

**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ
ДЛЯ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМОФОСФАТНОЙ СВЯЗКЕ**

Н.И. Радишевская, А.Ю. Назарова, В.И. Верещагин

Нина Ивановна Радишевская, Анастасия Юрьевна Назарова *

Томский научный центр СО РАН, пр. Академический 10/3, Томск, Российская Федерация, 634055

E-mail: osm.ninaradi@yandex.ru, osm.nazarova@yandex.ru *

Владимир Иванович Верещагин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: vver@tpu.ru

В работе показана возможность использования неограниченных пигментов на основе молибдофосфатов переходных металлов, осажденных на маршалит и волластонит, в составе защитно-декоративных и огнестойких покрытий на алюмофосфатной связке. Гетерополисоли синтезировали из молибдатов натрия (калия), гидрофосфата натрия и хлоридов меди $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в слабокислой среде ($\text{pH}=5-6$). Реакция образования окрашенных гетерополисоединений протекает непосредственно на поверхности минерала, что подтверждается исследованием микроструктуры пигментов, проведенным методом растровой электронной микроскопии (Philips SEM 515). Кристаллы молибдофосфатов кобальта и меди, при использовании в качестве подложки маршалита, имеют игольчатую структуру и распределены на его поверхности между зернами. Осаждение осуществляется за счет вытеснения структурных ОН-групп маршалита SiO_2 . На поверхности волластонита гетерополисол закрепляется в виде полусфер подобно конкрециям или сферолитам вследствие замещения иона Ca^{2+} в $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ катионом наружной координационной сферы гетерополисоединения (Co^{2+} , Cu^{2+}). Алюмофосфатная связка готовилась из смеси ортофосфорной кислоты и гидроксида алюминия. Окрашенные волластонит и маршалит вводились в алюмофосфатную связку в количестве 10-15 мас.% с небольшим количеством борной кислоты, высушивались и прогревались при температуре 270-300 °С. Рентгенофазовый (дифрактометр ДРОН-УМ1, фильтрованное $\text{Co K}\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопический (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700) анализы установили, что в составе декоративного покрытия содержатся фазы AlPO_4 , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, кварц (волластонит), пигмент. В незначительных количествах обнаруживается фаза $\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Термический анализ, проведенный на термоанализаторе SDT Q600, показал, что структура защитно-декоративных покрытий сохраняется до температур порядка 900 °С, что позволяет применять эти пигменты при изготовлении термостойких маркировочных составов. С помощью оптических исследований (Axiovert 200M) подтверждено, что после термической обработки цветные покрытия имеют однородную структуру, не содержащую трещин, поэтому могут использоваться для отделки как металлических, так и бетонных поверхностей.

Ключевые слова: неорганические пигменты, гетерополисоединения, метод осаждения, минералы, алюмофосфатная связка

INORGANIC PIGMENTS BASED ON HETEROPOLY COMPOUNDS FOR PROTECTIVE-DECORATIVE ALUMINOPHOSPHATE -BONDED COATINGS

N.I. Radishevskaya, A.Yu. Nazarova, V.J. Vereshchagin

Nina I. Radishevskaya, Anastasia Yu. Nazarova *

Tomsk Scientific Center, SB RAS, Akademicheskii pr., 10/3, Tomsk, 634055, Russia

E-mail: osm.ninaradi@yandex.ru, osm.nazarova@yandex.ru *

Vladimir I. Vereshchagin

National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin ave., 30, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: vver@tpu.ru

Inorganic pigments are synthesized in the paper. These inorganic pigments contain molybdophosphates and molybdosilicates of transition metals as chromophores, and dispersed silicates with different structural groups of silicon-oxygen tetrahedra, in particular marshalite and wollastonite, as substrates. The inorganic pigments obtained are brightly colored, highly light-stable and acid-resistant. The color of the pigments depends on the transition metal used during the synthesis process, as well as on the acid medium. The paper demonstrates the possibility of using inorganic pigments based on heteropoly compounds for protective-decorative and fire-resistant aluminophosphate-bonded coatings. X-ray diffraction (DRON-UM1 diffractometer, filtered Co K α radiation) and IR spectroscopy (Nicolet 5700 FTIR spectrometer) show that the phases of $AlPO_4$, $Al(PO_3)_3$ and $Al(H_2PO_4)_3$, quartz (wollastonite), and pigment are contained in the aluminophosphate-bonded coating. A small amount of the phase $Al_3(OH)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ is detected. Thermal analysis performed using the SDTQ600 thermal analyzer shows that the structure of protective-decorative coatings is preserved at the temperatures of about 900 °C, which allows these pigments to be used for the manufacture of heat-resistant ink compounds. Optical studies (Axiovert 200M) confirms that after thermal treatment the colored coatings have a homogeneous structure that does not contain cracks and can, therefore, be used for coating both metal and concrete surfaces.

