

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
ქიმიური ტექნოლოგიის და მეტალურგიის ფაკულტეტი
სილიკატების ტექნოლოგიის მიმართულება (№35)

სტუ-ს საგრანტო

პროექტი №28

პროექტის დასახელება

თერმიულად მდგრადი კვლის ფაიფურის და მხატვრული
მინანქრების სინთეზი ალგილობრივი ნედლეულების
გამოყენებით

(დამამთავრებელი ანგარიში)

პროექტის ხელმძღვანელი და მენეჯერი
პროფესორი

————— გურამ გაფრინდაშვილი

თბილისი, 2014

სარჩევი

1. შესავალი	3
2. თავი 1. ლიტერატურული მიმოხილვა	7
1.1. მინანქრების ტექნიკის ისტორიული განვითარება	7
3. თავი 2. თერმიულად მდგრადი ძვლის ფაიფურის და კორდიერიტის სინთეზში გამოყენებული მასალის კვლევა	14
2.1. ტყიბულის კაოლინური და არგილიტური თიხები	14
2.2. ოზურგეთის კაოლინიზირებული ტრაქიტი	18
2.3. ფარაენის პერლიტი	23
2.4. ძირულის თაღკი	26
2.5. გუდაურის კვარცი	27
2.6. ქისათიბის დიატომიტი	28
2.7. ძვლის ნაცარი	30
2.8. თერმიულად მდგრადი ძვლის ფაიფურის ძირითადი მახასიათებლების დადგენა	33
2.9. კრისტალური ფაზების წარმოქმნის თერმოდინამიკური ანალიზი სისტემაში $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ თაღკის დამატებით	36
2.10. კორდიერიტის კერამიკა	40
2.11. კრისტალურ ფაზათა წარმოქმნის თერმოდინამიკური ანალიზი კორდიერიტის სინთეზის პროცესში	41
4. თავი 3. მინანქრის სინთეზი	47
3.1. ფლიუსების სინთეზი	47
3.2. პიგმენტების სინთეზი	50
3.3. მინანქრის შეღებვის (გაფრიტების) პროცესები	56
3.4. დაძაბულობა მინანქარში	58
3.5. მინანქარში თმისებური ბზარების (ცეკი) წარმოქმნის მიზეზები	62
5. დასკვნები	67
6. გამოყენებული ლიტერატურა	69

მე არ დამრჩა არაფერი გარდა,
ჩემი პატიოსნების, მუნდირის, ხმლის
და ძვლის (სამეფო) ფაიფურის.

ფრიდრიხ მეორე დიდი

შესავალი

ცნობილია, რომ ძვლის ფაიფური პირველად გამოიგონეს დიდ ბრიტანეთში 1780 წელს სერ სპოუდის მანუფაქტურაში. მისი შედგენილობა და წარმოების ტექნოლოგია მრავალი წლების განმავლობაში მკაცრად იყო გასაიდუმლოებული, ვინაიდან „თეთრ ოქროზე“, „სამეფო ფაიფურზე“ დიდი მოთხოვნილება იყო მისი განსაკუთრებული სითეთრის, მაღალი გაჭვირვის და მცირე სისქის გამო.

განსხვავებით ტრადიციული ფაიფურისგან, როგორცაა მაგარი და რბილი, ძვლის ფაიფურს ახასიათებს განსაკუთრებული სტრუქტურა, რაც განსაზღვრავს მის მაღალ ესთეტიკურ მხარეს იმის გამო, რომ მისი კაზმის შედგენილობაში სხვა კომპონენტებთან ერთად ~ 50% შედის მსხვილფეხა საქონლის ძვლის ნაცარი, ხოლო ეს უკანასკნელი ძირითადად შეიცავს ჰიდროქსილაპატიტს – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

ძვლის ფაიფურის მწარმოებელი ქვეყნებია: ინგლისი, გერმანია, იაპონია, ჩინეთი, საფრანგეთი, აშშ, რუსეთი, ლიტვა და სხვა.

მიუხედავად მაღალი დეკორატიულ-ესთეტიკური მხარეებისა, ძვლის ფაიფური საერთოდ ხასიათდება დაბალი თერმიული სიმტკიცით, რაც ართულებს მისი გამოწვის თერმიულ რეჟიმს და ხშირად მიზეზია გაციების პერიოდში ე.წ. „გაციების ბზარების“ დიდი რაოდენობით წარმოქმნისა. ამდენად აღნიშნული მოვლენა საერთაშორისო პრობლემაა და დღემდე გადაწყვეტილი არ არის. ამავე დროს ჩვენთვის ტიხრული მომინანქრების ფუძედ ძვლის ფაიფურის გამოყენების შემთხვევაში მის თერმიულ მდგრადობას გადამწყვეტი მნიშვნელობა ენიჭება.

წინასწარი ლაბორატორიული გამოკვლევებით (კვლევითი სამუშაოები გრძელდება) ახალი შედგენილობის, მაღალი თერმიული მდგრადობის ძვლის ფაიფური მინერალ კლინოენსტატიტის შემცველობით შესაძლებელია მკვეთრად გაავაუმჯობესოთ ძვლის ფაიფურის დაბალი თერმიული სიმტკიცე. ფაიფურის შედგენილობაში გამოყენებული იქნება მხოლოდ ადგილობრივი ნედლეული –

ძვლის ნაცარი, გურნის კაოლინი, ოზურგეთის კაოლინიზირებული ტრაქტი, გუდაურის კვარცი, ძირულის თაღკი.

ნაშრომში განხილულია აგრეთვე სილიკატურ სისტემებში, კერძოდ მინისებურ დამფარავებში კრისტალური და ამორფული კვარცის გავლენა თერმიულ მდგრადობაზე, რაც ასევე დამოკიდებულია მინანქარში დაძაბულობის ძალების არსებობასთან და ბზარების მიმართ მიდრეკილებასთან.

მხატვრული მინანქრების კაზმის შედგენილობაში მთავარი ოქსიდი კაუმიწაა, რომელიც უპირველესი კომპონენტია მინისებური ფაზის წარმოსაქმნელად, კვლევის მიზანი იყო დაგვედგინა SiO_2 სხვადასხვა ფორმის გავლენა მინანქრის ელასტიკურობის ხარისხზე. შევისწავლეთ კრისტალური და ამორფული კვარცი ქისათიბის დიატომიტის სახით, რომლებიც საცდელ კაზმებში შევიყვანეთ ერთნაირი რაოდენობით და გრანულომეტრიით (3600 ხვ/სმ²).

წინასწარი კვლევებით დადგენილია სილიკატურ სისტემებში კრისტალური და ამორფული კვარცის გავლენა დაძაბულობისა და თმისებრი ბზარების წარმოქმნის მიმართ. ძირითადი მიზეზი მინისებურ დამფარავებში ბზარების გაჩენისა არის მინანქრის და საფენის არა სხვადასხვა ხაზობრივი გაფართოების კოეფიციენტი, არამედ თვით მინანქრის მიკროსტრუქტურა ანუ კრისტალური მესერის არსებობა მინანქრის კაზმის მთავარ კომპონენტ-კაუმიწაში, რომელიც მინის სრული გაჯერების შემდეგ ამცირებს მის ელასტიკურობას და ზრდის მიდრეკილებას ბზარების წარმოქმნის მიმართ.

ნებისმიერი დატვირთვის შემთხვევაში დაძაბულობის განვითარება, აგრეთვე ბზარებისა და კვარცის მარცვლების ირგვლივ დაძაბულობებისა და ბზარების განვითარება ბლოკირებული იქნება დიატომიტის ფორებში ენერჯის დისიპაციით. ეჭვს არ იწვევს, რომ მინანქრის დანაფარში ტისრების არსებობა ასევე ხელს შეუწყობს დაძაბულობის განვითარების ბლოკირებას.

ცნობილია, რომ კერამიკის თერმომდგრადობა განპირობებულია ფიზიკური, ქიმიური, მექანიკური და თბური თვისებების კომპლექსით, ასევე ნაკეთობების ფორმით და ელექტრული დატვირთვის ხასიათით.

ექსპლოატაციის პირობებზე დამოკიდებულებით, კერამიკული მასალების თერმოდარტემებისადმი მდგრადობის კრიტერიალური შეფასება მიზაშეწონილია მათი გამოცდის საშუალებით განხორციელდეს.

სითბური დატვირთვის, ასევე თერმოდარტემებისადმი მდგრადობის შეფასებისა და ფიქსაციისათვის ნაცად მეთოდებად ითვლება გახურებული

ნიმუშების მკვეთრი გაციება ჰაერზე, წყალსა და მარილიან აბაზანებში, წვის პროდუქტების გარემოში, ნიმუშების მკვეთრი გაცხელება ღუმელებსა და სპეციალურ სტენდებზე.

ტემპერატურული ველის შეცვლისას თერმოსტრუქტურული დაძაბულობების გამოწვევა ხდება ჰეტეროგენული სისტემის თუნდაც ერთი ფაზის თერმული გაფართოების ანიზოტროპიით, არაკუბური კრისტალურ მესერიანი მასალის თერმული გაფართოების კოეფიციენტის ანიზოტროპიით, ჰეტეროგენულ სისტემებში მეზობელი ფაზების ხაზოვანი თერმული გაფართოების კოეფიციენტების განსხვავებით, ფაზური გარდაქმნებით, რომელთაც ახლავთ ფაზათა ხვედრითი მოცულობების ცვილება. მიკროსტრუქტურული ანიზოტროპია და მასალის მექანიკური თვისებების არაერთგვაროვნება მოქმედებენ თერმოსტრუქტურული დაძაბულობების მნიშვნელობებზე.

თუ დავეყრდნობით ლიტერატურაში ასევე მონაცემებს იმის თაობაზე, რომ თერმოდარტემისადმი მდგრადი მასალების მისაღებად კაზმს უნდა ახასიათებდეს კომპონენტთა თვისებების არაერთგვაროვნება, მარცვლოვანი შედგენილობის მრავალფეროვნება და ა.შ. მიღებულ მასალებს, ფაზური შემადგენლობის არაერთგვაროვნების მიუხედავად, შესაძლებელია ახასიათებდეს თერმოდარტემებისადმი მაღალი მედეგობა.

მიუხედავად ზემოაღნიშნული თეორიული საკითხების რიგ შემთხვევებში გადაწყვეტისა და მათი პრაქტიკაში დანერგვისა, დღემდე სრულყოფილად არაა დადგენილი და პრობლემად რჩება დაძაბულობის ძალების გავლენა სილიკატურ მასალებში მათ საექსპლოატაციო პარამეტრებზე. ერთ-ერთ უმნიშვნელოვანეს საკითხად მიგვაჩნია სილიკატურ პროდუქციაში სხვადასხვა სახის ბზარების წარმოქმნის პირობები – რა გავლენას ახდენს მასზე მასებში შემავალი ოქსიდების ფაზათა წარმოქმნის დინამიკა. კრისტალურ და მინისებურ ფაზებს შორის მიმდინარე გარდაქმნების კინეტიკა, მყარი და სტაბილური სტრუქტურის მისაღწევად იმ დაძაბულობების შემცირება, რომლებიც ბზარების წარმოქმნას უწყობენ ხელს და ა.შ.

აღნიშნული პრობლემა ჩვენს კვლევებში გავითვალისწინეთ, ამიტომ ყურადღება გავამახვილეთ კრისტალური და ამორფული SiO_2 –ის მიმართ, ვინაიდან კაჟმიწა, როგორც სილიკატური სინთეზის ძირითადი ოქსიდი უდიდეს გავლენას ახდენს ყველა იმ რთულ პროცესებზე, რომლებიც მიმდინარეობს კრისტალური და მინისებური სტრუქტურის მქონე მასალებში.

აქტუალურია ახალი ეფექტური ტექნოლოგიური პროცესების დამუშავება, რაც საშუალებას მოგვცემს გამარტივებული ხერხით მივიღოთ მაღალი ხარისხის პროდუქტი. მიზნის მისაღწევად ტიხრული მინანქრის ფუძედ გამოყენებული ლითონი შეიცვალა თერმულად მდგრადი ძვლის ფაიფურით, ვინაიდან ასეთი ფაიფური უმაღლესი სითეთრისაა, რაც აუცილებელია კაშკაშა და ნათელი ფერის მინანქრების მისაღებად.

ტიხრული კერამიკის ფუძის სინთეზი დაკავშირებულია რიგ სიძნელეებთან, განსაკუთრებით თერმული მდგრადობის გაზრდის მიმართულებით რაც საშუალებას მოგვცემს მნიშვნელოვნად გავამარტივოთ ტექნოლოგიური პროცესები.

თავი 1. ლიტერატურის მიმოხილვა

1.1. მომინანქრების ტექნიკის ისტორიული განვითარება

მინანქარი - ხელოვნების საკრალური სახეა. როცა 5000 წლის წინათ ძველი ეგვიპტის მხატვრებმა გამოიგონეს მინანქარი ისინი ცდილობდნენ შეექმნათ ბუნებრივი ძვირფასი ქვების (შპინელი, ლაზურიტი, აზურიტი, ამეთვისტო, ძოწი, ფირუზი, ზურმუხტი, მალაქიტი, ოპალი, ნეფრიტი, ცირკონი, ალექსანდრიტი და სხვა) ანალოგი ისეთივე მოელვარე, კრიალა, შექმოციმციმე და „უთვალავი ფერებით“ (შ.რუსთაველი) შემკობილი.

ჯერ კიდევ ანტიკური ხანის ადამიანი იყენებდა მათ სამკაულებად და კლდეების მოსახატავად, ხოლო უძველესი ძეგლები ნათელი დადასტურებაა იმისა, რომ ადამიანებმა ისწავლეს ქვების გამოყენება არა მარტო პირველი საიუველირო და გლიპტიკური ნაკეთობების დასამზადებლად, არამედ ტემპერულ საღებავებშიც, რომლის გამოყენების ისტორია 3500 წელზე მეტს ითვლის. დღესაც განცვიფრებას იწვევს ძველი ეგვიპტელების, ასირიელების, ბერძნების და სხვა ხალხების მიერ დამუშავებული კაშკაშა და მდგრადი მინერალური საღებავები. მაგალითად, ცნობილი წარწერები ეგვიპტელი ფარაონების სარკოფაგებზე შესრულებულია ბუნებრივი მინერალებისაგან დამზადებული ტემპერული საღებავებით. პირველ მინერალ-შემღებავებად იყენებდნენ ცარცს. სხვადასხვა ფერის რკინიან ოქრას, ლაზურიტს და სინგურს. ჯერ კიდევ II საუკუნეში ჩვ. ერამდე ძველი ჩინელები გადალახავდნენ რა პამირის უღელტეხილებს, გადადიოდნენ დღევანდელი ყირგიზეთის ტერიტორიაზე, იმისათვის რომ თავიანთ სამშობლოში წაეღოთ იმ დროისათვის ცნობილი საბადოებიდან (ხაიდა რკანი) კინოვარი, რომელიც ბადახშანის ლაზურიტთან ერთად დიდი საქარაგნო გზებით შეჰქონდათ შუა საუკუნეების ევროპაში და ბიზანტიაში. ამ პერიოდში მინერალური საღებავები დამზადებული კინოვარის და ლაზურიტის გამოყენებით ძალიან ძვირად ფასობდა და ვაჭრების საშუალებით იცვლებოდა წონა წონით ბაჯადლო ოქროზე.

ტემპერული საღებავებით ქმნიდნენ თავიანთ უკვდავ ხელოვნების ნიმუშებს აღორძინების პერიოდის გენიალური მხატვრები: ლეონარდო და ვინჩი, მიქელანჯელო, ტიცინი, რაფაელი, კორეჯო და სხვები.

ყველგან, სადაც შეინიშნება კაცობრიობის კულტურის კვალი, ქვის, დანების და ნაჯახების, ძვლის სხვადასხვა საგნების გვერდით, გვხვდება აგრეთვე მინისა და მომინანქრებული მარტივი ნიმუშები.

პირველად სად და როდის მოხდა მომინანქრება, ანუ ფერადი მინა გამდნარ მდგომარეობაში ლითონთან დაკავშირებული, დღემდე უცნობია. ისტორიკოსები ბერძნების და რომაელების სამკაულების აღწერისას მიუთითებენ მინანქრების გამოყენების შესახებ. მაგალითად, მიკენაში (საბერძნეთი) აღმოჩენილი იყო ლითონის ნაკეთობები, რომლებზეც მირჩილულია მინის ფირფიტები შეღებილი ლურჯად. მათი დასკვნით ნაწარმის ასაკი 1425 და 1300 წლებში (ჩვენს ერამდე) უნდა იყოს. ანალოგიური პერიოდებია აგრეთვე კუნძულ კიპრზე ჩატარებული არქეოლოგიური გათხრების შედეგად, დაახლოებით 1200 წ წვენს ერამდე [1,2].

VI ს. (ჩვენს ერამდე) პირველ ნახევარში ბერძნული მოსართავი ნივთები დაფარული იყო თეთრი, მუქი ლურჯი, მუქი მწვანე და მკრთალი ფირუზი ფილიგრანული მინანქრებით.

საინტერესო ნივთები იქნა აღმოჩენილი მიკენის სახელოსნოში, რომელიც მდებარეობდა ფივას სასახლეში (XIV სკ. ჩვ. ერამდე), სადაც ოქროსთან ერთად მუშავდებოდა ფერადი მინებიც. V – II სკ. ჩვ. ერამდე მომინანქრებული ნიმუშები იქნა აღმოჩენილი სამხრეთ რუსეთში, მაგრამ მათი წარმომავლობა ვერ დადგინდა [3].

ტიხრული მომინანქრების პირველი ნიმუშები ჩნდება დაახლოებით 2000 წ წვენს ერამდე, როცა ძვირფას ლითონებში მასიურ ხასიათს იღებს სანაკვეთო ქვების ჩასმის ტექნიკა ეგვიპტესა და საბერძნეთში. სწორედ ამ ტექნიკას ჰქონდა უდიდესი მნიშვნელობა საიუველირო საქმიანობის შემდგომი განვითარებისათვის, ვინაიდან მომზადდა საფუძველი ძვირფასი ლითონების გამდიდრებისა ფერადი მოსაკაზმი მასალებით, ლითონებზე არსებული უჯრები იყო საფეხური, როგორც ქვების ბუდე, უფრო გვიანი ტიხრული და ჭრილური მომინანქრების ტექნიკისათვის.

დადგენილია, რომ ნამდვილი მინანქარი ეგვიპტეში IV საუკ. ჩვ. ერამდე არ არსებობდა, მაშინ როცა ბერძნები უკვე VI საუკ. ჩვ. ერამდე სისტემატიურად დაადნობდნენ მინანქარს ოქროს სამკაულებზე.

მხატვრული მომინანქრების ტექნიკა ცნობილი იყო და განვითარების მაღალ საფეხურზე იდგა, განსაკუთრებით ახალი წელთაღრიცხვის შემდეგ, ბრიტანეთში, საფრანგეთში, გერმანიაში, უნგრეთში, ჩეხეთში, ირანში, ჩინეთში და იაპონიაში.

ძვირფასი ლითონების მომინანქრებულ ნაკეთობებს თვალსაჩინო ადგილი უჭირავს შუა საუკუნეების ქართულ ხელოვნებაში. ოქროს ფუძეზე

დამზადებული მინანქრების ხელოვნებას სავსებით მართებულად მიიჩნევენ ძველი ქართული დეკორაციული ხელოვნების მწვერვალად [4]. დადგენილია, რომ საქართველოსა და ბიზანტიაში მხატვარ-შემსრულებლები იყენებდნენ ტიხრული მომინანქრების ყველაზე რთულ და დახვეწილ ტექნოლოგიებს.

ქართული მინანქრების ნიმუშებს, როგორც რაოდენობრივი თვალსაზრისით, ასევე მხატვრულ-ესთეტიკური ღირებულებით, მსოფლიოში ერთ-ერთი პირველი ადგილთაგანი უჭირავს. მაგრამ ბედის უკუღმართობის გამო მრავალი უნიკალური განძი განადგურებულია ხშირი ომებისა და შემოსევების შედეგად, ასევე გატაცებული და მიმობნეულია მსოფლიოს სხვადასხვა ქვეყნების მუზეუმებში და კერძო პირთა კოლექციებში (ერმიტაჟი, ბერლინის ნაციონალურ, კლიუნის მუზეუმებში, მეტროპოლიტენის მუზეუმსა და სხვა). საყურადღებოა აკად. შ. ამირანაშვილის [5] მოსაზრება იმის შესახებ, რომ ანტიკურ ხანაში ოქროს საუველირო ნაკეთობათა პოლიქრომიაში ფერადი მინა ცვლის ძვირფას და ნახევრადძვირფას ქვებსა და პასტას, „რომ უკვე ჩვ. წელთაღრიცხვის II საუკუნეში ჩნდება პირველი ტიხრული მომინანქრების ნიმუშები“.

რაც შეეხება საქვეყნოდ ცნობილ ხახულის კარედს, რომელიც გვანცვიფრებს თავის გრანდიოზულობით (100-ზე მეტი ფირფიტა, VIII საუკუნიდან მოყოლებული XII საუკუნის ჩათვლით) იგი ტიხრული მომინანქრების მთელი „მუზეუმი“.

ქართული ტიხრული მინანქარი უმაღლესი სინჯის ოქროზე კეთდებოდა (ასევე ტიხრებიც ოქროსაგან მზადდებოდა), იყენებდნენ აგრეთვე ოქროსა და ვერცხლის შენადნობებსაც (ელექტრუმი) [4].

საქართველოში პირველი ტიხრული მინანქრები დათარიღებულია ჩვ. წ. II – III საუკუნეებით, ადრეული ქრისტიანული ხანის ნიმუშები VII – IX საუკუნეებით, მინანქრების უმეტესი ნაწილი კი XI – XII საუკუნეებისაა. სამწუხაროდ მომდევნო საუკუნეებში შეიმჩნევა ტიხრული მინანქარის ტექნიკური და მხატვრული დონის დაქვეითება, რაც გაუთავებელმა შემოსევებმა და ქვეყნის ეკონომიურად განადგურებამ გამოიწვია. XIII – XV საუკუნეებში მცირე რაოდენობით დამზადებული მინანქრები ვერ შეედრება ადრეულ ხანებში შესრულებულ ძეგლებს, ხოლო მომდევნო საუკუნეებში მინანქრის დამზადება შეწყდა [6], მხოლოდ XVII და XVIII საუკუნეებში მინანქრის წარმოება ჩვენში კვლავ განახლდა, მაგრამ შეიცვალა მინანქრის და მომინანქრების დამზადების ტექნიკა. ტიხრული მინანქრის სინთეზის საიდუმლოება უკვე დაკარგული იყო.

დღეს XXI საუკუნეში საქართველოში დაარსდა ათობით სკოლა - სახელოსნო სადაც ასწავლიან ტიხრული მომინანქრების ტექნოლოგიას. საქართველოს საპატრიარქო, ქართული ტიხრული მინანქრის და ოქრომჭედლობის სახელოსნო „ფოკანი“ გაღერვა „ორნამენტი“ და სხვა მოწოდებულია მომავალ თაობას შეასწავლოს ტიხრული მომინანქრების საიდუმლო ებები, შექმნან ახალი მიმართულებები უშუალოდ მომინანქრების ტექნოლოგიაში.

არაა საჭირო დიდი ცოდნა და გამოცდილება იმისათვის, რომ მინანქარი მოვათავსოთ სპილენძის ფირფიტაზე განლაგებულ მცირე ზომის უჯრედებში და გამოვწვათ ღუმელში ფერადი მინისებური დამფარავის მისაღებად. მაგრამ მომინანქრების ტექნიკა რთულ ფიზიკურ და ქიმიურ პროცესებთანაა დაკავშირებული. მომინანქრება ესაა მტკიცე კავშირის შექმნა ორ რადიკალურად განსხვავებულ მასალას შორის - ლითონსა და მინას შორის.

