

## ТЕРМОСТОЙКИЕ ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР И ТВЕРДЫХ ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ: РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ

Н. С. АПАНАСЕВИЧ<sup>1)</sup>, А. А. СОКОЛ<sup>2)</sup>, А. Н. КУДЛАШ<sup>2)</sup>, К. Н. ЛАПКО<sup>1),2)</sup>,  
А. Ю. СЁМУХА<sup>2)</sup>, А. М. ЕРОХОВЕЦ<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,  
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Предложены новые термостойкие теплоизолирующие композиционные материалы на основе твердых магний-фосфатных и кальций-фосфатных связующих, зольных и стеклянных полых микросфер. Изучены термические и фазовые превращения, определены прочностные характеристики исходных композитов и продуктов их термообработки при температуре до 1000 °С. Показано, что полученные фосфатные композиты являются термически стабильными в интервале температур 20–1000 °С, имеют плотность 0,4–0,6 г/см<sup>3</sup>, теплопроводность 0,11–0,19 Вт/(м·К), а также обладают достаточно высокими прочностными свойствами ( $\sigma_{сж} = 1,4–3,2$  МПа).

**Ключевые слова:** термостойкие композиты; теплоизолирующие материалы; твердые фосфатные связующие; магний-фосфатное связующее; кальций-фосфатное связующее; зольные полые микросферы; стеклянные полые микросферы.

### Образец цитирования:

Апанасевич НС, Сокол АА, Кудлаш АН, Лапко КН, Сёмуха АЮ, Ероховец АМ. Термостойкие теплоизолирующие композиционные материалы на основе полых микросфер и твердых фосфатных связующих: разработка и исследование. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2022;2:70–82.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-70-82>

### For citation:

Apanasevich NS, Sokal AA, Kudlash AN, Lapko KN, Siomukha AYU, Yerakhavets AM. Thermostable heat-insulating composite materials based on hollow microspheres and solid phosphate binders: development and research. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2022;2:70–82. Russian.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-70-82>

### Авторы:

**Наталья Сергеевна Апанасевич** – научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

**Алексей Анатольевич Сокол** – научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории неорганической и общей химии кафедры неорганической химии химического факультета.

**Александр Николаевич Кудлаш** – старший преподаватель кафедры общей химии и методики преподавания химии химического факультета.

**Константин Николаевич Лапко** – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред<sup>1)</sup>, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории неорганической и общей химии кафедры неорганической химии химического факультета<sup>2)</sup>.

**Алеся Юрьевна Сёмуха** – студентка химического факультета. Научный руководитель – К. Н. Лапко.

**Александра Максимовна Ероховец** – студентка химического факультета. Научный руководитель – К. Н. Лапко.

### Authors:

**Natalia S. Apanasevich**, researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

[natalia\\_apanasevich@mail.ru](mailto:natalia_apanasevich@mail.ru)

<https://orcid.org/0000-0002-0848-9678>

**Aliaksei A. Sokal**, researcher at the laboratory for inorganic and general chemistry, department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

[sokolaa@bsu.by](mailto:sokolaa@bsu.by)

<https://orcid.org/0000-0001-6768-0264>

**Alexander N. Kudlash**, senior lecturer at the department of general chemistry and methods of teaching chemistry, faculty of chemistry.

[kudlash@bsu.by](mailto:kudlash@bsu.by)

<https://orcid.org/0000-0001-6794-7424>

**Konstantin N. Lapko**, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems<sup>a</sup> and leading researcher at the laboratory for inorganic and general chemistry, department of inorganic chemistry, faculty of chemistry<sup>b</sup>.

[lapkokn@bsu.by](mailto:lapkokn@bsu.by)

<https://orcid.org/0000-0002-3148-2976>

**Alesia Yu. Siomikha**, student at the faculty of chemistry.

[alesyaschool1@mail.ru](mailto:alesyaschool1@mail.ru)

**Aliaksandra M. Yerakhavets**, student at the faculty of chemistry.  
[che.erohovec@bsu.by](mailto:che.erohovec@bsu.by)

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.07.02 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия»). Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией радиационно-конвективного теплообмена Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси доктору физико-математических наук П. С. Гринчуку за проведение исследований по измерению теплопроводности полученных материалов.

