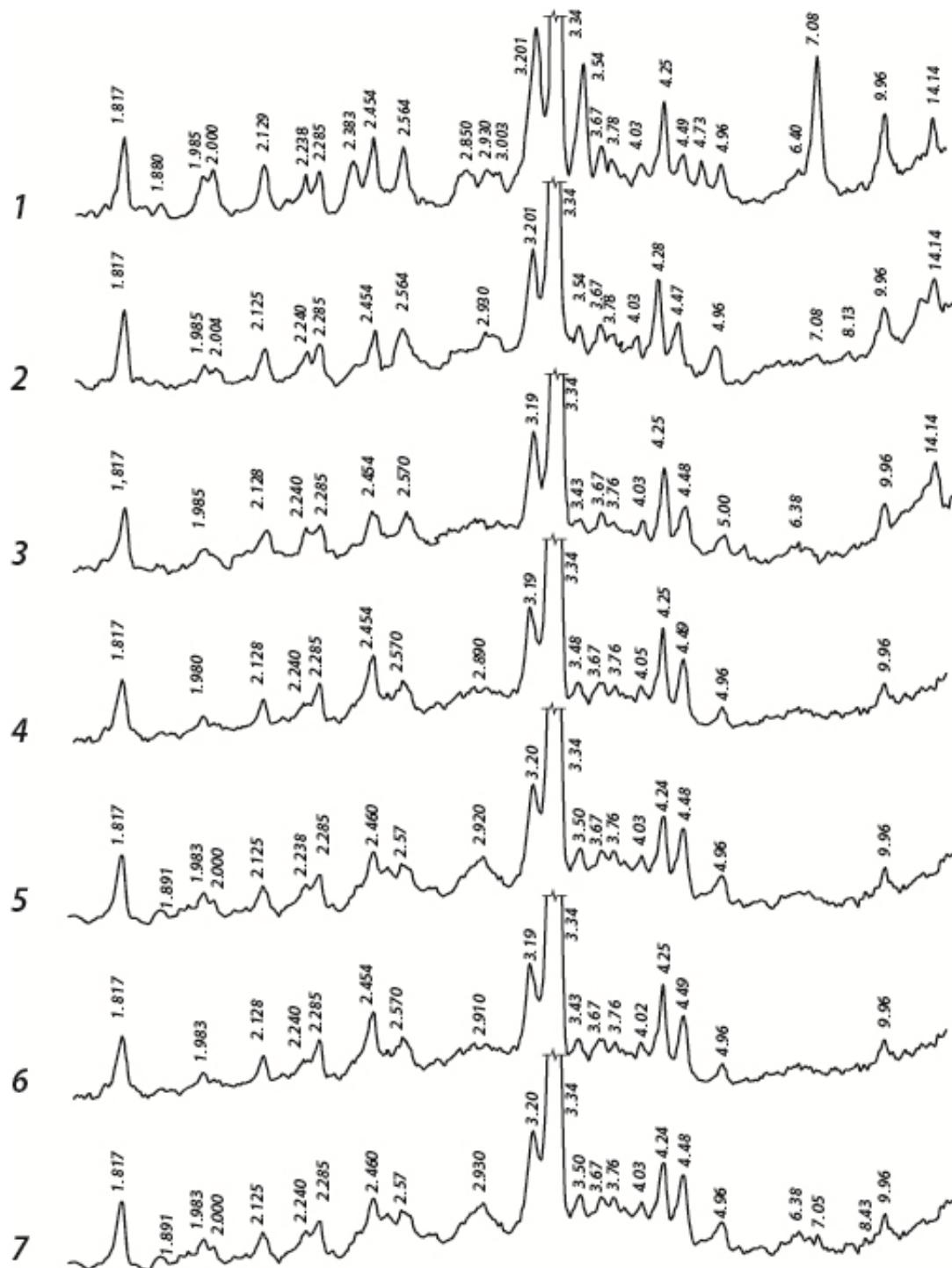
ნოამორფული ფაზა - რენტგენოგრამა იძენს ამობურცულ ფორმას. №4 და №5 რენტგენოგრამებზე ( $700^{\circ}\text{C}$ -ზე კალცინირებული თიხური ფიქალი 2 და 3 სთ დაყოვნებით) თიხური მინერალი მთლიანად ქრება, ხოლო ქარსის რაოდენობა კიდევ უფრო მცირდება, ხოლო ამორფული ფაზის რაოდენობა - იზრდება; №6 და №7 ( $800^{\circ}\text{C}$ -ზე კალცინირებული თიხური ფიქალი 2 და 3 სთ დაყოვნებით) მსგავსია №4 და №5 რენტგენოგრამების.