ლითონი ჩამოყალიბებული კრისტალური სტრუქტურით ხასიათდება. იგი წარმოქმნის გისოსს, რომლის კვანძებში განაწილებულია ნივთიერებების ნაწილაკები (ატომები, იონები, მოლეკულები) მინანქარში, როგორც ნებისმიერ სილიკატურ მინაში. კრისტალური სხეულებისაგან განსხვავებით, არ არსებობს სივრცობრივი მოწესრიგებულობა, ანუ მინას არ გააჩნია კრისტალური გისოსი. ზემოთაღნიშნულიდან გამომდინარე, დიდ სიძნელებებთანაა დაკავშირებული მტკიცე კონტაქტის შექმნა ლითონსა და მინანქარს შორის.

მხატვრული მომინანქრება, მიუხედავად მრავალსაუკუნოვანი ისტორიისა, ჯერ კიდევ ემპირულ საფეხურზეა. მინანქრების შემადგენლობის რთული პრობლემები, გამოწვისა და კავშირის საკითხები, მინანქრის ელასტიკურობის ხარისხის გავლენა პროდუქტის თვისებებზე, ათობით სხვადასხვა წუნის სახეები, რომლებიც წარმოიქმნება მომინანქრების პროცესში და მრავალი სხვა დღემდე არაა სრულყოფილად შესწავლილი. აქვე გვინდა მოვიყვანოთ ერთი ნიშანდობლივი მხარე, რომელიც ახასიათებდა მხატვრულ მომინანქრებას თავის არსებობის პერიოდში - მინანქრის შემადგენლობები, მათი მომზადების ხერხები და ლითონზე გადატანის მეთოდები ყოველთვის მკაცრად იყო გასაიდუმლოებული, რამაც დიდი ზიანი მიაყენა მის განვითარებას.

ყველაზე მტკივნეული და პრობლემური საქართველოში დღეს არის მხატვრული მინანქრების იმპორტი იაპონიიდან, საფრანგეთიდან, აშშ-დან, ავსტრიიდან და სხვა ქვეყნებიდან; დასამალი არაა, რომ საქართველოში არა გვაქვს მინანქრების ცენტრალიზებული წესით დამამზადებელი წარმოება.

ამიტომ, ჩვენი აზრით გამოთქმა „ქართული მინანქარი“ დღეს არამართებულად მიგვაჩნია, ვინაიდან თვითონ მინანქარი უცხოურია, მხოლოდ მისი ლითონზე გადატანა და მხატვრული დამუშავებაა ადგილობრივი.

ზემოთაღნიშნული პრობლემების გადაწყვეტას ემსახურება ჩვენი მოკრძალებული ნაშრომი, რომელიც მოიცავს მხატვრული მომინანქრების სრულ პროცესს და დასმული წინააღმდეგობების გადალახვის გზებს.

ჯერ კიდევ გასულ საუკუნეში საქართველოში მიღებული იყო ადგილობრივი ნედლეულების გამოყენებით ძირითადად ტექნიკური მინანქრები [7-10], რომლებიც დაინერგა თბილისის ქარხანა „გაზოაპარატში“ [11].

მხატვრული მინანქრის ერთ-ერთი ძირითადი შემადგენელი კომპონენტი ფლიუსთან ერთად პიგმენტია.

კერამიკული პიგმენტი ეწოდება მხურვალმედვე შეღებილ ნაერთს, რომელსაც გააჩნია განსაზღვრული კრისტალური სტრუქტურა, მიღებული მაღალტემპერატურული სინთეზის შედეგად ქიმიურად სუფთა ნივთიერებებით. ძველ ჩინეთში, ეგვიპტეში, ბიზანტიაში და სხვა ქვეყნებში პიგმენტებად იყენებდნენ ბუნებრივად შეღებილ მინერალებს, რომლებიც შეიცავდნენ რკინას, მარგანეცს, კობალტს, სპილენძს და სხვა. მაგრამ ასეთი მინერალების შემადგენლობა არასტაბილური და ცვალებადია. ამიტომ მათი გამოყენება საწარმოო მაშტაბებით არახელსაყრელია. ამჟამად კერამიკული პიგმენტების სინთეზი ხდება სხვადასხვა მეთოდებით და მათგან ჩვენ შევირჩიეთ ქიმიურად სუფთა ოქსიდების ერთობლივი გავარვარებით დამატებულ მინერალიზატორთან ერთად. ძალზე დიდი მნიშვნელობა აქვს სითბური დამუშავების შედეგად სითეზირებული პიგმენტის სტრუქტურას. მოვიყვანთ ერთ მაგალითს. თუ Fe_2O_3 -ის გავარვარება ხდება მარტივი ნარევით Al_2O_3 -თან, მაშინ ასეთი საღებავი არამდგრადია და ფლიუსის დამატების შედეგად გამოწვის პროცესში Fe_2O_3 ადვილად იხსნება მასში და კარგავს შეღებვის უნარს. თუ წარმოიქმნება მყარი ხსნარი Fe_2O_3 -სა Al_2O_3 -ში, მაშინ რკინის ოქსიდი აღარ იხსნება [12].

არაორგანული პიგმენტების კლასიფიკაციას საფუძვლად უდევს მათი ორი დამახასიათებელი ნიშანი ფერი და ქიმიური შემადგენლობა. ასეთი კლასიფიკაციის შედეგად პიგმენტები ფერის მიხედვით შეიძლება დაგყოს ორ ჯგუფად: აქრომატიული და ქრომატიული. აქრომატიულ ჯგუფში შედიან თეთრი, შავი და რუხი ფერის პიგმენტები, ხოლო ქრომატიულში - ყველა დანარჩენი ფერი.

პიგმენტის მხოლოდ ქიმიური შემადგენლობის ცოდნა არ გვაძლევს სრულ ამომწურავ ინფორმაციას მისი ტექნიკური თვისებების შესახებ. კრისტალურ სტრუქტურაზე დამოკიდებულების მიხედვით, რომელიც თავის მხრივ განისაზღვრება კრისტალიზაციის პირობებით და კრისტალების არსებობით. ერთი და იგივე ქიმიური შემადგენლობის ნივთიერებებს შეიძლება ჰქონდეს სხვადასხვა კრისტალური მესერი, ამიტომ მათი შეფერილობა, გარდატეხის მაჩვენებელი, სიმკვრივე და სხვა იქნება ერთმანეთისაგან განსხვავებული (პოლიმორფიზმი). ძალზე მნიშვნელოვანია აგრეთვე პიგმენტის ნაწილაკების ზომები და ფორმა, რომელიც დამოკიდებულია პიგმენტის სინთეზის პირობებზე: გავარვარების ტემპერატურაზე დაყოვნების ხანგრძლიობაზე. წინასწარი შერევის ხანგრძლიობაზე, ღუმელში აირის გარემოს ხასიათზე და სხვა.

ზოგიერთ შემთხვევაში კრისტალური სტრუქტურის ცვლილება შეიძლება მოხდეს კრისტალზე მექანიკური მოქმედების შედეგადაც. ტყვიის ოქსიდს (მურდასანგი) აქვს ორგვარი სტრუქტურა - რომბული (ყვითელი) და ტეტრაგონალური (წითელი). ეს სტრუქტურები ხასიათდებიან სხვადასხვა სიმკვრივით, წყალში ხსნადობით, რეაქციის უნარით და სხვა. ოთახის ტემპერატურაზე ტეტრაგონალური სტრუქტურა მდგრადია, ხოლო რომბული არამდგრადი. 489°C მეტად გახურებით ტეტრაგონალური PbO თანდათანობით გადადის რომბულში. სწრაფი გაციებით რომბული სტრუქტურა ოთახის ტემპერატურაზე ინარჩუნებს საწყის მდგომარეობას ხანგრძლივი დროის განმავლობაში. მაგრამ თუ მოვახდენთ მის გასრესას ფაიფურის ჯამში ის სწრაფად გადადის მდგრად ტეტრაგონალურ სტრუქტურაში [13].

პიგმენტების ასეთი გარდაქმნები დიდ გავლენას ახდენს მხატვრული მინანქრების სინთეზის ტექნოლოგიურ პროცესებზე, ამიტომ აუცილებელია მათი ცოდნა და მხედველობაში მიღება.

ფერის მიხედვით პიგმენტებს ყოფენ: ლურჯი, მწვანე, წითელი, ყვითელი, იისფერი, ნარინჯისფერი და სხვა. თითოეულ ფერში შეიძლება შედიოდეს გარდამავალი ფერები, მიღებული სხვადასხვა ქრომოფორების გამოყენებით. წითელ ფერს ყოფენ ჯგუფებად: რკინის, ქრომის, კალა-ქრომის, თიხამიწა-ქრომის, თიხამიწა - მარგანეცის, სელენ-კადმიუმის, კოლოიდური ოქროსშემცველი, მეწამული, ვარდისფერი. ნებისმიერი ფერის ელფერი დამოკიდებულია თერმული დამუშავების ტემპერატურაზე, ხანგრძლიობაზე. ღუმელში აირის გარემოს სახეობაზე, ტემპერატურულ გრადიენტზე და სხვა.

ჩვენი აზრით პიგმენტების კლასიფიკაციის სრლყოფილი სისტემა მოცემულია ს. თუმანოვის შრომებში [12,14]. რომელსაც საფუძვლად უდევს პიგმენტების კრისტალური მესერის სტრუქტურული თავისებურება. საქმე ისაა, რომ არაორგანული პიგმენტები კრისტალური აგებულებისაა და როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ პიგმენტების მრავალი თვისება (თვით ფერიც) მის კრისტალურ სტრუქტურაზეა დამოკიდებული. ს.თუმანოვის მიხედვით პიგმენტების კლასიფიკაცია შეიძლება გამოვსახოთ: შპინელის, ცირკონის, კორუნდის, ძოწის, ვილემიტის, სფენის და სხვა მინერალების სახით, რომელთა კრისტალური მესერი გამოირჩევა მაღალი ქიმიური მდგრადობით, გამძლეა მაღალი ტემპერატურების მიმართ და ახასიათებთ სინათლის გარდატეხის მაღალი კოეფიციენტი.

ბუნებაში აღნიშნული მინერალები წარმოიქმნება ვულკანური და სხვა გეოლოგიური პროცესების შედეგად მაღალ ტემპერატურაზე $>1500^{\circ}\text{C}$. ამიტომ პიგმენტების სინთეზს ატარებენ შედარებით დაბალ ტემპერატურებზე $1000-1300^{\circ}\text{C}$ კაზში ბორის მუავას დამატებით.

საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტში სინთეზირებულია კერამიკული პიგმენტები ადგილობრივი ტუტეშემცველი მთის ქანების გამოყენებით ზომიერ ტემპერატურებზე სითბური დამუშავებით [15-31].

შპინელები ქმნიან მყარ ხსნარებს შეღებვის ფართო სპექტრით, ამიტომ დღეისათვის საფუძვლიანადაა შესწავლილი მათი სინთეზის ტექნოლოგიური პროცესები და დიდი რაოდენობით ამზადებენ კერამიკულ პიგმენტებს შპინელური სტრუქტურით. შეღებვის სისუფთავე რაც ახასიათებთ შპინელური სტრუქტურების ზოგიერთ პიგმენტებს განაპირობებს მათ ფართოდ გამოყენებას მხატვრული მინანქრების შემადგენლობაში (ტიტანის, კალის და ქრომის შემცველები). შპინელური ტიპის პიგმენტი $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ და $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ საფუძველზე იძლევა ფართო გამის ფერებს, რომელშიც MgO და Al_2O_3 ნაწილობრივ ან მთლიანად ჩაინაცვლება CoO , NiO , MnO , FeO და Al_2O_3 ნაწილობრივ Cr_2O_3 .

ვილემიტის $2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ კრისტალური მესერის პიგმენტები ინტესიური თერმულად მდგრადი ლურჯი ტონალობისაა, ვინაიდან ZnO ნაწილობრივ შეცვლილია CoO . საინტერესოა სხვა ტონალობის პიგმენტების სინთეზი, როცა CoO იცვლება NiO , CuO , FeO და MnO , რაც დღემდე არაა შესწავლილი.

**თავი 2. თერმიულად მდგრადი ძვლის ფაიფურის და კორდიერიტის სინთეზში
გამოყენებული მასალის კვლევა**

2.1. ტყიბულის კაოლინური და არგილიტური თიხები

პირველად ჩვენ მიერ ძვლის ფაიფურის შემადგენლობაში გამოყენებული იქნა ტყიბულის რაიონის კაოლინური თიხები. კერძოდ 2009-2010 წლებში უშუალოდ კარიერებზე სელექციური წესით შერჩეული იქნა სრულად ახალი უბნები ჯვარისას და გურნის ადგილმდებარეობის კაოლინები. ჯვარისას კაოლინები მდებარეობს სადგურ ორპირიდან 8 კმ-ის დაშორებით ჩრდილოეთის მიმართულებით და მასთან დაკავშირებულია საავტომობილო გზით. საბადო იყოფა ორ მონაკვეთად: ელიაწმინდა და წიქარაული. კაოლინის მარაგი კატეგორიით A₂+B+C₁+C₂ 1,591611 ტონაა [32]. რაც შეეხება გურნის კაოლინურ თიხებს საბადო მდებარეობს სოფ. გურნიდან აღმოსავლეთით 1-2 კმ-ის დაშორებით ადგილ თხისზურგის მიდამოებში რკინიგზის სადგურ ორპირიდან 17 კმ-ზე 650-670 მ აბსოლუტურ სიმაღლეზე. ადგილმდებარეობის ფართი 20 ჰექტარია.

ჩვენ მიერ შერჩეული გურნის კაოლინის ქიმიური შემადგენლობა მოცემულია 1 ცხრილში. შედარებისათვის მოგვყავს პროსიანოვის კაოლინის ქიმიური ანალიზიც

ცხრილი 1

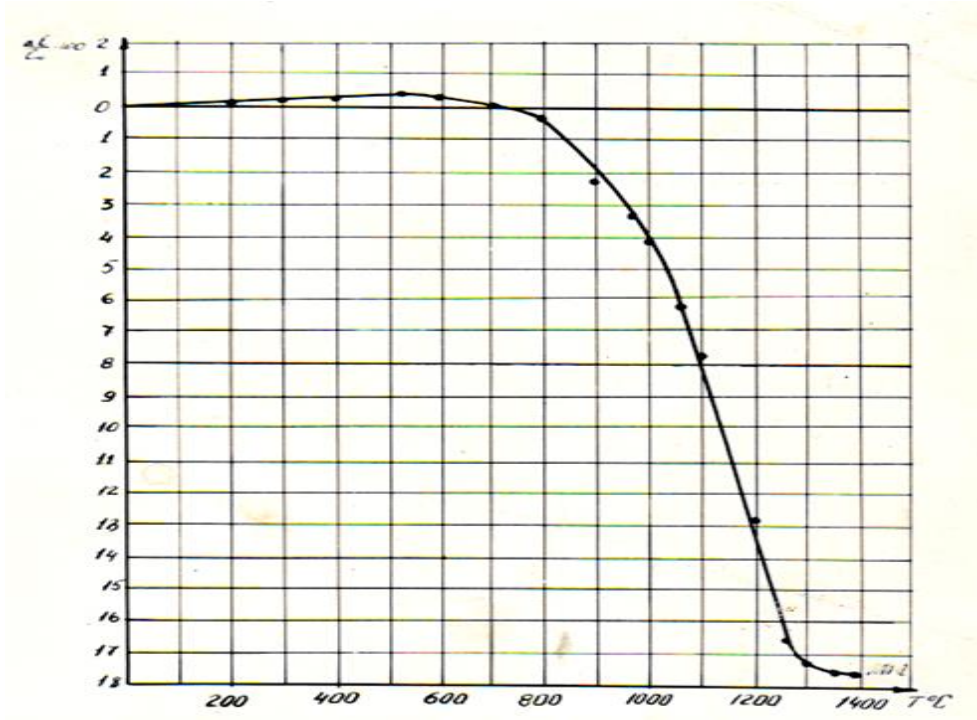
კაოლინის ქიმიური ანალიზი

ნედლეული	ოქსიდების შემცველობა, მას.%							ხ.დ.
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O	
პროსიანოვის კაოლინი	47,7- 50,7	0,4-0,7	36,7- 39,3	0,5-0,6	0,5- 0,55	0,27- 0,32	0,85- 1,30	11,5- 12,4
გურნის კაოლინი	49,20	0,24	32,6	0,68	0,58	0,26	1,34	14,18

უნდა აღინიშნოს, რომ ჯვარისას და გურნის კაოლინური თიხები გეოლოგიურად მოქცეულია ერთ ტერიტორიაზე და მათი ფიზიკო-ქიმიური და ტექნოლოგიური თვისებები იდენტურია. აქვეა დიდი რაოდენობით არგილიტური

კაოლინებიც, რომლებიც წყალში არ იჯვირჯვებიან და კერამიკულ თვისებებს იძენენ წმინდად დაფქვის შემდეგ.

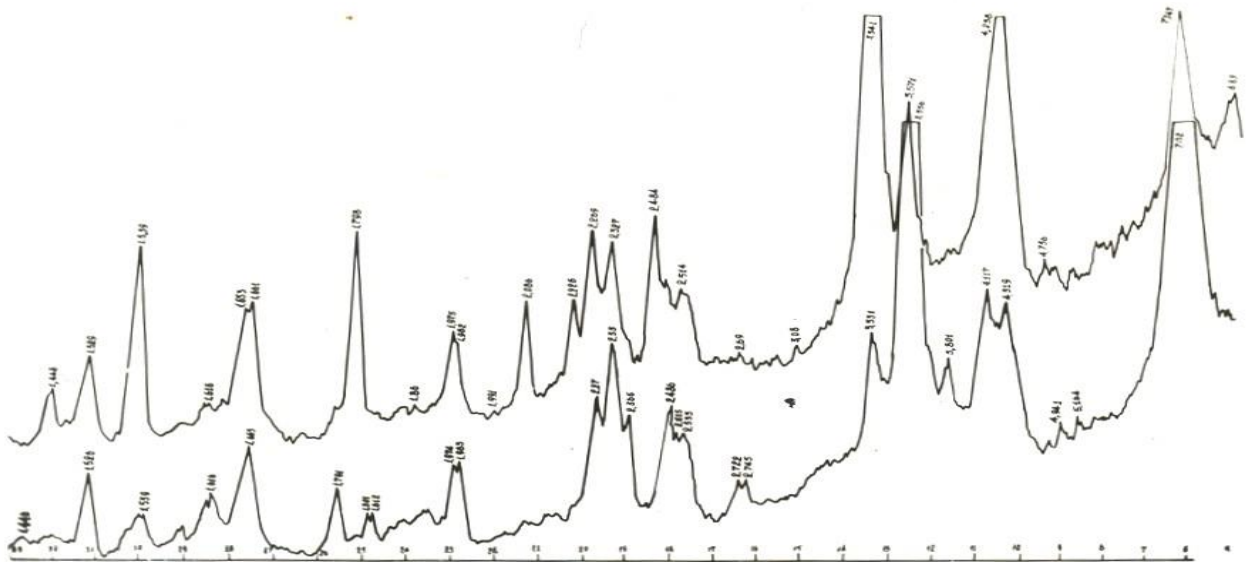
სურ.1 მოცემულია გურნის კაოლინის ნიმუშის ხაზობრივი ზომების ცვლილების დამოკიდებულება გახურების ტემპერატურაზე. როგორც სურათიდან ჩანს გურნის კაოლინის ნიმუშის განუწყვეტელი გახურებისას შეიძლება გამოვყოთ ცვლილებათა ოთხი პერიოდი.



სურ.1. გურნის კაოლინის ნიმუშის ხაზობრივი ზომების ცვლილებების დამოკიდებულება გახურების ტემპერატურაზე

პირველ პერიოდში ადგილი აქვს მასის თერმულ გაფართოებას შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე - 500°C, როცა ნიმუშში არ მიმდინარეობს რაიმე არსებითი სტრუქტურული ცვლილებები.

მეორე პერიოდი 500-800°C ნიმუშის უმნიშვნელო ჩაჯდომა დაკავშირებულია კაოლინის დეჰიდრატაციასთან.



სურ.2. გურნის და პროსიანოვის კაოლინის რენტგენოგრამები

მესამე პერიოდში 900-1000°C შეინიშნება მნიშვნელოვანი ჩაჯდომა, რაც დაკავშირებულია მეტაკაოლინიტის დესტრუქციასთან და მყარ ფაზათა ცვლილებასთან. 1100-1300°C ტემპერატურულ ინტერვალში ადგილი აქვს ჩაჯდომის ინტენსიურ ხაზობრივ ცვლილებებს, რომელიც გვიჩვენებს კაოლინის შეცხოვის ინტერვალს.

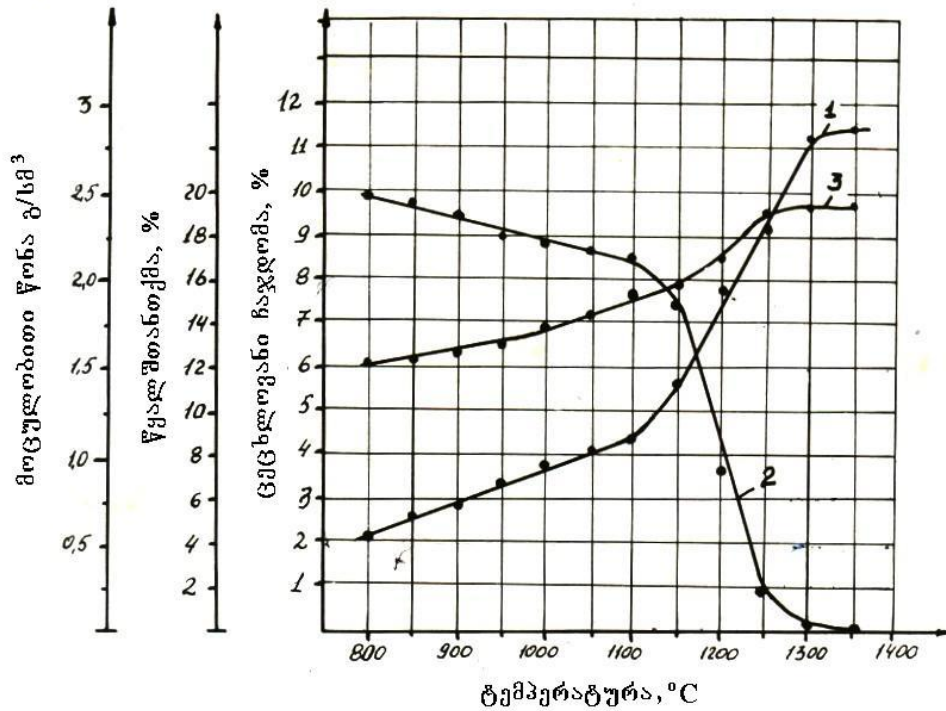
მეოთხე პერიოდში 1300-1350°C ხდება ჩაჯდომის შემცირება და შეწყვეტა, რაც გვიჩვენებს ნიმუშის შეცხოვის პროცესის დასასრულს.

ამრიგად შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ გურნის სელექციური კაოლინი მი ეკუთვნება მაღალ ტემპერატურაზე შეცხოვად კერამიკულ ნედლეულს, რომლის გამკვრივების ინტერვალი 1100-1350°C ტემპერატურის ფარგლებშია.

გურნის კაოლინის რენტგენოგრამაზე სურ. 2 (შედარებისათვის მოგვყავს პროსიანოვის კაოლინის რენტგენოგრამა) წარმოდგენილი შემდეგი ძირითადი პიკები: $d=7,147\text{ \AA}$; $3,571\text{ \AA}$; $2,328\text{ \AA}$; $1,661\text{ \AA}$ დამახასიათებელია კაოლინისათვის, $d=4,239\text{ \AA}$; $3,341\text{ \AA}$; $2,086\text{ \AA}$; $1,639\text{ \AA}$; $1,372\text{ \AA}$ დამახასიათებელია კვარცისათვის; $d= 4,182\text{ \AA}$; $2,163\text{ \AA}$; $1,991\text{ \AA}$; $1,798\text{ \AA}$ დამახასიათებელია მიკროკლინისათვის, ხოლო $d=2,691\text{ \AA}$; $1,78\text{ \AA}$ მინერალ ჰემატიტისათვის.