Key words: inorganic pigments, heteropoly compounds, deposition method, minerals, aluminophosphate-bonded coating

Для цитирования:

Радишевская Н.И., Назарова А.Ю., Верещагин В.И. Неорганические пигменты на основе гетерополисоединений для защитно-декоративных покрытий на алюмофосфатной связке. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 85–91

For citation:

Radishevskaya N.I., Nazarova A.Yu., Vereshchagin V.J. Inorganic pigments based on heteropoly compounds for protective-decorative aluminophosphate -bonded coatings. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 7. P. 85–91

ВВЕДЕНИЕ

Гетерополисоединения (ГПС), имеющие окраску, пригодны для получения пигментов сорбцией их на дисперсные силикаты при синтезе [1].

Синтезированные нами неорганические пигменты, содержащие в качестве хромофоров молибдофосфаты, молибдосиликаты, вольфрамфосфаты и вольфрамосиликаты переходных металлов, а в качестве подложек – дисперсные силикаты с различными структурными группами кремнекислородных тетраэдров, в частности маршалит, тальк, wollastonite, тремолит, диопсид, каолинит, обладают высокой светостойкостью, что позволяет приме-

нять их в качестве пигментов отделочных материалов. Причем окраска сохраняется и при высокотемпературной обработке [2]. Использование пигментов предпочтительно в композиции со связками, обеспечивающими кислую среду. Алюмофосфатная связка (АФС) хорошо подходит для защитно-декоративных покрытий с пигментами, содержащими гетерополисоединения.

При изготовлении антикоррозионных и декоративных покрытий широко распространены АФС, получаемые в результате взаимодействия гидроксида алюминия с ортофосфорной кислотой. Образующиеся при этом кислые фосфаты алюминия обладают хорошими вяжущими свойствами

[3]. В зависимости от наполнителя алюмофосфатные композиции приобретают те либо иные свойства. Так использование мелкодисперсной смеси корунда с мусковитом придает затвердевшим композициям хорошие электроизоляционные свойства, а применение металлических порошков и углерода способствует получению токопроводящих покрытий [3, 4]. Композиции на основе АФС, содержащие хроматы цинка, бария и стронция, используют для защиты металла от коррозии, а Si_3N_4 и соединений бора – для армирования радиопрозрачных материалов и для создания многофункциональных покрытий, поглощающих нейтроны [5, 6].

АФС широко применяются при изготовлении маркировочных составов с высокой теплостойкостью. В качестве пигментов выступают оксид титана, корунд, а также иные порошкообразные цветные пигменты, обладающие высокой стабильностью при нагревании и не вступающие в реакцию с фосфорной кислотой (например, сульфиды кадмия). Данные составы используют для маркировки приборов в керамическом или стеклянном оформлении, работающих при повышенных температурах (до $350\text{ }^\circ\text{C}$) или периодически до $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ [3].

Алюмофосфатную связку используют также для получения огнестойких цветных защитно-декоративных покрытий [7-15]. Наряду с выше перечисленными пигментами, для их окрашивания можно использовать стойкие к кислотам неорганические композиции на основе ГПС, осажденных на минеральный носитель.

Целью данной работы было получение и исследование фазового состава, а также термостойкости защитно-декоративных покрытий на основе алюмофосфатной связки и неорганических пигментов, состоящих из гетерополисоединений, нанесенных на минеральную основу.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получали ГПС-пигменты взаимодействием минерала с гетерополисолью, осажденной и кристаллизованной на носителе непосредственно в растворе при температуре $30\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$. Синтез осуществляли в течение 30 мин, после чего суспензию отфильтровывали, осадок переносили в керамическую емкость и сушили при $120\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$.

Гетерополисоль синтезировали из молибдатов, вольфраматов щелочных металлов, гидрофосфата и силиката натрия (Na_2HPO_4 , Na_2SiO_3) и соли переходного металла в слабокислой среде ($\text{pH}\approx 5\text{--}6$). В качестве минералов использовались волластонит CaSiO_3 и маршалит SiO_2 . В качестве солей переходных металлов применялись хлориды кобальта и меди ($\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

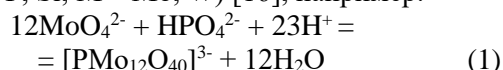
Связка готовилась нагреванием до температур $80\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ смеси ортофосфорной кислоты и гидроксида алюминия при соотношении H_3PO_4 : $\text{Al}(\text{OH})_3 = 100\text{ мл} : 22,5\text{ г}$ при постоянном перемешивании.

