

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.02/05.05.2023.К/Т.35.02
РАҚАМЛИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ХОМИДОВ ФАХРИДДИН ҒАФУРОВИЧ

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ УСУЛИДА СИНТЕЗ ҚИЛИНГАН, ТАРКИБИДА (Mn, Fe,
Co) ОКСИДЛАРИ БЎЛГАН, ШПИНЕЛЬ СТРУКТУРАЛИ (Mg, Ca, Sr)
АЛЮМИНАТЛАРНИНГ ҚАТТИҚ ЭРИТМАЛАРИ ВА
ФАЗАВИЙ ЎЗARO МУНОСАБАТЛАРИ**

02.00.15 - Силикат ва қийин эрийдиган нометалл материаллар технологияси

**Кимё фанлари доктори (DSc) диссертацияси
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2025

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)

Contents of dissertation abstract of doctor of science (DSc)

Хомидов Фахриддин Гафурович

Золь-гель усулида синтез қилинган, таркибида (Mn, Fe, Co) оксидлари бўлган, шпинель структурали (Mg, Ca, Sr) алюминатларнинг қаттиқ эритмалари ва фазавий ўзаро муносабатлари.....3

Хомидов Фахриддин Гафурович

Твердые растворы и фазовые взаимоотношения алюминатов (Mg, Ca, Sr) шпинельной структуры, содержащие оксиды (Mn, Fe, Co), синтезированных золь-гель методом.29

Khomidov Fakhriddin Gafurovich

Solid solutions and phase relationships of (Mg, Ca, Sr) aluminates with spinel structure containing (Mn, Fe, Co) oxides synthesized by the sol-gel method55

Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works.....59

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ХУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.02/05.05.2023.К/Т.35.02
РАҚАМЛИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ХОМИДОВ ФАХРИДДИН ҒАФУРОВИЧ

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ УСУЛИДА СИНТЕЗ ҚИЛИНГАН, ТАРКИБИДА (Mn, Fe,
Co) ОКСИДЛАРИ БЎЛГАН, ШПИНЕЛЬ СТРУКТУРАЛИ (Mg, Ca, Sr)
АЛЮМИНАТЛАРНИНГ ҚАТТИҚ ЭРИТМАЛАРИ ВА
ФАЗАВИЙ ЎЗARO МУНОСАБАТЛАРИ**

02.00.15 - Силикат ва қийин эрийдиган нометалл материаллар технологияси

**Кимё фанлари доктори (DSc) диссертацияси
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2025

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Олий таълим, фан ва инновациялар Вазирлиги хузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2025.2.DSc/K225 рақами билан рўйхатга олинган.

Диссертация иши Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган. Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида www.ionx.uz ва «Ziyonet» ахборот таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:

Қодирова Зулайхо Раимовна
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Закиров Бахтиёр Сабиржанович
кимё фанлари доктори, профессор

Даминова Шахло Шариповна
кимё фанлари доктори, профессор

Сабиров Бахтиёр Тохтаевич
техника фанлари доктори, катта илмий ходим

Етакчи ташкилот:

**Навоий давлат кончилиқ ва
технологиялар университети**

Диссертация химояси Умумий ва ноорганик кимё институти хузуридаги DSc.02./05.05.2023.K/T.35.02 рақамли Илмий кенгаш қошидаги бир марталик Илмий кенгашнинг «29» октябрь 2025 йил соат 14⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90, e-mail: ionx@academy.uz).

Диссертация билан Умумий ва ноорганик кимё институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (90 - рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улуғбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90.

Диссертация автореферати 2025 йил «16» октябрь куни тарқатилди.
(2025 йил «16» октябрдаги № 90 рақамли реестр баённомаси)



Н.Х.Усанбаев

Илмий даражалар берувчи бир марталик
илмий кенгаш раиси, т.ф.д., профессор

Ж.С.Шукуров

Илмий даражалар берувчи бир марталик
илмий кенгаш котиби, т.ф.д., профессор

Ш.С.Намазов

Илмий даражалар берувчи бир марталик
илмий кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси, т.ф.д., профессор, академик

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Дунёда юқори ҳароратли оксидли материаллар, хусусан, шпинель структурали бирикмалар соҳасида фундаментал тадқиқотларни ривожлантиришга катта эътибор қаратилмоқда. Ушбу соҳадаги истиқболли йўналишлардан бири ишқорий-ер ва хромофор металллардан фойдаланиб, шпинель структурали қаттиқ эритмалар асосида керамик пигментлар, оловбардош ва функционал материаллар олиш ҳисобланади. Юқори ҳароратли кимё соҳасида белгиланган эксплуатацион хоссаларга эга янги материалларни олишда паст ҳароратда ўта тоза, наноструктурали бирикмаларни, хусусан, ишқорий-ер ва хромофор металлларнинг алюминатларини синтез қилиш учун золь-гель усулини қўллаш, шунингдек, мазкур полиоксидли системаларда фазавий ўзаро муносабатлар, қаттиқ эритмаларнинг шаклланиш механизми ва структура ҳосил бўлиш жараёнларини ўрганиш катта қизиқиш уйғотмоқда. Таъкидлаш жоизки, турли саноат корхоналари чиқиндиларидан оқилона фойдаланиш ҳисобига ушбу бирикмаларни паст ҳароратда синтез қилиш жараёнида ёқилғи-энергетика ва хомашё ресурсларини тежаш муҳим аҳамиятга эга.

Жаҳонда ҳозирги вақтда ишқорий-ер металлари алюминатларини ва уларнинг хромофор оксидлари билан қаттиқ эритмаларини золь-гель синтези, шунингдек уларнинг функционал хусусиятларини яхшилаш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада, кристалл фазаларнинг ҳосил бўлиш механизми ва кинетикасини; турли хил термик ишлов бериш ҳароратларида иккиламчи ва учламчи системалар таркибидаги магний, кальций, стронций алюминатлари ва хромофор металллар ўртасидаги ўзаро кимёвий таъсирини ўрганишга; турли минерал ҳосил қилувчи қўшимчаларни ишқорий-ер ва хромофор металллар алюминатлари фазаларининг структура ҳосил бўлиш тезлигига таъсирини асослашга; оловбардош материаллар ва керамик пигментлар олишда синтез қилинган оксидли бирикмалар асосидаги қаттиқ эритмаларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикада оловбардош ва керамик материалларни олишнинг паст ҳароратли синтез жараёнларини уларнинг физик-техник ва функционал хоссаларини аниқлаган ҳолда ўрганиш бўйича кенг қўламли чора-тадбирлар амалга оширилиб, муайян илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Янги Ўзбекистоннинг 2022-2026 йилларга мўлжалланган Тараққиёт Стратегиясининг учинчи йўналишида “...ноанъанавий норуда хомашё ва иккиламчи ресурсларни жалб этган ҳолда хомашё базасини кенгайтириш ва “Яшил иқтисодиёт” доирасида чиқиндисиз технологияни ишлаб чиқиш ва жорий этиш”га¹ қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, иккиламчи ресурслардан фойдаланган ҳолда функционал хоссаларга эга бўлган оловбардош материаллар ва керамик пигментларни золь-гель усулида синтез қилишга қаратилган тадқиқотлар алоҳида аҳамиятга эга.

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги «2022-2026 йилларда Янги Ўзбекистонни Тараққиёт стратегияси тўғрисида» ги ПФ-60 сон Фармони

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2023 йил 11-августдаги “Ўзбекистон – 2030” стратегияси тўғрисидаги ПФ-158 сон, 2022 йил 28-январдаги, “2022–2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг Тараққиёт стратегияси” тўғрисида”ги ПФ-60 сон ва 2017 йил 7-февралдаги “2017–2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги ПФ-4947 сон Фармонлари, шунингдек 2019 йил 4-октябрдаги “2019-2030 йилларда Ўзбекистон Республикасининг “Яшил иктисодиёт”га ўтиш стратегиясини тасдиқлаш тўғрисида”ги ПҚ-4477-сон, 2019 йил 3 апрелдаги “Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибadorлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПҚ-4265 сон, 2020 йил 12 августдаги “Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПҚ-4805 сон Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга оид бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII «Кимё технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотларни шарҳи². Шпинель структурали керамик пигментлар ва оловбардош материалларни синтез қилишга қаратилган илмий тадқиқотлар дунёнинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасаларида, жумладан, Argonne National Laboratory (АҚШ), University of California (АҚШ), Central Glass & Ceramic Research Institute (Хиндистон), Xi’an University of Architecture and Technology (Хитой), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Бразилия), Instituto Politécnico Nacional-ESIQIE (Мексика), National Institute of Technology Rourkela (Хиндистон), King Fahd University of Petroleum & Minerals (Малайзия), Иваново давлат кимё-технология университети (Россия), Н.С.Курнаков номидаги Россия фанлар академияси Умумий ва ноорганик кимё институти (Россия), МТМ «Курчатов институти» нинг филиали - ПЯФИ-СКИ (Россия), Д.И. Менделеев номидаги Россия кимё-технология университети (Россия), Shaanxi University of Technology (Хитой), Islamic Azad University (Эрон) ҳамда ЎзР ФА Умумий ва ноорганик кимё институтида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Жаҳонда табиий хом ашё ва турли саноат чиқиндиларидан фойдаланиб шпинель структурали қаттиқ эритмалар асосида керамик пигментлар ва оловбардош материалларни турли усуллар орқали синтез қилиш, куйдиришдаги структура ҳосил бўлиш жараёнлари ва функционал хоссаларини аниқлаш бўйича бир қатор тадқиқот натижаларига эришилган, шу жумладан: алюминий ишлаб чиқариш чиқиндиларидан фойдаланиб алюмомагнезиаль шпинель синтез қилинган ва уларнинг шаклланиш механизми ҳамда юқори ҳароратда ишлов бериш жараёнида фазавий ўзгаришлари аниқланган (Ryukoku University,

²Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи <http://www.sciencedirect.com>, <https://www.wiley.com/en-us>, <https://link.springer.com/> ва бошқа манбалар асосида тайёрланган.

Япония); модификацияланган золь-гель синтези усули билан нанокристалли алюмомагнезиаль шпинель олинган, ҳамда синтез қилиш ҳароратининг кристаллит ўлчамига, фазавий ўзгаришларига ва намуналарнинг морфологиясига таъсири аниқланган (Islamic Azad University, Эрон); ортикча магний оксиди бўлган алюмомагнезиаль шпинельнинг физик-кимёвий, физик-механик ва технологик хусусиятларига модификацияловчи кўшимчаларнинг таъсири аниқланган (Д.И. Менделеев номидаги Россия кимё-технология университети, Россия); Fe^{3+} кўшилган, шпинель структурали $Co_{0.5}Mg_{0.5}Al_2O_4$ бўлган керамик пигментлар золь-гель усулида синтез қилинган ва уларнинг морфологияси, термик барқарорлиги ва ИҚ диапазонида акс эттириш қобилияти аниқланган (Shaanxi University of Technology, Хитой).

Дунёда табиий хом ашё ва турли саноат чиқиндилари, шунингдек минерал ҳосил қилувчи ва модификацияловчи оксидлар сифатида турли хил кимёвий реагентлардан фойдаланиб синтез қилинган шпинель қаттиқ эритмалари асосида керамика пигментлар ва оловбардош материалларни олишнинг илмий асосларини яратиш бўйича қуйидаги устувор йўналишларда қатор тадқиқотлар амалга оширилмоқда, жумладан: хромофор металлари асосида керамик пигментларни синтез қилиш; барқарор рангга эга бўлган термик чидамли наношпинеллар олиш; кимёвий чидамлилигини ошириш учун шпинелларни модификациялаш; таркибида MgO миқдори ортикча бўлган шпинель структурали оловбардош материаллар таркибларини ишлаб чиқиш; зичлик ва ғоваклиликни назорат қилиш учун модификацияловчи кўшимчаларни танлаш; мустаҳкамлик ва оловбардошлилигини ошириш учун термик ишлов бериш режимларини ишлаб чиқиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Нашр этилган илмий-техник адабиёт манбаларида магний, кальций ва стронций алюминатларининг золь-гель синтези, пишишдаги фазаларнинг ўзаро муносабати, кинетикаси ва фаза ҳосил бўлиш реакциясини тадқиқ этиш, шунингдек олинаётган материалларнинг физик-техник хоссаларини яхшилашга бағишланган маълумотлар кенг ёритилган. Ишқорий-ер металлари алюминатларини турли усуллар ёрдамида синтез қилиш бўйича қатор илмий тадқиқотлар дунёнинг етакчи олимлари, жумладан E.F.Osborn, G.A.Rankin, И.Д.Кашеев, В.И. Верещагин, О.А.Шилова, Н.Ф.Косенко, I.Ganesh, N.A.Mansour, М.О. Сенина, Н.А.De Aza, M.F.Zawrah, J.Guo, X.Lu, K.Madhukumar, I.P.Sahu, E.K.Morita, H.Yoshida каби мутахассислар томонидан амалга оширилган. Шунингдек, керамик пигментларни синтез қилиш ва қўллаш масалаларини ўрганишга Г.Н.Масленникова, В. Пищ, Н.В.Лисеенко, М.Б.Седельникова, Л.Ф.Королёва, В.М.Погребенков, Ц.И.Димитров, Н.Ф.Поповская, А.И.Глебычева, Н.И.Радишевская, M.Dondi, G.Costa, W.Xie, H.Beglaryan, A.Isahakyan, A.Terzyan, V.Stepanyan, D.Elovikov ва бошқа олимлар илмий ишлари орқали сезиларли ҳисса қўшишган.

Республикада ишқорий-ер металлари алюминатлари асосида турли синтез усулларида фойдаланган ҳолда керамик пигментлар ва оловбардош материаллар олиш, шунингдек, поликристалл иккиламчи ва учламчи оксидли системаларда фазавий ўзаро муносабатлар диаграммаларини қуриш бўйича қатор илмий тадқиқот ишлари амалга оширилган. Ушбу йўналишларда Н.А.Сиражиддинов, Ф.Х.Тажиев, А.П.Иркаходжаева,

Г.П.Резенькова, А.А.Исмаев, Р.И.Абдуллаева, А.М.Эминов, З.Р.Қодирова, Д.У.Тўлаганов, Н.А.Акрамова, Х.И.Акбаров, А.М.Насимов, О.Н.Рўзимуратов, Ш.Ю.Азимов, Ж.И.Алимжанова, Д.К.Адиловлар томонидан тадқиқотлар олиб борилган. Ушбу илмий-тадқиқотлар натижасида маҳаллий хомашёлар асосида турли ранг гаммасига эга керамик пигментлар ва оловбардош материаллар таркиблари ишлаб чиқилган, кристалл фазаларнинг ҳосил бўлиш жараёнлари ва қаттиқ эритмалар шаклланиш механизмлари ўрганилган, ҳамда поликомпонентли оксидли системаларнинг фазавий ўзаро муносабатлар диаграммалари қурилган.

Шундай қилиб, ҳозирги вақтгача ушбу йўналишда олиб борилган тадқиқотлар асосида муҳим натижаларга эришилган. Шу билан бирга золь-гель усулида синтез қилинган ишқорий-ер металлари алюминатларининг фаза ҳосил бўлиши ва кинетикаси, ҳамда керамик пигментлар ва оловбардош материаллар олишда қўлланувчи шпинель ва унинг қаттиқ эритмаларини кристалл фазаларини структура ҳосил бўлиш кинетикасига минерал ҳосил қилувчи ва модификацияловчи қўшимчаларнинг таъсирини ўрганиш бўйича етарлича ишончли маълумотлар мавжуд эмас.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилаётган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси Умумий ва ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ “Қурилиш ва техник мақсадлардаги функционал ва силикат материалларнинг энергия ва ресурстежамкор таркиблари ва олиш технологияларини ишлаб чиқиш” (2020-2024 йй.) бюджет мавзуси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади таркибида марганец, темир ва кобальт оксидлари бўлган шпинель структурали магний, кальций ва стронций алюминатларининг қаттиқ эритмаларини золь-гель усулида синтез қилиш ва фазавий ўзаро муносабатларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

ишқорий-ер ва хромофор металлларнинг алюминатларини, шунингдек уларнинг қаттиқ эритмаларини синтез қилиш усуллариининг назарий асосларини ўрганиш;

тадқиқ этилаётган хомашё компонентларнинг, яъни Шўртан газ кимё мажмуасининг глинозёмтаркибли ва «Ўзметкомбинат» АЖнинг микрокремнезём чиқиндиларини кимёвий - минералогик таркиблари, физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш;

таркибида хромофор оксидлари бўлган ишқорий-ер металлари алюминатларининг синтези ва фаза ҳосил бўлиш кинетикасига сувда эрувчан металл тузлари, глинозёмтаркибли чиқинди, ҳамда минерал ҳосил қилувчи қўшимчаларнинг таъсирини ўрганиш;

изоморфизм жараёни қонуниятларини тадқиқ қилиш, шпинель структурали қаттиқ эритмалар синтези ва кристалл структурасининг катион панжарасидаги алмашинишларнинг концентрация диапазонларини аниқлаш;

дастлабки компонентларнинг юқори ҳароратда кимёвий ўзаро таъсири натижасида поликомпонент оксидли системаларда $Mg_{1-x}Ca_xAl_2O_4$, $Ca_{1-x}Sr_xAl_2O_4$, $(Mg_{1-x}Co_x)(Al_{2-(y+z)}Fe_yMn_z)_2O_4$ қаттиқ эритмаларнинг кристалл структураларини шаклланиш қонуниятларини аниқлаш;

таркибида хромофор оксидлари бўлган шпинель кристалл фазалари ҳосил бўлишининг қаттиқ фаза реакцияларини ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ этиш;

таркибида магний оксиди миқдори меъёрдан ортиқча бўлган шпинель кристалл структурасини шаклланишида модификацияловчи қўшимчаларнинг таъсирини ўрганиш;

таркибида магний оксиди меъёрдан миқдори ортиқча бўлган модификацияловчи қўшимчалар қўшиш орқали синтез қилинган шпинель минералининг физик-техник ва технологик хоссаларини аниқлаш;

шпинель структурали қаттиқ эритмалар асосида синтез қилинган пигментларнинг эстетик хоссалари ва ранг ҳосил бўлишига қуйдириш ҳарорати ҳамда хромофор металллар концентрациясининг таъсирини аниқлаш;

« $MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4$ », « $CaAl_2O_4 - SrAl_2O_4$ » иккиламчи ва « $MgAl_2O_4 - CoFe_2O_4 - CoMn_2O_4$ » учламчи системаларнинг фазавий ўзаро муносабатлар диаграммаларини қуриш;

тадқиқот натижаларини муҳокамадан ўтказиш ва улардан амалиётда фойдаланиш юзасидан тавсиялар тайёрлаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида Шўртан газ кимё мажмуасининг глинозёмтаркибли ва «Ўзметкомбинат» АЖнинг микрокремнезём чиқиндиси, сувда эрувчан металл тузларидан синтез қилинган магний, кальций, стронций моноалюминатлари, ҳамда кобальт феррит ва манганатларининг тажриба намуналари, шунингдек улар асосида юқори ҳароратли қуйдириш жараёнида ҳосил бўлган қаттиқ эритмалари олинган.

Тадқиқотнинг предмети тадқиқ этилаётган тажриба намуналарини физик-кимёвий, физик-техник хоссалари, пишиш жараёнида фаза ҳосил бўлиш кинетикаси ва механизмини ўрганиш, ҳамда «таркиб-структура-дисперслик-хосса»ларини термик ишлов бериш режимларига функционал боғлиқлигини аниқлашдан иборат.

Тадқиқот усуллари. Диссертация ишида замонавий физик-кимёвий таҳлил, хусусан, кимёвий-аналитик, рентген-спектрал, рентген-фазавий, дифференциал-термик, сканерловчи электрон микроскопик, ИҚ-спектроскопик, ҳамда керамика, оловбардош материаллар ва золь-гель технологияларининг анъанавий усулларида фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

золь-гель усули билан $MgAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $SrAl_2O_4$, ҳамда $CoFe_2O_4$ ва $CoMn_2O_4$ паст ҳароратда синтез қилишда глинозёмтаркибли чиқиндини ишлатиш имкониятлари асосланган;

магний, кальций, стронций, темир, марганец, кобальтнинг сувда эрувчан тузларини ва глинозёмтаркибли чиқиндини шпинель структурали қаттиқ эритмаларини синтезига таъсири, ҳамда 500–1300 °С ҳарорат оралиғидаги

куйдириш жараёнида кристалл фаза ҳосил бўлиш кинетикаси ва механизмлари аниқланган;

$MgAl_2O_4$ ҳамда унинг $CoFe_2O_4$ ва $CoMn_2O_4$ билан шпинель структурали қаттиқ эритмаларини синтез қилишда «таркиб-структура-дисперслик-хосса» ларининг ҳарорат ва минералл ҳосил қилувчи қўшимчаларнинг концентрация диапазонларига боғлиқлиги аниқланган;

$MgAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $SrAl_2O_4$ кристалл фазалари глинозёмтаркибли чиқиндидан фойдаланилганда 4 соат ушлаб туриш вақтида $1100^\circ C$ ҳароратда тўлиқ шаклланиши, 1,5 мас.% европий оксиди киритилганда эса $MgAl_2O_4$ ва $CaAl_2O_4$ кристалл фазасининг тўлиқ ҳосил бўлиш ҳарорати 1 соат ушлаб туриш вақтида $1100^\circ C$ дан $1000^\circ C$ гача пасайиши исботланган;

$MgAl_2O_4$ кристалл фазасининг тўлиқ ҳосил бўлишига таркибдаги магний оксиди миқдорини 27,8 мас.% дан 40 мас.% гача оширишнинг, ҳамда модификацияловчи қўшимчаларни ((мас. %) TiO_2 – 1-3; Cr_2O_3 – 1-3; Na_2O – 1-2; CaO – 2-3; микрокремнезём – 1-2) биргаликда қўллаш орқали физик-техник ва технологик хоссаларига таъсири қонуниятлари аниқланган;

магний оксиди миқдори 40 мас.% гача бўлган ва $1100^\circ C$ ҳароратда термик ишлов беришда, (мас. %) TiO_2 – 2, Cr_2O_3 – 3, CaO – 3, микрокремнезём – 2 миқдорда модификацияловчи қўшимчалар қўшилганда шпинель кристалл фазаларининг тўлиқ ҳосил бўлиши исботланган;

магний оксиди миқдорини 60 мас.% гача ва куйдириш ҳароратини $1450^\circ C$ гача ошириш натижасида олинган материал зичлиги 3600 кг/м^3 , мустаҳкамлиги 64 МПа гача етиши ва оловбардошлилиги $1800^\circ C$ дан ортиши аниқланган;

« $MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4$ », « $CaAl_2O_4 - SrAl_2O_4$ » иккиламчи, « $MgAl_2O_4 - CoFe_2O_4 - CoMn_2O_4$ » учламчи системаларда $Mg^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}$, $Ca^{2+} \leftrightarrow Sr^{2+}$ ва $Mg^{2+} \leftrightarrow Co^{2+}$, $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$, $Al^{3+} \leftrightarrow Mn^{3+}$ катионларининг изоморф алмашиниш механизми, ҳамда уларнинг юқори ҳароратда термик ишлов беришда қаттиқ эритмалари ҳосил бўлишининг қонуниятлари ва мақбул синтез параметрлари аниқланган;

керамик пигментлар синтези жараёнида тоза шпинель ($MgAl_2O_4$) учун элементар ячейка параметри $8,0796 \text{ \AA}$ дан ($(Mg_{0,5}Co_{0,5})Al_{1,0}Fe_{0,8}Mn_{0,2}O_4$) қаттиқ эритма учун $8,1602 \text{ \AA}$ гача ўзгариши исботланган;

глинозёмтаркибли чиқиндидан фойдаланиб шпинель структурали қаттиқ эритмалар асосида синтез қилинган қора рангли керамик пигментларнинг термик барқарорлиги $1350^\circ C$ гача эканлиги аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари куйидагилардан иборат:

юқори ҳароратли агрегатларда фойдаланиш учун магний оксиди миқдори меъёрдан ортиқча бўлган модификацияланган шпинелли оловбардош материалларнинг импорт ўрнини босувчи таркиблари ишлаб чиқилган;

глазур таркибида қўллаш учун « $MgAl_2O_4 - CoFe_2O_4 - CoMn_2O_4$ » учламчи системаси асосида синтез қилинган шпинель структурали қора рангли керамик пигментларнинг импорт ўрнини босувчи таркиблари ишлаб чиқилган;