რენტგენოფაზურ ანალიზებზე დაყრდნობით შეიძლება ითქვას, რომ  $600^{\circ}\text{C}$ -ის ზევით იწყება თიხური მინერალების კრისტალური კარგასის

დაშლა (პიდრატული წყლის დისოციაცია) და წარმოიქმნება  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  და  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ამორფული - აქტიური ფორმით. ტემპერატურის ზრდასთან ერთად  $800^{\circ}\text{C}$ -მდე თიხური მინერალების ამორფულია გრძელდება. მინერალ მეტაკაოლინის დაფიქსირება რენტგენოფაზური ანალიზით შეუძლებელია მისი ამორფული აგებულების გამო. თუმცა არაპირდაპირი გზით - ქიმიური ანალიზის [15] მეშვეობით შესაძლო გახდა აქტიური - რეაქციის უნარიანი  $\text{SiO}_2$ -ის შემცველების ზრდის კინეტიკის დაფიქსირება კალცინირების ტემპერატურისა და ხანგრძლივობის მიხედვით (ცხრილი 2).



ნას. 1. მდ. დურუჯის თიხური ფიქლების  
დიფერენციალურ-თერმული ანალიზის მრუდები



ნახ. 2. მდ. დურუჯის თიხერი ფიქლების რენტგენოგრამები:

- 1 - ნატურალური (გამოუწვევი); 2 - კალცინირებული  $600^{\circ}\text{C}$ -ზე 2 სთ დაყოვნებით; 3 - კალცინირებული  $600^{\circ}\text{C}$ -ზე 3 სთ დაყოვნებით; 4. კალცინირებული  $700^{\circ}\text{C}$ -ზე 2 სთ დაყოვნებით; 5 - კალცინირებული  $700^{\circ}\text{C}$ -ზე 3 სთ დაყოვნებით; 6 - კალცინირებული  $800^{\circ}\text{C}$ -ზე 2 სთ დაყოვნებით; 7 - კალცინირებული  $800^{\circ}\text{C}$ -ზე 3 სთ დაყოვნებით

## ცხრილი 2

**აქტიური  $\text{SiO}_2$ -ის შემცველობის ზრდის კინეტიკა კალცინირების  
ტემპერატურის მიხედვით, მას. %**

№	კალცინირების მაქსიმალური ტემპერატურა, °C	დაყოვნება მაქსიმალურ ტემპერატურაზე, სთ	აქტიური $\text{SiO}_2$ -ის შემცველობა, მას. %
1	კალცინირების გარეშე	-	10.21
2	600	2	16.88
3	600	3	20.64
4	700	2	26.77
5	700	3	21.00
6	800	2	26.93
7	800	3	19.56

ამრიგად, მაქსიმალური რაოდენობით აქტიური  $\text{SiO}_2$  წარმოიქმნება 700-800°C ტემპერატურაზე. ამავე დროს, მნიშვნელობა აქვს მაქსიმალურ ტემპერატურაზე მასალის დაყოვნების ხანგრძლივობას. როგორც ჩანს, 3 სთ დაყოვნების შემდეგ მიღის ახლად წარმოქმნილი მინერალის - ჟეტაკაოლინის გამკვრივება და ის ნაკლებად რეაქციისუნარიანი ხდება. გამოიკვეთა თიხეური ფიქლების კალცინირების ოპტიმალური რეჟიმი: 700-დან 800°C-მდე გამოწვა 2 სთ დაყოვნებით (მეტი ხანგრძლივობით დაყოვნება, ალბათ, ეკონომიკურადაც არ არის მიზანშეწონილი).

გეოპოლიმერული მჰიდების დასამსადგელად გამოყენებული იქნა იტალიური წარმოების მეტალურგიული ქარხნის გრანულირებული წილა და კალცინირებული (მოდიფიცირებული 800°C-ზე 2 სთ დაყოვნებით) თიხეური ფიქალი. შეირჩა შემდეგი კომპოზიციები:

№1. გ.წ. – 100%

№2. გ.წ. – 50 % + თ.ფ.ნ. – 50%

№3. გ.წ. – 75 % + თ.ფ.კ. – 25%

№4. გ.წ. – 50 % + თ.ფ.კ. – 50%

№5. გ.წ. – 25 % + თ.ფ.კ. – 75%

(შენიშვნა: გ.წ. - გრანულირებული წილა, თ.ფ.ნ. - თიხეური ფიქალი ნატურალური, თ.ფ.კ. - თიხეური ფიქალი კალცინირებული).