Окрашенные волластонит или маршалит вводились в алюмофосфатную связку в количестве $10\text{--}15\text{ мас. \%}$ с небольшим количеством борной кислоты.

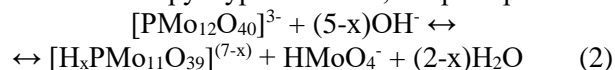
Микроструктуру пигментов, осажденных на минеральный носитель, и защитно-декоративного покрытия исследовали методами растровой электронной микроскопии (Philips SEM 515) и оптической микроскопии (Axiovert 200M). Идентификацию полученного композитного декоративного материала проводили с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-УМ1, фильтрованное Co K_α -излучение) и ИК спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700 с приставкой диффузного отражения, в KBr). Спектры отражения пигментов сняты на спектрофотометре «Evolution-600» с использованием приставки отражения. Комплексный термический анализ керамического покрытия, состоящего из АФС и неорганического пигмента на основе ГПС и минерала, осуществлен на термоанализаторе SDT Q600.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

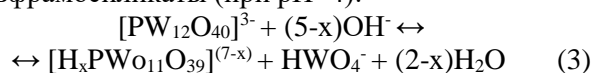
Проведенные ранее нами исследования показали [2], что большинство из гетерополисолей, образующихся подкислением растворов молибдатов и вольфраматов с добавлением других оксоанионов, в частности PO_4^{2-} или SiO_4^{2-} , и солей переходных металлов имеют структуру Кеггина, состоящую из центрального тетраэдра XO_4 , окруженного 12 октаэдрами MO_6 , собранными в четыре группы M_3O_{13} ($\text{X} - \text{P, Si}$; $\text{M} - \text{Mo, W}$) [16], например:



В слабо кислых и нейтральных растворах протекает ряд сложных реакций гидролиза аниона $[\text{XMe}_{12}\text{O}_{40}]^n$, приводящих к образованию лакунарных анионов структуры Кеггина, например:



Аналогично получают вольфрамфосфаты, вольфрамосиликаты (при $\text{pH}>4$):



Известно, что 12-вольфрамфосфаты переходят в лакунарную форму $\text{PW}_{12} \rightarrow \text{PW}_{11}$ при $\text{pH} = 4,5$. Переход $\text{SiW}_{12} \rightarrow \text{SiW}_{11}$ наблюдается в более кислых средах (при $\text{pH} = 1,5$), что связано с меньшим зарядом PW_{12} . Анион $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ устойчив до $\text{pH} = 6$ [16].

Реакция образования окрашенных гетерополисоединений во всех случаях идет прямо на подложке. Активные центры поверхности минерала интенсифицируют реакцию образования пигмента. Осаждение ГПС на минеральную основу происходит по двум механизмам: за счет вытеснения структурных ОН-групп, щелочных металлов (маршалит, тальк, каолинит, силикагель) и за счет замещения Ca^{2+} , содержащегося в подложке (волластонит, диопсид), катионом наружной координационной сферы (переходный металл), на тремолит осаждение осуществляется одновременно по 2 механизмам [2]. Дисперсность пигментов, синтезированных осаждением ГПС на минеральную основу, зависит от дисперсности минерального носителя. Исследование микроструктуры пигментов на основе молибдофосфата кобальта (CoPMo), осажденного на маршалит и волластонит, проведенное методом растровой электронной микроскопии (Philips SEM 515), показало, что на маршалите кристаллы CoPMo имеют игольчатую структуру и распределены на его поверхности и между зернами. Поверхность же волластонита покрыта гетерополисом в виде полусфер подобно конкрециям или сферолитам.

Основное внимание при синтезе пигментов следует уделять кислотности растворов. Это связано с тем, что структура гетерополисолей очень чувствительна к pH среды. Особенно это характерно для вольфрамосиликатов (CoSiW) и вольфрамфосфатов (CoPW) кобальта.

В табл. 1 приведены значения максимумов поглощения (λ) в спектрах отражения дисперсных пигментов (маршалит/CoPW), синтезированных в растворах при различных значениях pH кислой среды. Нарушение молекулярной целостности октаэдрических WO_6 -группировок под действием ОН-групп в растворе и замещение их октаэдрически координированным периферийным катионом Co^{2+} придает пигментам розовый цвет.