глинозём таркибли чиқиндидан фойдаланиб, синтез қилинган шпинель структурали қаттиқ эритмалар асосидаги қора рангли керамик пигментларни ишлатиш орқали рангли глазурлар олинган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги замонавий физик-кимёвий таҳлил усулларида фойдаланиб лаборатория шароитида олинган, ҳамда керамик пигментлар ва оловбардош материалларнинг ишлаб чиқилган таркибларини «Бекабад-Огнеупор» ва «ArtGlossGallery» ҚКларнинг ишлаб чиқариш шароитида ўтказилган тажриба-синов натижалари билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти золь-гель усулида синтез қилинган таркибида хромофор оксидлари бўлган ишқорий-ер металлари алюминатларининг кристалл фазаларининг структура ҳосил бўлиш жараёнлари қонуниятларини асослаш, $MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4$, $CaAl_2O_4 - SrAl_2O_4$ иккиламчи ва $MgAl_2O_4 - CoFe_2O_4 - CoMn_2O_4$ учламчи системаларнинг фазавий ўзаро муносабатлар диаграммаларини куриш, ҳамда олинган керамик ва оловбардош материалларнинг асосий физик-кимёвий ва физик-техник кўрсаткичлари хомашё компонентларнинг миқдорига функционал боғлиқлигини аниқлаш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти золь-гель усулидан фойдаланиб, таркибида хромофор оксидлари бўлган ишқорий-ер металлари алюминатларининг қаттиқ эритмалари асосида функционал ва физик-механик хоссалари яхшиланган паст ҳароратда пишадиган керамик пигментлар ҳамда импорт ўрнини босувчи оловбардош материалларнинг, ресурстежамкор ва юқори ҳароратли таркибларини ишлаб чиқишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларини жорий этилганлиги. Золь-гель усулида синтез қилинган, таркибида марганец, темир ва кобальт бўлган, шпинель структурали магний, кальций ва стронций алюминатларнинг қаттиқ эритмаларини ва фазавий ўзаро муносабатларини аниқлаш бўйича олинган натижалар асосида:

ишқорий-ер ва хромофор металлларнинг сувда эрувчан тузлари, ҳамда глинозёмтаркибли чиқиндилардан фойдаланиб поликомпонент оксидли бирикмаларнинг золь-гель синтези, паст ҳароратда куйдиришдаги структура ҳосил бўлиш жараёнлари ва фаза ҳосил бўлиш кинетикасидан “Қурилиш ва техник мақсадлардаги функционал ва силикат материалларнинг энергия ва ресурстежамкор таркиблари ва олиш технологияларини ишлаб чиқиш” бюджет мавзуси тадқиқотларни бажаришда қўлланма материал сифатида фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг 2025 йил 12 майдаги 4/1255-1154-сон маълумотномаси). Натижада шпинель структурали қаттиқ эритмаларнинг синтези, изоморфизми, фазавий ўзаро муносабатлари ва кристалл фазалари ҳосил бўлиш жараёнлари бўйича илмий асосланган фундаментал маълумотларни олиш имконини берган;

Eu_2O_3 ва Y_2O_3 киритиш орқали золь-гель усулида синтез қилинган шпинельнинг физик-кимёвий хоссалари ва термик ишлов бериш жараёнидаги кристалл фаза ҳосил бўлиш қонуниятлари бўйича олинган маълумотлардан хориждаги 3 та импакт-фактори юқори илмий журналларда, синтез қилинган шпинель структурали бирикмаларнинг физик-кимёвий таҳлили учун

фойдаланилган (Environmental Science and Pollution Research 2025, V.32, P. 9593–9613, Journal Impact Factor, IF 5,8; Russian journal of inorganic chemistry, 2024, V.69, Iss.3 Journal Impact Factor, IF 1,8; Inorganic materials, 2024, V.60, Iss.6, Journal Impact Factor, IF 0,9). Натижада шпинель структурали янги турдаги материаллар синтез қилиш ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини тавсифлаш имконини берган;

меъёрдан ортиқча магний оксиди киритилиб, TiO_2 , Cr_2O_3 , CaO ва микрокремнезем билан модификациялаш орқали ишлаб чиқилган периклаз-шпинелли оловбардош материал таркиби «Бекобод-огнеупор» ҚКнинг «2026-2027 йилларда амалиётга жорий этиладиган истиқболли ишланмалар рўйхатига киритилган («Бекобод-огнеупор» ҚКнинг 2025 йил 21 майдаги 87-сон маълумотномаси). Натижада, амалдаги стандарт талабларига жавоб берадиган оловбардош материаллар олиш имконини берган;

глиноземтаркибли чиқиндидан фойдаланиб, шпинель структурали қаттиқ эритмалар асосида, рангли глазур тайёрлаш учун ишлаб чиқилган керамик пигмент таркиби “ART GLOSS GALLERY” ҚКнинг «2026-2027 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган (“ART GLOSS GALLERY” ҚКнинг 2025 йил 15 апрелдаги 10/II 2025-4 - сон маълумотномаси). Натижада, пардозбоп кошинларга глазур тайёрлаш учун талаб даражасидаги шпинель структурали керамик пигментлар олиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Ушбу тадқиқотнинг натижалари 11 та халқаро ва 21 та республика миқёсидаги илмий - амалий анжуманларда апробациядан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 49 та илмий ишлар чоп этилган. Шулардан, Ўзбекистон Республикаси ОАКнинг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 17 та мақола, жумладан, 5 та Scopus маълумотлар базасида ва 5 та хорижий ҳамда 7 та республика илмий журналларда чоп этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва илоадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 200 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти, мақсад ва вазифалар асослаб берилган, шунингдек, тадқиқотнинг объект ва предмети аниқланган бўлиб, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялари тараққиётининг устувор йўналишларига мувофиқлиги, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий этиш ҳамда чоп этилган ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «Шпинель ва унинг қаттиқ эритмалари синтези, хоссалари, фазавий ўзаро муносабатлари бўйича замонавий тушунчалари ва ҳозирги ҳолати. Оловбардош массалар ва керамик пигментлар учун шпинеллар синтезининг золь-гель усули» деб номланган биринчи бобида ишқорий-ер металлари алюминатлари синтези бўйича олиб борилган изланишлар ҳамда кимёвий плазма, чўкма ҳосил қилиш, гетерофазали, гидротермал, Печини, золь-гель синтези каби замонавий усуллар билан синтез қилишнинг ҳозирги ҳолати ва уларни юқори ҳароратдаги фазавий ўзаро боғлиқлиги, физик-кимёвий, физик-механик ва бошқа хусусиятлари бўйича илмий-техник адабиётларда нашр этилган ишларнинг танқидий таҳлил натижалари келтирилган. Ушбу бобда шпинель ва уларнинг хромофор оксидлар билан қаттиқ эритмаларини синтез қилишга оид замонавий маълумотлар, шунингдек, ушбу бирикмаларнинг юқори ҳароратлардаги фазавий ўзаро муносабатлари, физик-кимёвий, физик-механик ва бошқа хусусиятлари ёритилган. Шпинелларни оловбардош материаллар ва керамик пигментлар таркибида қўллаш имкониятлари ҳам кўриб чиқилган.

Диссертациянинг «Бирламчи хомашё материаллар физик-кимёвий тадқиқоти ва золь-гель синтези жараёни» деб номланган иккинчи бобида бирламчи хомашё материалларининг тавсифи, асосий синтез ва тадқиқ қилиш усуллари келтирилган. Шўртан-газ кимё мажмуасининг глинозёмтаркибли ва «Ўзметкомбинат» АЖнинг микрокремнезём чиқиндиларининг кимёвий-минералогик таркиби, термик ишлов беришдаги фазавий ўзгаришлари ҳамда кристалл ҳосил бўлиш жараёнлари тадқиқ қилинган. Олинган физик-кимёвий таҳлил натижалари глинозёмтаркибли чиқиндида алюминий оксидининг миқдори 82,2 % эканлигини кўрсатган. 900°C ҳароратда термик ишлов берилгандан кейин алюминий оксидининг миқдори 96 % гача кўтарилган. Дастлабки глинозёмтаркибли чиқиндининг рентгенограммаси дифракция максимумлари гиббсит $d=0,618, 0,317, 0,241, 0,185, 0,145, 0,143, 0,131$ нм ва γ - глинозем $d= 0,455, 0,288, 0,236, 0,226, 0,197, 0,152, 0,139$ нм минералларига тегишли эканлиги аниқланган.

Бир фазали Al_2O_3 миқдорини ошириш учун глинозёмтаркибли чиқиндини 900 °C ҳароратда 120 минут давомида термик ишлов берилган. Натижада куб шаклида кристалланадиган γ -формадаги алюминий оксиди олинган. Рентгенограмма натижалари глинозёмтаркибли чиқиндига термик ишлов берилгандан кейин, сувни парчаланиши натижасида гиббсит минерали дифракция чизиқлари йўқолиб, $\gamma-Al_2O_3$ минералига тегишли бўлган $d=0,456, 0,280, 0,238, 0,227, 0,197, 0,151, 0,139$ нм дифракция максимумлари аниқланганлигини кўрсатган.

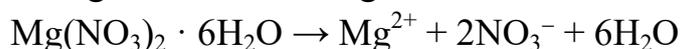
Шунингдек иккинчи бобда «Ўзметкомбинат» АЖнинг ферросилиций ишлаб чиқариш жараёнида йилига 5500 тоннага яқин ҳосил бўладиган, кремний таркибли микрокремнезём чиқиндисини ҳам физик-кимёвий усуллар орқали ўрганилган. Физик-кимёвий таҳлил натижаларидан микрокремнезёмнинг таркибида кремний оксиди миқдори 90 мас. % дан юқори, фракция таркиби эса 1 мкмдан кичик эканлиги, шунингдек таркибда

1,5 мас.% гача темир ва магний оксидлари борлиги аниқланди. Рентгенфазали таҳлил натижалари микрокремнеземни аморф ҳолатда эканлигини кўрсатди.

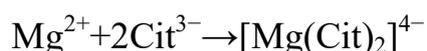
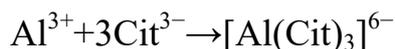
Диссертациянинг «**«MgO–Al₂O₃», «CaO–Al₂O₃», «SrO–Al₂O₃» иккиламчи системаларида янги кристалл фазалар синтези, физик-кимёвий хоссалари ва фаза ҳосил бўлиш кинетикаси»** деб номланган учинчи бобида магний, кальций, стронций моноалюминатлари синтези, фаза ҳосил бўлиш кинетикаси ва механизмлари бўйича тажриба натижалари маълумотлари, ҳамда уларнинг физик-кимёвий таснифи, синтез ва кристалл ҳосил бўлиш реакция тезлигига минералл ҳосил қилувчи қўшимчаларнинг таъсирини ўрганиш жараёнлари муҳокама қилинган.

Тажриба тадқиқотлари олиб боришда тоза кимёвий реагентлар, хусусан, магний, кальций, стронций тузлари, ҳамда хелатловчи агент сифатида лимон кислотасининг моногидрати ишлатилган.

Алюмомагнезиаль шпинель синтези магний ва алюминийнинг сувда эрийдиган нитрат ва хлорид тузлари асосида лимон кислота ёрдамида ксерогеллар олиш орқали амалга оширилган. Ксерогель ҳосил бўлиши бир қатор кетма-кет реакциялар билан боради, булар металл тузлари ва лимон кислотасини сувли муҳитда диссоциацияси орқали ионлар ҳосил қилиши:



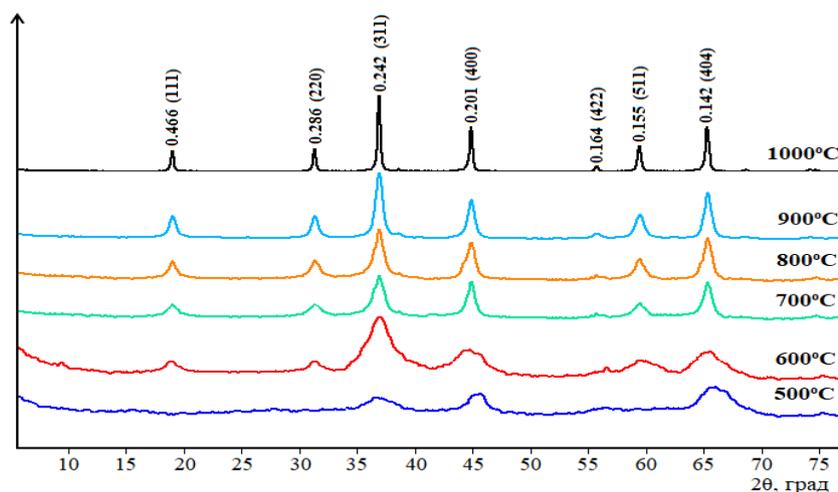
Кейинчалик цитрат комплекслари шаклланиши билан металл катионлари ва лимон кислотаси анионлари ўртасида комплекс ҳосил бўлиши рўй берган:



Гель ҳосил бўлиши эритмани 80-90°C гача қиздирилганда, молекулалараро ўзаро таъсирлардан ва уч ўлчовли полимер структурасининг шаклланиши натижасида юзага келган. Кейинги қуритиш жараёни 120–130 °C ҳароратда ксерогель ҳосил бўлишига олиб келган. Рентгенфазали таҳлил натижалари олинган барча ксерогеллар аморф ҳолатдалигини кўрсатган. Магний, кальций ва стронций моноалюминатлари кристалл структуралари шаклланиш жараёнларини ўрганиш мақсадида, қуритилган ксерогелларни 500-1100 °C ҳарорат оралиғида термик ишлов берилган.

Рентгенофазавий таҳлил натижалари шпинелнинг кристалл структураси AlCl₃ ва MgCl₂ асосида олинган ксерогель намуналарида 900 °C ҳароратда шаклланиб, бу бошқа намуналарга нисбатан фаза ҳосил бўлиши эртароқ бошланишини кўрсатган.

Шу билан бирга, энг юқори кристалланганлилик даражаси 1000°C да термик ишлов берилгандан кейин Al(NO₃)₃ ва Mg(NO₃)₂ дан синтез қилинган намунада аниқланган (1-расм).

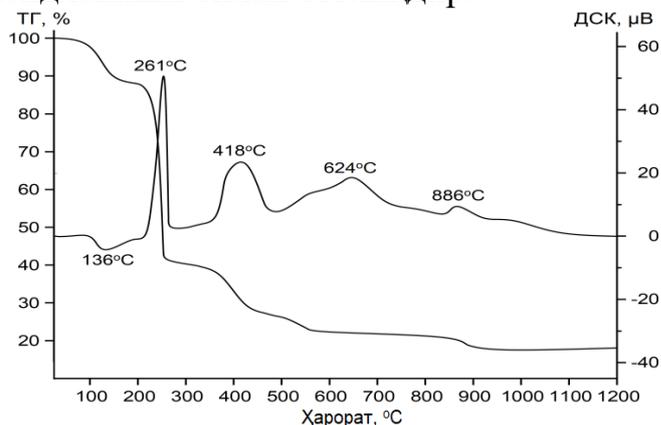


1-Расм. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ асосида синтез қилинган ксерогелнинг, 500-1000°C харорат оралиғида термик ишлов берилган рентгенограммалари

Шуни таъкидлаш керакки, термик ишлов бериш 500–1000 °C оралиғида барча намуналарда фақат шпинель кристалл фазаси ҳосил бўлиши кузатилган, бу эса халқаро JCPDS № 21–1152 картотекаси маълумотлари ($hkl = 111, 220, 311, 400, 422, 511, 440$) билан бир хил эканлигини аниқланган. Оралиқ фазалар ҳосил бўлиши қайд этилмаган.

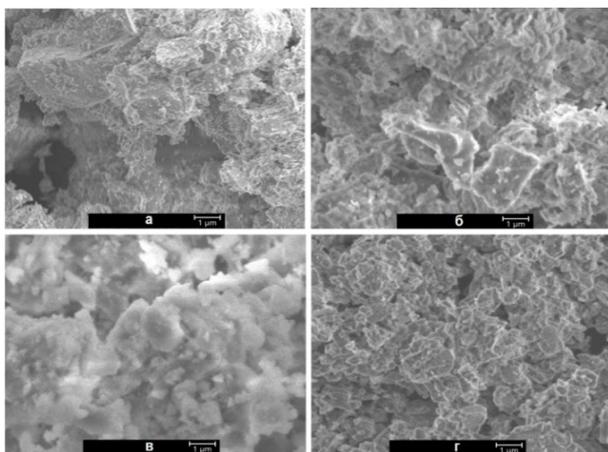
Алюминий ва магний нитратлари асосида синтез қилинган, қурилган ксерогелнинг ТГ-ДСК таҳлили (2-расм), рентгенофаза таҳлил натижаларини тасдиқлаган ҳамда битта эндотермик ва учта экзотермик эффектлар ҳосил бўлишини кўрсатган.

136 °C да кузатилган эндоэффект намликнинг чиқиб кетишига мос келган. 261 °C да, 300–650 °C оралиғида ва тахминан 886 °C атрофидаги экзотермик эффектлар эса органик ва комплекс бирикмаларнинг парчаланиши, аморф оксид фазасининг ҳосил бўлиши, кейинчалик шпинелнинг кристалл фазасининг шаклланиши ҳамда қолдиқ углероднинг оксидланиши билан боғлиқдир.



2-Расм. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ асосида синтез қилинган ксерогелнинг ТГ-ДСК таҳлили

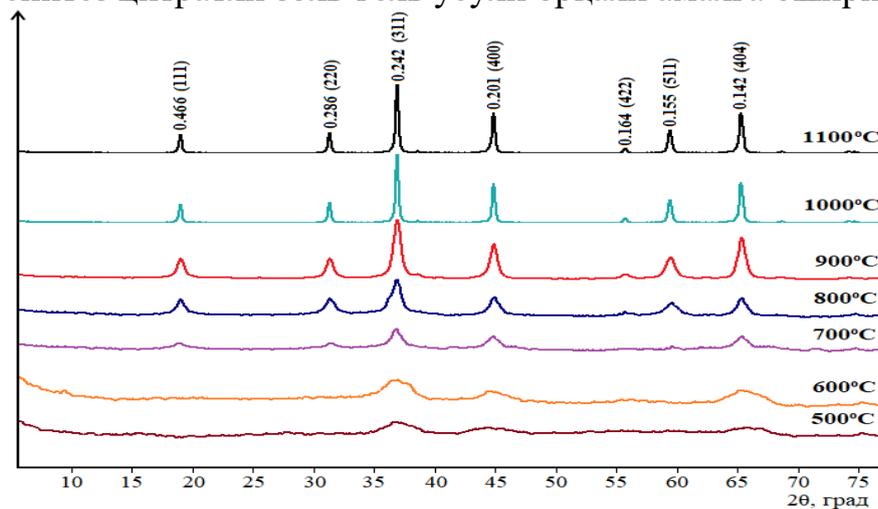
Термик ишлов берилган ксерогелларнинг СЭМ-таҳлилида (3-расм), қўлланилган тузлар турига қараб уларнинг морфологиясида сезиларли фарқлар борлиги аниқланган. Алюминий хлоридлар асосидаги намуналар (3-расм а, б) юқори ғоваклик ва юмшоқ структурасига эга бўлиб, айниқса $\text{AlCl}_3 + \text{MgCl}_2$ қўшилганида бу ҳолат кучли газ ажралиши билан боғлиқ. Алюминий нитратлари ишлатилганда (3-расм в, г) янада зич, майда донали ва структур жиҳатдан тартибли морфология шаклланиши кузатилган. Энг зич ва бир хил структура $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ асосида синтез қилинган намунада кузатилган. Олинган маълумотлар нитрат тузларини қўллаш юқори кристалланган ва нисбатан зичроқ материалларнинг шаклланишини кўрсатган.



3-Расм. Хлоридли ва нитратли тузлар асосида синтез қилинган ксерогелларнинг куйдирилгандаги СЭМ-таҳлили:

- а) $AlCl_3 + MgCl_2$;
- б) $AlCl_3 + Mg(NO_3)_2$;
- в) $Al(NO_3)_3 + MgCl_2$;
- г) $Al(NO_3)_3 + Mg(NO_3)_2$

Золь-гель синтез жараёнларининг технологик имкониятларини ошириш ва хомашё базасини кенгайтириш мақсадида анъанавий сувда эрийдиган алюминий тузларини глиноземтаркибли катализатор чиқиндиларига алмаштириш истиқболлари ўрганилган. Катализатор чиқиндилари яхшилаб майдаланган ва 60-70 °С ҳароратда, магнитли аралаштиргичда доимий аралаштириш шароитида, алюминий тўлиқ эритилгунга қадар концентрланган азот кислотасида эритилган. Эритиш жараёни тугаллангандан сўнг, эритмага ўтмаган механик қўшимчалар ва эримайдиган аралашмалардан тозалаш учун эритма филтрланган. Кейинги босқичда синтез цитратли золь-гель усули орқали амалга оширилган.



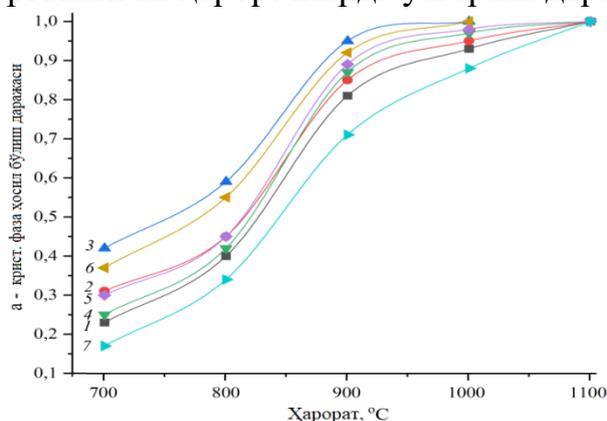
4-Расм. 500-1100 °С ҳарорат оралиғида 240 дақиқа ушлаб туриш вақти билан синтез қилинган намуналарнинг рентгенограммаси

Рентгенофазали таҳлил натижалари (4-расм), 500-600 °С ҳароратда куйдирилган намуналар асосан аморф ҳолатда эканлиги кўрсатган, 700 °С ҳароратда эса шпинельнинг кристалл фазаси шакллана бошлаганлиги кузатилган. Ҳароратни 800 °С гача оширилганда дифракция максимумларининг интенсивлиги ортиши кузатилган. 900-1000 °С ҳарорат оралиғида эса (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) характерли рефлексларга эга бўлган шпинель фазаси яхши шаклланиши қайд этилган, бу эса JCPDS № 21–1152 картотекаси маълумотларига мос келган. Ҳароратни 1100 °С гача ошириш кристаллик даражасининг янада ошишига ва шпинель фазасининг шаклланиш жараёнининг тўлиқ якунланишига олиб келган. 900 °С ҳароратда куйдирилган намунанинг СЭМ тасвири нисбатан аниқ чегарага эга бўлмаган 1 мкмдан кичик ўлчамдаги бирламчи заррачалар агломератларини кўрсатган. Заррачалараро ғоваклик сақланиб қолган, бу эса кучли кристалланиш ва доналар ўсиши учун ҳарорат етарли бўлмаганлигини кўрсатади. Термик

ишлов ҳароратини 1100 °С гача ошириш натижасида янада зич структура ҳосил бўлишига, зарралар ўлчами катталашшига ва уларнинг ўзаро бирлашишига олиб келган. Олинган маълумотлар глиноземтаркибли чиқиндидан фойдаланилганда алюмомагнезиаль шпинелнинг кристалл фазаси 1100 °С ҳароратда 240 дақиқа давомида ушлаб туриш вақтида максимал даражада ҳосил бўлишини кўрсатган.

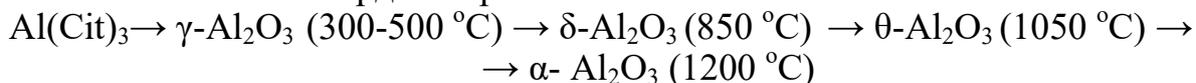
Шпинель синтези ҳароратини пасайишига ва фаза ҳосил бўлиш жараёнларини жадаллаштиришга минераллаштирувчи қўшимчаларнинг таъсирини ўрганиш мақсадида тадқиқотлар камёб ер элементлари оксидлари (Eu_2O_3 , Nd_2O_3) қўшилган ҳолда давом эттирилган.

Графикдаги эгри чизиқлар камёб ер элементлари оксидларининг киритилиши, фаза ҳосил бўлиш жараёнларининг тезлашишига ёрдам беришини кўрсатган. Энг юқори ижобий таъсир Eu_2O_3 қўшимчасини 1,5 мас. % миқдорда киритилиши билан амалга оширилган бўлиб (5-расм, 3-э.ч.), бу ҳолда шпинель ҳосил бўлиш даражаси 900 °С ҳароратда максимал қийматларга етган. Eu_2O_3 миқдори 0,5 дан 1,5 мас. % гача оширилганда, барча ўрганилган ҳароратларда ўзгариш даражасининг тизимли ўсиши кузатилган.



5-Расм. Минерал ҳосил қилувчи қўшимчаларнинг миқдори ва куйдириш ҳароратининг шпинель кристалл фазалари ҳосил бўлиш даражасига боғлиқлик графиги
 1) 0,5 Eu_2O_3 ; 2) 1,0 Eu_2O_3 ;
 3) 1,5 Eu_2O_3 ; 4) 0,5 Nd_2O_3 ;
 5) 1,0 Nd_2O_3 ; 6) 1,5 Nd_2O_3 ;
 7) қўшимчасиз

Камёб ер элементлари оксидларининг қўшилиши, Al_2O_3 иштирокидаги реакцияларда муҳим роль ўйнайдиган мураккаб полиморфизм билан характерланадиган Хедвалл эффекти намоён бўлиши ҳисобига, шпинель фазасининг шаклланиш самарадорлигини оширган. Полиморфик ўзгариш ҳолатида Al_2O_3 кристалл панжараси вақтинча беқарорлашган, бу эса реакция тезлигининг ошишига ёрдам берган.