გურნის კაოლინის შეცხოვის ინტერვალი დავადგინეთ წყალშთანქმის, ცეცხლოვანი ჩაჯდომის და მოცულობითი მასის ცვლილებებით ნიმუშების (110-1320°C) ინტერვალში თერმული დამუშავებით (სურ.3). მიღებული შედეგები სრულ

შესაბამისობაშია ხაზობრივი ზომების ცვლილებების დამოკიდებულებასთან გახურების სხვადასხვა ტემპერატურაზე.



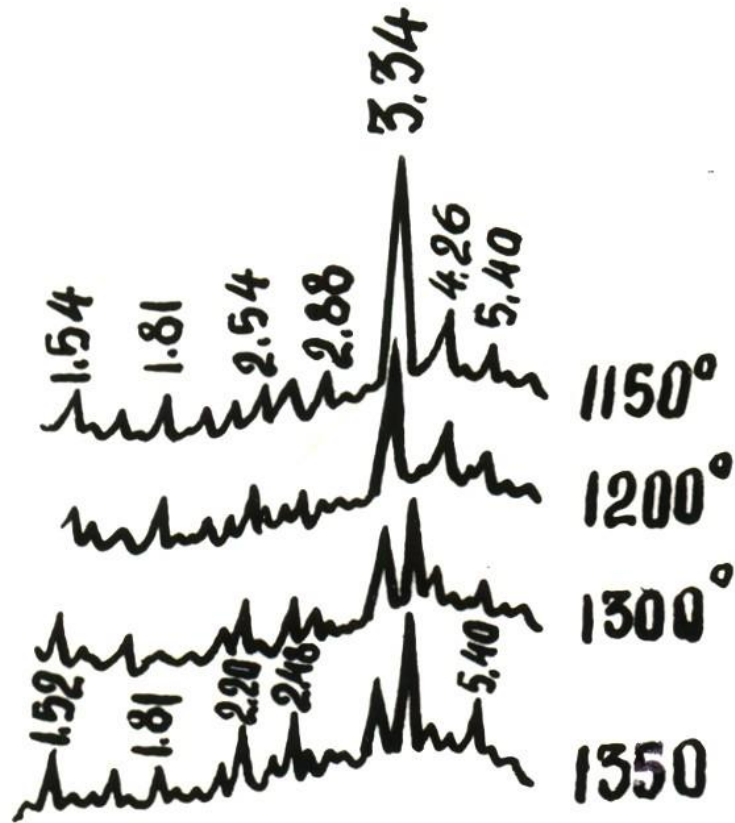
სურ.3. გურნის კაოლინის შეცხოვა

1- მოცულობითი მასა; 2 - წყალშთანთქმა; 3 - ცეცხლოვანი ჩაჯდომა

გურნის კაოლინის რენტგენოგრამები ნიმუშების სხვადასხვა ტემპერატურაზე გამოწვისას (სურ. 4) გვიჩვენებს, რომ 1000°C-მდე მხოლოდ კვარცისათვის დამახასიათებელი პიკებია. გამოწვის ტემპერატურის შემდგომი გაზრდით მცირდება კვარცის რაოდენობა და ჩნდება მულიტის პიკები ($d=5,40 \text{ \AA}$; $3,39 \text{ \AA}$; $2,86 \text{ \AA}$; $2,20 \text{ \AA}$).

1300°C-დან მულიტის გარდა რენტგენოგრამაზე ჩნდება აგრეთვე კრისტობალიტის პიკები ($d=4,05 \text{ \AA}$; $2,48 \text{ \AA}$).

1350°C რენტგენოგრამაზე არის მულიტის და კრისტობალიტის პიკები.



სურ.4. სხვადასხვა ტემპერატურაზე გამომწვარი გურნის კალინის რენტგენოგრამები

2.2. ოზურგეთის კალინიზირებული ტრაქიტი.

ტრაქიტები, როგორც მინდვრის შპატის შემცველი ბუნებრივი ნედლეული, საფუძვლიანად იქნა შესწავლილი გასული საუკუნის 70-იან წლებში პროფ. კ. ქუთათელაძის და გ. გაფრინდაშვილის მიერ [33-36]. 2009-2010 წლებში დაძიებული იყო ოზურგეთის ტრაქიტის ახალი უბნები (მთისპირი, ყვიჩილაური), სადაც გამოვლინებული იქნა მაღალი სისუფთავის კალინიზირებული ტრაქიტები, როგორც ახალი კომპლექსური ნედლეული ძვლის ფაიფურის კაზმის შემადგენლობაში. კალინიზებული ტრაქიტის მთავარი მინერალი, ისევე როგორც ნებისმიერ ტრაქიტებში, კალიუმის მინდვრის შპატია, რომელიც წარმოქმნის წაგრძელებული მიკროლიტებს განლაგებული ნაკადების სახით. ძირითადი მასის ასეთი აგებულება დამახასიათებელია ტრაქიტებისათვის და მან ტრაქიტული სტრუქტურის სახელწოდება მიიღო.

კაოლინიზაციის პროცესი, როგორც ერთერთი შემთხვევა დედამიწის ქერქის ქიმიური შედგენილობის ცვლილებისა, იყოფა ენდოგენურ და ეგზოგენურ პროცესებად. ენდოგენურს (სიღრმული) მიეკუთვნება პროცესები, რომლებიც მიმდინარეობს ღრმა ფენებში შიგა მიზეზებით. ორივე შემთხვევაში კაოლინიზაციის პროცესებზე დიდ გავლენას ახდენს მჟავების, ტუტეების და ფუძეების კონცენტრაცია, რომელიც წარმოიქმნება სხვადასხვა შემთხვევითი მიზეზებით, ბიოლოგიურად აქტიური ორგანიზმების მოქმედებით, გარემოს ტემპერატურით და სხვ.

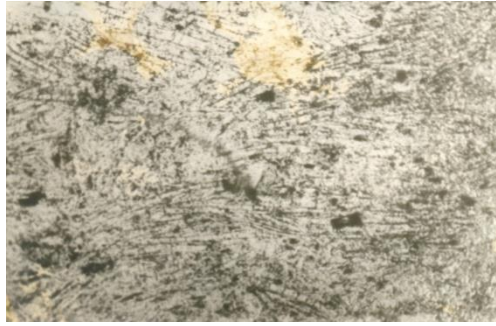
აღსანიშნავია, რომ კაოლინიზაციის გარემოში რეაქციის ნეიტრალური მდგომარეობა (pH=7) არ შეიძლება შენარჩუნებულ იქნეს ხანგრძლივად. ამიტომ თიხაწარმოქმნელი მინერალები შეიძლება მჟავურ ან ფუძე გარემოში წარმოიქმნას. მჟავური თიხებისათვის pH=6÷7, ფუძისათვის pH=7,3 ÷10,5. კაოლინიტი და მისი ანალოგები - დიკიტი, ნაკრიტი, გალუაზიტი და პიროფილიტი წარმოიქმნება მჟავურ გარემოში.

მე-5 სურ-ზე წარმოდგენილია კაოლინიზებული ტრაქიტის მიკროსტრუქტურა. კაოლინიზირებული ტრაქიტის სინჯის ქიმიური შედგენილობა მოცემულია მე-2 ცხრილში.

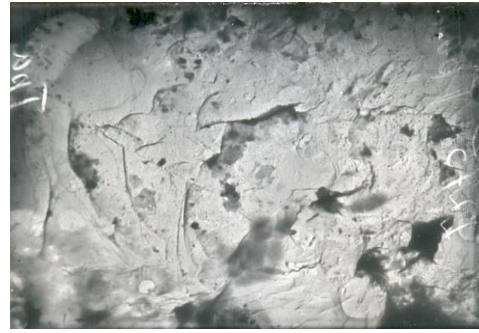
ცხრილი 2

კაოლინიზირებული ტრაქიტის ქიმიური ანალიზი

მასალა	ოქსიდების შემცველობა, მას.%									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ +FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	K ₂ O/ Na ₂ O
კაოლინი- ზირებული ტრაქიტი	60,2	18,3	0,3	0,8	0,5	0,9	12,1	0,23	0,12	13,4



ა)



ბ)

სურ. 5. კაოლინიზებული ტრაქიტის მიკროსტრუქტურა
გადიდება ა) X100 ბ) X6000

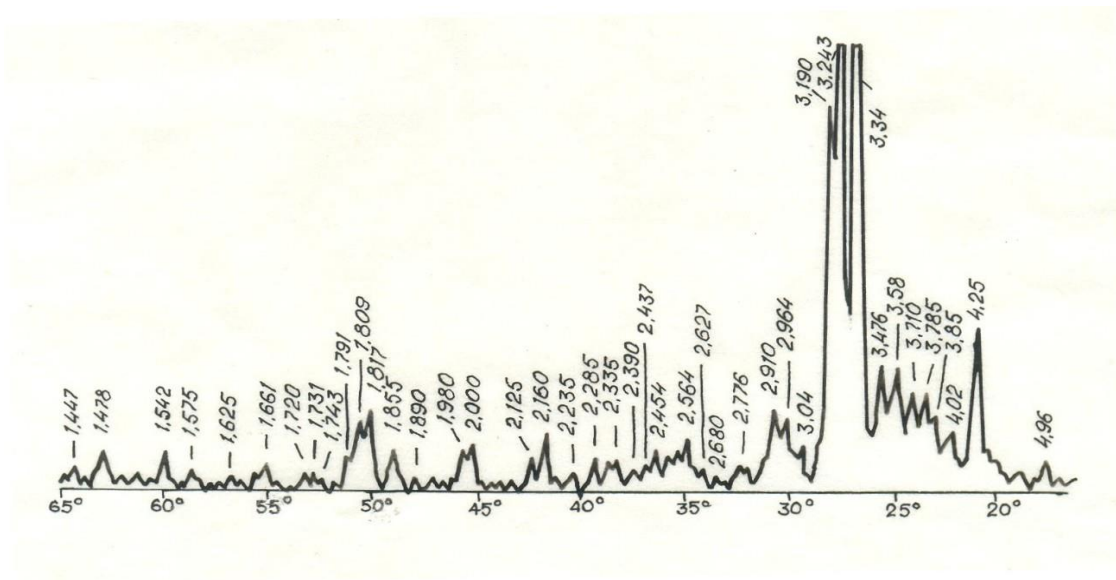
მე-3 ცხრილში მოცემულია მიახლოებითი მინერალოგიური შედგენილობა შესწავლილი ტრაქიტისა, ქიმიური ანალიზიდან გამომდინარე.

ცხრილი 3

კაოლინიზირებული ტრაქიტის მინერალოგიური შემადგენლობა

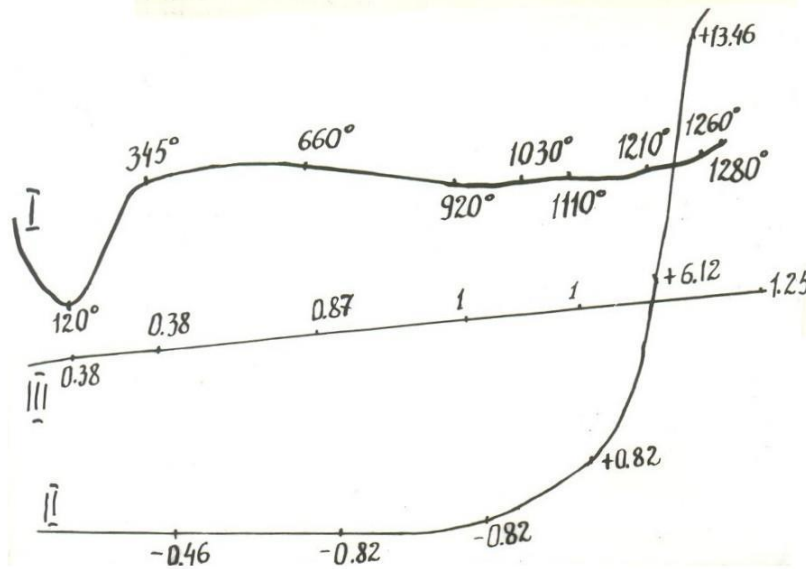
მასალა	შედგენილობა, მას.%				
	ალბიტი	ორთოკლაზი	კვარცი	თიხური	მინარეკები
კაოლინი- ზირებული ტრაქიტი	2,26	70,25	8,35	18,86	0,28

რენტგენოფაზური ანალიზის მონაცემების თანახმად (სურ. №6) ძირითადი კრისტალური ფაზები წარმოდგენილია კალიუმის მინდვრის შპატის მინერალ ორთოკლაზის, კვარცის და კაოლინიტის სახით ($d=4,25; 3,58; 3,24 \text{ \AA}$ - ორთოკლაზი; $d=3,34; 2,45 \text{ \AA}$ - კვარცი; $d=3,58; 1,661 \text{ \AA}$; კაოლინიტი $d = 3,58; 1,661 \text{ \AA}$).



სურ.6. კალინიზირებული ტრაქიტის რენტგენოგრამა

ტრაქიტის თერმული დამუშავების დროს მიმდინარე ფიზიკო-ქიმიური და კრისტალიზაციის პროცესები შევისწავლეთ ნედლეულის კომპლექსური თერმოგრაფიული ანალიზის და ლეიტცის გამახურებელი მიკროსკოპის საშუალებით (სურ. 7,8) საგულისხმოა, რომ ტრაქიტის კომპლექსურ თერმოგრამაზე არ აღინიშნება მნიშვნელოვანი თერმული ეფექტები, რაც ზოგადად დამახასიათებელია ნატრიუმის, კალიუმის და კალციუმის ალუმოსილიკატებისათვის. აღინიშნება 120°C ენდოეფექტი, რაც დაკავშირებულია ფიზიკო-მექანიკური წყლის გამოყოფასთან და მცირე რაოდენობით მასის დანაკარგთან (345°C დანაკარგი 0,38%-ია). დილატომეტრული მრუდი გვიჩვენებს ნიმუშის გაფართოებას გახურებით. 1030°C ჩაჯდომა შეადგენს 0%; ამ მომენტიდან ადგილი აქვს ინტენსიურ ჩაჯდომას, რომელიც 1280°C შეადგენს 13,46%, რაც თავის მხრივ დაკავშირებულია გამკვრივების პროცესთან. მასის დანაკარგი შეადგენს 1,25%.



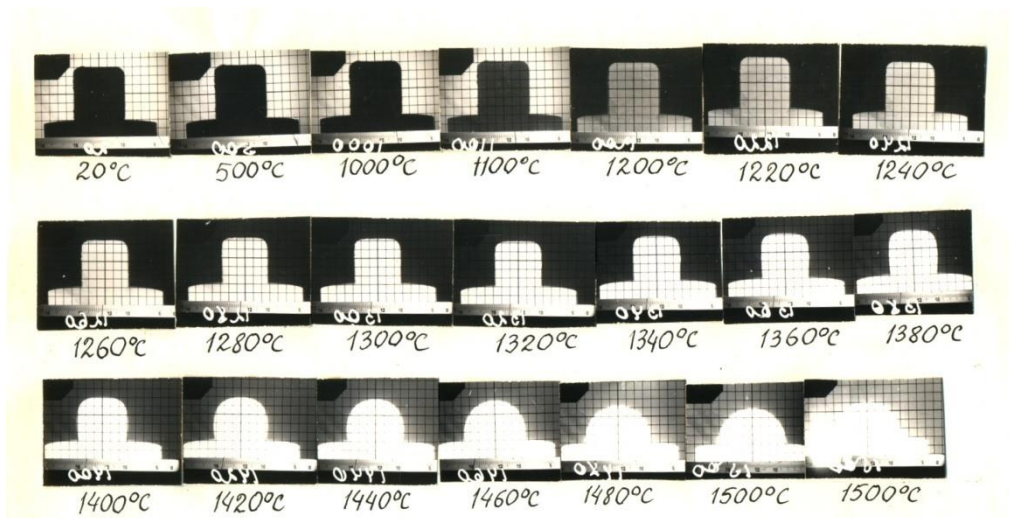
სურ. 7. კოლინიზირებული ტრაქიტის კომპლექსური თერმოგრამა
 I დიფერენციალური თერმული ანალიზი
 II დილატომეტრული თერმოგრამა
 III მასის დანაკარგი

ცნობილია, რომ სილიკატებს, განსხვავებით ლითონებისაგან, არ გააჩნიათ ღღობის მკვეთრად განსაზღვრული ტემპერატურა. მათი გარბილების და ნაღღობის დენადობის ხარისხი დამოკიდებულია რიგ ფაქტორებზე და მათ შორის ქიმიურ შემადგენლობაზე. კალიუმის მოდულის გაზრდა სილიკატურ მასალაში (ტრაქიტებისათვის მაღალია და იცვლება 15-20) იწვევს გარბილებისა და ღღობის ინტერვალის გაზრდას, ასევე ნაღღობის სიბლანტის ზრდას.

ზემოთაღნიშნული დებულება დასტურდება კოლინიზირებული ტრაქიტის ლეიტცის გამახურებელი მიკროსკოპით შესწავლისას ცნობილი მეთოდით სურ.8 ანალიზით დადგენილი იქნა დამახასიათებელი ტემპერატურული წერტილები: ჩაჯდომის დასაწყისი 1140°C , რომელიც გვიჩვენებს მინის წარმოქმნის დასაწყისს-მინიმუმი 1300°C , მაქსიმუმი 1380°C . გარბილების დასაწყისი 1340°C , ნახევარსფეროს წარმოქმნა 1440°C , გაღვრის დასაწყისი $\sim 1500^{\circ}\text{C}$.

ნაღღობის სიბლანტის გაზრდით იზრდება ფაიფურის შეცხოვის ინტერვალი, რასაც ძალზე დიდი მნიშვნელობა აქვს ისეთი ნაკეთობების წარმოებაში, როგორცაა თხელკედლიანი ძვლის ფაიფური, რომლის აქილევსის

ქუსლად ითვლება დეფორმაციის მიმართ მიდრეკილება და არა საკმაო თერმომედეგობა.



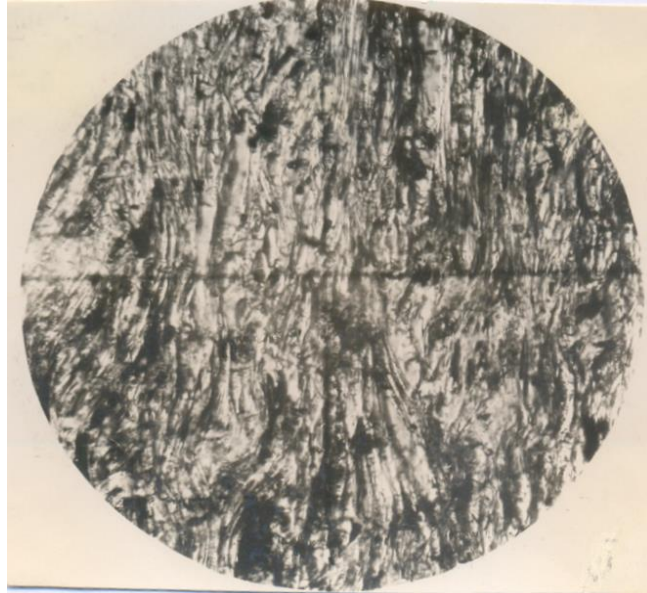
სურ.8. გახურების პროცესში ტრაქიტის ფოტოკადრები

2.3. ფარავნის პერლიტი

ფარავნის პერლიტის საბადო მდებარეობს ნინოწმინდის რაიონში, ფარავნის ტბასთან 2-3 კმ-ის მოშორებით. საბადო ზღვის დონიდან 2150-2250 მ-ზეა. იგი განლაგებულია ახალქალაქის რკინიგზის 101 კმ-ის მიმდებარე ტერიტორიაზე. დაძიებული და დამტკიცებული მარაგები აღემატება $A+B+C_1=14.10^6$ მ³-ს. საპროგნოზო $C_2=100.10^6$ მ³-ს. დღეისათვის ფარავნის პერლიტის საბადოს ლიცენზიის მფლობელია შპს სამთო კომპანია „ფარავნის პერლიტი“. წიაღისეულის სასარგებლო სისქე 120-მ-მდეა. დღეს 10 მ-დეა საბადო ექსპლუატირებული. ზედა ნაწილებში არის მსუბუქი პემზისებრი პერლიტი. ამჟამად გადახსნილია კარიერის ორი უბანი, სადაც მოიპოვება პემზისებური და მასიური პერლიტი პემზისებრი პერლიტის მოცულობითი წონა შეადგენს 0,8-1,2 ტ/მ³-ში. მასიური პერლიტი კი 1,6-2,2 ტ/მ³. პერლიტი აქტიური ბუნებრივი მაღლობელია, რაც საშუალებას გვაძლევს მისი გამოყენებით კერამიკული მასების შეცხოების და ღღობის ტემპერატურა შევამციროთ 100-150⁰C-ით.

პერლიტი, როგორც დეფიციტური მინდვრის შპატის შემცველი ბუნებრივი მაღლობელი კერამიკაში დანერგილია კ. ქუთათელაძის, ი. ხიზანი-შვილის და გ. გაფრინდაშვილის მიერ ჯერ კიდევ გასული საუკუნის 60-იან წლებში, სიახლემ მიიღო საერთა შორისო ხასიათი და გამოიყენება მრავალ ქვეყანაში.

გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ პერლიტის სიმკვრივე (განსხვავებით ობსიდიანისა), დაბალია, ხასიათდება მინისებური ბზინვარებით, იმსხვრევა ნიჟარისებური ფორმის ბზარებზე, რაც პერლიტის სტრუქტურისთვისაა დამახასიათებელი (სურ.9), გარდატეხის მაჩვენებელი $N=1,485$, სიმკვრივე 2,3-2,5 გ/სმ³ წყალშთანთქმა 5,12%.

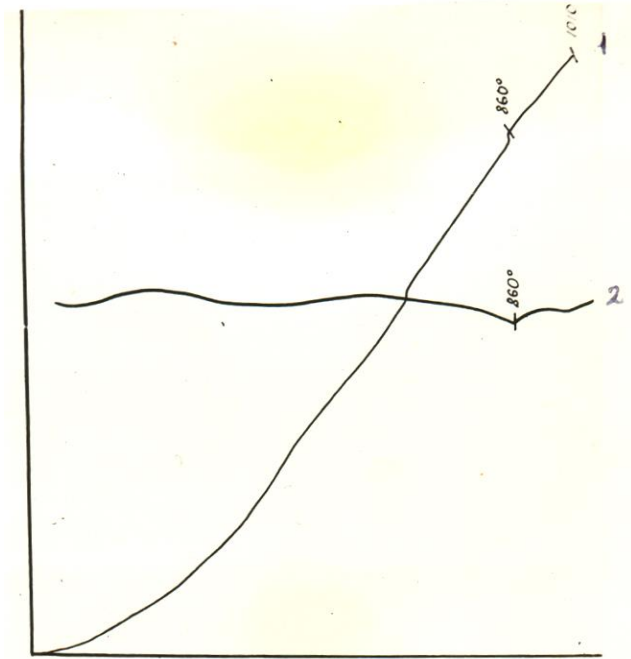


სურ.9. ფარავნის პერლიტის მიკროსკოპიული სურათი x160

ფარავნის პერლიტის ქიმიური შემადგენლობაა (მას.%): SiO_2 – 74,04; Al_2O_3 – 14,16; Fe_2O_3 – 0,51; O CaO – 1,3; O MgO – 0,38; SO_3 – 0,15; O K_2O – 3,92; N Na_2O - 3,31; ხურებითი დანაკარგი 3,18.

პერლიტის გარბილების ტემპერატურაა $1240^{\circ}C$, შეცხოების $1130^{\circ}C$, ანუ აქტიური შეცხოებისა და გარბილების ტემპერატურებს შორის ინტერვალი $110^{\circ}C$.