Смещение поглощения в сторону фиолетовой части спектра обуславливает розовую окраску пигменту. Катион Co^{2+} в октаэдрическом поле имеет три разрешенных по спине d-d перехода. В видимой части спектра это соответствует двум переходам ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ (плечо ~ 400 нм) и ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ (~ 560 нм). Переход ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ наблюдается при 1200 нм [17].

С понижением кислотности раствора количество разрушенных группировок увеличивается. Одновременно с этим образуются вольфраматы кобальта, где кобальт имеет тетраэдрическое окружение и голубовато-синий цвет, что в совокупности

придает пигменту сиреневую окраску. Чем больше образуется вольфрамата кобальта, тем более синий оттенок приобретает пигмент. В щелочной среде анионы распадаются, образуя сложную серию лакунарных форм и простые вольфраматы.

Таблица 1

Зависимость цвета дисперсных пигментов (маршалит/CoPW), синтезированных при различных значениях pH кислой среды, от длины поглощенного света
Table 1. Color of dispersed pigments (marshalite/CoPW) synthesized at different pH values of acid medium as a function of the length of absorbed light

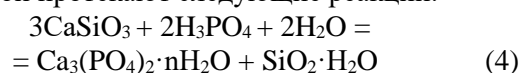
pH среды	4-5	5,5	6-7
λ , нм	530	550	580
Цвет пигмента	розовый	розовато-сиреневый	сиреневый

Синтез пигментов ведут в растворах в слабодиссоциированной и нейтральной средах, так как их получение при низких значениях pH приводит к образованию геля кремниевой кислоты за счет растворения минерала основы.

Наиболее чистые тона получены на основе молибдофосфатов солей переходных металлов. В зависимости от используемого катиона переходного элемента (кобальта, хрома, марганца, железа, меди) и pH среды можно получать пигменты широкой цветовой гаммы.

Уже при комнатной температуре алюмофосфатные связи становятся твердыми, но чтобы отверждение произошло полностью, необходимо прогреть поверхность при температуре 270-300 °C. Такая температурная обработка обеспечивает водостойкость покрытиям [3]. Используя химически активные наполнители и добавки, активирующие процесс отверждения, можно получить покрытия, обладающие хорошей водостойкостью.

Применяя технологию производства пеноволластонитовой краски, были получены покрытия на основе гетерополисоединений, осажденных на волластонит. Окрашенный волластонит добавляется в связку, состоящую из ортофосфорной кислоты и гидроксида алюминия. В результате взаимодействия волластонита CaSiO_3 с алюмофосфатной связкой протекают следующие реакции:



Полученная пеноволластонитовая краска представляет собой смесь гидратированных фосфата кальция, фосфата, гидрофосфата алюминия и кремнегеля.

Прочное защитно-декоративное покрытие получено также с применением пигментов на основе гетерополисоединений, осажденных на маршалит. На рис. 1 приведен комплексный термический анализ покрытия, состоящего из алюмофосфатной связки и неорганического пигмента на основе молибдофосфата кобальта и маршалита. Как видно из рисунка, потеря адсорбированной и кристаллизационной воды протекает в несколько этапов с максимумами при 111,1 °С, 168,6 °С и незначительно при ~225 °С и ~260 °С. В интервале 566,5-568,8 °С наблюдается фазовый переход в маршалите: α-кварц → β-кварц [18]. Покрытие устойчиво до 900 °С. Наблюдаемая при температуре свыше 950 °С потеря массы связана с частичным разрушением молибдофосфата кобальта.

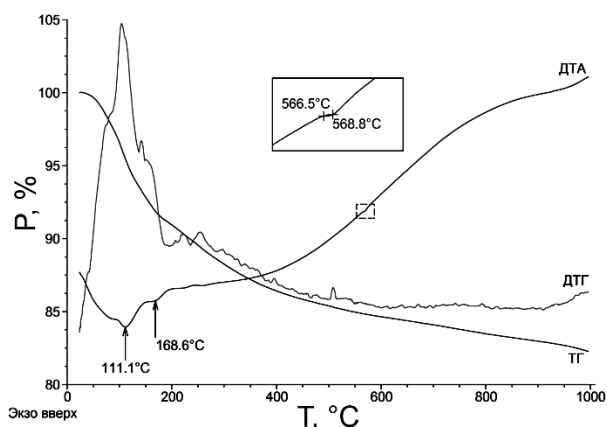


Рис. 1. Термограммы комплексного термического анализа композиции неорганического пигмента (молибдофосфат кобальта сорбированный на маршалите) и алюмофосфатной связки (максимумы уменьшения массы на кривой ДТГ направлены вверх)