მასალები იფქვებოდა ლაბორატორიულ ბურთულებიან წისქვილში 1 სთ. განმავლობაში. მიღებულ ნარევს ემატებოდა 30%-იანი კონცენტრაციის  $\text{NaOH}$ -ის ხსნარი ჭიდას ნორმალური კონსისტენციის ცომის მიღებამდე.

დაყალიბდა  $2\text{X}_2\text{X}_2$  სტ ზომის ნიმუშები, რომელთა ნაწილი მყარდებოდა ჰაერზე, ნაწილი წყალში და ნაწილი ჰაერ-ტენიან გარემოში  $+20^\circ\text{C}$  ტემპერატურაზე. ნიმუშების ფიზიკურ-მექანიკური ტესტირების შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 3.

## ცხრილი 3

**გეოპოლიმერული მჰიდების  
ფიზიკურ-მექანიკური ტესტირების შედეგები**

№	ხედრითი ზედაპირი, $\text{b}^2/\delta$	ცომის ნორმალური კონსისტენცია, %	სიმტკიცე კუმშვაზე 28 დღე-დამის შემდეგ გამყარების პირობების მიხედვით, კგ/ სტ <sup>2</sup>		
			ჰაერზე	წყალში	ჰაერ-ტენიან გარემოში
1	8550	29.1	550	350	400
2	9055	27.5	228	170	185
3	8700	29.1	560	360	376
4	8050	30.0	640	440	475
5	8200	30.8	630	380	420

როგორც ცხრილიდან ჩანს, კალცინირებული თიხური ფიქლების დამატებით გრანულირებულ წილასთან, მიღებული გეოპოლიმერული მჭიდრების სიმტკიცე მატულობს, ამასთან, როგორც ეს მოსალოდნებლი იყო, ჰაერზე გამყარების პირობებში სიმტკიცე უფრო მაღალია, ვიდრე ჰაერზენიან გარემოში და ბოლოს, უფრო ნაჯლები - წყალში.

### 3. დასკვნა

მიღებული შედეგები ადასტურებს კალცინირებული თიხური ფიქლების უნარს გრანულირებულ წილასთან ერთად აქტიურად შევიდგს რეაქციაში ტუბე კომპონენტთან და წარმოქმნას გეოპოლიმერული მჭიდრა მასალები, რასაც კალცინირების შედეგად მეტაგაოლინის წარმოქმნა განაპირობებს.

### ლიტერატურა

1. Sialite technology – sustainable alternative to Portland cement//H. Sun, R. Jain, K. Nguyen, J. Zuckerman/Clean Techn. Environ. Policy. DOI 10.1007/s10098-009-0258-Published online 29 Sept 2009 ([www.springerlink.com](http://www.springerlink.com)).
2. Корнеев В. И., Брыков А. С. Перспективы развития общественотельных вяжущих веществ. Геополимеры и их отличительные особенности. Ж. Цемент и его применение. Март-апрель, Москва, 2010, стр. 51-55.
3. Davidovits J. Soft Mineralurgy and Geopolymers // In proceeding of Geopolymer 88 International Conference, the Université de Technologie, Compiègne, France. 1988. p. 49 – 56.
4. Davidovitz J. Geopolymer. Chemistry and applications. Saint-Quentin: Institute Geopolymer, 2008.– 592 pp.
5. Geopolymer technology: the current state of the art // P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J.L. Provis и др. / J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 2917–2933.
6. Weng L., Sagoe-Crentsil K. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis//J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 2997–3006.
7. Siddigye R., Klaus I, Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete. *Applied Clay Science*. 2009. Vol. 43. No. 3-4. Pp. 392-400.
8. Брыков А.С. Метакаолин/[Цемент и его применение. 2012. № 7-8. С. 36-41.
9. Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media// Ch. Panagiotopoulou, E. Kontori, Th. Perraki, G. Kakali / J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 2967–2973.
10. Гайфуллин А.Р., Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р. Влияние добавок глинитов в портландцемент на прочность при сжатии цементного камня // Инженерно-строительный журнал, 2015. №7. С. 66-73.
11. E. Shapakidze, R. Skhvitaridze, I. Gejadze, V. Maisuradze, M. Nadirashvili, E. Khuchua. Study of Alluvium Shales (Falling Rocks of Caucasian Ridge, Generated as a Result of Sill-Mudflows), as a Pozzolanic Additive for Cement. Journal of Georgian Ceramists Association "Ceramics", #1(35), Tbilisi. 2016. [www.ceramics.gtu.ge](http://www.ceramics.gtu.ge)
12. ე. შავაქიძე, მ. ნადირაშვილი, ვ. მაისურაძე, ი. გეჯაძე, ე. ხუჭუა, თ. პერაშვილი. ახალი სახის მჭიდრების - გეოპოლიმერების მიღების შესაძლებლობის კვლევა ბრძმედის ნაყარი წილის და ბუნებრივი ქანის საფუძველზე. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, თბილისი. 2016. გ.42, №2, გვ. 206-211. [www.tech.caucasus.net](http://www.tech.caucasus.net)
13. Sarukhanishvili , R. Skhvitaridze , E. Shapakidze , M. Kapanadze , T. Loladze and others. Innovative Solution of Utilization of the Clay Slates Accumulated in the Gorge of the River Duruji. IBSU Journal of Technical Science and Technologies. 2016. Vol 5, No 2, 27-32. [jst@ibsu.edu.ge](mailto:jst@ibsu.edu.ge)
14. ე. შავაქიძე, რ. სხვიტარიძე, ლ. გაბუნია, ი. ქამუშაძე, ი. გეჯაძე. მოსალოდნებლი "თიხაფიქალური ეკოლოგიური კატასტროფა" და მისი პრევენციის ტექნოლოგიური გზები. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, თბილისი, 2014. გ.40, 2-3, გვ. 231-234.
15. BS EN 196-2:2013. Method of testing cement. Chemical analysis of cement.

