

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

*На правах рукописи*

*УДК 666.291.5*

**КУЛМАМАТОВ АДҲАМ АЛИШЕРОВИЧ**

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ НА  
ОСНОВЕ АНОРТИТА ДЛЯ МОЗАИЧНЫХ ПЛИТ**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**для получения академической степени магистра**

**по специальности: 5А320404 "Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов"**

**Научный руководитель**

**к.х.н., доцент**

**Алимджанова Д.И.**

**Ташкент 2016**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>Глава I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. Теоретические и технологические основы получения керамических пигментов на основе кристаллических соединений.</b> .....	8
1.1. Изоморфизм как научная основа синтеза керамических пигментов.....	8
1.2. Общие сведения о керамических пигментах.....	15
1.3. Синтез и изучение новых составов керамических пигментов.....	20
1.4. Технология получения цветных мозаичных плит.....	25
<b>Выводы по главе I</b> .....	32
<b>Глава II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ</b> .....	33
2.1 Объекты исследований .....	33
2.2 Методика проведения исследований .....	35
<b>ГЛАВА III. РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ АНОРТИТА</b> .....	37
3.1 Разработка состава хромсодержащих керамических пигментов .....	37
3.2. Разработка состава кобальтсодержащих керамических пигментов .....	44
3.3. Разработка состава никельсодержащих керамических пигментов.....	47
<b>Выводы по главе III</b> .....	52
<b>ГЛАВА IV. РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ И КОВРОВЫХ МОЗАИЧНЫХ ПЛИТ</b> .....	53
<b>Выводы по главе IV</b> .....	59
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	60

<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	62
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b> .....	68

## ВВЕДЕНИЕ

На нынешнем этапе развития Республики Узбекистан по пути рыночной экономики большое внимание уделяется развитию малого и среднего бизнеса, выпуску экспортоориентированной и импортозамещающей продукции.

Как было отмечено в докладе И.А. Каримова ,среди немногих стран в мире, несмотря на все углубляющийся глобальный экономический и финансовый кризис, темпы роста нашей экономики в текущем 2015 году превысили так же, как и в предыдущие десять лет, на 8 процентов, реальные доходы населения выросли на 9,6 процента, размеры заработной платы, пенсий, стипендий и пособий – на 21,9 процента. [1]

Главным ориентиром для нас должно быть непрерывное технологическое и техническое обновление производства, а также постоянный поиск внутренних резервов, осуществление глубоких структурных преобразований в экономике, модернизации и диверсификации промышленности.

Важнейшим направлением реализации наших внутренних резервов и возможностей должно стать поэтапное увеличение глубины переработки отечественных сырьевых ресурсов минерального и растительного происхождения, которыми богата наша земля, а также расширение объемов и номенклатуры производства продукции с высокой добавленной стоимостью.

Иначе говоря, само время требует перейти на последовательные 3-4-стадийные циклы переработки сырья в востребованную на мировом рынке продукцию по схеме: базовое сырье- первичная переработка (полуфабрикаты) –готовые материалы для промышленного производства – готовая продукция для конечного потребления.

При этом возникает необходимость при разработке и реализации программ , проследить полный цикл глубокой переработки по каждому виду первичного сырья – полуфабриката вплоть до готовой продукции конечного потребления.

Словом, нужно обеспечить прогнозирование всего цикла организации производства – от сырья до готовой продукции с обоснованием целесообразности и окупаемости затрат. [2]

В последнее время фарфоро-фаянсовая промышленность Республики Узбекистана остро нуждается не только в высококачественном надлежном сырье, но и в качественных красителях для декорирования изделий как бытового, так и хозяйственного назначения.

**Актуальность работы.** За годы самостоятельного экономического развития Узбекистана в производстве фарфора и фаянса произошли глубокие качественные изменения. Фарфоро-фаянсовая промышленность из крупномасштабного производства с центральной доставкой привозного сырья превратилась в интегрированную систему предприятий малого и среднего бизнеса с более рациональным использованием материально-энергетического потенциала страны.

В настоящее время в Республике функционируют несколько государственных предприятий и более ста небольших цехов частного характера по производству изделий тонкой керамики на базе местных, а также привозных сырьевых материалов и керамических масс. Для декорирования изделий этих предприятий используются керамические красители, импортируемые в основном из России, Украины и из других стран. Качественные показатели выпускаемых изделий заметно уступают зарубежным аналогам, главным образом, по эстетическому и товарному виду, ассортименту, дизайну и т.д. С ростом благосостояния народа с каждым годом повышается спрос на высококачественные и высокохудожественные изделия различного назначения. В этой связи, весьма актуальной является разработка составов керамических пигментов с использованием местных сырьевых материалов и получение на их основе цветных декоративных строительных материалов.

**Целью диссертационной работы** является проектирование составов и синтез керамических пигментов с широкой цветовой гаммой на основе

анортита с применением химических реагентов и местного сырья для декорирования мозаичных декоративных плит. Для выполнения поставленной цели были определены следующие **задачи**:

-разработка состава и синтез хромосодержащих керамических пигментов на основе химических реактивов и местных представителей сырьевых компонентов

-разработка состава и синтез кобальтосодержащих керамических пигментов на основе химических реактивов и местных представителей сырьевых компонентов

-разработка состава и синтез никельсодержащих керамических пигментов на основе химических реактивов и местных представителей сырьевых компонентов

-разработка технологии получения керамических пигментов на основе анортита и опробование их для декорирования мозаичных плит

**Объектами исследования** являются керамические пигменты широкой цветовой гаммы для декорирования фарфоровых и фаянсовых изделий художественно-декоративного и строительного назначения.

**Научная новизна работы.** Используя принцип изоморфного замещения в структуре анортита ионов кальция на ионы переходных элементов синтезированы хромосодержащие, кобальтосодержащие и никельсодержащие пигменты с различной цветовой гаммой и оттеночностью. Изучен фазовый состав синтезированных пигментов. Фазовый состав хромосодержащих керамических пигментов представлен в основном корундовой, шпинелевой, анортитовой и кварцевой фазами. Доминирующим кристаллическим составляющим является корунд, с увеличением содержания оксида хрома фаза корунда становится еще более высоким. Кобальтосодержащие керамические пигменты синего цвета характеризуются наличием кристаллов шпинели, корунда и анортита. В пигментах, полученных на основе природных сырьевых материалов содержание анортита больше. Фазовый состав керамических пигментов на основе оксида

никеля представлен корундом и шпинелью, согласно полученным данным их содержание в продуктах обжига достаточно высокое. Определены параметры цвета синтезированных пигментов.

**Практическая ценность работы.** Разработана технология производства зеленых, синих и бирюзовых керамических пигментов на основе химических реагентов и природных сырьевых материалов. Синтезированные пигменты с различными оттенками зеленых, синих и бирюзовых цветов опробованы в промышленных условиях в качестве эффективных импортозамещающих красок для декорирования мозаичных облицовочных плит. Разработана технология декорирования полученными пигментами мозаичных ковровых плит на основе стекла.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены и обсуждены на XXII и XXIV научно-технических конференциях молодых ученых, магистрантов и студентов бакалаврианта «Умидли кимёгарлар-2013» и «Умидли кимёгарлар-2015».

**Публикации.** По результатам диссертационной работы опубликованы 3 научные статьи.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы из 54 наименований и приложения. Диссертация содержит 68 листов, 14 рисунков и 11 таблиц.

# **ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. Теоретические и технологические основы получения керамических пигментов на основе кристаллических соединений.**

## **1.1 Изоморфизм как научная основа синтеза керамических пигментов.**

Многие силикаты склонны к образованию твердых растворов, или к изоморфизму. Это обуславливает большое разнообразие составов силикатов. Изоморфные замещения в минералах встречаются очень часто, а для силикатных минералов они являются скорее правилом, чем исключением.

Твердыми растворами называют однородные кристаллические фазы переменного состава. Физические свойства твердых растворов меняются постепенно с изменением концентрации растворенного вещества, но в значительной степени отличаются от свойств чистых кристаллов даже тогда, когда процент растворенной в кристалле примеси очень мал. Объясняется это тем, что атом построенного вещества, попадая в решетку на место атома основного вещества, искажает ее в довольно большом объеме. В большинстве случаев твердые растворы можно охарактеризовать как однородные кристаллические фазы переменного состава. Вещества, образующие между собой твердые фазы переменного состава, обычно кристаллизуются в одном классе симметрии и имеют сходные решетки с близкими параметрами. Атомы или ионы примеси в твердых растворах занимают узлы кристаллической решетки основного вещества, но распределены друг относительно друга беспорядочно. Возможно внедрение атомов или ионов примеси и в междуузлия. [3]

Различают два типа твердых растворов: твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения, они образуются при внедрении в решетку какого – либо кристаллического соединения атомов или ионов другого



соединения. Причем при образовании твердых растворов замещения “собственные” атомы основного вещества замещаются на внедряющиеся атомы, а при образовании твердых растворов внедрения эти атомы располагаются в междоузлиях решетки матричного вещества. [4] Третий тип твердых растворов не связан с внедрением в решетку посторонних атомов или ионов, а обусловлен отклонением в определенных пределах составов данного соединения от его стехиометрического состава. Такие твердые растворы называются дефектами не стехиометрии.

Количество посторонних атомов или ионов, внедряющихся в структуру основного вещества, может быть различным. Некоторые вещества могут смешиваться между собой в широких пределах, вплоть до полного замещения собственных атомов на атомы другого вещества. В этом случае говорят о непрерывном ряде твердых растворов, полной смешиваемости или совершенном изоморфизме. К таким веществам, например, относятся  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ , образующие непрерывные твердые растворы – оливины. Причем в структуре  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  катионы железа могут быть полностью замещены на катионы магния и, наоборот, в структуре  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  катионы магния на катионы железа. Альбит  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  и анортит  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  образуют непрерывные твердые растворы, называемые плагиоклазами, в которых замещаются два вида катионов и пр. [5] Однако гораздо чаще замещения количественно могут происходить только в определенных пределах, вне которого твердые растворы уже не образуются. В этом случае говорят об ограниченном ряде твердых растворов, ограниченной смешиваемости или несовершенном изоморфизме. Например, в системе ортосиликатов кальция и магния  $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  при  $1580^\circ\text{C}$  может растворить только около 10% (мол.)  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  (замещение типа  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ ), в системе  $\text{MgO-CaO}$  при  $2370^\circ\text{C}$   $\text{MgO}$  может растворить несколько менее 10% (масс.)  $\text{CaO}$  ( $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ ), а  $\text{CaO}$  около 15% (мас)  $\text{MgO}$  ( $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ ). Для данной пары соединений растворимость их друг в друге может быть различной. Это явление называют направленным

изоморфизмом, сущность которого заключается в том, что одно вещество легко и в больших количествах входит в структуру другого, тогда как обратное растворение сильно затруднено.

Образование твердых растворов замещения, или смешанных кристаллов, возможно при соблюдении следующих условий:

1) близость размеров замещающих частиц (в пределах  $\pm 15\%$ ).

Однако на замещаемость химических элементов большое влияние оказывают молекулярные объемы, или размеры элементарных ячеек, в структурах обоих компонентов. Так, ион  $\text{Na}^+$  в простейших структурах не может заменить ион  $\text{Li}^+$  из-за существенной разницы в размерах ионных радиусов – соответственно 0,098 и 0,068 нм. Но те же ионы могут замещать друг друга в более сложных соединениях, например  $\text{Li Mn PO}_4$  и  $\text{Na Mn PO}_4$ . В этом случае относительная разница в размерах элементарных ячеек намного меньше: Следовательно, очень важными факторами являются [5]:

2) близость размеров и формы ячеек кристаллических решеток;

3) сохранение типа химической связи при замещении. Ион меди и ион натрия имеют одинаковые размеры - 0,098 нм, но в силу резкой разницы в типах химической связи у соединений натрия и меди они практически не замещают друг друга;

4) совпадение знаков зарядов замещающих компонентов. Равенство валентности замещающих ионов при образовании твердых растворов играет значительно меньшую роль, так как различие в валентности основного и примесного иона может быть скомпенсировано введением дополнительных ионов. Например, при замещении  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  недостаток положительного заряда компенсируется положительными катионами щелочных или щелочно-земельных катионов. Сумма валентностей замещающих элементов должна быть одинакова:  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+$ ;  $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$  (например, непрерывный ряд твердых растворов между альбитом  $\text{Na Al Si}_3\text{O}_8$  и анортитом  $\text{Ca Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ).

При полном соблюдении этих условий образуются твердые растворы неорганической растворимости. Если отклонения от указанных правил не выходят за известные пределы, могут быть образованы твердые растворы ограниченной растворимости. И если пределы превышены, изоморфизм не проявляется.

Твердые растворы отличаются от химических соединений тем, что в кристаллической решетке химического соединения атомы (ионы) расположены по строгому закону, а в твердых растворах замещающие друг друга атомы расположены статистически. Химические соединения имеют постоянный состав, а состав твердого раствора меняется в широких пределах. Так, например, в двойной соли  $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$  (доломите) ионы кальция и магния правильно чередуются вдоль тройной оси кристалла, и состав доломита постоянен; в оливинах — твердых растворах форстерита  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$  и фаялита  $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$  ионы железа и магния распределены статически и соотношение между ними может меняться в широких пределах.

Различают твердые растворы замещения, внедрения и вычитания.

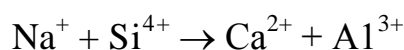
Твердые растворы замещения. Изоморфизм. В твердых растворах замещения частицы (атомы, ионы) одного компонента замещают в узлах кристаллической решетки частицы другого компонента. Твердые растворы замещения называются твердыми растворами первого рода. Изоморфизм - свойство атомов, ионов, молекул замещать друг друга в кристаллических структурах с образованием гомогенных фаз переменного состава. Атомы, ионы, атомные группы, способные замещать друг друга в структуре, называют изоморфными. Если замена одного атома (иона) другим происходит в любых количествах, изоморфизм называют совершенным, если ограниченно - несовершенным. Если атомами В замещается небольшое количество атомов А, атомы В называются изоморфными примесями. При замещении большого ко-

личества атомов А на атомы В получаются смешанные кристаллы или твердые растворы.

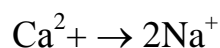
Бывают случаи, когда при высокой температуре два соединения образуют непрерывный ряд твердых растворов, а при снижении температуры начинается их распад. Примером могут служить калиевый и натриевый полевые шпаты (ортоклаз, и альбит), которые при высоких температурах образуют твердый раствор — анортоклаз. При низких температурах происходит распад этого твердого раствора на мелкие кристаллы каждого компонента.

Изоморфизм возможен лишь при одинаковом координационном числе атомов, а в соединениях с ковалентной связью — при тождественной конфигурации связи. Эти условия являются обязательными, но недостаточными. Дополнительными условиями изоморфизма является близость размеров взаимозаменяемых ионов, одинаковая поляризуемость и одинаковое строение их электронных оболочек. Как правило, для совершенного изоморфизма необходимо, чтобы различие в величинах ионных радиусов основного и примесного компонентов не превышало 15%. В противном случае замещение происходит или в ограниченных размерах, или при высокой температуре. Так, радиусы ионов натрия и кальция близки по размеру и составляют  $0,98 \cdot 10^{-10}$  и  $1,04 \cdot 10^{-10}$  м соответственно, поэтому натриевый и кальциевый полевые шпаты образуют непрерывный ряд твердых растворов. Радиусы ионов натрия и калия отличаются более чем на 15% ( $0,98 \cdot 10^{-10}$  и  $1,33 \cdot 10^{-10}$  м), поэтому натриевый и калиевый полевые шпаты образуют твердые растворы лишь при высоких температурах, при нормальной температуре эти твердые растворы распадаются. Ионы, обладающие различным строением электронных оболочек, несмотря на близость ионных радиусов, не изоморфны. Так, например, ионные радиусы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cu}^+$  одинаковы, но строение электронной оболочки у  $\text{Na}^+$  —  $s^2 p^6$ , а у  $\text{Cu}^+$  —  $s^2 p^6 d^{10}$ , поэтому медь никогда не замещает натрий.

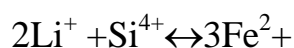
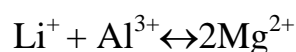
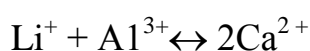
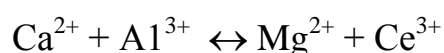
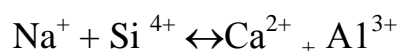
Различают изовалентный и гетеровалентный изоморфизм. При изовалентном изоморфизме происходит замещение равнозарядных ионов. Пример изовалентного изоморфизма в силикатах — замена  $Mg^{2+}$  на  $Fe^{2+}$  в оливинах  $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$ , взаимозамена  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  в гранатах  $R_3^{2+}R_2^{3+}b[SiO_4]_3$ . При гетеровалентном изоморфизме замещаются разнозарядные ионы. Пример гетеровалентного изоморфизма — замена  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  в алюмосиликатах,  $Si^{4+}$  на  $B^{3+}$  в боросиликатах, а также замена  $Na^+$  на  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  на  $Al^{3+}$  и др. При гетеровалентном изоморфизме сумма положительных зарядов должна обязательно равняться сумме отрицательных зарядов. Замещение  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  приводит к увеличению отрицательного заряда в радикале на единицу ( $(SiO_4)^{4-} \rightarrow [AlO_4]^{5-}$ ). Для компенсации разницы в заряде одновременно происходит и замещение других ионов. Так, в плагиоклазах — твердых растворах альбита  $Na[AlSi_3O_8]$  и анортита  $Ca[Al_2Si_2O_8]$  — одновременно происходит замена  $Na^+$  и  $Si^{4+}$  на  $Ca^{2+}$  и  $Al^{3+}$ . Таким образом, сумма зарядов заменяющих ионов равна



В структурах с большими пустотами, например, в цеолитах, возможно замещение одного двухзарядного иона двумя однозарядными:



Наиболее часто встречающимися в силикатах парами взаимозаменяемых элементов являются:



Гетеровалентное замещение характерно также для анионов: кислород замещается ионами  $F^-$  или  $Cl^-$ .