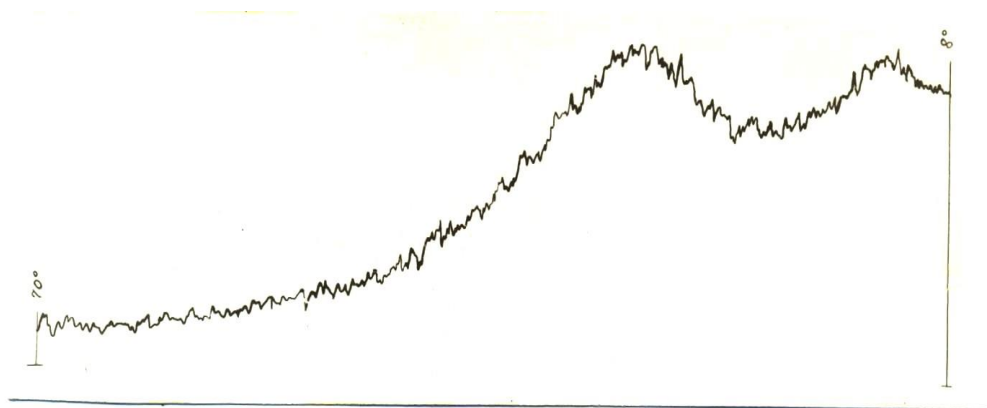
გახურების დიფერენციალ მრუდზე (სურ.10) აღინიშნება ერთი ენდოთერმული ეფექტი, რომელიც შეესაბამება პერლიტიდან კრისტალური წყლის გამოყოფას $850^{\circ}C$ -ზე.



სურ.10. ფარაენის პერლიტის თერმოგრამა

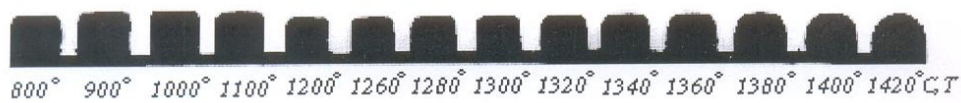
1. ტემპერატურის გაზრდის მრუდი 2. თერმოეფექტის მრუდი

პერლიტი (ობსიდიანი) ვულკანური წარმოშობის მინისებური ქანია, რაც დასტურდება აგრეთვე რენტგენოსტრუქტურული ანალიზითაც, ის შეიცავს ასევე მინარეგებს, რომლებიც იმყოფებიან კოლოიდურ-დისპერსულ მდგომარეობაში (სურ.11)



სურ.11. ფარაენის პერლიტის რენტგენოგრამა

ბუნებრივი პერლიტის ზომების და ფორმის ცვლილებები განვსაზღვრეთ ლეიტცის ფორმის გამახურებელი მიკროსკოპის გამოყენებით (სურ.12). 1320°C იწყება ნიმუშის ზედაპირის მომრგვალება, ხოლო 1420°C წარმოიქმნება ნახევარსფეროს ფორმის წვეთი. ეს მიუთითებს პერლიტის ერთ-ერთ დადებით ტექნოლოგიურ პარამეტრზე-პერლიტის მინა ხასიათდება მაღალი სიბლანტით. რაც კერამიკული სინთეზის პროცესში ჩაჯდომითი დეფორმაციული ძალების მოქმედების მიმართ მდგრადია და ნაკეთობა ინარჩუნებს ზუსტ გეომეტრიულ ფორმას.



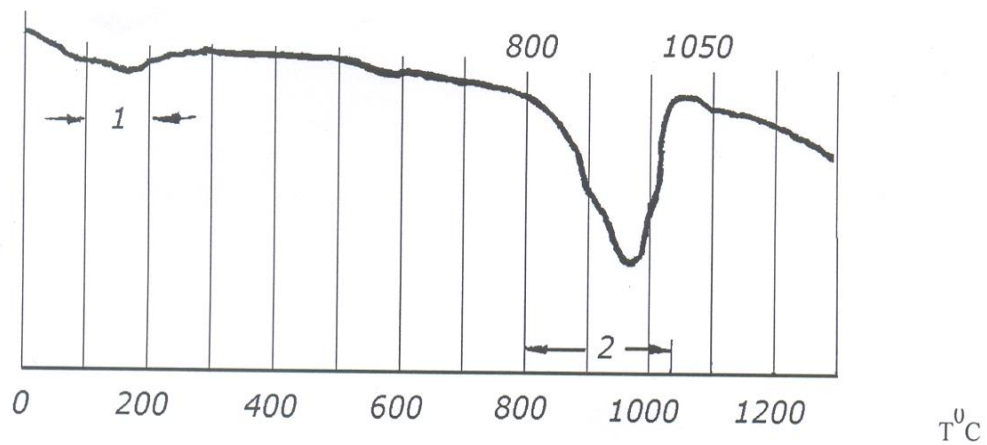
სურ.12. ფარანის პერლიტის გახურების ფოტოკადრები

2.4. ძირულის თაღი

საბადო მდებარეობს ძირულის კრისტალური მასივის აღმოსავლეთ ნაწილში მდინარეების ლოპანის-წყლის და ჭერათხევის აუზში [32]. თაღის შემადგენლობა მერყეობს შემდეგ ფარგლებში: $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ -დან $4MgO \cdot 5SiO_2 \cdot H_2O$ -მდე ზღვრებში და მცირე რაოდენობით შეიცავს სხვა ოქსიდების მინარევებს.

მსგავსად თიხებისა, თაღი გახურებით განიცდის დეჰიდრატაციას და წარმოიქმნება კლინოენსტატიტი და კვარცი (~ 1200 - 1300°C)

600°C-მდე გახურებისას გამოიყოფა მცირე რაოდენობით ფიზიკო-მექანიკური წყალი, ხოლო 800-1000°C ფარგლებში ინტესიურად გამოიყოფა ქიმიურად (კრისტალური) დაკავშირებული წყალი (სურ.13)



სურ.13. თაღის თერმოგრამა

ძირულის სელექციური თაღის ქიმიური შემადგენლობა (მას.%): SiO_2 – 58,90; Al_2O_3 – 1,80; MgO – 30,90; $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ – 1,70; K_2O – 0,50; ხურებითი დანაკარგი - 6,20.

ღღობის ტემპერატურა 1500°C , ხვ. წონა 2,9 გ/სმ², თხვკ 5·10⁶.

2.5. გუდაურის კვარცი

საქართველოში კვარცის ძარღვები ფართოდაა გავრცელებული ძირითადად იმ რაიონებში სადაც არსებობს გრანიტული ინტრუზიები. მაგრამ უნდა აღვნიშნოთ, რომ დაძიებული საბადოების დიდი უმრავლესობა დღემდე არასაკმარისადაა შესწავლილი, როგორც მარაგების, ასევე გამოყენების სფეროების მიმართებაში. შედარებით გეოლოგიური გენეზისის, ქიმიურ-მინერალოგიური შემადგენლობის და დათვლილი მარაგების მხრივ დამაკმაყოფილებადია შესწავლილი ძირულის კრისტალური მასივი [32].

კვარცის მონაწილეობა მინანქრების, ფლიუსების, პიგმენტების და ფაიფურის კეცის ფორმირებაში გამოიხატება იმით, რომ წმინდად დაწვრილმანებულ მდგომარეობაში 1000°C -ზე ზემოთ ის მაღლობლებთან ერთად წარმოქმნის გამდნარ მასას. SiO_2 ღღობის შედეგად მინისებური ფაზა ხდება ბლანტი და ძვლის ფაიფურის შეცხოების ინტერვალი იზრდება. გამდნარი კვარცი, როგორც ძირითადი მინის წარმომქმნელი, ასევე ოპტიმალურ ზღვრებში უზრუნველყოფს მინანქრების მდგრადობას და ანიჭებს მათ რიგ დადებით თვისებებს.

ძვლის ფაიფურის სითეთრის და მინანქრების ნათელი ფერების მისაღებად, რაც დიდათაა დამოკიდებული კვარცის სისუფთავეზე ჩვენი ყურადღება მიიქცია სტეფანწმინდის რაიონში არსებულმა კვარცისა და კვარციტების ფართოდ გავრცელებამ. კერძოდ სოფ. არშის, სნოს და გუდაურის მიმდებარე ტერიტორიებზე ჩვენს მიერ გამოვლინებული იქნა სრულიად ახალი შეუსწავლელი უბნები, სადაც საკმაო რაოდენობითაა მაღალი ხარისხის კვარციტები. გუდაურის და არშის კვარცის ქიმიური ანალიზი მოცემულია ცხრილ 4-ში.

ცხრილი 4

გუდაური და არშის კვარცის ქიმიური ანალიზი

ოქსიდები	გუდაურის კვარცი	არშის კვარცი
SiO ₂	99.3	99.5
TiO ₂	0.02	0.01
Al ₂ O ₃	0.3	0.4
Fe ₂ O ₃	0.09	0.1
R ₂ O	0.2	0.2
CaO	-	-
MgO	-	-

2.6. ქისათიბის დიაგნოზიტი

საქართველოში არსებული დიაგნოზიტის ცნობილი საბადოებიდან აღსანიშნავია ახალციხის რაიონში არსებული ქისათიბის დიაგნოზიტი, როგორც მარაგის ასევე ხარისხის გამო [32]. საბადო მდებარეობს სოფ. ქისათიბთან ახლოს, ახალციხიდან 10 კმ დაშორებით.

დიაგნოზიტის გენეზისი დაკავშირებულია უმცირესი ზომის ერთ-უჯრედიანი დიაგნოზიტის წყალმცენარეებთან, რომლებიც ადვილად ითვისებდნენ კაჟმიწას, ხოლო ეს უკანასკნელი გროვდებოდა მათ ნაჭუჭ-ჯავშანში. დიაგნოზიტის დაღუპის შემდეგ მათი ცალკეული ნაწილები მილიონი წლების განმავლობაში ილექებოდა წყალსატევების ფსკერზე, სადაც გროვდებოდა და წარმოქმნიდა მძლავრ ფენოვან პლასტებს. ასეთი გენეზისი დიაგნოზიტს ანიჭებდა სიმსუბუქეს და ფორიანობას.

დიატომიტის სიმეტრიული ფოროვანი სტრუქტურის გამო ფართოდ იყენებენ სითხეების დინამიური ფილტრაციისათვის. მაღალი ხარისხის ლომპოკის (აშშ) დიატომიტი 1 სმ³ მოცულობაში შეიცავს 4,5 მლნ ჯავშანს, ხოლო ქისათიბის დიატომიტში ეს რაოდენობა აღწევს 26 მლნ-მდე. ცხრილ 5-ში მოცემულია შედარებითი ქიმიური ანალიზი ორი ტიპის დიატომიტის, მიღებული რენტგენოგრაფიული გამოკვლევით.

ცხრილი 5

დიატომიტის ქიმიური ანალიზი

კომპონენტების დსახელება	მაღალი სისუფთავის	სტანდარტული დიატომიტი
SiO ₂	98,65	91,62
Al ₂ O ₃	0,60	4,20
Fe ₂ O ₃	0,27	1,39
Na ₂ O	0,14	0,50
K ₂ O	0,10	0,83
MgO	0,08	0,61
CaO	0,08	0,41
TiO ₂	0,03	0,24
P ₂ O ₅	0,03	0,13
ჯამი	99,98	99,93

ქისათიბის დიატომიტის ბალანსური მარაგი კატეგორიების მიხედვით 1956 წ. 1 იანვრისთვის შეადგენს A₂+B+C₁ 1908 ათას ტონას. საბადოს ფარგლებში სეიდლება გამოვეყნოთ ოთხი სახის დიატომიტე, რომლებშიც SiO₂ რაოდენობა დიდ ფარგლებში იცვლება (ცხრ. 6). მინანქრის შემადგენლობაში გამოვიყენეთ 2 და 4 უბნები, რომლებშიც SiO₂ რაოდენობა მაღალია, ხოლო Fe₂O₃ მინიმალური.

დიატომიტი, როგორც კაუმიწის ამორფულ მდგომარეობაში შემცველი, საინტერესოა რა გავლენას ახდენს მისი შეყვანა მინანქარში, როგორც ლღობის ტემპერატურის ასევე სხვა საექსპლოატაციო პარამეტრების მიმართ.

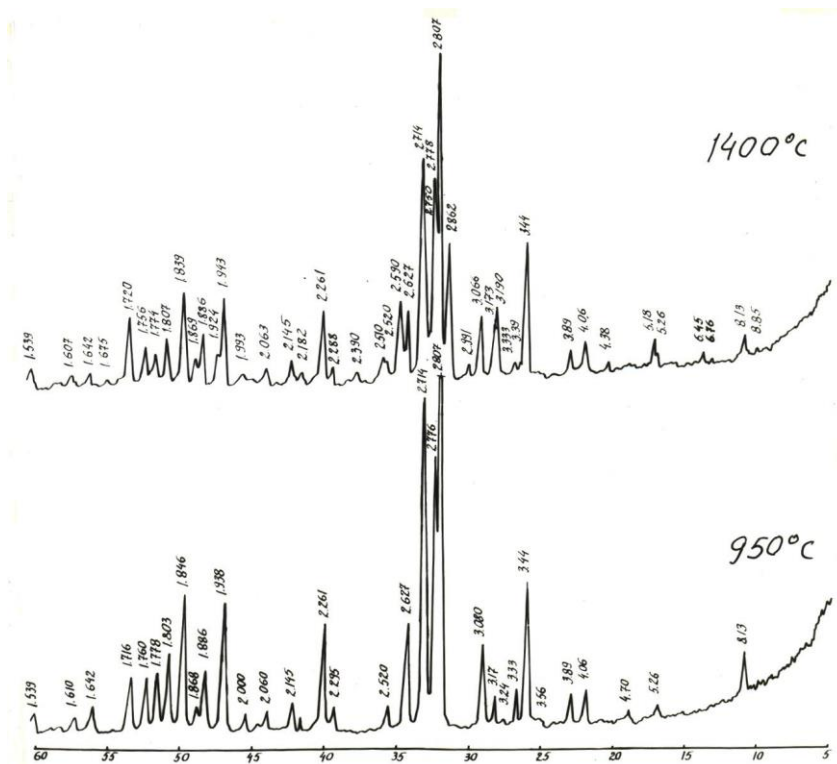
ქისათიბის დიატომიტის ქიმიური ანალიზი

დიატომიტის სახეები	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ხ.დ.
მურა მსხვილ ზოლიანი	77.09-81.79	12.00-6.94	4.75-2.39	2.92-1.02	0.46-0,30	-	5.66-4.67
თეთრი	85.01-96.76	6.16-0.90	3.19-0.36	1,02-0,19	0.47-0.06	-	4.15-2.72
რუხი	84.69-93.90	5.03-2.95	5.03-2.95	0,80-0,69	0.43-0.33	-	5.25-1.95
წვრილ ზოლიანი	83.95-92.70	6.05-3.04	2.38-1.30	1,08-0,78	1.16-0.23	-	5.4-1.85

2.7. ძვლის ნაცარი.

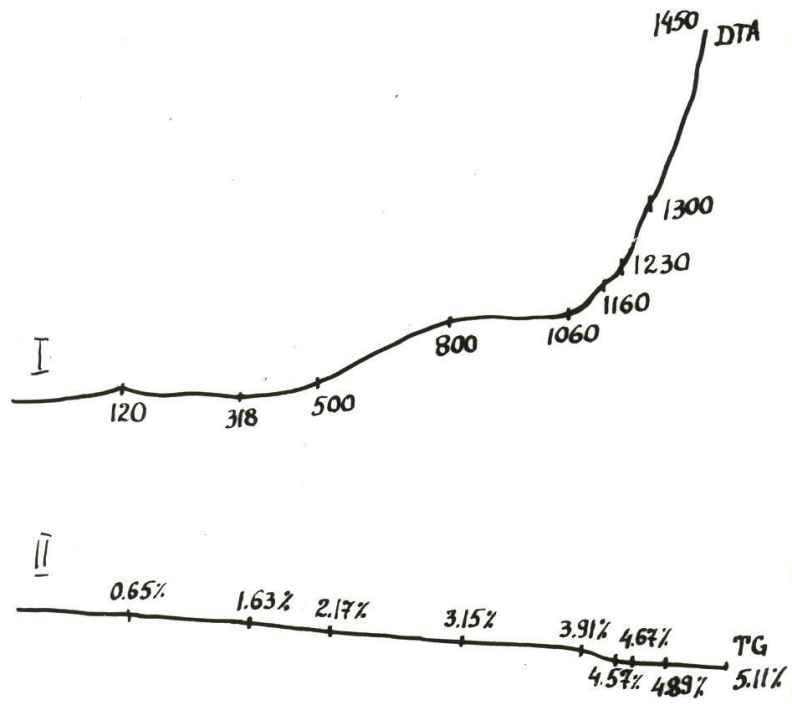
მომზადებული იქნა მსხვილფეხა საქონლის კიდურე ბის შერჩეული ძვალი. ამ უკანასკნელი გაწმენდით ზედმეტი ნაწილებისა განცხიმვის (ძვლების 3 სთ დუდილი სარეცხი საშუალებების გამოყენებით) შემდეგ გამოვწვიოთ 1000⁰C და ბირთვებიან წისკვილში მოვახდინეთ მისი წმინდად დაფქვა. საბოლოოდ ძვლის ნაცარი წარმოადგენს თეთრი ფერის ფხვნილს, რომლის ქიმიური შემადგენლობაა: SiO₂ – 0,34; Al₂O₃-0,26; Fe₂O₃-0,09; CaO – 53,18; MgO – 2,80; P₂O₅ - 40,32; ხ.დ. – 3,01. ძვლის ნაცრისათვის დამახასიათებელია შემდეგავი ოქსიდების (Fe₂O₃, TiO₂) ძალზე მცირე რაოდენობით შემცველობა. რაც უზრუნველყოფს ძვლის ფაიფურის მაღალ სითეთრეს (80-85%). ქიმიური ანალიზის საფუძველზე გამოვთვალეთ მინერალური შემადგენლობა %: Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ – 95,03; Ca(OH)₂ – 0,22; Mg(OH)₂ – 4,06; მინარეგები - 0,69; ჯამი - 100.

ამრიგად, ძვლის ნაცარი ძირითადად შეიცავს ჰიდროქსილაპატიტს. ძვლის ნაცრის რენტგენოგრამაზე (სურ.14), რომლებიც გამომწვარია 1000⁰C და 1400⁰C ჰიდროქსილაპატიტი წარმოდგენილია სიბრტყეთა შორის მანძილით $d = 4,06; 3,44; 3,173; 3,080; 2,807; 2,778; 2,776; 2,717; 2,627; 2,261; 1,943; 1,938; 1,846; 1,803; 1,720$ Å; ხოლო სიბრტყეთა შორის მანძილები: $d=3,44; 2,682; 2,750; 2,510; 1,924; 1,839$ Å გამოსახავს ვიტლოკიტს, რომელიც წარმოიქმნება ძვლის ნაცრის რენტგენოგრამაზე 1400⁰C გამოწვის შემთხვევაში.

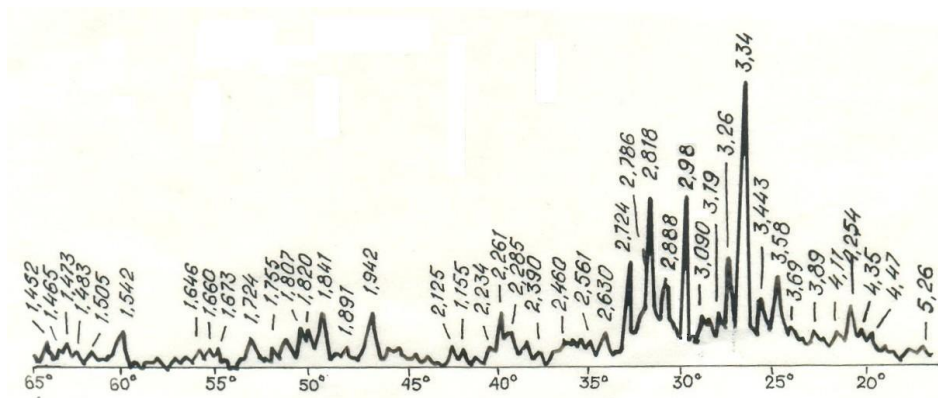


სურ.14. ძვლის ნაცრის რენტგენოგრამები

ძვლის ნაცრის თერმოგრამა (სურ.15) ხასიათდება მცირე, მაგრამ მრავალრიცხოვანი ენდოფექტებით, რაც მიუთითებს მასის საფეხურისებრ დანაქარებას. 125-500°C გარგლებში ადგილი აქვს მასის სამ საფეხურად დანაქარებს 0,65; 1,63; 2,17%, რაც დაკავშირებულია მაგნიუმის და კალციუმის ჰიდრატებთან ჰიდრატული წყლის გამოყოფასთან. ენდოფექტები 1060-1450°C უკავშირდება ჰიდროქსილ აპატიტიდან ნელი რეჟიმით დეჰიდრატაციას. ჰიდროქსილაპატიტში შედის აგრეთვე კრისტალური წყალიც, რომელიც 1450°C ცილდება 70%. ძვლის ნაცრის საფეხურებითი დეჰიდრატაცია შეიძლება ავხსნათ ჰიდროქსილაპატიტის კრისტალური მესერის აგებულებით, რომლის შიგნით განლაგებულია OH⁺ ჯგუფები. ამიტომ გახურებისას ჰიდროქსილაპატიტი ძნელად კარგავს ჰიდროქსილის იონებს კრისტალური მესერიდან, რაც დადასტურებულია ლიტერატურული მონაცემებით [37]



სურ.15. ძელის ნაცრის თერმოგრამა
 I დიფერენციალური თერმული მრუდი
 II მასის დანაკარგების მრუდი



სურ.16. ძელის ფაიფურის რენტგენოგრამა

2.8. თერმულად მდგრადი ძვლის ფაიფურის
ძირითადი მახასიათებლების დადგენა

ჩატარებული ფიზიკო-ქიმიური კვლევების საფუძველზე გურნის კაოლინის, ოზურგეთის კაოლინიზირებული ტრაქიტის, გუდაურის კვარცის, ძირულის თაღკის და ძვლის ნაცრის გამოყენებით ჩვენს მიერ მიღებულია თერმულად მდგრადი ფაიფურის კაზმის შემადგენლობა (მას%)

ძვლის ნაცარი - 43

გურნის კაოლინი - 30

ოზურგეთის კაოლინიზირებული ტრაქიტი - 19

გუდაურის კვარცი - 17

100%-ზე ზემოთ 20% ძირულის თაღკი - 20

ცხრილ 7-ში მოცემულია გამოყენებული ნედლი მასალების ქიმიური შემადგენლობა.

