

**UMUMIY VA NOORGANIK KIMYO INSTITUTI HUZURIDAGI  
ILMIY DARAJALAR BERUVCHI DSc.02/05.05.2023.K/T.35.02  
RAQAMLI BIR MARTALIK ILMIY KENGASH**

---

**UMUMIY VA NOORGANIK KIMYO INSTITUTI**

**KODIROVA UMIDA ASLONOVNA**

**VILLEMIT STRUKTURALI QATTIQ ERITMALAR ASOSIDA  
KERAMIK PIGMENTLAR SINTEZI VA XOSSALARI**

**02.00.15- Silikat va qiyin eriydigan nometall materiallar texnologiyasi**

**KIMYO FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)  
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

**Toshkent – 2025**

**Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi**  
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)**  
**Contents of dissertation abstract of doctor of Philosophy (PhD)**

**Kodirova Umida Aslonovna**

Villemit strukturali qattiq eritmalar asosida keramik pigmentlar sintezi va xossalari.....3

**Кодирова Умида Аслоновна**

Синтез и свойства керамических пигментов на основе твердых растворов виллемитовой структуры.....21

**Kodirova Umida Aslonovna**

Synthesis and properties of ceramic pigments based on solid solutions of willemite structure.....39

**E‘lon qilingan ishlar ro‘yxati**

Список опубликованных работ

List of published works .....43

**UMUMIY VA NOORGANIK KIMYO INSTITUTI HUZURIDAGI  
ILMIY DARAJALAR BERUVCHI DSc.02/05.05.2023.K/T.35.02  
RAQAMLI BIR MARTALIK ILMIY KENGASH**

---

**UMUMIY VA NOORGANIK KIMYO INSTITUTI**

**KODIROVA UMIDA ASLONOVNA**

**VILLEMIT STRUKTURALI QATTIQ ERITMALAR ASOSIDA  
KERAMIK PIGMENTLAR SINTEZI VA XOSSALARI**

**02.00.15- Silikat va qiyin eriydigan nometall materiallar texnologiyasi**

**KIMYO FANLARI BO‘YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)  
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

**Toshkent – 2025**

**Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar Vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2024.4.PhD/K905 raqam bilan ro'yxatga olingan.**

Dissertatsiya ishi O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo institutida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uchta tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasida ([www.ionx.uz](http://www.ionx.uz)) va «ZiyoNET» axborot ta'lim portalida ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)) joylashtirilgan.

**Ilmiy rahbar:**

**Qodirova Zulayxo Raimovna**  
kimyo fanlari doktori, professor

**Rasmiy opponentlar:**

**Zakirov Baxtiyar Sabirjanovich**  
kimyo fanlari doktori, professor

**Rumi Marina Xristaforovna**  
kimyo fanlari nomzodi, katta ilmiy xodim

**Yetakchi tashkilot:**

**Farg'ona politexnika instituti**

Dissertatsiya ishi himoyasi O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti huzuridagi DSc.02/05.05.2023.K/T.35.02 raqamli bir martalik Ilmiy kengashning «11» fevral 2025 yil soat 14<sup>00</sup> dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 100170, Toshkent shahri, Mirzo Ulug'bek ko'chasi, 77-a. Tel.: (99871) 262-56-60; faks: (99871) 262-79-90; E-mail: [ionx@academy.uz](mailto:ionx@academy.uz)).

Dissertatsiya ishi bilan Umumiy va noorganik kimyo institutining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (№ 55 - raqam bilan ro'yxatga olingan). Manzil: 100170, Toshkent shahri, Mirzo-Ulug'bek ko'chasi, 77-a. Tel.: (99871) 262-56-60; faks: (+99871) 262-79-90

Dissertatsiya avtoreferati 2025 yil «28» yanvar kuni tarqatildi.  
(2025 yil «28» yanvardagi 55 - raqamli reestr bayonnomasi).



**Usanbayev N.X.**

Ilmiy darajalar beruvchi bir martalik  
ilmiy kengash raisi, t.f.d., prof.

**J.S. Shukurov**

Ilmiy darajalar beruvchi bir martalik  
ilmiy kengash kotibi, t.f.d., prof.

**Sh.S. Namazov**

Ilmiy darajalar beruvchi bir martalik  
ilmiy kengash qoshidagi bir martalik ilmiy  
seminar raisi, t.f.d., prof., akademik

## KIRISH (Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

**Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati.** Jahonda zamonaviy materialshunoslikda yuqori haroratga chidamli materiallar yo‘nalishidagi fundamental tadqiqotlarni rivojlantirishga katta e‘tibor qaratilmoqda. Bu sohadagi muhim va istiqbolli yo‘nalishlardan biri shpinel, korund, granat, villemit kristall strukturalari asosida keramika pigmentlarni ishlab chiqarishdan iborat. Ta’kidlash lozimki, keramik pigmentlar asosan 1300-1400°C harorat oralig‘ida qimmat, taqchil, yuqori sifatli xomashyo komponentlaridan, ko‘p hollarda kimyoviy reagentlardan foydalanib sintez qilib olinadi. Yuqori haroratda sintez qilib olingan keramik pigmentlar chinni, sopol, shisha va qurilish sanoati uchun glazurlar, angoblar, shuningdek qoplamalar ishlab chiqarishda qo‘llaniladi. Pishgan keramik mahsulotlarni bezashda kerakli rang diapazoniga ega yuqori haroratga chidamli pigmentlardan foydalanish muhim ahamiyatga ega.

Dunyoda yuqori haroratga chidamli pigmentlarni sintez qilish, ularni turli xil keramik materiallarni bezash uchun glazurlar tarkibida qo‘llash hamda funksional, fizik-texnik va estetik xususiyatlarini yaxshilash bo‘yicha keng ilmiy-tadqiqot ishlari olib borilmoqda. Bu borada, turli kristall strukturalarga ega bo‘lgan keramik pigmentlarni sintez qilish; polikomponent sistemalar asosida yuqori haroratda pigment xomashyo omuxtasiga termik ishlov berishdagi fizik-kimyoviy va fazaviy o‘tish jarayonlarini boshqarish; rux, kobalt va kremniy oksidlarining yuqori harorat ta’sirida o‘zaro izomorf almashinishi va qattiq fazali kimyoviy reaksiyalar natijasida villemit va olivin strukturali qattiq eritma ko‘rinishidagi yangi kristall fazalar hosil bo‘lishining kinetik va mexanizmlarini aniqlash; turli haroratda kuydirishdagi “tarkib-struktura-dispers-xossa” funksional bog‘liqligini aniqlashga alohida e‘tibor qaratilmoqda.

Respublikamizda tabiiy gematit, glaukonit jinslari, gilli oxra hamda kimyoviy reaktivlardan foydalanib turli xil ranglardagi keramik pigmentlar tarkibini ishlab chiqish, sintez qilish jarayonlarini o‘rganish va ishlab chiqilgan pigmentlarni keramik mahsulotlarni glazurlashda qo‘llash hamda, ularning funksional va estetik xususiyatlarini aniqlash bo‘yicha keng qamrovli chora-tadbirlar amalga oshirilib, muayyan ilmiy va amaliy natijalarga erishilmoqda. 2022-2026-yillarda Yangi O‘zbekistonni taraqqiyot strategiyasida “qurilish materiallari hajmini ikki baravar oshirish, noan’anaviy noruda xomashyo va ikkilamchi resurslarni jalb etish hisobiga xomashyo bazasini kengaytirish va “Yashil iqtisodiyot”<sup>1</sup> doirasida chiqindisiz texnologiyani ishlab chiqish va joriy etish zarurligi ta’kidlangan. Bu borada, mahalliy xomashyo komponentlari asosida turli maqsadlardagi har xil strukturalarga ega keramik pigmentlar sintezi bo‘yicha ilmiy-tadqiqot ishlari olib borish muhim ahamiyat kasb etadi.

O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF 60 sonli “Yangi O‘zbekistonning 2022-2026 yillarga mo‘ljallangan Taraqqiyot Strategiyasi” to‘g‘risidagi va 2017 yil 7 fevraldagi PF 4947 sonli “2017-2021 yillarda O‘zbekiston Respublikasini rivojlantirishning beshta usuvor yo‘nalishi bo‘yicha Harakatlar Strategiyasi” farmonlari, 2019 yil 23 maydagi PQ-4335 sonli

---

<sup>1</sup> O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF-60 son «2022-2026 yillarda Yangi O‘zbekistonni Taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida» gi Farmoni

“Qurilish materiallari sanoatini jadal rivojlantirishga oid qo‘shimcha chora-tadbirlar to‘g‘risida”, 2016 yil 26 dekabrda, PQ-2698-son “2017-2019 yillarda tayyor mahsulot turlari, butlovchi buyumlar va materiallar ishlab chiqarishni mahalliy lashtirishning istiqbolli loyihalarini amalga oshirishni davom ettirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi Qarorlari, shuningdek mazkur faoliyatga tegishli boshqa me‘yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishga ushbu dissertatsiya ishi muayyan darajada xizmat qiladi.

**Tadqiqotning Respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining asosiy ustuvor yo‘nalishlariga bog‘liqligi.** Mazkur tadqiqot respublikada fan va texnologiyalarni rivojlanishining VII “Kimyoviy texnologiya va nanotexnologiya” ustuvor yo‘nalishiga muvofiq holda bajarilgan.

**Muammoning o‘rganilganlik darajasi.** Nashr etilgan adabiyot manbalarida turli strukturali keramik pigmentlar sintezi, ularning fizik-texnik xususiyatlarni va estetik xossalari yaxshilashga qaratilgan ilmiy izlanishlar keng yoritilgan. Keramik pigmentlarni sintez qilishga bag‘ishlangan bir qator ilmiy tadqiqotlar G.N.Maslennikova, V.Pishch, N.V.Sedelnikova, L.F.Koroleva, V.M.Pogrebenkov, N.F.I.Pop. Radishevskaya, V.I.Vereshchagin, M.Dondi, G.Kosta, S.Yaojing, M.J. Ribeiro, Guo Feng, Weifeng Xie, X. Beglaryan, A. Isahakyan, A. Terzyan, V. Stepanyan, D. Elovikov, Melikyan S., N. Zulumyan, B. Ch Babu, R. M. Krsmanovich, A. E. Lavat, M. Llusar, E.Ozel va boshqa yetakchi olimlarning ilmiy maktablari tomonidan olib borilgan.

Respublikada mahalliy xomashyo resurslari asosida turli xil rangdagi keramik pigmentlar olish va polikomponent oksid sistemalarining fazaviy o‘zaro munosabat diagrammalarini qurish bilan ularning kristall strukturalarini, faza hosil bo‘lish jarayonlarini o‘rganish bo‘yicha bir qator tadqiqotlar olib borilgan. Ushbu yo‘nalish bo‘yicha asosiy ilmiy ishlar N.A.Sirajiddinov, A.P.Irkaxo‘jaeva, R.I.Abdullayeva, Z.R.Qodirova, A.M.Eminov, A.A.Ismatov, J.I.Alimjanova, Sh.Yu.Azimov, D.K.Adilov, F.I.Erkaboyev kabi yetakchi olimlar va ularning o‘quvchilari tomonidan olib borilgan ilmiy-tadqiqot ishlarida o‘z aksini topgan.

Ammo, muayyan natijalarga erishilgan bo‘lsada, villemit strukturali keramik pigmentlarni sintez qilish va funksional xususiyatlarini o‘rganish, sintez qilingan keramik pigmentlarda qattiq eritmani tashkil qiluvchi ionlarining izomorf almashinishida villemit strukturasi kristall fazalarini rang hosil bo‘lish kinetikasiga xomashyo hamda, ikkilamchi materiallarning ta’siri bo‘yicha ishonchli va ilmiy asoslangan ma’lumotlar mavjud emas.

**Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilgan oliy ta’lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari bilan bog‘liqligi.** Dissertatsiya tadqiqoti O‘zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi Umumiy va noorganik kimyo institutining ilmiy-tadqiqot ishlari rejasiga muvofiq “Qurilish va texnik maqsadlarda foydalaniladigan funksional va silikat materiallarning energiya va resurs tejovchi tarkib va texnologiyalarini ishlab chiqish” (2020-2023yy.) budjet mavzusi doirasida bajarilgan.

**Tadqiqotning maqsadi** villemit strukturali qattiq eritmalar asosida keramik pigmentlar sintez qilish va xossalarni tadqiq etish, hamda izomorfizm, fazaviy o‘tish jarayonlarini aniqlashdan iborat.

### **Tadqiqotni vazifalari:**

izomorfizm jarayonlari qonuniyatlarini tadqiq etish, villemit strukturali qattiq eritmalar sintezi va almashinayotgan atomlar kontsentratsiya oraliqlarini aniqlash;

“ZnO-CoO-SiO<sub>2</sub>” uchkomponentli sistema boshlang‘ich oksidlari asosida yuqori haroratli o‘zaro ta’sir jarayonida qattiq eritmalar strukturalarini hosil bo‘lish qonuniyatlarini tadqiq etish;

villemit strukturali qattiq eritmalar asosida sintez qilingan pigmentlarning fizik-kimyoviy, estetik xususiyatlarini va rang hosil bo‘lish ko‘rsatkichlarini aniqlash;

kremnezyomli xom ashyo komponentlaridan – “Jeroy” koni kvarts qumi va “O‘zmetkombinat” AJ amorf mikrokremnezyomlarining kimyoviy-mineralogik tarkiblari, fizik-kimyoviy xossalari tadqiq etish;

villemit strukturali keramik pigment namunasining sintez haroratiga, rangi va fizik-texnik xususiyatlariga, kvarts qumi, mikrokremnezyom, xromofor oksidlari kontsentratsiyalarining ta’sirini aniqlash;

“Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>” binar va “ZnO-CoO-mikrokremnezyom” uchlamchi polikomponent sistemalarining fazaviy o‘zaro munosabat va rang o‘zgarish xususiyatlari diagrammalarini qurish;

sintez qilingan villemit strukturali keramik pigmentning funktsional hamda rang xususiyatlarini aniqlash va ulardan keramik koshinlar uchun glazur tarkibida foydalanish.

**Tadqiqotning ob’ekti** sifatida mahalliy xomashyo komponentlari – kimyoviy reaktivlar, Jeroy koni kvarts qumi, “O‘zmetkombinat” AJ ferrosilitsiy ishlab chiqarish chiqindisi mikrokremnezyom, sintez qilingan keramik pigmentlar va ular asosida glazurlangan koshin namunalari olingan.

**Tadqiqotning predmeti** villemit strukturali qattiq eritmalar kristall fazalaridagi izomorfizm, fazaviy o‘tish jarayonlarini sintez qilingan keramik pigmentlar kuydirish haroratlariga, fizik-kimyoviy va funktsional xossalari bog‘likligini aniqlashdan iborat.

**Tadqiqotning usullari.** Dissertatsiya ishida fizik-kimyoviy tahlilning zamonaviy usullari (minerologik, rentgenospektral, rentgenofazali, differensial-termik, IQ-spektroskopik, optik, elektron mikroskopik) va keramik pigmentlar olish texnologiyasining an’anaviy usullaridan foydalanilgan.

**Tadqiqotning ilmiy yangiligi** quyidagilardan iborat:

rux, kobalt oksidlari va kremnezyom tarkibli komponentlarning 800-1300 °C harorat oralig‘ida qattiq eritmalar hosil bo‘lishining qattiq fazali reaksiyalari hamda ularning fizik-kimyoviy xossalari, kristall fazalarning struktura hosil bo‘lish kinetikasi va mexanizmi aniqlangan;

villemit strukturali qattiq eritmalar asosida keramik pigmentlarni sintez qilish haroratiga “tarkib-struktura-disperslik-xossa” o‘zaro bog‘liqligi asoslangan;

qattiq eritma tarkibida kremnezyomni 27,0 mas.% miqdoridagi mikrokremnezyomga almashtirilganda, kvarts qumidan foydalanilgan natijalar bilan solishtirilganda pigment pishish haroratini 1250°C dan 1150°C gacha pasayishi isbotlangan;

“Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>” ikkilamchi sistemasida Zn<sup>2+</sup> va Co<sup>2+</sup> ionlarining yuqori haroratdagi o‘zaro ta’sir vaqtidagi izomorfizm mexanizmini va qattiq fazali sintez,

hamda “ZnO–CoO–mikrokremnezyom” uchlamchi sistema asosidagi qattiq eritmalar hosil bo‘lish qonuniyatlari aniqlangan;

amorf mikrokremnezyomdan foydalanib sintez qilingan keramik pigmentlar rangining to‘yinganlik va yuqori haroratga barqarorlik darajasi, hamda kimyoviy muhitga chidamlilik xossalari aniqlangan;

olingan kobalt tarkibli villemit strukturaga ega keramik pigmentlarni turli maqsadlardagi keramik materiallar uchun glazur tarkibida foydalanish mumkinligi asoslangan.