Li 0,078	Be 0,034	B				
Na 0,098	Mg 0,078	Al 0,057	Si			
K 0,133	Ca 0,106	Sc 0,083	Ti 0,064	V		
Rb 0,149	Sr 0,127	V 0,106	Zr 0,087	Nb	Mo	
Cs 0,165	Ba 0,143	Лантаноиды 0,122 0,099	Hf 0,086	Ta	W	Re
	Ra	Ac	Th-U 0,110			

Рис.1.1 Диагональные ряды гетеровалентных изоморфных замещений в силикатах и алюмосиликатах (по Ферсману):

Изучая изоморфизм в силикатах, А. Е. Ферсман заметил, что способность к гетеровалентному изоморфизму проявляют элементы, расположенные в периодической системе на диагоналях, направленных из левого верхнего угла в правый нижний. Эти ионы имеют почти одинаковые размеры. Это явление названо правилом диагональных рядов Ферсмана. На рис.1 приведена часть таблицы Д. И. Менделеева, в которой указаны диагональные ряды, характерные для гетеровалентного изоморфизма в силикатах.

Наиболее яркими примерами твердых растворов в силикатах являются полевые шпаты (плагиоклазы) и слюды. Плагиоклазы — это непрерывный ряд твердых растворов альбита и анортита. Они разделяются на ряд типов, имеющих специальные минералогические названия. Так, например, плагиоклаз, содержащий 50...70% анортитовой составляющей, называется лабрадором. Он входит в состав

мономинеральной горной породы лабрадорита, широко используемой как прекрасный облицовочный материал.

Часто встречаются твердые растворы, в которых замещается сразу несколько различных ионов. Замещающий атом более высокой валентности в кристаллах с ковалентной связью (например, атом азота в кристалле алмаза) сохраняет одну ненасыщенную связь. В результате этого кристалл может внедриться атом какого-либо другого вещества, который будет компенсировать эту валентность. Следовательно, один тип дефектов может повлечь за собой появление других. [3]

## **1.2 Общие сведения о керамических пигментах.**

Керамические краски представляют собой окрашенные минеральные вещества, стойкие не только к световым, атмосферным и химическим воздействиям, но и к высоким температурам ( $1000^{\circ}\text{C}$  и выше). Различают надглазурные керамические краски, которые обжигают при температуре  $760\text{...}850^{\circ}\text{C}$ , подглазурные – до  $1400^{\circ}\text{C}$ . Надглазурные краски – это в основном смесь жаростойких окрашенных пигментов с легкоплавкими стеклами (флюсами). Подглазурные краски можно охарактеризовать как сочетание жаростойких окрашенных пигментов с компонентами керамической массы и глазури. [6]

Для определения способности того или иного вещества к избирательному поглощению света его раствор в спектрофотометрах различной конструкции подвергают действию световых лучей с определенными длинами волн. Затем для каждого луча определяют степень его ослабления в результате прохождения через слой растворов.

Причиной избирательного поглощения световых лучей с определенной длиной волны является квантованность внутренней энергии молекул. Каждому виду молекул соответствуют определенные значения (уровни) их внутренней энергии. Поэтому переход с одного уровня на другой

совершается скачкообразно, путем поглощения или выделения только такого количества квантов (порций) энергии, которое в состоянии перевести молекулу с одного присущего ей энергетического уровня на другой. Все остальные фотоны не будут поглощаться определенным веществом.

Окраска большинства природных и синтезированных минеральных веществ связана с наличием в их составе *d*-или *f*-элементов периодической системы. К числу особенностей строения атомов этих элементов относится незаполненность электронных подуровней, что обуславливает электронные переходы под воздействием световой энергии. Установлено, что с увеличением степени асимметричности в строении электронных подуровней элементов возрастает интенсивность окраски их ионов.

Окраска пигментов обычно создается благодаря оксидам переходных и редкоземельных элементов и обусловлена поглощением света либо за счет *d-d*-переходов электронов, либо за счет переноса заряда. Только для соединений переходных элементов характерны *d-d*-переходы, окраска которых весьма разнообразна по оттенкам и степени интенсивности. Однако среди сине-зеленых цветов, возникающих за счет поглощения света в длинноволновой части видимого спектра, преобладают бледные тона, что связано с малой интенсивностью *d-d*-переходов.

Керамические краски состоят из красящих пигментов, флюсов и различных вспомогательных компонентов, вводимых для повышения тона, лучшего закрепления на черепке изделий, регулирования реологических свойств красок. Пигменты в своей основе состоят из оксидов металлов или их соединений - алюминатов шпинельного типа, гранатов, виллемитов, вольфрамов и других твердых растворов или химических соединений. Хромофорами, или носителями цвета в пигментах, являются естественно окрашенные оксиды В, Vi, Al, Fe, Co, Cd, Mn, Cu и др. [7]

**Оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .** Основой для получения зеленых пигментов керамических масс, надглазурных и подглазурных красок является оксид



хрома разного тона, кристаллизующаяся в гексагональных игольчатых пластинках типа корунда.

При высоких температурах прокаливания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  обладает летучестью и переходит в нестехиометрические соединения с кислородом, что, естественно, вызывает изменение окраски конечного продукта.

В результате реакции хромпика с серой образуется сернокислый калий  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , который спекает массу. При обработке горячей водой  $\text{K}_2\text{SO}_4$  легко растворяется и спекшаяся масса превращается в порошкообразную. В техническом хромпике всегда имеется примесь небольшого количества соединений железа, переходящих при прокаливании в окислы и снижающих чистоту окраски продукта.

Для устранения соединений железа прокаленную окись хрома рекомендуется промывать горячим раствором соляной кислоты. Еще более чистую окись хрома можно получить при использовании перекристаллизованных хромовых солей.

Окись хрома, применяемая в качестве подглазурной краски по фарфору, изменяет свою окраску на серовато-зеленую. Причина такого изменения тона пока не выяснена.

Если в шихту при прокаливании хромпика вводят соединения бериллия, то зеленый цвет продукта сохраняется. Сочетание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с другими окислами вызывает изменение окраски: окись цинка-в грязно-лиловый,  $\text{NiO}_2$  – в более чистый зеленый цвет,  $\text{TiO}_2$  совершенно изменяет окраску окиси хрома (темно-коричневый или фиолетовый оттенок),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}_2$  с небольшим количеством  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  дают малиново-розовые пигменты, так называемые пинки. Из других соединений хрома, сохраняющих зеленую окраску при действии высоких температур, следует отметить фосфорнокислый хром, который получают растворением  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с последующим выпариванием досуха и прокаливанием остатка при высокой температуре.

Соединения хрома широко используют в качестве хромофоров при синтезе керамических пигментов. Известно, что для хрома, как и для других *d*-элементов данной подгруппы, степень окисления может изменяться от 0 до +6, при этом для катионов низших степеней окисления характерны катионные комплексы, для высших - анионные. Координационное число  $\text{Cr}^{3+}$  равно 6 и строение комплексов – октаэдрические. Для  $\text{Cr}^{3+}$  характерно координационное число, равное четырем, и тетраэдрическое строение комплексов. В зависимости от степени окисления и координационного числа иона-комплексобразователя цвет, вызываемый кислородными соединениями хрома, может быть зеленым и желтым, красным и розовым. Полосы поглощения *d-d* переходов электронов в соединениях хрома зависят от разности энергии расщепления в поле лигандов ( $\Delta$ ), которая возрастает в ряду соединений  $\text{CrCl}_3$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $(\text{Al,Cr})\text{O}_3$ . Данное явление приводит к сдвигу полос поглощения в ультрафиолетовую область спектра и к изменению цвета: от фиолетового – к зеленому, от красного – к желтому.

При замене в кристаллической решетке корунда ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ионов  $\text{Al}^{3+}$  на ионы  $\text{Cr}^{3+}$  наблюдается уменьшение длины химической связи между  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , что приводит к росту энергии расщепления поля лигандов и обуславливает переход зеленого цвета в красный [4]. Как отмечает С.Г.Туманов розовые хромовые пигменты ряда  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  представляют собой окрашенные корунды, которые по характеру кривых поглощения света аналогичны естественным рубинам.

**Окись кобальта.** В окраске керамических изделий, как для подкрашивания масс, так и для получения различных тонов синих и голубых подглазурных и надглазурных керамических красок, окись кобальта находит самое широкое применение. Кобальтовые соединения в керамике начали применять в глубокой древности. Установлено, что синие стекла в Древнем Египте, Ассирии и Вавилоне окрашены соединениями кобальта.

Кобальт в природе встречается в виде мышьяковистых соединений – минерала шмальтина  $\text{CoAs}_2$  и кобальтового блеска  $\text{CoAs}_2\text{CoS}_2$ . Обычно этим

минералам сопутствуют примеси никеля, марганца, железа, меди, удаляемые при получении окиси кобальта химической обработкой.

Окись кобальта легко растворяется в стеклах, окрашивая их в синий цвет. Эта способность данной окиси используется для получения синих глазурей и прозрачных керамических красок.

При прокаливании Co с  $Al_2O_3$  образуются синие непрозрачные пигменты, дающие соответственно непрозрачные синие керамические краски. Тон пигментов, получаемых с окисью кобальта, может значительно изменяться при добавлении в шихту ряда неокрашенных окислов. Так, совместное прокалывание окиси кобальта с окисью цинка дает зеленый пигмент – ринмановую зелень, с MgO – брусничную окраску – красную Берцелиуса, с фосфатом кобальта светло – фиолетовую.

Окись кобальта в сочетании с окислами железа, марганца и меди способствует получению черных пигментов.

Добавление CoO в разные соединения способствует возникновению сине – голубых окрасок шпинелей, корундов, гранатов, виллемитов и др.[8]

Для  $Co^{3+}$  характерно координационное число, равно шести. Соединения, в которых ион кобальта связан с 6 лигандами, окрашены в розовый цвет, с 4 лигандами- в голубой.

И так можно отметить, что спектры поглощения комплексных соединений кобальта зависят от структуры кристаллических решеток и наличия других ионов

**Окись никеля.** Соединения никеля широко используют в качестве хромофоров при изготовлении керамических пигментов. Степень окисления никеля составляет +2, а его координационные числа равны 4 и 6, пространственная конфигурация комплексов представлена тетраэдром и октаэдром.[4] В сочетании с другими окислами окись никеля образует бирюзовые и зеленые пигменты, которые из-за малой стабильности, особенно к действию восстановительной среды, находят ограниченное

применение в керамике [8] В специальных составах глазурей окись никеля способствует получению лилово-фиолетовой, зеленой и коричневой окраски.

### **1.3 Синтез и изучение новых составов керамических пигментов**

В основу классификации неорганических пигментов положены их родственные признаки. Пигменты классифицируются по цвету, химическому составу, структурным особенностям. Наиболее совершенной является классификация С.Г.Туманова в основу которой положена кристаллическая структура, т.к. большинство свойств пигментов обусловлено особенностями их кристаллической решетки. По С.Г.Туманову пигменты подразделяются на следующие группы: шпинелевые, гранатовые, циркониевые, кордиеритовые, муллитовые и др.

Окраска синтетических керамических пигментов это результат внедрения в основную кристаллическую решетку в основном переходных элементов. При синтезе керамических пигментов необходимо использовать кристаллические решетки минералов, обладающих стойкостью к действиям высоких температур и агрессивных сред [9] Разнообразно окрашенные пигменты можно получить путём создания изоморфных смесей и введения в кристаллическую решетку небольших количеств модификаторов (оксидов щелочных и щелочноземельных элементов).

Пользуясь принципами изоморфного замещения можно проектировать составы синтетических материалов, с заранее заданными свойствами, такими как жаропрочность, термостойкость, механическая прочность, цвет и т.д. Например, приняв за основу кристаллическую решетку шпинелей - это соединение с общей формулой  $AO-R_2O_3$  рядом авторов были получены особо прочные пигменты, в качестве двухвалентного катиона наиболее часто применяются ионы кальция, магния, бария, цинка, кадмия, свинца, железа, кобальта, никеля. Трехвалентным катионом бывает алюминий, хром,

марганец, железо. Иногда также применяют галлий, индий, лантан, ванадий и сурьму. [10]

Розовые пигменты на основе кордиерита могут быть получены путём введения в состав оксида хрома.[11] Содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  колеблется в пределах 1,3 - 45,17 масс.%. Фазовый состав кордиерита - шпинельный. Пигменты могут быть использованы в составе надглазурных красок по фарфору.

Керамические пигменты на основе диопсида [12] были получены путём изоморфного замещения кальция и магния на кобальт никель и железо при температуре 1470 К путём реакции в твердой фазе. Цветовой тон пигментов варьировался в интервале 556-588 нм, что соответствует различным оттенкам зеленого и коричневого цветов.

С целью расширения палитры керамических красок на основе недефицитных сырьевых материалов были исследованы керамические пигменты на базе другого материала, относящегося к пироксенам - авгита. Благодаря возникновению в алюмосиликатном радикале дополнительного заряда в авгите возможны салатового (Ni) зеленого (Cr) цвета. Пигменты рекомендованы для санфаянсового производства. [13]

Для строительной керамики авторами [14-15] были получены декоративные покрытия синего цвета на основе кобальтсодержащего окерманита. Содержание оксида кобальта колеблется в пределах от 1-24,5% Цвет изделий при этом максимальный при содержании 3-5%  $\text{CoO}$ . Цветовой тон при этом 460нм. [16]

Зеленая окраска в керамических пигментах может быть получена при помощи введения в качестве хромофора ионов никеля или хрома. Так например, пигменты муллитоподобной структуры были разработаны в работе [17] Так как кристаллическая решетка муллита отличается высокой устойчивостью к действиям высоких температур и агрессивных сред, в работе были проведены изоморфные замещения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в количестве

0,05—2,5 молей, пигменты имеют зеленый цвет различной степени яркости в зависимости от содержания.

На основе шпинели  $MnO-AL_2O_3$  в эквимольных количествах замещали на  $Cr_2O_3$  и в качестве минерализаторов были использованы,  $H_3BO_3$  были синтезированы коричневые пигменты коричневых и серо- зеленых тонов. Красители рекомендованы для санфаянсовых изделий. [18]

С целью более полного использования природных сырьевых ресурсов, расширения цветовой гаммы керамических пигментов авторами [19-20] были синтезированы керамические пигменты со структурами диопсида и анортита на основе волластонита. При введении хромофоров были получены пигменты различного цвета, от светло сиреневого до серо-зеленого и ярко-зеленого, а также коричневого цвета различной степени яркости.

Зеленый керамический пигмент и сине-зеленая подглазурная краска на основе оксидов Ca, Al, В, Cr защищены авторскими свидетельствами. [21-22] Содержание  $Cr_2O_3$  колеблется в пределах 25,8-35,1%. Цвет пигментов от светло-зеленого до темно-зеленого цвета.