UDC 666.952

## DEVELOPMENT OF GEOPOLYMERIC BINDING MATERIALS BASED ON THE CALCINATED SHALES

E. Shapakidze, M. Nadirashvili, V. Maisuradze, I. Gejadze, T. Petriashvili, M. Avaliani,  
G. Todradze, E. Khuchua

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, 1, Chavchavadze Ave., 0179 Tbilisi, Georgia

E-mail: elena.shapakidze@tsu.ge

**Resume:** *Goal.* Cement production considered one of the most energy - and material-intensive in the world industry, thereby causing irreparable harm to the environment. Because of this, the efforts of the world science long been aimed on creating alternatives to Portland cement – clinkerless binding materials. The geopolymers belonging to a new type of construction materials which production is not associated with high-temperature synthesis considered as such substitute.

One of the main components for the production of geopolymers is metakaolin, which obtained by calcination of minerals of the kaolinite group or kaolin clays at 500-800°C. World reserves of these materials are limited and of particular interest is the production of metakaolin from shale.

The research objective is: a) development of the mode of calcination of shales for the purpose of obtaining the maximum quantity of a metakaolin; b) development the geopolymeric binding materials on the basis of the calcinated shales.

**Method.** In the course of the researches methods of chemical, X-ray diffraction and DTA analyses have been applied. Calcination of shales was made in the muffle furnace at temperatures of 600, 700 and 800°C with endurance 2 - 3 hours. Physical-mechanical testings of geopolymeric binders were made on samples of cubes of 2X2X2 cm in size which part hardened on air, a part - in water, a part - in the air-damp environment at a temperature of +20°C.

**Result.** The mode of calcination of shales, for the purpose of synthesis of the maximum quantity of a metakaolin is developed. The geopolymeric binders on the basis of the calcinated shales are received.

**Conclusion.** At addition of the calcinated shales to the granulated slag durability of geopolymeric material increases. At the same time, durability of the samples hardening on air is higher, than at the samples hardening in air-damp conditions, and most less at the samples hardening in water.

**Key words:** Geopolymer; Metakaolin; Shale; Calcination; Clinker-less cement; Granulated slag.

---

# შ ტ ნ ა პ ს ი

ზ. კოვზირიძე. მასალათა მექანიკური მახასიათებლების დამოკიდებულების ფორმულა მატრიცაში პრისტალურ ფაზაზე .....	3
ზ. კოვზირიძე, ნ. ნიუარაძე, გ. ტაბატაძე, ნ. დარახველიძე, მ. ბალახაშვილი. რჩაპლიული შეცხოვის მეთოდით სიალონების კომარზიტების მიღება SiC-B <sub>4</sub> C-Si-Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> სისტემაში მეტალოიდებული და აზოტირების პროცესებით .....	13
მ. ნეფარიძე, ნ. გელოვანი, გ. პატარიძე, რ. გოცირიძე. ველური და კულტივირებული თხილის (CORYLUS AVELLANA), ნუშის (PRUNUS DULCIS) და კაპლის (JÚGLANS RÉGIA) ნაყოფებიდან მიღებული ზეთოვანი ნივთიერებების გამოხდა კერამიკული მემბრანებით .....	18
ა. სარუხანიშვილი, გ. გორდელაძე, თ. კენჭოშვილი. სტრუქტურული ინგრედიენტების ადიტიურობის მეთოდით ძოვის ჯგუფის მინერალების თერმიული მუდმივების გათვალა .....	25
ე. შავაქიძე, მ. ნადირაშვილი, ვ. მაისურაძე, ი. გეჯაძე, თ. პეტრიაშვილი, მ. ავალიანი, გ. თოდრაძე, ე. ხუჭუა. ბეოპოლიმერული მჰიდების მიღება კალცინირებული თიხეური ვიქლების საცუდველზე .....	31