Fig. 1. Thermograms of complex thermal analysis for the combination of inorganic aluminophosphate-bonded pigment (cobalt molybdophosphate sorbed on narmarshalite). Maximum weight reduction on the DTG curve is directed upward

На рис. 2 представлена рентгенограмма защитно-декоративного покрытия, состоящего из АФС и неорганического пигмента на основе молибдофосфата кобальта и маршалита, нанесенных на металлическую подложку. Наряду с маршалитом присутствуют фазы $AlPO_4$, $Al(PO_3)_3$ и $Al(H_2PO_4)_3$. В незначительных количествах обнаруживается фаза $Al_3(OH)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$. В интервале углов $\sim 2\theta = 15-30^\circ$ наблюдается гало, что свидетельствует об аморфной составляющей покрытия.

ИК-спектроскопический анализ, проведенный на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700, показал (рис. 3), что наряду с полосами поглощения, характерными для волластонита (кривая 1) и маршалита (кривая 3) присутствуют частоты колебаний

фосфатных анионов, значения которых приведены в табл. 2. Кроме того, полосы поглощения с максимумами при $1429,5 \text{ см}^{-1}$ и $1262,6 \text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям связи $\nu(P=O)$ в фосфатах [19, 20]. Наблюдаются полосы поглощения, характерные для структуры Кеггина в гетерополисолях пигментов. Колебания связей $\nu(Mo-O-Mo)$, $\nu(-O-)$ в MoO_6 проявляются при $849,6 \text{ см}^{-1}$, $737,4$ в пигменте на волластоните и при $\sim 870 \text{ см}^{-1}$, $733,1$ в пигменте на маршалите соответственно [2].

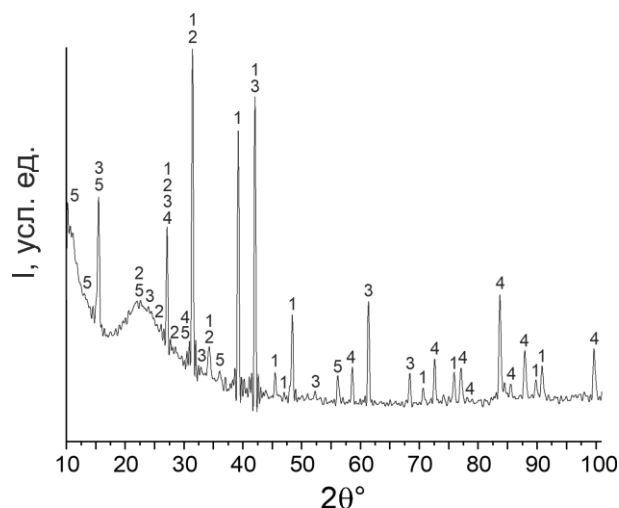


Рис. 2. Рентгенограмма керамического покрытия, состоящего из АФС и неорганического пигмента на основе молибдофосфата кобальта и маршалита, где 1-маршалит SiO_2 , 2- $Al(PO_3)_3$, 3- $Al(H_2PO_4)_3$, 4- $AlPO_4$, 5- $Al_3(OH)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of ceramic coating consisting of aluminophosphate-bonded inorganic pigment based on cobalt molybdophosphate and marshallite, where 1 is marshallite SiO_2 , 2- $Al(PO_3)_3$, 3- $Al(H_2PO_4)_3$, 4- $AlPO_4$, 5- $Al_3(OH)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$

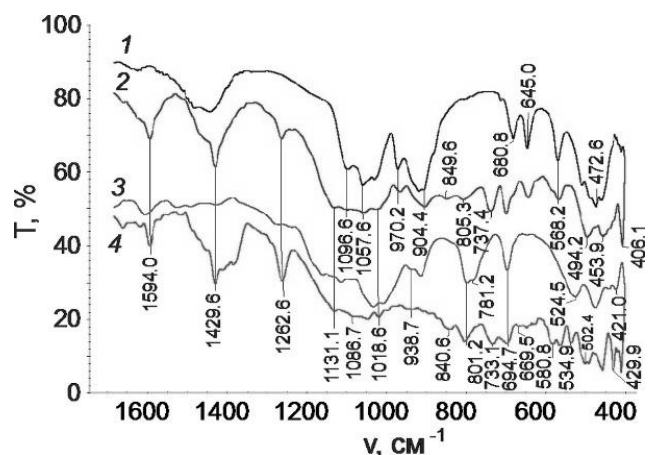


Рис. 3. ИК-спектры защитно-декоративных покрытий, где 1-волластонит, 2 – АФС + пигмент $CuPMo$ на волластоните, 3- маршалит, 4- АФС+пигмент $CoPMo$ на маршалите