Керамические пигменты на основе техногенных отходов получены в работе [23] Цвет пигментов зеленый, значительно снижена температура синтеза от  $1350^{\circ}C$  до  $800^{\circ}C$ . При введении в состав пигментов от  $Mn_2O_3$  цвет красителей ярко- коричневый, при введении  $Co_2O_3$  цвет изменяется от темно-зеленого к темно-синему. На основе оксида хрома в зависимости от его содержания и сопутствующих ионов, среды синтеза можно получить керамические пигменты зеленых, розовых, малиновых и черных цветов. [24-25] Разработан бесфтористый состав покровной эмали с заменой  $TiO_2$  на  $SnO$ . На основе полученной эмали разработан состав для наружного применения эмали зеленого цвета с добавкой в шихту феррохромового шлака «Ларнит», Он содержит большое количество оксидов-модификаторов. Оксид  $Sn_2O_3$  служит красителем для получения эмали зеленого цвета. [26]

Установлены условия интеграции ряда процессов (рН 2,5-2,8, концентрация  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , плотности электрического тока и скорости потока

дистиллированные воды ) при которых достигается необходимое качество получаемого продукта (желтого железоксидного пигмента). Проведена оценка экономической эффективности предложенной технологии. Сделано заключение, что объединение двух указанных процессов обеспечивает легкую, эффективную и экологически чистую технологию производства желтого железоксидного пигмента. [27]

Изобретение относится к промышленности строительных материалов и касается составов глазурей для нанесения на керамическую черепицу. Матово-черная черепичная глазурь включает, %: глину 4-6; кварцевый песок 37-39; свинцовый глет 24-26; пиролюзит 9-11; буру 5-7; пегматит 15-17. Техническим результатом изобретения является повышение морозостойкости глазури. Морозостойкость глазури составляет 100-110 циклов. Обжиг глазури при температуре 950-1000°C. [28]

Твердофазовой реакцией получены композиты составов  $M(Ti_{1-x},Cr_x)O_3$  (где  $M=Mg, Ca, Sr, Ba, x=0,01, 0,03,0,05$  и  $0,1$ ), изучены характеристики их структуры и свойств в качестве пигментов для керамических глазурей. Состав  $Cr-MgTiO_3$  не проявил окрашивающих свойств, для состава  $Cr-CaTiO_3$  выявлена кристаллизация твердых растворов орторомбического перовскита розового цвета при замещении  $Cr^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$ , которые при  $x>0,03$  нестабильны в глазурях и дают зеленые оттенки. Для состава  $Cr-SrTiO_3$  установлена кристаллизация твердых растворов идеально кубического перовскита розовой окраски, которые нестабильны в глазурных при  $x>0,01$ . В составе  $Cr-BaTiO_3$  кристаллизуется тетрагональный перовскит, образующий твердые растворы розовой окраски вплоть до  $x=0,05$ , которые нестабильны в глазурных при  $x>0,03$  [29]

Исследован ряд магнийсодержащих минеральных продуктов в качестве источника сырья для получения противокоррозионных пигментов механохимической обработкой ОЭДФ. Определены ингибирующие свойства полученных пигментов в зависимости от состава минерала и количества модификатора. [30]

Исследована эволюция структуры и связанные с ней микроструктурные превращения при отжиге Pr-содержащих гелей  $ZrSiO_3$  (без минерализатора) с получением конечного продукта - Pr-легированного циркониевого желтого пигмента. Гели с номинальными составами  $Pr_4ZrSi_4$ ,  $0 < x < 0.125$  получали из смесей алкооксидов Zr и Si и ацетилацетоната Pr. Процесс кристаллизации и изменения микроструктуры термически высушенных гелей исследовали методами ИКС. РФА. ЭМ. Установлено, что процесс кристаллизации до получения конечных твердых растворов проходил в 3 стадии. Вначале проходила кристаллизация тетрагонального нанокристаллов  $ZrO_2$ , содержащего Pr, с последующим фазовым переходом в моноклинную форму. Третья стадия представляла собой реакцию между моноклинным  $ZrO_2$ , содержащим Pr, и аморфным  $SiO_2$ . Микроструктура до образования Pr-циркона состояла из тетрагональных или моноклинных Pr-содержащих частиц  $ZrO_2$ . Конечным твердый раствор состоял из частиц размером 200 нм-1 мкм [31]

Характеристики полученных  $Co^{3+}$ -легированных  $Al_2O_3/TiO_2$  нанокомпозитов исследованы методами отражательной спектроскопии, ЭМ, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, ТГА и рентгеновской дифрактометрии. Полученные продукты соответствуют технологическим требованиям и керамическим пигментам, обладают высокой физико-химической и термической стабильностью при высоких температурах обжига [32]

Керамические пигменты красного цвета могут быть получены на основе композиций с оксидами железа, а также на основе кадмий-селеновых систем. При получении пигментов на основе  $Fe_2O_3$  цвет имеет коричнево-красные оттенки, в случае кадмий-селеновых ионов цвет ярко-красный, однако ионы кадмия и селена относятся к дефицитным материалам. [33]

В литературе также имеются много работ по изучению возможности получения жаростойких, химически устойчивых пигментов на основе алюмосиликатов и фосфосиликатов кальция для декорирования художественных изделий. [34-40]



## 1.4 Технология получения цветных мозаичных плит

Мозаика известна нам с древних времен, технология их производства конечно же, постепенно изменялась. А все это потому, что появилось огромное количество разнообразных материалов для производства мозаики. Каждый вид сырья, из которого сегодня изготавливается мозаика, обладает своими характерными особенностями, делающими ее подходящим для использования в одних условиях и непригодным в других [41]. Мозаика представляет собой изображение или узор, выполненный из однородных или различных по оттенкам частиц из разных материалов (камень, смальта, керамическая плитка). Материал, имеющий, как правило, квадратную форму, из которого выкладывается это изображение, также носит название мозаики. Мозаика как материал различается по размерам отдельных деталей, которые могут составлять от 3 на 3 мм до 20 на 20 мм. Чем мельче деталь, тем более четкое и реалистичное изображение можно из нее выложить. Мозаика имеет самое широкое применение. Она используется для внутренних и внешних отделочных работ, для украшения стен и полов, а также для ландшафтного дизайна. Для производства мозаики используется большое количество разнообразных материалов. Каждый вид сырья, из которого сегодня изготавливается мозаика, обладает своими характерными особенностями, благодаря которым она становится пригодной для использования в одних условиях и не подходит для применения в других. В большинстве случаев недорогая мозаика изготавливается из керамики. Керамическая мозаика напоминает внешне и по своим свойствам обычную керамическую плитку. Разница лишь в размерах. В процессе изготовления керамической плитки обязательно используется малопористая керамика. Этот материал отличается высокой морозоустойчивостью и низким водопоглощением. Также может применяться специальная глазурь, которая нужна для того, чтобы препятствовать образованию на поверхности мозаики водного камня, а также сохранять цвета изделия даже под воздействием агрессивной среды и воды.

Материалы для мозаичных плит. Чаще всего плитка- мозаика изготавливается из керамики. Керамическая мозаика внешне похожа на стандартную плитку, но только меньшего формата. В процессе изготовления обязательно используется малопористая керамика. Этот материал отличается высокой морозоустойчивостью и низким водопоглощением. Также может использоваться специальная глазурь. Как правило, она нужна для того, чтобы препятствовать образованию на поверхности мозаики водного камня, а также способствовать сохранению цвета изделия даже под воздействием агрессивной среды и воды.[41]

В процессе производстве мозаики может использоваться также и самый различный камень - начиная с обычного природного туфа и заканчивая редкими породами яшмы и мрамора. Оттенок природного материала выглядит всегда неповторимо и это делает мозаику особенной. В процессе производства камень можно отполировать, а можно и состарить — тогда края будут более гладкими, а цвет – приглушенным.

Очень часто мозаику изготавливают из искусственного гранита. Он сочетает в себе и природную основу, и современную технологию – смешивание с битым зеркалом. Благодаря этому получается очень прочная мозаика с необычными эффектами.

Еще один поистине великолепный материал - смальта. Современная технология производства смальты заметно отличается от древней, византийской: стекло специально обрабатывается разными оксидами металлов и нагревается до достаточно высоких температур. В результате этого материал приобретает замечательные физические и химические свойства: ударопрочность, высокая морозоустойчивость, а также стойкость к различным агрессивным средам. Особенность смальты в том, что она непрозрачна и как будто бы немного светится изнутри. Помимо этого, каждый кубик смальтовой мозаики немного отличается от других цветом, поэтому поверхность, которая выложена смальтой одного тона, выглядят очень интересно.

Весьма распространенный материал для изготовления мозаики - стекло. Оно жаростойко, долговечно, водостойко, ударопрочно и морозоустойчиво. Также у стекла сплошная структура, поэтому оно не подвержено влиянию бактерий и микроорганизмов.

**Изготовление.** Особенности производства той или иной мозаичной плитки полностью зависит от того, какие материалы используются в процессе изготовления. Как правило, керамическая мозаика изготавливается тем же методом, что и керамическая плитка. То есть, сначала смесь из глины, кварцевого песка, каолина, полевого шпата и разнообразных пигментов раскладывают по формам, потом прессуют, а далее покрывают глазурью и обжигают. Для того, чтобы изготовить черепки с естественным оттенком, используются сухие нешамотируемые смеси. А в процессе производства мозаики с добавлением красителя применяются уже шликерные смеси. Процесс производства полностью автоматизирован.

Мозаичная плитка из керамогранита изготавливается совсем иным способом. Так, уже готовый лист керамогранита нарезают на маленькие части при помощи гидроабразивного инструмента. В результате и получается мозаика.

Стекло мозаика изготавливается из прочного листового стекла. Сначала оно окрашивается специальными красками, которые выдерживают высокие температуры. Потом стекло передается на резку, где его кроют на необходимые форматы. Потом эти маленькие фрагменты собираются на специальные подложки. После этого полуфабрикаты запускаются в печь для самого главного этапа производственного процесса - обжига. В печи кусочки мозаики проходят термообработку при температуре в 900°C. В процессе такого обжига краска впекается в стекло, поверхность закаляется, а углы оплавляются. Один из последних этапов в производстве любой ковровой мозаики – это процедура наклейки готовых черепков на основу. Для этого на конвейер подается шаблон – специальная алюминиевая кассета. Размер ее гнезд точно соответствуют габаритам черепков-заготовок, но глубина

немного меньше, что дает возможность в последующем легко вынимать мозаику из ячеек. Данные гнезда разделены специальными перегородками. На месте их и получают межплиточные швы. Мозаичная плитка обязательно укладывается в кассету так, чтобы ее лицевая сторона всегда смотрела вверх. Потом алюминиевая кассета поступает в туннель с мощными газовыми горелками. Тут она нагревается до необходимой температуры. Заключительный этап – это укладка на мозаику специальной бумажной основы, пропитанной клеевым раствором, и дальнейшая сушка. Бумажная основа – это матрица или ковер. Обычно, матрицы имеют вполне стандартные размеры - 424x672 мм. Ширина межплиточных швов составляет 4 мм. А в качестве основы для матрицы используют «крафт» - одна из разновидностей оберточной бумаги. После того, как кассета с мозаикой покидает сушильную камеру, ковер снимают с ленты конвейера и перекладывают на автопогрузчик, который транспортирует стопки материала для последующей сортировки.

Таким образом, сегодня нет универсальной технологии производства мозаики, так как процесс ее изготовления зависит, прежде всего, от используемого сырья. А разновидностей материалов сейчас очень много, что обеспечивает огромный ассортимент мозаичной плитки. В процессе производства мозаики может использоваться также и самый различный натуральный камень, начиная с обычного природного туфа и заканчивая редкими породами яшмы и мрамора. Главное преимущество этого материала заключается в том, что его оттенки всегда неповторимы и отличаются между собой, что позволяет создавать различные интересные эффекты. Природный камень не имеет ограничений и по фактуре – в процессе производства его полируют, шлифуют или состаривают. В последнем случае края плитки имеют более гладкую фактуру и приглушенные цвета. Недорогую мозаику производят из искусственного гранита. Этот материал, с одной стороны, имеет природное происхождение, а с другой производится с использованием современных технологий, в ходе которых гранит смешивается с битым

стеклом. Такая мозаика отличается высокой прочностью (как натуральный гранит) и необычными эффектами (как искусственные материалы).

Значительная часть дорогой мозаики производится из смальты. Этот материал известен с древности, но, разумеется, современная технология производства такой мозаики претерпела в наши дни значительные изменения. Стекло, используемое при производстве, проходит специальную обработку различными оксидами металлов, а затем нагревается до высокой температуры. В результате таких процедур стекло приобретает различные физические и химические свойства – ударопрочность, устойчивость к низким температурам, стойкость к различным агрессивным средам. Смальта, как и натуральный камень, не имеет однотонной окраски. Даже в одной партии кусочки мозаики могут иметь разные оттенки, что создает необычные эффекты на большой поверхности.

Альтернатива дорогой смальте – специальное стекло, которое обладает такими свойствами, как водостойкость, ударопрочность, износостойкость, выдерживает температурные перепады. Дополнительное преимущество стекла, в отличие, к примеру, от керамики, заключается в том, что его структура сплошная, поэтому оно не подвержено влиянию различных вредных бактерий и микроорганизмов.

Технология производства мозаики напрямую зависит от сырья, из которого она изготавливается. Например, процесс производства керамической мозаики схож с тем методом, которым делают обычную керамическую плитку. Упрощенно его можно представить следующим образом: на первом этапе смесь из глины, кварцевого песка, каолина, полевого шпата и разнообразных пигментов раскладывается по формам, потом прессуется, а затем покрывается глазурью и обжигается. Для изготовления мозаики с естественным оттенком используются сухие нешамотируемые смеси. При производстве цветной мозаики, т. е. с добавлением красителя, применяются шликерные смеси. Такой процесс производства полностью автоматизирован.

Мозаичная плитка из керамогранита изготавливается другим, более простым способом. В этом случае готовый лист керамогранита просто нарезают на маленькие части при помощи гидроабразивного инструмента. Стекло мозаика производится из прочного листового стекла. Сначала такое стекло окрашивается специальными красками, которые выдерживают высокие температуры. Потом оно передается на резку, где его кроют на необходимые форматы. На следующем этапе эти маленькие фрагменты собираются на специальные подложки. И наконец, полуфабрикаты загружаются в печь для самого ответственного этапа производственного процесса, который представляет собой обжиг. В печи кусочки мозаики проходят термообработку при температуре в 900°C. В процессе такого обжига краска впекается в стекло, его поверхность закаляется, а углы оплавляются и становятся гладкими.

Независимо от материала, из которого производится ковровая мозаика, один из завершающих процессов ее производства, как правило, единый и представляет собой наклейку готовых кусочков будущей мозаики на основу. Этот процесс также автоматизирован. Сначала на конвейер подается шаблон—специальная алюминиевая кассета, размер гнезд которой соответствует габаритам заготовок, а глубина несколько меньше, что дает возможность в дальнейшем легко вынимать готовую мозаику из ячеек. Эти гнезда разделены специальными перегородками, на месте которых потом образуются межплиточные швы. Мозаичная плитка обязательно укладывается в кассету так, чтобы ее лицевая сторона всегда смотрела вверх. Потом алюминиевая кассета поступает в туннель с мощными газовыми горелками, где она нагревается до необходимой температуры. На предпоследнем этапе на готовую мозаику накладывается специальная бумажная основа, пропитанная клеевым раствором, которая называется матрицей или ковром (отсюда и название – ковровая мозаика). В большинстве случаев матрицы имеют стандартные размеры – 424x672 мм. Ширина межплиточных швов составляет 4 мм. А в качестве основы для

матрицы применяется одна из разновидностей оберточной бумаги типа «крафт». Мозаика с бумажной основой отправляется в сушильную камеру, а по выходе из нее ковер с мозаикой снимают с ленты конвейера и перекладывают на автопогрузчик. Затем листы формируются в стопки и направляются на сортировку, упаковку и отгрузку или хранение на склад.

Стоимость организации производства мозаики напрямую зависит от используемого материала и технологии ее производства. Даже мозаика из одного и того же сырья может изготавливаться различными способами. Например, стеклянная мозаика может производиться методом штамповки из кварцевого стекла с применением различных пластификаторов или литьем. Промышленная линия по производству стеклянной мозаики включает в себя туннельную печь обжига (24 м), печатную линию для окрашивания стекла (в свою очередь в нее входят печатные машины с сушилками), металлические сушильные стеллажи, машины для ломки стекла, компрессов, комплекс допечатной подготовки, тупиковая печь для небольших по объему заказов. Также вам потребуются запасные части к оборудованию, инструменты, необходимые для работы со стеклом, и сырье. К последнему относятся листовое стекло высокой прочности или стеклобой, высококачественные глазури и краски (неорганические пигменты), водостойкая монтажная сетка, водостойкий клей [42].

## **Выводы по главе I.**

1. На основе изучения литературных данных по синтезу керамических пигментов с разной цветовой гаммой и физико-химическими свойствами установлено, что литература располагает многочисленными данными по разработке новых и эффективных составов керамических пигментов, обладающих высокими физико-технологическими показателями. Научной основой создания керамических пигментов являются процессы изоморфного замещения элементов в структуре различных кристаллических веществ.

2. В исследованиях, посвященных разработке новых составов и технологии получению пигментов разной окраски на основе анортита уделяется недостаточное внимание вопросам определения цветовых параметров их эксплуатационных свойств. Практически отсутствуют данные по разработке технологии получения и применения синтезированных пигментов в качестве керамических красок для декорирования различных художественно-декоративных и строительных изделий. В этой связи, исследования по разработке новых составов керамических пигментов с различной окраской с подробным изучением условий их синтеза, физико-технических свойств и применения являются актуальными.



## ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.

### 2.1 Объекты исследований

Для выполнения поставленных задач по разработке состава керамических пигментов нами были использованы реактивные оксиды  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Co_2O_3$ , Ni марки ч.д.а.,  $CaCO_3$  марки х.ч., а также следующие местные сырьевые материалы:

- Кварцевый песок Навоинского месторождения;
- Мел Самаркандский;
- Глиноземсодержащий отход Шуртанского газохимического комбината;

#### **Кварцевый песок Навоинского месторождения.**

Навоинское месторождение кварцевого песка значительно отличается от основных месторождений Республики содержанием основного оксида  $SiO_2$ . По своим запасам это месторождение превосходит и Джеройское, и Кулантайское. Наличие  $Al_2O_3$  до 5,2%,  $K_2O$  до 1,9% и  $Na_2O$  до 0,6% характеризует присутствие полевых шпатов, что подтверждается минералогическим анализом и доходит до 12%. Наличие двух таких минералов, как кварц и полевой шпат, дает возможность судить об этих песках как о кварц- полевошпатовом сырье, пригодном после обогащения не только для стекольной, но и для получения керамических пигментов. [43]

Таблица 2.1.1

Химический состав Навоинского кварцевого песка

Материал	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$Fe_2O_3$	$Na_2O$	$K_2O$	$TiO_2$	п.п.п.
----------	---------	-----------	-------	-------	-----------	---------	--------	---------	--------

Навоинский кварцевый песок	87,20	5,22	0,56	0,64	0,89	0,58	1,94	0,20	2,77
----------------------------	-------	------	------	------	------	------	------	------	------

### **Мел Самаркандский**

Известняки широко распространены в верхней части земной коры и имеют большое значение в строительстве. Наиболее широко применяют плотные известняки и мел. Плотные известняки имеют мелкокристаллическую структуру, а мел является аморфным веществом и представляют собой землистую, мягкую, легко растворяющуюся, рыхлую разновидность известняка. Рыхлая структура мела облегчает его добычу. Содержания СаО в известняках составляет около 55%. [44] Учитывая это, при выполнении наших исследований СаО вводился посредством Самаркандского мела. Химический состав Самаркандского мела приведен в таблице 2.1.2

Таблица 2.1.2

### **Химический состав Самаркандского мела**

Материал	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	п.п.п.
Мел Самаркандский	1,01	0,24	54,66	19,80	-	-	-	-	44

### **Глиноземсодержащий отход Шуртанского газохимического комбината;**

В качестве заменителя реактивного оксида алюминия был использован глиноземсодержащий отход Шуртанского газохимического комплекса, содержащий 96-98% оксида алюминия, представленный в основном активным аморфным Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [45-48] Термическое нагревание отхода ШГХК при 1000°С приводит к удалению органических солей и кислот, сорбированных в процессе его эксплуатации и к образованию продукта с

единственной кристаллической фазой – корунда  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Рентгенограмма продукта обжига катализатора при  $1300^\circ\text{C}$  приобретает вид полуморфного вещества.