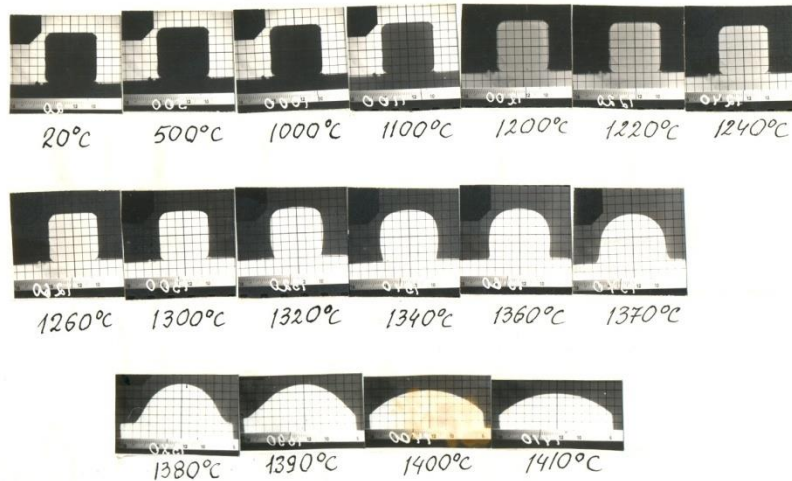
ცხრილი 7

ნედლი მასალების ქიმიური შემადგენლობა

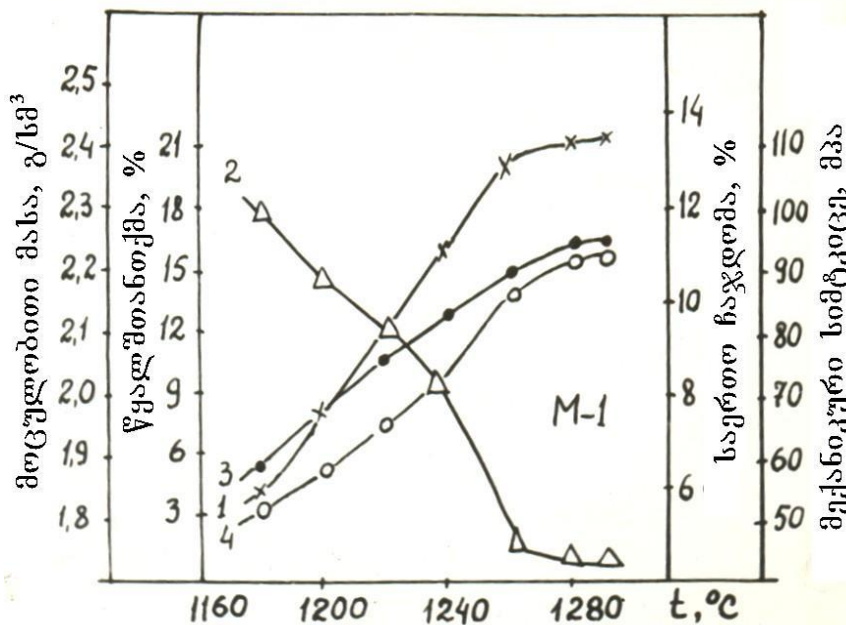
მასალები	ოქსიდების შემადგენლობა, მასა %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	ს.დ.
ძვლის ნაცარი	0,34	0,26	-	0,09	53,18	2,8	-	-	40,32	3,01
გურნის კაოლინი	49,20	32,6	0,24	0,68	0,58	0,26	0,8	0,54	-	14,18
ოზურგ. კაოლინიზ. ტრაქიტი	60,2	18,3	-	0,3	0,8	0,5	12,1	0,9	-	7
გუდაურის კვარცი	99,3	0,3	0,02	0,09	-	-	0,2	0,2	-	-
ძირულის თაღკი	58,9	1,8	-	1,7	-	30,9	0,5	-	-	6,2

ძვლის ფაიფურის ფიზიკო-მექანიკური თვისებების ანალიზი გამოწვის ტემპერატურაზე დამოკიდებულებით, ასევე ნიმუშების ცვლილებები თერმული

დამუშავებისას ლეიტცის გამახურებელი მიკროსკოპის გამოყენებით დავადგინეთ ფაიფურის შეცხოვის ინტერვალი (სურ.17,18), რომელიც 1280-1300°C ფარგლებშია. ცხრ.8 და ცხრ.9 მოცემულია ძვლის ფაიფურის ფაზური შემადგენლობა და ფიზიკო-მექანიკური თვისებები, ხოლო სურ. 20 ელექტრო მიკროსკოპიული სურათები.



სურ.17. ძვლის ფაიფურის ნიმუშების ფოტოკადრები გახურების პროცესში



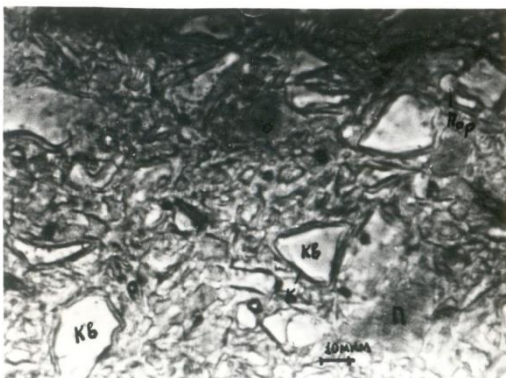
სურ.18. ძვლის ფაიფურის თვისებების დამოკიდებულება გამოწვის ტემპერატურაზე
 1- მოცულობითი მასა; 2- წყლის შთანთქმა; 3-საერთო ჩაჯდომა
 4-მექანიკური სიმტკიცე

თერმულად მდგრადი ძვლის ფაიფურის ფაზური შემადგენლობა

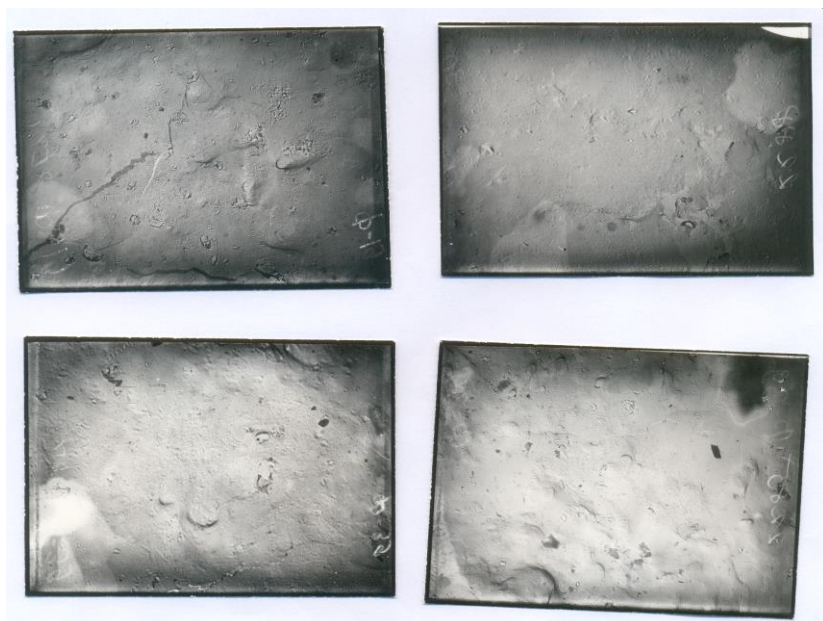
ფაიფურის ინდექსი	გამოწვის ტემპ-რა ⁰ C	ვიტლოკიტი-ანორტიტი	კლინოენსტატიტი	კვარცი	მინისებური ფაზა
3-15	1300	53	9	11	21

თერმულად მდგრადი ძვლის ფაიფურის ფიზიკო-მექანიკური თვისებები

მაჩვენებლები	ფაიფურის ინდექსი
	3 - 15
გამოწვის ტემპერატურა, ⁰ C	1300
საერთო ჩაჯდომა, %	12,7
მოცულობითი მასა, გ/სმ ³	2,52
სიმაგრე მპა სტატიკურ ღუნვაზე	92,7
წყალშთანთქმა, %	0,83
თხვა 20-600 ⁰ C	82,2
სითეთრე, %	87
თერმიული მდგრადობა, ⁰ C	205
გაჭვირვა,%	17
შეცხოვის ინტერვალი, ⁰ C	40



სურ.19. ძვლის ფაიფურის მიკროსტრუქტურა X 600



სურ.20. ძვლის ფაიფურის მიკროსტრუქტურა X 6000

2.9. კრისტალური ფაზების წარმოქმნის თერმოდინამიკური ანალიზი სისტემაში $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ თაღკის დამატებით

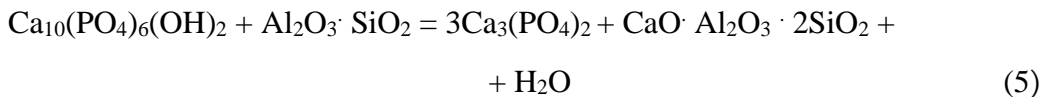
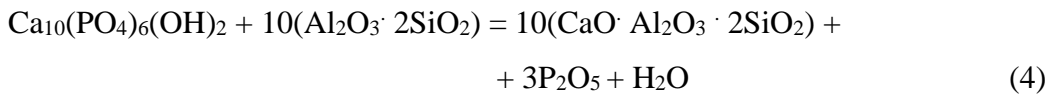
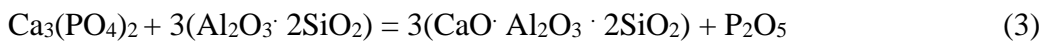
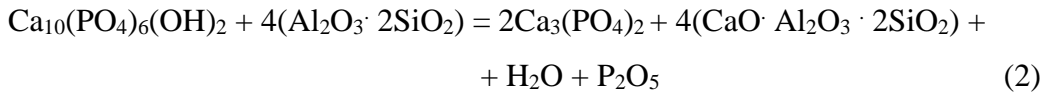
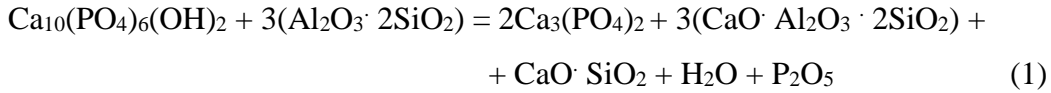
ფართოდ გავრცელებული სილიკატური მასალებისა და ნაკეთობების წარმოების ინტენსიფიკაცია და ხარისხობრივი გაუმჯობესების აუცილებლობა დღის წესრიგში აყენებს მათი წარმოების პროცესების დეტალურ შესწავლას.

სილიკატური მასალების, მათ შორის ძვლის ფაიფურის მიღების პროცესის დამუშავებისას დიდი მნიშვნელობა აქვს გამოსავალი ნედლეულის მონაწილეობით მიმდინარე ქიმიური რეაქციების შესწავლას, რაც შესაძლებელია მოხდეს პროცესების თერმოდინამიკური გამოკვლევის საფუძველზე. აღსანიშნავია, რომ კერამიკული მასალებისა და ნაკეთობების ტექნოლოგიაში ძირითადად საქმე გვაქვს მაღალტემპერატურულ პროცესებთან, რომელთა დროს ადგილი აქვს არა მარტო ქიმიურ გარდაქმნებს, არამედ წარმოქმნილი პროდუქტების კრისტალური ფაზების ურთიერთ-შეცხობას, რაც საბოლოო ანგარიშით განსაზღვრავს მიღებული მასალების თვისებებს.

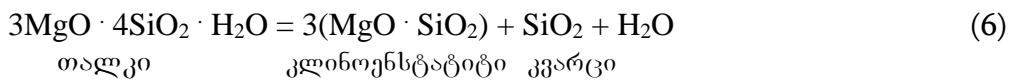
ძვლის ფაიფურის გამომწვარ კერამიკულ კეცში ძირითადად $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ სისტემაა და მათგან წარმოქმნილი კრისტალური ფაზები. გამოსავალი ნივთიერებებიდან გამომდინარე და მათი საწყისი რაოდენობრივი ურთიერთშეფარდებით წარმოიქმნება ფაიფური, რომელშიც კრისტალური ფაზა

წარმოდგენილია ანორთიტით, ვიტლოკიტით და მინისებური ფაზით, რაც თავსდება მასალის კრისტალურ ფაზებს შორის.

ძვლის ფაიფურის მასის მისაღებად გამოსავალ ნივთიერებად გამოიყენება ფოსფატური ნედლეული $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, აგრეთვე SiO_2 და $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. მათი ურთიერთქმედება შეიძლება გამოისახოს შემდეგი რეაქციებით:



აღნიშნული მასალების ბაზაზე მიღებული ძვლის ფაიფური ხასიათდება არასაკმარისი თერმული თვისებებით, რომლის გაუმჯობესების მიზნით ჩვენს მიერ დამატებული იქნა თაღკი $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, რომელიც მაღალტემპერატურული დამუშავებით განიცდის გარდაქმნას:



მოყვანილი რეაქციების (1-6) მიმდინარეობა ძვლის ფაიფურის მიღების პროცესში ეჭვს არ იწვევს, მაგრამ მათი მიმდინარეობის შესაძლებლობის დადგენა მიზანშეწონილია დადგინდეს თერმოდინამიკული ანალიზის მეთოდით, რომელიც გულისხმობს ამ რეაქციების ჯიბსის ენერჯის ცვლილებათა გამოთვლას.

ჯიბსის ენერჯის ცვლილების გამოთვლა შესაძლებელია ცნობილი მეთოდით რეაქციაში მონაწილე ნივთიერებების სტანდარტული თერმოდინამიკური მონაცემების საფუძველზე (ცხრ.10)

(1-6) რეაქციების გამოსავალი ნივთიერებებისა და პროდუქტების
სტანდარტული თერმოდინამიკული ფუნქციები

ნივთიერება	ΔH_{298}^0 კჯ/მოლი	ΔG_{298}^0 კჯ/მოლი	S_{298}^0 კჯ/გრად	a	b	c
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	13479.23	12679.74	781.85	957.5	166.01	-209.5
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	3383.26	3177.95	124.36	29.58	21.37	-20.40
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	4126.73	3890.52	236.32	201.8	166.00	-20.9
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	4245.85	4098.86	199.44	269.92	97.4	-70.60
H_2O	242.16	228.92	188.98	30.59	10.3	-
P_2O_5	1494.15	1350.86	114.596	17.54	-	-
SiO_2	912.37	857.90	41.9	47.01	34.36	-11.31
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1633.05	1549.25	87.57	108.31	16.51	-23.67
$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5928.25	5544.54	261.16	344.71	142.54	-49.86
$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1555.54	1464.32	67.88	284.42	19.86	-26.31

თუ ჯიბსის ენერჯის ცვლილება უარყოფითი მნიშვნელობისაა შეიძლება დავასკენათ, რომ რეაქცია მოცემულ პირობებში შესაძლებელია მით უფრო, რაც ნაკლებია ჯიბსის ენერჯის ცვლილება.

ჯიბსის ენერჯის ცვლილება შესაძლებელია გაანგარიშებული იქნას სხვადასხვა სიზუსტით თუ ამის საჭიროება არსებობს. ცნობილია ჯიბსის ენერჯის ცვლილების გამოთვლის ულრიხის მეთოდი პირველი და მეორე მიახლოებით, შვარცმან-ტიომკინის მეთოდი. ამ მეთოდებით გაანგარიშებული მნიშვნელობები ზოგადად ერთმანეთისაგან დიდათ არ განსხვავდებიან - ცდომილება არ აღემატება 2-5%. ამიტომ ტექნიკური გაანგარიშებისათვის საკმარისია ნებისმიერი მათგანის გამოყენებით მიღებული მნიშვნელობები [38, 39].

ჯიბსის ენერჯის ცვლილება წარმოადგენს ტემპერატურის ფუნქციას და მარტივად გამოისახება შემდეგი დამოკიდებულებით:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

სადაც: ΔH_{298}^0 - არის ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობისას წარმოქმნის სითბოების - ენტალპიის ცვლილება სტანდარტულ პირობებში.
 ΔS_{298}^0 - არის ქიმიური რეაქციის მსვლელობისას ენტროპიის

ცვლილება სტანდარტულ პირობებში

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{298}^0 - \sum \Delta H_{298}^0$$

საბოლოო პროდუქტები საწყისი პროდუქტები

$$\Delta S_{298}^0 = \sum \Delta S_{298}^0 - \sum \Delta S_{298}^0$$

საბოლოო პროდუქტები საწყისი პროდუქტები

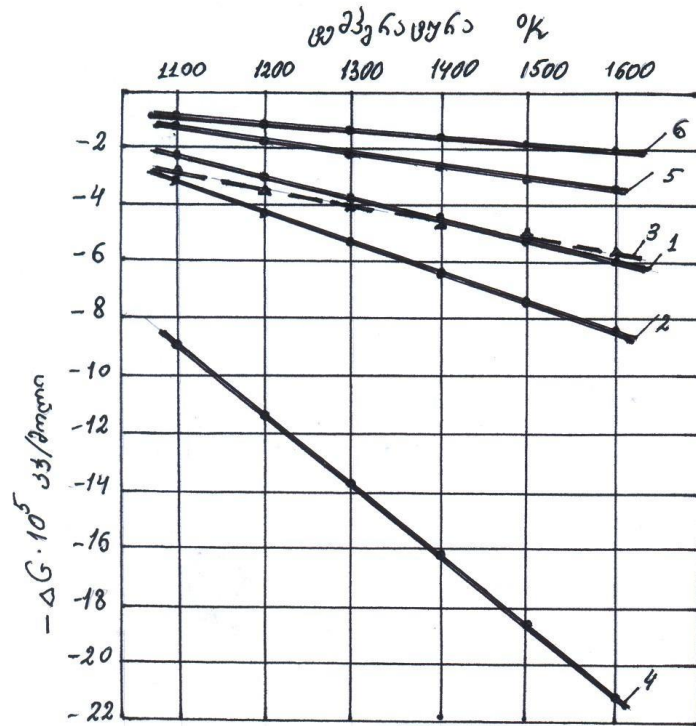
ჯიბსის ენერჯის ცვლილების მნიშვნელობები ულრიხის პირველი მიახლოების მეთოდით (1-6) რეაქციებისათვის მოცემულია ცხრილ 11-ში.

ცხრილი 11

-ΔG_T მნიშვნელობები ტემპერატურის მიხედვით

რეაქცია	-ΔG _T მნიშვნელობა კჯ/მოლი (ტემპერატურა °K)					
	1100	1200	1300	1400	1500	1600
1	259279	327714	393850	460429	535483	615145
2	381217	468266	562300	663031	770218	883632
3	279198	339907	404438	472464	543697	617896
4	939614	1148080	1371178	1607960	1857613	2119425
5	102777	128911	158479	191712	227630	266222
6	115395	126461	137527	148593	159658	170734

ჯიბსის ენერჯის ცვლილება ტემპერატურის მიხედვით (1-6) რეაქციებისათვის მეტი თვალსაჩინოებისათვის წარმოდგენილია სურ. 21-ზე



სურ.21 . ΔG^0 დამოკიდებულება ტემპერატურაზე რეაქციებისათვის 1-6

ჯიბსის ენერჯიის ცვლილების გაანგარიშება მოცემული რეაქციებისათვის მიუთითებს, რომ ყველა მათგანი განხილულ ტემპერატურულ ინტერვალში ბოლომდე მიდის, ხოლო რა სახით იმყოფება რეაქციის პროდუქტები მზა ფაიფურში შესაძლებელია დადგინდეს რენტგენოსტრუქტურული და ფაზური ანალიზით. მე-6 რეაქციის პროდუქტების, კლინოენსტიტიტის და SiO_2 -ის ურთიერთქმედების შესაძლებლობა (1-5) რეაქციის პროდუქტებთან ასევე შეფასებული იქნა თერმოდინამიკული გათვლების საფუძველზე. შედეგებმა აჩვენა, რომ კლინოენსტიტიტის ამ პროდუქტებთან ურთიერთქმედება ნაკლებ სავარაუდოა და მზა პროდუქტში - ძვლის ფაიფურში უნდა არსებობდეს კლინოენსტიტიტის ფაზა, რაც დასტურდება სურ.16 ძვლის ფაიფურის რენტგენოგრაფიით $d = 2,98; 2,88$.

2.10. კორდიერიტის კერამიკა

როგორც შესავალში აღვნიშნეთ კერამიკულ ფუძედ ტიხრულ მინანქარებში გამოყენებული გვაქვს აგრეთვე კორდიერიტული კერამიკა, რომელიც სინთეზირებულია მთლიანად ადგილობრივი ნედლეულების გამოყენებით (გურნის კაოლინი, ძირულის თაღკი).

კორდიერიტულ კერამიკაში 80%-მდე კორდიერიტია ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), ხოლო დანარჩენი 20% კლინოენსტატიტი, მულიტი და მინისებური ფაზაა. ცხრ.12 ნაჩვენებია კორდიერიტული კერამიკის ძირითადი თვისებები.

ცხრილი 12

კორდიერიტული კერამიკის თვისებები

მასალა	სიმკვრივე გრ/სმ ³	მოცულ.წონა გრ/სმ ³	სიმტკიცე ღუნვაზე კგ/სმ ²	სიმტკიცე კუმშვაზე კგ/სმ ²	თხგკ $\alpha \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$
შემცხვარი კორდიე- რიტი	2,75-2,83	2,08-2,3	7000-9000	2000	$(1-2) \cdot 10^{-6}$

დაბალი თერმიული ხაზობრივი გაფართოების კოეფიციენტის გამო კორდიერიტის კერამიკა ხასიათდება მაღალი თერმომედეგობით, რაც აუცილებელია ტიხრული კერამიკის სინთეზის დროს.

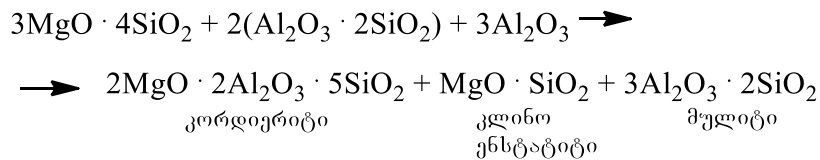
კორდიერიტის სინთეზის რეაქციის მსვლელობა განვსაზღვრეთ ჯიბსის ენერჯიის ცვლილებების ხასიათით, რომლის აუცილებელი პირობაა უტოლობა $\Delta G_T^0 < 0$.

2.11. კრისტალურ ფაზათა წარმოქმნის თერმოდინამიკური ანალიზი კორდიერიტის სინთეზის პროცესში

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ ტიხრული კერამიკის ფუძის თერმულ მდგრადობას და სიმაგრეს გადამწყვეტი მნიშვნელობა ენიჭება ხარისხიანი პროდუქტის მისაღებად, ვინაიდან ნაკეთობის სწრაფი გახურების და გაციების პირობებში არ მოხდეს მისი დაზარება. მაღალი თერმული მდგრადობით გამოირჩევა კორდიერიტი ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), ვინაიდან მას ახასიათებს გამორჩეულად დაბალი თერმული ხაზობრივი გაფართოების კოეფიციენტი - $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

სამკომპონენტო სისტემაში $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ არსებობს სამმაგი კრისტალური ნაერთი კორდიერიტის სახით, რომლის თეორიული შედგენილობა %-ში მასის მიხედვით არის: $\text{MgO} - 13,7$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 34,9$; $\text{SiO}_2 - 51,4$; მისი სიმკვრივეა 2,8 გ/სმ³. 1435⁰C კორდიერიტი დნება დაშლით; წარმოიქმნება მულიტი $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ და მაგნეზიალური მინა.

კორდიერიტის სინთეზი შესაძლებელია, როგორც ზემოაღნიშნული ოქსიდების შეცხოვით, ასევე ბუნებრივი არამადნეული მინერალების გამოყენებით, როგორცაა თალკი ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), კაოლინი ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) და ხელოვნური ტექნიკური თიხამიწა $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$ კორდიერიტული კერამიკის სინთეზი მოვახდინეთ ძირულის აუზის თალკის, გურნის (ტყიბულის რ-ნი) კაოლინის და ტექნიკური თიხამიწის შეცხოვით $\sim 1250^\circ\text{C}$.



ზოგადად, კორდიერიტულ კერამიკაში ზემოაღნიშნული ნედლეულების გამოყენებით 80% კორდიერიტია, ხოლო 20% კლინოენსტატიტი, მულიტი და მინისებური ფაზა. აღსანიშნავია, რომ კლინოენსტატიტი და მულიტი ასევე თერმიულად მდგრადი ნაერთებია, რაც დადებით გავლენას ახდენს კორდიერიტულ კერამიკაზე, როგორც მაღალი ხარისხის კერამიკულ ფუძეზე.

თერმოფიზიკური რთული პროცესები, რომლებიც კერამიკული სინთეზის საფუძველს წარმოადგენს, განსაზღვრავს ნაკეთობის შეცხოვას თხევად და მყარფაზათა რეაქციებით, სტრუქტურაში გარკვეული მინერალოგიური შედგენილობის კრისტალური ფაზების წარმოქმნას, რომლებიც დიდ გავლენას ახდენენ მიღებული პროდუქტის ფიზიკო-მექანიკურ, თერმულ და სხვა თვისებებზე.

შეცხოვის პროცესში $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ სისტემის კერამიკულ მასაში (რომლის საფუძველზეც მიღებულია კორდიერტი) წარმოქმნილი კრისტალურ ფაზათა ტიპის დადგენის მიზნით გამოყენებული იქნა თერმოდინამიკური ანალიზის მეთოდი.