Fig. 3. IR spectra of protective-decorative coatings, where 1 is wollastonite, 2 is aluminophosphate-bonded $CuPMo$ pigment based on wollastonite, 3 is marshallite, 4 is aluminophosphate-bonded $CoPMo$ pigment based on marshallite

Таблица 2

Частоты валентных колебаний фосфатных ионов в защитно-декоративных покрытиях

Table 2. Stretching frequencies of phosphate ions in protective-decorative coatings

Анион	Колебания связей фосфатных ионов в покрытиях, см ⁻¹	
	на маршалите	на волластоните
PO ₄ ³⁻	1018,6; 938,7; 563,0; ~420	1018,6; 904,4 (плечо); 568,2; ~420
HPO ₄ ²⁻	1086,7; ~970; ~850; 534,9	972,0 (плечо), 840,6
H ₂ PO ₄ ⁻	1262,6; 1131,1; 580,8; 502,4	1262,6; 1131,1; 568,2 (плечо); 494,2

Образование соли меди отмечается колебаниями связей $\nu(\text{Cu-O})$ при 805,3 см⁻¹, ~630 см⁻¹ и $\nu(\text{Cu-Cl})$ при 697,6 см⁻¹ и 406,1 см⁻¹ (кривая 2), а соли кобальта - $\nu(\text{Co-O})$ при 669,5 см⁻¹ и $\nu(\text{Co-Cl})$ при 429,9 см⁻¹ (кривая 4). Полоса поглощения при 453,9 см⁻¹ отвечает деформационному колебанию $\delta(\text{Cu...O-Si})$ -связи, а при 456,5 см⁻¹ - $\delta(\text{Co...O-Si})$, причем более тяжелый катион меди смещает эту полосу в низкочастотную область спектра, что характерно для гетерополисолей, закрепленных на силикатных минералах. Деформационное колебание $\delta(\text{OH})$ кристаллизационной воды в гетерополисоединениях в обоих случаях наблюдается при 1594,0 см⁻¹ [2, 19, 20].

Для замедления скорости кристаллизации силикатной краски и поддержания ее в виде суспензии на технологически необходимое время в

смесь добавлялся раствор борной кислоты H₃BO₃. Оптимальное количество окрашенного волластонита или маршалита, вводимого в алюмофосфатную связку, составляет 10÷15 мас. % с небольшим количеством борной кислоты. При большом содержании волластонита (30 мас.%) наблюдается быстрое затвердевание композиции, что затрудняет ее нанесение на поверхность. Готовая к употреблению краска наносится на поверхность и высушивается. Для создания твердого керамического покрытия поверхность изделия с высушенной нанесенной краской подвергается термической обработке газовой горелкой (~300 °С) в течение 1-2 мин.

Оптические исследования (Axiovert 200M) показали, что после термической обработки цветные покрытия имеют однородную структуру, не содержат трещин и могут использоваться для отделки как металлических, так и бетонных поверхностей.

ВЫВОДЫ

Таким образом, неорганические пигменты на основе оксометаллатов переходных металлов, нанесенные на силикатную минеральную основу, кислотоустойчивы, светостойки и могут применяться для цветных защитно-декоративных покрытий на алюмофосфатной связке. Цвет покрытий сохраняется до температуры 900 °С, что позволяет использовать полученные пигменты при изготовлении маркировочных составов с высокой теплоустойкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Радишевская Н.И., Чапская А.Ю., Егорова Л.А., Касацкий Н.Г., Найбороденко Ю.С., Верещагин В.И., Максимов Ю.М. Патент РФ № 2404216. 2010.
2. Радишевская Н.И. Неорганические пигменты на основе оксометаллатов переходных металлов, нанесенных на силикатную основу. *Техн. и технол. силикатов*. 2012. Т. 19. № 1. С. 18-27.
3. Судакас Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. СПб.: Квинтет. 2008. 254 с.
4. Булушева Л.Г., Окотруб А.Б., Ивашкевич О.А., Лапко К.Н., Лесникович А.И., Ломоносов В.А., Кузир П.П., Максименко С.А. Патент РФ № 2524516. 2014.
5. Уварова Н.Е., Гращенко Д.В., Исаева Н.В., Орлова Л.А., Саркисов П.Д. Высокотемпературные радиопрозрачные материалы: сегодня и завтра. *Авиацион. матер. и технол.* 2010. № 1(14). С. 16-21.
6. Кузир П.П., Лапко К.Н., Максименко С.А., Ломоносов В.А., Ивашкевич О.Л., Лесникович А.И., Окотруб А.Н., Курилин А.С., Седисhev П.В., Швецов В.Н. Термостойкие фосфатные композиции, модифицированные микроструктурными соединениями бора и углеродными нанотрубками, для использования в прикладной ядерной физике. *Докл. Национал. акад. наук Беларуси*. 2012. Т.56. № 3. С.68-72.