**Tadqiqotning amaliy natijalari** quyidagilardan iborat:

kvarts qumi va kremnezyom tarkibli chiqindilardan foydalanib, rangli keramik pigmentlar tarkibini ishlab chiqish hamda sintez qilish imkoniyatlari asoslangan;

berilgan rang xususiyatlariga ega bo‘lgan keramik koshinlarni glazur bilan bo‘yash uchun “ZnO–CoO–mikrokremnezyom” uchlamchi sistemasi asosida sintez qilingan keramik pigmentlarning tarkiblari maqbullashtirilgan.

**Tadqiqot natijalarining ishonchligi** olingan natijalar, zamonaviy fizik-kimyoviy tahlil usullari va keramik pigmentlar olish texnologiyasining an’anaviy tadqiqot usullari natijalari, hamda yangi tarkibdagi keramik pigmentlarni ishlab chiqarish sharoitida tajriba sinovlaridan o‘tkazilganligi bilan asoslanadi.

**Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.**

Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati “ZnO-CoO-mikrokremnezyom” polikomponent sistemasidagi izomorfizm, fazaviy o‘tish jarayonlari, villemit strukturali yangi keramik pigmentlar sintez qilishda qattiq eritma kristall faza strukturalarining shakllanishi, rang hosil qilish va fazaviy o‘zaro munosabat diagrammalarini qurish, shuningdek, “tarkib-struktura-disperslik-xossa” funksional bog‘liqligining sintez haroratidan o‘zgarishini aniqlash bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati mahalliy tabiiy va sun’iy xomashyo komponentlari asosida talab darajasidagi, import o‘rnini bosuvchi yuqori haroratga chidamli, villemit strukturali keramik pigmentlarning resurs tejankor tarkiblarini, hamda ularni past haroratda olish texnologiyasini ishlab chiqish bilan asoslanadi, shuningdek, Respublikada ekologik holatini yaxshilash orqali xomashyo bazasini kengaytirishga xizmat qiladi.

**Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi.** Villemit tuzilishga ega keramik pigmentlarni mahalliy xomashyo asosida sintez qilish va xossalarni o‘rganish bo‘yicha olingan ilmiy natijalarga asoslanib:

noan’anaviy mahalliy xomashyo va ikkilamchi komponentlardan foydalanib keramik pigmentlar uchun loyihalashtirilgan tarkiblarni sintez qilish jarayonidagi qattiq fazali reaksiyalari “Qurilish va texnik maqsadlarda foydalaniladigan funksional va silikat materiallarning energiya va resurs tejovchi tarkib va texnologiyalarini ishlab chiqish” (2020-2023yy.) budjet mavzusi bo‘yicha tadqiqotlarni bajarishda qo‘llanma material sifatida foydalanilgan (O‘zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasining 2024 yil 11 iyuldagi 1-10/8-808-son ma’lumotnomasi). Natijada, turli (villemit) strukturali qattiq eritmalar sintezi, izomorfizmi, fazaviy nisbatlari va kristall hosil qilishlari bo‘yicha ilmiy asoslangan fundamental ma’lumotlar olish imkonini bergan;

yuqori kremnezyomli xomashyo komponentlaridan foydalanilgan villemit strukturali qattiq eritmalar asosidagi glazur tayyorlash uchun ishlab chiqilgan

keramik pigmentlarning retseptur tarkiblari “ART GLOSS GALLERY” QK ning «2024-2025 yillarda amaliyotga joriy etish bo‘yicha istiqbolli ishlanmalar ro‘yhati»ga kiritilgan (“ART GLOSS GALLERY” QKning 2024 yil 10 oktabrdagi 10/II 2024-1 - son ma‘lumotnomasi). Natijada, pardozebop koshinlarga glazur tayyorlash uchun villemit strukturali talab darajasidagi keramik pigmentlar olish imkonini beradi.

**Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi.** Mazkur tadqiqot natijalari 3 ta xalqaro va 6 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarda muhokamadan o‘tgan.

**Tadqiqot natijalarining e‘lon qilinishi.** Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha jami 15 ta ilmiy ish nashr etilgan, shulardan O‘zbekiston Respublikasi Oliy Attestatsiya Komissiyasining doktorlik dissertatsiyaning asosiy ilmiy natijalarini chop etishga tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 6 ta maqola, jumladan 3 ta xorijiy va 3 ta respublika ilmiy jurnallarda chop etilgan.

**Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi.** Dissertatsiya tarkibi kirish, to‘rtta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 110 betni tashkil qiladi.

## DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

**Kirish** qismida dissertatsiya mavzusi, o‘tkazilgan tadqiqotlarning dolzarbligi va zarurati asoslangan, tadqiqotning maqsadi va vazifalari, obyekt va predmetlari tavsiflangan, respublika fan va texnologiyalari O‘zbekiston Respublikasi rivojlanishining ustivor yo‘nalishlariga mosligi ko‘rsatilgan, tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ilmiy va amaliy ahamiyati ochib berilgan, tadqiqot natijalarini amaliyotga joriy qilish, nashr etilgan ishlar va dissertatsiya tuzilishi bo‘yicha ma‘lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning **“Keramika pigmentlari sintezining hozirgi holati va ularning rivojlanish istiqbollari. Strukturaviy tasnifi, xossalari va tayyorlash usullari”** deb nomlangan birinchi bobida ilmiy-texnik adabiyotlarda va elektron manbalarda mavjud bo‘lgan ishlarni tanqidiy tahlil qilish natijalari, so‘nggi nashr etilgan ishlar, shuningdek, keramik pigmentlarni ishlab chiqarishda mineral xomashyo va ikkilamchi resurslardan foydalanishning hozirgi rivojlanish tendensiyalari va ma‘lumotlari keltirilgan. Mavjud yutuqlar bilan bir qatorda, bu yo‘nalishda kristal fazalarning faza hosil bo‘lish mexanizmi va kinetikasini, izomorfizm jarayonini, rux, kobalt oksidlari o‘rtasidagi qattiq fazali kimyoviy o‘zaro ta‘sirini aniqlash va ikkilamchi va uchlamchi sistemalarda silikat komponentlarini turli hil haroratlarda kuydirish bo‘yicha maqsadli tadqiqotlar olib borish bilan bog‘liq muammolar mavjudligi ko‘rsatilgan. Villemit va kobaltli olivin kristall fazalarining struktura hosil bo‘lishi va polikomponent oksidli birikmalar hamda kremnezyom tarkibli komponent asosida sintez qilingan qattiq eritmaning fizik-kimyoviy xossalari o‘rganish bo‘yicha ma‘lumotlar muhokama qilingan. Natijada nashr etilgan ishlarni tanqidiy tahlil qilishda ushbu tadqiqotning maqsad va vazifalari shakllantirilgan.

Dissertatsiyaning **“Boshlang‘ich komponentlarning xususiyatlari, sintez usullari va uni amalga oshirishning asosiy usullari ”** deb nomlangan ikkinchi bobida keramik pigmentlar omuxta tarkiblarini tuzish uchun ishlatiladigan dastlabki komponentlarning xususiyatlari, mahalliy xomashyo komponentlari, xususan, kimyoviy reagentlar, Jeroy kvars qumi va “O‘zmetkombinat” AJning

mikrokremnezyomi asosida pigmentlarni sintez qilish usullari to'g'risidagi ma'lumotlar keltirilgan. Ularning elementar, kimyoviy va mineralogik tarkibi, fizik-kimyoviy xossalari, sintez jarayonlari va pigment namunalarini yuqori haroratda qayta ishlashda fizik-kimyoviy tahlilning zamonaviy va keramik materiallarining klassik texnologiyasining an'anaviy usullaridan foydalanib o'rganilgan. Kimyoviy tahlil natijalariga ko'ra, kvarts qum tarkibidagi kremniy oksidi ( $\text{SiO}_2$ ) ning miqdori 97,27–97,64 mas. % ni, mikrokremnezyomda esa 91 mas. % dan kam emasligini ko'rsatdi. Ushbu ma'lumotlar ularning kimyoviy toza oksidlarga yaqinligini va keramik pigmentlar sintezi uchun foydalanish imkoniyatini tasdiqlaydi. Tadqiqot olib borish uchun qattiq fazali sintez usuli yordamida 850-1300°C harorat oralig'ida kuydirish yo'li bilan villemit strukturali keramik pigmentlarning tajribaviy namunalari olingan.

Dissertatsiyaning “**Villemit strukturali qattiq eritmalari asosida keramika pigmentlar sintezi va izomorfizmi, strukturasini shakllantirish va rang hosil qilish jarayonlari va fizik-kimyoviy tadqiqotlar natijalari**” deb nomlangan uchinchi bobida pigmentlarning sintezi va fizik-kimyoviy xossalari, villemit mineralining kristall fazalarining struktura hosil bo'lish kinetikasi bo'yicha tadqiqot natijalari keltirilgan. Tajriba tadqiqotlarini olib borish uchun kimyoviy reagentlardan - rux, kobalt, kremniy oksidlari, shuningdek kvarts qumi va mikrokremnezyom ishlatilgan. 1-jadvalda  $\text{ZnO}+\text{CoO}$  aralashmalari asosida sintez qilingan pigmentlarning komponent tarkibi ko'rsatilgan, har bir tarkibga mos ravishda 27 mas. % miqdorida kremniy oksidi ( $\text{SiO}_2$ ), kvarts qumi, mikrokremnezyom kiritilgan.

### 1-Jadval

#### Kremniy oksidi, kvarts qumi va mikrokremnezyomdan foydalangan holda villemit strukturali pigmentlarning komponent tarkibi

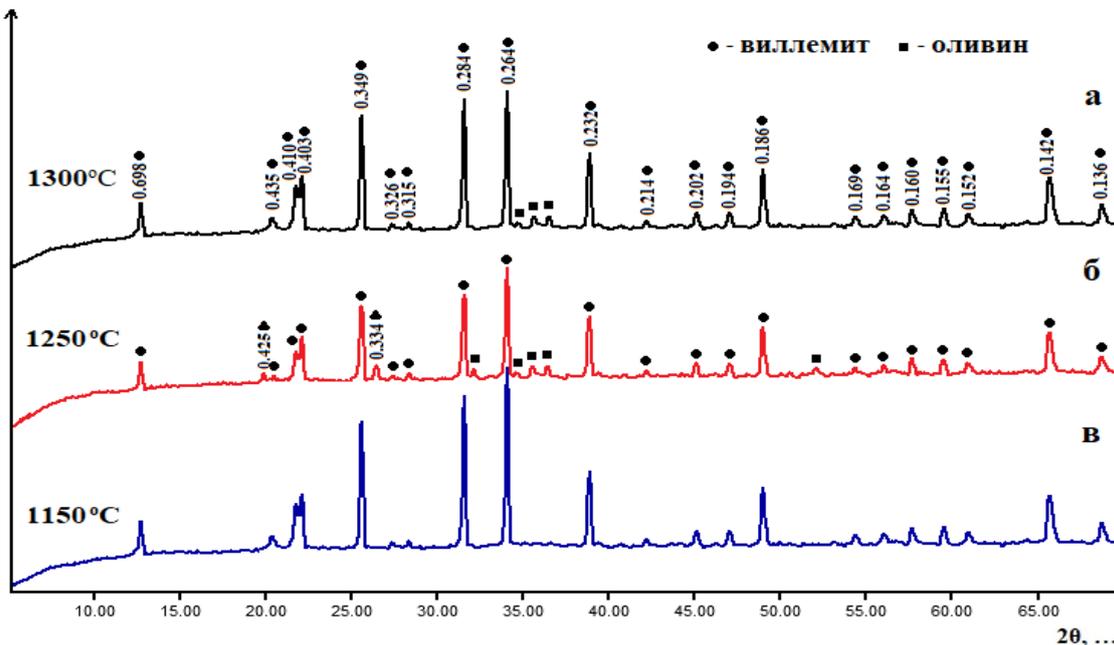
Sintez qilingan pigmentlar	Tarkib, mas. %		Sintez qilingan pigmentlar	Tarkib, mas. %	
	ZnO	CoO		ZnO	CoO
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	73,0	-	$\text{Zn}_{1,0}\text{Co}_{1,0}\text{SiO}_4$	36,50	36,50
$\text{Zn}_{1,9}\text{Co}_{0,1}\text{SiO}_4$	69,35	3,65	$\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{1,2}\text{SiO}_4$	29,20	43,80
$\text{Zn}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{SiO}_4$	65,70	7,30	$\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{1,4}\text{SiO}_4$	21,90	51,10
$\text{Zn}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{SiO}_4$	58,40	14,60	$\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{1,6}\text{SiO}_4$	14,60	58,40
$\text{Zn}_{1,4}\text{Co}_{0,6}\text{SiO}_4$	51,10	21,90	$\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{1,8}\text{SiO}_4$	7,30	65,70
$\text{Zn}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{SiO}_4$	43,80	29,20	$\text{Co}_{2,0}\text{SiO}_4$	-	73,00

1150-1300°C harorat oralig'ida kremniy oksidi, kvarts qumi va mikrokremnezyomdan foydalanib, sintez qilingan pigment namunalarining rentgen fazali tahlili natijalari (1-rasm) keltirilgan.

1300°C haroratda kremniy oksididan, 1250°C haroratda kvarts qumidan va 1150°C haroratda esa mikrokremnezyomdan foydalanib olingan namunalarida villemit ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) strukturalari bilan mos keladigan diffraksiya maksimumlari  $d = 0,698; 0,435; 0,410; 0,403; 0,349; 0,326; 0,315; 0,284; 0,264; 0,232; 0,214; 0,202; 0,194; 0,186; 0,169; 0,164; 0,160; 0,155; 0,155; 0,152; 0,142; 0,139; 0,136$  nm va olivinli ( $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ )  $d=0,278; 0,258; 0,252; 0,246; 0,207; 0,204; 0,175; 0,149; 0,148$  nm va fazalar mavjudligini ko'rsatdi.

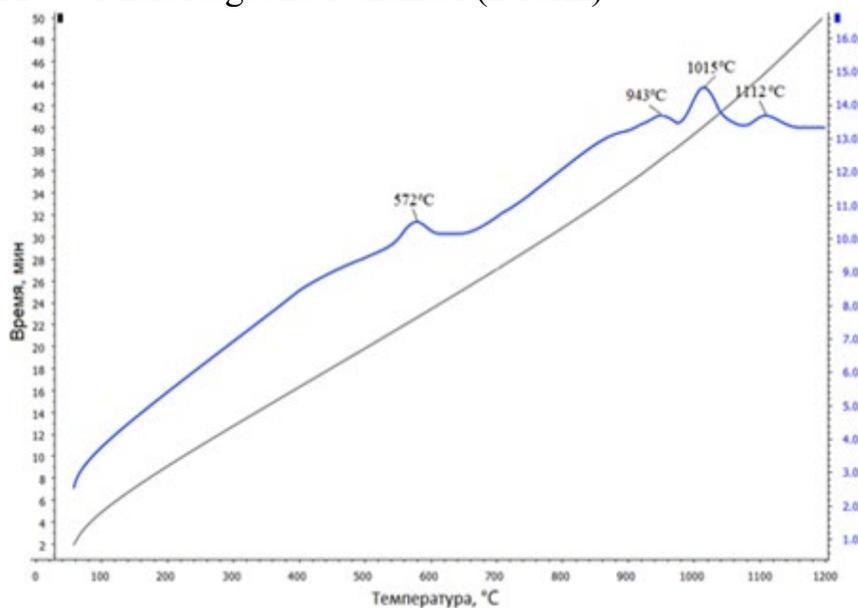
Kuydirish jarayonida mikrokremnezyomdan foydalangan holda keramik pigmentlar namunalarini olishda, kremniy oksidi va kvarts qumidan foydalanib

sintez qilingan pigmentlarga nisbatan kuydirish harorati 100-150°C ga pasayishi aniqlandi. Shuning uchun pigmentlarning sintezi bo'yicha keyingi tadqiqotlar mikrokremnezyomdan foydalanib 850-1150°C harorat oralig'ida 180 daqiqa ushlab turish vaqti bilan amalga oshirildi.



**1-Rasm. Kremniy oksidi (a), kvarts qumi (b) va mikrokremnezyom (c) foydalanib sintez qilingan pigment namunalarining rentgenogrammasi**

Pigment sintezi uchun  $ZnO+CoO+SiO_2$  aralashmasida fazaviy o'zgarishlar va kristall fazalar strukturasi shakllantirish jarayonlarini aniqlash uchun DTA 1200°C haroratgacha o'tkazildi (2-rasm).