აღნიშნული რეაქციის მიმდინარეობის დადგენის მიზნით გამოთვლილ იქნა ჯიბსის ენერჯის ცვლილება ΔG ცნობილი მეთოდიკის მიხედვით [38]. გამოთვლა წარმოებდა რეაქციაში მონაწილე ნივთიერებათა თერმოდინამიკური მუდმივების გამოყენებით (ცხრილი 13)

მორეაგირე ნივთიერებების საწყისი თერმოდინამიკური პარამეტრები

ნივთიერება	წარმოქმნის სითბო ΔH_{298}^0 კკალ/მოლ	ჯიბსის პოტენციალი ΔG_{298}^0 კკალ/მოლ	ენტროპია C_{298}^0 კკალ/მოლ	a	b · 10 ³	c · 10 ⁻⁵
3MgO · 4SiO ₂	1415	1323	62,3	68,6	33,5	-13,80
Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	984	907	48,5	57,5	35,3	-7,86
Al ₂ O ₃	400,5	378	12,17	17,43	3,06	-8,47
MgO · Al ₂ O ₃ · 5SiO ₂	2186	2064	97,3	154,22	19,21	-9,28
MgO · SiO ₂	370,25	349,5	16,2	24,55	4,74	-6,28
3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	1631	1539,98	22,3	39,3	8,04	-11,02

ჯიბსის ენერჯის ხასიათის მიხედვით შეიძლება მსჯელობა პროცესის მიმდინარეობის პრინციპული შესაძლებლობის, აგრეთვე ამა თუ იმ ნაერთის წარმოქმნის შესახებ მოცემულ პირობებში.

პროცესის მიმდინარეობის პრინციპულად შესაძლო აუცილებელ პირობას წარმოადგენს $\Delta G < 0$ დაცვა. სხვაგვარად, თუ რეაქციის პროცესში მცირდება ΔG მნიშვნელობა, მაშინ პროცესი შესაძლებელია და იგი მიმდინარეობს თვითნებურად. $\Delta G > 0$ პირობის შესრულება კი მიუთითებს მიმდინარე პროცესის შეუძლებლობაზე მოცემულ პირობებში.

ΔG ცვლილების განსაზღვრა სხვადასხვა ტემპერატურაზე მოვახდინეთ ცნობილი განტოლებით

$$-\Delta G = q_0 - aT \cdot \ln T - \beta T^2 + \frac{\gamma}{2} T^2 + jT \dots (2)$$

სადაც, q^0 - რეაქციის თბური ეფექტია სტანდარტულ პირობებში და იანგარიშება ფორმულით

$$q_0 = (\sum v_i'' q_i'' - \sum v_i' q_i') - (a \ln 298 + b \cdot 298 + \gamma 298)$$

აქ v_i' და v_i'' შესაბამისად რეაქციის საწყისი და საბოლოო პროდუქტების მოლური წილებია, ხოლო q_i' და q_i'' - მათი წარმოქმნის სითბოები სტანდარტულ პირობებში. a, b და c კოეფიციენტებია, რომლებიც იანგარიშება განტოლებებით

$$a = \sum v_i a_i = (v_i' a_i + v_i' a_i \dots) - (v_i'' a_i + v_i'' a_i)$$

$$\beta = \sum v_i b_i = (v_i' b + v_i b) - (v_i'' b_i + v_i b_i \dots)$$

აქ a, b და c თბოტევადობის ტემპერატურული კოეფიციენტებია.

(ვინაიდან c და შესაბამისად γ ძალიან მცირე სიდიდეებია, შემდგომ ანგარიშებში იგი უგულებელყოფილია).

j კირპოფის განტოლების ინტეგრირების მუდმივა იანგარიშება ფორმულით:

$$j = \frac{\Delta G_0}{T} + \frac{q_0}{T} - (\alpha \ln 298 + \beta 298)$$

სადაც ΔG_0 - ჯიბსის ენერჯის ცვლილებაა სტანდარტულ პირობებში. იგი იანგარიშება განტოლებებით

$$\Delta G = \sum v_{\Delta}'' G_i^0 - \sum v' \Delta G_i^0$$

განტოლებებში რიცხვითი მნიშვნელობების ჩასმით ვღებულობთ შემდეგ სიდიდეებს:

$$q_0 = -10596; \quad a = -33,3; \quad \beta = 0,032; \quad j = 217,7$$

ამ მონაცემების შეტანით (1) განტოლებაში სხვადასხვა ტემპერატურებზე მივიღეთ ჯიბსის პოტენციალის შემდეგი მნიშვნელობები (ცხრ.14)

ცხრილი 14

ΔG -ის მნიშვნელობა სხვადასხვა ტემპერატურაზე

ტემპერატურა	$-\Delta G$	ტემპერატურა	$-\Delta G$
100	-75058	900	-288795
200	-99535	1000	-318393
300	-124652	1100	-348630
400	-150400	1200	-379507
500	-176807	1300	-411024
600	-203844	1400	-443181
700	-231521	1500	-475979
800	-259838		

აქედან ჩანს, რომ რეაქცია თეორიულად შეიძლება განხორციელდეს 100°C-ზეც, (ფიზიკო-ქიმიური და ფიზიკო-მექანიკური წყლის დეჰიდრატაცია ლაოლინიდან და თალკიდან) ტემპერატურის გაზრდით რეაქციის წარმართვის შესაძლებლობა მკვეთრად იზრდება, ამიტომ მისი ჩატარება მიზანშეწონილია 1100-1300°C-ის ფარგლებში (სურ.22).

ამრიგად, ქიმიური რეაქციიდან გამომდინარე ჯიბსის ენერჯის ცვლილების თერმოდინამიკური გამოთვლების საფუძველზე შეიძლება განისაზღვროს სინთეზირებული კერამიკული მასალის სტრუქტურაში კრისტალურ ფაზათა წარმოქმნის შესაძლებლობა და ტიპი.

გამოთვლილ იქნა [39] რეაქციის წონასწორობის მუდმივას მნიშვნელობები. როგორც ცნობილია, რეაქციის წონასწორობის მუდმივას მნიშვნელობა დამოკიდებულია პროცესის ტემპერატურაზე და დგინდება ექსპერიმენტული გზით. თუმცა მისი მნიშვნელობა საკმაო სიზუსტით შეიძლება გამოთვლილ იქნას იზობარის, იზოქორის, იზოთერმის ან ნერსეტის მიახლოებითი განტოლებებით. ჩვენს მიერ გამოყენებული იქნა იზოთერმის განტოლება, რომელიც ამყარებს კავშირს წონასწორობის მუდმივას, ტემპერატურასა და ჯიბსის ენერჯის ცვლილებას შორის და რომელსაც შემდეგი სახე აქვს:

$$\lg K = -\frac{\Delta G}{19,145T}$$

ფორმულაში თუ ჩავსვათ ΔG -ს მნიშვნელობას (1) განტოლებიდან მივიღებთ:

$$\lg K = -\frac{q_0}{19,145T} + \frac{\alpha \lg T}{8,314} + \frac{\beta T}{19,145} + j \cdot 10^{-1}$$

ამ განტოლების ამოხსნით მიღებული შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 15. რეაქციის წონასწორობის მუდმივას მნიშვნელობები სხვადასხვა ტემპერატურაზე

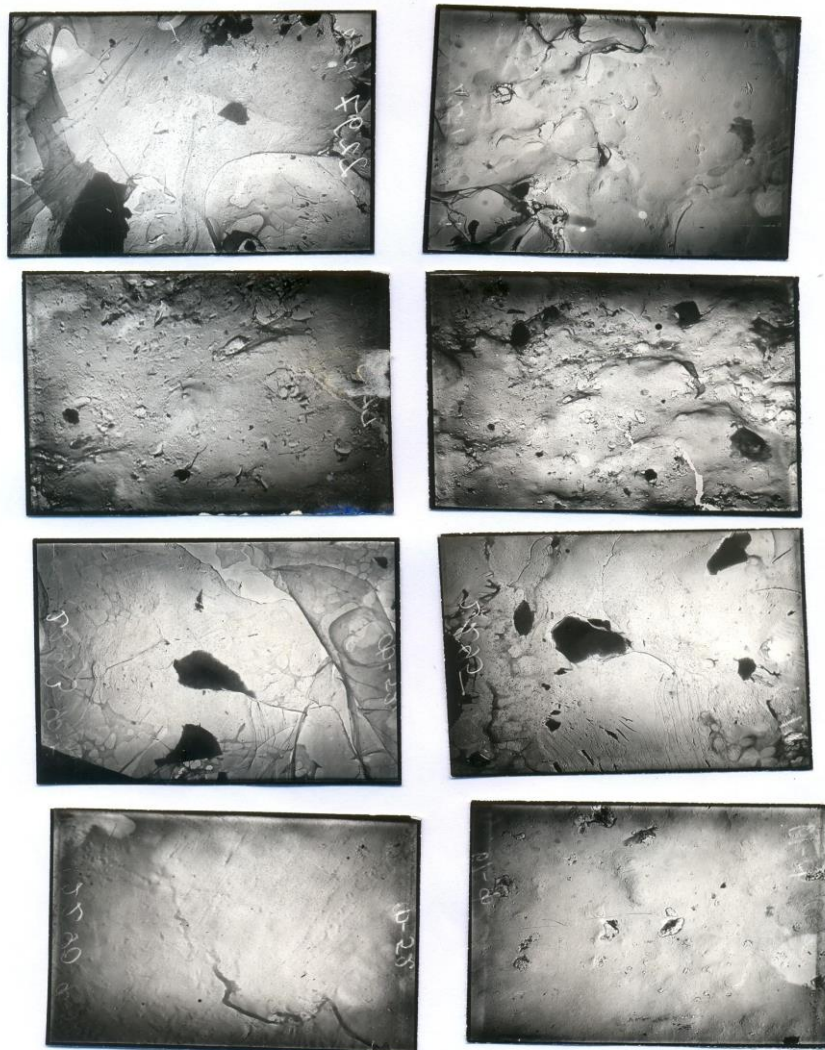
ცხრილი 15

რეაქციის წონასწორობის მუდმივას მნიშვნელობები სხვადასხვა ტემპერატურაზე

TK	t°C	lgK	K
273	0	2.268593	185.6065
373	100	2.808007	642.6974
473	200	3.278484	1898.822
573	300	3.675308	4734.859
673	400	4.008931	10207.77
773	500	4.290266	19510.37
873	600	4.528375	33757.88
973	700	4.730441	53757.69
1073	800	4.90212	79821.45

1173	900	5.047897	111659.8
1273	1000	5.171367	148377
1373	1100	5.275443	188557.2
1473	1200	5.362515	230417.5
1573	1300	5.434565	271997.6
1673	1400	5.49325	311350.7
1773	1500	5.539971	346714

როგორც ვხედავთ, K -ს მნიშვნელობები საკმაოდ მაღალია და იზრდება ტემპერატურის ზრდით, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ რეაქცია მაღალ ტემპერატურებზე პრაქტიკულად შეუქცევადია და ბოლომდე მიდის კორდიერიტის და მულიტის წარმოქმნით.



სურ. 22. მოცემულია კორდიერიტის ელექტრომიკროსკოპული სურათები X 6000

თავი 3. მინანქრის სინთეზი

მინანქარი არაორგანული, ძირითადად ოქსიდური შემადგენლობის ნაერთია, მიღებული მინისებური მასის ნაწილობრივი ან სრული გაღნობის შედეგად, ზოგჯერ ლითონების დამატებით, რომლითაც იფარება ლითონური ან კერამიკული ფუძე. ცნობილია სამი სახის მინანქარი:

1) გამჭვირვალე ანუ გამჭოლი მინანქარი. მას ძირითადად იყენებენ ძვირფასი ლითონების დასაფარავად;

2) დახშული ანუ არაგამჭვირვალე მინანქარი გამოიყენება სპილენძის, ტომპაკის და სხვა ლითონების მომინანქრებაში;

3) გაჭვირვული ანუ ოპალური მინანქარი შეიძლება ჩავთვალოთ პირველი ორი მინანქრის შუალედურ სახეობად. მინანქარზე დაცემული სხივის კუთხის მიხედვით გვეჩვენება თითქოს გამჭვირვალე ან დახშული.

აღნიშნულ ნაშრომში მინანქრების სინთეზი მოვახდინეთ სამ საფეხურად:

1. ფლიუსების სინთეზი;
2. პიგმენტების სინთეზი
3. ფლიუსის და პიგმენტის შეღებვა.

3.1. ფლიუსების სინთეზი.

ფლიუსი წარმოადგენს ადვილად ღებობად მინას, რომელიც შემადგენლობის მიხედვით შეიძლება იყოს ტყვიანი, ბორტყვიანი, ტუტე ბორტყვიანი და ტუტებორიანი. ქიმიური შემადგენლობის და ღებობის ტემპერატურის მიხედვით ჩვენ მიერ სინთეზირებული ფლიუსები დაყავით ოთხ ჯგუფად (ცხრილი 16).

ცხრილი 16

ფლიუსების ჯგუფები შემადგენლობის და ღებობის ტემპერატურის მიხედვით

ფლიუსების ჯგუფი	ტემპერატურა, °C		
	გარბილება, T ₁	წვეთის წარმოქმნა, T ₂	სრული გაღვრა T ₃
ტყვიის სილიკატები	390 - 460	520 - 570	610 - 670
ბორ-ტყვიანი სილიკატები	340 - 430	440 - 510	580 - 620
ტუტე ბორ-ტყვიანი სილიკატები	430 - 490	520 - 580	620 - 730
ტუტე-ბორიანი სილიკატები	430 - 510	540 - 590	650 - 740

ფლიუსების ძირითად მასალებად გამოვიყენეთ ადგილობრივი ბუნებრივი ნედლეულები: გუდაურის კვარცი, ძირულის მინდვრის შპატი და პეგმატიტი, მინის ლეწი, გურნის კაოლინი, საჩხერის ცარცი, ხოლო მაღლობლად ბორაკი, ბორის მჟავა, სოდა, პოტაში, ტყვიის ოქსიდები და სხვა.

აღსანიშნავია, რომ თვითოეული მინანქრისათვის აუცილებელია ისეთი ფლიუსის შერჩევა, რომელიც თვისებებით უახლოვდება მინანქარში გამოყენებულ პიგმენტს და არ უნდა მოქმედებდეს მასთან აგრესიულად ფერის ცვლილებების, კორპუსულ-ლესირულ თვისებებზე და სხვა.

ძვირფასი ლითონების მომინანქრებისას ზოგჯერ აუცილებელია მკაცრად უნდა შევარჩიოთ ისეთი ფლიუსები, რომლებიც აუცილებელია ამა თუ იმ ფერის მისაღებად, ვინაიდან თვით ფლიუსის შემადგენლობა დიდ გავლენას ახდენს მინანქრის ფერზე. მაგალითად, ოქროს შენადნობი 25% ვერცხლთან და 8,3% სპილენძთან კარგად მიესადაგება ყვითელ მინანქარს, ხოლო ოქროს შენადნობი 30% ვერცხლთან და 3,3% სპილენძთან ცისფერს.

ცხრილ 17-ში მოცემულია ზოგიერთი ფლიუსების მოლეკულური შემადგენლობები, რომლებიც შეიძლება გამოვიყენოთ დასახული ფერის მინანქრისათვის.

ცხრილი 17

ფლიუსების შემადგენლობა

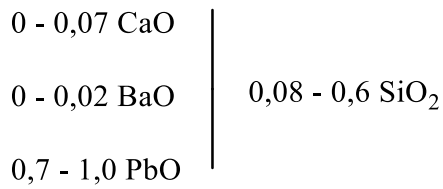
ფლიუსების მოლეკულური შემადგენლობა						მინანქრისფერი, რომლისთვისაც გამოიყენება ფლიუსი
Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	
-	0,11	0,07	0,90	0,38	0,36	მწვანე
0,26	0,09	0,27	0,70	0,2	0,27	იისფერი
-	0,3	0,2	0,90	0,70	0,75	ცისფერი
0,04	0,2	0,15	0,80	0,2	0,7	ყვითელი
-	0,29	-	0,85	0,15	0,8	წითელი
-	0,3	0,1	1,00	0,8	0,3	ლურჯი
-	0,1	-	0,80	0,2	0,70	ნარინჯისფერი

მხატვრული მინანქრების ხარისხზე დიდ გავლენას ახდენს ფლიუსების მომზადების ტექნოლოგიური პროცესები, ვინაიდან მინანქრის სიკრიალე, პიგმენტით წარმოქმნილი ნათელი ფერები, ღღობის ინტერვალი და სხვ.

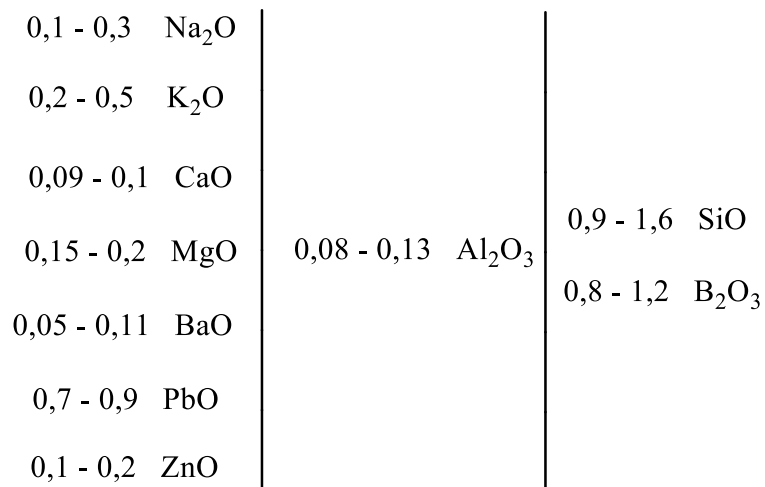
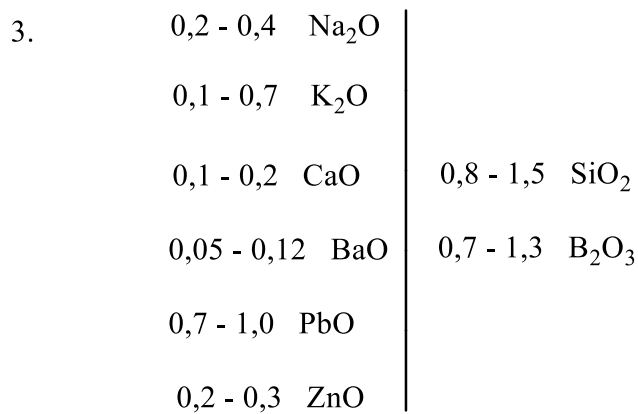
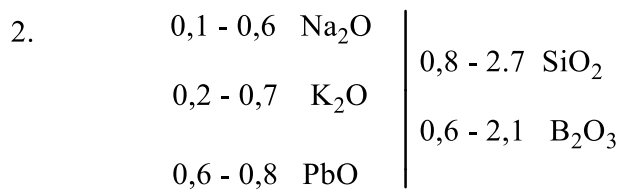
მნიშვნელოვანი ფიზიკო-ქიმიური პარამეტრები პირდაპირ კავშირშია ფლიუსის ბუნებაზე.

სინთეზირებული ფლიუსების შემადგენლობა მრავალფეროვანია:

ტყვიის ფლიუსები:



ბორ-ტყვიანი და ტუტე ბორ-ტყვიანი ფლიუსები:



3.2. პიგმენტების სინთეზი

ქ. ანტეერპენის მუზეუმში, როგორც ძვირფასი რელიქვია ინახება რუბენსის საგზაო ჩემოდანი, რომელშიც არის დიდი მხატვრის მიერ შეგროვებული სხვადასხვა სახის ბუნებრივი საღებავები. აღსანიშნავია, რომ მინერალურ საღებავებს შენარჩუნებული აქვთ თავიანთი პირვანდელი სახე, ხოლო ორგანული წარმოშობის საგრძნობლად გაუფერულდა.

გარდა ზემოთაღნიშნული სიძნელეებისა, რომელიც ახლავს ბუნებრივი მინერალური საღებავების სინთეზს, მათი მარაგები მსოფლიო მასშტაბით დიდად შემცირებულია, ხოლო ზოგიერთი მათგანი დღეს აღარც არსებობს.

ჩვენი ყურადღება მიიქცია სულხან-საბას ლექსიკონში მოყვანილმა განმარტებამ: „სინგორი და სინგური წითელი სახატავია, ვერცხლისწყლის წყალთა და გოგირდთა ცეცხლში გამოადნობენ“, ხოლო გ. ჩუბინაშვილი წერს: „სინგური - ვერცხლის წყალი და გოგირდი, ცეცხლით შეზავებული და გაწითლებული, იხმარების სამხატვრო წამლად, კინოვარი“. აღნიშნულმა განმარტებამ მოგვცა სტიმული შეგვექმნა სრულიად ახალი მიმართულება პიგმენტების სინთეზის საქმეში, რაც ემყარება პერიოდული სისტემის გარდამავალი ელემენტების საფუძველზე თერმიული დამუშავებით ნებისმიერი ფერისა და ელფერის საღებავის (პიგმენტი) მიღებას.

ნაშრომში სინთეზირებული პიგმენტები შეიძლება გამოვიყენოთ, როგორც მხატვრულ მინანქრებში, ასევე ტემპერულ და ზეთის ფერწერულ საღებავებში. აქცეპტორების [32] შედგენილობაში (ცხრილი 18) სხვადასხვა ფერის პიგმენტების მისაღებად გამოიყენება მენდელეევის პერიოდული სისტემის გარდამავალი ელემენტები, რომლებიც იყოფა 3 ჯგუფად:

- სკანდიუმიდან თუთიამდე
- იტრიუმიდან კადმიუმამდე
- ლანთანიდან ვერცხლისწყლამდე

თითოეული ელემენტის რაოდენობა პიგმენტში შეიძლება იცვლებოდეს 0,1-100%-მდე.

მაგალითისათვის ავიღოთ შპინელი: $MgO(40):Al_2O_3(102)$ ფრჩხილებში ნაჩვენებია MgO და Al_2O_3 მოლეკულური წონები.

განვიხილოთ ორი შემთხვევა:

ა. მიზანია მუქი ლურჯი ფერის პიგმენტის სინთეზი - MgO -ში ვახდენთ CoO -ს ჩანაცვლებას, რომლის მოლეკულური წონაა 75. ამდენად, მუქი ლურჯი

პიგმენტის კაზმის შედგენილობა იქნება: 75 წონითი ნაწილი $\text{CoO} \cdot 102$ წონითი ნაწილი Al_2O_3 .

ბ. მიზანია ღია ლურჯი ფერის პიგმენტის სინთეზი - MgO უნდა შეეცვალოს 50% CoO , მაშინ პიგმენტის შედგენილობა იქნება:

20 წონითი ნაწილი MgO

37,5 წონითი ნაწილი CoO

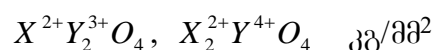
102 წონითი ნაწილი Al_2O_3

ცხრილი 18

აქცეპტორების კრისტალური მესერი

აქცეპტორები	შუქტების კოეფიციენტი n	ღნობის ტემპერატურა °C
შპინელი - $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1,8	1850
ცირკონი - $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	1,9	1750
კასიტერიტი - SnO_2	1,7	-
კორუნდი - Al_2O_3	2	2050
ბადელეიტი - ZrO_2	2,2	2700
ძოწი - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	1,7	1200
ვილემიტი - $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$	1,8	1220
სფენი - $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	1,7	1250
სილიმანიტი - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	1,9	1750
მუელიტი - $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1,7	1800
კოსმოქლორი - $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{SiO}_2$	1,65	-
რუთილი - TiO_2	2,8	1450

შპინელების საერთო ფორმულა



X^{2+} - Mg, Zn, Fe, Mn, Cd, Cr, Co, Ni;

X^{3+} - Al, Fe, Cr, V, Mo, W;

X^{4+} - Sn, Ti, Zr

ანალოგიური მოქმედებით მწვანე ფერის პიგმენტის მისაღებად უცვლელად ვტოვებთ MgO და 3 ვალენტიანი Al-ის ოქსიდს ვცვლით 3 ვალენტიანი Cr-ის ოქსიდით (რაოდენობა აქაც იცვლება ფერის ინტენსივობის მიხედვით).

ყვითელი ფერის მისაღებად ვილემიტის სტრუქტურაში ZnO შეიძლება შევცვალოთ CdO.

თეთრი ფერის პიგმენტის მისაღებად სფენის სტრუქტურაში TiO₂ შეიძლება შევცვალოთ SnO₂ და ა.შ.

ამრიგად, მოცემულ აქცეპტორებში გარდამავალი ელემენტების სახეობის და რაოდენობის ცვლილებით ვიღებთ ნებისმიერი ფერის და ელფერის პიგმენტებს.