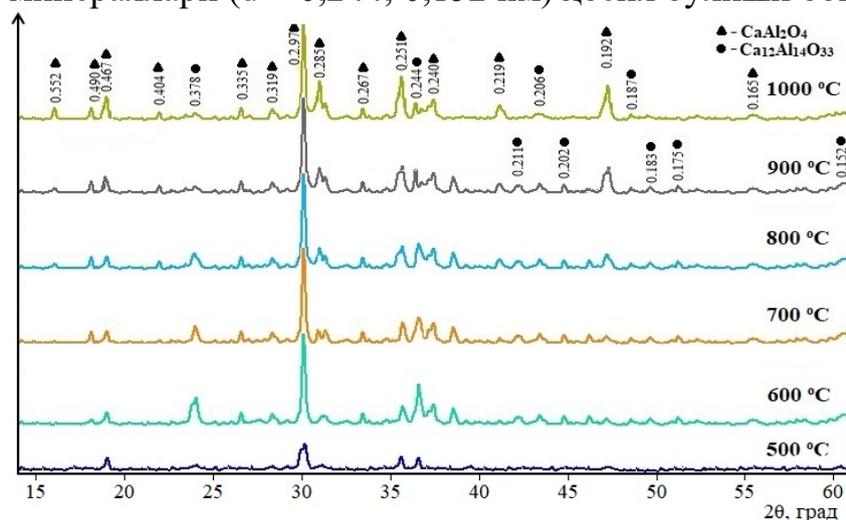


Шпинель кристалл фазаси шаклланиши жараёнида алюминий катионлари магний катионларига нисбатан секин диффузияланади, шу сабабли, секин диффузияланувчи ион концентрациясини оширувчи қўшимчаларни киритиш мақсадга мувофиқ. Бу эса кристалл фаза ҳосил бўлишини тезлашишига олиб келади. Nd^{3+} ва Eu^{3+} ион радиуслари қисман катталиги ҳисобига шпинель структураси панжарасида деформация ҳосил қилади ва Al^{3+} ионлари билан алмашиб каттик фазада диффузия жараёнида масса алмашилишини енгиллаштиради. Шпинель кристалл панжара параметри ($a = 8,0780\text{ \AA}$) таркибига 1,5 мас. % миқдорида Eu_2O_3 оксиди қўшилганда $8,0712\text{ \AA}$ гача камайиши аниқланди. Аммо шуни таъкидлаш керакки, ушлаб туриш вақти ва ҳарорат ўзгариши элементар катак параметри қийматида сезиларли таъсир қилади (1-жадвал).

MgAl₂O₄ ва MgAl₂O₄ + 1,5 мас.% Eu₂O₃ учун турли синтез ҳароратларидаги элементар катак параметрлари кўрсаткичлари

Ҳарорат, °C / ушлаб туриш вақти	Элементар катак параметри	
	MgAl ₂ O ₄ , Å	MgAl ₂ O ₄ + 1,5 мас.% Eu ₂ O ₃ , Å
900/240 мин	8,0981	8,0910
1000/60 мин	8,0870	8,0801
1000/ 240 мин	8,0780	8,0712

Кальций моноалюминатини золь-гель усулида синтез қилишда ҳам кальций нитрати ва ШГККнинг глиноземтаркибли чиқиндиси ишлатилган. Синтез жараёни шпинель олишда қўлланилган усул каби амалга оширилган. Бирламчи компонентларнинг кристалл фазалар структураси шаклланишига таъсирини ўрганиш учун тажриба намуналари 600–1100 °C ҳарорат оралиғида 4 соат ушлаб туриш вақти билан куйдирилган. Куйдирилган намуналарнинг фаза таркиблари рентгенфазали усул орқали аниқланган ва олинган натижаларга (6-расм) кўра, 600 °C ҳароратда кальций моноалюминати ($d = 0,467; 0,297; 0,251; 0,192$ нм) ҳамда маенит оралик минераллари ($d = 0,244; 0,152$ нм) ҳосил бўлиши бошланиши кузатилган.



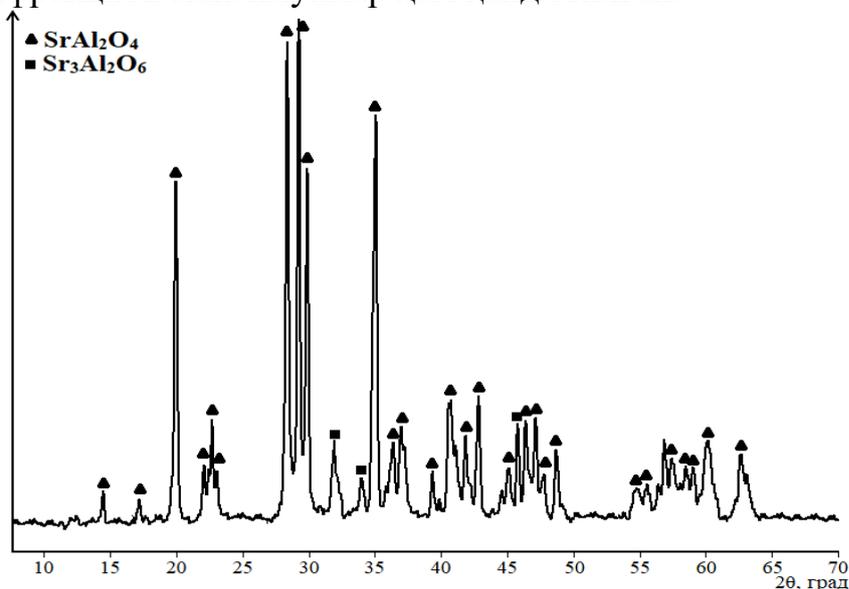
6-Расм. 600-1100 °C ҳарорат оралиғида 4 соат ушлаб туриш вақти билан термик ишлов берилган намуналарнинг рентгенограммаси

Куйдириш ҳарорати 800 °C гача оширилганда кальций моноалюминати ва маенитга тегишли дифракцион чизиқларнинг интенсивлиги сезиларли ортгани кузатилган. Ҳароратни 1100 °C гача кўтарилиши билан эса, кальций моноалюминатининг интенсив шаклланиши маенит миқдорининг камайиши аниқланган. Юқорида келтирилган маълумотларга асосан, глиноземтаркибли чиқиндидан фойдаланган ҳолда кальций алюминатини синтез қилиш учун 1100 °C ҳароратда 4 соат ушлаб туриш зарурлиги аниқланган.

Фаза ҳосил бўлиш реакциясини тезлаштириш учун минералл ҳосил қилувчи қўшимчалар сифатида ноёб ер элементлари оксидларидан (Eu₂O₃, Nd₂O₃) фойдаланилган.

1,5 мас. % Eu₂O₃ қўшиш орқали синтез қилинган кальций моноалюминатининг электрон-микроскопик таҳлили натижалари аниқ призматик шаклдаги, яхши шаклланган кристалл структуралар мавжудлигини кўрсатган. Рентгенфазали таҳлил натижасига кўра, 1000 °C ҳароратда 1 соат ушлаб туриш вақтида кальций моноалюминатининг кристалл фаза структурасининг шаклланиши реакцияси тўлиқ яқунланган.

$\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4$ системасида изоморф алмашиниш, қаттиқ эритмалар ҳосил бўлиши ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш учун SrAl_2O_4 ҳам золь-гель усулида синтез қилинган. 1100°C ҳароратда 4 соат ушлаб туриш вақти билан синтез қилинган намунанинг рентгенофазавий таҳлили (7-расм) асосий кристалл фаза моноклин структурали SrAl_2O_4 (COD №96-200-2285) эканлигини кўрсатган. Бундан ташқари, рентгенограммада $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (COD №96-901-5879) фазасига мос келадиган кам сонли дифракцион максимумлар ҳам қайд этилган.



7-Расм. 1100°C ҳароратда 4 соат ушлаб туриш билан синтез қилинган намунанинг рентгенограммаси

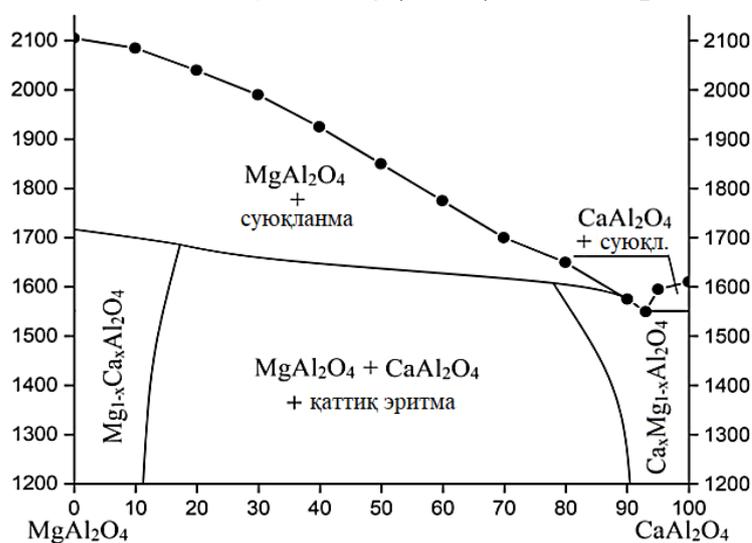
Умуман олганда, олинган натижалар золь-гель усулида глиноземтаркибли катализатор чиқиндисидан фойдаланиб SrAl_2O_4 синтез қилиш имконияти мавжудлигини исботлаган.

Диссертациянинг «**Иккиламчи ва учламчи системалардаги қаттиқ эритмалари. Модификацияловчи қўшимчалар киритилган MgO меъёрдан миқдори ортиқча бўлган MgAl_2O_4 кристалл фазаларининг ҳосил бўлиши, физик-кимёвий ва физик-механик хоссалари. Тадқиқот натижалари муҳокамаси ва уларнинг амалий тавсиялари**» деб номланган тўртинчи бобида $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4$ иккиламчи системаларнинг физик кимёвий хоссалари бўйича натижалари таҳлил қилинган ва уларнинг фазавий ўзаро муносабат диаграммалари қурилган, шунингдек, цитратли золь-гель усули асосида синтез қилинган, магний оксиди меъёрдан ортиқча бўлган шпинель структураларига TiO_2 , Cr_2O_3 , Na_2O , CaO ва микрокремнезем каби модификацияловчи қўшимчалар киритилган ҳолда уларнинг синтези, физик-кимёвий, физик-механик ва функционал хоссалари муҳокама қилинган.

Қаттиқ эритмаларни синтез қилиш ва изоморф атомларнинг ҳосил бўлиш шароитларини ўрганиш мақсадида бирламчи компонентлар сифатида глиноземтаркибли чиқинди ҳамда магний, кальций ва стронций тузлари ишлатилиб, золь-гель усулида синтез қилинган MgAl_2O_4 , CaAl_2O_4 ва SrAl_2O_4 бирикмаларидан иборат қатор бошланғич намуналар тайёрланган. Олинган намуналарнинг бир хиллиги рентгенфазали ва кристаллооптик усуллар ёрдамида назорат қилинган. Барча концентрация интервалидаги намуналарни рентгенфазали тадқиқот натижаларидан кристалланиш жараёнида шпинель кальций моноалюминат билан ўзаро таъсирлашганда $\text{Mg}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0,12$)

таркибда куб структурали қаттиқ эритмалар ҳосил бўлиши аниқланди. $Mg_{0,9}Ca_{0,1}Al_2O_4$ таркибида Mg^{2+} нинг Ca^{2+} билан катион изоморф алмашилиши натижасида элементар ячейка параметри a нинг $a = 0,8083$ нм дан (тоза $MgAl_2O_4$ учун) $a = 0,8098$ нм гача бироз ортиши кузатилган.

Куйдирилган намуналарнинг рентгенфазали таҳлил натижаларига кўра (8-расм), тоза шпинелдан $Mg_{0,88}Ca_{0,12}Al_2O_4$ гача бўлган таркиблардаги кристалл фазалар куб сингонияда кристалланиши аниқланган. $Mg_{0,88}Ca_{0,12}Al_2O_4$ дан $Mg_{0,09}Ca_{0,91}Al_2O_4$ гача бўлган таркибдаги намуналарда эса куб ва моноклин фазалар аралашмаси ҳосил бўлиши кузатилган. $Mg_{0,09}Ca_{0,91}Al_2O_4$ таркибидан тоза кальций моноалюминатигача бўлган намуналарда $Ca_xMg_{1-x}Al_2O_4$ асосидаги моноклин структурали қаттиқ эритма ҳосил бўлиши аниқланган. Рентгенофазавий таҳлил натижаларига кўра, $Mg_xCa_{(1-x)}Al_2O_4$ қаттиқ эритмаси таркибида $CaAl_2O_4$ миқдори ошиши билан дифракцион максимумлар кичик бурчаклар томон силжиши кузатилган, бу эса элементар ячейка параметрларининг ошганлигидан далолат беради. Ушбу системада эвтектик нукта $Mg_{0,07}Ca_{0,93}Al_2O_4$ таркибида кузатилган.



8-Расм.
« $MgAl_2O_4$ -
 $CaAl_2O_4$ »
системасининг
фазавий ўзаро
муносабат
диаграммаси

Моноклин структурали $CaAl_2O_4$ ва $SrAl_2O_4$ лар ўртасидаги структуравий ўхшашлигини инобатга олган ҳолда, изоморф қаттиқ эритмалар ҳосил бўлиш имкониятига, $CaAl_2O_4$ панжарасида Sr^{2+} ионларининг эрий олиш диапазонида, шунингдек юқори ҳароратли термик ишлов жараёнидаги фазавий ўзгаришлар хусусиятларига ҳам алоҳида эътибор қаратилган.

Золь-гель усулида синтез қилинган $CaAl_2O_4$ ва $SrAl_2O_4$ асосидаги аралашмаларни тайёрлаш, $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$ системаси учун олиб борилган тадқиқот усули асосида амалга оширилган.

1400 °C ҳароратда 6 соат давомида термик ишлов берилган $Ca_{1-x}Sr_xAl_2O_4$ системасидаги намуналарнинг рентгенфазали таҳлил натижалари Sr^{2+} ионлари миқдори $x = 0$ дан $x = 1$ гача фазавий таркибнинг эволюциясини ва тузилишдаги ўзгаришларни намоён этган. $x = 0,125$ ва $x = 0,25$ (б, в) бўлганда дифракция максимумлари 2θ кичикроқ бурчаклар соҳасига босқичма-босқич силжиши кузатилган, бу эса асосий фазани сақлаб қолган ҳолда Ca^{2+} ионларининг каттароқ Sr^{2+} ионлари билан изоморф алмашилиши ҳисобига кристалл панжаранинг кенгайишини кўрсатган. $x = 0,5$ (г) да дифракция максимумлари интенсивлиги ва ҳолатида ўзгаришлар пайдо бўлган, бу эса фазавий парчаланиш бошланишини ва иккиламчи $SrAl_2O_4$ ни ўз ичига олган

фазанинг шаклланишини акс эттиради. $x = 0,75, 0,875$ ва $1,0$ таркибли (д, ж, з) намуналарда $SrAl_2O_4$ нинг яхши кристалланган, моноклин сингонияга эга фазасига тўғри келувчи аниқ дифракция максимумлари қайд этилган бўлиб, янги фазанинг устунлик қилиб бораётганини кўрсатади.

2-жадвал ушбу кузатувларни кристалл панжара параметрларининг миқдорий характеристикалари билан тўлдиради ҳамда рентгенограммаларда қайд этилган фазавий ўзгаришларни ҳам тасдиқлайди.

2-Жадвал

1400 °C ҳароратда 4 соат ушлаб турилган $Ca_{1-x}Sr_xAl_2O_4$ бирикмалари учун ҳисобланган элементар ячейка параметрлари

Бирикмалар	a (нм)	b (нм)	c (нм)	β (°)
$CaAl_2O_4$	0,8436	0,8816	0,5143	93,4050
$Ca_{0,875}Sr_{0,125}Al_2O_4$	0,8407	0,8800	0,5131	93,5200
$Ca_{0,75}Sr_{0,25}Al_2O_4$	0,8375*	0,8781*	0,5119*	93,5870*
	0,8819**	0,8331**	1,5291**	90,1840**
	0,5108***	-	0,8382***	-
$Ca_{0,5}Sr_{0,5}Al_2O_4$	0,8759	0,8198	1,5294	90,0070
	0,5095***	-	0,8331***	-
$Ca_{0,25}Sr_{0,75}Al_2O_4$	0,8725	0,8125	1,5236	90,0290
$Ca_{0,125}Sr_{0,875}Al_2O_4$	0,8706	0,8102	1,5214	90,0790
$SrAl_2O_4$	0,8675	0,8070	1,5183	90,1440

Изоҳ: * $CaAl_2O_4$, моноклин фаза ** $SrAl_2O_4$ моноклин фаза *** гексагонал фаза

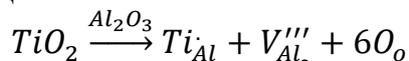
Ушбу тадқиқот доирасида, шунингдек, MgO миқдори оширилган ҳолда (40 - 60 мас. %) шпинель синтез қилиш имконияти ўрганилган. Бу орқали MgO нинг меъёрдан ортиқ миқдори ва модификацияловчи (TiO_2 , Cr_2O_3 , CaO, Na_2O , SiO_2) қўшимчаларнинг шпинель кристалл фазаси шаклланиш жараёнларига, мустаҳкамликка ва олинган материалнинг оловбардошлилик хоссаларига таъсирини ўрганиш мақсад қилинган. MgO меъёрдан ортиқ бўлган шпинелнинг кристалланиш, зичлашиш ва структураси шаклланиш жараёнларига ушбу қўшимчаларнинг таъсирини, шунингдек уларнинг ион радиуси, валентлиги ва ўзига хос таъсирини инobatга олган ҳолда солиштирма тадқиқот олиб борилган. Шунини таъкидлаш лозимки, SiO_2 қўшимчаси сифатида «Ўзметкомбинат» АЖ нинг микрокремнезем чиқиндиси ишлатилган. Барча модификатор қўшимчалар асосий шихта массасига (100 мас.%) нисбатан 1–3 мас.% миқдорда қўшилган (3-жадвал).

3-Жадвал

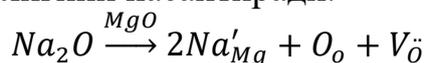
Модификацияловчи қўшимчалар қўшилган периклазшпинелли оловбардош материаллар намуналарининг шихта таркиблари

Компонентлар	Намуна номи ва компонентлар миқдори, мас. %								
	ПШО-1	ПШО-2	ПШО-3	ПШО-4	ПШО-5	ПШО-6	ПШО-7	ПШО-8	ПШО-9
MgO	40	40	40	50	50	50	60	60	60
Al_2O_3	60	60	60	50	50	50	40	40	40
TiO_2	3	2	2	3	2	2	3	2	2
Cr_2O_3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Na_2O	1	1	-	1	1	-	1	1	-
CaO	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Микрокремнезем	1	2	2	1	2	2	1	2	2

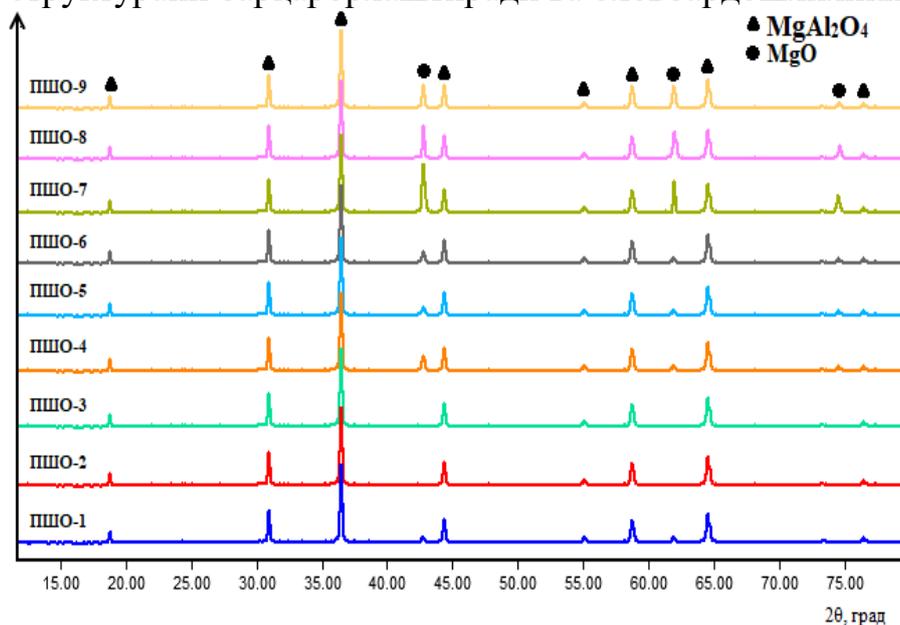
Ишлатилган ҳар бир қўшимча шпинелнинг фаза ҳосил бўлиши ва микроструктурасига ўзига хос таъсир кўрсатади. TiO_2 қўшилиши Al^{3+} ионларининг октаэдрик позицияларда каттароқ ўлчамли Ti^{4+} ионлари билан алмашилишига олиб келади.



Na_2O қўшилиши эса, аксинча, Mg^{2+} ионларининг диффузиясини секинлаштиради. Na^+ ионлари Mg^{2+} ионларини қисман алмаштиради, натижада кислород ваканциялари ҳосил бўлади ва бу реакция зонасида магнийнинг миграция тезлигини пасайтиради.



Ca^{2+} , Si^{4+} оксидлари суяқ фазаларнинг ҳосил қилиши ҳисобига пишиш ҳароратни пасайтириш ва зичлашувни яхшилаш қобилиятига эга, Cr_2O_3 эса структурани барқарорлаштиради ва оловбардошлиликни оширади.

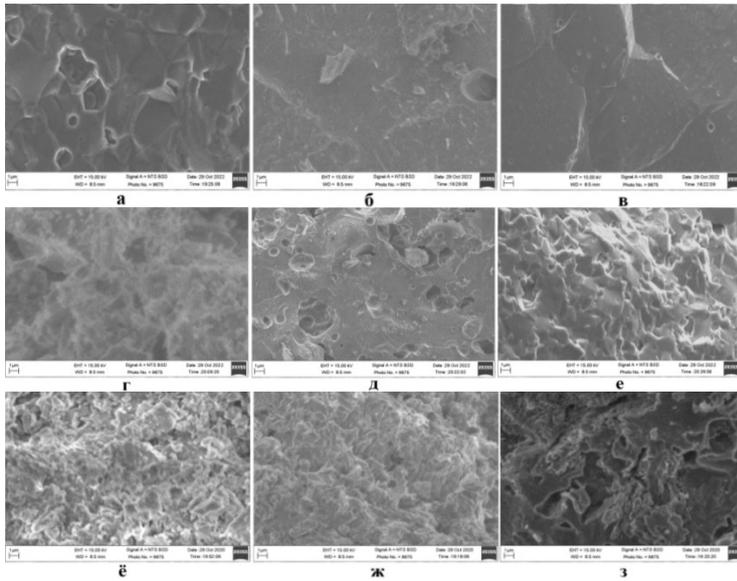


9-Расм. 1400 °C ҳароратда 4 соат давомида синтез қилинган, MgO миқдори ортикча бўлган ва модификацияловчи оксидлар қўшилган $MgAl_2O_4$ намуналарининг рентгенограммалари

Рентгенфазали таҳлил натижаларга кўра, барча намуналарда асосий фаза шпинелга тегишли эканлиги аниқланган (9-расм). Шпинель фазаси максимал шаклланиши $MgO:Al_2O_3$ нисбати 40:60 мас.% бўлган, ҳамда модификацияловчи оксидлар (TiO_2 , Na_2O) миқдори 2–3 мас.% гача бўлган таркибларда кузатилган. MgO миқдори 60 мас.% гача оширилганда периклазнинг қолдиқ фазаси кузатилган, бироқ TiO_2 , Cr_2O_3 , CaO , Na_2O ва SiO_2 модификацияловчи қўшимчалар қўлланилганда унинг миқдори камайиши аниқланган.

1450 °C да термик ишлов берилган, MgO миқдори меъёрдан ортикча бўлган ва модификацияловчи қўшимчали $MgAl_2O_4$ намуналарининг СЭМ-таҳлилида микроструктураларда яққол фарқлар аниқланган (10-расм).

ПШО-2 ва ПШО-3 намуналари юқори зичлик ва бир хил структура билан характерланади, бу эса материалнинг максимал пишиш даражасини кўрсатади. ПШО-1 ва ПШО-6 намуналарида ўртача даражадаги ғовакликка эга бўлган сферик ва толасимон текстуралар кузатилди. Энг кам зичликка эга структура ПШО-7 намунасида кузатилди, ПШО-9 намунасида эса зичлик паст бўлишига қарамасдан, бир хил ғоваклик ва яққол намоён бўлган кристалл тузилиши мавжуд бўлиб, бу уни ғовакли намуналар орасида морфологик жиҳатдан энг мақбул деб ҳисоблаш имконини беради.



10-Расм. 1450 °C
ҳароратда 4 соат давомида
синтез қилинган, MgO
миқдори ортиқча бўлган
ва модификацияловчи
оксидлар қўшилган
намуналарнинг СЭМ
микросуратлари
а) ПШО-1; б) ПШО-2;
в) ПШО-3; г) ПШО-4;
д) ПШО-5; е) ПШО-6;
ж) ПШО-7; з) ПШО-8;
з) ПШО-9

Олинган натижалар асосида ПШО-7, ПШО-8 ва ПШО-9 таркиблари «Бекабад-Огнеупор» ҚК да ишлаб чиқариш шароитида уларнинг физик-механик ва технологик хоссаларини аниқлаш учун танлаб олинган.