Таблица 2.1.3

Химический состав глиноземсодержащего отхода Шуртанского газохимического комбината после термической обработке при  $1000^\circ\text{C}$

Материал	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	п.п.п.
Глиноземсодержащий отход Шуртанского газохимического комбината	-	90,22	5,88	-	0,05	3,32	0,08	-	

## 2.2 Методика проведения исследований

При изучения свойств сырьевых материалов использовали общепринятые методы изучения и физико-химического анализа силикатных материалов: химический, рентгенографический, дифференциально-термический, др.[49]

Химический анализ сырьевых материалов проводился по методике, обусловленной ГОСТ-26423-86.

Приготовление опытных масс и образцов проводили с сохранением стабильных технологических режимов и условий. [50-51]

На основе анализа научной литературы и основываясь принципам изоморфизма проводили расчетные работы по определению составов опытных масс для получения керамических пигментов. [52]

Все сырьевые материалы высушивались при  $110^\circ\text{C}$  до постоянного веса. Исходные компоненты взвешивались на аналитических весах, шихту перемешивали сухим или мокрым способом в дистиллированной воде с последующим переводом массы в сухое порошкообразное состояние.

Приготовленные смеси таблетировали под давлением 2 т/см<sup>2</sup>. Синтез проводился по методу реакции в твердой фазе.

Температура обжига от 1000 до 1300°C, время изотермической выдержки при каждой температуре 1-3 часа.

Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания с помощью пикнометра.

Для определения кислотостойкости отбирали навеску спеченного материала в 1 г с точностью до 0,0002 г. и переносили в коническую колбу емкостью 500 мл, куда приливали 25 мл 4% раствора уксусной кислоты. Соединенное с обратным холодильником колбу вставляли в песчаную баню и кипятили в течение часа. Кислотостойкость определяли по весу испытуемого порошка и весу прокаленного при 900°C отфильтрованного осадка после кипячения.

Определение щелочоустойчивости проводилось аналогично с 4% раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Рентгенофазовый анализ проводили на Дрон-2 с Со-анодом и медным излучением и никелевым фильтром. U=30 kv, J=20 mA, скорость детектора 2 град/мин. Скорость диаграммной ленты 600 мм/час; ИСС (измеритель скорости счета) 1x10<sup>3</sup>; постоянная времени счета RS-2,0 сек, щели 2x6x0,25.

Термический анализ регистрировали на дериватографе: системы Паулик-Паулик-Эрдей со скоростью 10 град/мин и навеской 0,128-0,134г при чувствительности гальванометров Т=900, ТГ-200, ДТА-1/10, ДТГ- 1/10. Запись проводили при атмосферных условиях. Держателем служил корундовый тигель с диаметром 10 мм без крышки. В качестве эталона использовали Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [53]

Цветовые характеристики образцов оптимальных составов были определены на спектрофотометре СМ-3600d. Фирмы Джайка.[54]

## ГЛАВА III. РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ АНОРТИТА

### 3.1 Разработка состава хромсодержащих керамических

Для получения хромсодержащих пигментов были проектированы 11 составов опытных масс с общей формулой  $(Ca_{1-x}Me_xAl_{2+x}Si_{2-x}O_8)$  с заменой кальция и кремния на алюминий и хром. Составы опытных масс приведены в таблице 3.1.1.

Таблица 3.1.1

Составы зеленых керамических пигментов на основе оксида хрома

№ Состава	Формула	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1.	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	20,16	-	36,65	43,19
2.	Ca <sub>0,9</sub> Cr <sub>0,1</sub> Al <sub>2,1</sub> Si <sub>1,9</sub> O <sub>8</sub>	17,29	5,21	38,41	39,09
3.	Ca <sub>0,8</sub> Cr <sub>0,2</sub> Al <sub>2,2</sub> Si <sub>1,8</sub> O <sub>8</sub>	14,67	9,94	40,02	35,37
4.	Ca <sub>0,7</sub> Cr <sub>0,3</sub> Al <sub>2,3</sub> Si <sub>1,7</sub> O <sub>8</sub>	12,29	14,27	41,48	31,96
5.	Ca <sub>0,6</sub> Cr <sub>0,4</sub> Al <sub>2,4</sub> Si <sub>1,6</sub> O <sub>8</sub>	10,10	18,24	42,82	28,84
6.	Ca <sub>0,5</sub> Cr <sub>0,5</sub> Al <sub>2,5</sub> Si <sub>1,5</sub> O <sub>8</sub>	8,08	21,89	44,06	25,96
7.	Ca <sub>0,4</sub> Cr <sub>0,6</sub> Al <sub>2,6</sub> Si <sub>1,4</sub> O <sub>8</sub>	6,22	25,26	45,21	23,31
8.	Ca <sub>0,3</sub> Cr <sub>0,7</sub> Al <sub>2,7</sub> Si <sub>1,3</sub> O <sub>8</sub>	4,49	28,40	46,26	20,85
9.	Ca <sub>0,2</sub> Cr <sub>0,8</sub> Al <sub>2,8</sub> Si <sub>1,2</sub> O <sub>8</sub>	2,33	31,31	47,25	18,56
10.	Ca <sub>0,1</sub> Cr <sub>0,9</sub> Al <sub>2,9</sub> Si <sub>1,1</sub> O <sub>8</sub>	1,39	34,01	48,17	16,43
11.	CrAl <sub>3</sub> SiO <sub>8</sub>	-	36,54	49,02	14,44

Синтез пигментов осуществляли путём реакции в твердой фазе, при температуре  $1250^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$  с изотермической выдержкой при максимальной температуре 1 час. Режим обжига пигментов приведен на рисунке 3.1.1

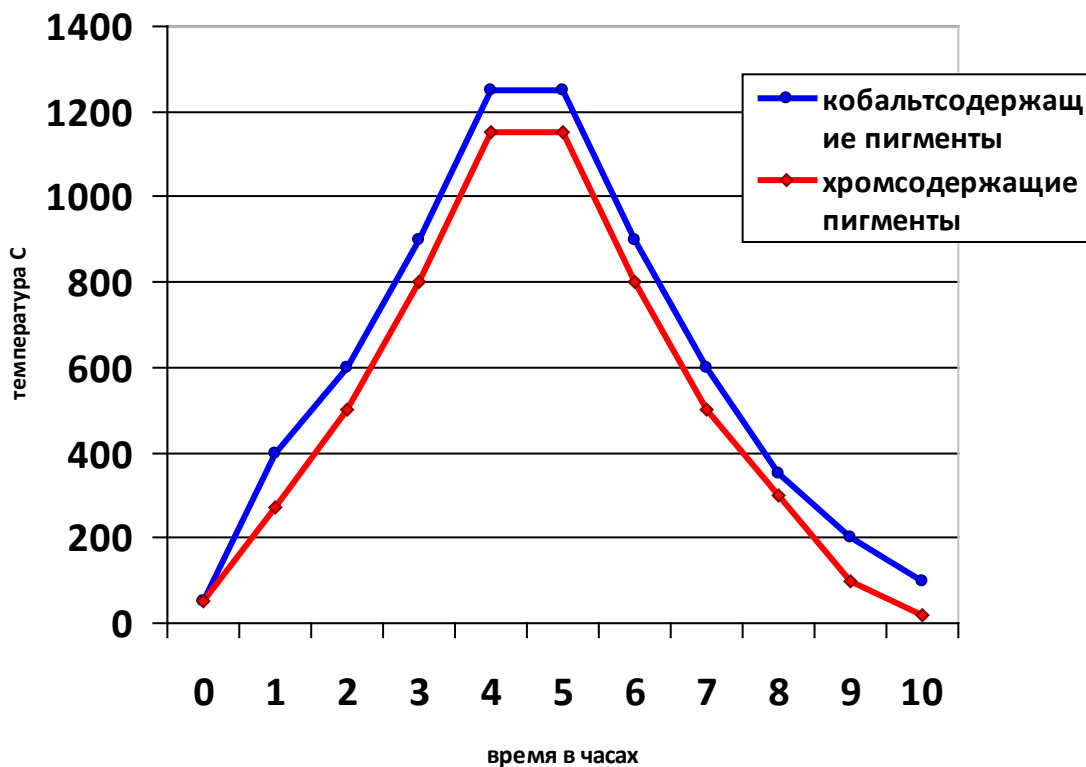


Рисунок 3.1.1- Режимы обжига хромсодержащих и кобальтсодержащих пигментов

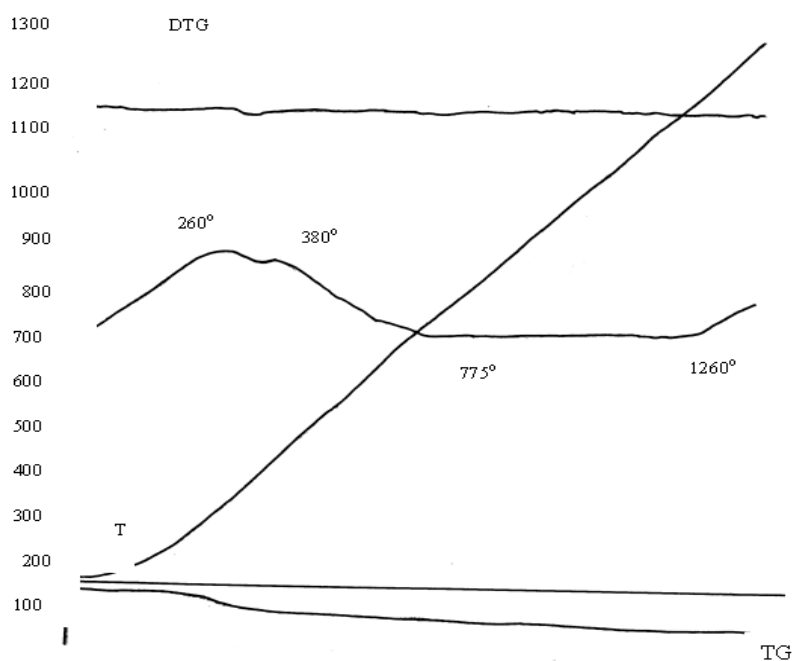


Рисунок 3.1.2- Дифференциально-термические кривые исходной смеси  
 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

На рисунке 3.1.2.приводятся дифференциально-термические кривые исходной смеси (опытная масса №1). На кривой ДТА образца в пределах температур 260-380°C обнаружен выраженный эндотермический эффект, связанный с выделением остаточной влаги, а также небольшой эндоэффект при 775°C, вызванный процессом разложения  $\text{CaCO}_3$  на  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$ , слабо заметный экзоэффект при 880-890°C, свидетельствующий о начале новых фазообразований в системе, интенсификация которых вызывает второй экзоэффект выше 1260°C.

На рисунке 3.1.3. приводятся рентгенограммы двух образцов хромсодержащих пигментов, полученных на основе химических реактивов. На рентгенограмме состава №6 обнаружены рефлексы, принадлежащие как шпинели так и корунду. Фаза корунда выявляется с помощью дифракционных максимумов 0,383; 0,345; 0,281; 0,261; 0,252; 0,238; 0,209; 0,190; 0,176; 0,173; 0,159 нм, а шпинели 0,468; 0,314; 0,281; 0,267; 0,244; 0,241; 0,244; 0,241; 0,224; 0,200; 0,181; 0,171; 0,168; 0,164; 0,157; 0,155 нм. Интенсивность рефлексов обоих минералов достаточно высокая.

На рентгенограмме состава №10 с более высоким содержанием хрома выявлены рефлексы корунда (0,345; 0,281; 0,216; 0,255; 0,228; 0,207; 0,190; 0,176; 0,173; 0,159 нм), шпинели (0,468; 0,338; 0,312; 0,282; 0,266; 0,240; 0,230; 0,219; 0,200; 0,108; 0,169; 0,162 нм) и кварца (0,334; 0,181 нм). Наибольшее содержание минерала принадлежит корунду, так как интенсивность дифракционных максимумов корунда превышают рефлексы шпинели. Наличие линий кварца свидетельствует о незавершенности реакций образования новых фазе.

В таблице 3.1.2 приводятся составы проектируемых масс, разработанных на основе сырьевых материалов и обожженного отхода Шуртанского газохимического комбината. ( В таблице приведен расчет на 100 грамм воздушно-сухой массы )

Таблица. 3.1.2

Шихтовый состав масс хромсодержащих керамических пигментов,

Формула	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Мел	Кварцевый песок	Отход ШГХК
$\text{Ca}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{Al}_{2,3}\text{Si}_{1,7}\text{O}_8$	12,05	18,41	31,03	38,51
$\text{Ca}_{0,4}\text{Cr}_{0,6}\text{Al}_{2,6}\text{Si}_{1,4}\text{O}_8$	22,38	9,84	23,74	44,06
$\text{Ca}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{Al}_{2,9}\text{Si}_{1,1}\text{O}_8$	31,38	2,28	17,44	48,91

полученных на основе сырьевых материалов и отхода ШГХК.

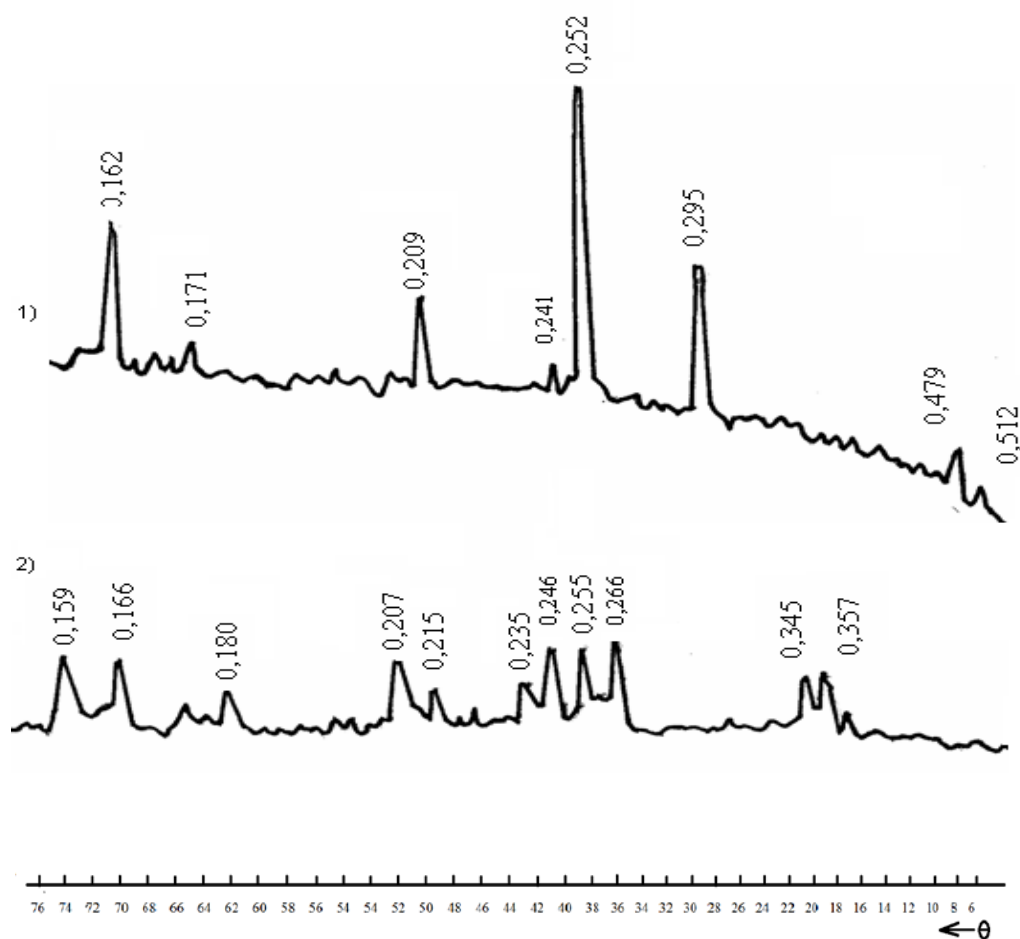


Рисунок 3.1.3 - Рентгенограммы хромсодержащих пигментов составов



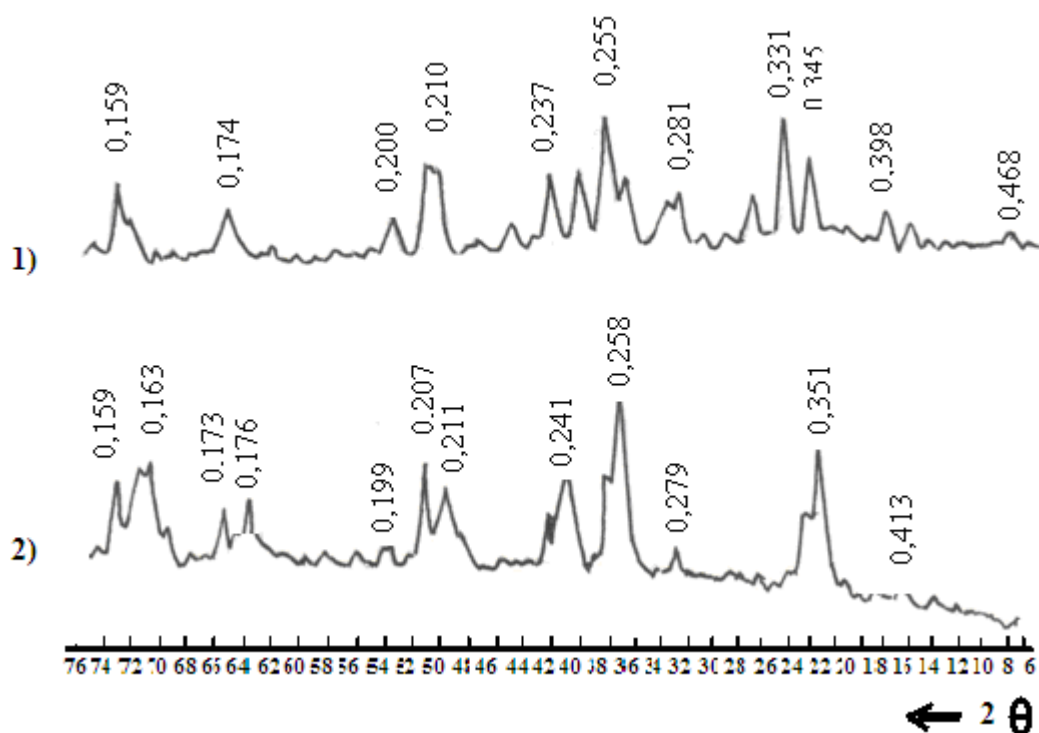


Рисунок 3.1.4- Рентгенограммы хромсодержащих пигментов составов №6 (1) и №10 (2), полученных на основе сырьевых материалов

На рентгенограмме состава № 6, синтезированного на основе природных сырьевых материалов обнаружены дифракционные максимумы, свидетельствующие о наличие корунда (0,345; 0,281; 0,261; 0,255; 0,237; 0,237; 0,228; 0,207; 0,190; 0,173; 0,159; 0,155 нм), кварца (0,422; 0,331; 0,244; 0,228; 0,223; 0,211; 0,197; 0,181; 0,166 нм), анортита (0,320; 0,281; 0,249; 0,213; 0,210; 0,204; 0,187; 0,178; 0,176; 0,162 нм) и шпинели (0,244; 0,200; 0, <sup>2)</sup> нм). Согласно интенсивности рефлексов доминирующим минералом продукта обжига состава является корунд, рефлексы кварца также отчетливо выражены. На дифрактограмме в отличие от составов керамических пигментов, полученных на основе химических реактивов, выявлены рефлексы анортита.