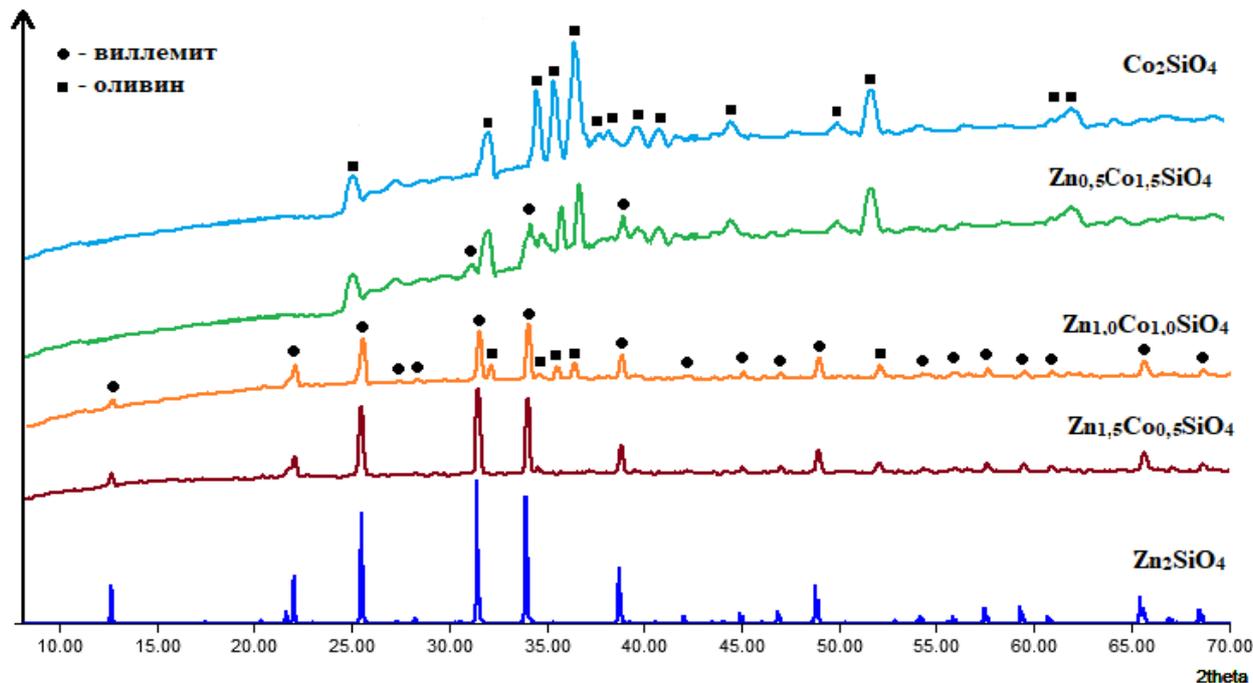
**2-Rasm. ZnO+CoO+SiO<sub>2</sub> aralashmasining DTA egri chizilari**

DTA egri chizig'ida faqat 4 ta ekzotermik effekt aniqlangan. Ulardan birinchisi, 573°C haroratdagi ekzoeffekt  $\beta$ -kvartsning  $\alpha$ -kvartsga polimorf o'zgarishini bilan bog'liq. 943°C haroratda aniqlangan ekzoeffekt CoO ning shakllanishi bilan bog'liq. 1015°C da ekzotermik ta'sirning ko'rinishi olivin ( $Co_2SiO_4$ ) strukturasi shakllanishiga to'g'ri keladi. Namunaning DTA egri chizig'ida 1112°C haroratda ekzotermik ta'sirning mavjudligi villemite mineral

shakllanishiga olib keladigan faza o'zgarishlarining boshlanishi bilan bog'liq. Chunki bu harorat oralig'ida olivin, villemmit va ularning qattiq eritmaları  $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$  villemmit tuzilishining hosil bo'lishi sodir bo'ladi.

Mikrokremnezyomdan foydalanib, turli konsentratsiya tarkibli  $Zn_2SiO_4$ ;  $Zn_{1,5}Co_{0,5}SiO_4$ ;  $Zn_{1,0}Co_{1,0}SiO_4$ ;  $Zn_{0,5}Co_{1,5}SiO_4$ ;  $Co_2SiO_4$  sintez qilingan pigmentlarning rentgenogrammasi 3-rasmda ko'rsatilgan.

RFA natijalariga ko'ra,  $Zn_2SiO_4$  namunaning rentgenogrammasida villemmit mineraliga tegishli  $d=0,202$ ;  $0,186$ ;  $0,169$ ;  $0,164$ ;  $0,160$ ;  $0,155$ ;  $0,152$ ;  $0,142$  va  $0,136$  nm difraksiya maksimumlari mavjudligi kobalt oksidini izomorf almashinish miqdorini ortishi bilan sintez qilingan pigmentlarning  $Zn_{1,5}Co_{0,5}SiO_4$  qattiq eritmasi tarkibida difraksiya maksimumlari soni o'zgarmasligi, lekin intensivligi pasayishi aniqlandi. Kobalt oksidi holdagi xromoforning konsentratsiyasi  $Zn_{1,0}Co_{1,0}SiO_4$  tarkibiga oshirilganda pigmentlarda villemmit, hamda olivinning  $Co_2SiO_4$   $d=0,278$ ,  $0,258$ ,  $0,252$ ,  $0,246$  va  $0,175$  nm bir necha kristall fazalardan iborat murakkab strukturasi va oz miqdorda  $\alpha$ -kvars  $d=0,334$ ,  $0,245$  va  $0,228$  nm hosil bo'ladi.  $Zn_{0,5}Co_{1,5}SiO_4$  tarkibli pigmentning rentgenogrammasida, villemmit minerallarga mos keladigan difraksiya maksimumlarining soni va intensivligining parallel ravishda pasayishi, olivinning difraksiya chizig'ining ortishi kuzatilgan. Villemitsiz qattiq eritmali pigment namunasi rentgen diffraksiyalari difraksiya maksimumlari pigment tarkibida rentgenogrammasida barcha aniqlangan difraksiya maksimumlari olivin mineraliga tegishli.  $Co_2SiO_4$  pigment tarkibida rux oksidi to'liq kobalt oksidi bilan almashtirilganda, asosiy faza faqat olivin mineralidan iborat.



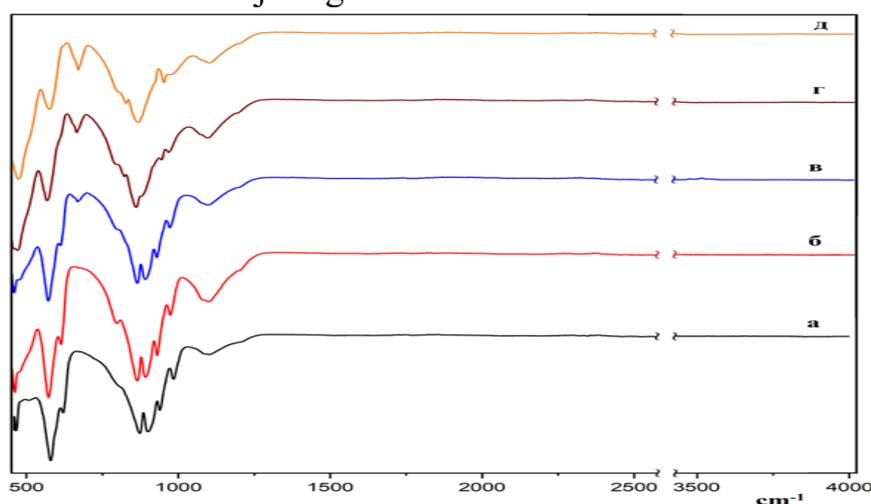
### 3-Rasm. Sintez qilingan pigment namunalari rentgenogrammasi

Olingan rentgen fazalarini tahlil qilish ma'lumotlarini muhokama qilishda, Rietveld usulidan foydalangan holda "Crystall impact match" dasturidan keramik pigmentlarning sintez qilingan namunalari hosil bo'lgan kristalli fazalari soni foizlarda aniqlandi, ularning natijalari 2-jadvalda keltirilgan.

**1150 °C haroratda sintez qilingan keramik pigment namunalarining  
fizik-kimyoviy xossalari**

Pigmentlar formulasi	Krystall fazasi	Krystall faza miqdori, %	Krystalitlarning hisoblangan o'lchami, nm
$Zn_2SiO_4$	Villemit- $Zn_2SiO_4$ Olivin - $Co_2SiO_4$	100 -	63,47
$Zn_{1,8}Co_{0,2}SiO_4$	Villemit - $Zn_2SiO_4$ Olivin - $Co_2SiO_4$	100 -	61,98
$Zn_{1,6}Co_{0,4}SiO_4$	Villemit - $Zn_2SiO_4$ Olivin - $Co_2SiO_4$	97,0 3,0	59,82
$Zn_{1,4}Co_{0,6}SiO_4$	Villemit - $Zn_2SiO_4$ Olivin - $Co_2SiO_4$	93,7 6,3	58,05
$Zn_{1,2}Co_{0,8}SiO_4$	Villemit - $Zn_2SiO_4$ Olivin - $Co_2SiO_4$	88,9 11,1	56,35
$Zn_{1,0}Co_{1,0}SiO_4$	Villemit - $Zn_2SiO_4$ Olivin - $Co_2SiO_4$	81,7 18,3	54,08
$Zn_{0,8}Co_{1,2}SiO_4$	Villemit - $Zn_2SiO_4$ Olivin - $Co_2SiO_4$	56,5 33,5	52,38
$Zn_{0,6}Co_{1,4}SiO_4$	Villemit - $Zn_2SiO_4$ Olivin - $Co_2SiO_4$	39,7 60,3	50,67
$Zn_{0,4}Co_{1,6}SiO_4$	Villemit - $Zn_2SiO_4$ Olivin - $Co_2SiO_4$	27,1 72,9	48,97
$Zn_{0,2}Co_{1,8}SiO_4$	Villemit - $Zn_2SiO_4$ Olivin - $Co_2SiO_4$	13,8 86,2	47,27
$Co_{2,0}SiO_4$	Villemit - $Zn_2SiO_4$ Olivin - $Co_2SiO_4$	- 100	46,47

3 soat davomida  $Zn_2SiO_4$ ,  $Zn_{1,5}Co_{0,5}SiO_4$ ,  $Zn_{1,0}Co_{1,0}SiO_4$ ,  $Zn_{0,5}Co_{1,5}SiO_4$  va  $Co_2SiO_4$  ta'sirida 1150°C da kuydirilgan namunalarning IQ- spektroskopik tahlili natijalarida (4-rasm)  $459\text{ cm}^{-1}$  da tebranish chastotasi  $[SiO_4]^{4-}$  tetraedrning assimetrik egilish tebranishlarini va sintez qilingan pigmentning barcha namunalarida mavjudligini ko'rsatdi.



**4-Rasm**  
Sintez qilingan pigment namunalarining IQ-spektri:  
a-  $Zn_2SiO_4$ ;  
b-  $Zn_{1,5}Co_{0,5}SiO_4$ ;  
v-  $Zn_{1,0}Co_{1,0}SiO_4$ ;  
g-  $Zn_{0,5}Co_{1,5}SiO_4$ ;  
d-  $Co_2SiO_4$

890, 931, 971  $\text{cm}^{-1}$  da tebranish chastotalari  $[SiO_4]^{4-}$  va 864  $\text{cm}^{-1}$  tetraedrlarning assimetrik valentli tebranishlari  $[SiO_4]^{4-}$  tetraedrlarning simmetrik valent tebranishlariga mos keladi. 612  $\text{cm}^{-1}$  va 571  $\text{cm}^{-1}$  tebranish chastotalari  $[ZnO_4]^{6-}$  tetraedrning assimetrik va simmetrik valentlik tebranishlariga va 575,

667, 949  $\text{cm}^{-1}$  oktaedral muvofiqlashtirilgan kobalt  $[\text{CoO}_6]^{4-}$  bilan panjaraning assimetrik va simmetrik cho‘zilish tebranishlariga tegishlidir. Olingan spektroskopik ma’lumotlari villemit strukturasi ko‘pburchak komponentlari -  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  va  $[\text{ZnO}_4]^{6-}$  tetraedrlarning shakllanishi tugaganligini ko‘rsatadi, bunda kremniy va rux kimyoviy elementlarning koordinatsion raqamlari 4 ga teng va namuna massasining yakuniy yo‘qolishi vaqtida kristallanish  $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$  hosil bo‘lishiga olib keladi. Shuni ta’kidlash kerakki, sintez natijasida villemit va kobalt olivinlari orasida qattiq eritmalar hosil bo‘ladi. Yengilroq rux atomini og‘irroq kobalt atomi bilan almashtirish (CoO miqdori ortib borishi bilan) IQ-spektridagi yutilish zonalarining past chastotali mintaqaga siljishiga olib keladi, bu esa qattiq eritmalar hosil bo‘lishini ko‘rsatadi.

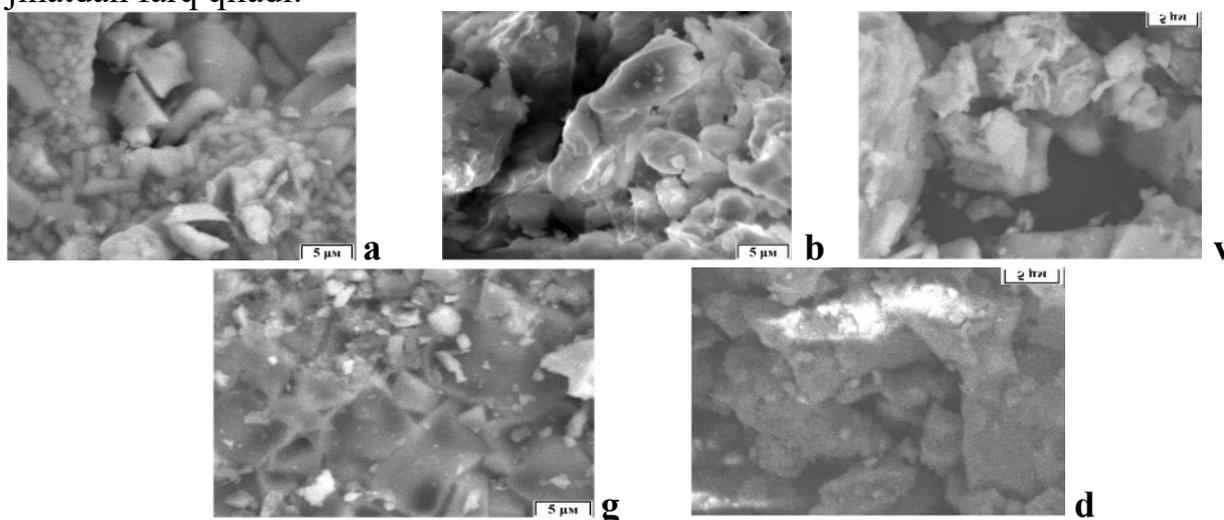
Qattiq eritmalar hosil bo‘lishi bilan bog‘liq bo‘lgan diffraksiya maksimumlarining kichikroq burchaklarga siljishi rentgen fazali tahlil bilan ham tasdiqlanadi (3-jadval).

### 3-Jadval

#### Pigmentlar tarkibidagi villemit kristall panjarasi geksagonal singoniyasining elementar yacheyka parametrlarini CoO miqdoriga bog‘liqligi

Sintez qilingan pigmentlar	CoO miqdori mas. %	Geksagonal strukturali yacheykaning elementar parametrlari, Å
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	-	a-13,9767; c-9,3477
$\text{Zn}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{SiO}_4$	6,667	a-13,9710; c-9,3340
$\text{Zn}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{SiO}_4$	13,33	a-13,9676; c-9,3301
$\text{Zn}_{1,4}\text{Co}_{0,6}\text{SiO}_4$	20,00	a-13,9676; c-9,3301
$\text{Zn}_{1,2}\text{Co}_{0,8}\text{SiO}_4$	26,67	a-13,9767; c-9,3477
$\text{Zn}_{1,0}\text{Co}_{1,0}\text{SiO}_4$	33,33	a-13,9480; c-9,3150

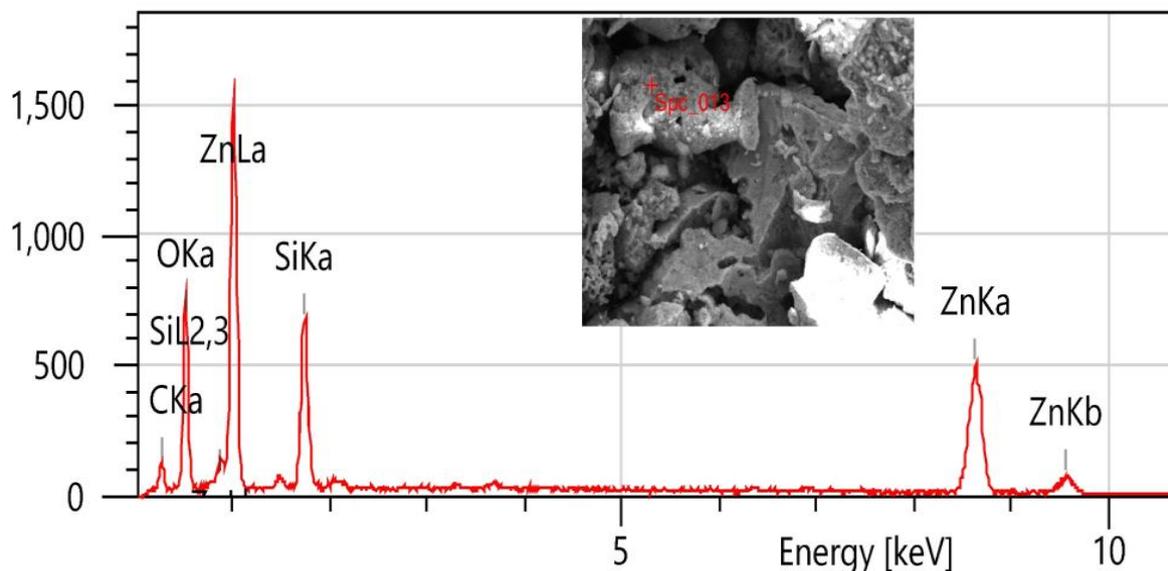
SEM natijalariga ko‘ra (5-rasm), 1150 °C da sintez qilingan keramik pigmentlarning mikrorasmlarida o‘lchamlari bir necha yuz nanometrdan 7-12 mkm gacha bo‘lgan aglomeratlar aniqlangan, ammo ularning ichki tuzilishi morfologik jihatdan farq qiladi.