სინთეზის მსვლელობა. რეცეპტის მიხედვით შემადგენელ კომპონენტებს ვფქვავთ ბირთვებიან წისქვილში და ვატარებთ №70 საცერში (4900 ხვრელი 1 სმ²), მიღებულ მასას ვათავსებთ შამოტის ან კორუნდის ცეცხლგამძლე ტიგელში და ვდგამთ სილიტის ელექტროლუმელში, სადაც გამოწვის ტემპერატურა პიგმენტის შედგენილობის მიხედვით შეიძლება იცვლებოდეს 900-1400°C-ის ფარგლებში, არასრული შეცხობის მდგომარეობამდე.

ნაცხობ მასას უხეშად დაწვრილმანების სემდეგ საბოლოოდ ვფქვავთ კვლავ ბირთვებიან წისქვილში №100 (10000 ხვრელი 1 სმ²) საცრის სიწმინდით, ნარჩენი აღნიშნულ საცერზე არ უნდფა აღემატებოდეს 0,5%.

ჩვენს მიერ სინთეზირებულ მსგავსად ფლიუსებისა გამოყოფთ 7 ძირითადი ფერის პიგმენტს, რომლებიც სხვადასხვა სტრუქტურული თავისებურებებით ხასიათდებიან (ცხრილი 20).

ლურჯი და ცისფერი პიგმენტები. ლურჯი და ცისფერი პიგმენტების ძირითადი ქრომოფორი კობალტის ოქსიდია, განსაკუთრებულად ძლიერად შეღებილი პიგმენტი ვილემიტის (2ZnO . SiO₂) რიგისაა. ვილემიტში ZnO ნაწილი შევცვალოთ CoO. ამ უკანასკნელის სტრუქტურაში შეყვანილი რაოდენობის მიხედვით შეეძლება ვარეგულიროთ ფერის ინტენსიობა ცისფერიდან ლურჯ ფერამდე.

ცისფერი პიგმენტი მივიღეთ აგრეთვე კობალტის ალუმინატებით, რომლებიც წარმოადგენენ შპინელური სტრუქტურის ნაერთებს. თუთიის შპინელში ZnO . Al₂O₃ ZnO ნაწილობრივ ჩავანაცვლოთ CoO.

ვინაიდან შპინელები ერთმანეთთან აღვიღად წარმოქმნიან იზომორფულ ნაერთებს ლურჯი და ცისფერი პიგმენტების შეღებვის ინტენსიობა შეიძლება ვარეგულიროთ ნებისმიერ ფარგლებში.

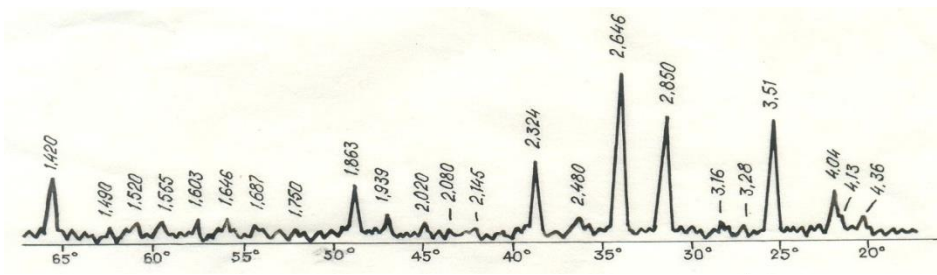
მწვანე პიგმენტი. ძირითადი ქრომოფორი მწვანე პიგმენტების კლასში Cr_2O_3 ნათელ მწვანე ფერებს იძლევა ძოწის სტრუქტურაში Al_2O_3 ჩანაცვლება Cr_2O_3 -ით, $3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$. ფერის ინტენსიობა დამოკიდებულია სტრუქტურაში Cr_2O_3 -ის რაოდენობაზე.

ყვითელი პიგმენტი. სინთეზირებულია მაგნეზიალურ შპინელში $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ -ის Al_2O_3 -ში ნაწილობრივ ან სრული ჩანაცვლებით. მინანქრების სხვადასხვა ელფერი შეიძლება მივიღოთ კაზმში რკინის, მანგანუმის, ნიკელის და სხვა ოქსიდების დამატებით. მაგალითად, Fe_2O_3 ყვითელ მინანქარს ანიჭებს მოწითალო ელფერს, ხოლო B_2O_3 - ნარინჯისფერს.

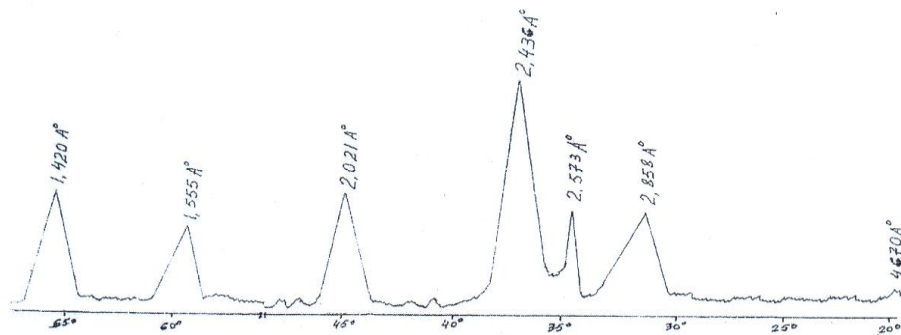
წითელი პიგმენტი. სადისერტაციო ნაშრომში დაწვრილებითაა აღწერილი სელენ-კადმიუმის $\text{nCdS} \cdot \text{CdSe}$ წითელი პიგმენტის სინთეზის ტექნოლოგია.

ნარინჯისფერი პიგმენტი. დავამუშავეთ ნარინჯისფერი პიგმენტის სინთეზის ორი ვარიანტი: 1. ყვითელი პიგმენტის კაზმში B_2O_3 დამატებით 2. CdCO_3 , Se და S ერთობლივი გამოწვით. ანალოგიური სითბური რეჟიმით, როგორც გვქონდა Cd-Se წითელი პიგმენტის სინთეზის შემთხვევაში.

იისფერ პიგმენტს ვიღებთ შპინელური სტრუქტურით MgO -ში MnO ჩანაცვლებით



ა)



ბ)

სურ.23. ვილემიტის ლურჯი პიგმენტი (ა) და შპინელური პიგმენტების (ბ) რენტგენოგრამა

სურ.23. ნაჩვენებია ვილემიტის და შპინელის სტრუქტურის პიგმენტების რენტგენოგრაფები, რომლებიც დამახასიათებელია სხვა ფერის პიგმენტებისათვისაც.

პიგმენტების შემადგენლობა

პიგმენტის სტრუქტურა	პიგმენტის ფერი	შ ე მ ა დ გ ე ნ ლ ო ბ ა წ. ნ.													გამოწ.
		Co ₂ O ₃	ZnO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	Sb ₂ O ₃	CdCO ₃	Se	S	B ₂ O ₃	MnO	Al ₂ O ₃	ტემ-რა °C
ვილემიტი	ლურჯი	16,24	56,04	23,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1320
ვილემიტი	ცისფერი	3,5	66,41	30,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1300
	წითელი	-	-	-	-	-	-	-	76,28	9,62	14,10	-	-	-	550
	ნარინჯისფერი	-	-	-	-	-	-	-	81,50	3,40	15,10	-	-	-	550
ძოწი	მწვანე	-	-	180	152	108	-	-	-	-	-	-	-	-	1350
შპინელი	ყვითელი	-	-	-	-	-	58,34	291,52	-	-	-	-	-	-	600
შპინელი	იისფერი	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70,94	101,94	1200

3.3. მინანქრის შეღებობის (გაფრიტების)

პროცესები

გაფრიტება მინანქრის სინთეზის ბოლო ეტაპია, რომელიც მიზნად ისახავს:

1. მინანქრის შემადგენლობაში არსებული წყალში ხსნადი ქიმიური ნაერთების უხსნად მდგომარეობაში გადაყვანას;
2. მინანქრის ღებობის ტემპერატურის მნიშვნელოვნად შემცირებას (60-100°C);
3. ერთგვაროვანი მასის მიღება, რაც დიდ გავლენას ახდენს მინანქრის ხარისხზე;
4. გაფრიტების შედეგად წარმოიქმნება სილიკატური მინა კვარცთან და ნედლი მასალები გადადიან უხსნად და არატოქსიკურ მდგომარეობაში.

ტექნიკურ მინანქრებთან შედარებით მხატვრული და საიუველირო მინანქრები მზადდება მცირე რაოდენობით და ასობით გამა ფერებით. ამიტომ მათი სინთეზი მოითხოვს ტექნოლოგიური პროცესების მკაცრ დაცვას - დაწვებული გამოყენებული ნედლეულების სისუფთავით და დამთავრებული ხარშვის თბოტექნიკური პროცესებით. მინანქრის შეღებობის (ფლიუსი+პიგმენტი) კინეტიკა დამოკიდებულია, როგორც ტემპერატურაზე, ასევე დროზე და კაზმში არსებული ნედლეულების მარცვლის ზომაზე (კვარცი, მინდვრის შპატი, კირქვა, დოლომიტი და სხვ.)

მინანქრის ხარშვის პროცესი რთულია, ვინაიდან მხატვრულ მინანქრებში გამოყენებულია მენდელეევის პერიოდული სისტემის თითქმის ყველა ელემენტი, ამავე დროს გაფრიტებისას მიმდინარე რთული ქიმიური და ფიზიკური პროცესები დროში ერთხვევა ერთმანეთს. ამ რეაქციების დიდი ნაწილი ცნობილია, ხოლო ზოგიერთი მათგანის მიმდინარეობა დამყარებულია ემპირიზმზე და ვარაუდებზე. მიუხედავად მრავალი რთული პროცესებისა გამოვეყოფთ მინანქრის ხარშვის ძირითად ეტაპებს:

1. კაზმის 200°C გახურებისას გამოიყოფა მექანიკურად დაკავშირებული ჰაერი და ფიზიკო-მექანიკური წყალი. იწყება ზოგიერთი მაღლობლებიდან კრისტალურად დაკავშირებული წყლის გამოყოფა.

2. 500°C იწყება ადვილად ღღობადი კომპონენტების ღღობა და გაუწყლოება. ნატრიუმის და კალიუმის გვარჯილებების ღღობა (311°C, 336°C), Na₂CO₃ 852°C, უწყლო ბურა 878°C, პოტასიუმი 891°C, K₂Cr₂O₇ 398°C, NaCl 800°C, Sb₂O₃ 652°C, ZnCl₂ 313°C და ა.შ.

3. ადვილღღობადი ევთექტიკური ნაერთების წარმოქმნა Na₂O – B₂O₃ – SiO₂ 600°C, Na₂CO₃ – BaCO₃, PbO – SiO₂ 710°C, K₂O – SiO₂ 740°C, Na₂O – SiO₂ 800°C და ა.შ.

4. 900°C ფარგლებში წარმოიქმნება აქტიური ოქსიდები კარბონატების CaCO₃ და Na₂CO₃ დაშლით (CaO, Na₂O), სულფიდები ქანგბადის მოქმედებით გადა დიან ოქსიდებში. პერლიტიდან კრისტალური წყლის გამო ყოფა იწვევს მინერალის დაშლას და მის გააქტიურებას სხვა ნაერთებთან ერთად ხელს უწყობს ღღობის პროცესს.

5. ტემპერატურის შემდგომი გაზრდით > 1000°C ადვილად ღღობადი ოქსიდები შედიან SiO₂ და Al₂O₃ რეაქციაში და ასევე წარმოქმნიან ევთექტიკურ ნაერთებს, რომლებშიც იხსნებიან დანარჩენი მყარი და ძნელადღღობადი კომპონენტები.

6. ტემპერატურის შემდგომი გაზრდით კაზმში მატულობს მინისებური ფაზა. ტუტე და მჟაური ოქსიდები წარმოქმნიან სილიკატებს. თუ კაზმში არის ბორის მჟავა წარმოიქმნება აგრეთვე ბორატები. ბოლო სტადიაზე სილიკატები და ბორატები მთლი ანად იხსნებიან და ერთმანეთს ერევიან. მინანქრის ნაღნობი ხსნის ში 2, რომელიც დარჩა სილიკატების დაშლის შედეგად.

აღსანიშნავია, რომ მინანქრების ღღობის პროცესში SiO₂, პოლიმორფული გარდაქმნები მნიშვნელოვან გავლენას არ ახდენს. შესამჩნევია კვარცის ნახტომი 573°C ანუ გარდაქმნა β₃₃→γ კრისტობალიტში მხედველობაში მიიღება მხოლოდ კრისტობალიტის შემცველ კომპოზიციურ მინანქრებში.

7. კარბონატებისა და ნიტრატების დაშლა და ნაღღობიდან აირების ინტენსიური გამოყოფა ხელს უწყობს მინანქრის გასუფთავებას და ჰომოგენიზაციას, ამიტომ ხარშვის ეს ეტაპი უნდა ჩავატაროთ ფორსირების გარეშე, ოპტიმალურ ტემპერატურაზე გარკვეული დროით შევინარჩუნოთ ღუმელში მუდმივი რეჟიმი და რაც მთავარია სითბური პროცესი მიმდინარეობდეს დამუხანგველი აირის გარემოში.

8. კარბონატებისა და ნიტრატების სრული დაშლის შემდეგ აირების გამოყოფა მინანქრიდან აღარ ხდება, მაგრამ საჭიროა კვლავ დავაყოვნოთ გამდნარი მასა

იმისათვის, რომ წარმო ქმნილ სილიკატებს, ბორატებს, ოქსიდებს, ფტორიდებს და სხვა ნაერთებს შორის მიმდინარე ურთიერთქმედებები დასრულდეს.

9. მინანქრის ხარშვის ხარისხს გამოწმებით ფოლადის წკირით გამდნარი მასიდან ძაფის ამოწველით, რომელიც არ უნდა შეიცავდეს კაზმის გაუმდნარი ნაწილაკების კვანძებს და აირთა ნაერთებს. გამდნარ მინანქარს გადმოვლვრით წყლიან ჭურჭელში გრანულაციის მიზნით, რაც აადვილებს მის შემდგომ დაფქვას.

დაფქვის სიწმინდე სხვადასხვა შემადგენლობის მინანქრებისათვის სხვადასხვაა. ფხვნილი უნდა იყოს საკმაოდ მცირე ზომის (~ 0,009-0,01 მმ) ვინაიდან დიდი ზომის მარცვლების თანაბრად გადატანა მასალაზე ძნელია. დახშულ მინანქარს ვაწვრილმანებთ უფრო წმინდად, ვიდრე გამჭვირვალეს, ვინაიდან მასზეა დამოკიდებული მინანქრის გამონათების ძალა. გადაფქვის შემთხვევაში მინანქარში ჩნდება მქრქალი ლაქები, ვინაიდან წვრილი მარცვლები ღღვებიან გაცილებით სწრაფად, ვიდრე მსხვილი მარცვლები. ამიტომ, განსაკუთრებით გამჭვირვალე მინანქრების შემთხვევაში, მათ ვაცილებთ მტვრისებურ ფრაქციას გარეცხვით. მინანქარს ვათავსებთ ფაიფურის ჯამში ვასხავთ გამოხდილ წყალს და მინის წკირით ვურევთ. მსხვილი ფრაქცია ილექება, ხოლო მღვრიე წყალს ვღვრით. გარეცხვის პროცესს ვაგრძელებთ მანამდე სანამ გადასადვრელი წყალი არ დაკარგავს სიმღვრიეს. დახშული მინანქრის შემთხვევაში დასაშვებია წყლის მცირე სიმღვრიე.

3.4. დაძაბულობა მინანქარში

მინანქრის თერმო-მექანიკური თვისებების საკითხის შესასწავლად, როცა ხდება გამოწვის დამუანგველი პირობების გადასვლა აღმდგენელზე, გამოვიყენეთ მოდელირების მეთოდი. მინანქრის ფუძის მოდელად შევარჩიეთ მინა C 48-3, რომლის თხგკ 20-580°C ტემპერატურულ ინტერვალში ტოლია $54 \cdot 10^{-70} \text{C}^{-1}$ -ს. აღნიშნული მინის შერჩევა დაკავშირებულია მისი გარბილების მაღალი ტემპერატურით (810°C), რაც უზრუნველყოფს მინისებური დამფარავების (მინანქარი, ჭიქური) გამოწვის შესაძლებლობას ფუძის (საფენის) დეფორმაციის გარეშე. ამავე დროს ჩვენს მიერ შერჩეული მინის უპირატესობა, როგორც მოდელის,

მდგომარეობს იმაში, რომ შესაძლებელია დაძაბულობის განუწყვეტელი გაზომვა პოლიარისაციული-ოპტიკური მეთოდით.

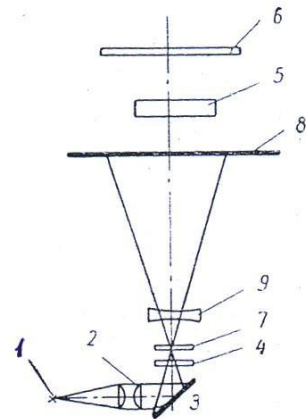
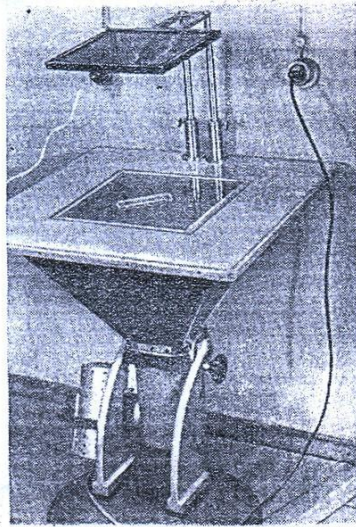
პრაქტიკულად მინანქრის აღდგენა და დაყოფნება 0; 5; 10; 15; 25; 35 წუთის განმავლობაში მინის საფენზე მოვახდინეთ მუფელის ელექტრო-ღუმელში 620-630°C ტემპერატრაზე.

თერმული დამუშავების შერჩეული რეჟიმი უზრუნველყოფს მინაში ნარჩენი დაძაბულობის არ არსებობას მისი მკვეთრი გაცივების გამო, აგრეთვე მინანქრის აღდგენის მონოტონური ხარისხის ამაღლებას აღმდგენელ ატმოსფეროში დაყოფნების ხანგრძლიობის გაზრდით.

ნიმუშებში არსებული დაძაბულობა გავზომეთ პოლიარისკოპ-პოლიარიმეტრ ПКС-125 ცნობილი მეთოდით [40, 41].

მოწვის ხარისხზე ბევრად არის დამოკიდებული ნაწარმის საექსპლოატაციო საიმედოობა, რომელიც ხშირად განისაზღვრება ნაწარმში არსებული შიდა ნარჩენი დაძაბულობით და მათი მზა ნაწარმში განაწილებით. აღნიშნული პარამეტრის განსაზღვრა აუცილებელია; ხდება იმ პოზიციიდან გამომდინარე, რომ არასრულად მომწვარ ნაწარმს, მასში არათანაბრად განაწილებული დაძაბულობათა არსებობის გამო, ახასიათებს დაქვეითე ბული (სუსტი) მექანიკური და თერმული თვისებები.

მინის ნაწარმში არსებული ძაბვების ხარისხობრივი შეფასება სპეციალური ოპტიკური ხელსაწყოთი - პოლარისკოპით ხდება. ჩვენს მიერ კვლევის საჭირო ეტაპზე გამოყენებული იქნა პოლარისკოპი ПКС-125, რომლის პრინციპული სქემა შემდეგია (სურ.24).



სურ.24. PKC-125 მარკის პოლარისკოპის სქემა

- 1 - შუქის წყარო (ნათურა); 2 - ლინზა-კონდესატორი; 3- სარკე;
 4 - პოლარიზატორი; 5 - მინის ნიმუში (საკვლევი ობიექტი)
 6 - ანალიზატორი (ეკრანი), 7 - კვარცის ფირფიტა,
 8 - მქრქალი მინა; 9 - საპროექციო ობიექტივი

შესამოწმებელი მინის ნაწარმი თავსდება ეკრანსა (6) და მქრქალ მინას (8) შორის, ე.ი. ანალიზატორამდე და ნელ-ნელა შემობრუნებით 360°C -ით (მთელი წრით) მას ბრუნი უკეთდება იმ სიბრტყეში, რომელიც პოლარიზებული შუქის სიბრტყის პერპენდიკულარულია; ამ დროს იცვლება ნაწარმის შეფერილობა. ეკრანზე წარმოქმნილი ინტერფერენციული სურათის ხასიათი სრულად განისაზღვრება სხივთა სვლის სხვაობით (ჩვეულებრივი და პოლარიზებული), კერძოთ ნაწარმის ამა თუ იმ წერტილში წარმოქმნილი სხივის სხვაობათა შეკრებით ან გამოკლებით.

ჩვენს მიერ შესწავლილი იქნა მომინანქრებული მინის ნიმუში და აქედან გამომდინარე დაძაბულობათა სიდიდის დასადგენად გამოყენებული იქნა უკვე აღწერილი მეთოდიკა, მაგრამ სპეციფიურ მიდგომაზე აგებული, კონკრეტული ექსპერიმენტის თავისებურება იმაში გამოიხატა, რომ ანალიზატორის ბრუნვა იმ მომენტამდე ხდებოდა, სანამ მინაში წარმოქმნილი პოლარიზებული შუქის შავი ქობას „მინა-მინანქრის“ საზღვართან შერწყმა არ მოხდებოდა. წარმოქმნილი ძაბვების ხარისხობრივი და ოდენობითი შეფასებისათვის გამოყენებულ იქნა ინტერფერენციული ფერების ცნობილი ცხრილი

ფერი

სვლათა სხვაობა(მკმ)

ყვითელი -----	325	} ფერთა გამოკლება
მოყვითალო-მწვანე -----	275	
მწვანე -----	200	
მოცისფრო-მწვანე -----	145	
ცისფერი -----	115	

მეწამული იისფერი -----0

წითელი -----	25	} ფერთა შეკრება
ნარინჯისფერი -----	130	
ღია ყვითელი -----	200	
ყვითელი -----	260	
თეთრი -----	310	

მინის ფირფიტებში, რომლებიც დაფარულია აღდგენითი ცეცხლის მინანქრებით, კუმშვითი დაძაბულობის შედეგები მოცემულია ცხრილ 21-ში

ცხრილი 21

მინანქარში დაძაბულობის სიდიდის დამოკიდებულება დაყოვნების ხანგრძლიობასთან

დაყოვნების ხანგრძლიობა (წთ) 620-630°C	დაძაბულობის სიდიდე ნმ/სმ
0	64.0
5	58.2
10	56.0
15	56.4
25	54.8
35	54.2

უნდა აღინიშნოს, რომ დაძაბულობის სიდიდე მინარჩილში მინანქარი-მინა დამუხანგველ გარემოში გამოწვისას ტოლია 76 ნმ/სმ.

ცვალებადი ვალენტობის ოქსიდების აღდგენას უნდა გამოეწვია მინანქრის თხევ გაზრდა და მინანქრის ფენაში გამჭიმავი დაძაბულობის გაზრდა, რაც მინის საფენში მოსალოდნელი იყო კუმშვითი დაძაბულობის მომატება, მაგრამ გაზომვის შედეგებმა გვიჩვენა, რომ მინანქრის ფენის აღდგენა დაკავშირებულია საპირისპირო

ეფექტთან. სახელდობრ, დადგინდა, რომ 620-630°C თერმული დამუშავება აღმდგენელ გარემოში და 0-დან 5 წუთამდე დაყოვნება უკვე მნიშვნელოვნად ამცირებს დაძაბულობას. დაყოვნების შემდგომი გაზრდა პრაქტიკულად არ ცვლის დაძაბულობის სიდიდეს, რაც ადასტურებს მინანქარში ჟანგბადის რაოდენობის სტაბილიზაციას.

გამოვლინებული ეფექტი შეიძლება ავსნათ მინანქრის დრეკადობის მოდულის შემცირებით, რომელსაც ადგილი აქვს აღდგენისას. თუ გავითვალისწინებთ ქრომოფორების დაბალ დრეკადობის მოდულს, რომელთა წარმოქმნა სავსებით შესაძლებელია მინანქრის ფენის აღდგენისას ჩვენი მოსაზრება სავსებით საფუძვლიანია.