На рентгенограмме состава №10 имеются рефлексы, принадлежащие корунду (0,345; 0,238; 0,207; 0,173; 0,159 нм) и шпинели (0,468; 0,279; 0,244;

0,241; 0,238; 0,200; 0,199; 0,181; 0,162; 0,155 нм) а также анортита- 0,413; 0,297; 0,251; 0,214; 0,199; 0,192; 0,180; 0,176 нм.

Рефлексы анортита на рентгенограмме состава №6 более убедительны по сравнению с рентгенограммой состава №10, что свидетельствует об относительно высоком их количестве. В отличие от рентгенограммы состава №10 рефлексы шпинели в данном случае выражены не в полном диапазоне значений угла отражения. Фазовый состав хромсодержащего керамического пигмента этого состава свидетельствует о более интенсивном протекании реакций гетеровалентного изоморфного замещения обменивающихся ионов в структуре анортита.

На рисунке 3.1.5 приводятся дифференциальные термические кривые состава № 6 ( $\text{Ca}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{2,5}\text{Si}_{1,5}\text{O}_8$ ) из сырьевых материалов. Она отличается от ДТА исходной смеси отсутствием ярко выраженных эндо и экзотермических эффектов. На термограмме имеются слабо зафиксированные эндотермические реакции в районе  $200^\circ\text{C}$  и широкие экзотермические остановки с максимумом при  $665^\circ\text{C}$ . Причина появления термических эффектов остается прежней, они вызваны удалением гигроскопической влаги и разложением  $\text{CaCO}_3$ . Фазовые преобразования в изучаемой системе, видимо, протекают при более высокой температуре.

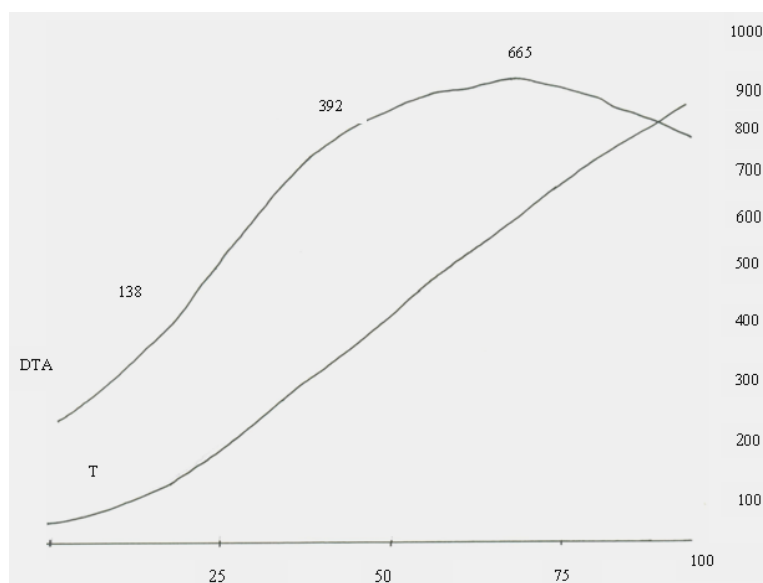


Рисунок 3.1.5- Кривые ДТА образца №6, полученного из природных сырьевых материалов.

Цвет хромсодержащих керамических пигментов после обжига имеет зеленую окраску различной оттеночности, от светло зеленой в составах с содержанием хрома до 9,9 %, ярко зеленой в составах с содержанием оксида хрома в пределах от 14,3% до 21,9% и до тёмно зеленой при содержании оксида хрома более 25,3%.

Цветовые характеристики образцов оптимальных составов приведены в таблице 3.1.2. и на рисунках 3.1.6. Они соответствуют ярко зеленому цвету. Согласно характеру полученных кривых спектрального отражения полученные пигменты обладают насыщенным зеленым цветом, поскольку степень отражения находится в области менее 20%.

Таблица 3.1.3

Цветовые характеристики хромсодержащих пигментов

№ состава	Координаты цвета и цветности					
	x	Y	z	X	Y	Z
$Ca_{0,5}Cr_{0,5}Al_{2,5}Si_{1,5}O_8$	10,84	11,91	8,56	0,346	0,380	0,273
$Ca_{0,5}Cr_{0,9}Al_{2,5}Si_{1,5}O_8$	11.16	12,56	10,73	0,324	0,365	0,311

Химическая стойкость пигментов к действию 1н. раствору NaOH колеблется в пределах 97.5-98.7 %, к 1 н. раствору  $CH_3COOH$  – 95.4-96.6% .

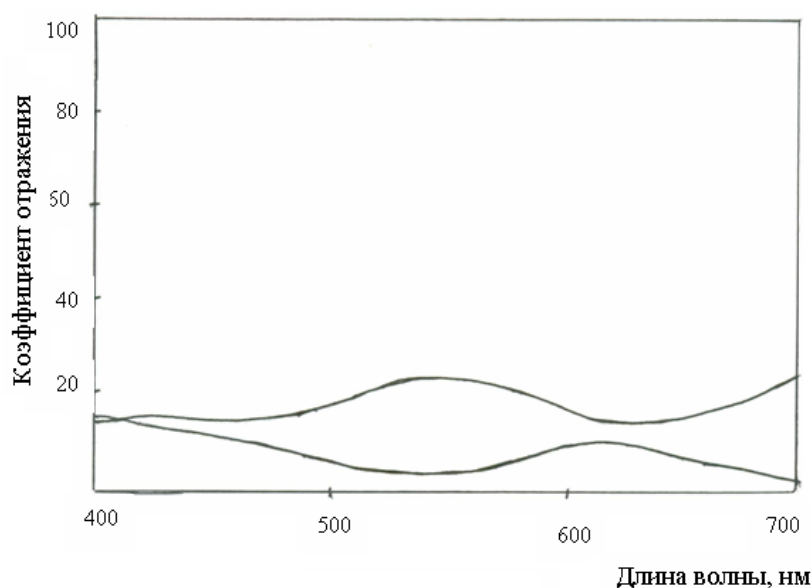


Рисунок 3.1.6- Кривые спектрального отражения хромсодержащего пигмента состава №10

### 3.2 Разработка состава кобальтсодержащих керамических пигментов

С целью получения керамических красителей синего и фиолетового цвета были синтезированы пигменты на основе анортита с содержанием оксида кобальта. Оксид кобальта относится к хромофорам, с помощью которых получают высокотемпературные пигменты и может быть использован как для надглазурного так и для подглазурного декорирования фарфоровых изделий. Был проведен расчет составов с общей формулой  $Ca_{1-x}Co_xAl_{2+x}Si_{2-x}O_8$ . Синтез проводился также методом реакции в твердой фазе. Максимальная температура обжига составляла  $1150^{\circ}C$ , с выдержкой при максимальной температуре 1 час. Шихтовый состав пигментов приведен в таблице 3.2.1.

Таблица 3.2.1

Шихтовый состав сине-фиолетовых керамических пигментов на основе оксида кобальта

№	Формула	CaO	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	20,16	-	36,65	43,19
2	Ca <sub>0,9</sub> Co <sub>0,1</sub> Al <sub>2,1</sub> Si <sub>1,9</sub> O <sub>8</sub>	17,50	5,76	37,14	39,60
3	Ca <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> Al <sub>2,2</sub> Si <sub>1,8</sub> O <sub>8</sub>	15,04	11,12	37,60	36,24
4	Ca <sub>0,7</sub> Co <sub>0,3</sub> Al <sub>2,3</sub> Si <sub>1,7</sub> O <sub>8</sub>	12,13	15,37	40,95	31,55
5	Ca <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> Al <sub>2,4</sub> Si <sub>1,6</sub> O <sub>8</sub>	10,25	20,18	40,33	29,25
6	Ca <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> Al <sub>2,5</sub> Si <sub>1,5</sub> O <sub>8</sub>	7,92	23,42	43,20	25,46
7	Ca <sub>0,4</sub> Co <sub>0,6</sub> Al <sub>2,6</sub> Si <sub>1,4</sub> O <sub>8</sub>	6,08	26,96	44,18	22,78
8	Ca <sub>0,3</sub> Co <sub>0,7</sub> Al <sub>2,7</sub> Si <sub>1,3</sub> O <sub>8</sub>	4,38	30,21	45,10	20,31
9	Ca <sub>0,2</sub> Co <sub>0,8</sub> Al <sub>2,8</sub> Si <sub>1,2</sub> O <sub>8</sub>	2,81	33,21	45,94	18,04

10	$\text{Ca}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Al}_{2,9}\text{Si}_{1,1}\text{O}_8$	1,34	36,00	46,72	15,94
11	$\text{CoAl}_3\text{SiO}_8$	-	38,58	47,44	13,98

Цвет пигментов определяли визуально. Составы №1-2 были голубого цвета, №3-4 имели светло фиолетовую, № 5 синюю, №6-7-8 ярко-фиолетовую и № 9-10-11 тёмно-фиолетовую до черной окраски. Изучение цветовых характеристик

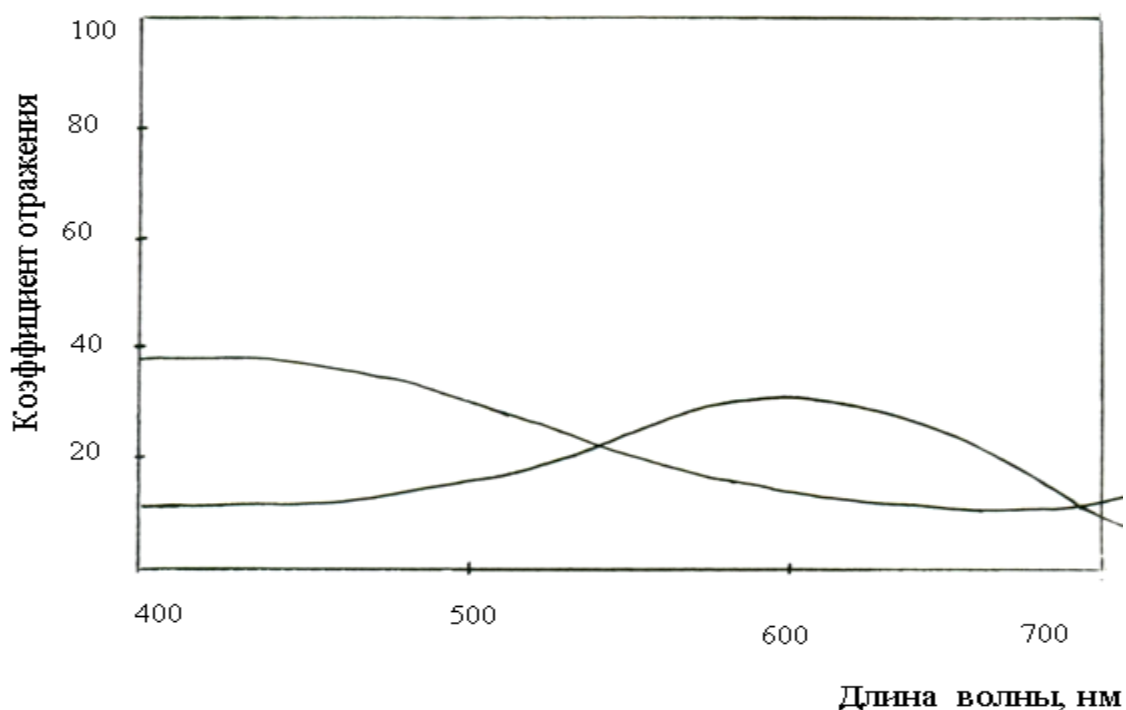


Рисунок 3.2.1 - Кривые спектрального отражения кобальтсодержащего пигмента состава №5

Синтезированных пигментов показало, что координаты цвета состава №5 имели следующие параметры:  $x=9,22$ ;  $y=9,50$ ;  $z=8,56$ ; координаты цветности  $X=0,234$ ;  $Y=0,241$ ;  $Z=0,526$ ; что соответствует ярко синему цвету. Кривые спектрального отражения кобальтсодержащего пигмента приводятся на рисунке 3.2.1. Они соответствуют ярко-синему цвету. Согласно характеру полученных кривых спектрального отражения полученные пигменты обладают насыщенным синим цветом, поскольку степень отражения находится в области менее 12%.

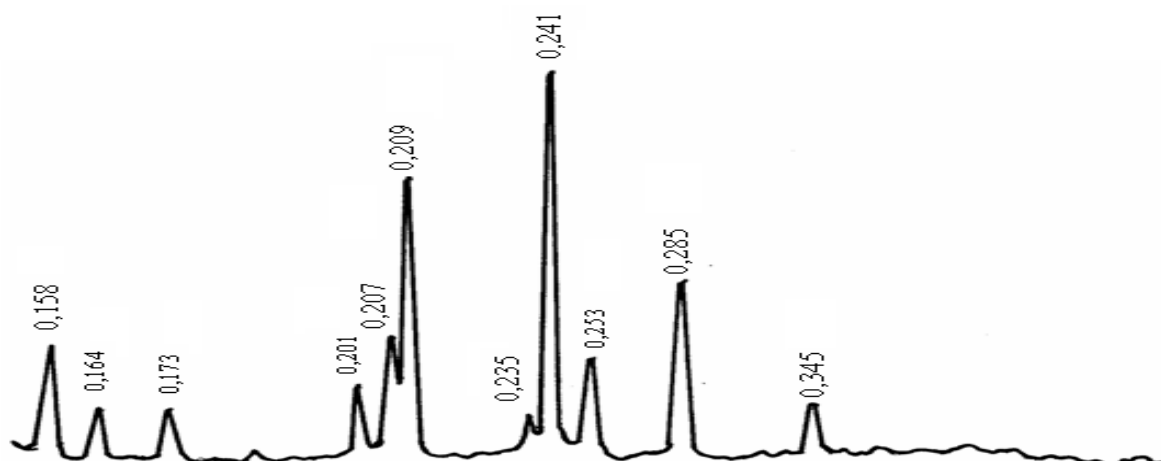
На рентгенограмме состава №5 обнаружены дифракционные максимумы свойственные шпинели (0,285; 0,241; 0,200; 0,164; 0,158; 0,155 нм) и корунду (0,383; 0,345; 0,253; 0,238; 0,228; 0,209; 0,207; 0,176; 0,173; 0,159 нм). Согласно интенсивности дифракционных максимумов основными фазами является шпинель и корунд, количество шпинели больше количества корунда. В связи с тем, что температура спекания данных пигментов была более низкой, анортитовая фаза не образовалась.

В таблице 3.2.2 приводятся составы проектируемых масс, разработанных на основе сырьевых материалов и обожженного отхода Шуртанского газохимического комбината. ( В таблице приведен расчет на 100 грамм воздушно-сухой массы )

Таблица. 3.2.2

Шихтовый состав масс кобальтсодержащих керамических пигментов, полученных на основе сырьевых материалов и отхода ШГХК.