5-Rasm. Sintez qilingan pigment namunalarining SEM rasmi.

a)  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , b)  $\text{Zn}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{SiO}_4$ , v)  $\text{ZnCoSiO}_4$ , g)  $\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{SiO}_4$ , d)  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$

SEM tahlilining (6-rasm) olingan natijalari shuni ko‘rsatadiki, sintez qilingan keramik pigmentlari nanog‘ovak panjaraga ega bo‘lib, ularda villemitning geksagonal strukturali aniq shakllangan zarralari topilgan. Berilgan EDS spektrlari har bir pigment namunasida namuna yuzasida faqat Zn, Co, Si va O kimyoviy elementlar mavjudligini tasdiqlaydi



**6-Rasm. 1150 °C haroratda sintez qilingan  $Zn_{1,5}Co_{0,5}SiO_4$  pigmentining SEM va EDS tahlillari natijalari**

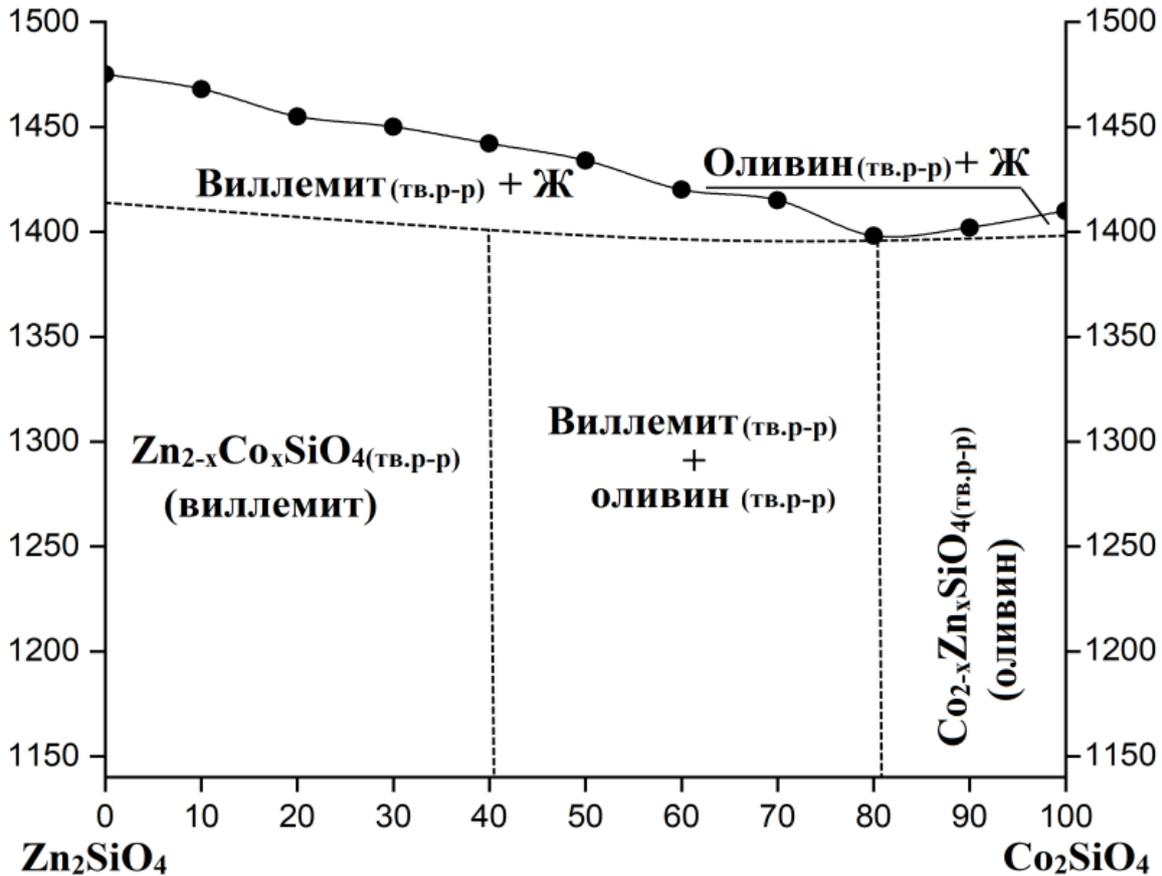
Yuqoridagi ma‘lumotlardan mikrokremnezyom faoydalanib ko‘k rangli kobalt-villemit pigmentlarini olish mumkinligi aniqlandi. Shu munosabat bilan sintez qilingan pigment glazurlarni ishlab chiqarish uchun rang beruvchi vosita sifatida ishlatilishi mumkin.

Dissertatsiyaning **“Binar va uchlamchi sistemalarda villemit strukturasi fazaviy munosabatlari va rang shakllanishi. Tadqiqot natijalari va ularning amaliy tavsiyalarini muhokama qilish”** deb nomlangan to‘rtinchi bobida « $Zn_2SiO_4-Co_2SiO_4$ », “ZnO-mikrokremnezyom”, “CoO-mikrokremnezyom”, “ZnO-CoO” ikkilamchi sistemalari namunalari fizik-kimyoviy xossalari tadqiq qilish va ularning fazaviy o‘zaro bog‘liqlik diagrammalarini qurish, shuningdek “ZnO-CoO-mikrokremnezyom” uchlamchi sistemasi asosida sintez qilingan pigmentlarning rang xususiyatlarini aniqlash natijalari keltirilgan.

“ $Zn_2SiO_4-Co_2SiO_4$ ” sistemasining fazaviy o‘zaro munosabatlar diagrammasidan ko‘rinib turibdiki,  $Co_2SiO_4$  ni villemit tarkibiga ( $Zn_2SiO_4$ ) kiritganda to‘liq izomorf almashinish orqali villemit strukturali  $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$  qattiq eritmaları hosil bo‘ladi. “ $Zn_2SiO_4-Co_2SiO_4$ ” sistemasida  $Co_2SiO_4$  konsentratsiyasi 82 % dan ortishi bilan struktura olivina o‘zgaradi va  $Co_{2-x}Zn_xSiO_4$  qattiq eritmaları hosil bo‘ladi (7-rasm).

“Mikrokremnezyom – ZnO” sistemasi asosidagi ikkilamchi diagrammada (8-rasm) 1410 va 1475 °C haroratda ikkita evtektika mavjud bo‘lib, ular 50% ZnO + 50% mikrokremnezyom va 80% ZnO + 20% mikrokremnezyom kompozitsiyalariga mos keladi. Diagrammada ZnO 3% dan 68% gacha va

mikrokremnezyomning 32 % dan 97% gacha konsentratsiya oralig'ida  $\alpha$ -tridimit va  $Zn_2SiO_4$  minerallari mavjudligi aniqlangan. Konsentratsiya tarkibida 3 % dan 32 % gacha mikrokremnezem va 68 % dan 97% gacha ZnO bo'lgan kompozitsiyalarda  $Zn_2SiO_4$  va ZnO ning kristal fazalari mavjudligi aniqlandi. Har bir boshlang'ich komponentga yaqinroq kompozitsiyalarda esa tridimit va rux oksidiga tegishli soxalar mavjud. 1410-1590°C harorat oralig'ida boshlang'ich mikrokremnezemdan konsentratsiya tarkibida 50 % gacha ZnO bo'lgan oraliqda  $\alpha$ -kristobalit kristall fazasi va qisman suyuqlik hosil bo'lishi aniqlandi.



7-Rasm. “ $Zn_2SiO_4 - Co_2SiO_4$ ” ikkilamchi sistemasining fazaviy o‘zaro munosabatlar diagrammasi

1410-1470 °C harorat oralig'ida 50 % ZnO + 50 % mikrokremnezyom konsentratsiya tarkibidan , 80 % ZnO va 20 % tarkibgacha, ushbu diagrammada  $\alpha$ -tridimit +  $Zn_2SiO_4$  + L aralashmasiga tegishli ekanligi aniqlandi.

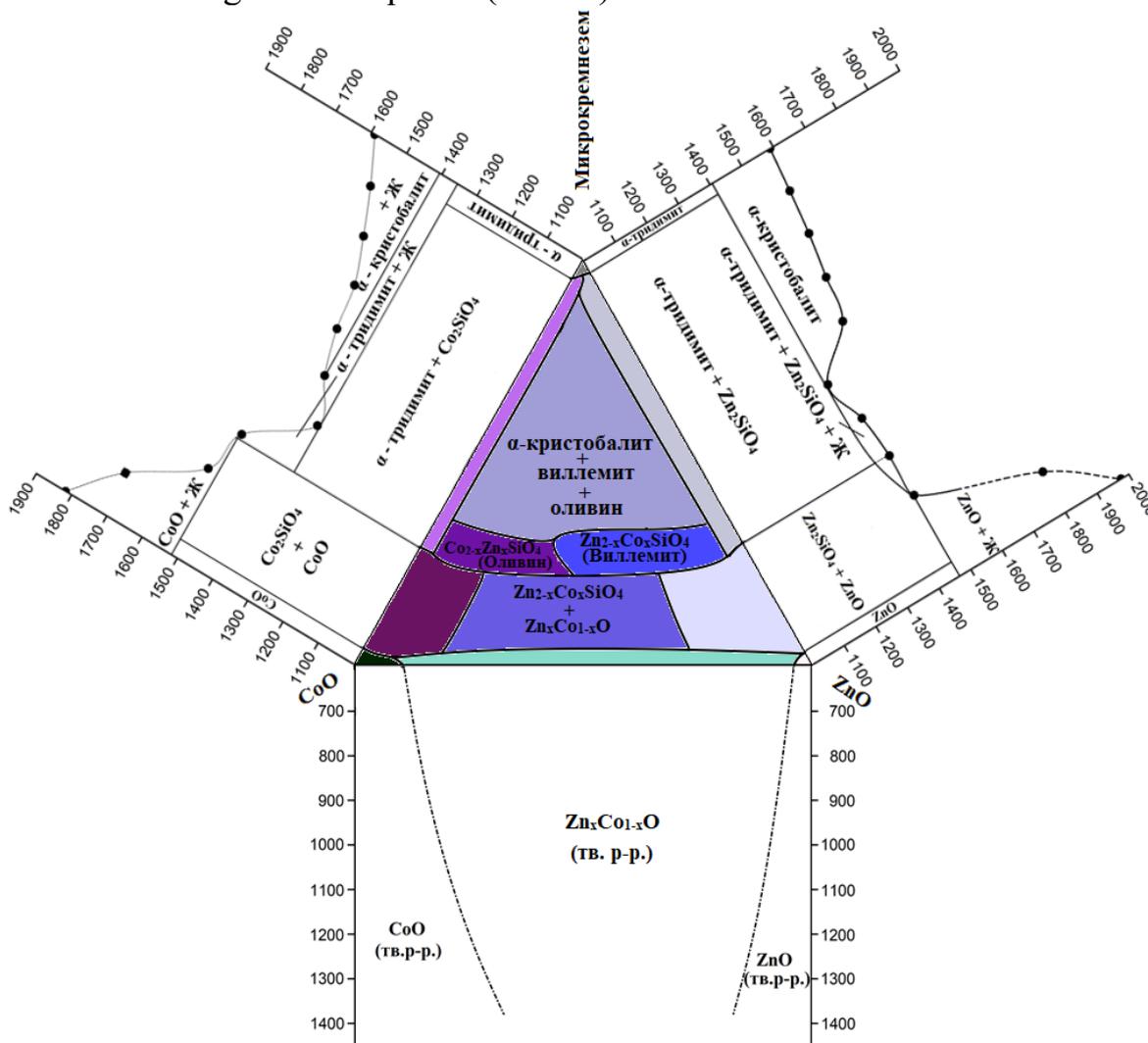
Harorat 1470 dan 1990 °C gacha ko‘tarilganda ZnO 80 % dan 97 % gacha konsentratsiya oralig'ida, (ZnO + S) suyuqlik bilan sof rux oksidining kristal fazasi hosil bo‘ldi. Likvidus sohasida, ya’ni dastlabki komponentlarning (kremnezyom va rux oksidi) erish haroratidan yuqorida, sistemaning suyuqlangan dastlabki komponentlari asosidagi gomogen suyuq faza mavjudligi aniqlandi.

“CoO- mikrokremnezyom” sistemasi asosidagi ikkilamchi diagrammada (8-rasm) ko‘rsatilganidek, 1360°C haroratda bitta evtektika mavjud bo‘lib, 60 % CoO + 40 % mikrokremnezyom konsentratsiya tarkibiga mos keladi. “CoO- mikrokremnezyom” sistemasining konsentratsiya diapazonida olib borilgan tadqiqotlar natijalari shuni ko‘rsatdiki, dastlabki mikrokremnezyomdan 32 %

mikrokremnezyom + 68 % CoO tarkibigacha bo'lgan tarkibda evtektik harorat chegarasigacha  $\alpha$ -tridimit +  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  aralashmasi hosil bo'lishi aniqlandi.

Haroratning oshishi bilan mikrokremnezyom polimorfizmi yuzaga keladi, buning natijasida kremnezyom  $\alpha$ -tridimit va  $\alpha$ -kristobalit modifikatsiyalari hamda qisman suyuq faza hosil bo'lishi aniqlandi. Ushbu konsentratsiya oralig'idan dastlabki 3 % CoO gacha 1510°C haroratgacha kobaltli olivin + CoO hosil bo'ladi, bu haroratdan yuqorida esa suyuq faza shakllanishi boshlanadi.

Tadqiqotlar natijasida hosil bo'lgan birikmalar va qattiq eritmalarning izotermik chiziqlarini ko'rsatuvchi ikkilamchi sistemalarning politermik kesmalari bilan "ZnO-CoO-mikrokremnezyom" uchlamchi sistemasining fazaviy o'zaro munosabatlar diagrammasi qurildi (8-rasm).



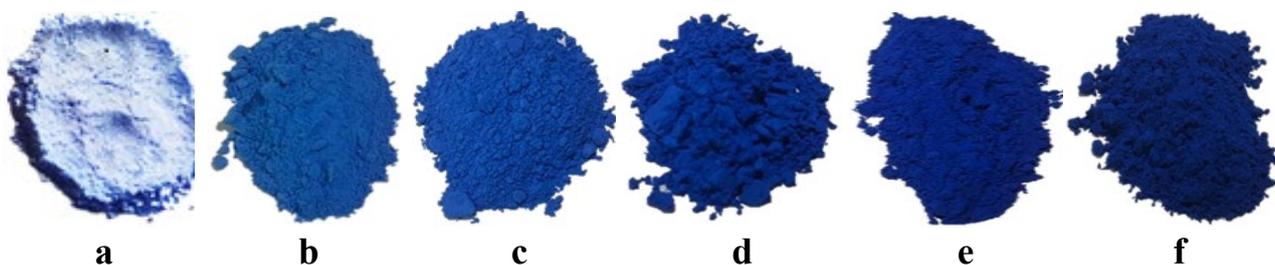
**8-Rasm. "ZnO-CoO-mikrokremnezyom" uchlamchi sistemasining ikkilamchi politermik kesimlar bilan fazaviy o'zaro munosabatlar diagrammasi**

Shunday qilib, yuqori haroratli ishlov berish jarayonlarini tajribaviy o'rganish natijasida "ZnO-CoO-mikrokremnezyom" uchlamchi sistemasida yangi minerallarning kristalli fazalari va qattiq eritmalarning struktura hosil bo'lish sohalari solidus va likvidus chegaralarida aniqlandi.

Uchlamchi sistemaning konsentratsion tarkiblari asosida izovalent izomorfizm natijasida rux oksidini kobalt oksidiga to'liq yoki qisman

almashtirishga bog'liq holda, ko'kdan binafsha-ko'k ranggacha bo'lgan rang diapazoniga ega keramik pigmentlarning bir qator namunalari sintez qilindi. Umuman olganda, ushbu uchlamchi sistemaning konsentratsion tarkiblarining namunalari rang o'zgarish ko'rsatkichlariga ega bo'lgan keramik pigmentlarni ishlab chiqarish uchun asosiy xomashyo komponenti bo'lib xizmat qiladi.