## THERMOSTABLE HEAT-INSULATING COMPOSITE MATERIALS BASED ON HOLLOW MICROSPHERES AND SOLID PHOSPHATE BINDERS: DEVELOPMENT AND RESEARCH

*N. S. APANASEVICH<sup>a</sup>, A. A. SOKAL<sup>b</sup>, A. N. KUDLASH<sup>b</sup>, K. N. LAPKO<sup>a, b</sup>,  
A. Yu. SIOMUKHA<sup>b</sup>, A. M. YERAKHAVETS<sup>b</sup>*

<sup>a</sup>*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,  
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

<sup>b</sup>*Belarusian State University, 4 Niezaleznsaci Avenue, Minsk 220030, Belarus*

*Corresponding author: A. N. Kudlash (kudlash@bsu.by)*

Thermostable heat-insulating composite materials based on solid magnesium phosphate and calcium phosphate binders, fly-ash and glass hollow microspheres have been developed and proposed. Thermal and phase transformations have been studied as well as strength characteristics of the initial composites and products of their thermal treatment up to 1000 °C have been determined. It is shown that the prepared phosphate composites are thermally stable in the temperature range of 20–1000 °C, have a density 0.4–0.6 g/cm<sup>3</sup>, thermal conductivity 0.11–0.19 W/(m · K) and show sufficiently high strength properties (compressive strength 1.4–3.2 MPa).

**Keywords:** thermostable composites; heat-insulating materials; solid phosphate binders; magnesium phosphate binder; calcium phosphate binder; hollow ash microspheres; hollow glass microspheres.

**Acknowledgements.** The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.07.02 of the state program of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorgchemistry»). The authors are grateful to doctor of science (physics and mathematics) P. S. Grinchuk, head of the laboratory of radiation-convection heat transfer of A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, for help in research on measuring the thermal conductivity of prepared materials.

### Введение

Снижение энергопотребления является важной задачей, решение которой предполагает разработку новых теплоизолирующих материалов и усовершенствование технологии и методов их получения. К теплоизолирующим материалам, как и к другим строительно-конструкционным материалам, предъявляются особые требования по физической, химической, биологической и пожарной безопасности<sup>1</sup> [1]. Одними из наиболее перспективных материалов являются неорганические композиты, так как они нетоксичные, негорючие, термостойкие, химически устойчивые, механически прочные. Обычно неорганические термостойкие теплоизолирующие композиты состоят из матрицы и теплоизолирующего наполнителя. В качестве матриц могут быть использованы силикатные [2; 3], фосфатные [4–6], цементные [7] и глинистые композиции [8]. Для получения термостойких теплоизолирующих материалов фосфатная матрица является наиболее подходящей. В качестве теплоизолирующих наполнителей применяют полые микросферы (ПМС) [2–11], вспученный вермикулит [12], вспученный перлит, трепел, керамзит и др. [13].

Для изготовления термостойких композиционных материалов (КМ) традиционно используют жидкие фосфатные вяжущие системы, среди которых наиболее часто применяют алномофосфатные связующие и магний-фосфатные связующие (МФС) [14–21]. Однако при этом приходится сталкиваться с целым рядом проблем: жидкие связующие, как правило, неустойчивы при хранении, со временем в них происходят процессы кристаллизации, приводящие к усложнению технологических операций, связанных с их последующим использованием [9; 22; 23]. Применение твердых связующих, таких как МФС и кальций-фосфатное связующее (КФС), позволяет использовать на практике более совершенную технологию сухих строительных смесей. Точное соблюдение требований, касающихся подготовки исходного сырья, его дозирования и перемешивания, обеспечивает получение сухих смесей и высококачественной конечной продукции на их основе [23–25].

<sup>1</sup>ТР 2009/013/ВУ. Здания и сооружения, строительные материалы и изделия. Безопасность. Технический регламент Республики Беларусь. Введ. 1 авг. 2010. Минск : Госстандарт, 2015. 28 с.

К перспективным наполнителям для термостойких теплоизолирующих материалов относятся неорганические ПМС, которые представляют собой мелкодисперсные сыпучие порошки, состоящие из тонкостенных газонаполненных оболочек диаметром в несколько десятков микрометров, реже сотен микрометров. Полые микросферы обладают такими ценными свойствами, как малая плотность, высокая прочность в условиях объемного сжатия, хорошая теплоизолирующая способность [26–28]. Особый интерес вызывают те виды ПМС, которые можно применить для получения термостойких теплоизолирующих материалов с рабочими температурами выше 1000 °С и создания на их основе огнезащитных материалов. Для этой цели используются некоторые виды стеклянных ПМС (СПМС) [10; 11; 28], зольные ПМС (ЗПМС) [3; 5–8] и корундовые ПМС [4; 6; 29].