4-Жадвал

Тажриба массаларидан тайёрланган намуналарнинг физик-механик ва технологик хоссалари

Кўрсаткичлар номи	ТУ 1572-023-05802299-2001 «ПШО» марка учун	Масса номи		
		ПШО-7	ПШО-8	ПШО-9
MgO, чегарасида, %	55-70	60	60	60
Al ₂ O ₃ , чегарасида, %	20-40	40	40	40
Fe ₂ O ₃ , кўп эмас, %	0,5	0,01	0,01	0,01
SiO ₂ , кўп эмас, %	2,5	-	1	2
Оловбардошлилик, °C, кам эмас	1700	1750	1770	1800
Куйдиришдан сўнг сиқилишдаги мустақамлик чегараси, Н/мм ² , кам эмас	50	52,0	57,0	64,0
Очиқ ҳажмий ғоваклик, %, кўп эмас	18	16,0	14,0	11,0
Термик барқарорлик (1300 °C - сув), иссиқлик алмашилиш, кам эмас	3	3	3	4

4-Жадвалда келтирилган натижаларга асосан, тадқиқ қилинган барча намуналар юқори физик-механик ва технологик кўрсаткичларга эга эканлиги аниқланди ва ТУ 1572-023-05802299-2001 талабларига тўлиқ жавоб берган.

Диссертациянинг «Шпинель структурали қаттиқ эритмалар асосида қора пигментлар синтези, функционал хоссалари, физик-кимёвий тадқиқоти ва фаза ҳосил бўлиш кинетикаси. Тадқиқот натижаларини муҳокама қилиш ва амалий тавсиялар» деб номланган бешинчи бобида золь-гель усулида Mg, Al, Co, Fe ва Mn оксидлари асосида олинган шпинель структурали керамик пигментлар синтези, фаза ҳосил бўлиши, изоморф алмашилиш ва ранг ҳосил бўлиш жараёнларини ўрганиш натижалари, ҳамда уларнинг тажриба-ишлаб чиқариш синовлари бўйича маълумотлар келтирилган.

Таркибида хромофор оксидлари (CoO, Fe₂O₃, Mn₂O₃) бўлган шпинель структурали керамик пигментлар (Mg_{1-x}Co_x)(Al_{2-(y+z)}Fe_yMn_z)₂O₄, (x = 0,1–0,5;

$y = 0,1-1,0$; $z = 0,1-0,2$) синтези золь-гель усулида, сувда эрийдиган металл нитрат тузлари ва глиноземтаркибли чиқинди асосида амалга оширилди.

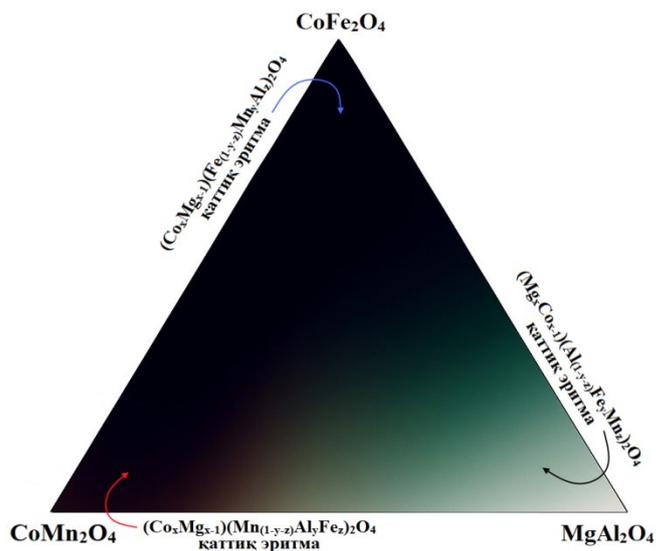
Олинган $(Mg_{1-x}Co_x)Al_{2-(y+0,2)}Fe_yMn_{0,2}O_4$ намуналарнинг компонент таркиби, рентген параметрлари ва ранглари 5-жадвалда келтирилган, Fe_2O_3 ($y = 0,2-0,8$ моль) ва CoO ($0,2-0,5$ моль) миқдор чегарасида, Mn_2O_3 эса доимий $0,2$ моль миқдорда қўшилган. Fe_2O_3 миқдорининг ортиши элементар ячейка параметрининг $8,0795 \text{ \AA}$ дан $8,1602 \text{ \AA}$ гача ошишига олиб келади, бу эса шпинель панжарасининг октаэдрик позицияларида Al^{3+} ионларининг каттароқ ўлчамли Fe^{3+} ионлари билан алмашилиши билан изоҳланади. Шу билан бирга, темир миқдори кам қийматларида қўшилганда пигментларда яшилсимон қора ранг кузатилган бўлса, унинг юқори концентрациясида ранг тўқ қора ва кўнғирсимон қорача ўзгаргани аниқланган. Кобальт миқдорининг ошиши билан структурада элементар ячейка параметрларининг ўсиши ҳам кузатилган бўлиб, бу Co^{2+} ионлари иштирокида қаттиқ эритма шаклланишини тасдиқлайди. Энг йирик элементар ячейка параметри ($8,1602 \text{ \AA}$) $(Mg_{0,5}Co_{0,5})Al_{1,0}Fe_{0,8}Mn_{0,2}O_4$ таркиби учун аниқланган бўлиб, бу таркибни $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ синтез ҳароратида рангнинг тўйинганлиги ва структуранинг барқарорлиги нуқтаи назаридан мақбул деб ҳисоблаш имконини беради.

5-Жадвал

1300 °C ҳароратда 4 соат давомида термик ишлов бериб олинган $(Mg_{1-x}Co_x)(Al_{2-y}Fe_yMn_2)O_4$ таркибли пигмент намуналарининг рентген параметрлари ва ранг хоссалари

Намуналар таркиби	Миллер индекси hkl	Текисликлараро масофа (d, Å)	Элементар ячейка параметри, Å	Ранги
$MgAl_2O_4$	311	2,4361	8,0795	
$(Mg_{0,8}Co_{0,2})Al_{1,6}Fe_{0,2}Mn_{0,2}O_4$	311	2,4408	8,0951	
$(Mg_{0,8}Co_{0,2})Al_{1,4}Fe_{0,4}Mn_{0,2}O_4$	311	2,4427	8,1014	
$(Mg_{0,8}Co_{0,2})Al_{1,2}Fe_{0,6}Mn_{0,2}O_4$	311	2,4463	8,1133	
$(Mg_{0,8}Co_{0,2})Al_{1,0}Fe_{0,8}Mn_{0,2}O_4$	311	2,4494	8,1236	
$(Mg_{0,7}Co_{0,3})Al_{1,6}Fe_{0,2}Mn_{0,2}O_4$	311	2,4443	8,1068	
$(Mg_{0,7}Co_{0,3})Al_{1,4}Fe_{0,4}Mn_{0,2}O_4$	311	2,4472	8,1164	
$(Mg_{0,7}Co_{0,3})Al_{1,2}Fe_{0,6}Mn_{0,2}O_4$	311	2,4496	8,1243	
$(Mg_{0,7}Co_{0,3})Al_{1,0}Fe_{0,8}Mn_{0,2}O_4$	311	2,4531	8,1360	
$(Mg_{0,6}Co_{0,4})Al_{1,6}Fe_{0,2}Mn_{0,2}O_4$	311	2,4468	8,1151	
$(Mg_{0,6}Co_{0,4})Al_{1,4}Fe_{0,4}Mn_{0,2}O_4$	311	2,4497	8,1247	
$(Mg_{0,6}Co_{0,4})Al_{1,2}Fe_{0,6}Mn_{0,2}O_4$	311	2,4522	8,1330	
$(Mg_{0,6}Co_{0,4})Al_{1,0}Fe_{0,8}Mn_{0,2}O_4$	311	2,4558	8,1449	
$(Mg_{0,5}Co_{0,5})Al_{1,6}Fe_{0,2}Mn_{0,2}O_4$	311	2,4495	8,1240	
$(Mg_{0,5}Co_{0,5})Al_{1,4}Fe_{0,4}Mn_{0,2}O_4$	311	2,4524	8,1336	
$(Mg_{0,5}Co_{0,5})Al_{1,2}Fe_{0,6}Mn_{0,2}O_4$	311	2,4565	8,1472	
$(Mg_{0,5}Co_{0,5})Al_{1,0}Fe_{0,8}Mn_{0,2}O_4$	311	2,4604	8,1602	

Олинган тажриба маълумотлари асосида $MgAl_2O_4-CoMn_2O_4-CoFe_2O_4$ системасида фазалар ўзгаришига боғлиқ равишда ранг ҳосил бўлиш диаграммалари (11-расм) қурилган. Улар компонент таркибларининг шпинель структураси шаклланишига ва пигментларнинг оптик хоссаларига таъсирини акс эттиради. Диаграммада шпинель структурали қаттиқ эритмалар ҳосил бўлишининг учта ўзига хос соҳаси акс этирилган.



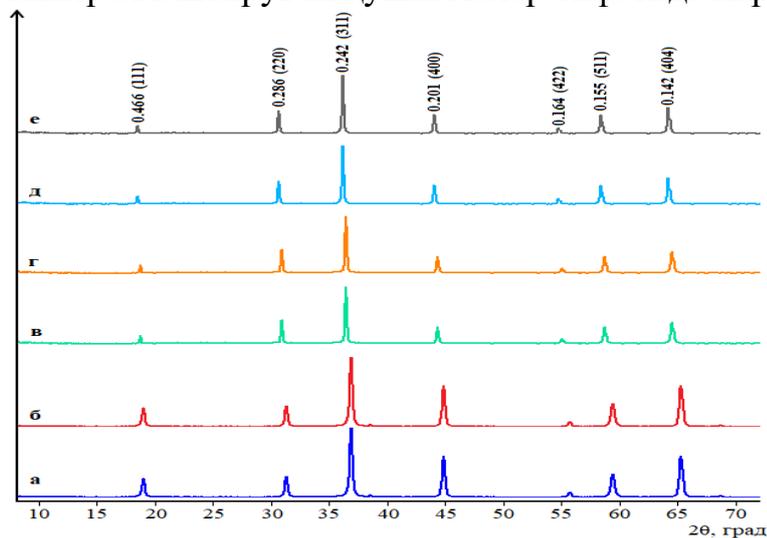
11-Расм. «MgAl₂O₄ – CoMn₂O₄ – CoFe₂O₄» учламчи системасининг фазалар ўзгаришига боғлиқ равишда ранг ҳосил бўлиш диаграммаси

CoFe₂O₄–MgAl₂O₄, системаси соҳасидаги (Co_{1-x}Mg_x)(Fe_{2-(y+z)}Al_yMn_z)O₄ таркибида Co²⁺/Mg²⁺ и Fe³⁺/Al³⁺ ионларининг ва қисман Mn³⁺ ионларининг изоморф алмашилиши рангнинг босқичма-босқич ёрқинлашиши билан амалга ошади, CoMn₂O₄–CoFe₂O₄ системаси соҳасидаги (Co_{1-x}Mg_x)(Mn_{2-(y+z)}Fe_yAl_z)O₄ таркибида эса ранг қўнғир тусдан то тўйинган қора ранггача тўқлашиши кузатилади, ҳамда MgAl₂O₄–CoMn₂O₄ соҳасидаги (Mg_{1-x}Co_x)(Al_{1-(y+z)}Mn_yFe_z)O₄ таркиби эса турли хил рангга эга бўлган кўпкомпонентли шпинелларни камраб олади, бу ерда яшилрангдан тортиб қора-қўнғир рангларгача ўзгаради.

Қурилган диаграмма пигментларнинг ранги ва фазавий таркибини мақсадли бошқариш имконини беради, бу эса оптик хоссалари олдиндан режалаштириладиган, термикбарқарор керамик материалларни ишлаб чиқиш учун муҳим аҳамиятга эга.

Керамик пигментлар синтез қилиш ҳароратини пасайтириш мақсадида минераллаштирувчи қўшимчалар сифатида CaCl₂ ва CaF₂ ишлатилган. Мақбул таркибни танлаш мақсадида синтез қилинган намуналар 1200–1300 °С ҳарорат оралиғида куйдирилган. 1200 °С ҳароратда синтез қилинган (Mg_{0,5}Co_{0,5})Al_{1,0}Fe_{0,8}Mn_{0,2}O₄ таркибли пигмент энг яхши физик-кимёвий хоссаларга эга бўлиб, юқори ранг интенсивлиги намоён этиши аниқланган.

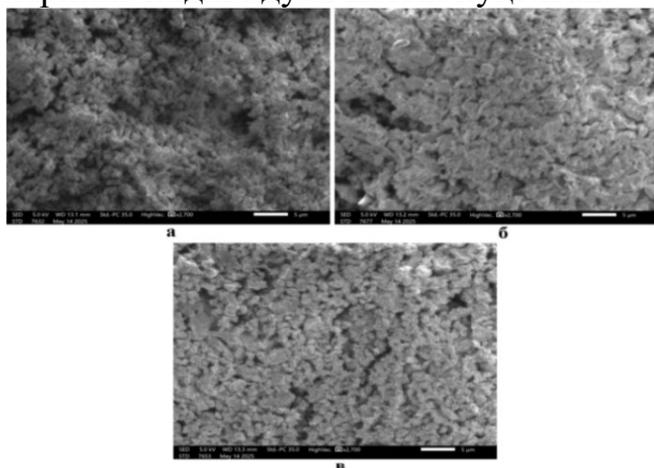
Кейинги тажрибаларда шпинель кристалл фазасининг шаклланиш ҳароратини пасайтириш мақсадида қўшимча равишда CaCl₂ ва CaF₂ фаол минераллаштирувчи қўшимчалар сифатида киритилди.



12-Расм. 1150 °С ҳароратда 4 соат давомида термик ишлов берилган, минераллаштирувчи қўшимчалар қўшилган пигментларнинг рентгенограммалари:
 а) 1% CaCl₂ б) 2% CaCl₂
 в) 3% CaCl₂ г) 1% CaF₂
 д) 2% CaF₂ е) 3% CaF₂

Рентгенфазази таҳлил натижаларига кўра, 1100 °С ҳароратда энг яхши натижалар 2–3 мас.% CaF₂ қўшимчаси билан қайд этилган бўлиб, у энг ўткир ва интенсив дифракцион максимумларни ҳосил қилган, бу эса материалнинг юқори даражада кристалланганлигидан далолат беради. Куйдириш ҳароратини 1150 °С гача оширилиши (12-расм) барча намуналарда кристалланиш даражасининг сезиларли ўсишига олиб келган, бироқ қўшимчаларнинг фаолликдаги фарқлари сақланиб қолган. 1150 °С ҳароратда 3 мас.% CaCl₂ қўшилган намуна 2–3 мас.% CaF₂ қўшилган намуналарга яқин кристалланиш даражасига эгаллиги аниқланган, бу эса CaCl₂ нинг минераллаштирувчи таъсири кучайганини тасдиқлайди.

СЭМ тасвирлари 2 % CaF₂ ва 3 % CaCl₂ қўшилган намуналарда (13-расм) заррачаларнинг кристаллларнинг яхши шаклланганлигини кўрсатган. Кристалллар аниқ чегара чизиқларга эга, бир-биридан ажралиб турган ҳолда шаклланган бўлиб агломерат ҳосил қилмаган, бу кристалл ҳосил бўлиши тўлиқ яқунланганини ва структуранинг алоҳида сақланиб қолганини кўрсатади. Улардан фарқли ўлароқ, 3 % CaF₂ қўшилган намунада зичроқ ва агломерациялашган структура кузатилган, бу эса пишиш жараёнининг анча интенсив кечганини ва заррачалар йириклашганини кўрсатган, натижада уларнинг индивидуал шакли йўқолган.



13-Расм. 1150 °С ҳароратда 4 соат давомида куйдирилган минераллаштирувчи қўшимчалар қўшиб синтез қилинган пигментларнинг СЭМ микротасвирлари:
а) 2% CaF₂ б) 3% CaF₂ в) 3% CaCl₂

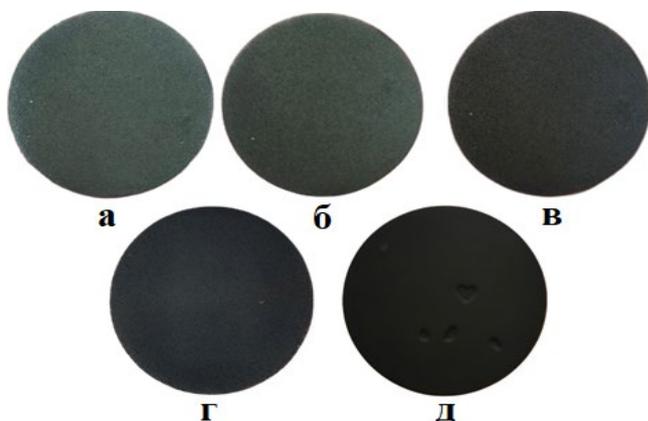
Фторли қўшимчалар паст ҳарорат ва концентрацияларда юқори минераллаштирувчи фаолликни намоён этди, бироқ уларнинг токсик хусусиятини инобатга олган ҳолда, саноатда қўллаш учун 1150 °С куйдириш ҳароратида ўхшаш фазавий ва оптик хоссаларни таъминлайдиган 3 мас.% CaCl₂ қўшилган таркиб танлаб олинди.

«ART GLOSS GALLERY» ҚҚда ишлаб чиқариш лаборатория шароитида, синтез қилинган қора пигментларни илатган ҳолда глазуриланган керамик плитка намуналарининг технологик ва физик-механик хоссалари бўйича синов ишлари ўтказилган. Лаборатория шароитида золь-гель усули билан аввалдан синтез қилинган пигмент намуналарининг физик-механик хусусиятларини аниқлаш натижалари 6-жадвалда келтирилган.

Визуал таҳлил натижаларига кўра, глазуриланган керамик плиткалар (14-расм) юзасида ҳеч қандай кўзга кўринарли нуқсонлар, пуфакчалар, доғлар, чизиқлар йўқлиги, ёриқларсиз текис, ялтироқ ва бир хил структурали сиртга эга эканлиги аниқланган. Қоплама юқори даражадаги декоратив бир хилликка эга бўлиб, бу уни керамик материалларга қўйиладиган эстетик талабларга тўлиқ мос келишини кўрсатади.

Синтез қилинган пигмент намуналарининг физик-механик хоссалари

Хусусиятлари	ТУ 2364-001-03987751-94	Намуна кўраткичи
Ёпувчанлик қобиляти, г/м ² , кўп эмас	15	13,9
Сувда эрийдиган моддаларнинг масса улуши, %, кўп эмас	0,5	0,27
сувли суспензия рН	4,5-7,0	6,7
0,063 мм сеткали элакда нам элаклашдан сўнгги қолдиқ, %, кўп эмас	0,01	0,01
0,063 мм сеткали элакда қуруқ элаклашдан сўнгги қолдиқ, %, кўп эмас	0,05	0,01
30 дақиқада майдаланиш қобиляти (мкм), кўп эмас	15	0,25
Ранги	қора	қора



14-расм. Синтез қилинган қора пигмент кўшиб глазуриланган керамик кошин намуналарининг ташқи кўриниши

а) 1,0 % б) 1,5 % в) 2,0 %
г) 2,5 % д) 3,0 %

Шундай қилиб, $(Mg_{0.5}Co_{0.5})Al_{1.0}Fe_{0.8}Mn_{0.2}O_4$, таркибидаги, 3 мас.% $CaCl_2$ билан модификацияланган шпинель структурали синтез қилинган пигментдан фойдаланиб глазуриланган керамик кошинларни тажриба-ишлаб чиқариш синовларидан ўтказишда ижобий натижалар олинди. Синтез қилинган керамик пигментлар ранг бериш хусусияти барқарорлигини ва глазуриланган юзада юқори сифатни таъминлайди.

ХУЛОСА

1. Замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари ёрдамида Шўртан ГKMнинг глинозёмтаркибли, “Ўзметкомбинат” АЖнинг микрокремнезём чиқиндилари ва улар асосида золь-гель усулида синтез қилинган намуналарнинг кимёвий-минералогик таркиби ва физик-кимёвий хоссалари комплекс ўрганилган, ҳамда юқори ҳароратли фаза ҳосил бўлиш механизми ва кинетикаси аниқланган.

2. Сувда эрувчи алюминий, магний, кальций, стронций бирикмалари ва глинозем таркибли чиқиндиларнинг 500-1100°C ҳарорат оралиғида магний, кальций ва стронций алюминатларини синтез қилишга, фаза ҳосил бўлишнинг механизми ва кинетикасига таъсири асосланган. Алюмомагнезиаль шпинель оралиқ минераллар ҳосил қилмасдан, кальций моноалюминати маенит, стронций моноалюминати эса уч стронцийли алюминати оралиқ минераллари орқали ҳосил бўлиши аниқланган.

3. Глинозёмтаркибли чиқинди ишлатилганда 1100°C ҳароратда 4 ушлаб туриш вақтида алюмомагнезиаль шпинель ва кальций моноалюминати кристалл фазаларининг максимал ҳосил бўлиши аниқланган. Европий оксидини 1,5 мас.% қўшиш орқали синтез қилиш ҳарорати шпинель ва кальций моноалюминати учун 60 минут ушлаб туриш вақти билан 1000°C гача тушиши аниқланган.

4. $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$ - $SrAl_2O_4$ иккиламчи системаларининг физик-кимёвий хоссалари тадқиқ қилинган ва уларнинг фазавий ўзаро муносабатлар диаграммаси қурилган.

5. Магний оксиди миқдорини шпинель таркибида 40% гача оширилганда модификацияловчи қўшимчаларни (мас. %: TiO_2 – 1–3; Cr_2O_3 – 1–3; Na_2O – 1–2; CaO – 2–3; микрокремнезём – 1–2) комплекс равишда қўллашнинг $MgAl_2O_4$ кристалл фазасини тўлиқ ҳосил бўлишига, шунингдек, материалнинг физик-кимёвий, оловбардошлилик ва термомеханик хоссаларини яхшилашига таъсир этиш қонуниятлари аниқланган.

6. Синтез қилинган шпинель таркибида магний ва алюминий оксидлари нисбати 40/60 мас.% бўлганда ҳамда (мас. %: TiO_2 – 2; Cr_2O_3 – 3; CaO – 3; микрокремнезём – 2) модификаторлари киритилганда, шпинель 1100 °C ҳароратда периклаз фазаси ҳосил бўлмасдан шаклланиши аниқланган. Магний оксиди миқдорини 60 мас.% гача ва куйдириш ҳароратини 1450 °C гача ошириш натижасида олинган материал зичлиги 3600 кг/м³, мустаҳкамлиги 64 МПа гача етиши ва оловбардошлилиги 1800 °C дан ортиши аниқланган.

7. Магний оксиди меъёрдан ортиқча миқдорда бўлган шпинель намуналари юқори ҳароратга чидамли эканлиги аниқланган ва физик-техник хоссалари бўйича талаб даражасидаги периклаз-шпинелли оловбардош материаллар олиш учун тавсия этилган.

8. Керамик пигментлар синтези жараёнида 1000–1300 °C ҳарорат оралиғида $Mg^{2+} \leftrightarrow Co^{2+}$, $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ ва $Al^{3+} \leftrightarrow Mn^{3+}$ катионларининг изоморф алмашиниш механизмлари ўрганилган, шунингдек, уларни синтез қилишнинг мақбул параметрлари ҳамда юқори ҳароратда куйдиришда қаттиқ эритмалар ҳосил бўлиш қонуниятлари аниқланган.

9. Синтез қилинган шпинель структурали қаттиқ эритмаларнинг физик-кимёвий хоссалари ўрганилган ва керамик пигментлар синтезида кристалл панжара параметрининг тоза шпинель ($MgAl_2O_4$) учун 8,0796 Å дан, қаттиқ эритма ($(Mg_{0,5}Co_{0,5})Al_{1,0}Fe_{0,8}Mn_{0,2}O_4$) учун 8,1602 Å гача ўзгариши аниқланган.

10. « $MgAl_2O_4 - CoFe_2O_4 - CoMn_2O_4$ » учламчи системасининг термик ишлов бериш ва кристалланиши натижаларига кўра шпинель структурали узлуксиз қаттиқ эритмалар ҳосил бўлиши аниқланган, шунингдек, улар асосида фазавий ўзаро муносабатлар ва ранг ҳосил бўлиш диаграммалари қурилган.

11. Глиноземтаркибли чиқиндидан фойдаланиб синтез қилинган керамик пигментлар рангининг тўйинганлиги ва термик барқарорлиги аниқланган.

12. Синтез қилинган шпинель структурали керамик пигментларни пардозбоп керамик кошлар глазур таркибида, ишлатиш имконияти асосланган.

**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

ХОМИДОВ ФАХРИДДИН ГАФУРОВИЧ

**ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ И ФАЗОВЫЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ
АЛЮМИНАТОВ (Mg, Ca, Sr) ШПИНЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ,
СОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДЫ (Mn, Fe, Co), СИНТЕЗИРОВАННЫХ
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

02.00.15- Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации доктора наук (DSc) по химическим наукам

Ташкент – 2025

Тема диссертации доктора наука (DSc) зарегистрирована под номером B2025.2.DSc/K225 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.ionx.uz и на информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу (www.ziyo.net.uz).

Научный консультант:	Кадырова Зулайхо Раимовна доктор химических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Закиров Бахтиёр Сабиржанович доктор химических наук, профессор Даминова Шахло Шариповна доктор химических наук, профессор Сабиров Бахтиёр Тохтаевич доктор технических наук, с.н.с.
Ведущая организация:	Навоийский государственный горно-технологический университет

Защита диссертации состоится «29» октября 2025 г. в 14⁰⁰ 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: ionx@academy.uz.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии (указан под номером 90). Адрес: 100170, г.Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а). Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90).