Olingan tadqiqot natijalariga ko'ra, to'yingan ko'k va intensivligi yuqori ranglarga ega bo'lganligi bilan  $Zn_{1,6}Co_{0,4}SiO_4$ ,  $Zn_{1,4}Co_{0,6}SiO_4$  va  $Zn_{1,0}Co_{1,0}SiO_4$  tarkib namunalari maqbul tarkiblar xisoblanadi. Shuni ta'kidlash kerakki, import qilinayotgan shpinel strukturali pigmentlar bilan solishtirilganda chiqindidan foydalanib sintez qilingan villemite strukturali pigmentlar o'xshash xususiyatlarga ega bo'lgan. Sintez qilingan pigment namunalari fotosuratlarida 9-rasmda keltirilgan.



**9-Rasm. Sintez qilingan pigment namunalari:**  
**a- $Zn_{2,0}SiO_4$ ; b- $Zn_{1,8}Co_{0,2}SiO_4$ ; c- $Zn_{1,6}Co_{0,4}SiO_4$ - $Zn_{1,4}Co_{0,6}SiO_4$ ;**  
**e- $Zn_{1,2}Co_{0,8}SiO_4$ ; f-  $ZnCoSiO_4$**

Rangli keramik glazurlar olish uchun dastlabki glazur tarkibiga 2-6 mass.% oralig'ida sintez qilingan pigment pishirishdan keyingi glazurning istalgan rang effekti va soyasiga qarab qo'shildi. Institut laboratoriyasida oldindan tayyorlab olingan keramik pigment namunalari fizik-mexanik xususiyatlari 4-jadvalda keltirilgan.

**4-Jadval**

**Olingan pigment namunalari fizik-mexanik xususiyatlari**

Xususiyatlari	GOST18671-73 bo'yicha	Namuna ko'rsatkichlari
Qoplash hajmi, $g/m^2$ , ortiq emas	14	13,9
Suvda eriydigan moddalarning massa ulushi, %	0,5	0,25
pH	6 - 8	7,2
0063 nam elakdan keyin qoldiq, %, ortiq emas	0,2	0,2
Rang	ko'k	ko'k

Shu bilan birga, bezakbop koshinlarning asosiy mavjud ishlab chiqarish liniyasidagi omuxta tarkibi asosida texnologik parametrlarga o'zgartirish kiritilmagan holda ishlab chiqarildi.

Ishlab chiqarishdagi oq bo'g'iq rangsiz glazurga kobaltli pigment qo'shilgan holda har biri 1,0 l bo'lgan tajriba rangli sirlarning uchta tarkibi sinovdan o'tgan

kobaltli pigmentning turli tarkibi bilan tayyorlangan. Shu bilan birga, tajribaviy glazurlar ko'kning asl rang soyalarida farq bor edi. Namlangan glazurdagi kobaltli pigment miqdori, zichligi va ularning rang soyalari 5-jadvalda keltirilgan.

### 5-Jadval

#### Kobaltli pigmentning glazur tarkibidagi miqdori va rang o'zgarish xususiyatlari

Namunalar	Kobaltli pigmentning mas.% miqdori,	Glazur zichligi, g/sm <sup>3</sup>	Rang o'zgarishi
Namuna, a	2	1,26	Moviy ko'k
Namuna, b	4	1,27	Ko'k
Namuna, B	6	1,30	To'q ko'k

Glazurlangan namunalar 110°C da 1 soat mobaynida quritish shkafida quritildi va quritilgan namunalar 980-1100°C harorat oralig'ida konveyerli rolikli pechda pishirildi. Olingan glazurlangan keramik koshinlar (10-rasm) pufakchalarsiz, dog'larsiz va buzilishlarsiz silliq, tiniq bir xil sirtga egaligi aniqlandi.



**Rasm 10. Olingan pigmentlar asosida glazurlangan keramik koshin namunalari**

Shunday qilib, villemit strukturali pigmentlardan foydalanib glazurlangan keramik koshinlar namunalari sinovdan o'tkazishda ijobiy natijalarga erishildi. Ishlab chiqilgan keramik pigmentlarni turli maqsadlardagi keramik koshinlar ishlab chiqarish uchun ko'k rangli glazurlar tarkibiga qo'shib ishlatish mumkinligi aniqlandi.

### XULOSA

1. Pigment sintezining yuqori haroratli jarayonlari, keramik pigmentlarning fizik-kimyoviy va o'ziga xos xossalari, shuningdek, rang xususiyatlari va ularning keng tasnifi bo'yicha nashr etilgan ishlarning ilmiy-texnik manbalarida mavjud bo'lgan tadqiqot natijalari tanqidiy tahlil qilingan va umumlashtirilgan.
2. Zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida Jeroy koni kvarts qumi, "O'zmetkombinat" AJning ferrosilitsiy ishlab chiqarish chiqindisi bo'lgan mikrokremnezyomning kimyoviy-mineralogik, granulometrik tarkibi, fizik-kimyoviy xossalari, shuningdek, ular asosida sintez qilingan pigment

namunalarining kimyoviy tarkiblari ishlab chiqilib, fizik-kimyoviy xususiyatlari o'rganilgan.

3. Turli haroratlarda kuydirilgan villemmit strukturali pigment namunalarining kristall fazalarini hosil bo'lish kinetikasi va mexanizmi tadqiqotning zamonaviy fizik-kimyoviy usullari yordamida tadqiq qilingan.
4. Reaktiv oksidlar asosidagi villemmit strukturaga ega pigmentlarning kristall fazalarining maksimal hosil bo'lishi 1300°C haroratda 180 daqiqa davomida ushlab turish bilan erishilishi aniqlangan. Kvars qumidan foydalangan holda bunday sintez sharoitlari va rejimida bu jarayon 1250°C haroratda mikrokremnezyom yordamida esa villemmit strukturali pigmentlarning maksimal shakllanish harorati 1150°C gacha kamayganligi aniqlangan.
5. "ZnO-mikrokremnezyom", "CoO-mikrokremnezyom", "ZnO-CoO" binar sistemalari konsentratsion tarkiblarining fizik-kimyoviy xossalari hamda "ZnO-CoO-mikrokremnezyom" uchlamchi sistemasini kuydirish va kristallanish jarayonlari o'rganilgan. Villemmit va olivin minerallari hamda ular asosida  $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$  qattiq eritmalarining hosil bo'lishi aniqlangan va ularning fazaviy bog'liqlik diagrammalari qurilgan.
6. Kremniy oksidini mikrokremnezyom bilan almashtirib keramik pigment namunalari sintez qilingan, ranglar palitrasi sintez qilish haroratining 150°C gacha pasayishi bilan och ko'k rangdan binafsha-ko'k ranggacha o'zgarishi ko'rsatilgan.
7. Olingan villemmit strukturali pigmentlar namunalarining o'ziga xos xususiyatlarini aniqlash va sintez qilish bo'yicha tadqiqot natijalari tajriba ishlab chiqarish sinovlari orqali tasdiqlangan va keramik koshinlar uchun ular asosida olingan kobaltli pigmentlar va glazurlarning sintez qilingan namunalarining ko'rsatkichlari amaldagi talablariga to'liq mos kelishi aniqlangan;
8. Olingan ilmiy natijalardan keramik pigmentlar sintezinig yuqori haroratli jarayonlarini va ularni mahalliy xomashyo asosida ishlab chiqarish jarayonida fazaviy o'zgarishlarni fizik-kimyoviy o'rganish uchun qo'llanma material sifatida foydalanish va xomashyo bazasini kengaytirish, iqtisodiy va ekologik muammolarni hal qilishga hissa qo'shishi mumkinligi ko'rsatilgan.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02/05.05.2023.К/Т.35.02 ПО  
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ ИНСТИТУТЕ  
ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

---

**ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**КОДИРОВА УМИДА АСЛОНОВНА**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ НА  
ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ВИЛЛЕМИТОВОЙ СТРУКТУРЫ**

**02.00.15- Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)  
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

**Ташкент – 2025**

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована под номером В2024.4.PhD/K905 в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан.

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии АН РУз.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета [www.iohx.uz](http://www.iohx.uz) и на информационно-образовательном портале «ZiyoNet» ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)).

<b>Научный руководитель:</b>	<b>Кадырова Зулайхо Раимовна</b> доктор химических наук, профессор
<b>Официальные оппоненты:</b>	<b>Закиров Бахтияр Сабиржанович</b> доктор технических наук, профессор <b>Руми Марина Христофоровна</b> кандидат химических наук, с.н.с.
<b>Ведущая организация:</b>	<b>Ферганский политехнический институт</b>

Защита диссертации состоится «11» февраля 2025 году в «14<sup>00</sup>» часов на заседании разового Научного совета DSc.02/05.05.2023.К/Т.35.02 при Институте общей и неорганической химии АН РУз. по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; e-mail: [iohx@academy.uz](mailto:iohx@academy.uz).

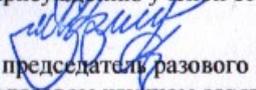
С диссертацией можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии (указан под № 55). (Адрес: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60).

Автореферат диссертации разослан «28» января 2025 года.  
(реестр протокола рассылки № 55 от «28» января 2025 года).



  
**Н.Х. Усанбаев**  
председатель разового научного совета  
по присуждению ученой степени, д.т.н., проф.

  
**Ж.С. Шукуров**  
ученый секретарь разового научного совета  
по присуждению ученой степени, д.т.н., проф.

  
**Ш.С. Намазов**  
председатель разового научного семинара  
при разовом научном совете по присуждению  
ученой степени, д.т.н., проф. академик

## **Введение (аннотация диссертации доктора философии (PhD))**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В мире в области современного материаловедения большое внимание уделяется развитию фундаментальных исследований в направлении материалов, устойчивых к высоким температурам. Одним из важных и перспективных направлений в этой области является производство керамических пигментов на основе кристаллических структур шпинели, корунда, граната, виллемита. Следует отметить, что керамические пигменты в основном синтезируются в диапазоне температур 1300-1400 °С из дорогостоящего, дефицитного, высококачественного сырья и в большинстве случаев с использованием химических реагентов. Керамические пигменты, синтезированные при высокой температуре, используются в производстве глазурей, ангоб, покрытий для фарфора, керамики, стекла, в строительной индустрии. Поскольку, декорирование обожженных и спеченных изделий имеет актуальное значение, развитие этих промышленности невозможно представлять без наличия красок - пигментов с необходимой цветовой гаммой.

В мире в настоящее время проводятся научно-исследовательские работы по синтезу высокотемпературных пигментов, использованию их в составах глазурей для декорирования различных керамических материалов, а также улучшению их функциональных, физико-технических и эстетических свойств. В этом плане уделяется особое внимание синтезу керамических пигментов с различной кристаллической структурой; управлению процессами физико-химических и фазовых превращений при термической обработке сырьевой шихты пигмента на основе поликомпонентных систем при высоких температурах; определению изоморфного замещения оксидов цинка, кобальта и кремния под влиянием высокой температуры, а также кинетике и механизму образования новых кристаллических фаз в виде твердого раствора виллемитовой и оливиновой структуры, в результате твердофазной химической реакции; установлению функциональной зависимости «состав-структура-дисперсность-свойство» при обжиге различных температурах.

В республике достигнуты определенные научные и практические результаты и осуществляются широкомасштабные мероприятия по исследованию процессов получения керамических пигментов на основе различных химических реагентов, с использованием природных гематитовых, глауконитовых пород, глинистых охр с различной цветовой гаммой для разработки состава глазурных покрытий и определению их функциональных и эстетических свойств. В Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 гг. отмечено, что необходимо расширить сырьевую базу за счет вовлечения нетрадиционных нерудных сырьевых и вторичных ресурсов, разработать и внедрить безотходную технологию в рамках «Зеленой экономики»<sup>1</sup>. В связи с этим актуально проведение научно-

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022 — 2026 годы».

исследовательской работы по синтезу керамических пигментов различной структуры многоцелового назначения на основе отечественных сырьевых компонентов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени способствует выполнению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики Узбекистан УП № 60 от 28 января 2022 г. «О Стратегии Развития Нового Узбекистана на 2022-2026 гг.» и УП № 4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах» и в Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП № 2698 от 26 декабря 2016 г. «О мерах по дальнейшей реализации перспективных проектов локализации производства готовых видов продукции, комплектующих изделий и материалов на 2017-2019 гг.», а также в других нормативно-правовых документах, принятых по данной сфере.

**Соответствие исследований с основными приоритетными направлениями развития науки и технологии в республике.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии республики VII «Химическая технология и нанотехнология».

**Степень изученности проблемы.** В имеющихся литературных источниках неоднократно освещены вопросы по синтезу керамических пигментов различных структур и по улучшению их физико-технических и эстетических свойств. Исследованиями, посвященными синтезу керамических пигментов, занимались многие известные ученые мира: Г.Н.Масленникова, В.Пищ, Н.В.Лисеенко, М.Б.Седельникова, Л.Ф.Королева, В.М.Погребенков, Ц.И.Димитров, Н.Ф.Поповская, А.И.Глебычева, Н.И.Радишевская, В.И.Верещагин, M.Dondi, G.Costa, S.Yaojing, M.J. Ribeiro, Guo Feng, Weifeng Xie, H.Beglaryan, A.Isahakyan, A. Terzyan, V.Stepanyan, D.Elovikov, Melikyan S., N.Zulumyan, B.Ch.Babu, R.M.Krsmanovic, A.E.Lavat, M.Llusar, E.Ozel и другие.

В Республике ведущими учеными: Н.А.Сиражиддиновым А.П.Иркаходжаевым Р.И.Абдуллаевой, З.Р.Кадыровой, А.М.Эминовым, А.А.Исмаатовым, Ж.И.Алимджановой, Ш.Ю.Азимовым, Д.К.Адиловым, Ф.И.Эркабаевым и их учениками также проведен ряд научно-исследовательских работ для получения керамических пигментов с различной цветовой гаммой на основе отечественных сырьевых ресурсов, изучены их кристаллические структуры, процессы фазообразования твердых растворов с построением диаграмм фазовых взаимоотношений поликомпонентных оксидных систем.

Однако, недостаточно достоверных и научно-обоснованных информации по синтезу и исследованию функциональных свойств керамических пигментов со структурой виллемита, цветообразованию и кинетике фазообразования синтезированных керамических пигментов, а также по влиянию использованных минерально-сырьевых и вторичных материалов на

кинетику структурообразования кристаллических фаз виллемита при изоморфном замещении ионов.

**Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами, выполняемыми в организации, где выполняется диссертация.** Диссертационное исследование выполнено в Институте общей и неорганической химии АН РУз в рамках бюджетной тематики «Разработка энерго- и ресурсосберегающих составов и технологии получения силикатных и функциональных материалов строительного и технического назначения» (2020-2023гг.).

**Целью исследования** является синтез и исследование свойств образцов керамических пигментов на основе твердых растворов виллемитовой структуры и определение процессов изоморфизма и фазовых превращений.

**Задачи исследования:**

исследование закономерности процессов изоморфизма, синтез твердых растворов виллемитовой структуры и определение диапазонов концентрации замещающих атомов;

установление закономерностей структурообразования твердых растворов на основе исходных оксидов трехкомпонентной системы  $ZnO-CoO-SiO_2$  в процессе высокотемпературного взаимодействия;

исследование физико-химических, эстетических характеристик и цветообразования синтезированных пигментов на основе твердых растворов виллемитовой структуры;

определение химико-минералогических составов, физико-химических свойств кремнеземистых сырьевых компонентов Джеройского кварцевого песка и аморфного микрокремнезема АО «Узметкомбинат»;

замена кремнезема на Джеройский кварцевый песок и микрокремнезем в составе виллемитового твердого раствора для синтеза керамических пигментов;

определение влияния концентрации кварцевого песка, микрокремнезема, хромофорного оксида на температуру синтеза, цветовые и физико-технические характеристики образца керамического пигмента виллемитовой структуры;

построение диаграмм фазовых взаимоотношений и цветовые характеристики бинарных « $Co_2SiO_4-Zn_2SiO_4$ » и тройных « $ZnO-CoO-микрокремнезем$ » поликомпонентных систем;

определение функциональных и цветовых характеристик синтезированных керамических пигментов виллемитовой структуры и результаты их использования в составе глазурей для керамических плит.

**Объектами исследования** являются отечественные сырьевые компоненты – различные химические реагенты, Джеройский кварцевый песок, микрокремнезем АО «Узметкомбинат», образцы синтезированных керамических пигментов и глазурованные плитки на их основе.

**Предметом исследования** является установление процессов изоморфизма, фазовых превращений структурообразования кристаллических фаз твердых растворов виллемитовой структуры в зависимости от

температуры обжига, физико-химических и функциональных свойств синтезированных образцов керамических пигментов.