№	Формула	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Мел	Кварцевый песок	Отход ШГХК
1	Ca <sub>0,9</sub> Co <sub>0,1</sub> Al <sub>2,1</sub> Si <sub>1,9</sub> O <sub>8</sub>	4,68	25,27	36,94	33,13
2	Ca <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> Al <sub>2,2</sub> Si <sub>1,8</sub> O <sub>8</sub>	9,20	22,14	34,47	34,21
3	Ca <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub> Al <sub>2,4</sub> Si <sub>1,6</sub> O <sub>8</sub>	17,34	15,67	28,89	38,11



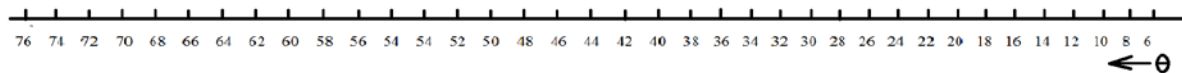


Рисунок 3.2.2 - Рентгенограмма хромсодержащего пигмента состава № 5

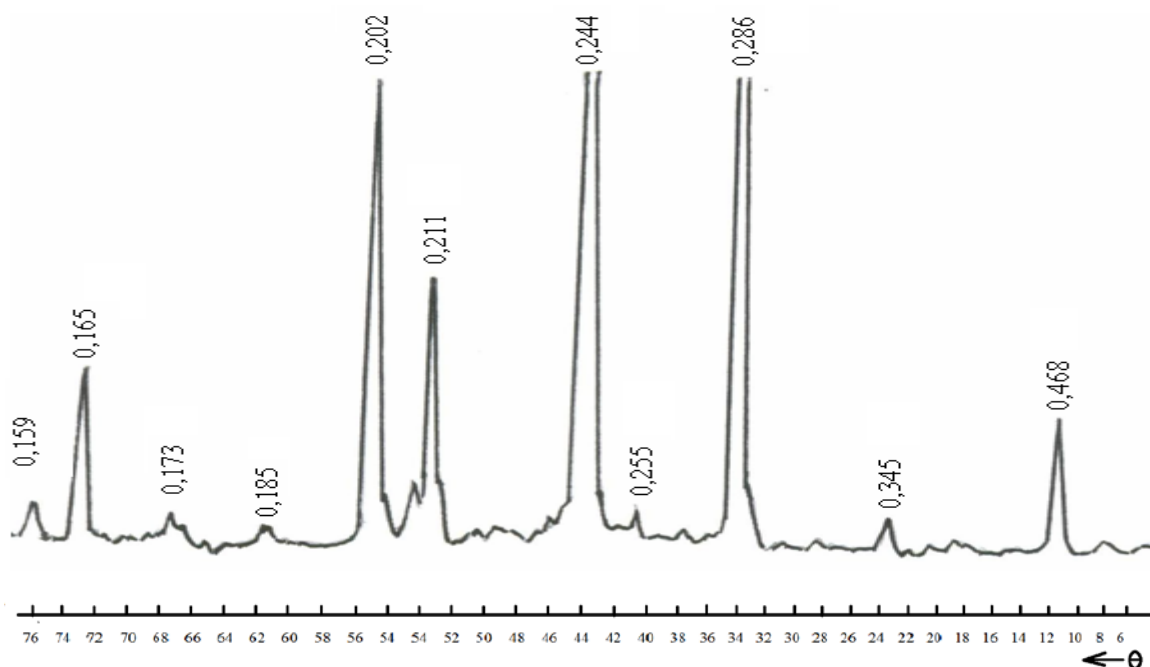


Рисунок 3.2.3 - Рентгенограмма кобальтсодержащего пигмента состава № 5 полученного на основе природных сырьевых материалов.

На рентгенограмме пигмента состава №5 из природных сырьевых материалов в основном зафиксированы рефлексы шпинели (0,468; 0,286; 0,267; 0,244; 0,219; 0,202; 0,169; 0,165; 0,162 нм), корунда (0,345; 0,255; 0,238; 0,207; 0,173; 0,159 нм) и анортита (0,369; 0,324; 0,249; 0,211; 0,184; 0,181; 0,175 нм). Интенсивность рефлексов шпинели больше рефлексов корунда. В отличие от рентгенограммы синтезированных пигментов на основе химических реактивов, здесь присутствует фаза анортита, рефлексы которого выражены достаточно точно.

### 3.3 Разработка состава никельсодержащих пигментов на основе анортита

С целью получения керамических красителей бирюзового цвета были синтезированы пигменты на основе анортита с содержанием оксида никеля. Оксид никеля также относится к высокотемпературным оксидам и пигменты полученные на его основе могут быть использованы как для надглазурного так и для подглазурного декорирования фарфоровых изделий. Был проведен расчет составов с общей формулой  $Ca_{1-x}Co_xAl_{2+x}Si_{2-x}O_8$ . Синтез проводился также методом реакции в твердой фазе. Максимальная температура обжига составляла  $1250^{\circ}C$ , с выдержкой при максимальной температуре 1 час. Шихтовый состав пигментов приведен в таблице 3.3.1.

Образцы никельсодержащих пигментов имеет бирюзовую окраску, яркость которой увеличивалась с повышением содержания оксида никеля. Кривые спектрального отражения никельсодержащего пигмента оптимального состава приведены на рисунке 3.3.1.

Термические кривые состава №10 никельсодержащих образцов не характеризуются глубокими тепловыми эффектами. На кривой ДТА зафиксирован слабый эндотермический эффект в районе  $85-100^{\circ}C$ , и достаточно широкая экзотермическая реакция с максимумом  $665^{\circ}C$ . Характер кривых ДТА весьма аналогичен с кривой

Таблица 3.3.1

Шихтовый состав бирюзовых никельсодержащих пигментов

№ состава	Формула	CaO	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	20,16	-	36,65	43,19
2	Ca <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> Al <sub>2,1</sub> Si <sub>1,9</sub> O <sub>8</sub>	18,01	2,94	38,28	40,74
3	Ca <sub>0,8</sub> Ni <sub>0,2</sub> Al <sub>2,2</sub> Si <sub>1,8</sub> O <sub>8</sub>	15,1	5,87	39,85	38,36
4	Ca <sub>0,7</sub> Ni <sub>0,3</sub> Al <sub>2,3</sub> Si <sub>1,7</sub> O <sub>8</sub>	13,83	8,75	41,40	36,00
5	Ca <sub>0,6</sub> Ni <sub>0,4</sub> Al <sub>2,4</sub> Si <sub>1,6</sub> O <sub>8</sub>	11,78	11,60	42,93	33,67
6	Ca <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> Al <sub>2,5</sub> Si <sub>1,5</sub> O <sub>8</sub>	9,76	14,41	44,44	31,37



7	$\text{Ca}_{0,4} \text{Ni}_{0,6} \text{Al}_{2,6} \text{Si}_{1,4} \text{O}_8$	7,76	17,19	45,94	29,10
8	$\text{Ca}_{0,3} \text{Ni}_{0,7} \text{Al}_{2,7} \text{Si}_{1,3} \text{O}_8$	5,78	19,93	47,41	26,86
9	$\text{Ca}_{0,2} \text{Ni}_{0,8} \text{Al}_{2,8} \text{Si}_{1,2} \text{O}_8$	3,85	22,80	49,21	24,12
10	$\text{Ca}_{0,1} \text{Ni}_{0,9} \text{Al}_{2,9} \text{Si}_{1,1} \text{O}_8$	1,90	25,32	50,31	22,40

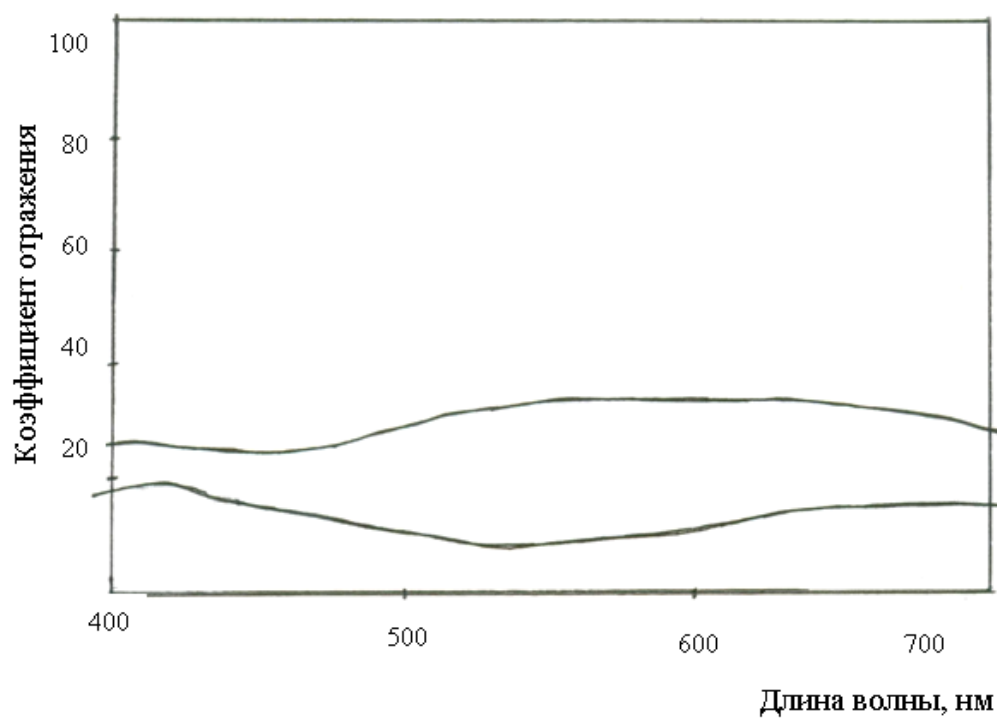


Рисунок 3.3.1- Кривые спектрального отражения никельсодержащего пигмента состава №10

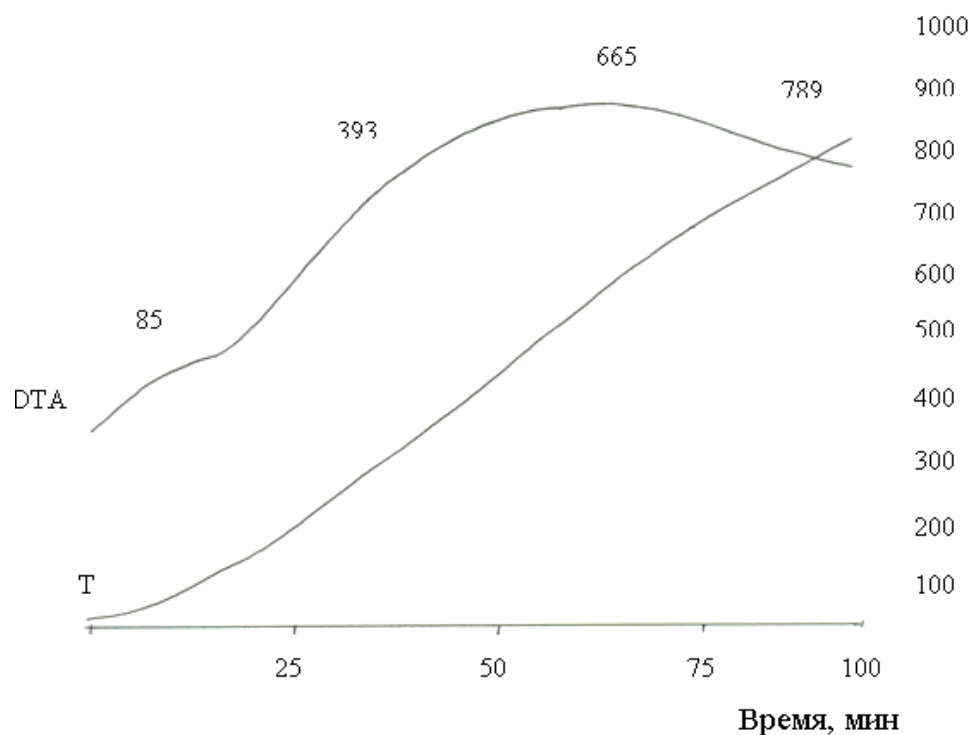
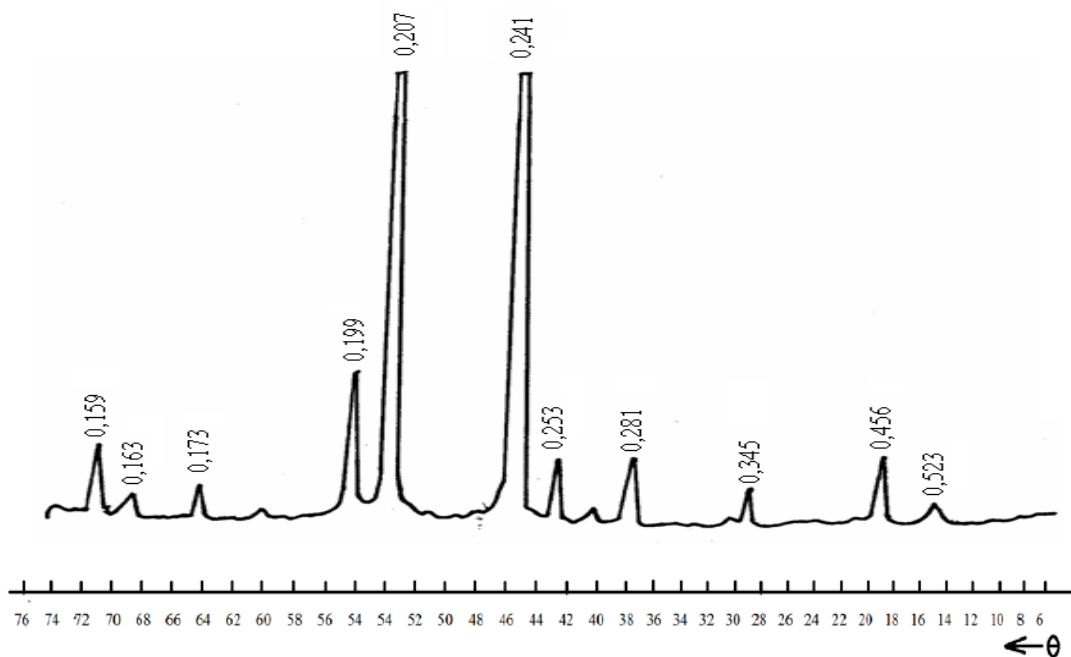


Рисунок 3.3.2- Кривые ДТА, никельсодержащего образца №10, полученного из природных сырьевых материалов.

ДТА образца хромсодержащего пигмента. Если эндотермический эффект при невысоких температурах вызван выделением воды, то экзотермическая реакция относится к разложению карбоната кальция.



### Рисунок 3.3.3- Рентгенограмма никельсодержащего пигмента состава № 10

На рентгенограмме состава №10 выявлены рефлексы корунда (0,345; 0,261; 0,253; 0,241; 0,228; 0,207; 0,173; 0,153 нм) и шпинели (0,468; 0,281; 0,267; 0,241; 0,200; 0,181; 0,164; 0,162; 0,155 нм). Их интенсивность достаточно высока как для корунда так и для шпинели. Имеются слабо выраженные рефлексы кварца, что свидетельствует о незавершенности фазообразований в системе.

В таблице 3.3.2 приводятся составы проектируемых масс, разработанных на основе сырьевых материалов и обожженного отхода Шуртанского газохимического комбината. В составе разработанных масс только окрашивающий компонент вводится в виде химического реактива.( В таблице приведен расчет на 100 грамм воздушно-сухой массы )

Таблица. 3.3.2

Шихтовый состав масс никельсодержащих керамических пигментов, полученных на основе сырьевых материалов и отхода ШГХК.

№	Формула	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Мел	Кварцевый Песок	Отход ШГХК
	Ca <sub>0,7</sub> Ni <sub>0,3</sub> Al <sub>2,3</sub> Si <sub>1,7</sub> O <sub>8</sub>	7,28	20,45	34,42	37,86
	Ca <sub>0,4</sub> Ni <sub>0,6</sub> Al <sub>2,6</sub> Si <sub>1,4</sub> O <sub>8</sub>	14,95	12,01	29,10	43,95
	Ca <sub>0,1</sub> Ni <sub>0,9</sub> Al <sub>2,9</sub> Si <sub>1,1</sub> O <sub>8</sub>	23,06	3,08	23,46	50,40

В таблице 3.3.3 приведены физико-химические свойства полученных пигментов. Согласно полученным данным плотность пигментов находится в пределах от-2,70-2,85-280. Наибольшей плотностью обладают пигменты, полученные на основе кобальта. Термическая устойчивость пигментов

достаточно высока и находится в пределах 1300 °С. Химическая стойкость пигментов

Таблица 3.3.3.

Физико-химические свойства керамических пигментов

1. Цвет пигментов	На основе хрома	На основе кобальта	На основе никель
2. Плотность г/см <sup>3</sup>	2,70	2,85	2,80
3. Термическая устойчивость	1300 <sup>0</sup> С	1300 <sup>0</sup> С	1300 <sup>0</sup> С
4. Химическая стойкость:			
1н. раствору NaOH	97,5	98,7	98,2
1н. раствору CH <sub>3</sub> COOH	95,4	96,6	95,8

**Выводы по главе III**

1. Спроектированы составы керамических пигментов на основе алюмосиликата кальция (анортита) с общей формулой  $Ca_{1-x}Me_xAl_{2+x}Si_{2-x}O_8$  с заменой кальция на хром, кобальт и никель, а также кремния на алюминий.

2. Синтезированы керамические пигменты зеленого, синего и бирюзового цвета на основе химических реактивов и природных сырьевых материалов.

3. Изучен фазовый состав синтезированных пигментов, сложенный в основном фазами корунда, шпинели, кварца и анортита.

4. Синтезированные керамические пигменты обладают высокой термической стойкостью и характеризуются высокими значениями кислотостойкостью и щелочеустойчивостью.