დაძაბულობის შემცირება მოსალოდნელია აგრეთვე მინარჩილში ლითონისა მინანქართან. ამ უკანასკნელის აღდგენის შემთხვევაში. გარდა ამისა მინარჩილში, როცა გამოწვა ხდება დამჟანგავ პირობებში, კონტაქტური ფენა იმყოფება შემკუმშავი ძალების მოქმედების ქვეშ, ამიტომ დაძაბულობის შემცირება მოხდება ინტენსიურად მინანქრის თხგკ გაზრდის გამო მისი აღდგენისას.

3.5. მინანქარში თმისებური ბზარების (ცეკი)

წარმოქმნის მიზეზები

ჯერ კიდევ XX საუკუნის დასაწყისში მეცნიერებაში გაჩნდა მოსაზრება, რომ ლითონებზე და კერამიკაზე დატანილ მინისებურ დამფარავებზე წარმოქმნილი ბზარების ახსნისას იყო ზოგიერთი გაურკვეველობა. ამ პერიოდში მტკიცედ იყო დაფუძნებული დებულება, რომ ბზარების წარმოქმნა განპირობებულია დამფარავისა და ფუძის თერმიული ხაზობრივი გაფართოების სხვადასხვა კოეფიციენტებით. ამასთან დაკავშირებით აკად. პ. ბუდნიკოვი წერდა: „ჭიქურების შერჩევისას კეცის მიმართ გაფართოების კოეფიციენტებს აქვთ საორიენტაციო მნიშვნელობა. რიკემ და შტეგერმა აჩვენეს, რომ ჭიქურის ბზარი ან ასხლეტა არ არის დამოკიდებული დამფარავის გაფართოების კოეფიციენტის სიდიდეზე. როგორც ტომსონმა დაასაბუთა ამ შემთხვევაში დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ჭიქურის ელასტიკურობას. დაბალი ელასტიკურობისას კეცისა და ჭიქურის ერთნაირი თერმიული გაფართოების პირობებშიც შეიძლება წარმოქმნას ბზარები. პირიქით, ჭიქურის მაღალი ელასტიკურობის შემთხვევაში და თერმიული გაფართოების დიდი

განსხვავებისას კეცსა და ჭიქურს შორის, ბზარები არ წარმოიქმნება. მეიერი და გაგასი ასევე აღნიშნავენ, რომ იგივე კანონზომიერებაა მინანქარსა და ლითონს შორის” [42].

სამწუხაროდ, სერიოზული მეცნიერული გამოკვლევები ამ მიმართულებით არ ჩატარებულა და დღემდე საკითხი შეუსწავლელია.

გასული საუკუნის 60-იან წლებში პროფ. კ. ქუთათელაძის და გ. გაფრინდაშვილის მიერ [43] გამოთქმული იყო მოსაზრება იმის შესახებ, რომ ტუტემშემცველი ვულკანური ქანების საფუძველზე დამუშავებულ მინისებურ დამფარავებს მაღალი ელასტიკურობის გამო ბზარები არ უჩნდებათ ვარვარების ტემპერატურაზე გახურებული ნიმუშის ცივ წყალში ჩაყვინთვის პირობებშიც. ეს ანომალია ავტორის მიერ ახსნილია თვით ვულკანური წარმოშობის მთის ქანების სპეციფიკით, მათი გენეზით მაღალი ტემპერატურის და წნევების პირობებში.

მინანქრების კაზმის შედგენილობაში მთავარი ოქსიდი კაჟმიწაა, რომელიც უპირველესი კომპონენტია მინისებური ფაზის წარმოსაქმნელად. კვლევის მიზანი იყო დაგვედგინა SiO_2 სხვადასხვა ფორმის გავლენა მინანქრის ელასტიკურობის ხარისხზე. ავიღეთ კრისტალური კვარცი და ამორფული კვარცი ქისათიბის დიატომიტის სახით, რომლებიც საცდელ კაზმებში შევიყვანეთ ერთნაირი რაოდენობით და გრანულომეტრით.

დიატომიტი გაცილებით ეფექტური დანამატია მინანქრის შედგენილობაში, ვიდრე კრისტალური კვარცი ბზარების წარმოქმნის საწინააღმდეგოდ, ასევე თვით მინანქრის ხარისხის მიმართ. არსებულ კონკრეტულ შემთხვევაში 15% დიატომიტის დამატებით გამოირიცხა ბზარების წარმოქმნის საშიშროება, რაც შეეხება კრისტალურ კაჟმიწას აქაც მისი რაოდენობა უკეთეს შემთხვევაში მინანქარში 15%-ია.

ასეთი დამთხვევა SiO_2 რაოდენობისა მინანქარში ჩვენი აზრით გამოწვეულია მინის გაჯერებით 15% კაჟმიწის შეყვანით ამ უკანასკნელის ფორმის მიუხედავად. მაშინ, როცა დიატომიტის 15% და მეტი დანამატი იცავს მინანქარს ბზარებისაგან, იგივე რაოდენობის კრისტალური კვარცის დამატება მხოლოდ ამცირებს ბზარების რაოდენობას.

მინანქრის შლიფებში (სურ. 25) ნათლად ჩანს კვარცის მარცვლები, რომლებშიც მრავლადაა მიკრო ბზარები, უნდა ვიფიქროთ, რომ სწორედ ეს ბზარები მოქმედებენ შემდეგ თვით მინანქარში თმისებრი ბზარების წარმოქმნაზე.

მაგრამ კვარცის მარცვლებში არსებული ბზარები ვითარდებიან და ყოველთვის ვერ გადადიან მინანქარში. ბზარების მინანქარში გადასვლა დამოკიდებულია თვით მინანქრის სტრუქტურაზე ანუ დამატებული კაუმიწის მიკროსტრუქტურაზე (სურ.26, 27).

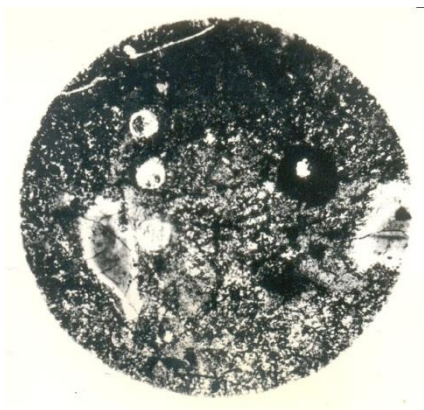
აღნიშნული დაძაბულობების შემცირების მიზნით შედგენილობაში შეყვანილი 15% ქისათიბის დიატომიტი, რომლის ფორიანობა 50%-ის ფარგლებშია, ხოლო ფორების საშუალო ზომა 30 მკმ-ია, ნებისმიერი დატვირთვის შემთხვევაში დაძაბულობების განვითარება, აგრეთვე ბზარებისა და კვარცის მარცვლების ირგვლივ დაძაბულობებისა და ბზარების განვითარება ბლოკირებული იქნება დიატომიტის ფორებში ენერჯის დისიპაციით. მინანქრის დანაფარში კერამიკაზე ტიხრების არსებობა ასევე ხელს შეუწყობს დაძაბულობის განვითარების ბლოკირებას.

კვარცის მარცვლებში წარმოქმნილი ბზარები არაა საკმარისი მინანქარში ბზარების განვითარების, ვინაიდან ჩვენი აზრით ბზარების წარმოქმნის მთავარი მიზეზი, თვით მინანქრის მიკროსტრუქტურაა. ამოსავალი მინანქრის გაჯერების შემდეგ კაუმიწით (15%-ის დამატებით) მნიშვნელობა არაა აქვს დიატომიტით თუ კრისტალური კვარცით, წარმოიქმნება ჭარბი კაუმიწა, მაგრამ მხოლოდ კრისტალური კვარცი იწვევს ბზარების გაჩენას და ზრდას. რაც შეეხება ამორფულ დიატომიტს, რომელიც გამდნარ (15%), ასევე ჭარბ მდგომარეობაში (>15%) ამორფული სტრუქტურის გამო ეწინააღმდეგება ბზარების წარმოქმნას. აღვნიშნავთ, რომ განსხვავებით მინებისა, რომლებიც შედარებით ჰომოგენური სილიკატური ნაღნობებია, მინანქარში ოქსიდები და თვით კვარცი მიუხედავად გაფრიტებისა იმყოფება არასრულად გამდნარ მდგომარეობაში [44].

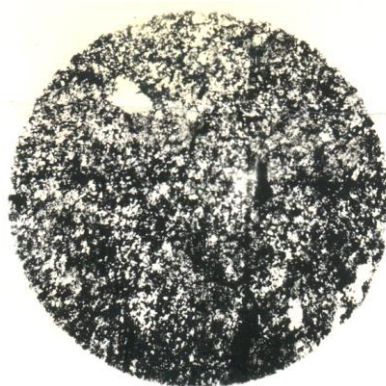
აქვე გვინდა ხაზი გავუსვათ ერთ მნიშვნელოვან გარემოებას - კრისტალური კვარცის მარცვლები, რომლებიც რჩებიან გაუმდნარ მდგომარეობაში თავის გარშემო ქმნის ე.წ. ქობისმაგვარ გარსს, რაც არ შეიმჩნევა ამორფული კვარცის მარცვლებში. გაუმდნარი SiO_2 და მის გარშემო არსებული ქობას შორის თხევ მკვეთრად განსხვავდება ერთმანეთისაგან, რაც მარცვლის მასაში ქმნის დამატებით დაძაბულობას.

გამოკვლევები გვაძლევს საშუალებას დავასკვნათ, რომ ძირითადი მიზეზი ბზარების წარმოქმნისა მინისებურ დამფარავებში არის არა მინანქრის და ლითონის სხვადასხვა ხაზობრივი გაფართოების კოეფიციენტი, არამედ მინანქრის

მიკროსტრუქტურა, ანუ კრისტალური მესერის არსებობა მინანქრის მთავარ კომპონენტ მინის სრული გაჯერების შემდეგ-კაჟმიწაში, რომელიც ამცირებს მინის ელასტიკურობას და ზრდის მიდრეკილებას თმისებრი ბზარების წარმოქმნის მიმართ.

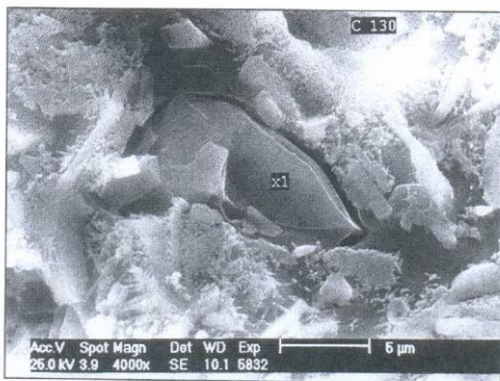


ა

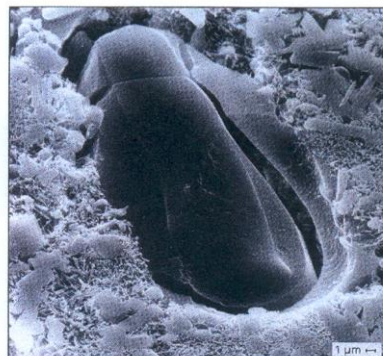


ბ

სურ.25. ა) მინანქრის შლიფი 15% კრისტალური კვარცის დამატებით
 ბ) მინანქრის შლიფი 15% დიატომიტის დამატებით

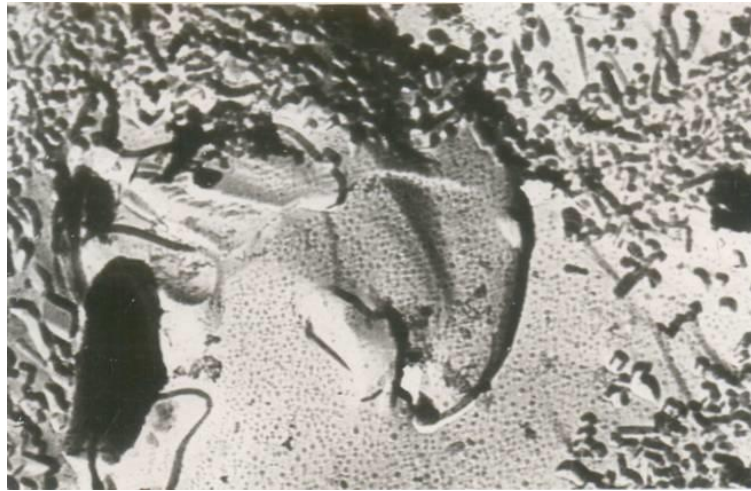


ა



ბ

სურ. 26. კვარცის (ა) და დიატომიტის (ბ) კრისტალი დაძაბულობის ბზარით



ა



ბ

სურ. 27. ელექტრომიკროსკოპული სურათი მინაში კვარცის (ა) და დიატომიტის (ბ) მარცვლებით

დ ა ს კ ე ნ ე ბ ი

1. მიღებულია ახალი შედგენილობის, მაღალი თერმიული მდგრადობის ძვლის ფაიფური მინერალ კლინოენსტატის შემცველობით, რითაც მკვეთრად უმჯობესდება ძვლის ფაიფურისათვის დამახასიათებელი დაბალი თერმიული სიმტკიცე. ძვლის ფაიფურის შედგენილობაში გამოყენებულია მხოლოდ ადგილობრივი ნედლეული - ძვლის ნაცარი, გურნის კაოლინი, ოზურგეთის კაოლინიზირებული ტრაქტი, გუდაურის კვარცი, ძირული თაღკი.

2. თერმოდინამიკური ანალიზით დადგენილია ახალი კრისტალური ფაზების ანორტიტის, ვიტლოკიტის და კლინოენსტატიტის წარმოქმნა ძვლის ფაიფურში, რომელიც შეიცავს პირველ პუნქტში ჩამოთვლილ ნედლეულებს.

3. დადგენილია, რომ კაოლინიზირებული ტრაქტი, გურნის კაოლინი და გუდაური-სნოს კვარცი, როგორც ქიმიურ-მინერალოგიური, ასევე კერამიკულ-ტექნოლოგიური მაჩვენებლებით პერსპექტიული ნედლე ულებია საქართველოსათვის დეფიციტური ჩუპის მინდვრის შპატის, პროსიანოვის კაოლინის და ლიუბერცის კვარცის შესაცვლელად ფაქიზ კერამიკაში.

4. გამოკვლეულია ადგილობრივი ნედლეულების საფუძველზე კორდიერი ტული კერამიკის მიღების შესაძლებლობა, როგორც თერმიულად მდგრადი კერამიკული ფუძე ტიხრულ ტექნიკაში.

5. კრისტალურ ფაზათა წარმოქმნის თერმოდინამიკური ანალიზით დადგენილია, რომ კორდიერიტის სინთეზი ძირულის თაღკის, გურნის კაოლინის და ტექნიკური თიხამიწის გამოყენებით მიზანშეწონილია 1100-1300°C ფარგლებში, რეაქცია შეუქცევადია და ბოლომდე მიდის კორდიერიტის და მუელიტის წარმოქმნით.

6. წინასწარი კვლევებით დადგენილია სილიკატურ სისტემებში კრისტალური და ამორფული კვარცის გავლენა დაძაბულობისა და თმისებრი ბზარების წარმოქმნის მიმართ. ძირითადი მიზეზი მინისებურ დამფარავებში ბზარების გაჩენისა არის მინანქრის და საფენის არა სხვადასხვა ხაზობრივი გაფართოების კოეფიციენტი, არამედ თვით მინანქრის მიკროსტრუქტურა ანუ კრისტალური მესერის არსებობა მინანქრის კაზმის მთავარ კომპონენტ-კაუმიწაში, რომელიც მინის სრული გაჯერების შემდეგ ამცირებს მის ელასტიკურობას და ზრდის მიდრეკილებას ბზარების წარმოქმნის მიმართ.

7. ნებისმიერი დატვირთვის შემთხვევაში დაძაბულობის განვითარება, აგრეთვე ბზარებისა და კვარცის მარცვლების ირგვლივ დაძაბულობებისა და ბზარების განვითარება ბლოკირებული იქნება დიატომიტის ფორებში ენერჯის დისიპაციით. ეჭვს არ იწვევს, რომ მინანქრის დანაფარში ტისრების არსებობა ასევე ხელს შეუწყობს დაძაბულობის განვითარების ბლოკირებას.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. Brehl E. Kunst-handwerkliches Emailieren VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1983, pp 26-27
2. Петцольд А., Пешмаинг Г. Эмаль и эмалирование, М.»Металлургия»,1990, с.8-9
3. Варин В., Антонова Е. и др. Технология эмали и эмалирования металлов. Гос. изд. Литературы по стр. Архит и стройматериалов. М., 1958, с.4
4. ლ. ხუსკივაძე. შუა საუკუნეების ტიხრული მინანქარი. თბილისი, „ხელოვნება“, 1984, გვ.7-10
5. შ. ამირანაშვილი. ხახულის კარედი. თბილისი, „ხელოვნება“, 1972, გვ.2-8
6. ვ. ხიმშიაშვილი. ტიხრული მინანქრის ტექნოლოგია. თბილისი, უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 1985, გვ.3
7. Гаприндашвили Г., Хизанишвили И.Г. Эмаль. А.С. №186662, Бюлл. изобр. №19
8. Хизанишвили И. Гаприндашвили Г., Гвердцители Г. Эмаль по металлу на основе вулканич. горных пород. Сб. Нерг. Стекловид. покрытия и материала. Рига, Знание, 1969, с.451-457
9. Гаприндашвили Г., Кутателадзе К. Эмаль. А.С. №551277, Бюлл. изобр. №11, 1977
10. Гаприндашвили Г., Кутателадзе К., Одзелашвили Д.Г. Эмаль А.С. №551278 бюлл. изобр. №11, 1977
11. Гвердцители Г. Исслед. в области малооборных эмалей на основе вулканич. горных пород., тбилиси, 1971, с.185
12. Туманов С. Синтез керамич. красок. Сб. Физико-химич. основы керамики м., Гос. изд. лит. по строиматериалам, 1956, с. 264-265
13. Теленький, Рискин И. Химия и технология пигментов. Л. «Химия», 1974, с.31
14. Туманов С. Новые керамические пигменты для окраски стекловидных покрытия по керамике и металлам. Сб. научных трудов. Рига, «Знание», 1969, с.235-240
15. Гаприндашвили Г., Хизанишвили И., Пирцхалава Е. Способ окраски силик. изделий. А.С. №230710, бюлл. изобр. №34, 1968
16. Кутателадзе К., Гаприндашвили Г. Синтез селено-кадмиевых красных глазурей. Сообщения АН ГССР, т.63, №1, 1971, с.35-38
17. Хизанишвили И., Муджири Я., Гаприндашвили Г. Подглазурная краска. А.С. №299497, Бюлл. изобр. №12, 1971
18. Хизанишвили И., Гаприндашвили Г. Флюс для приготовления надглазурной краски. А.С. №307072, Бюлл. изобр. №12, 1971
19. Хизанишвили И., Гаприндашвили Г. Керамический пигмент. А.С. №315693, Бюлл. изобр. №15, 1971

20. Гаприндашвили Г., Хизанишвили И., Шушанашвили А. Керамический пигмент А.С. №319575. Бюлл. изоб. №16, 1971
21. Гаприндашвили Г., Кутателадзе К., Табатадзе Г. Подглазурная краска А.С. №358299, Бюлл. изоб. №22, 1973
22. Гаприндашвили Г., Кутателадзе К., Табатадзе Г. Силикатный пигмент А.С. №365349, Бюлл. изоб. №26, 1973
23. Гаприндашвили Г., Кутателадзе К., Харашвили Е. Керамический пигмент . А.С. №407846, Бюлл. изоб. №18, 1978
24. Гаприндашвили Г., Харашвили Е. Керамический пигмент ж стекло и керамика. №4, 1977, с.18-22
25. Гаприндашвили Г., Харашвили Е. Керамический пигмент. А.С. №560843, Бюлл. изоб. №21, 1977
26. Гаприндашвили Г., Харашвили Е., Быстриков А. Керамический пигмент. А.С. №560844, Бюлл. изоб. №21, 1977
27. Гаприндашвили Г. Кутателадзе К. Харашвили Е. Керамический пигмент. А.С. №614036, Бюлл. изоб. №25, 1978
28. Гаприндашвили Г., Харашвили Е. Керамический пигмент. А.С. №637348, Бюлл. изоб. №46, 1978
29. Гаприндашвили Г., Харашвили Е., Быстриков А. Керамический пигмент. А.С. №687009, Бюлл. изоб. №35, 1979
30. Гаприндашвили Г., Кутателадзе К. Керамический пигмент черного цвета. А.С. №783287, Бюлл. изоб. №44, 1980
31. Гаприндашвили Г., Кутателадзе К., Джакобия И. Керамический пигмент А.С. №817021, Бюлл. изоб. №12, 1981
32. Природные ресурсы Грузинской ССР, т.2, М. изд. АН СССР, 1959, с. 220
33. Хизанишвили И.Г., Гаприндашвили Г.Г. Глухая глазурь на основе трахита. жур. Стекло и керамика . №9, 1968, с. 25-27
34. Кутателадзе К.С., Гаприндашвили Г.Г. Девидзе Р.И. Применение трахита в качестве плавня при производстве санитарных керамических изделий. Рефервативная инф. Серия «Керамическая промышленность», вып. 2. М. 1980, с. 33-35
35. Кутателадзе К.С., Гаприндашвили Г.Г. Девидзе Р.И. Трахит как плавень в производстве плиток для внутренней облицовки смен. Реферативная информация серия «Керамическая промышленность», вып.4, М., 1980, с.19-21
36. Кутателадзе К.С., Гаприндашвили Г.Г. Девидзе Р.И. Производство санитарных изделий с использованием Цихис-убанского трахита, жур.» стекло и Керамика» №4, 1981, с.32-34
37. Вейдерма М.А., Кнубовец Р.Г. Природные фосфаты и фосфатное сырье неорганические материалы. Изв. АН СССР №6, 1984, с. 991-995
38. Бабушкин В.И. , Матвеев Г.М. Мчедлов-Петросян «Термодинамика силикатов» М. Строизда. 1986. с. 405

39. Бесков С.Д. Термодинамические расчеты. М. Высшая школа, 1986
40. Справочник по производству стекла . т.1. М. Гос. изд. литературы по строительству. Архит и строиматериалам. 1963, с.253-255
41. Трошин Н.Н., Горина И.Н. Сергеева Л.С. Повишкова Л.Я., Контроль производства и качества изделий из стекла. М., Высш. школа, 1984, с.127
42. Гостехиздат. УССР. Харьков-Киев, 469, 470, 1937
43. Гаприндашвили Г.Г. Разработка составов глазурных масс на основе щелочесодержащих горных пород. Тб. 1965, с. 179-180
44. Блюмен А.М. Глазури. М. Промстройизд. 1954, с. 71-74

46.

166.

167.

168. Туманов С.Г. Маленикова Г.Н. Труды ГИЭКИ, вып. 2 Госэнергошздат, 1957, с. 83-92

169. Торонов Н.А. Вестник АН СССР, №36 1962, с. 46-48

170. Matano C. J. physic. V.VIII 1933, p.190

171. Визир В.А., Мартинов М.А. Керамические краски. Киев, Изд. «Техника», с. 101-105

172.

173. Стасевич Н.Н. О причинах образования волосяных Трещин Гончарной глазури. жур. «Стекло и керамика» №6, 1957, с. 9-14

174.

175.

176. Griffith A.A. Phil. Trans. Roy. Soc. London A.221. 1920, 1963

177. Weyl D. Ueber den einfluss innerer Spannungen auf das Gefuege und die mechhanische Festigkeif des Porzellans. Ber. DKG 36(1959) [10] S. 316-324
178. Libermann, J. Reliability of Materials for High-Voltage Insulators? Am. Cerm. Soc Bull 79(2000)[5] p. 55-58
179. Libermann, J. Werkstoffzuverlaessigkeit von Hochspannungsisolatoren. Etz Elektrotechnische Zeitschrift. Elektrotechnik und Autormation 117(1996)[5] S.28-31
180. Frese, H.J.Pohlmann, H. – Betriebserfahrungen und Untersuchungen an langstabisolatoren. Elektrizitatswirtschaft 98 91999) [22] S.38-43