**Методы исследований.** В диссертации использованы современные методы физико-химического анализа (минералогический, рентгенофазный, рентгеноспектральный, дифференциально-термический, оптический, ИК-спектроскопический, электронно-микроскопический) и традиционные методы исследования технологии по получению керамических пигментов.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

исследованы твердофазные реакции образования соединений и твердых растворов между оксидами цинка, кобальта, кремнезёмсодержащего компонента и определены их физико-химические характеристики, кинетика и механизм структурообразования кристаллических фаз в температурном интервале 800-1300°C;

Определена зависимость «состав-структура-дисперсность-свойства» от температуры синтеза керамических пигментов на основе структурных твердых растворов виллемита;

доказано понижение температуры спекания пигментов от 1250°C до 1150°C при замене кремнезема на микрокремнезем в составе твердого раствора в количестве 27,0 мас.% по сравнению с результатами использования кварцевого песка;

установлен механизм изоморфизма при высокотемпературном взаимодействии ионов  $Zn^{2+}$  и  $Co^{2+}$  в двойной системе « $Co_2SiO_4-Zn_2SiO_4$ » и оптимальные параметры проведения твердофазного синтеза и закономерности образования твердых растворов на основе тройной системы « $ZnO-CoO-микрокремнезем$ » с построением диаграммы цветовых изменений;

Определены насыщенность цвета и устойчивость к высоким температурам керамических пигментов, синтезированных с использованием аморфного микрокремнезема, а также их устойчивость к химическим средам; обоснована возможность использования полученных кобальтсодержащих керамических пигментов со структурой виллемита в составе глазурей для керамических материалов различного назначения.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

обоснована возможность использования отечественных сырьевых компонентов кварцевого песка, кремнезёмсодержащего отхода для синтеза керамических пигментов цветовой гаммы;

оптимизированы составы синтезированных керамических пигментов на основе тройной системы « $ZnO-CoO-микрокремнезем$ » для окрашивания глазурей керамических плит с заданными цветовыми характеристиками.

**Достоверность результатов исследования.** Полученные результаты исследований обоснованы использованием современных методов физико-химического анализа и традиционных методов исследований технологии керамических пигментов, а также экспериментальных испытаниях, проведенных в условиях производства пигментов нового состава.

### **Научная и практическая значимость результатов исследований.**

Научная значимость результатов исследований заключается в установлении процессов изоморфизма и фазового превращения поликомпонентной системы «ZnO-CoO-микрокремнезем», формированию структуры кристаллических фаз твердых растворов виллемитовой структуры при синтезе новых керамических пигментов, построению диаграмм цветообразования и фазовых взаимоотношений, а также определению функциональной зависимости «состав-структура-дисперсность-свойство» от изменения температуры синтеза.

Практическая значимость результатов исследований обосновывается разработкой ресурсосберегающих составов востребованных, импортозамещающих, высокотемпературных пигментов виллемитовой структуры на основе отечественных природных и синтетических сырьевых компонентов, а также использованием в качестве справочного материала при низкотемпературной технологии их получения, следовательно способствует расширению сырьевой базы, путем улучшения экологического состояния в Республике.

**Внедрение результатов исследований.** На основе полученных научных результатов по синтезу и исследованию свойств керамических пигментов со структурой виллемита на основе отечественных сырьевых компонентов:

синтезирован рецептурный состав для получения керамических пигментов на основе отечественных компонентов с использованием нетрадиционного местного сырья, и полученные научные сведения использованы в качестве справочного материала по бюджетной тематике «Разработка энерго- и ресурсосберегающих составов и технологии получения силикатных и функциональных материалов строительного и технического назначения» (2020-2023гг.) (справка Академии наук Республики Узбекистан № 1-10/8-808 от 11 июля 2024 года), что в результате позволило получить научно обоснованную фундаментальную информацию о синтезе, изоморфизме, фазовых соотношениях и кристаллообразовании твердых растворов различной структуры;

разработанный рецептурный состав керамических пигментов на основе твердых растворов виллемитовой структуры с использованием высококремнеземистых сырьевых компонентов для приготовления глазурей внесен в перечень осуществляемых в 2024-2025 годы перспективных разработок СП “ART GLOSS GALERY” (Справка СП “ART GLOSS GALERY” от 10 октября 2024 года № 10/II 2024-1). В результате появляется возможность получения востребованных керамических пигментов виллемитовой структуры для приготовления глазурей облицовочных плит.

**Апробация результатов исследования.** Результаты диссертационной работы были обсуждены на 2 международных и 7 республиканских научно-практических конференциях.

**Публикация результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано всего 15 научных работ. Из них 6 научных статей, в том числе 3 в зарубежных и 3 в республиканских журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций.

**Структура и объём диссертации.** Структура диссертации состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объём диссертации составляет 110 страниц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, выявлены объекты и предмет исследования, определено соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложена научная новизна и практические результаты исследования, раскрыты теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены сведения о состоянии рекомендаций в практику результатов исследования по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Современное состояние синтеза керамических пигментов и перспективы их развития. Структурная классификация, свойства и способы получения»** приведены результаты критического анализа работ, имеющих в научно-технической литературе и электронных источниках, опубликованных последних работах, а также сложившаяся тенденция развития и данные использования минерально-сырьевых и вторичных ресурсов при получении керамических пигментов. Показано, что наряду с имеющимися достижениями, в данном направлении существуют проблемы, связанные с целенаправленным исследованием по установлению механизма и кинетики фазообразования кристаллических фаз, процессу изоморфизма, твердофазному химическому взаимодействию между оксидами цинка, кобальта и силикатного компонента в двойных и тройных системах при различных температурах обжига. Обсуждены данные по структурообразованию кристаллических фаз виллемита и кобальтового оливина и исследованию физико-химических свойств твёрдого раствора на основе синтезированных поликомпонентных оксидных соединений и кремнезёмсодержащего компонента. На основе критического анализа и обсуждения опубликованных работ сформулированы цель и задачи данного исследования.

Во второй главе диссертации **«Характеристика исходных компонентов, способы синтеза и основные методы для их осуществления»** приведены характеристики использованных исходных компонентов для составления шихты керамических пигментов, данные о способах синтеза пигментов на основе отечественных сырьевых компонентов, в частности химических реагентов, Джеройского кварцевого песка и микрокремнезема АО «Узметкомбинат». Исследованы их элементные, химические и минералогические составы, физико-химические свойства, процессы синтеза и высокотемпературной обработки образцов пигмента с использованием современных методов физико-химического анализа и традиционных методов классической технологии получения керамических материалов. Результаты химического анализа показали, что массовая доля оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) в кварцевом песке составляет 97,27–97,64 мас. %, а в микрокремнезёме — не менее 91 мас. %. Эти данные

свидетельствуют об их близости к химически чистым оксидам и их потенциале для использования в синтезе керамических пигментов. Для исследования были получены экспериментальные образцы керамических пигментов виллемитовой структуры путем обжига в диапазоне температур 850-1300°C методом твердофазного синтеза.

В третьей главе диссертации «Процессы синтеза и изоморфизма, структурообразования и цветообразования керамических пигментов на основе твердых растворов виллемитовой структуры и результаты физико-химических исследований» приводятся результаты исследования по синтезу и физико-химическим характеристикам полученных пигментов, по процессам кинетики структурообразования кристаллических фаз минерала виллемита. Для проведения экспериментальных исследований использованы химические реагенты - оксиды цинка, кобальта, кремния, а также кварцевый песок и микрокремнезем. В табл.1 приведен компонентный состав синтезированных пигментов на основе смесей ZnO+CoO с введением в каждый состав кремнеземистого компонента в количестве 27 мас.%, в виде оксида кремния (SiO<sub>2</sub>), кварцевого песка и микрокремнезема соответственно.

Таблица 1

Компонентный состав пигментов со структурой виллемита с использованием оксида кремния, кварцевого песка и микрокремнезема

Синтезированные пигменты	Состав, мас. %		Синтезированные пигменты	Состав мас. %	
	ZnO	CoO		ZnO	CoO
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	73,0	-	Zn <sub>1,0</sub> Co <sub>1,0</sub> SiO <sub>4</sub>	36,50	36,50
Zn <sub>1,9</sub> Co <sub>0,1</sub> SiO <sub>4</sub>	69,35	3,65	Zn <sub>0,8</sub> Co <sub>1,2</sub> SiO <sub>4</sub>	29,20	43,80
Zn <sub>1,8</sub> Co <sub>0,2</sub> SiO <sub>4</sub>	65,70	7,30	Zn <sub>0,6</sub> Co <sub>1,4</sub> SiO <sub>4</sub>	21,90	51,10
Zn <sub>1,6</sub> Co <sub>0,4</sub> SiO <sub>4</sub>	58,40	14,60	Zn <sub>0,4</sub> Co <sub>1,6</sub> SiO <sub>4</sub>	14,60	58,40
Zn <sub>1,4</sub> Co <sub>0,6</sub> SiO <sub>4</sub>	51,10	21,90	Zn <sub>0,2</sub> Co <sub>1,8</sub> SiO <sub>4</sub>	7,30	65,70
Zn <sub>1,2</sub> Co <sub>0,8</sub> SiO <sub>4</sub>	43,80	29,20	Co <sub>2,0</sub> SiO <sub>4</sub>	-	73,00

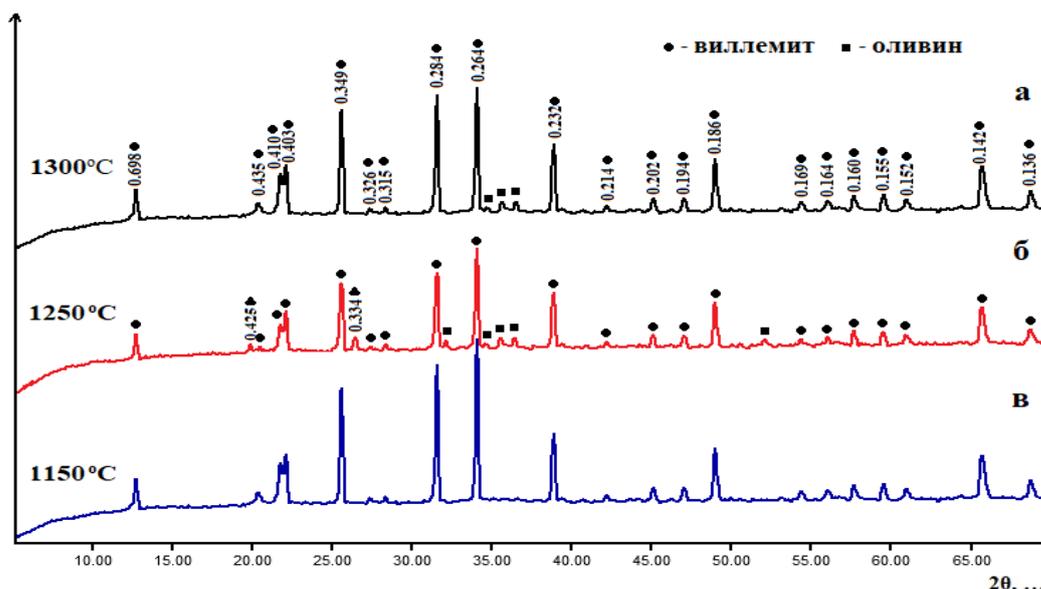
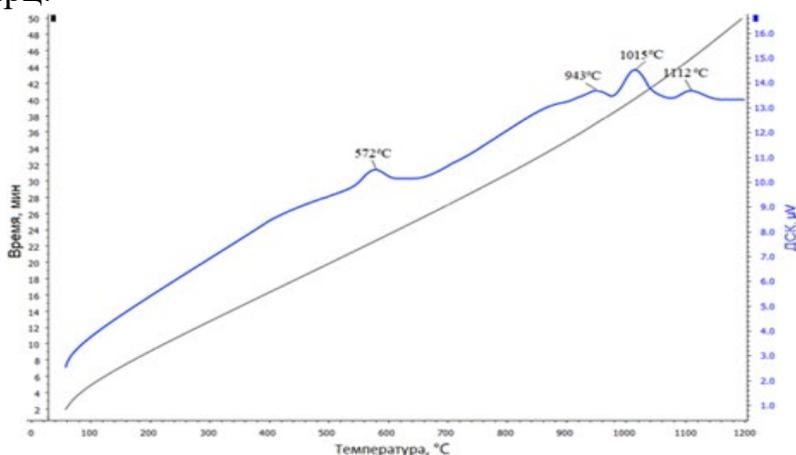


Рисунок 1. Рентгенограмма образцов синтезированных пигментов с использованием оксида кремния (а), кварцевого песка (б) и микрокремнезема (в)

Результаты рентгенофазового анализа (рис.1) образцов синтезированных пигментов с использованием оксида кремния, кварцевого песка и микрокремнезема при температурном интервале 1150-1300°C показали, что в образцах с использованием оксида кремния при температуре 1300°C, кварцевого песка при температуре 1250°C и микрокремнезема при температуре 1150°C присутствуют фазы со структурами виллемита ( $Zn_2SiO_4$ ) с соответствующими дифракционными максимумами  $d=0,698$ ; 0,435; 0,410; 0,403; 0,349; 0,326; 0,315; 0,284; 0,264; 0,232; 0,214; 0,202; 0,194; 0,186; 0,169; 0,164; 0,160; 0,155; 0,155; 0,152; 0,142; 0,139; 0,136 нм, оливина ( $Co_2SiO_4$ ) с  $d=0,278$ ; 0,258; 0,252; 0,246; 0,207; 0,204; 0,175; 0,149; 0,148 нм.

В процессе изучения обжига было установлено, что при получении образцов керамических пигментов с использованием микрокремнезема температура обжига снижается на 100-150°C, в сравнении с получением синтезированных пигментов при использовании оксида кремния и кварцевого песка. Поэтому дальнейшее исследование синтеза пигментов проводили с использованием микрокремнезема при температурном интервале 850-1150°C с выдержкой 180 мин.

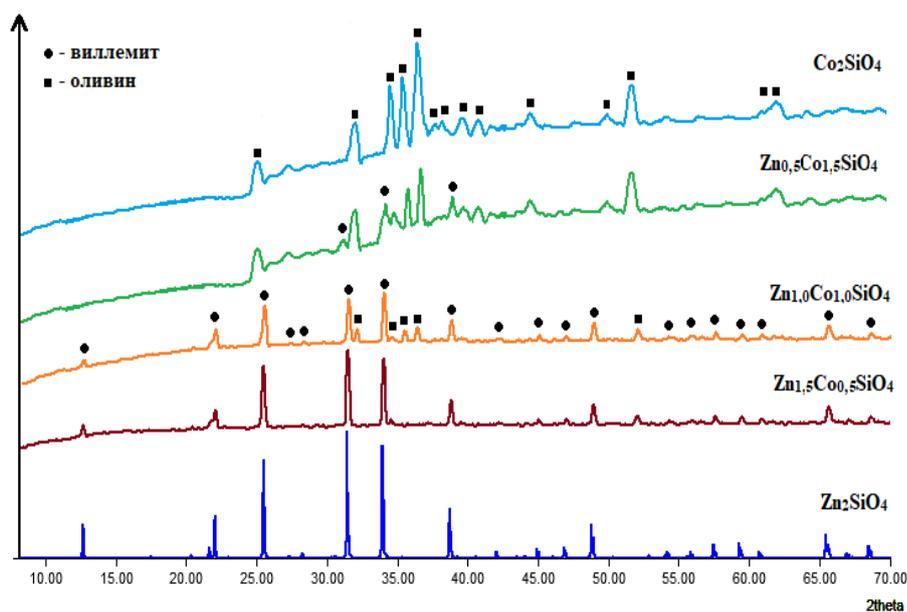
Для идентификации процессов фазовых превращений и образования структуры кристаллических фаз в смеси  $ZnO+CoO+SiO_2$  для синтеза пигмента проводили ДТА до температуры 1200°C (рис.2). На кривых ДТА обнаружено всего 4 экзотермических эффекта. Первый из них при температуре 573°C относится к полиморфным превращениям  $\beta$ -кварца на  $\alpha$ -кварц.



**Рисунок 2.**  
**Кривые ДТА**  
**синтезированного**  
**пигмента**  
 **$Zn_{1,0}Co_{1,0}SiO_4$**

Обнаруженный экзоэффект при температуре 943°C относится к образованию  $CoO$ . Появление экзоэффекта при 1015°C соответствует формированию структуры оливина ( $Co_2SiO_4$ ). На кривой ДТА образца наличие экзоэффекта при температуре 1112°C связано с началом фазовых превращений, приводящих к образованию минерала виллемита, так как в этой области температур происходит образование оливина, виллемита и их твердых растворов  $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$  виллемитовой структуры.

На рис.3. приведены рентгенограммы синтезированных пигментов с заменой оксида кремния на микрокремнезем с различными концентрационными составами:  $Zn_2SiO_4$ ,  $Zn_{1,5}Co_{0,5}SiO_4$ ,  $Zn_{1,0}Co_{1,0}SiO_4$ ;  $Zn_{0,5}Co_{1,5}SiO_4$ ;  $Co_2SiO_4$ .