## **ГЛАВА IV. РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ И КОВРОВЫХ МОЗАИЧНЫХ ПЛИТ**

Существуют различные способы получения керамических пигментов. Технологическая схема производства керамических пигментов на ведущих предприятиях России включает следующие операции: дозировка сырьевых материалов весовым способом; мокрый помол шихты (влажность 40-50%), сушка шихты ( $T=110^{\circ}\text{C}$ ) до влажности 2%. Обжиг пигментов производится в газовых камерных печах при температурах  $700-1200^{\circ}\text{C}$  в зависимости от состава.

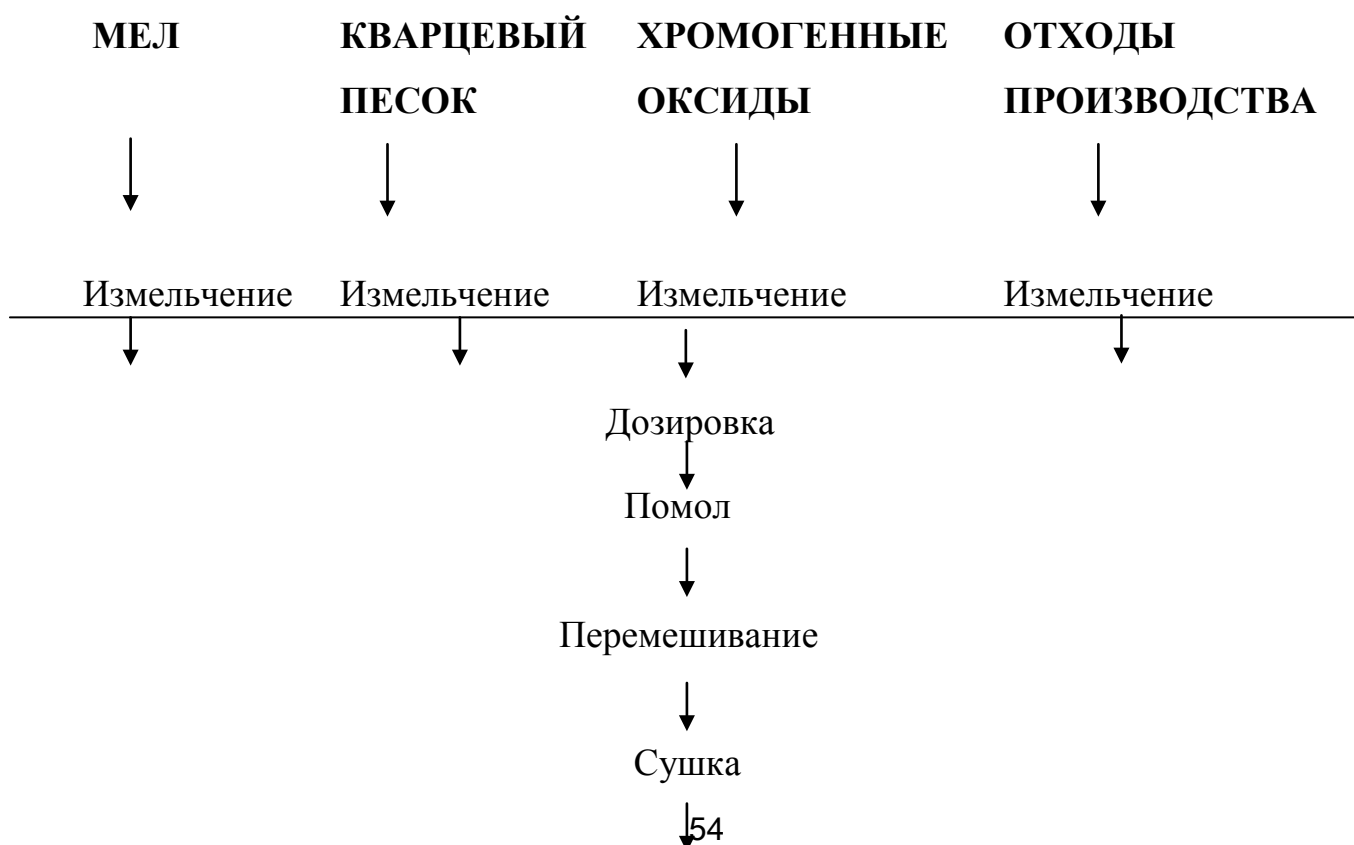
Обожженный материал измельчается в шаровых мельницах мокрым способом и отмывается на центрифугах при  $80^{\circ}\text{C}$ , до полной нейтральной реакции. Операция отмывки необходима для удаления непрореагировавших реагентов. Промытый порошок сушится до

влажности 1% и подвергается сухому помолу до остатка на сите № 0056 менее 0,4%. Готовая краска отправляется на склад готовой продукции.

В литературных источниках также встречаются сведения о получении керамических пигментов по сухому способу производства, где компоненты шихты перемешиваются и измельчаются способом сухого помола. Шихту обжигают и измельчают также сухим способом. При этом отсутствуют стадии сушки и промывки пигмента.

В данной работе, было исследовано получение керамических пигментов различной окраски на основе химических реактивов, природных сырьевых материалов и отходов производства. С этой целью предварительно были рассчитаны шихтовые составы пигментов на основе химического состава исходных компонентов. Синтез пигментов проводился методом сухого перемешивания и помола шихты. Термообработка в электрической печи при различных температурах 800- 1250°C с интервалом 50°. Выдержка при максимальной температуре 1-2 часа.

### Технология производства керамических пигментов



Обжиг

Измельчение (мокрый или сухой способ)

Отмывка

Сушка

Помол

Просеивание

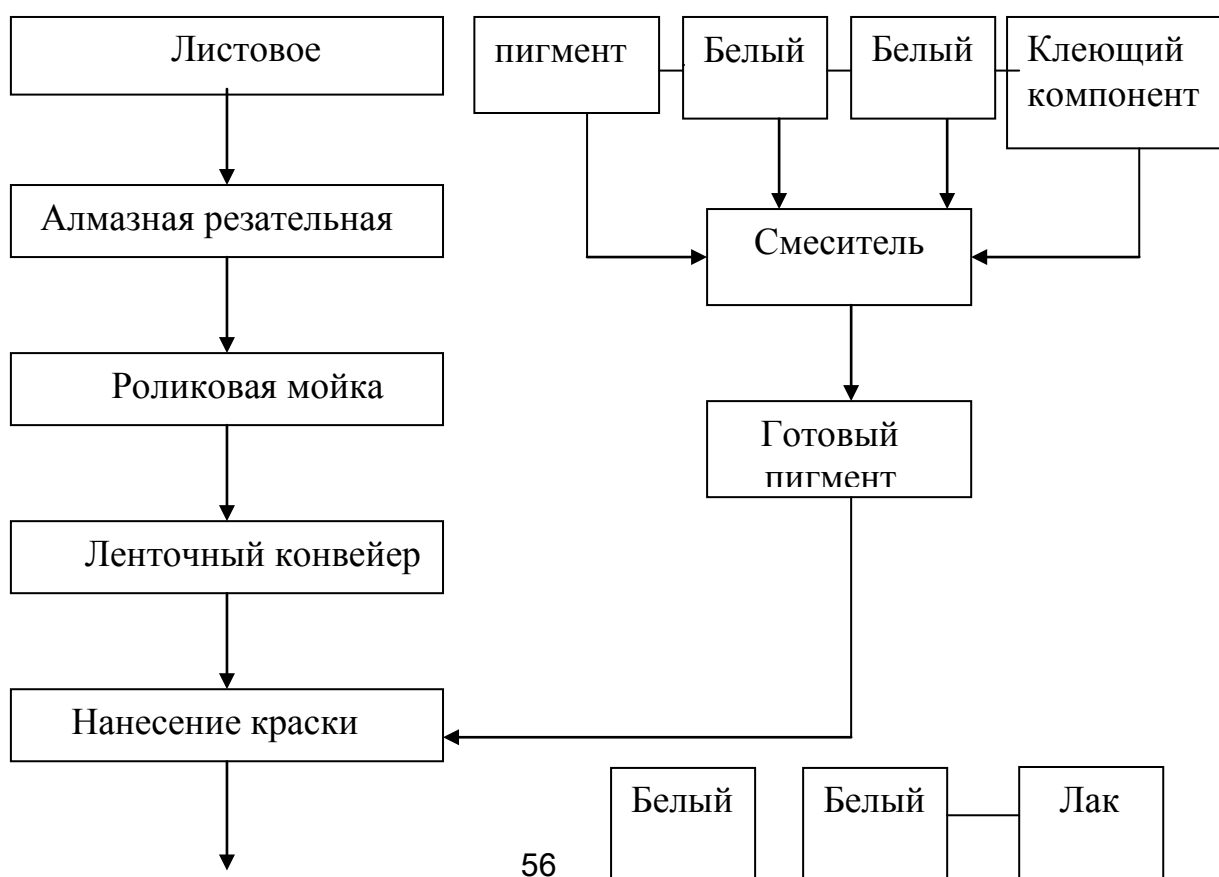
Упаковка

Рисунок 4.1-Технологическая схема получения керамических пигментов

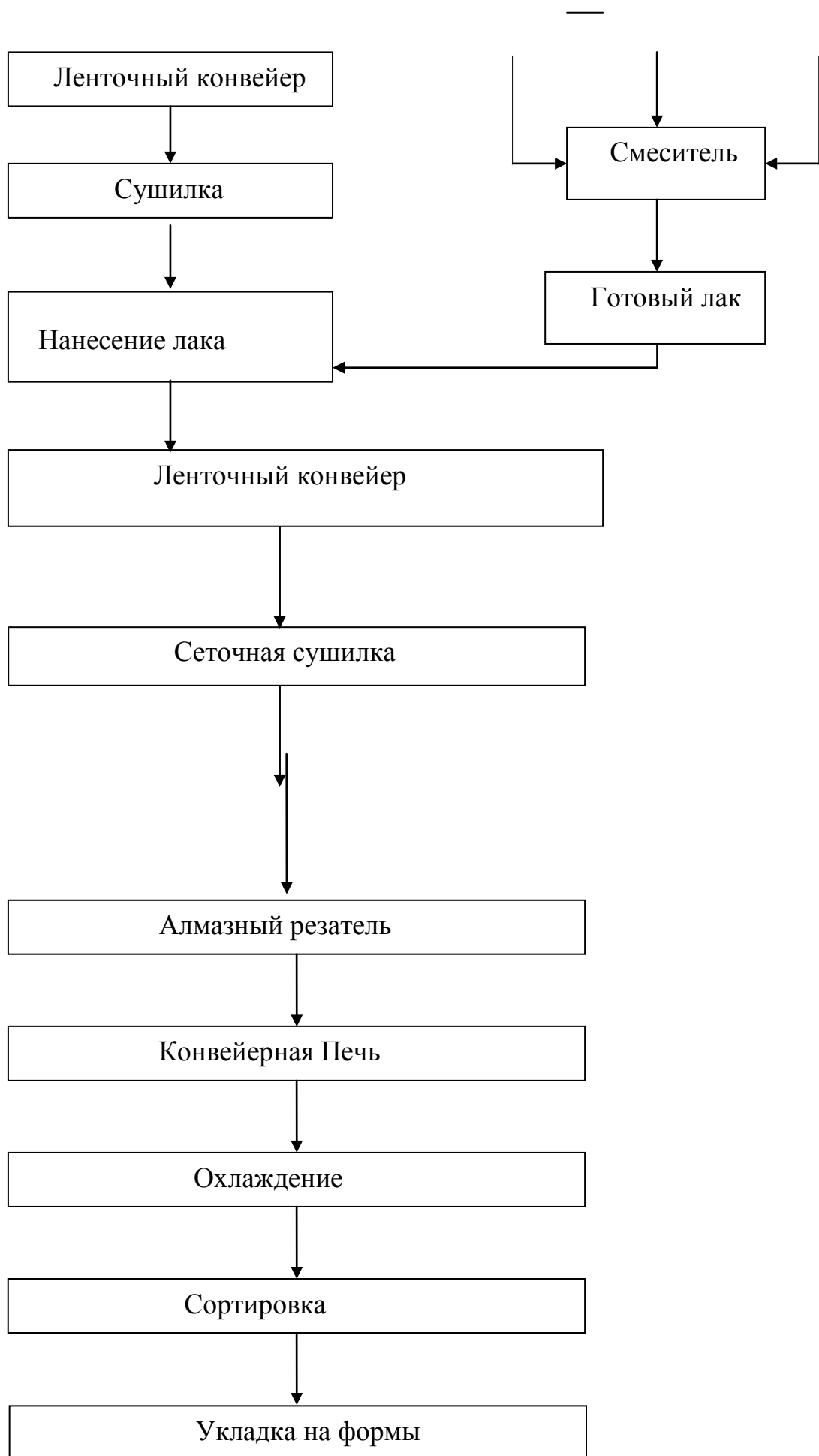
Технологическая схема производства керамических пигментов следующая: исходные компоненты дозируются весовым способом, перемешивание и помол исходных компонентов проводится в шаровой мельнице с уралитовыми шарами. Возможны два варианта подготовки шихты по мокрому и сухому способу производства. По мокрому способу помол производится при влажности смеси 45-50-%, до остатка на сите №0056 менее 1%. Затем полученную суспензию необходимо высушить в сушиле до влажности порошка 2-2,5%. Порошок затариваются в шамотные капсулы и направляются на обжиг. По сухому способу подготовки шихты перемешивание и помол проводятся в шаровых мельницах сухим способом. Выгрузка из шаровых мельниц тонкодисперсного порошка пигмента должна производиться при помощи пневмонасоса, один рукав которого герметично крепится к отверстию шаровой мельницы, а другой к отверстию ёмкости для пигмента. Готовую шихту загружают в шамотные капсулы и направляют на

обжиг. При сухом способе подготовки шихты отпадает необходимость в сушке пигмента, что значительно упрощает технологический процесс. В связи с тем, что разработанные пигменты являются устойчивыми по отношению к агрессивным средам обжиг пигментов может быть проведен как в камерных так и в туннельных печах. Топливом могут служить газ или электроэнергия. Максимальная температура обжига 1250°С-1300°С. Скорость подъёма температуры 200° в час. Время изотермической выдержки при максимальной температуре 1-2 часа. Скорость охлаждения 200° час. Общая продолжительность термообработки 10 часов. Обожженный пигмент подвергается тонкому помолу в шаровых мельницах мокрым способом. Влажность шликера 40-45%. Тонина помола до остатка на сите №0056 менее 0,01%. Готовый шликер перемешивается с глазурью для изделий в шаровой мельнице. Рецепт цветной глазури в массовых процентах подбирается для каждого вида пигмента отдельно. Изделия глазуруются методом окунания и направляются на обжиг. После обжига изделия будут иметь соответствующие цвета

### Технология изготовления цветных мозаичных плит







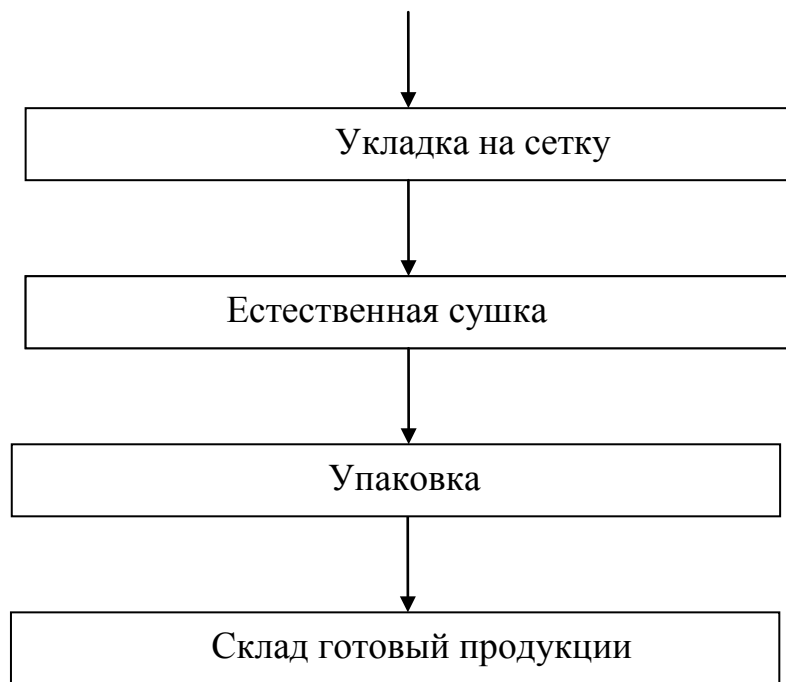
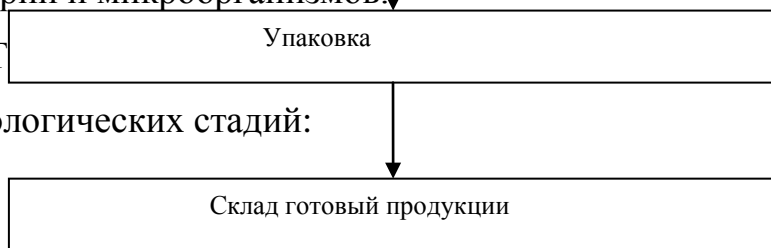


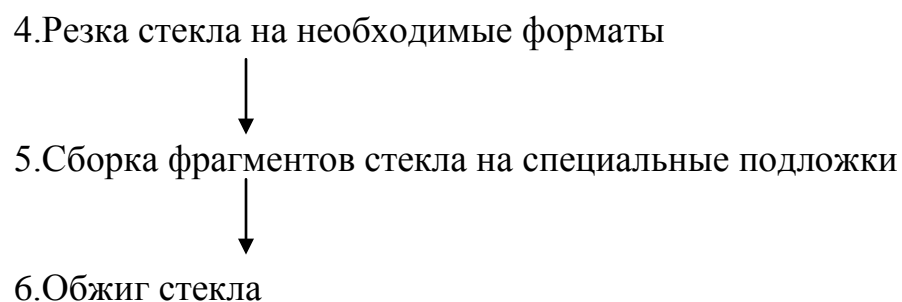
Рисунок 4.2-Технологическая схема получения керамических пигментов

Производство той или иной мозаичной плитки полностью зависит от того, какие материалы используются в процессе изготовления. Весьма распространенный материал для изготовления мозаики - стекло. Оно жаростойко, долговечно, водостойко, ударопрочно и морозоустойчиво. Также у стекла сплошная структура, поэтому оно не подвержено влиянию бактерий и микроорганизмов.