Автореферат диссертации разослан «16» октября 2025 года.
(реестр протокола рассылки № 90 от «16» октября 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 наук (DSc))

Актуальность и необходимость диссертационной темы. В мире уделяется большое внимание развитию фундаментальных исследований в области высокотемпературных оксидных материалов, в частности соединений со шпинельной структурой. Одним из перспективных направлений является получение керамических пигментов, огнеупорных и функциональных материалов на основе шпинельных твердых растворов с использованием щелочноземельных и хромофорных металлов. Применение золь-гель метода для низкотемпературного синтеза, наноструктурированных соединений в частности алюминатов щелочноземельных и хромофорных металлов, а также исследование фазовых взаимоотношений, механизмов формирования твердых растворов и процессов структурообразования в данных полиоксидных системах представляет значительный интерес для создания новых материалов с заданными эксплуатационными характеристиками. Следует отметить, что для экономии топливно-энергетических и сырьевых ресурсов низкотемпературный синтез этих соединений, путем рационального использования отходов различных промышленности, имеет актуальное значение.

В настоящее время в мире проводятся научные исследования по золь-гель синтезу алюминатов щелочноземельных металлов и их твердых растворов с хромофорными оксидами, а также совершенствованию их функциональных характеристик. В этом плане особое внимание уделяется изучению механизма и кинетики фазообразования кристаллических фаз; химическому взаимодействию между алюминатами магния, кальция, стронция и хромофорными металлами в двойных и тройных системах при различных температурах термообработки; обоснованию влияния минерализующих добавок на скорость структурообразования фаз алюминатов щелочноземельных и хромофорных металлов; изучению физико-химических свойств твердого раствора на основе синтезированных оксидных соединений при получении огнеупорных материалов и керамических пигментов.

В республике достигнуты определенные научные и практические результаты и осуществляются широкомасштабные мероприятия по исследованию процессов низкотемпературного синтеза получения огнеупорных и керамических материалов, с определением их физико-технических и функциональных свойств. В третьем направлении Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022–2026 годы отмечено, что «необходимо расширить сырьевую базу за счёт вовлечения нетрадиционных нерудных и вторичных ресурсов, а также разработать и внедрить безотходные технологии в рамках «Зелёной экономики»¹. В этом плане особое значение приобретает исследование, посвященное золь-гель синтезу огнеупорных материалов и керамических пигментов с заданными функциональными свойствами с использованием вторичных ресурсов.

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

Данное диссертационное исследование в определенной степени способствует выполнению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики Узбекистан №УП-158 от 11 августа 2023 года «О стратегии «Узбекистан – 2030», № УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022–2026 годы», № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017–2021 годах» и в Постановлениях Президента Республики Узбекистан №ПП-4477 от 4 октября 2019 года «Об утверждении стратегии по переходу Республики Узбекистан на «Зелёную экономику» на период 2019-2030 годах», № ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышению её инвестиционной привлекательности», № ПП-4805 от 12 августа 2020 г. «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки в области химии и биологии», 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 ВИИ «Химическая технология и нанотехнология».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации²:

Научные исследования, направленные на синтез керамических пигментов и огнеупорных материалов на основе шпинельных структур, проводятся в ведущих научных центрах и высших учебных заведениях мира, в том числе: Argonne National Laboratory (США), University of California (США), Central Glass & Ceramic Research Institute (Индия), Xi'an University of Architecture and Technology (Китай), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Бразилия), Instituto Politécnico Nacional-ESIQIE (Мексика), National Institute of Technology Rourkela (Индия), King Fahd University of Petroleum & Minerals (Малайзия), Ивановский государственный химико-технологический университет (Россия), Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Россия), Филиал НИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ-ИХС (Россия), Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Россия), Shaanxi University of Technology (Китай), Islamic Azad University (Иран) и Институт общей и неорганической химии АН РУз (Узбекистан).

В мире достигнуты ряд исследовательских результатов по синтезу керамических пигментов и огнеупорных материалов на основе шпинельных твердых растворов из природного сырья и различных промышленных отходов, по изучению процессов структурообразования при обжиге и определению их функциональных свойств, в том числе: синтезирована алюмомагнезиальная шпинель с использованием отходов алюминиевого производства, определены механизмы её формирования и фазовые превращения при высокотемпературной обработке (Yuukoku University, Япония); получены нанокристаллические алюмомагнезиальные шпинели методом модифицированного золь-гель синтеза, а также определены влияние

² Обзор зарубежных исследований по теме диссертации разработано на основе <http://www.sciencedirect.com>, <https://www.wiley.com/en-us>, <https://link.springer.com/> и других источников.

температуры синтеза на размер кристаллитов, фазовые превращения и морфология образцов (Islamic Azad University, Иран); определено влияние модифицирующих добавок на физико-химические, физико-механические и технологические свойства алюмомагнезильной шпинели с избытком оксида магния (Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия); синтезированы керамические пигменты со шпинельной структурой $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$, легированные Fe^{3+} золь-гель методом и определены их морфология, термическая стабильность и отражательная способность в ИК-диапазоне (Shaanxi University of Technology, Китай).

В мире проводится ряд научных исследований по следующим приоритетным направлениям, посвященных разработке научных основ получения керамических пигментов и огнеупорных материалов на основе шпинельных твердых растворов, синтезированных с использованием природного сырья, различных промышленных отходов, а также химических реагентов, применяемых в качестве минерализующих и модифицирующих оксидов, в том числе: синтез керамических пигментов на основе ионов переходных металлов; получение термостойких наношпинелей с устойчивой окраской; модификация шпинелей для повышения химической стойкости; разработка составов огнеупорных материалов шпинельной структуры с повышенным содержанием MgO ; подбор оксидных добавок для регулирования плотности и пористости; разработка режимов спекания для повышения прочности и огнеупорности.

Степень изученности проблемы. В опубликованных научно-технических литературных источниках широко освещены вопросы, посвященные золь-гель синтезу алюминатов магния, кальция и стронция, исследованию фазовых взаимоотношений, кинетики и реакций фазообразования при спекании, а также путям улучшения физико-технических свойств получаемых материалов. Ряд научных исследований по синтезу алюминатов щелочноземельных металлов с использованием различных методов выполнены ведущими учеными мира, такими как E.F. Osborn, G.A. Rankin, Н.Ф. Косенко, О.А. Шилова, И.Д. Кащеев, В.И. Верещагин, I. Ganesh, N.A. Mansour, М.О. Сенина, Н. Antonio De Aza, M.F. Zawrah, J. Guo, X. Lu, K. Madhukumar, I.P. Sahu, E K. Morita, Н. Yoshida. Также существенный вклад в изучение вопросов синтеза и применения керамических пигментов внесли работы таких известных ученых, как Г.Н. Масленниковой, В. Пищ, Н.В. Лисеенко, М.Б. Седельниковой, Л.Ф. Королёвой, В.М. Погребенкова, Ц.И. Димитрова, Н.Ф. Поповской, А.И. Глебычевой, Н.И. Радишевской, M. Dondi, G. Costa, Weifeng Xie, H. Beglaryan, A. Isahakyan, A. Terzyan, V. Stepanyan, D. Elovikov и др.

В Республике проведён ряд научно-исследовательских работ, посвященных получению керамических пигментов и огнеупорных материалов на основе алюминатов щелочноземельных металлов с использованием различных методов синтеза, а также построению диаграмм фазовых взаимоотношений в поликристаллических двойных и тройных оксидных системах. Этими направлениями занимались ведущие учёные, такие как Н.А. Сиражиддинов, Ф.Х.Тажиев, А.П. Иркаходжаева, Г.П. Резенькова, Р.И. Абдуллаева, А.А. Исмаатов, А.М. Эминов, З.Р. Кадырова, Д. Туляганов, Н.А. Акрамова, Х.И. Акбаров, А.М. Насимов, О.Н. Рузимуратов, Ж.И. Алимджанова, Ш.Ю. Азимов, Д.К. Адиллов и др.

В результате проведённых научно-исследовательских работ разработаны составы керамических пигментов с различной цветовой гаммой и огнеупорные материалы на основе отечественного сырья, исследованы процессы структурообразования кристаллических фаз и формирования твердых растворов, а также построены диаграммы фазовых взаимоотношений поликомпонентных оксидных систем.

Таким образом, к настоящему времени в данном направлении достигнуты значительные результаты. Однако недостаточно достоверной и научно обоснованной информации по вопросам золь-гель синтеза, кинетики фазообразования, а также влияния минерализующих и модифицирующих добавок на процессы структурообразования кристаллических фаз алюминатов щелочноземельных и хромофорных металлов, предназначенных для получения керамических пигментов и огнеупорных материалов.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами, выполняемыми в организации, где выполняется диссертация. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан в рамках бюджетной тематики «Разработка энерго- и ресурсосберегающих составов и технологий получения силикатных и функциональных материалов строительного и технического назначения» (2020-2024 гг.).

Целью исследования является синтез золь-гель методом твердых растворов алюминатов магния, кальция и стронция шпинельной структуры, содержащих оксиды марганца, железа и кобальта, а также определение их фазовых взаимоотношений.

Задачи исследования:

изучение теоретических основ методов синтеза алюминатов щелочноземельных и хромофорных металлов, а также их твердых растворов;

определение химико-минералогических составов, физико-химических свойств исследуемых сырьевых компонентов, в частности глиноземсодержащего отхода Шуртанского газохимического комплекса и микрокремнезема АО «Узметкомбинат»;

изучение влияния водорастворимых солей металлов, глиноземсодержащего отхода, а также минералообразующих добавок на синтез и кинетику фазообразования алюминатов щелочноземельных металлов, содержащие хромофорные оксиды;

исследование закономерности процессов изоморфизма, синтеза твердых растворов шпинельной структуры и определение диапазонов концентраций замещений в катионной подрешётке кристаллической структуры;

установление закономерностей формирования кристаллических структур твердых растворов $Mg_{1-x}Ca_xAl_2O_4$, $Ca_{1-x}Sr_xAl_2O_4$, $(Mg_{1-x}Co_x)(Al_{2-(v+z)}Fe_vMn_z)_2O_4$ в поликомпонентных оксидных системах, образующихся в результате высокотемпературных химических взаимодействий исходных компонентов;

исследование твердофазных реакций образования кристаллических фаз шпинели, содержащих хромофорные оксиды и их физико-химических характеристик;

изучение влияния модифицирующих добавок на формирование кристаллической структуры шпинели с избытком MgO ;

определение физико-технических и технологических свойств синтезированных шпинелей с модифицирующими добавками при избытке MgO; исследование влияния температуры обжига и концентрации хромофорных металлов на цветообразования и основные физико-технические характеристики синтезированных пигментов на основе твердых растворов шпинельной структуры;

построение диаграмм фазовых взаимоотношений двойных «MgAl₂O₄ - CaAl₂O₄», «CaAl₂O₄ - SrAl₂O₄» и тройных «MgAl₂O₄ - CoFe₂O₄ - CoMn₂O₄» систем; обсуждение результатов исследований и подготовка рекомендаций по их практическому применению.

Объектами исследования являются глиноземсодержащий отход Шуртанского газохимического комплекса, микрокремнезем АО «Узметкомбинат», опытные образцы синтезированных моноалюминатов магния, кальция, стронция, а также ферритов и манганатов кобальта из водорастворимых солей их металлов, твердые растворы на их основе в процессе высокотемпературного обжига.

Предметом исследования является изучение кинетики и механизма фазообразования в процессе спекания, физико-химических и физико-технических свойств исследуемых опытных образцов и установление функциональной зависимости «состав - структура - дисперсность - свойство» от режимов термообработки.

Методы исследований. В диссертационной работе использованы современные методы физико-химического анализа, в частности химико-аналитический, рентгеноспектральный, рентгенофазовый, дифференциально-термический, сканирующий электронно-микроскопический, ИК-спектроскопический, а также классические методы керамической, огнеупорной и золь-гель технологий.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

обоснована возможность использования глиноземсодержащего отхода для низкотемпературного синтеза MgAl₂O₄, CaAl₂O₄, SrAl₂O₄, а также CoFe₂O₄ и CoMn₂O₄ золь-гель методом при 900-1100 °С;

выявлено влияние водорастворимых солей магния, кальция, стронция, железа, марганца, кобальта и глиноземсодержащего отхода на синтез твердых растворов шпинельной структуры, а также установлены кинетика и механизм образования кристаллических фаз в процессе обжига в температурном интервале 500–1300 °С;

определена зависимость «состав-структура-дисперсность-свойство» от температуры и концентрационных диапазонов минерализующих добавок при синтезе MgAl₂O₄ и его твердых растворов с CoFe₂O₄ и CoMn₂O₄ со структурой шпинели;

доказано полное формирование кристаллических фаз MgAl₂O₄, CaAl₂O₄ и SrAl₂O₄ с использованием глиноземсодержащего отхода при температуре 1100 °С и выдержке 4 часа, при этом введение 1,5 мас.% оксида европия снижает температуру полного формирования кристаллических фаз MgAl₂O₄ и CaAl₂O₄ с 1100 °С до 1000 °С при выдержке 1 час;

выявлены закономерности влияние увеличения содержания MgO в составе от 27,8 мас.% до 40 мас. % на полное формирование кристаллической фазы MgAl₂O₄, а также улучшение физико-технических и технологических свойств при совместном введении модифицирующих добавок ((в мас. %) TiO₂ – 1–3, Cr₂O₃ – 1–3, Na₂O – 1–2, CaO – 2–3, микрокремнезём – 1–2);

доказано полное формирование кристаллических фаз MgAl₂O₄ при введении модифицирующих добавок в количестве (в мас. %) TiO₂ – 2, Cr₂O₃ – 3, CaO – 3, микрокремнезёма – 2 при условии избытка оксида магния до 40 мас.% и термообработке при 1100 °С;

установлено повышение плотности материала до 3600 кг/м³, прочности до 64 МПа и огнеупорности свыше 1800 °С при увеличении содержания MgO до 60 мас.% и температуры обжига 1450 °С;

установлены механизмы изоморфных замещений катионов Mg²⁺ ↔ Ca²⁺, Ca²⁺ ↔ Sr²⁺ в двойных «MgAl₂O₄ – CaAl₂O₄», «CaAl₂O₄ – SrAl₂O₄» и Mg²⁺ ↔ Co²⁺, Al³⁺ ↔ Fe³⁺, Al³⁺ ↔ Mn³⁺ и в тройной «MgAl₂O₄ – CoFe₂O₄ – CoMn₂O₄» системах, а также определены их оптимальные параметры синтеза и закономерности образования твердых растворов при высокотемпературной термообработке;

доказано изменение параметра элементарной ячейки от 8,0796 Å для чистого шпинеля (MgAl₂O₄) до 8,1602 Å для твёрдого раствора ((Mg_{0,5}Co_{0,5})Al_{1,0}Fe_{0,8}Mn_{0,2}O₄) в процессе синтеза керамических пигментов;

определена термическая устойчивость (до 1350 °С) чёрных керамических пигментов, синтезированных на основе шпинельных твердых растворов с использованием глинозёмсодержащего отхода.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны импортозамещающие составы модифицированных шпинельных огнеупорных материалов с повышенным содержанием оксида магния для применения в высокотемпературных агрегатах;

разработаны импортозамещающие составы шпинельных чёрных керамических пигментов на основе тройной системы «MgAl₂O₄ – CoFe₂O₄ – CoMn₂O₄» для использования в составе глазурей;

с использованием шпинельных твердых растворов, синтезированных из глинозёмсодержащих отходов, получены цветные глазури черного тона.

Достоверность полученных результатов подтверждена данными, полученными в лабораторных условиях с применением современных методов физико-химического анализа, а также результатами опытно-промышленных испытаний разработанных составов керамических пигментов и огнеупорных материалов в производственных условиях СП «Бекабад-Огнеупор» и СП «ArtGlossGallery».

Научная и практическая значимость результатов исследований.

Научная значимость результатов исследований заключается в обосновании закономерностей процессов структурообразования кристаллических фаз, синтезированных золь-гель методом, алюминатов щелочноземельных металлов, содержащих хромофорные оксиды, в построении диаграмм фазовых взаимоотношений двойных оксидных систем

$MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4$, $CaAl_2O_4 - SrAl_2O_4$ и тройной системы $MgAl_2O_4 - CoFe_2O_4 - CoMn_2O_4$, а также в установлении функциональной зависимости изменения основных физико-химических и физико-технических показателей от количества сырьевых компонентов, полученных керамических и огнеупорных материалов.

Практическая значимость результатов исследований заключается в разработке импортозамещающих, ресурсосберегающих и высокотемпературных составов огнеупорных материалов и керамических пигментов низкотемпературного обжига с улучшенными функциональными и физико-механическими свойствами на основе твердых растворов алюминатов щелочноземельных металлов содержащих хромофорные оксиды с применением золь-гель метода.

Внедрение результатов исследований. На основе полученных научных результатов по исследованию твердых растворов и фазовых взаимоотношений алюминатов магния, кальция и стронция шпинельной структуры, содержащих оксиды марганца, железа и кобальта синтезированных золь-гель методом:

золь-гель синтез поликомпонентных оксидных соединений с использованием водорастворимых солей щелочноземельных и хромофорных металлов, а также глиноземсодержащих отходов, процессы структурообразования при низкотемпературном обжиге и кинетика фазообразования использованы в качестве справочного материала по бюджетной тематике «Разработка энерго- и ресурсосберегающих составов и технологии получения силикатных и функциональных материалов строительного и технического назначения» (справка Академии наук Республики Узбекистан № 4/1255-1154 от 12 мая 2025 года). В результате позволило получить научно обоснованную фундаментальную информацию о синтезе, изоморфизме, фазовых взаимоотношениях и кристаллообразовании твердых растворов шпинельной структуры;

полученные данные о физико-химических свойствах шпинели, синтезированной золь-гель методом с введением Eu_2O_3 и Y_2O_3 , а также о закономерностях формирования её кристаллической фазы при термообработке были использованы для физико-химических исследований подобных шпинельных соединений, результаты которых опубликованы в трёх зарубежных научных журналах с высоким импакт-фактором (*Environmental Science and Pollution Research* (2025, том 32, стр. 9593–9613, импакт-фактор 5,8; *Russian Journal of Inorganic Chemistry* (2024, том 69, выпуск 3, импакт-фактор 1,8; *Inorganic Materials* (2024, том 60, выпуск 6, импакт-фактор 0,9). В результате это позволило синтезировать новые типы материалов со шпинельной структурой и охарактеризовать их физико-химические свойства;

состав периклаз-шпинелевого огнеупорного материала, разработанного путем модификации с использованием TiO_2 , Cr_2O_3 , CaO и микрокремнезема при введении избыточного количества оксида магния, включен в перечень перспективных разработок, осуществляемых в 2026–2027 гг. АО «Бекабад-Огнеупор» (справка АО «Бекабад-Огнеупор» № 87 от 21 мая 2025 года). В результате обеспечена возможность получения периклазошпинельных огнеупорных материалов, соответствующих требованиям действующих технологических регламентов;

состав керамического пигмента, разработанного на основе шпинельных твердых растворов с использованием глиноземсодержащих отходов для приготовления цветных глазурей, включен в перечень перспективных разработок, осуществляемых в 2026–2027 годах в СП “ART GLOSS GALERY” (справка СП “ART GLOSS GALERY” от 15 апреля 2025 года № 10/П 2025-4). В результате обеспечена возможность получения востребованных керамических пигментов шпинельной структуры для глазурей облицовочных плит.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были обсуждены на 11 международных и 21 республиканских научно-практических конференциях.

Публикация результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 49 научных работ, в том числе 17 научных статей, из которых 5 в журналах, индексируемых в базе данных Scopus и Web of Science, 5 в зарубежных изданиях, и 7 в республиканских научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций.

Структура и объём диссертации. Структура диссертации состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объём диссертации составляет 200 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цели 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, раскрыта теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены сведения о состоянии внедрений в практику результатов исследования по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «Современные представления и состояние вопроса синтеза, свойства, фазовых взаимоотношений шпинели и их твердых растворов. Методы золь-гель технологии синтеза шпинели и их твердых растворов» приведены результаты критического анализа работ, опубликованных в научно-технической литературе, посвящённых исследованиям синтезу алюминатов щёлочноземельных и хромофорных металлов современными методами, такими как плазмохимический, гетерофазный, гидротермальный, осаждение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, золь-гель синтез и метод Печини, а также рассмотрены термодинамические и кинетические особенности фазообразования, морфология и стабильность образующихся соединений. В разделе приведены современные данные по синтезу шпинелей и их твердых растворов с хромофорными оксидами, их фазовым взаимоотношениям при высоких температурах, а также физико-химическим, физико-механическим и другим характеристикам. Рассмотрены особенности применения шпинелей в составе огнеупорных материалов и керамических пигментов.

Во второй главе диссертации «**Комплексные исследования исходных материалов и процессы золь-гель синтеза**» приведены характеристики исходных сырьевых материалов, основные методы синтеза и исследования. Были исследованы химико-минералогический состав, фазовые превращения и процессы кристаллообразования при термообработке сырьевых компонентов, таких как глиноземсодержащий отход катализатора Шуртанского газохимического комплекса и микрокремнезем АО «Узметкомбинат». Результаты физико-химических анализов показали, что содержание оксида алюминия в глиноземсодержащем отходе составляет 82,2 мас. %. После прокалки при температуре 900°C содержание оксида алюминия увеличивалось до 96 мас. %. На рентгенограммах исходного глиноземсодержащего отхода определено присутствие дифракционных максимумов, относящихся к минералам гиббсита $d = 0,618, 0,317, 0,241, 0,185, 0,145, 0,143, 0,131$ нм и γ -глинозема: $d = 0,455, 0,288, 0,236, 0,226, 0,197, 0,152, 0,139$ нм.

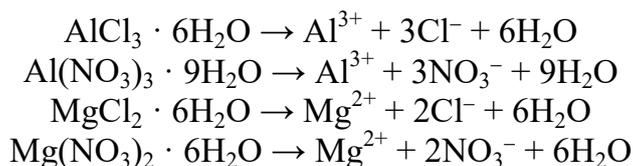
Для увеличения содержания однофазного Al_2O_3 проводили термическую обработку глиноземсодержащего отхода при 900°C с выдержкой 120 минут. В результате был получен оксид алюминия γ -формы, который кристаллизуется в кубической структуре. Результаты рентгенограммы показывают, что после термообработки глиноземсодержащего отхода обнаружены линии дифракционных максимумов, соответствующие минералу $\gamma-Al_2O_3$: $d=0,456, 0,280, 0,238, 0,227, 0,197, 0,151, 0,139$ нм, линии минерала гиббсита, исчезают вследствие дегидратации.

Во второй главе также физико-химическим методом исследовали кремнийсодержащий отход микрокремнезем, который образуется в процессе газоочистки технологических печей при производстве ферросилиция в АО «Узметкомбинат» в объеме до 6000 т/год. Результаты химического анализа показали, что в составе микрокремнезема количество содержания оксида кремния не менее 90 мас. %, фракционный состав не более 1 мкм, также в составе содержание оксида железа и оксида магния больше чем по сравнению с другими оксидами металлов. На рентгенограмме микрокремнезема не обнаружено кристаллических фаз, это показывает, что он находится в аморфном состоянии.

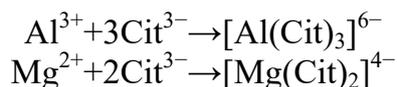
В третьей главе диссертации «**Синтез, физико-химические свойства и кинетика фазообразования новых кристаллических структур в двойных системах «MgO–Al₂O₃», «CaO–Al₂O₃», «SrO–Al₂O₃»»** обсуждаются результаты экспериментальных данных по синтезу и исследованию процессов кинетики и механизма фазообразования соединений моноалюминатов магния, кальция, стронция и их физико-химических характеристик, влияний минерализующих добавок на синтез и скорость реакции кристаллообразования с использованием золь-гель метода. Для проведения экспериментальных исследований использовались химически чистые реагенты, в частности соли магния, кальция, стронция, а в качестве хелатирующего агента применяли моногидрат лимонной кислоты.

Синтез алюмомagneзиальной шпинели осуществлялся посредством получения ксерогелей на основе водорастворимых нитратных и хлоридных солей магния и алюминия с использованием лимонной кислоты. Образование

ксерогеля сопровождается рядом последовательных реакций, включающих диссоциацию солей металлов и лимонной кислоты в водной среде с образованием ионов, согласно следующим уравнениям:



Далее происходит комплексообразование между катионами металлов и анионами лимонной кислоты с образованием цитратных комплексов:



При нагревании раствора до 80-90°C происходит гелеобразование, обусловленное межмолекулярными взаимодействиями и формированием трёхмерной полимерной структуры. Последующая сушка при температуре 120–130 °C приводила к образованию ксерогеля. Результаты рентгенофазового анализа показали, что все полученные ксерогели находились в аморфном состоянии. С целью изучения процессов формирования кристаллических структур моноалюминатов магния, кальция и стронция высушенные ксерогели подвергались термообработке в интервале температур 500-1100 °C. Результаты рентгенофазового анализа показали, что кристаллическая структура шпинели формируется уже при температуре 900 °C в образцах ксерогелей, полученных на основе AlCl₃ и MgCl₂, что указывает на более раннее начало фазообразования по сравнению с остальными образцами. В то же время наибольшую степень кристалличности продемонстрировал образец, синтезированный из Al(NO₃)₃ и Mg(NO₃)₂ после термообработки при 1000 °C (рис.1).