**Рисунок 3.**  
**Рентгенограммы**  
**образцов**  
**синтезированных**  
**пигментов**

По результатам РФА установлено, что на рентгенограмме образца  $Zn_2SiO_4$  имеются дифракционные максимумы соответствующего минерала виллемита  $d=0,698, 0,410, 0,403, 0,349, 0,326, 0,315, 0,284, 0,264, 0,232, 0,214, 0,202, 0,186, 0,169, 0,164, 0,160, 0,155, 0,152, 0,142$  и  $0,136$  нм с изоморфным замещением оксида кобальта до состава твердого раствора  $Zn_{1,5}Co_{0,5}SiO_4$  синтезируемых пигментов, причем количество дифракционных максимумов не изменяется, но интенсивность уменьшается. При повышении концентрации хромофора в виде оксида кобальта до состава  $Zn_{1,0}Co_{1,0}SiO_4$  в пигментах образуется сложная структура, состоящая из нескольких кристаллических фаз виллемита: оливина  $Co_2SiO_4$   $d=0,278, 0,258, 0,252, 0,246$  и  $0,175$  нм и незначительное количество  $\alpha$ -кварца  $d=0,334, 0,245$  и  $0,228$  нм. На рентгенограмме пигмента состава  $Zn_{0,5}Co_{1,5}SiO_4$  происходит параллельное уменьшение количества и интенсивность дифракционных максимумов, соответствующие минералам виллемита, в результате наблюдается увеличение дифракционных линий оливина. При полной замене оксида цинка на оксид кобальта в составе образца пигмента доминирующей фазой являются только рефлексы оливина.

При обсуждении полученных данных рентгенофазового анализа с использованием программы «Crystall impact match» по методу Ритвельда определяли количество образующихся кристаллических фаз синтезируемых образцов керамических пигментов в процентном соотношении, результаты которых приведены в табл.2.

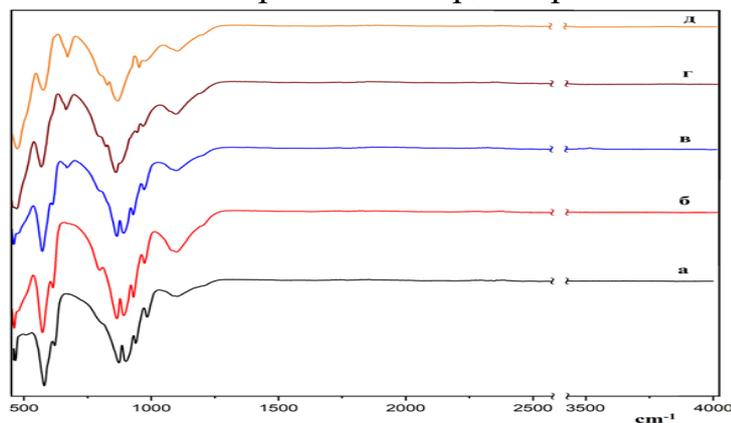
Результаты ИК-спектроскопического анализа (рис.4) образцов  $Zn_2SiO_4, Zn_{1,5}Co_{0,5}SiO_4, Zn_{1,0}Co_{1,0}SiO_4, Zn_{0,5}Co_{1,5}SiO_4$  и  $Co_2SiO_4$ , обожженных при  $1150^\circ C$  с выдержкой 3 часа, показали, что частота колебаний в области  $459\text{ см}^{-1}$  относится к асимметричным деформационным колебаниям тетраэдров  $[SiO_4]^{4-}$  и присутствует во всех образцах синтезированного пигмента. Частоты колебаний при  $890, 931, 971\text{ см}^{-1}$ , соответствующие асимметричным валентным колебаниям тетраэдров  $[SiO_4]^{4-}$  и  $864\text{ см}^{-1}$  и симметричным валентным колебаниям тетраэдров  $[SiO_4]^{4-}$ .

Таблица 2

**Физико-химические характеристики синтезированных образцов керамического пигмента при температуре 1150°C**

Формулы пигментов	Кристаллическая фаза	Количество кристаллической фазы, %	Рассчитанный размер кристаллитов, нм
$Zn_2SiO_4$	Виллемит- $Zn_2SiO_4$ Оливин- $Co_2SiO_4$	100 -	63,47
$Zn_{1,8}Co_{0,2}SiO_4$	Виллемит- $Zn_2SiO_4$ Оливин- $Co_2SiO_4$	100 -	61,98
$Zn_{1,6}Co_{0,4}SiO_4$	Виллемит- $Zn_2SiO_4$ Оливин- $Co_2SiO_4$	97,0 3,0	59,82
$Zn_{1,4}Co_{0,6}SiO_4$	Виллемит- $Zn_2SiO_4$ Оливин- $Co_2SiO_4$	93,7 6,3	58,05
$Zn_{1,2}Co_{0,8}SiO_4$	Виллемит- $Zn_2SiO_4$ Оливин- $Co_2SiO_4$	88,9 11,1	56,35
$Zn_{1,0}Co_{1,0}SiO_4$	Виллемит- $Zn_2SiO_4$ Оливин- $Co_2SiO_4$	81,7 18,3	54,08
$Zn_{0,8}Co_{1,2}SiO_4$	Виллемит- $Zn_2SiO_4$ Оливин- $Co_2SiO_4$	56,5 33,5	52,38
$Zn_{0,6}Co_{1,4}SiO_4$	Виллемит- $Zn_2SiO_4$ Оливин- $Co_2SiO_4$	39,7 60,3	50,67
$Zn_{0,4}Co_{1,6}SiO_4$	Виллемит- $Zn_2SiO_4$ Оливин- $Co_2SiO_4$	27,1 72,9	48,97
$Zn_{0,2}Co_{1,8}SiO_4$	Виллемит- $Zn_2SiO_4$ Оливин- $Co_2SiO_4$	13,8 86,2	47,27
$Co_{2,0}SiO_4$	Виллемит- $Zn_2SiO_4$ Оливин- $Co_2SiO_4$	- 100	46,47

Частоты колебаний при  $612\text{ см}^{-1}$  и  $571\text{ см}^{-1}$  принадлежат асимметричным и симметричным валентным колебаниям тетраэдров  $[ZnO_4]^{6-}$  и  $575, 667$  и  $949\text{ см}^{-1}$  принадлежат асимметричным и симметричным валентным колебаниям решетки с октаэдрически координированным кобальтом  $[CoO_6]^{6-}$ .



**Рисунок 4.**  
**ИК-спектры образцов синтезированных пигментов:**  
**а- $Zn_2SiO_4$ ;**  
**б- $Zn_{1,5}Co_{0,5}SiO_4$ ;**  
**в-  $Zn_{1,0}Co_{1,0}SiO_4$ ;**  
**г- $Zn_{0,5}Co_{1,5}SiO_4$ ;**  
**д- $Co_2SiO_4$**

Полученные спектроскопические данные свидетельствуют о завершении процесса формирования полиэдрических составляющих структуры виллемита – тетраэдров  $[SiO_4]^{4-}$  и  $[ZnO_4]^{6-}$ , в которых координационные числа химических элементов кремния и цинка равны 4, а кристаллизация в момент

максимальной потери массы образца ведет к формированию  $\alpha$ - $Zn_2SiO_4$ .

Следует отметить, что в результате синтеза образуются твердые растворы между виллемитом и кобальтовым оливином. Замена более тяжелого атома цинка на более легкий атом кобальта (при увеличении содержания  $CoO$ ) приводит к сдвигу полос поглощения на ИК-спектре в низкочастотную область, что свидетельствует об образовании твердых растворов.

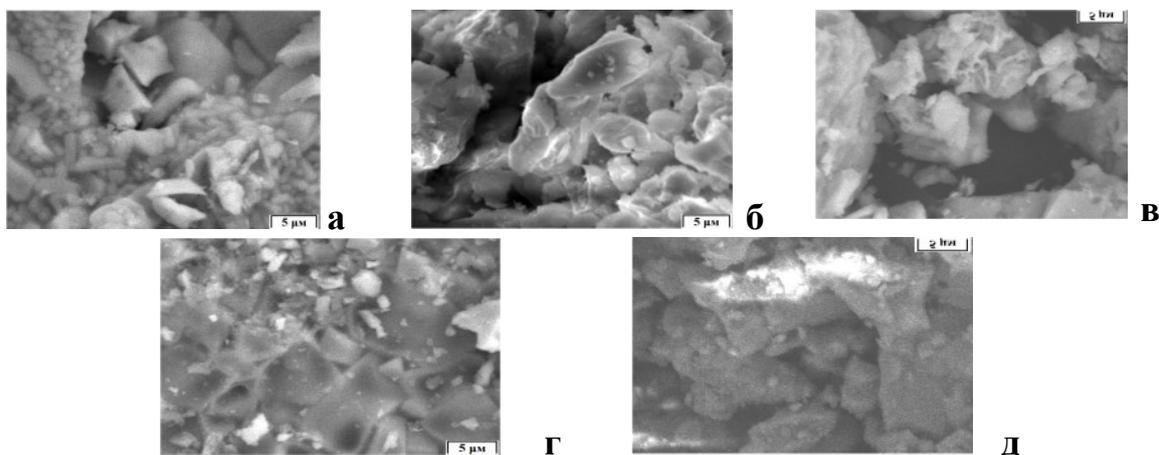
Смещение дифракционных максимумов в сторону меньших углов, связанное с образованием твердых растворов, также подтверждается рентгенофазовым анализом (табл.3).

Таблица 3

**Влияние концентрации  $CoO$  на параметр элементарной ячейки кристаллической решетки виллемита гексагональной структуры**

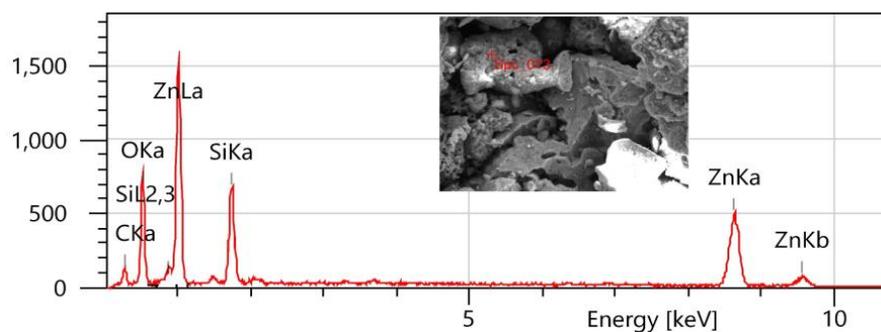
Синтезированные пигменты	Содержание $CoO$ (мас.%)	Параметры элементарной ячейки гексагональной структуры, Å
$Zn_2SiO_4$	-	a-13,9767; c-9,3477
$Zn_{1,8}Co_{0,2}SiO_4$	6,667	a-13,9710; c-9,3340
$Zn_{1,6}Co_{0,4}SiO_4$	13,33	a-13,9676; c-9,3301
$Zn_{1,4}Co_{0,6}SiO_4$	20,00	a-13,9676; c-9,3301
$Zn_{1,2}Co_{0,8}SiO_4$	26,67	a-13,9767; c-9,3477
$Zn_{1,0}Co_{1,0}SiO_4$	33,33	a-13,9480; c-9,3150

Согласно результатам СЭМ (рис.5), на микрофотографиях керамических пигментов, синтезированных при  $1150^\circ C$ , обнаружены агломераты размером от нескольких сотен нанометров до 7-12 мкм, однако их внутренняя структура является морфологически различной.



**Рисунок 5. СЭМ снимки синтезированных образцов пигментов: а- $Zn_2SiO_4$ , б- $Zn_{1,5}Co_{0,5}SiO_4$ , в- $ZnCoSiO_4$ , г- $Zn_{0,5}Co_{1,5}SiO_4$ , д- $Co_2SiO_4$**

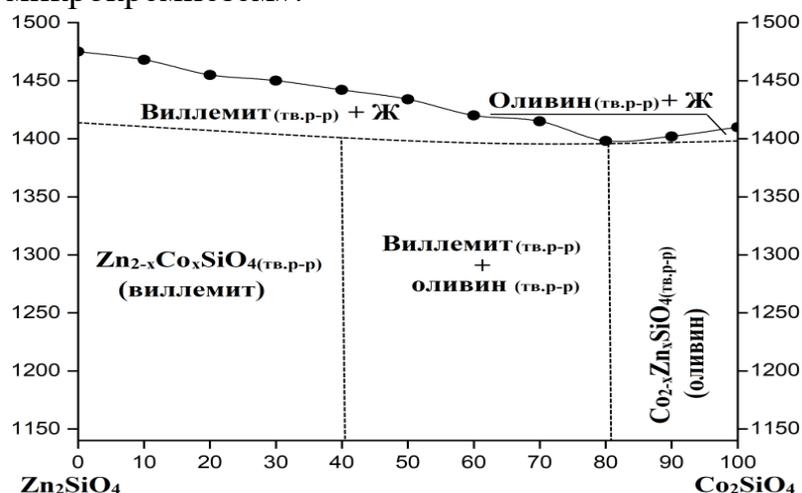
Полученные результаты СЭМ анализа (рис.6) показывают, что синтезированные керамические пигменты имеют нанопористую решетку, в которой обнаружены ясно сформированные частицы гексагональной структуры виллемита. Приведенный ЭДС спектр подтверждает, что каждый образец пигмента на поверхности образца имеет только химические элементы  $Zn$ ,  $Co$ ,  $Si$  и  $O$ .



**Рисунок 6.**  
**Результаты СЭМ и**  
**ЭДС анализа**  
**пигмента**  
 **$Zn_{1,5}Co_{0,5}SiO_4$ ,**  
**синтезированного**  
**при температуре**  
**1150 °С**

В целом, установлена возможность получения кобальт-виллемитовых пигментов синего цвета с использованием микрокремнезема и его можно использовать в качестве окрашивающего компонента для получения глазурей различного назначения.

В четвертой главе диссертации «**Фазовые взаимоотношения и цветообразование структуры виллемита в двойных и тройных системах. Обсуждение результатов исследования и их практические рекомендации**» приведены результаты исследования физико-химических свойств образцов двойных систем « $Zn_2SiO_4-Co_2SiO_4$ », « $ZnO$ -микрокремнезем», « $CoO$ -микрокремнезем», « $ZnO-CoO$ » и построения диаграмм их фазовых взаимоотношений, а также цветовые характеристики синтезированных пигментов на основе тройной системы « $ZnO-CoO$ -микрокремнезем».



**Рисунок 7. Диаграмма**  
**фазовых**  
**взаимоотношений**  
**системы**  
**« $Zn_2SiO_4 - Co_2SiO_4$ »**

Из диаграмм фазовых взаимоотношений системы « $Zn_2SiO_4-Co_2SiO_4$ » видно, что при введении  $Co_2SiO_4$  в структуре виллемита ( $Zn_2SiO_4$ ) происходит полное изоморфное замещение с образованием твердых растворов  $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$  виллемитовой структуры. С увеличением концентрации  $Co_2SiO_4$  больше 82 мас.% в состав системы « $Zn_2SiO_4-Co_2SiO_4$ » структура изменяется на оливин с образованием твердых растворов  $Co_{2-x}Zn_xSiO_4$  (рис.7).

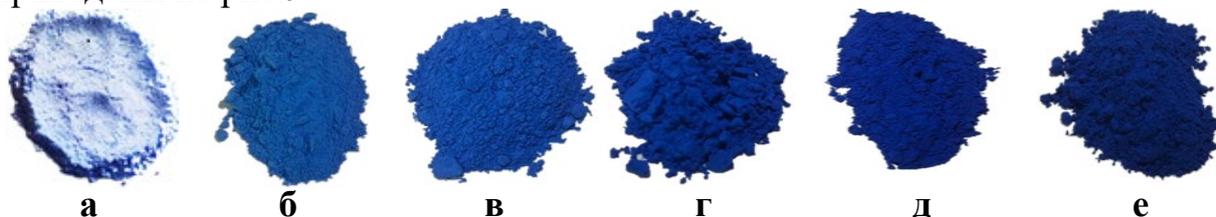
В системе «микрокремнезем -  $ZnO$ » имеются две эвтектики при температурах 1410 и 1475 °С, отвечающие составам 50 мас.%  $ZnO$  + 50 мас.% микрокремнезема и 80 мас.%  $ZnO$  + 20 мас.% микрокремнезема. На диаграмме показаны области существования  $\alpha$ -тридимита+ $Zn_2SiO_4$  в концентрационном диапазоне от 3 мас.% до 68 мас.%  $ZnO$  и от 32 мас.% до



состава «кобальтовый оливин+CoO». При дальнейшем увеличении температуры начинается образование жидкой фазы.

На основе результатов исследований построена диаграмма фазовых взаимоотношений тройной системы «ZnO-CoO-микрокремнезем» с политермическими разрезами двойных систем, в которых указаны изотермические линии образуемых соединений и твердых растворов (рис.8). Таким образом, в результате экспериментального исследования процессов высокотемпературной обработки установлены области структурообразования кристаллических фаз новых минералов и твердых растворов тройной системы «CoO-ZnO-микрокремнезем» в области солидуса и ликвидуса диаграмм фазовых взаимоотношений. На основе концентрационных составов тройной системы синтезирован ряд образцов керамических пигментов с цветовыми гаммами, начиная от голубового до фиолето-синего цвета, в зависимости от количества оксида кобальта при полной или частичной замене оксида цинка в результате изовалентного изоморфизма. В целом, образцы концентрационных составов данной тройной системы служат в качестве основного сырьевого компонента для получения керамических пигментов с цветовыми гаммами.