Технологическая схема производства плитки состоит из следующих технологических стадий:



1. Подготовка листового стекла
2. Приготовление керамической краски
3. Окрашивание листового стекла



Для приготовления стеклянной мозаики применяется прочное листовое стекло. Листовое стекло предварительно режется на блоки меньшего размера и подвергается мойке на роликовой моечной машине. Керамическая краска, состоящая из цветного и белого пигментов и клеящего компонента, смешивается в винтовом смесителе до сметанообразного состояния. Окраска листового стекла производится путем пропускания приготовленной краски через сито № 0,0 и нанесения на стекло роликовым передвигателем и направляется с помощью ленточного конвейера на сушку. После этого окрашенное стекло лакируется специально приготовленным составом лака, состоящего из порошкообразных белых пигментов и лака, после смешивания которых они приобретают сметанообразное состояние. Лакированные стеклянные листы с помощью ленточного конвейера поступают на сетчатую сушилку и после сушки проходят резку на маленькие необходимые фрагменты. Резка стекла проводится с помощью алмазной резательной машины, после чего направляются на обжиг в конвейерную печь, где обжигаются при температуре 900<sup>0</sup>С, затем охлаждаются и сортируются. После этого цветные стекольные фрагменты укладываются на формы, затем на сетку и проходят естественную сушку на открытом воздухе. Высушенные готовые ковровая мозаика упаковывается в картонные ящики и направляется в склад готовой продукции.

Стеклянная мозаика изготавливается из прочного листового стекла. Сначала оно окрашивается специальными красками, которые выдерживают высокие температуры. Потом стекло передается на резку, где его кроют на необходимые форматы. Потом эти маленькие фрагменты собираются на

специальные подложки. После этого полуфабрикаты запускаются в печь для самого главного этапа производственного процесса - обжига. В печи кусочки мозаики проходят термообработку при температуре в 900°C. В процессе такого обжига краска впекается в стекло, поверхность закаляется, а углы оплавляются.

### **Выводы по главе IV**

1. Разработана технологическая схема производства керамических пигментов на основе анортита с широкой цветовой оттеночностью для фарфоро-фаянсовой промышленности с использованием оксидов переходных элементов, природных сырьевых материалов и отходов производства.

2. Разработана технологическая схема производства декоративной ковровой мозаики с применением синтезированных керамических пигментов.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Спроектированы составы керамических пигментов на основе алюмосиликата кальция (анортита) с общей формулой  $Ca_{1-x}Me_xAl_{2+x}Si_{2-x}O_8$  с заменой кальция на переходные элементы и кремния на алюминий.

2. Проектированы десять составов хромосодержащих опытных масс на основе анортита для получения керамических пигментов зеленого цвета. Синтезированные пигменты на основе оксида хрома обладают зеленой оттеночностью, при этом с увеличением содержания хромофора цвет пигмента меняется от светло-зеленого до темно-зеленого.

3. Проектированы десять составов кобальтосодержащих опытных масс на основе анортита для получения керамических пигментов синего цвета. Пигменты полученные на основе оксида кобальта в зависимости от его содержания отличаются голубым, светло фиолетовым, ярко фиолетовым, синим, темно фиолетовым цветами вплоть до черной окраски.

4. Проектированы десять составов никельсодержащих опытных масс на основе анортита для получения керамических пигментов бирюзовой окраски. Синтезированные пигменты на основе оксида никеля имеют бирюзовую окраску, яркость которой увеличивается с увеличением содержания никеля.

5. Синтезированы керамические пигменты зеленого, синего, и фиолетового цветов на основе оксидов переходных металлов и природных сырьевых материалов: кварцевого песка Навоинского месторождения, Самаркандского мела и глиноземсодержащего отхода Шуртанского газохимического комплекса.

6. Фазовый состав хромосодержащих керамических пигментов представлен в основном корундовой, шпинелевой, анортитовой и кварцевой фазами. Установлено, что в пигментах, полученных на основе природных сырьевых материалов содержание анортита больше.

7. Установлено, что синтезированные керамические пигменты на основе анортита обладают высокой термической и химической стойкостью.

8. Разработана технологическая схема производства керамических пигментов на основе анортита с широкой цветовой оттеночностью для фарфоро-фаянсовой промышленности с использованием оксидов переходных элементов, природных сырьевых материалов и отходов производства.

9. Разработана технологическая схема производства декоративной ковровой мозаики с применением синтезированных керамических пигментов.

10. Керамические пигменты, полученные в промышленных условиях ООО «Азия Мозаик» были опробованы путем нанесения на поверхность стен и в условиях эксплуатации санитарного узла выдержали все испытания.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И.А. Новогоднее поздравление народу узбекистана. «Народное слово» 2016 года 1 января. №1 (6406)
2. Каримов И.А. Наша главная цель – несмотря на трудности, решительно идти вперед, последовательно продолжая осуществляемые реформы, структурные преобразования в экономике, создавая еще более широкие возможности для развития частной собственности, предпринимательства и малого бизнеса. «ПРАВДА ВОСТОКА» Тошкент-2016 года 16 января . №11 (28217)
3. Бобкова Н.М., Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений// Минск «Вышэйшая школа» 2009 года
4. Пиц И.В., Масленникова Г.Н., Керамические Пигменты. Минск «Вышэйшая школа» 1987г.

5. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф., Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений// Москва «Васшая школа» 1988.
6. Пашенко А.А., Сербин В.Г., Старчевская.А., Вяжущие материалы Киев: «Васшая школа» 1985.
7. Мороз И.И., Технология фарфоро-фаянсовых изделий. Москва.: Стройиздат 1984
8. Булавина И.А., Технология фарфорового и фаянсового производства МОСКВА «Легкая индустрия» 1975.
9. Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты// М: РИФ Стройматериалы. 2009.-240 с.
10. Власов А.С., Горбатов Е.П., Кондрукевич А.А., Логинов В.М., Русович-Югай Н.С. Применение оксидов редкоземельных металлов для декорирования фарфора //М. : Ж.Стекло и керамика, №9 2006 г.
11. Пищ.И.В., Ротман Т.И., Романенко З.А. Особенности синтеза розового керамического пигмента // Стекло и керамика - 1981, №3,- С.22-23.
12. Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Получение керамических пигментов со структурами волластонита и диопсида с использованием нефелинового шлама //М. : Ж.Стекло и керамика, №10, 2007
13. Емельянов А.Н. Керамический пигмент из побочного продукта производства никеля. //М. : Ж.Стекло и керамика, 2000 г. №11.
14. Быстриков.А.С., Горбачев В.В., Петров В.Н., Декоративные материалы на основе кобальтсодержащего акерманита // Стекло и керамика,1982, №3. с
15. Каспарова Т. Н., Фроленков К. Ю. Контроль цветовых характеристик керамической плитки // М. : Ж.Стекло и керамика №12. 2004
16. Масленникова.Г.Н., Пырков В.П., Фомина Н.П., Черепанова Л.И. Пигменты муллитоподобной структуры. //Стекло и керамика, 2001, №1, с.23-25

17. Масленникова Г. Н., Пищ И. В., Гвоздева Н. А. Особенности синтеза пигментов корундошпинельной структуры// М. : Ж.Стекло и керамика. №1, 2009.
18. Погребков В.М., Седельникова М.В., Верещагин В.И. Керамические пигменты со структурами диопсида и анортита на основе волластонита // Стекло и керамика, 1999 №2, с. 18-20.
19. Седельникова М. Б., Погребенков В. М., Неволин В. М. Получение керамических пигментов на основе природного волластонита с использованием гель-метода // М. : Ж.Стекло и керамика, №1, 2005
20. Пищ И. В., Масленникова Г. Н., Подболотов К. Б., Гвоздева Н. А. Синтез пигментов на основе кальциево-силикатной системы// М.: Ж.Стекло и керамика. № 12, 2010 г.
21. А.с. №10114804 Керамический пигмент // Белорусский технологический институт, авторы изобрет. Пищ И.В., Воронина Г.В., Б.И.1983, №16.
22. А.с.№1041528 Сине-зелёная подглазурная краска // Укр.НИИ стекольной и фарфоро-фаянсовой пром-ти, авторы изобрет. Иркиевская С.Т., Кукушкина Г.Н. Б.И. 1993,№ 34.
23. Адылов Г.Т., Меносманова Г.С., Рискиев Т.Т., Руми М.Х., Файзиев Ш. А. Керамические пигменты на основе техногенных отходов и местных сырьевых материалов // М. : Ж.Стекло и керамика, №7 2009.
- 24.Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Использование нетрадиционных способов получения кордиеритовых керамических пигментов №8 2008
25. Пищ И.В., Чекрыгина З.В. Исследование твердофазных реакций образования кобальтсодержащих пигментов// Неорганические материалы, 1973, т. IX, №9, с. 1630.
26. Власова С. Г., Чипуштанова А. М., Григорьев М. Я. Зеленая покровная эмаль для чугуна с авантюриновым эффектом с использованием феррохромовы отходов. Стеклопрогресс - XXI: Сборник докладов 6



Международной конференции, Саратов, 15-18 мая, 2012 Саратов. 2013, с. 232-233.

27. Zhang Xu, Wang Xiaolin, Yaoming, Li Chuanrun, Feng Hongyan, Xu Tongwen Ind. Получение желтых железоксидных пигментов путем объединения процессов воздушного окисления нектродиализа с помощью биполярной мембраны. Production of yellow iron oxide pigments by integration of the air oxidation with bipolar membrane electro dialysis. *Am Chem. Res.* 2014. 53, №4, с. 1580-1587.

28. Щепочкина Ю. А. (153000, г.Иваново. ул. Варенцовой, 17/1, кв. 7. Щепочкина Ю.А.). 2013101961/03; Заявл. 15.01.2013 Матово-черная черепичная глазурь: Пат. 0002513493 Россия, МПК С03С 6/04 (2006.01).

Опубл. 20.04.2014.

29. Deganel-Garcia A., Galindo R., Gargori C., Cerro S., Llusar M., Monrds G. Влияние движения влаги на результаты определения теплопроводности влажного автоклавного ячеистого бетона. Effekt of Moisture Movement on Tested Thermal Conductivity of Moist Aerated Autoclaved Concrete. *Ceram Int/ 2013/39/N<sup>o</sup> 4*, с. 4125-4132.

30. Ситное С.А., Вахин А.В., Хузиахметов Р.Х., Степин С.Н. Свойства механохимически полученных керновых фосфонатных пигментов. Вестн. Казан, технол. ун-та. 2012. 15. №> 14, с. 71-73.

31. Montoya Noemi, Alarcon Javier. J. Amer. Ceram. Изменение микроструктуры при переходе от гелей циркона, содержащих Pr, в твердые растворы Pr<sub>4</sub>- ZrSiO<sub>4</sub>. Microstructural evolution from prasedymium-containing zircon gels to Pr,-ZrSiO<sub>4</sub>solid solutions. *Soc.* 2012. 95, №> 4, с. 1255-1260.

32. Hafez Hoda S., El-fadaly E. Spectrochim. acta: Синтез, свойства и цветовые характеристики нанокерамических пигментов Co<sup>2+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. Synthesis, characterization and color performance of novel Co<sup>2+</sup>-doped alumina/ titania nanoceramic pigments. 2012. 95, с. 8-14.

33. Манукян Р.В., Давыдова Н.С. Красная глазурь // М.: Ж.Стекло и керамика. №11, 2000.

34. Costa A.F, Pimentel P., Aquino F.M., Melo D.M., Santos I.M. Синтез керамических пигментов  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$   $\text{CuFeCrO}_4$  со структурой шпинели с использованием желатина в качестве органического прекурсора. Gelatin synthesis of Cu- $\text{Fe}_2\text{O}_4$  and  $\text{CuFeCrO}_4$  ceramic pigments. Mater. Lett. 2013. 112, с 58-61
35. Зорин А.Д., Занозина В.Ф., Федосеева Е.Н., Маркова М.Л., Самсонова Л.Е., Жебряков Е.В. Пигмент для строительных материалов на основе отхода пыли металлургического производства. Перспективы развития науки и образования: Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции. Тамбов, 30 мая 2013. Ч.7. Тамбов 2013, с 52-54
36. Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Линок Е.В., Королькова И.В. Анионообменный синтез никельсодержащих пигментов шпинельного типа. Стекло и керамика 2014. №2 с. 19-22.
37. Баграмян В. В., Саркисян Л. А., Казарян А. А., Лрутюнян Р. В., Петросян Г. Х., Милексетян А. М. Микроволновый синтез и сушка шихты цирконовых пигментов. Хим. ж. Армении. 2013. 66, № 2, с. 244-251.
38. Пищ И.В., Масленникова Г.Н, Гвоздева П.А. Синтез керамических пигментов с кристаллической структурой мервенита. Стекло и керамика. 2012. № 10. с. 12-14.
39. Алимжанова Ж.И., Кадырова Д.С., Юсупова М.Н. Керамические пигменты на основе сырьевых материалов Узбекистана. Стекло и керамика 2013 .№12.21-23.
40. Алтунина Н.А., Беседина И.Н Получение пигментов–наполнителей из шламовых продуктов производства феррованадия. Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов: Международная молодежная научная конференция, Белгород, 12-14 нояб., 2013: Сборник докладов Ч.1. Белгород 2013, с 71-75.
41. <http://www.googl.ru>
42. <http://www.openbusiness.ru/biz/business/svoy-biznes-proizvodstvo-mozaiki/>

43. Хашимова Ш.Р., Алимжанова Ж.И. Разработка состава опытных фарфоровых масс на основе полевого шпата Ингичкинского месторождения // Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. Республиканский межвузовский сборник. Ташкент: 2012. -С.202-204
44. Пашенко. А.А., Сербин. В.Г., Старчевская. А., Вяжущие материалы // Киев: Васшая школа, 1985.- 438с
45. Абдурахманов А.К., Мкртчян Р.В., Алимджанова Д.И., Мадиев Р.Х., Исмаатов А.А. О возможности применения отработанного катализатора производства полиэтилена ШГХК в качестве глиноземистой добавки в составе огнеупора // Жур.Кимё ва кимё технологияси. – 2005, № 1. –С.15-18.
46. Алимжанова Ж.И., Кадырова Д.С. Отработанный катализатор Шуртанского газохимического комбината – потенциальный источник глинозёма в керамических массах. В кн. Решение экологических проблем промышленного региона. Из-во «Инновационные технологии». Тула, 2012, - 64 с.
47. Алимжанова Ж.И., Шамуратова Ш.М. Состав, свойства и микроструктура хозяйственного фарфора с применением вторичного сырья. Композиционные материалы // 2013. 2. 81-82 стр.
48. Алимжанова Ж.И., Рузметова А.Ш. Высокоглиноземистый шамот на основе вторичного сырья для получения огнеупорных материалов. Материалы Респ. научно-технической конференции “Ингредиенты из местного и вторичного сырья для получения новых композиционных материалов” Ташкент, 2014. С. 46-47.
49. Лукин. Е.С., Андрианов. Н.Т. Технические анализ и контроль производства керамики. Москва Стройиздат. 1986 г. -268 с
50. Исмаатов А.А. Силикат ва қийин эрийдиган нометалл материаллар технологияси // - Т.: “Фан ва технология”, 2006. – 584 с.
51. Исмаатов А.А. Силикат ва қийин эрийдиган нометалл материаллар ва буюмлар технологияси. Керамика буюмлар технологияси /- Т.: “Илм зиё”, 2006. – 176 с.

52. Кадырова Д.С., Алимжанова Ж.И. Керамические пигменты для декорирования высокохудожественных фарфоровых изделий. // Международная научная конференция «Инновация 2012». Сборник научных статей. Ташкент: –С.89-90
53. Исматов А.А. Силикат ва зўрға суюқланувчан материаллар физик-кимёвий тахлилининг замонавий усуллари. Тошкент . Фан ва технология // нашриёти 2006 й. 267-б.
54. Шестернина Г.В. Измерение цвета и разнооттеночности окрашенных текстильных материалов. М.: Всесоюзный заочн. Ин-т текстильной промышленности. 1997 . -78 с

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

### **СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**

1. Кулмаматов А. А., Алимджанова Д.И. Кадырова Д.С. “Хромсодержащие пигменты на основе анортита” Труды XXII -научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата. « Умидли кимёгарлар-2013» Тошкент.-53стр
2. Кулмаматов А. А.,Алимджанова Д.И. “Разработка составов керамических пигментов на основе анортита”.Труды XXIV -научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата . «Умидли кимёгарлар-2015» Тошкент.- 66 стр

3. Кулмаматов А. А., Алимджанова Д.И., Косимов У.У. “Цветовые характеристики керамических пигментов на основе кристаллических соединений” Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. Республиканский межвузовский сборник. Тошкент-2016.- 73 стр