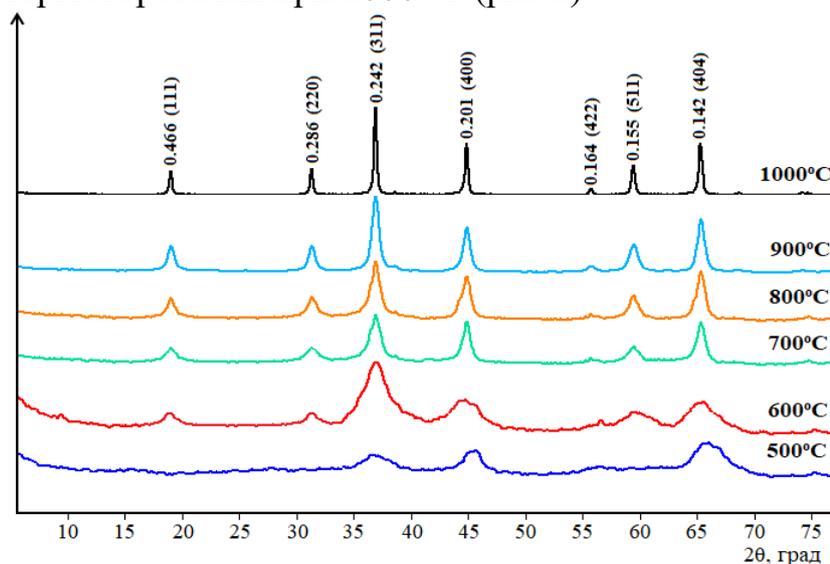


Рис.1.
Рентгенограммы термообработанных ксерогелей в интервале 500-1100°C, синтезированных из Al(NO₃)₃ + Mg(NO₃)₂

Следует отметить, что во всех образцах в интервале термообработки 500–1000 °C наблюдалось образование исключительно кристаллической фазы шпинели, соответствующей рентгенодифракционным данным международной картотеки JCPDS № 21–1152 (рефлексы с индексами hkl = 111, 220, 311, 400, 422, 511, 440). Образование промежуточных фаз не зафиксировано.

ТГ-ДСК анализ высушенного ксерогеля, синтезированного из нитратов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 2), подтвердил результаты рентгенофазового анализа и продемонстрировал характерное термическое поведение, включающее один эндотермический и три экзотермических эффектов. Эндотермический эффект при 136°C соответствует удалению влаги. Экзотермические эффекты при 261°C , в диапазоне $300\text{--}650^\circ\text{C}$ и около 886°C обусловлены разложением органических и комплексных соединений, образованием аморфной оксидной фазы, последующим формированием кристаллической шпинели и окислением остаточного углерода.

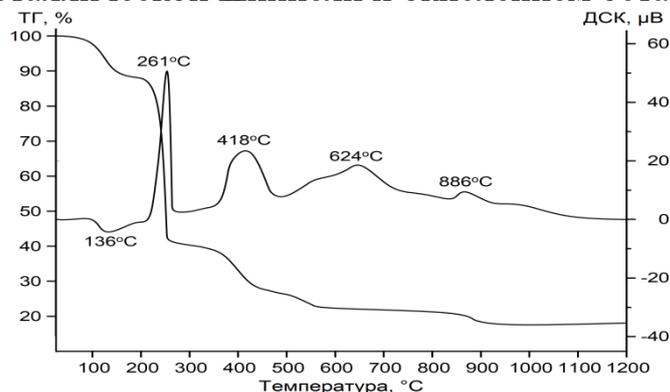


Рис.2. ТГ-ДСК-кривые высушенного ксерогеля, синтезированного из $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

СЭМ-анализ термообработанных ксерогелей (рис. 3) выявил существенные различия в их морфологии в зависимости от используемых солей. Образцы на основе хлоридов алюминия (рис. 3 а, б) характеризуются повышенной пористостью и рыхлой структурой, особенно при сочетании $\text{AlCl}_3 + \text{MgCl}_2$, что связано с интенсивным газовыделением. В случае использования нитратов алюминия (рис. 3 в, г) наблюдается формирование более плотной, мелкозернистой и структурно упорядоченной морфологии. Наиболее компактная и однородная структура зафиксирована для $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Полученные данные подтверждают, что применение нитратных солей способствует формированию кристаллически совершенных и малопористых материалов.

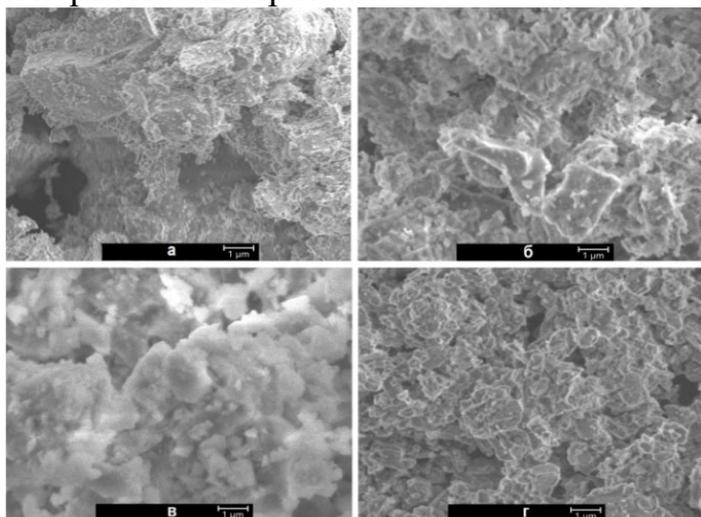


Рис. 3. СЭМ микрофотографии термообработанных ксерогелей, синтезированных из пар солей:
а) $\text{AlCl}_3 + \text{MgCl}_2$;
б) $\text{AlCl}_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$;
в) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{MgCl}_2$;
г) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

С целью расширения сырьевой базы и повышения технологических возможностей процессов золь-гель синтеза были изучены перспективы возможности замены традиционных водорастворимых солей алюминия на глиноземсодержащие отходы катализаторов. Отход катализатора тщательно измельчали и растворяли в разбавленной азотной кислоте при температуре

60–70 °С на магнитной мешалке при постоянном перемешивании до полного перехода алюминия в раствор. По завершении растворения раствор фильтровали для удаления остаточных механических включений и нерастворимых примесей, не перешедших в раствор. Далее синтез проводили по цитратному золь-гель методу.

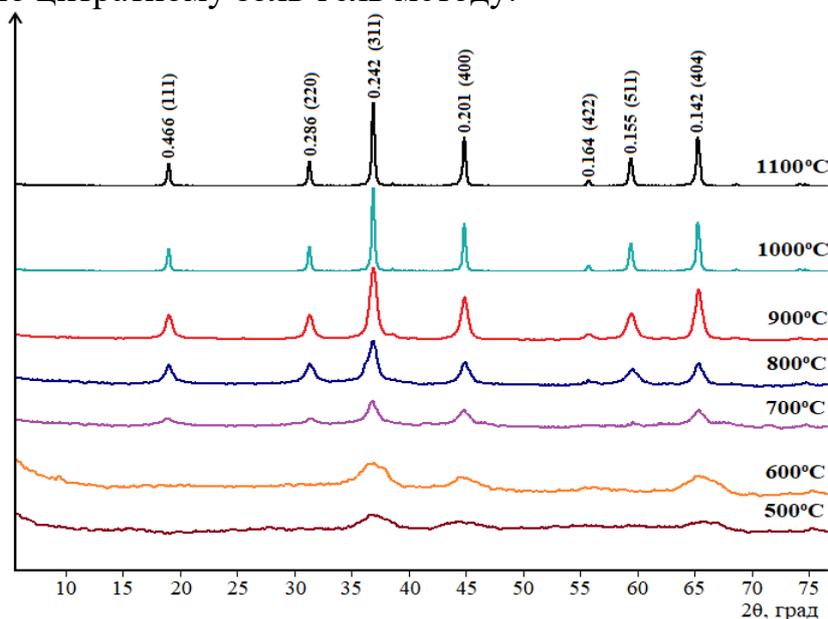


Рис.4.
Рентгенограммы образцов ксерогелей после термообработки в интервале 500–1100 °С с выдержкой 240 мин

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 4), при температуре 500–600 °С исследуемые образцы находятся преимущественно в аморфном состоянии, тогда как при 700 °С наблюдается начало формирования кристаллической фазы шпинели. При дальнейшем повышении температуры обжига до 800 °С отмечается увеличение интенсивности дифракционных пиков. В температурном интервале 900–1000 °С фиксируется формирование выраженной однофазной шпинели с характерными рефлексами (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), соответствующими данным картотеки JCPDS № 21–1152. Повышение температуры до 1100 °С приводит к дальнейшему возрастанию степени кристалличности и завершению процесса фазообразования шпинели.

СЭМ снимок, соответствующий термообработке при 900 °С, показывает агломераты первичных частиц размером менее 1 мкм с относительно гладкой поверхностью. Частицы имеют слабовыраженные границы, характерные для ранних стадий спекания. Межчастичная пористость сохраняется, что указывает на недостаточную температуру для значительной кристаллизации и роста зёрен. Повышение температуры термообработки до 1100 °С приводит к образованию более плотной структуры, увеличению размеров частиц и началу их сращивания. Полученные данные показали, что максимальное образование кристаллической фазы алюмомагнезиальной шпинели при использовании глиноземсодержащего отхода достигается при температуре 1100 °С с выдержкой в течение 240 мин.

С целью изучения влияния минерализующих добавок на снижение температуры синтеза шпинели и интенсификацию процессов фазообразования, исследования были продолжены с введением оксидов редкоземельных элементов (Eu_2O_3 , Nd_2O_3) в составе смеси $\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3$.

Кривые на графике показывают, что введение оксидов редкоземельных элементов способствует ускорению процессов фазообразования. Наибольшее положительное влияние оказывает добавка Eu_2O_3 в количестве 1,5 мас. % (рис. 3.14, кр.3), при которой степень образования шпинели достигает максимальных значений уже при температуре около 900 °С. С увеличением содержания Eu_2O_3 от 0,5 до 1,5 мас. % наблюдается систематический рост степени превращения при всех исследованных температурах.

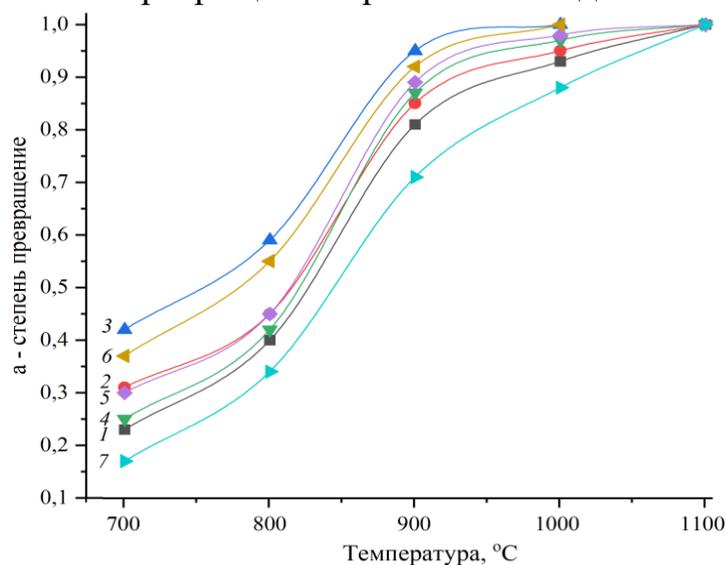
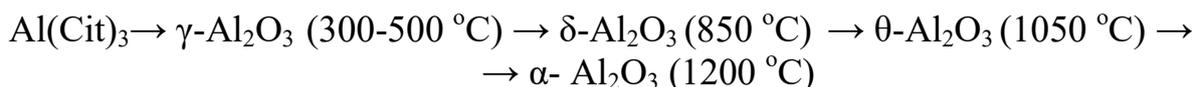


Рис.5. График влияния содержания Eu_2O_3 и Nd_2O_3 на степень кристаллизации алюмомагнезиальной шпинели в зависимости от температуры обжига:
 1) 0,5 Eu_2O_3 ; 2) 1,0 Eu_2O_3 ;
 3) 1,5 Eu_2O_3 ; 4) 0,5 Nd_2O_3 ;
 5) 1,0 Nd_2O_3 ; 6) 1,5 Nd_2O_3 ;
 7) без добавки

Введение оксидов редкоземельных элементов способствует повышенной эффективности формирования шпинельной фазы за счёт проявления эффекта Хедвалла, играющего важную роль в реакциях с участием Al_2O_3 , для которого характерен сложный полиморфизм. В состоянии полиморфного превращения Al_2O_3 решетка становится временно нестабильной, что способствует к повышению скорости реакции.



В процессе формирования алюмомагнезиевой шпинели катионы алюминия диффундируют значительно медленнее, чем катионы магния, поэтому целесообразно введение добавок, которые увеличивают концентрацию медленно диффундирующего иона, приводя к повышению скорости спекания. В этом случае ионы Nd^{3+} и Eu^{3+} замещают Al^{3+} в структуре шпинели, вызывая деформацию решетки из-за различных ионных радиусов, облегчающих перенос массы за счет диффузии в твердом состоянии. Параметр элементарной ячейки MgAl_2O_4 ($a=8,0780 \text{ \AA}$) при добавлении в состав шпинели оксида Eu_2O_3 в количестве 1,5 мас.% уменьшается до значения $8,0712 \text{ \AA}$. Но следует, отметить, что изменение времени выдержки и температуры существенно влияет на значение параметра элементарной ячейки (табл.1).

Для синтеза моноалюмината кальция золь-гель методом также использовались нитрат кальция и глиноземсодержащий отход ШГХК. Процесс синтеза осуществлялся аналогично методике, применённой при получении алюмомагнезиальной шпинели.

Таблица 1

Показатели параметры элементарной ячейки $MgAl_2O_4$ и $MgAl_2O_4 + 1,5$ мас.% Eu_2O_3 при различных температурах синтеза

Температура, °С / выдержка	Параметры элементарной ячейки	
	$MgAl_2O_4$, Å	$MgAl_2O_4 + 1,5$ мас.% Eu_2O_3 , Å
900/240 мин	8,0981	8,0910
1000/60 мин	8,0870	8,0801
1000/ 240 мин	8.0780	8,0712

Для изучения влияния исходных компонентов на структурообразование кристаллических фаз исследуемые образцы обжигали в температурном интервале 600–1100 °С с выдержкой 4 ч, затем проводили резкое охлаждение (закалку). Фазовый состав обожжённых образцов исследовали рентгенофазовым методом, и полученные результаты показали, что при температуре 600 °С наблюдалось начало образования моноалюмината кальция ($d = 0,467; 0,297; 0,251; 0,192$ нм) и промежуточного соединения маенита ($d = 0,244; 0,152$ нм). С повышением температуры до 800 °С наблюдалось интенсивное увеличение дифракционных линий моноалюмината кальция, а также маенита. Однако при дальнейшем повышении температуры до 1100 °С происходило интенсивное образование моноалюмината кальция за счёт уменьшения количества маенита, который предшествует его формированию.

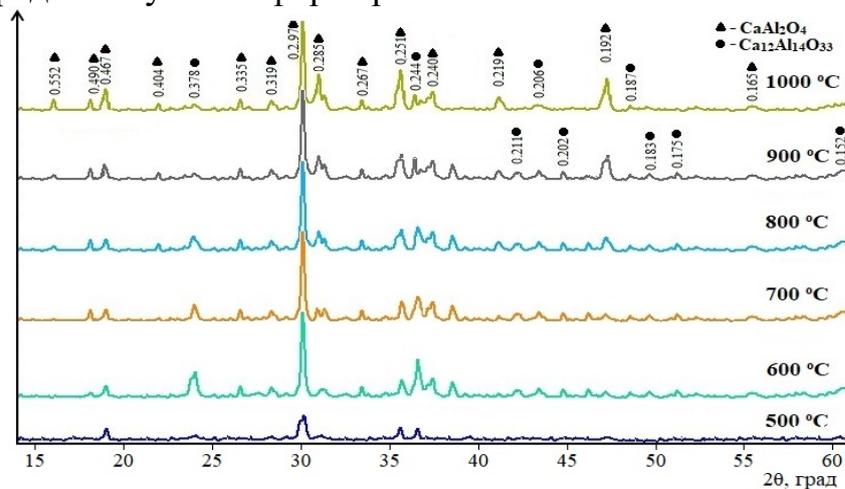


Рис. 6.
Рентгенограммы термообработанных образцов в интервале температур 600-1100 °С с выдержкой 4 ч

Из выше приведенных данных установлено, что для синтеза алюмината кальция с использованием глиноземсодержащего отхода требуется температура 1100 °С с выдержкой 4 ч. Для ускорения реакции фазообразования использованы различные оксидные соединения редкоземельных элементов, такие как оксид европия и неодима в качестве минерализующих добавок.

Результаты электронно-микроскопического анализа синтезированного моноалюмината кальция с легирующей добавкой 1,5 мас. % Eu_2O_3 показывают наличие хорошо формулированных структур кристаллов ярко выраженной призматической формы. Рентгенофазовым анализом определено, что при температуре обжига 1000 °С при выдержке 4 ч реакция структурообразования кристаллических фаз моноалюмината кальция полностью завершается.

Для изучения изоморфного замещения, образования твердых растворов и их физико-химических свойств в системе $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4$ также был синтезирован SrAl_2O_4 золь-гель методом. Рентгенофазовый анализ синтезированного образца при температуре 1100°C с выдержкой 4 ч (рис. 8) показал, что основной кристаллической фазой является SrAl_2O_4 (COD №96-200-2285) моноклинной структуры. Кроме того, на рентгенограмме зафиксированы слабые дифракционные максимумы, соответствующие фазе $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (COD №96-901-5879), что связано с присутствием незначительного количества вторичной фазы.

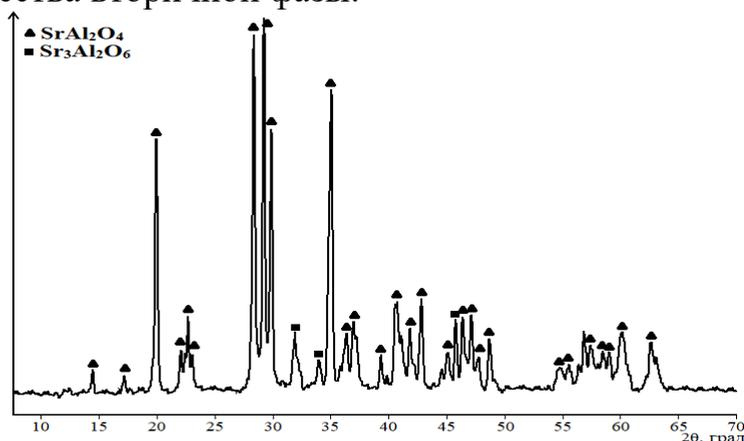


Рис. 8.
Рентгенограмма синтезированного образца при 1100°C с выдержкой 4 ч

В целом, полученные данные подтверждают преимущественное образование SrAl_2O_4 при синтезе золь-гель методом с использованием глиноземсодержащего отработанного катализатора.

В четвертый главе диссертации «Физико-химические и физико-механические свойства твердых растворов двойных систем. Фазообразование кристаллических структур MgAl_2O_4 с избытком MgO . Апробация результатов исследований при получении периклазо-шпинельных огнеупорных материалов» рассматриваются результаты исследования физико-химических свойств двойных систем $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-SrAl}_2\text{O}_4$, и построение диаграмм их фазовых взаимоотношений а также обсуждаются синтез, свойства и функциональные характеристики шпинели с избытком оксида магния при введении модифицирующих добавок TiO_2 , Cr_2O_3 , Na_2O , CaO и микрокремнезёма с использованием цитратного золь-гель метода.

Для получения твердых растворов и изучения условий образования изоморфных атомов составили ряд исходных составов из синтезированных золь-гель методом MgAl_2O_4 , CaAl_2O_4 и SrAl_2O_4 где в качестве исходных компонентов использованы глиноземсодержащий отход, а также соли магния, кальция и стронция. Однородность полученных образцов контролировалась рентгенофазовым и кристаллооптическим методом. Рентгенофазовое исследование образцов во всем концентрационном интервале показало, что при взаимодействии шпинели с моноалюминатом кальция при кристаллизации образуются твердые растворы кубической структуры в пределах состава $\text{Mg}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0,12$). В результате катионного изоморфного замещения Mg^{2+} на Ca^{2+} наблюдается незначительное увеличение параметра элементарной ячейки a : от $a = 0,8083$ нм (для чистого MgAl_2O_4) до $a = 0,8098$ нм при составе $\text{Mg}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$.

Из полученных результатов рентгенофазового анализа обожженных образцов (рис. 9) видно, что кристаллическая фаза от чистой шпинели до состава $Mg_{0,88}Ca_{0,12}Al_2O_4$ кристаллизуется в кубической сингонии. Образцы с составами от $Mg_{0,88}Ca_{0,12}Al_2O_4$ до $Mg_{0,09}Ca_{0,91}Al_2O_4$ представляют собой смесь кубических и моноклинных фаз. В образцах с составом от $Mg_{0,09}Ca_{0,91}Al_2O_4$ до чистого моноалюмината кальция формируется твёрдый раствор на основе $Ca_xMg_{1-x}Al_2O_4$ с моноклинной структурой. Рентгенофазовый анализ показал, что с увеличением содержания $CaAl_2O_4$ в составе твёрдого раствора $Mg_xCa_{(1-x)}Al_2O_4$ дифракционные максимумы смещаются в сторону меньших углов, что свидетельствует об увеличении параметров элементарной ячейки. Эвтектическая точка в данной системе наблюдается при составе $Mg_{0,07}Ca_{0,93}Al_2O_4$.

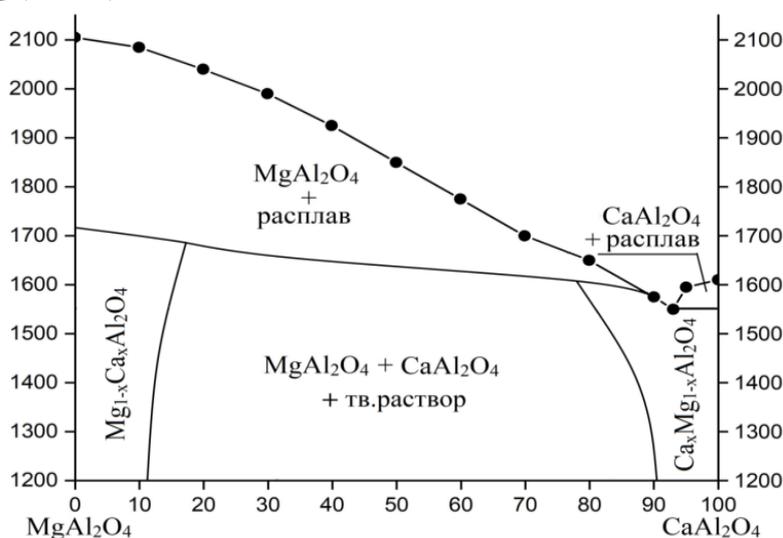


Рис.9. Диаграмма фазовых взаимоотношений системы « $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$ »

Учитывая структурное родство моноклинных форм $CaAl_2O_4$ и $SrAl_2O_4$, особое внимание уделяется возможности образования изоморфных твёрдых растворов, по диапазону растворимости ионов Sr^{2+} в решётке $CaAl_2O_4$, а также особенностям фазовых превращений при высокотемпературной термообработке. Подготовка смесей на основе $CaAl_2O_4$ и $SrAl_2O_4$, синтезированных золь-гель методом, осуществлялась по методике, аналогичной применённой при исследовании системы $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$.

Рентгенограммы термообработанных образцов системы $Ca_{1-x}Sr_xAl_2O_4$ при $1400^\circ C$ с выдержкой 6 ч демонстрируют структурные изменения при увеличении содержания Sr^{2+} от $x = 0$ до $x = 1$.

В образце $x = 0.125$ и $x = 0.25$ (б, в) наблюдается постепенное смещение дифракционных максимумов в область меньших углов 2θ , что указывает на расширение кристаллической решётки вследствие изоморфного замещения ионов Ca^{2+} более крупными ионами Sr^{2+} с сохранением основной фазы. При $x = 0.5$ (г) появляются характерные изменения формы и положения эффектов, отражающие начало фазового расслоения и формирование вторичной Sr-содержащей фазы. Для составов с $x = 0.75, 0.875$ и 1.0 (д, ж, з) регистрируются чёткие эффекты, соответствующие хорошо кристаллизованной фазе $SrAl_2O_4$ с моноклинной сингонией, что свидетельствует доминировании новой фазы (рис.9). Табл.2 дополняет эти наблюдения количественными характеристиками параметрами кристаллической решётки, также подтверждает фазовые изменения, фиксируемые на рентгенограммах.