В процессе приготовления теплоизолирующих композиций путем традиционного перемешивания жидких связующих с другими компонентами-наполнителями, обладающими абразивными свойствами (корунд, шамот, отходы промышленного производства и пр.), происходит частичное разрушение самих ПМС. Известен способ мокрого или полусухого прессования массы, включающий замешивание микросфер с водным раствором связки и приводящий к их разрушению, что уменьшает эффективность применения микросфер для получения теплоизолирующих материалов [30]. Чтобы минимизировать повреждения ПМС, авторы настоящей работы предлагают методику приготовления твердых смесей путем перемешивания компонентов в воздушно-взвешенном состоянии.

В настоящей статье разрабатываются и исследуются термостойкие теплоизолирующие КМ на основе твердых МФС и КФС с использованием зольных и стеклянных ПМС в качестве функционального наполнителя.

### Материалы и методы исследования

В работе использовали следующие реактивы: корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; электрокорунд, фракция F1000,  $d_{\text{частиц}} = 2\text{--}10$  мкм) (АО «РУСАЛ Бокситогорский глинозем», Россия); нитрид алюминия (AlN) Grade A ( $d_{\text{частиц}} = 0,01\text{--}0,10$  мкм) (ООО «Плазма, керамика, технология», Латвия); тетрагидрат дигидрофосфата магния ( $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) марки «х. ч.» (АО «База № 1 химреактивов», Россия); моногидрат дигидрофосфата кальция ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) марки «ч. д. а.» (*Sigma Aldrich*, Испания); зольные алюмосиликатные ПМС марки SG (ООО «Омега Минералз», Украина); стеклянные ПМС Vioterm марки V-01 (ООО СП «Верниче декор», Россия).

Образцы термостойких КМ на основе твердых МФС и КФС и неорганических ПМС (рис. 1) изготовлены путем тщательного перетирания в ступке основного наполнителя и связующего в сухом виде (основной наполнитель получали смешиванием порошков  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и AlN, взятых в массовом соотношении 9 : 1 [22; 23]). В полученную однородную смесь вносили ПМС и перемешивали все компоненты в воздушно-взвешенном состоянии. Затем при помощи аэрозольного распылителя добавляли воду и продолжали перемешивание компонентов. После этого композиционную смесь прессовали в форме цилиндров диаметром 30 мм и высотой 9–10 мм или в форме теплоизолирующих плит размером  $100 \times 100 \times 15$  мм. Удельное давление прессования составляло 1,1 МПа. После отверждения полученных материалов на воздухе в течение суток при температуре  $(20 \pm 2)$  °С и относительной влажности 65–80 % проводили их термообработку в воздушной атмосфере в печи SNOL (*Umega*, Литва) при температуре до 200 °С (скорость нагревания 1 °С/мин), в температурных интервалах 200–300 °С (скорость нагревания 2 °С/мин) и 300–600 °С (скорость нагревания 3 °С/мин) и при температуре свыше 600 °С (скорость нагревания 5 °С/мин).

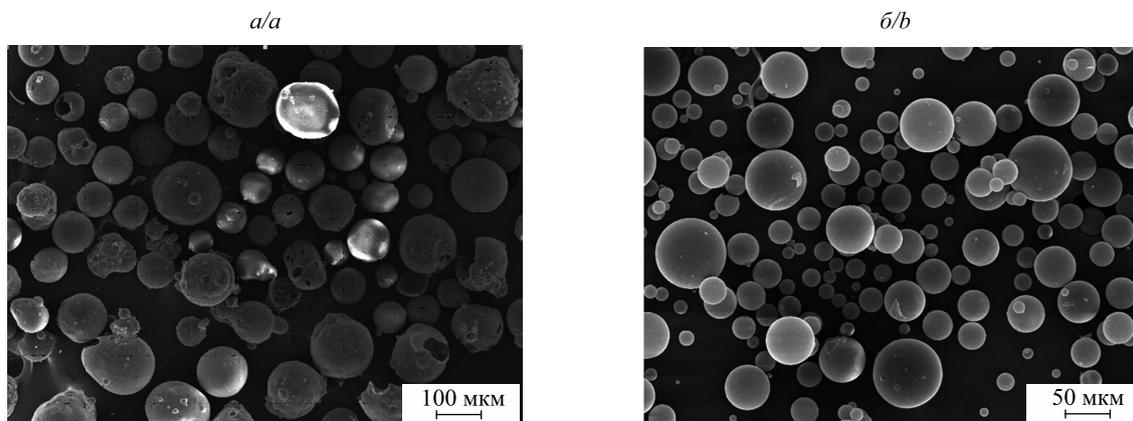


Рис. 1. Микрофотография зольных (а) и стеклянных (б) ПМС, использованных для получения термостойких фосфатных композитов

Fig. 1. SEM images of fly-ash (a) and glass (b) hollow microspheres used for the preparation of phosphate composites

Для выбора оптимального состава КМ, содержащего ПМС, проводили термообработку полученных фосфатных композитов при 200 °С (скорость нагревания 1 °С/мин) с последующим измерением их плотности и прочностных характеристик.