REFERENCES

1. Radishevskaya N.I., Chapskaya A.Yu., Egorova L.A., Kasatsky N.G., Nayborodenko Yu.S., Vereshchagin V.I., Maksimov Yu.M. RF Patent N 2404216. 2010 (in Russian).
2. Radishevskaya N.I. Inorganic pigments based on oxometallates of transition metals deposited on a silicate substrate. *Tekhn. Tekhnol. Silikatov*. 2012. V. 19. N 1. P.18-27 (in Russian).
3. Sudakas L.G. Phosphate binding systems. SPb.: Kvintet. 2008. 254 p. (in Russian).
4. Bulusheva L.G., Okotrub A.B., Ivashkevich O.A., Lapko K.N., Lesnikovich A.I., Lomonosov V.A., Kuzhir P.P., Maksimenko S.A. RF Patent. N 2524516. 2014 (in Russian).
5. Uvarova N.E., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Orlova L.A., Sarkisov P.D. High-temperature translucent materials: Today and Tomorrow. *Aviatsion. Mater. Tekhnol.* 2010. N 1 (14). P. 16-21.
6. Kuzhir P.P., Lapko K.N., Maksimenko S.A., Lomonosov V.A., Ivashkevich O.L., Lesnikovich A.I., Okotrub A.N., Kurilin A.S., Sedishev P.V., Shvetsov V.N. Heat-resistant phosphate compositions modified by microstructural boron compounds and carbon nanotubes for use in applied nuclear physics. *Dokl. National Akad. Nauk Belarusi*. 2012. V. 56. N 3. P. 68-72 (in Russian).
7. Pavlov O.B., Samoylova A.B. RF Patent. N 2165948. 2001 (in Russian).