Таблица 2

Рассчитанные параметры элементарной ячейки для соединений $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ при температуре 1400 °С с выдержкой 4 ч

Соединения	a (нм)	b (нм)	c (нм)	β (°)
CaAl_2O_4	0,8436	0,8816	0,5143	93,4050
$\text{Ca}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,8407	0,8800	0,5131	93,5200
$\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,8375*	0,8781*	0,5119*	93,5870*
	0,8819**	0,8331**	1,5291**	90,1840**
	0,5108***	-	0,8382***	-
$\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,8759	0,8198	1,5294	90,0070
	0,5095***	-	0,8331***	-
$\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,8725	0,8125	1,5236	90,0290
$\text{Ca}_{0,125}\text{Sr}_{0,875}\text{Al}_2\text{O}_4$	0,8706	0,8102	1,5214	90,0790
SrAl_2O_4	0,8675	0,8070	1,5183	90,1440

Примечание: * CaAl_2O_4 , моноклинная фаза, ** SrAl_2O_4 моноклинная фаза, *** гексагональная фаза

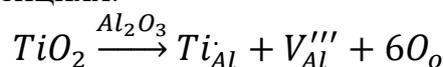
В рамках данного исследования осуществлён также синтез шпинели с введением избытка оксида магния (от 40 до 60 мас.%) с целью изучения влияния повышенного содержания MgO и модифицирующих добавок (TiO_2 , Cr_2O_3 , CaO , Na_2O , SiO_2) на процессы фазообразования, прочностные характеристики и огнеупорные свойства полученного материала. Проведено сравнительное исследование влияния указанных добавок, учитывающее их ионные радиусы, валентность и специфическое воздействие на процессы кристаллизации, уплотнения и формирования структуры MgAl_2O_4 с избытком MgO . Следует отметить, что в качестве добавок SiO_2 использованы микрокремнезем (МК) АО «Узметкомбинат». Все модифицирующие добавки вводили в количестве 1–3 мас.% сверх 100 мас.% основной шихты табл. 3.

Таблица 3

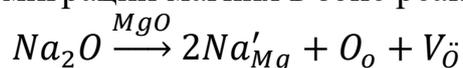
Шихтовые составы периклазошпинельных огнеупорных образцов с модифицирующими добавками

Компоненты	Наименование образца и количество компонентов, масс %								
	ПШО-1	ПШО-2	ПШО-3	ПШО-4	ПШО-5	ПШО-6	ПШО-7	ПШО-8	ПШО-9
MgO	40	40	40	50	50	50	60	60	60
Al_2O_3	60	60	60	50	50	50	40	40	40
TiO_2	3	2	2	3	2	2	3	2	2
Cr_2O_3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Na_2O	1	1	-	1	1	-	1	1	-
CaO	1	2	3	1	2	3	1	2	3
МК	1	2	2	1	2	2	1	2	2

Каждая из использованных добавок оказывает специфическое влияние на фазообразование и микроструктуру алюмомагнезимальной шпинели. Введение TiO_2 приводит к замещению ионов Al^{3+} более крупными ионами Ti^{4+} в октаэдрических позициях.



Введение Na_2O , напротив, замедляет диффузию ионов Mg^{2+} . Ионы Na^+ частично замещают Mg^{2+} , вызывая образование кислородных вакансий и тем самым снижая скорость миграции магния в зоне реакции.



Оксиды Ca^{2+} , Si^{4+} способны снижать температуру спекания и улучшать уплотнение за счёт образования стеклообразных промежуточных фаз, а Cr_2O_3 стабилизирует структуры и повышает огнеупорность.

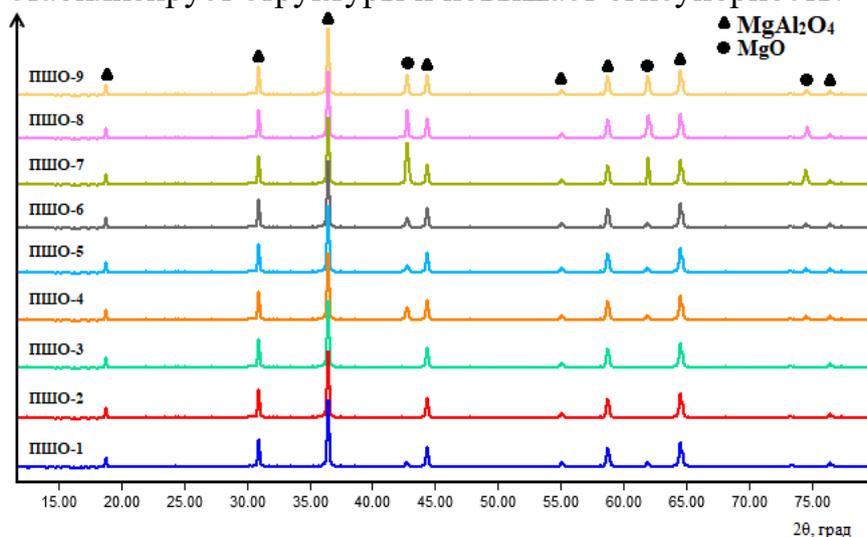


Рис.10.
Рентгенограммы синтезированных образцов MgAl_2O_4 с избытком оксида магния и добавлением модифицирующих оксидов, термообработанного при 1450°C с выдержкой 4 ч

Рентгенофазовый анализ показал, что основной фазой во всех образцах является шпинель MgAl_2O_4 . Наиболее полное её формирование наблюдается при соотношении $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 40:60$ и содержании модифицирующих оксидов (TiO_2 , Na_2O) до 2–3 мас.%. При увеличении содержания MgO до 60 мас.% фиксируется остаточная фаза периклаза, однако применение комплекса добавок (TiO_2 , Cr_2O_3 , CaO , Na_2O , SiO_2) способствует снижению его содержания, активируя процессы фазообразования шпинели.

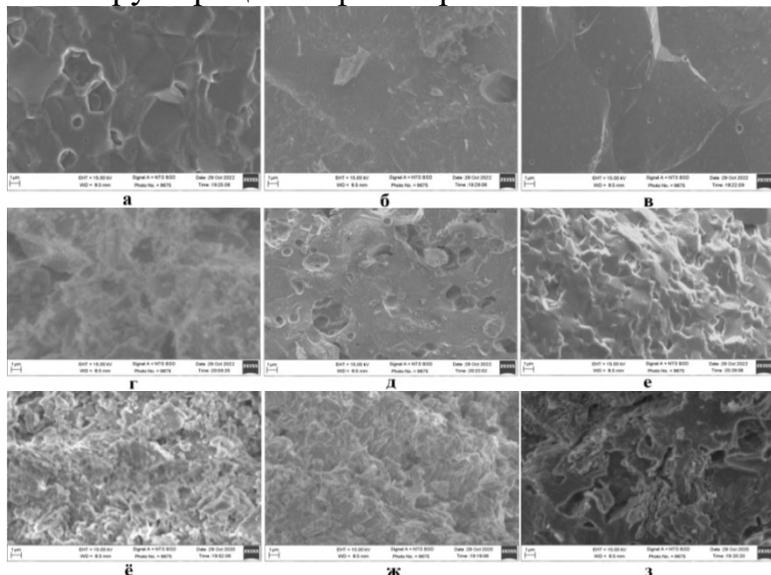


Рис.11. СЭМ-микроснимки обожженных (1450°C , 4 ч) образцов MgAl_2O_4 с избытком MgO и добавлением модифицирующих оксидов:
а) ПШО-1; б) ПШО-2;
в) ПШО-3; г) ПШО-4;
д) ПШО-5; е) ПШО-6;
ё) ПШО-7; ж) ПШО-8;
з) ПШО-9

СЭМ-исследование ксерогелей MgAl_2O_4 с избытком MgO и модифицирующими добавками, термообработанных при 1450°C , выявило выраженные различия в микроструктуре образцов. Образцы ПШО-2 и ПШО-3 характеризуются высокой плотностью и однородной структурой, свидетельствующей о максимальной степени спекания. В образцах ПШО-1 и ПШО-6 отмечены зернистая и волокнистая текстура с пористостью средней степени. Наименее плотной оказалась структура ПШО-7, тогда как в образце ПШО-9, несмотря на низкую плотность, наблюдается равномерная пористость и чётко развитая кристаллическая текстура, что делает его морфологически оптимальным среди пористых образцов.

На основе полученных результатов были выбраны составы ПШО-7, ПШО-8 и ПШО-9 для определения их физико-механических и технологических свойств в производственных условиях СП «Бекабад-Огнеупор».

Таблица 4

Физико-механические и технологические свойства образцов из опытных масс обожженных при температуре 1450°C

Наименование показателей	ТУ 1572-023-05802299-2001 для марки «ПШО»	Наименование масс		
		ПШО-7	ПШО-8	ПШО-9
MgO, в пределах, %	55-70	60	60	60
Al ₂ O ₃ , в пределах, %	20-40	40	40	40
Fe ₂ O ₃ , не более, %	0,5	0,01	0,01	0,01
SiO ₂ , не более, %	2,5	-	1	2
Огнеупорность, °С, не менее	1700	1750	1770	1800
Предел прочности при сжатии после обжига, Н/мм ² , не менее	50	52,0	57,0	64,0
Открытая пористость, %, не более	18	16,0	14,0	11,0
Термическая стойкость (1300 °С - вода), теплосмен, не менее	3	3	3	4

Из результатов, представленных в табл. 4, установлено, что все исследованные образцы характеризуются высокими физико-механическими и технологическими показателями, соответствующими установленным требованиям ТУ 1572-023-05802299-2001.

В пятой главе «Синтез, функциональные свойства, физико-химическое исследование твердых растворов и кинетика фазообразования в чёрных пигментах шпинельной структуры. Обсуждение и рекомендации полученных результатов исследований» представлены результаты изучения процессов синтеза, фазообразования, изоморфных замещений и цветообразования в керамических пигментах шпинельной структуры, полученных золь-гель методом на основе оксидов Mg, Al, Co, Fe и Mn, а также данные опытно-производственных испытаний.

Синтез керамических пигментов шпинельной структуры, содержащих хромофорные оксиды (CoO, Fe₂O₃, Mn₂O₃), (общей формулы (Mg_{1-x}Co_x)(Al_{2-(y+z)}Fe_yMn_z)₂O₄, где: x=0,1-0,5; y=0,1-1,0; z=0,1-0,2) осуществлялся золь-гель методом с использованием водорастворимых нитратных солей металлов и глиноземсодержащего отхода катализатора.

В табл. 5 представлен компонентный состав, рентгеновские параметры и цвета полученных образцов (Mg_{1-x}Co_x)Al_{2-(y+0,2)}Fe_yMn_{0,2}O₄ где варьировалось содержание Fe₂O₃ (y = 0,2-0,8) и CoO (0,2-0,5 моль) и при постоянных концентрациях Mn₂O₃ (0,2 моль). С увеличением доли Fe₂O₃, который приводит к последовательному росту параметра элементарной ячейки от 8,0795 до 8,1602 Å, что обусловлено замещением ионов Al³⁺ более крупными ионами Fe³⁺ в октаэдрических позициях шпинельной решётки. Одновременно отмечено изменение цветовой характеристики пигментов от зеленовато-чёрного оттенка при низком содержании железа до глубокого чёрного и чёрного с коричневатым оттенком при его высокой концентрации.

С увеличением содержания кобальта в структуре также наблюдается рост параметров элементарной ячейки, что свидетельствует о формировании твёрдого раствора с участием ионов Co^{2+} . Наиболее крупный параметр решётки (8,1602 Å) зафиксирован для состава $(\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{Al}_{1.0}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$, что позволяет считать его оптимальным с точки зрения цветовой насыщенности и структурной стабильности при температуре синтеза 1300 °С.

Таблица 5

Рентгеновские параметры и цвета полученных образцов пигментов $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)(\text{Al}_{2-(y+z)}\text{Fe}_y\text{Mn}_z)_2\text{O}_4$ при температуре 1300 °С с выдержкой 4 ч

Составы образцов	Индекс Миллера hkl	Межплоткостные расстояния (d, Å)	Параметр элементарной ячейки, Å	Цвет
MgAl_2O_4	311	2,4361	8,0795	
$(\text{Mg}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{Al}_{1.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$	311	2,4408	8,0951	
$(\text{Mg}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{Al}_{1.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$	311	2,4427	8,1014	
$(\text{Mg}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{Al}_{1.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$	311	2,4463	8,1133	
$(\text{Mg}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{Al}_{1.0}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$	311	2,4494	8,1236	
$(\text{Mg}_{0.7}\text{Co}_{0.3})\text{Al}_{1.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$	311	2,4443	8,1068	
$(\text{Mg}_{0.7}\text{Co}_{0.3})\text{Al}_{1.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$	311	2,4472	8,1164	
$(\text{Mg}_{0.7}\text{Co}_{0.3})\text{Al}_{1.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$	311	2,4496	8,1243	
$(\text{Mg}_{0.7}\text{Co}_{0.3})\text{Al}_{1.0}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$	311	2,4531	8,1360	
$(\text{Mg}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{Al}_{1.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$	311	2,4468	8,1151	
$(\text{Mg}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{Al}_{1.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$	311	2,4497	8,1247	
$(\text{Mg}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{Al}_{1.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$	311	2,4522	8,1330	
$(\text{Mg}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{Al}_{1.0}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$	311	2,4558	8,1449	
$(\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{Al}_{1.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$	311	2,4495	8,1240	
$(\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{Al}_{1.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$	311	2,4524	8,1336	
$(\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{Al}_{1.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$	311	2,4565	8,1472	
$(\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{Al}_{1.0}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$	311	2,4604	8,1602	

На основе полученных экспериментальных данных в оксидной системе $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--CoMn}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ были построены диаграммы цветообразования в зависимости от фазовых превращений (рис. 12), отражающие влияние компонентного состава на формирование шпинельной структуры и оптические характеристики пигментов.

Диаграмма (рис. 12) отражает три характерные области образования твердых растворов шпинельной структуры. $(\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Fe}_{2-(y+z)}\text{Al}_y\text{Mn}_z)\text{O}_4$ в области систем $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--MgAl}_2\text{O}_4$, где происходит изоморфное замещение $\text{Co}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ и частично Mn^{3+} с постепенным осветлением цвета, $(\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Mn}_{2-(y+z)}\text{Fe}_y\text{Al}_z)\text{O}_4$ в области $\text{CoMn}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$, где наблюдается затемнение от коричневатого к насыщенному чёрному и $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)(\text{Al}_{1-(y+z)}\text{Mn}_y\text{Fe}_z)\text{O}_4$ по направлению $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--CoMn}_2\text{O}_4$, охватывающим зону многокомпонентных шпинелей с варьируемой окраской от зелёных до буро-чёрных тонов.

Построенная диаграмма позволяет управлять цветом и фазовым составом пигментов, что имеет важное значение для разработки термостойких керамических материалов с прогнозируемыми оптическими свойствами.

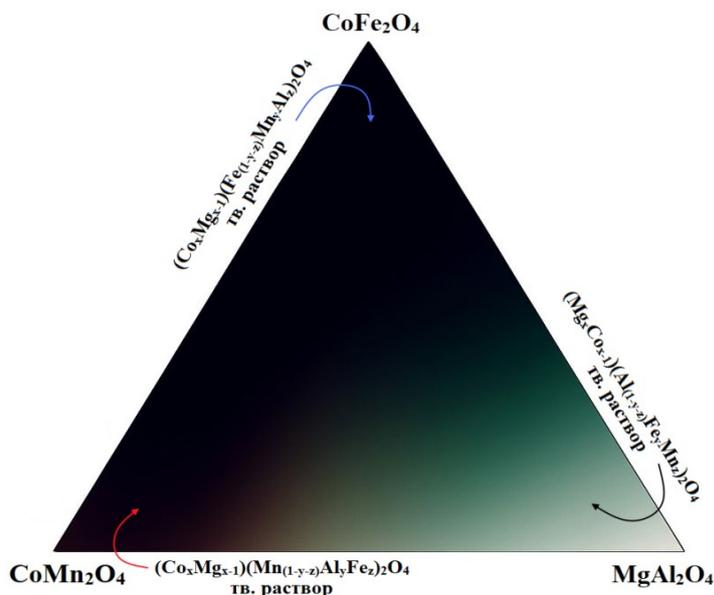


Рис. 12. Диаграмма цветобразования в зависимости от фазовых превращений в тройной системе « $MgAl_2O_4 - CoMn_2O_4 - CoFe_2O_4$ »

Для снижения температуры синтеза керамических пигментов были использованы минерализующие добавки $CaCl_2$ и CaF_2 . В целях подбора оптимального состава синтезированные образцы обжигались в температурном интервале 1200–1300 °С. Установлено, что пигмент состава $(Mg_{0,5}Co_{0,5})Al_{1,0}Fe_{0,8}Mn_{0,2}O_4$, синтезированный при температуре 1200 °С, обладает наилучшими физико-химическими характеристиками и демонстрирует высокую интенсивность окраски.

В последующих экспериментах для снижения температуры формирования кристаллической фазы шпинели были дополнительно введены $CaCl_2$ и CaF_2 в качестве активных минерализаторов.

Результаты рентгенофазовых анализов показали, что при температуре 1100 °С наилучшие результаты демонстрирует добавка 2-3 мас.% CaF_2 , обеспечивающая наиболее узкие и интенсивные дифракционные пики, свидетельствующие о высокой степени кристалличности. Повышение температуры обжига (рис.13) до 1150 °С приводит к существенному увеличению степени кристалличности во всех образцах, однако различия в активности добавок сохраняются. При 1150 °С образец с добавкой 3 мас.% $CaCl_2$ достигал уровня кристаллизации, близкого к образцам, содержащим 2–3 мас.% CaF_2 , что свидетельствует об усилении минерализующего действия $CaCl_2$.

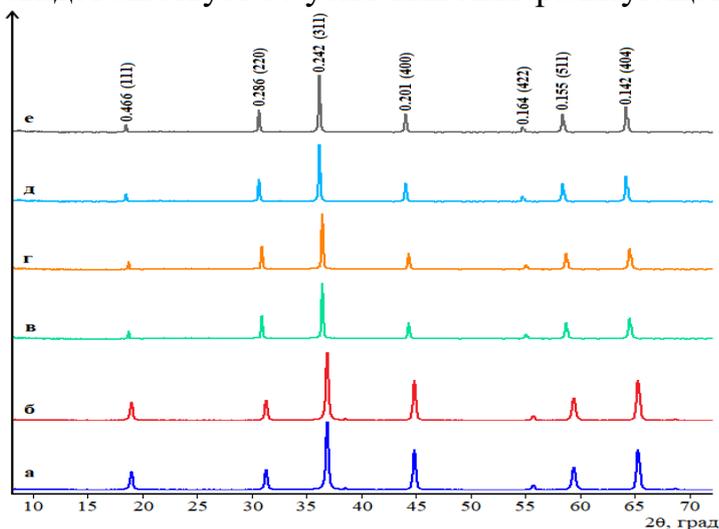


Рис.13. Рентгенограммы синтезированных пигментов с различным содержанием минерализаторов после термообработки при 1150 °С в течение 4 часов:
 а) 1% $CaCl_2$ б) 2% $CaCl_2$
 в) 3% $CaCl_2$ г) 1% CaF_2
 д) 2% CaF_2 е) 3% CaF_2

СЭМ снимки показывают, что в образцах с добавлением 2% CaF_2 и 3% CaCl_2 наблюдается чётко выраженная кристаллоформенность частиц. Зерна имеют хорошо очерченные границы, индивидуально различимы, слабо спечены между собой, что указывает на завершённый кристаллический рост при сохранении микроструктурной раздельности. В отличие от них, в образце с 3% CaF_2 наблюдается более плотная и агломерированная структура, это свидетельствует о более интенсивном процессе спекания и укрупнения частиц, что приводит к потере индивидуальности

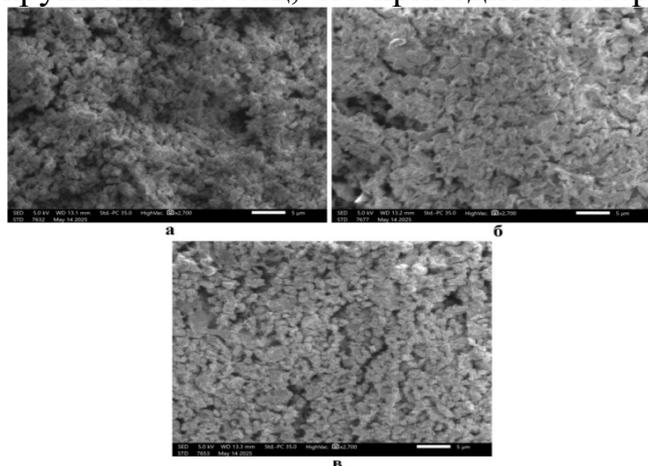


Рис.14. СЭМ микроснимки синтезированных пигментов с различным содержанием минерализаторов после термообработки при 1150 °С в течение 4 часов:

*а) 2% CaF_2 б) 3% CaF_2
в) 3% CaCl_2*

Фторсодержащие добавки проявили высокую минерализующую активность при низких температурах и концентрациях, однако с учётом их токсичности для промышленного применения был выбран состав с добавлением 3 мас.% CaCl_2 , обеспечивающий сопоставимые фазовые и оптические характеристики при температуре обжига 1150°С.

В заводской лаборатории СП «ART GLOSS GALLERY» были проведены испытания технологических и физико-механических характеристик образцов керамических плиток, глазурированных с использованием синтезированного чёрного пигмента шпинельной структур. Результаты определения физико-механических характеристик, предварительно синтезированных образцов пигментов золь-гель методом в лабораторных условиях приведены в табл.6.

Таблица 6

Физико-механические характеристики синтезированных образцов пигментов

Характеристики	По ТУ 2364-001-03987751-94	Показатели образца
Укрывистость, г/м^2 , не более	15	13,9
Массовая доля веществ, растворимых в воде, %, не более	0,5	0,27
рН водной суспензии	4,5-7,0	6,7
Остаток после мокрого просеивания на сите с сеткой 0063, %, не более	0,01	0,01
Остаток после сухого просеивания на сите с сеткой 0063, %, не более	0,05	0,01
Диспергируемость за 30 мин, мкм, не более	15	0,25
Цвет	черный	черный

Результаты визуального анализа показали, что полученные керамические глазурованные плитки (рис. 5.16) обладают ровной, глянцевой и однородной поверхностью без видимых дефектов, таких как пузыри, пятна, цеки, растрескивания или искажения. Покрытие отличается высокой декоративной однородностью и соответствует эстетическим требованиям, предъявляемым к отделочным керамическим материалам.

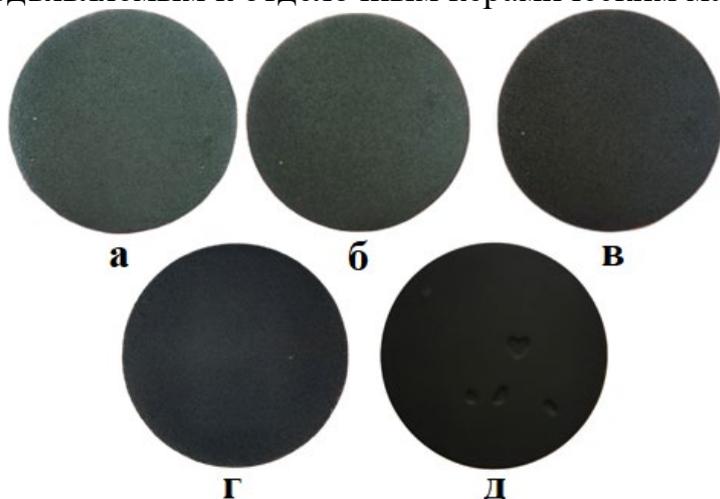


Рис.16. Внешний вид образцов глазурованных плиток с различным содержанием чёрного пигмента
а) 1,0 % б) 1,5 % в) 2,0 %
г) 2,5 % д) 3,0 %

Таким образом, в результате апробации опытно-производственных испытаний керамических плит, глазурованных с использованием синтезированного пигмента шпинельной структуры $(Mg_{0.5}Co_{0.5})Al_{1.0}Fe_{0.8}Mn_{0.2}O_4$, модифицированного 3 мас.% $CaCl_2$, были получены положительные результаты. Установлено, что разработанные керамические пигменты обеспечивают стабильную цветовую окраску и высокое качество глазурованной поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Комплексно изучены химико-минералогические составы и физико-химические свойства глинозёмсодержащих отходов Шуртанского ГКМ, микрокремнезёма АО «Узметкомбинат» и образцов, синтезированных на их основе золь-гель методом, а также определены механизмы и кинетика высокотемпературного фазообразования с использованием современных методов физико-химических исследований.
2. Выявлено влияние растворимых соединений алюминия, магния, кальция, стронция и глинозёмсодержащего отхода на синтез, кинетику и механизм реакции фазообразования при спекании моноалюминатов магния, кальция и стронция в интервале температур 500–1100 °С. Установлено, что моноалюминат магния формируется без образования промежуточного соединения, моноалюминат кальция через промежуточную фазу минерала маенита, а моноалюминат стронция с образованием трёхстронциевого алюмината.
3. Установлено, что полное формирование кристаллических фаз алюмомагнезиальной шпинели, а также моноалюминатов кальция и стронция при использовании глинозёмсодержащего отхода достигается при температуре 1100 °С и выдержке в течение 4 часов. При добавлении 1,5 мас.% оксида европия температура завершения формирования

- шпинели снижается до 1000 °С при выдержке 1 ч, тогда как для моноалюмината кальция данный процесс завершается при той же температуре со значением времени выдержки 4 ч.
- Исследованы физико-химические свойства двойных систем $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$ - $SrAl_2O_4$ и построены диаграммы их фазовых взаимоотношений.
 - Выявлены закономерности влияния увеличения содержания оксида магния в составе до 40 % на полное формирование кристаллической фазы $MgAl_2O_4$, а также на улучшение физико-технических и технологических свойств при комплексном использовании модифицирующих добавок (в мас. %: TiO_2 –1-3; Cr_2O_3 –1-3; Na_2O –1-2; CaO –2-3; микрокремнезём – 1-2).
 - Установлено, что при содержании 40 мас.% оксида магния и 60 мас.% оксида алюминия в составе синтезированной шпинели, а также при введении добавок (в мас.%: TiO_2 – 2; Cr_2O_3 – 3; CaO – 3; микрокремнезём – 2), шпинельная фаза полностью формируется без образования промежуточной фазы периклаза при температуре 1100 °С. С увеличением содержания оксида магния до 60 мас.% и повышение температуры обжига до 1450 °С приводит к увеличению плотности до 3600 кг/м³, прочности – до 64 МПа и огнеупорности – свыше 1800 °С.
 - Определено, что полученные образцы шпинели с избытком оксида магния (до 32 %) являются высокотемпературными (свыше 1800 °С) и рекомендованы для получения перилазошпинельного огнеупора с заданными физико-механическими характеристиками.
 - Изучен механизм изоморфных замещений катионов, $Mg^{2+} \leftrightarrow Co^{2+}$, $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$, $Al^{3+} \leftrightarrow Mn^{3+}$ при синтезе керамических пигментов при температурном интервале 1000-1300°С, а также определены их оптимальные параметры синтеза и закономерности образования твердых растворов при высокотемпературной термообработке;
 - Исследованы физико-химические свойства синтезированных шпинельных твердых растворов и доказано изменение параметра элементарной ячейки от 8,0796 Å для чистого шпинеля ($MgAl_2O_4$) до 8,1602 Å для твёрдого раствора ($(Mg_{0.5}Co_{0.5})Al_{1.0}Fe_{0.8}Mn_{0.2}O_4$) в процессе синтеза керамических пигментов.
 - Определено образование непрерывных твердых растворов шпинельной структуры в результате термообработки и кристаллизации тройной системы « $MgAl_2O_4$ – $CoFe_2O_4$ – $CoMn_2O_4$ », построены диаграммы фазовых взаимоотношений и цветообразования на их основе.
 - Определена насыщенность цвета и термическая устойчивость керамических пигментов, синтезированных с использованием глиноземсодержащего отхода.
 - Обоснована возможность использования полученных шпинельных керамических пигментов в составе глазурей для облицовочных керамических плит.