Полученные результаты исследования показывают, что образцы составов  $Zn_{1,6}Co_{0,4}SiO_4$ ,  $Zn_{1,4}Co_{0,6}SiO_4$  и  $Zn_{1,0}Co_{1,0}SiO_4$  способствовали получению интенсивного и насыщенного синего цвета. При этом следует отметить, что по сравнению с импортируемыми шпинелевыми пигментами синтезированные виллемитовые пигменты с использованием отходов производства демонстрируют аналогичные характеристики и являются наиболее оптимальными. Фотографии образцов синтезированных пигментов приведены на рис.9.



**Рисунок 9. Образцы синтезированных пигментов состава:**  
**а- $Zn_{2,0}SiO_4$ ; б- $Zn_{1,8}Co_{0,2}SiO_4$ ; в- $Zn_{1,6}Co_{0,4}SiO_4$ ; г- $Zn_{1,4}Co_{0,6}SiO_4$ ;**  
**д- $Zn_{1,2}Co_{0,8}SiO_4$ ; е- $Co_{2,0}SiO_4$**

Для получения цветных керамических глазурей в состав исходной глазурной шихты вводили синтезированный пигмент в диапазоне 2-6 мас. % от воздушно-сухой массы, в зависимости от желаемого цветового эффекта и оттенка глазури после обжига. Массы керамических пигментов предварительно подготовлены в лабораторных условиях. Результаты определения физико-механических характеристик синтезированных пигментов приведены в табл.4.

При этом на существующей производственной линии предприятий основа фасадных плиток производилась с использованием производственной шихты без внесения других технологических параметров.

**Таблица 4**

**Физико-механические характеристики синтезированных образцов пигментов**

Характеристики	По ГОСТ 18671-73	Показатели образца
Укрывистость, г/м <sup>2</sup> , не более	14	13,9
Массовая доля веществ, растворимых в воде, %, не более	0,5	0,25
рН водной вытяжки	6 - 8	7,2
Остаток после мокрого просеивания на сите 0063, %, не более	0,2	0,2
Цвет	синий	синий

На основе производственной белой глушенной глазури путем добавления кобальтсодержащего пигмента были приготовлены три состава опытных цветных глазурей по 1,0 л с разным содержанием испытуемого кобальтсодержащего пигмента. При этом опытные глазури имели разность исходных цветовых оттенков синего цвета (табл.5).

**Таблица 5**

**Влияние концентрации кобальтсодержащего пигмента на основные характеристики опытных глазурей**

Обозначение	Количество кобальтсодержащего пигмента, мас.%	Плотность глазури, г/см <sup>3</sup>	Цветовой оттенок глазури
Образец а	2	1,26	Голубовато-синий
Образец б	4	1,27	Синий
Образец в	6	1,30	Темно-синий

После нанесения глазури образцы были высушены в сушильном шкафу при температуре 110°С в течение 1 часа. Глазурованные и высушенные образцы подвергались полному обжигу в конвейерной роликовой печи при интервале температуры обжига 980-1100°С. Полученные керамические глазурованные плитки (рис.10) имели ровную и глянцевую однородную поверхность без пузырей, пятен и искривлений.



**Рисунок 10. Образцы глазурованных плиток с полученными пигментами**

Таким образом, при апробации опытно-производственных испытаний образцов керамических плит, глазурованных с помощью синтезированного пигмента виолемитовой структуры получили положительные результаты. Установлено, что разработанные керамические пигменты, могут быть рекомендованы в составе глушенных глазурей для изготовления цветных керамических плиток различного назначения с синими цветовыми тонами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведён критический анализ и обобщены результаты исследований, имеющиеся в научно-технических источниках опубликованных работ по вопросам высокотемпературных процессов синтеза пигментов, физико-химических и специфических свойств керамических пигментов, а также цветовые характеристики и их широкая классификация.
2. С помощью современных физико-химических исследований изучены химико-минералогические, гранулометрические составы, физико-химические характеристики кварцевого песка Джеройского месторождения, микрокремнезема - отхода производства ферросилиция АО «Узметкомбинат», а также образцы синтезированных пигментов на их основе. Разработаны компонентные составы керамических пигментов и исследованы физико-химические процессы синтеза пигментов на основе композиций Джеройского кварцевого песка, микрокремнезема.
3. Изучена кинетика и механизм образования кристаллических фаз образцов пигментов виллемитовой структуры обожженных при различных температурах с помощью современных методов исследований.
4. Определено, что при обжиге с температурой 1300°C, выдержкой 180 минут происходит максимальное образование кристаллических фаз пигментов виллемитовой структуры на основе реактивных оксидов. При таких условиях синтеза и режима с использованием кварцевого песка данный процесс происходит при температуре 1250°C, с использованием микрокремнезема температура максимального образования пигментов виллемитовой структуры снижается до 1150°C.
5. Исследованы физико-химические свойства концентрационных составов бинарных систем «ZnO-микрокремнезем», «CoO-микрокремнезем», «ZnO-CoO» и процессы термообработки и кристаллизации тройной системы «ZnO-CoO-микрокремнезем». Установлено образование минералов виллемита, оливина, а также твердых растворов на их основе  $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$  и построены диаграммы их фазовых взаимоотношений.
6. Синтезированы образцы керамических пигментов виллемитовой структуры с заменой реактивного оксида кремния на микрокремнезем, в результате которой наблюдается изменение цветовой палитры, варьирующей от светло-голубового до фиолетово-синего цвета с понижением температуры синтеза пигмента на 150°C.
7. Апробированы результаты исследований по синтезу и определению специфических характеристик полученных образцов пигментов виллемитовой структуры путем проведения опытно-производственных испытаний. Установлено, что показатели синтезированных образцов со структурой виллемита кобальтсодержащих пигментов и глазури, полученные на их основе для керамических облицовочных плит, вполне соответствуют действующим требованиям.
8. Показано, что полученные научные результаты могут быть использованы в качестве справочного материала по физико-химическому исследованию высокотемпературных процессов синтеза керамических пигментов и фазовых превращений при их получении на основе отечественных сырьевых компонентов и будут способствовать расширению сырьевой базы, решая экономические и экологические проблемы.

**ON-TIME SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC  
DEGREE DSc.02/05.05.2023.K/T.35.02 AT INSTITUTE OF  
GENERAL AND INORGANICAL CHEMISTRY**

---

**INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANICAL CHEMISTRY**

**KODIROVA UMIDA ASLONOVNA**

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CERAMIC PIGMENTS BASED ON  
SOLID SOLUTIONS OF WILLEMITE STRUCTURE**

**02.00.15 - Technology of silicate and refractory non-metallic materials**

**DISSERTATION ABSTRACT FOR THE DOCTOR OF PHILOSOPHY  
(PhD) CHEMICAL SCIENCES**

**Tashkent-2025**

**Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar Vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2024.4.PhD/K905 raqam bilan ro'yxatga olingan.**

Dissertatsiya ishi O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo institutida bajarilgan.  
Dissertatsiya avtoreferati uchta tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasida (www.ionx.uz) va «ZiyoNET» axborot ta'lim portalida (www.ziynet.uz) joylashtirilgan.

**Ilmiy rahbar:**

**Qodirova Zulayxo Raimovna**  
kimyo fanlari doktori, professor

**Rasmiy opponentlar:**

**Zakirov Baxtiyar Sabirjanovich**  
kimyo fanlari doktori, professor

**Rumi Marina Xristaforovna**  
kimyo fanlari nomzodi, katta ilmiy xodim

**Yetakchi tashkilot:**

**Farg'ona politexnika instituti**

Dissertatsiya ishi himoyasi O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti huzuridagi DSc.02/05.05.2023.K/T.35.02 raqamli bir martalik Ilmiy kengashning «11» fevral 2025 yil soat 14<sup>00</sup> dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 100170, Toshkent shahri, Mirzo Ulug'bek ko'chasi, 77-a. Tel.: (99871) 262-56-60; faks: (99871) 262-79-90; E-mail: ionx@academy.uz).

Dissertatsiya ishi bilan Umumiy va noorganik kimyo institutining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (№ 55 - raqam bilan ro'yxatga olingan). Manzil: 100170, Toshkent shahri, Mirzo-Ulug'bek ko'chasi, 77-a. Tel.: (99871) 262-56-60; faks: (+99871) 262-79-90

Dissertatsiya avtoreferati 2025 yil «28» yanvar kuni tarqatildi.  
(2025 yil «28» yanvardagi 55 - raqamli reestr bayonnomasi).



**Usanbayev N.X.**

Ilmiy darajalar beruvchi bir martalik  
ilmiy kengash raisi, t.f.d., prof.

**J.S. Shukurov**

Ilmiy darajalar beruvchi bir martalik  
ilmiy kengash kotibi, t.f.d., prof.

**Sh.S. Namazov**

Ilmiy darajalar beruvchi bir martalik  
ilmiy kengash qoshidagi bir martalik ilmiy  
seminar raisi, t.f.d., prof., akademik

## INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

**The purpose of the research** is to synthesize and investigate the properties of ceramic pigment samples based on solid solutions of willemite structure and to determine the processes of isomorphism and phase transformations.

**The object of the study** are domestic raw materials - various chemical reagents, Dzheroy quartz sand, microsilica from JSC Uzmetkombinat, samples of synthesized ceramic pigments and glazed tiles based on them.

**The scientific novelty of the study is as follows:**

the solid-phase reactions of formation of compounds and solid solutions between zinc oxide, cobalt oxide, silica-containing component were studied and their physicochemical characteristics, kinetics and mechanism of structure formation of crystalline phases in the temperature range of 800-1300 °C were determined;

the functional dependence "composition-structure-dispersity-property" on the synthesis temperature of ceramic pigments based on solid solutions of willemite structure was established;

a decrease in the sintering temperature of pigments from 1250 °C to 1150 °C was proven when using microsilica in the amount of 27.0 wt.% compared to the use of quartz sand;

the mechanism of isomorphic substitutions of  $Zn^{2+}$  and  $Co^{2+}$  cations in the " $Co_2SiO_4-Zn_2SiO_4$ " system was established and the optimal synthesis parameters and patterns of formation of solid solutions at high temperatures in the ternary " $ZnO-CoO-microsilica$ " system were determined with the construction of a diagram of color changes;

the color saturation and high-temperature resistance of ceramic pigments synthesized using amorphous microsilica, as well as their resistance to chemical environments, were determined;

the possibility of using the obtained cobalt-containing ceramic pigments with a willemite structure in the composition of glazes for ceramic materials for various purposes was substantiated.

**Implementation of research results.** Based on the obtained scientific results on the synthesis and study of the properties of ceramic pigments with a willemite structure based on domestic raw materials:

a formulation composition for obtaining ceramic pigments based on domestic components using non-traditional local raw materials was synthesized and the obtained scientific information was used as reference material on the budget topic "Development of energy and resource-saving compositions and technology for obtaining silicate and functional materials for construction and technical purposes" (2020-2023) (certificate of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan No. 1-10 / 8-808 dated July 05, 2024). As a result, an opportunity was created to obtain scientifically substantiated, within the framework of the topic, fundamental data on the synthesis, phase transformations of new pigment compositions based on the ternary system;

The developed composition of ceramic pigments based on non-traditional high-silica raw materials is included in the list of promising developments of the JV “ART GLOSS GALERY” to be carried out in 2024-2025 (Reference of the JV “ART GLOSS GALERY” dated October 10, 2024, No. 10/II 2024-1). As a result, it becomes possible to obtain the sought-after ceramic pigments of the willemite structure.

**The structure and volume of the thesis.** The structure of the dissertation consists of an introduction, four chapters, conclusions, a list of references and applications. The volume of the dissertation is 110 pages.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**

**I бўлим (I часть; part I)**

1. Kodirova U.A., Kadyrova Z.R., Khomidov F.G. Synthesis of ceramic pigments with willemite structure and their use for blue glazes // Glass and Ceramics. 2024. Vol.81, № 6, P. 42-48. Scopus (3), IF-0,251.
2. Кодирова У.А., Кадырова З.Р., Таиров С.С. Синтез и исследование керамических пигментов в системе ZnO-CoO-SiO<sub>2</sub> с использованием микрокремнезема // Новые огнеупоры. 2024. №2, С.37-42. CrossRef (35).
3. Kodirova U.A., Kadyrova Z.R. Synthesis of black pigment for color glazes and its chemical and mineralogical characteristics// Science and Education in Karakalpakstan. 2023, №1/1, P.82-86. (02.00.00. №16).
4. Кодирова У.А., Кадырова З.Р. Кварцевые пески Джеройского месторождения перспективное сырье для получения керамического пигмента со структурой виллемита // Yosh olimlar axborotnomasi. 2023. №4 (2), В.92-94. (ОАК Rayosatining 2023 yil 30 noyabrdagi 346-son qarori).
5. Kodirova U.A. Kadyrova Z.R., Usmanov Kh.L., Niyazova Sh.M., Khomidov F.G., Akhmadjonov A.A. The Chemical and Mineralogical Studies of Microsilica for Obtaining Silicate Materials // Ra Journal of Applied Research. 2023. Vol.09, P.461-465. SJIF (23), IF-8,17
6. Кодирова У.А., Кадырова З.Р. Разработка составов цветных керамических масс на основе синтезированных // Узбекский химический журнал. 2021. №3. С.45-50. (02.00.00. №6)

**II бўлим (II часть; part II)**

7. Кодирова У.А., Кадырова З.Р. Перспективы керамических пигментов. “Кимё ва кимёвий технология йўналишидаги долзарб муаммолар” Респ. миқёсидаги ёш олимлар учун ташкил этилаётган онлаён илмий-амалий анжуман. матер. тўпл., Тошкент ш., 20-21 декабрь. 2021, 372-378 бб.
8. Кодирова У.А., Кадырова З.Р., Туйметов Б.Ш. Синтез керамических пигментов на основе дисперсных систем структуры виллемита. Научный вестник СамГУ. Специальный выпуск. Материалы Международной конференции SOL-GEL- 2020. Самарканд, 2021, С.64-66.
9. Кодирова У.А., Кадырова З.Р. Спектроскопические исследование синтезированных керамических пигментов кобальт-виллемитового состава. II- Респ. науч.-практ. конф. “Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов”, г. Тошкент, 2022 г. 19-20 январь, 2022, С.233-234.
10. Кодирова У.А., Кадырова З.Р. Синтез керамического пигмента гранатовой структуры и его минералогической характеристики. II- Респ. науч. - практ. конф. “«Инновационные технологии переработки

минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов» Рес. научно-практическая конференция», г. Ташкент, 2022 г. 12-14 мая, 2022, С.597-599.

11. Кодирова У.А., Кадырова З.Р. Оптические характеристики синтезированных пигментов структуры виллемита. Межд. науч. – практ. конф. “Интеграция науки. Образование и производства – залог прогресса и процветания”, г. Навои, 2022 г. 9-10 июнь, 2022, Т.1, С.130-132.
12. Кодирова У.А., Хомидов Ф.Г., Хонимкулов Ж. А. Низкотемпературный синтез алюмината стронция путем переработки глиноземсодержащих отходов. Химия и химическая технология в XXI веке XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвящённой 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова конференции студентов и молодых ученых - Томск 2023, С.183-184.
13. Кодирова У.А., Кадырова З.Р. Синтез керамический пигмент на основе твердых растворов в системе  $\text{CoO-ZnO-SiO}_2$ . Химия и химическая технология в XXI веке XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвящённой 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова конференции студентов и молодых ученых - Томск-2023, С.105-106.
14. Кодирова У.А., Хомидов Ф.Г., Хонимкулов Ж. А. Синтез и свойства керамических пигментов со структурой виллемита. Сборник конференции Джиззах-2024. С.524-527.
15. Kodirova U.A., Kadyrova Z.R. Quartz sands of the dzheroy deposit are promising raw materials for the production of ceramic pigment with the structure of willemite. “Kimyo va kimyoviy texnologiya sohasidagi innovatsion ishlanmalarni amalga joriy etish muammolari, yechimlari va istiqbollari” mavzusidagi respublika miqyosidagi ilmiyamaliy anjumani-Qarshi:Qarshi muhandislik-iqtisodiyot institute, 2023. 31-33 бб.
16. Кодирова У.А., Кадырова З.Р., Хомидов Ф.Г. Синтез керамический пигмент на основе твердых растворов в системе  $\text{NiO-ZnO-SiO}_2$  с использованием местного сырьевого материала. «Кимё саноатининг долзарб муаммолари, инновацион ечимлари ва истикболлари» мавз. Халқаро илмий-амалий конференция, Олмалик-2024 й. С.74-75

Автореферат «Ўзбекистон кимё» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

**Bosmaxona litsenziyasi:**



**9338**

Bichimi: 84x60 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. «Times New Roman» garniturası.  
Raqamli bosma usulda bosildi.  
Shartli bosma tabogʻi: 2,75. Adadi 100 dona. Buyurtma № 8/25.

Guvohnoma № 851684.  
«Tipograff» MCHJ bosmaxonasida chop etilgan.  
Bosmaxona manzili: 100011, Toshkent sh., Beruniy koʻchasi, 83-uy.