# CONTENTS

<b>Z. Kovziridze.</b> THE FORMULA OF DEPENDENCE OF MECHANICAL CHARACTERISTICS OF MATERIALS ON CRYSTALLINE PHASE COMPOSITION IN THE MATRIX .....	3
<b>Z. Kovziridze, N. Nijaradze, G. Tabatadze, N. Darakhvelidze, M. Balakhashvili.</b> OBTAINING OF SIALON-CONTAINING COMPOSITES IN THE SIC-B <sub>4</sub> C-SI-AL-AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SYSTEM BY THE METHOD OF REACTIVE SINTERING THROUGH METALLOTHERMIC AND NITRIDING PROCESSES .....	13
<b>M. Neparidze, N. Gelovani, G. Pataridze, R. Goziridze.</b> PURIFICATION OF OILY SUBSTANCES OBTAINED FROM FRUITS OF WILD AND CULTIVATED HAZELNUT, (CORYLUS AVELLANA), ALMONDS (PRUNUS DULCIS) AND WALNUT (JÚGLANS RÉGIA) WITH CERAMIC MEMBRANES .....	18
<b>A. Sarukhanishvili, V. Gordeladze, T. kenchoshvili.</b> CALCULATION OF THERMAL CONSTANTS OF POMEGRANATE MINERALS BY THE METHOD OF ADDITIVITY OF STRUCTURAL INGREDIENTS.....	25
<b>E. Shapakidze, M. Nadirashvili, V. Maisuradze, I. Gejadze, T. Petriashvili, M. Avaliani, G. Todradze, E. Khuchua.</b> DEVELOPMENT OF GEOPOLYMERIC BINDING MATERIALS BASED ON THE CALCINATED SHALES .....	31

**kompiuterul i uzrunvel yofa x. ungi aZis  
redaqtori m. kal andaže**

**saqarTvel os keramikosTa asociacia 2007 wl i dan  
gawevri anda keramikosTa msofi i o federaci aSi**

**saqarTvel os keramikosTa asociacia 2002 wl i dan evropis  
keramikosTa asociaci s wevria**

**saqarTvel os keramikosTa asociacia daarsda 1998 wel s  
Jurnal i daarsda 1998 wel s**

**Jurnal Si statiebi i bewdeba qartul , ingl isur, germanul da rusul enebze**

**gamoqveynebul i masal is avtorebi pasuxismgebel ni arian moyvani l i fagtebis,  
ci tatebis da sxva monacemebis SerCevasa da sizusteze, aseve Ria publ ikaci aSi  
kanoni T akrZal ul i monacemis gaxmaurebaze.**

**redaqcias SeuZI ia gamoqveynos masal ebi ise, rom ar iziarebdes avtoris  
Sexedul ebebs.**

**Авторы публикуемых материалов несут ответственность за подбор и точность приведенных фактов, цитат и других сведений, а также за неразглашение сведений, запрещенных законом к открытой публикации.**

**Редакция может публиковать материалы, не разделяя точку зрения автора.**

**Authors of the published materials are responsible for choice and accuracy of adduced facts, quotations and other information, also for not divulging information forbidden open publication.**

**Publishing material the editorial board may not share the views of the author.**

**Tbilisi, "keramika", Vol. 20. 2(40). 2018  
masal is gadabeli vdivas Jurnal is mi Ti Teba aucil ebel ia  
ТБИЛИСИ, "КЕРАМИКА", Vol. 20. 2(40). 2018  
При перепечатке ссылка на журнал обязательна  
TBILISI, "CERAMICS", Vol. 20. 2(40). 2018  
Reference of magazine is obligatory on reprinting**

**pirobiTi nabeWdi Tabaxi 2,5. tiraji 50 egz., fasi saxel Sekrul ebo.**

**saqarTvel os keramikosTa asociacia, Tbilisi, kostavas 69, tel : 233-53-48, Sida 62-39,**

**E-mail: kowsiri@gtu.ge, z. kovzirize**

**<http://www.ceramics.gtu.ge>**

---

---