**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

KHOMIDOV FAKHRIDDIN GAFUROVICH

**SOLID SOLUTIONS AND PHASE RELATIONSHIPS OF (Mg, Ca, Sr)
ALUMINATES WITH SPINEL STRUCTURE CONTAINING (Mn, Fe, Co)
OXIDES SYNTHESIZED BY SOL-GEL METHOD**

02.00.15 - Technology of silicate and refractory non-metallic materials

**DISSERTATION ABSTRACT
of the doctor of science (DSc) in chemical sciences**

Tashkent-2025

The dissertation subject of Doctor of Science (DSc) is registered at Supreme Attestation Commission the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan in number B2025.2.DSc/K225.

The dissertation has been prepared at the Institute of General and Inorganic Chemistry.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (uzbek, russian, english (resume)) on the scientific website page of the Scientific Council www.ionx.uz and on the information of «ZiyoNet» information and educational portal www.ziynet.uz.

Scientific adviser: **Kadyrova Zulayho Raimovna**
doctor of chemical sciences, professor

Official opponents: **Zakirov Bakhtiyor Sabirdjanovich**
doctor of chemical sciences, professor

Daminova Shakhlo Sharipovna
doctor of chemical sciences, professor

Sabirov Bakhtiyor Tokhtayevich
doctor of technical sciences, senior researcher

Leading organization: **Navoi State University of Mining and Technologies**

The defense will take place “29” October 2025 at 14⁰⁰ o'clock at the meeting of scientific council No. DSc.02/05.05.2023.K/T.35.02 at the Institute of General and Inorganic Chemistry at the address: (Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulugbek St., 77-a. Tel.: (+99871) 262-56-60, fax: (+99871) 262-79-90, e-mail: ionx@academy.uz).

The dissertation can be found at the information and resource center of the Institute of General and Inorganic Chemistry (indicated under the number 90). (Address: 100170, Tashkent city, Mirzo Ulugbek street, 77-a. Tel./fax: (+99871) 262-56-60, (+99871) 262-79-90), e-mail: ionx@academy.uz.

The abstract of the dissertation was sent out “16” October 2025.
(registry of the mailing protocol № 90 dated “16” October 2025).



N.H. Usanbaev

Chairman of the one-time scientific council
for the award of an academic degree,
Doctor of Technical Sciences, prof.

J.S. Shukurov

Scientific secretary of the one-time scientific
council for the award of an academic degree,
Doctor of Technical Sciences, prof.

Sh.S. Namazov

Chairman of a one-time scientific seminar
with a one-time scientific council for the award scientific degree,
Doctor of Technical Sciences, prof., academician

INTRODUCTION (Abstract of DSc thesis)

The aim of the research work is to synthesize, by the sol-gel method, solid solutions of magnesium, calcium, and strontium aluminates with a spinel structure containing manganese, iron, and cobalt oxides, as well as to determine their phase relationships.

The objects of the study are alumina-containing waste from the Shurtan gas chemical complex, microsilica from JSC "Uzmetkombinat", experimental samples of synthesized monoaluminates of magnesium, calcium, and strontium, as well as cobalt ferrites and manganates obtained from water-soluble metal salts, and the solid solutions based on them formed during high-temperature sintering.

The scientific novelty of dissertational research:

the feasibility of using alumina-containing waste for the low-temperature sol-gel synthesis of MgAl_2O_4 , CaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 , as well as CoFe_2O_4 and CoMn_2O_4 in the temperature range of 900–1100 °C has been substantiated;

the effect of water-soluble salts of magnesium, calcium, strontium, iron, manganese, cobalt, and alumina-containing waste on the synthesis of solid solutions with a spinel structure has been revealed, and the kinetics and mechanism of crystalline phase formation during firing in the temperature range of 500–1300 °C have been established;

the dependence of the “composition–structure–dispersion–property” relationship on temperature and on the concentration ranges of mineralizing additives during the synthesis of MgAl_2O_4 and its solid solutions with CoFe_2O_4 and CoMn_2O_4 having a spinel structure has been determined;

it has been proven that complete formation of the crystalline phases MgAl_2O_4 , CaAl_2O_4 , and SrAl_2O_4 occurs when using alumina-containing waste at a temperature of 1100 °C with a holding time of 4 hours. Moreover, the introduction of 1.5 wt.% europium oxide reduces the temperature required for the complete formation of the crystalline phases MgAl_2O_4 and CaAl_2O_4 from 1100 °C to 1000 °C with a holding time of 1 hour;

the regularities of the influence of increasing MgO content from 27.8 wt.% to 40 wt.% on the complete formation of the MgAl_2O_4 crystalline phase have been revealed, as well as the improvement of physico-technical and technological properties when introducing modifying additives (wt.%): TiO_2 – 1–3, Cr_2O_3 – 1–3, Na_2O – 1–2, CaO – 2–3, and microsilica – 1–2;

it has been proven that the complete formation of the MgAl_2O_4 crystalline phase occurs when modifying additives are introduced in the following amounts (wt.%): TiO_2 – 2, Cr_2O_3 – 3, CaO – 3, and microsilica – 2, under conditions of an excess of magnesium oxide up to 40 wt.% and heat treatment at 1100 °C;

an increase in material density up to 3600 kg/m³, strength up to 64 MPa, and refractoriness above 1800 °C has been established with an increase in MgO content up to 60 wt.% and a firing temperature of 1450 °C;

the mechanisms of isomorphic substitutions of cations $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ and $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Sr}^{2+}$ in the binary systems “ MgAl_2O_4 – CaAl_2O_4 ” and “ CaAl_2O_4 – SrAl_2O_4 ,” as well as $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$, $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$, and $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ in the ternary “ MgAl_2O_4 – CoFe_2O_4 – CoMn_2O_4 ” system, have been established, and the optimal synthesis parameters and the regularities of solid-solution formation during high-temperature heat treatment have also been determined;

it has been proven that the lattice parameter changes from 8.0796 Å for pure spinel (MgAl_2O_4) to 8.1602 Å for the solid solution ($(\text{Mg}_{0,5}\text{Co}_{0,5})\text{Al}_{1,0}\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_4$) during the synthesis of ceramic pigments;

the thermal stability (up to 1350 °C) of black ceramic pigments synthesized on the basis of spinel solid solutions using alumina-containing waste has been determined.

Implementation of the research results. Based on the obtained scientific results from the study of solid solutions and phase relationships of magnesium, calcium, and strontium aluminates with a spinel structure containing manganese, iron, and cobalt oxides synthesized by the sol-gel method:

the sol-gel synthesis of multicomponent oxide compounds using water-soluble salts of alkaline-earth and chromophore metals, as well as alumina-containing wastes, along with the processes of structure formation during low-temperature firing and the kinetics of phase formation, has been used as reference material for the state-funded research project “Development of energy- and resource-efficient compositions and technologies for producing silicate and functional materials for construction and technical applications” (Certificate of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, No. 4/1255-1154 dated May 12, 2025). As a result, scientifically substantiated fundamental information has been obtained on the synthesis, isomorphism, phase relationships, and crystallization of solid solutions with spinel structure;

the obtained data on the physicochemical properties of spinel synthesized by the sol-gel method with the introduction of Eu_2O_3 and Y_2O_3 , as well as the regularities of its crystalline phase formation during heat treatment, were used for physicochemical studies of similar spinel compounds, and the results of these studies were published in three international scientific journals with a high impact factor (Environmental Science and Pollution Research (2025, Vol. 32, pp. 9593–9613, impact factor 5.8), Russian Journal of Inorganic Chemistry (2024, Vol. 69, Issue 3, impact factor 1.8), and Inorganic Materials (2024, Vol. 60, Issue 6, impact factor 0.9)). As a result, this made it possible to synthesize new types of materials with a spinel structure and characterize their physicochemical properties;

the composition of the periclase–spinel refractory material developed through modification using TiO_2 , Cr_2O_3 , CaO , and microsilica with the introduction of an excess amount of magnesium oxide has been included in the list of promising developments to be implemented in 2026–2027 at JV “Bekabad-Ogneupor” (Certificate of JV “Bekabad-Ogneupor” No. 87 dated May 21, 2025). As a result, it became possible to obtain periclase-spinel refractory materials that meet the requirements of current technological regulations;

the composition of the ceramic pigment developed on the basis of spinel solid solutions using alumina-containing waste for the preparation of colored glazes has been included in the list of promising developments to be implemented in 2026–2027 at the JV “ART GLOSS GALLERY” (Certificate of JV “ART GLOSS GALLERY” No. 10/II 2025-4 dated April 15, 2025). As a result, the possibility of producing high-demand spinel-structured ceramic pigments for glazes of facing tiles has been ensured.

The structure and volume of the thesis. The structure of the dissertation consists of an introduction, five chapters, a conclusion, a list of references, and appendices. The total length of the dissertation is 200 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Chen D., Zhou Y., Mao L. Mechanically robust and thermally insulating alumina aerogels synthesized from coal gangue with ceramic fiber reinforcement. *Ceramics International*. 2025. Available online. WoS (1), Scopus (3) – Q1, IF-5.6.
2. Хомидов Ф. Г., Хонимкулов Ж. А., Кадырова З. Р. Гематитовая руда Кызылташского месторождения – перспективное сырье для керамического пигмента // *Стекло и керамика*. 2025. Т. 98, № 7. С. 59 – 66. ResearchBib (14)
3. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р., Хонимкулов Ж.А. Исследование химико-минералогического состава гематита Кызылташского месторождения для получения пигментов // *Узбекский химический журнал*. 2025. №1. С.20-24. (02.00.00, №6).
4. Хомидов Ф.Г. Золь-гель синтез моноалюмината кальция на основе соединений алюминия и кальция // *Узбекский химический журнал*. 2024. №4. С.48-52. (02.00.00, №6).
5. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R. Sol-gel synthesis and effects of neodymium and europium oxides on the structuring of calcium monoaluminate // *Glass and Ceramics*, 2024, Vol. 80, Nos. 11-12, P.529-534. WoS (1), Scopus (3) – IF-0,6.
6. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Kodirova U.A. Synthesis of Ceramic Pigments with Willemite Structure and Their Use for Blue Glazes // *Glass and Ceramics*, 2024, Vol. 80, Nos. 11-12, P.529-534. WoS (1), Scopus (3) – IF-0,6.
7. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Usmanov Kh.L., Niyazova Sh.M., Khonimkulov J.A. Sol-gel synthesis in the CaO-Al₂O₃ system using alumina-containing waste // *The American journal of applied sciences*, 2024, Vol.06. Iss.06. P.7-11. ResearchBib (14), IF-11,70.
8. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Usmanov Kh.L., Niyazova Sh.M. Sol-gel synthesis of magnesium aluminate spinel as influenced by Y₂O₃ and Eu₂O₃ additions // *Inorganic materials*. 2023. Vol.59. No.6. P.627-632. WoS (1), Scopus (3) – IF-0,7.
9. Khomidov F.G., Usmanov Kh.L., Kadyrova Z.R. Structure formation and properties of a porous fillers based on man-made waste // *Refractories and Industrial Ceram.* 2023, Vol. 63, No.6, P. 624-627. Scopus (3) – IF-0,4.
10. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р. Применение золь-гель метода в нанотехнологии при синтезе полиоксидных систем щелочноземельных элементов // *Узбекский химический журнал. Специальный выпуск*. 2023. С.28-34. (02.00.00, №6).
11. Хомидов Ф.Г., Қодирова З.Р., Усманов Х.Л. Золь-гель синтез моноалюмината стронция использованием отработанного

- глиноземсодержащего катализатора // Ёш олимлар ахборотномаси, 2023, Махсус сон, 56-59 б. (ОАК Rayosatining 2023 yil 30 noyabrdagi 346-son qarori)
12. Хомидов Ф.Г., Қодирова З.Р., Усманов Х.Л. Монокальций алюминатининг золь-гель синтезида кристалл фаза ҳосил бўлиш кинетикаси // Ёш олимлар ахборотномаси, 2023, №4(4), 31-34 б. (ОАК Rayosatining 2023 yil 30 noyabrdagi 346-son qarori)
 13. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Usmanov Kh.L., Niyazova Sh.M., Kodirova U.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.
 14. Khomidov F.G., Usmanov Kh.L., Nimchik A.G., Kadyrova Z.R. Lightweight ceramic materials based on industrial waste of Uzbekistan // Aspects in Mining & Mineral Science. 2022. No.4. P.1073-1076. ResearchBib (14), IF-2,70.
 15. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Niyazova Sh.M. CaO-Al₂O₃ system and possibilities of sol-gel synthesis // Aspects in Mining & Mineral Science. 2022. No 4. P.1065-1069. ResearchBib (14), IF-2,70.
 16. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Usmanov Kh.L., Niyazova Sh.M. CaO-Al₂O₃ system and possibilities of sol-gel synthesis of calcium monoaluminate on its basis // Science and Education in Karakalpakstan, 2022, No 1, P.30-33. (02.00.00, №16).
 17. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р., Усманов Х.Л., Ниязова Ш.М., Кодирова У.А. Магний алюминатларнинг золь-гель синтезида кристалл фаза ҳосил бўлиш кинетикаси // Композицион материаллар. Илмий-техникавий ва амалий журнали. 2021. №4. 21-25 б. (02.00.00, №4).

II бўлим (I часть; part I)

18. Khomidov F.G. The advantages of the sol-gel method for synthesis strontium monoaluminate. “Кимё ва кимёвий технология йўналишидаги долзарб муаммолар” Респ. миқёсидаги ёш олимлар учун ташкил этилаётган онлаён илмий-амалий анжуман. матер. тўпл., 2021 йил 20-21 декабр, Тошкент ш., 388-389 бетлар.
19. Хомидов Ф.Г. Золь-гель синтез моноалюмината бария и кинетика фазообразования при спекании. II- Респ. науч.-практ. конф. “Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов”, 2022 г. 19-20 январь, г.Ташкент. С. 159-162.
20. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R. Alumina containing waste perspective raw materials for synthesis strontium aluminate. II- Респ. науч.-практ. конф. “Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов”, 2022 г. 19-20 январь, г.Ташкент. С.226-228.

21. Khomidov F.G. Features of the sol-gel method for the synthesis of barium aluminate. Респ.науч.-практ.конф. «Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов», 2022 г. 12-14 мая, г. Ташкент. С.593-595.
22. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Usmanov Kh.L., Niyazova Sh.M. Sol-gel synthesis of strontium monoaluminate and kinetics of phase formation during sintering. Респ. науч.-практ. конф. «Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов, 2022 г. 12-14 мая, г. Ташкент. С.595-597.
23. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R. Spinel synthesis by using sol-gel method. Респ. науч.-практ. конф. «Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов, 2022 г. 12-14 мая, г. Ташкент. С.600-601.
24. Хомидов Ф.Г. Study of the effect of heat treatment of Angren kaolin on its properties. “Фан ва ишлаб чиқариш интеграциялашуви шароитида Кимё технология, Кимё, ва Озиқ-овқат саноатидаги муаммолар ва уларни бартараф этиш йўллари” мавзусида Респ. илм.-амал. конф. 2022 йил Наманган ш. С.137-139.
25. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R. Alumina containing waste perspective raw materials for synthesis barium aluminate. «Перспективы инновационно-технологического и экономического развития минерально-сырьевого комплекса», БелНТУ, г.Минск. 2022. С.94-95.
26. Khomidov F.G., Usmanov Kh.L., Umarov F.Sh. Design of optimal compositions of porous aggregate based on waste from lead enrichment plant. Международная научная и научно-техническая конференция на тему: «Инновации в строительстве, сейсмическая безопасность зданий и сооружений», 2023 г. 3-4 июня, г. Наманган. С.474-477.
27. Khomidov F.G. Золь-гель синтез $BaAl_2O_4$ и кинетика фазообразования при спекании. Межд. науч.-практ. конф. «Интеграция науки, образования и производства-залог прогресса и процветания» посвященной 5-летию образования Навоийского отд. АН РУз, , 2022 г. 9-10 июня, г. Навои. С. 338-340.
28. Кадырова З.Р., Кодирова У.А., Хомидов Ф.Г., Таиров С.С. Синтез керамический пигмент на основе твердых растворов в системе $NiO-ZnO-SiO_2$. Материалы XXIV Межд. научно-практ. конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», 2023 г. 15-19 мая, Томск. С.105-106.
29. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р., Кодирова У.А., Хонимкулов Ж.А. Низкотемпературный синтез алюмината стронция путем переработки глиноземсодержащих отходов. Материалы XXIV Межд. научно-практ. конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», 2023 г. 15-19 мая, Томск. С.183-184.

30. Khomidov F.G., Usmanov Kh.L., Niyazova Sh.M., Umarov F.Sh. Influence of flot waste of copper processing production on the splashability of a lightweight porous material. *Материалы Межд. научно-практ. конференции «Научные знания современности»*, 2023 г. 27 мая, Пенза. С.25-26.
31. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р. Структурообразование кристаллических фаз шпинели при синтезе золь-гель методом. Седьмая международная конференция стран СНГ, Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2023», 2023 г. 28 августа-1 сентября, г. Москва. С.114.
32. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р., Хонимкулов Ж.А. Золь-гель синтез моноалюмината кальция легированным оксидом европия. Седьмая международная конференция стран СНГ, Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2023», 2023 г. 28 августа-1 сентября, г. Москва. С.125.
33. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р. Фазовое взаимоотношение в системе $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$. X Всероссийская конференция (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов», посвященная 75-летию ИХС РАН., 2023 г. 25-28 сентября, г. Санкт-Петербург. С.67-70.
34. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Usmanov Kh.L., Niyazova Sh.M., Gulyamova N.I. Effect of physico-chemical properties of kaolin during heat treatment. «Scientific progress: innovations, achievements and prospects» Proceedings of VIII Intern. scient. and practical conf. Munich, Germany. 2023. С.93-96.
35. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р. Влияние Eu_2O_3 на температуру синтеза $CaAl_2O_4$ золь-гель методом. *Материалы международной недели инновационных инсайтов под лозунгом «Формируя будущее науки и техники» в рамках молодёжной конференции на тему: «Роль молодежи в развитии науки и образования нового Узбекистана»*, 2023 г. 23 октября, 1-3 ноября, г.Ташкент. С.153-155.
36. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Tuymetov B.Sh., Khonimkulov J.A. Using sol-gel method for obtaining nanodispersed materials. Межд. научно-техн. конф. “Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана”, Ташкент-2023, С. 162-163.
37. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Khonimkulov J.A. Synthesis methods and temperature effects on titanite microstructure. Межд. научно-техн. конф. “Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана”, Ташкент-2023, С.163-164.
38. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R. Low temperature synthesis of $SrAl_2O_4$ by recycling alumina containing waste. “Kompozitsion, korroziyaga qarshi va qurilish materiallarini mahalliy xom ashyolar hamda sanoat chiqindilari asosida

- olishning innovatsion texnologiyalari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiya. 2024 yil 26 aprel, Jizzax sh. 686-688 betlar.
39. Khomidov F.G., Usmanov Kh.L. Porous silicate materials based on waste fluorite ores. “Kompozitsion, korroziyaga qarshi va qurilish materiallarini mahalliy xom ashyolar hamda sanoat chiqindilari asosida olishning innovatsion texnologiyalari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiya. 2024 yil 26 aprel, Jizzax sh. 667-669 betlar.
 40. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р. Золь-гель синтеза монокальциевого алюмината с легированием оксида европия. Материалы I-Межд. научно-техн. конференции, посвященной 110-летию со дня рождения академика К.С. Ахмедова. 2024 г. 10-11 октября, г.Ташкент. С.640-642
 41. Khomidov F.G., Muminov S.M., Eminov A.A. Prospects for obtaining cordierite diesel particulate filter from serpentinite mineral from the arvetan deposit. Межд.науч.-техн. конф. посвящ. 95-летию лаборатории Химии и химической технологии силикатов ИОНХ АН РУз на тему: «Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных и высокотемпературных материалов», 2025 г. 10-11 апреля, г. Ташкент. С.140-141
 42. Khomidov F.G., Kodirova U.A., Kadyrova Z.R., Khonimkulov J.A. Synthesis of blue ceramic pigments using quartz sand and microsilica. Межд.науч.-техн. конф. посвящ. 95-летию лаборатории Химии и химической технологии силикатов ИОНХ АН РУз на тему: «Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных и высокотемпературных материалов», 2025 г. 10-11 апреля, г. Ташкент. С.138-139.
 43. Khomidov F.G., Khonimkulov J.A., Kadyrova Z.R., Kodirova U.A. Prospects for using local raw materials in the production of red ceramic pigment. Межд.науч.-техн. конф. посвящ. 95-летию лаборатории Химии и химической технологии силикатов ИОНХ АН РУз на тему: «Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных и высокотемпературных материалов», 2025 г. 10-11 апреля, г. Ташкент. С.134-135.
 44. Khomidov F.G., Khonimkulov J.A., Kadyrova Z.R., Kodirova U.A. Zol-gel usulida sintez qilingan shpinel strukturali keramik pigment sintezi va xossalari. Межд.науч.-техн. конф. посвящ. 95-летию лаборатории Химии и химической технологии силикатов ИОНХ АН РУз на тему: «Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных и высокотемпературных материалов», 2025 г. 10-11 апреля, г. Ташкент. С.20-21.
 45. Khomidov F.G., Kadyrova Z.R., Kodirova U.A., Muslimova S.B. Low-temperature synthesis of spinel ceramic powders from recycled γ -Al₂O₃ sources. Межд.науч.-техн. конф. посвящ. 95-летию лаборатории Химии и химической технологии силикатов ИОНХ АН РУз на тему: «Инновационные разработки и перспективы развития химической

- технологии силикатных и высокотемпературных материалов», 2025 г. 10-11 апреля, г. Ташкент. С.17-19.
46. Khomidov F.G. Synthesis of black spinel pigments via sol-gel method. Межд.науч.-техн. конф. посвящ. 95-летию лаборатории Химии и химической технологии силикатов ИОНХ АН РУз на тему: «Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных и высокотемпературных материалов», 2025 г. 10-11 апреля, г. Ташкент. С.132-133.
47. Хомидов Ф.Г., Кодирова У.А., Хонимкулов Ж.А., Кадырова З.Р. Получение керамических пигментов синего цвета с использованием различных кремнеземсодержащих компонентов. XV Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии, 8-11 апреля 2025 г. ИОНХ РАН, г. Москва. С.359.
48. Хомидов Ф.Г., Муминов С.М., Кодирова У.А., Кадырова З.Р. Синтез алюмомагнезиальной шпинели цитратным золь-гель методом. XV Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии, 8-11 апреля 2025 г. ИОНХ РАН, г. Москва. С. 382.
49. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р., Кодирова У.А. Синтез черных пигментов шпинельной структуры, полученных золь-гель методом. VIII Межд. Евро-Азиатской конференции «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем — Золь-гель 2025». Гомель – 2025. С.141-143.

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

Босмахона лицензияси:



9338

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи: 4. Адади 100 дона. Буюртма № 28/25.

Гувоҳнома № 851684.
«Тирографф» МЧЖ босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Беруний кўчаси, 83-уй.