7. Павлов О.Б., Самойлова А.Б. Патент РФ № 2165948. 2001.
8. Хлыстов А.И., Соколова С.В. Направленная структурно-химическая модификация – один из путей повышения физико-химических характеристик алюмосиликатных и высокоглиноземистых огнеупоров. *Огнеупоры и технич. керамика*. 2010. № 11-12. С. 35-39.
9. Хлыстов А.И., Соколова С.В., Коннов М.В., Чернова Е.А., Широков В.А. Синтезирование фосфатных связующих на основе минеральных шламовых отходов. *Огнеупоры и технич. керамика*. 2013. № 7-8. С. 77-80.
10. Хлыстов А.И., Коннов М.В., Власов А.В., Чернова Е.А. Минеральное тугоплавкое техногенное сырье – надежная сырьевая база для производства жаростойких материалов. *Вестн. СГАСУ. Градостр-во и архит.* 2014. № 4. С. 87-92.
11. Khlystov A.I., Socolova S.V., Shirokov V.A. Refinement of repair procedures of thermal generating set coffering. *Urban construct. Architect*. 2016. N 4(25). P. 54-58.
12. Хлыстов А.И., Соколов С.В., Власов А.В. Повышение эффективности жаростойких композитов за счет применения химических связующих. *Технол. бетонов*. 2010. № 9-10. С. 30-33.
13. Рошупкина И.Ю., Абдрахимова Е.С., Кайракбаев А.К., Абдрахимов В.З., Колпаков А.В. Инновационные разработки технологии направленной структурно-химической модификации футеровочных материалов на основе отходов цветной металлургии и фосфатных связующих. *Новые огнеупоры*. 2015. №7. С. 52-56.
14. Гравит М.В., Тарабанов В.Н. Огнестойкие слюдопластовые композиции на основе полиорганосилоксанов и фосфатных связующих. *Пожарная безопасн.: пробл. и персп.* 2014. Т. 2. № 1 (5). С. 198-202.
15. Абдрахимов В.З., Рошупкина И.Ю., Абдрахимова Е.С., Кайракбаев А.К., Колпаков А.В. Жаростойкий композит на основе фосфатных связующих и высокоглиноземистых отходов. *Изв. вузов. Стр-во*. 2015. № 8. С. 33-40.
16. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. Пер. с англ. под ред. Э.Н. Юрченко. Новосибирск: Наука. 1990. 232 с.
17. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. Пер. с англ. под ред. М.Е. Дяткиной. М.: Мир. 1969. 592 с.
18. Гончаров Ю.И., Малькова М.Ю., Шамшуров В.М., Шамшуров А.В. Геология, минералогия, петрография. М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов. 2008. 232 с.
19. Massiot Ph., Centeno M.A., Carrizosa I., Odriozola J.A. Thermal evolution of sol-gel-obtained phosphosilicate solids (SiPO). *J. Non-Crist. Solids*. 2001. V. 292. N 1-2. P. 158-166.
20. Das. S.S., Srivastava V. Study of sodium and silver phosphate glasses doped with some metal chlorides. *Progr. Cryst. Growth Characterizat. Mater.* 2006. V. 52. N 1-2. P. 125-131.
8. Khlystov A.I., Sokolova S.V. Directional structural and chemical modification is one of the ways to improve physical and chemical characteristics of aluminosilicate and high-alumina refractories. *Ogneupory Tekhnich. Keram.* 2010. N 11-12. P. 35-39 (in Russian).
9. Khlystov A.I., Sokolova S.V., Konnov M.V., Chernova E.A., Shirokov V.A. Synthesis of phosphate binders based on mineral slime wastes. *Ogneupory Tekhnich. Keram.* 2013. N 7-8. P. 77-80.
10. Khlystov A.I., Konnov M.V., Vlasov A.V., Chernova E.A. Mineral refractory technogenic raw materials are a reliable mineral base for the production of heat-resistant materials. *Vestn. SGASU. Gradostr. Arkhitekt.* 2014. N 4. P. 87-92 (in Russian).
11. Khlystov A.I., Socolova S.V., Shirokov V.A. Refinement of repair procedures of thermal generating set coffering. *Urban construct. Architect*. 2016. N 4(25). P. 54-58. DOI: 10.17673/Vestnik.2016.04.10.
12. Khlystov A.I., Sokolov S.V., Vlasov A.V. Increase in the efficiency of heat-resistant composites using chemical binders. *Tekhnol. Betonov*. 2010. N 9-10. P. 30-33 (in Russian).
13. Roshchupkina I.Yu., Abdrakhimova E.S., Kayrakbaev A.K., Abdrakhimov V.Z., Kolpakov A.V. An innovative technique for directed structural and chemical modification of lining materials based on non-ferrous metallurgy wastes and phosphate binders. *Novye Ogneupory*. 2015. N 7. P. 52-56 (in Russian). DOI: 10.1007/s11148-015-9855-8.
14. Gravit M.V., Tarabanov V.N. Fire-resistant micaceous compositions based on polyorganosiloxanes and phosphate binders. *Pozharnaya Bezopasn.: Probl. Perspekt.* 2014. V. 2. N 1(5). P. 198-202 (in Russian).
15. Abdrakhimov V.Z., Roshchupkina I.Yu., Abdrakhimova E.S., Kayrakbaev A.K., Kolpakov A.V. A heat-resistant composite based on phosphate binders and high alumina wastes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Str-vo*. 2015. N 8. P. 33-40 (in Russian).
16. Pop M.S. Heteropoly- and isopolyoxometallates. Ed. by E.N. Yurchenko. Novosibirsk: Nauka. 1990. 232 p. (in Russian).
17. Cotton F., Wilkinson D. Modern inorganic chemistry. Ed. by M.E. Dyatkina. Moscow: Mir. 1969. 592 p. (in Russian).
18. Goncharov Yu.I., Malkova M.Yu., Shamshurov V.M., Shamshurov A.V. Geology, mineralogy, petrography. M.: Izd-vo Assotsiastii stroitelnykh vuzov. 2008. 232 p. (in Russian).
19. Massiot Ph., Centeno M.A., Carrizosa I., Odriozola J.A. Thermal evolution of sol-gel-obtained phosphosilicate solids (SiPO). *J. Non-Crist. Solids*. 2001. V. 292. N 1-2. P. 158-166. DOI: 10.1016/S0022-3093(01)00854-7.
20. Das. S.S., Srivastava V. Study of sodium and silver phosphate glasses doped with some metal chlorides. *Progr. Cryst. Growth Characterizat. Mater.* 2006. V. 52. N 1-2. P. 125-131. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2006.03.017.

Поступила в редакцию 12.06.2018
Принята к опубликованию 09.04.2019

Received 12.06.2018
Accepted 09.04.2019