**Физико-химическое исследование КМ.** Образцы для термического анализа были отверждены при комнатной температуре и растерты до порошкообразного состояния. Исследования выполняли с использованием термоанализатора Netzsch STA 449С (Германия) при нагревании композитов от 20 до 1000 °С в воздушной атмосфере со скоростью 10 °С/мин. Навеска образца составляла от 5 до 10 мг.

Испытания на прочность при сжатии ( $\sigma_{сж}$ ) термостойких фосфатных композитов проводили на универсальной испытательной машине MTS Criterion 43 (*MTS Systems Corporation*, США) со скоростью траверсы 5 мм/мин.

Рентгенограммы образцов записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 (ИЦ «Буревестник», Россия) с использованием  $CoK_{\alpha}$ -излучения ( $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ ) в интервале углов  $2\theta$ , равном 5–80°, со скоростью развертки 1° в минуту. Предварительно образцы для рентгенофазового анализа обрабатывали при определенных температурах. Идентификацию кристаллических фаз композитов проводили в программе *PCPDFWIN*.

Микроструктуры фосфатных композитов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия) при увеличении в 20–50 тыс. раз поверхности и бокового скола образцов.

Определение теплопроводности и термического сопротивления теплоизолирующих плит на основе фосфатных композитов и ПМС проводили при температуре  $(20 \pm 1) \text{ °C}$  и относительной влажности воздуха  $(40 \pm 2) \%$ , используя измеритель теплопроводности ИТП-МГ4 «100» (СКБ «Стройприбор», Россия) при стационарном режиме по ГОСТ 7076.

### Результаты и их обсуждение

Результаты электронно-микроскопических исследований фосфатных композитов с ПМС (рис. 2) показали, что применение предложенной нами методики (воздушно-взвешенного смешивания ПМС с другими компонентами) для приготовления теплоизолирующих композиций практически не приводит к разрушению микросфер, о чем свидетельствуют изображения как поверхности, так и бокового скола полученных композитов на основе твердых фосфатных связующих. На микрофотографии видно, что микросферы в составе композита остаются преимущественно в неразрушенном состоянии, что определяет эффективность примененной методики для получения теплоизолирующих фосфатных композитов.

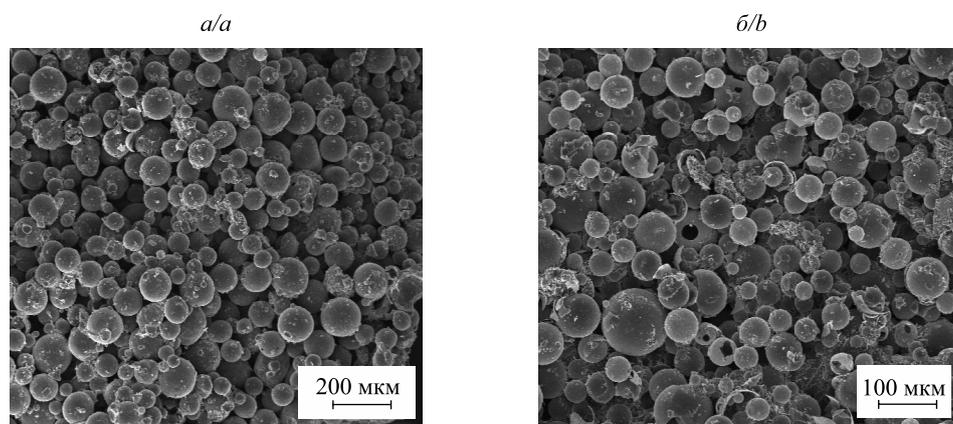


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности (а) и бокового скола (б) композита, полученного на основе твердого МФС с зольными (а) и стеклянными (б) ПМС

Fig. 2. SEM images of the surface (a) and side split (b) of the prepared composite based on solid magnesium phosphate binder with fly-ash (a) and glass (b) hollow microspheres

**Термостойкие КМ на основе твердых фосфатных связующих и зольных ПМС.** На основе твердых МФС и КФС и зольных ПМС разработаны и исследованы составы термостойких КМ. Оптимальные соотношения компонентов термостойких композитов подобраны путем изучения зависимостей прочности на сжатие и плотности образцов термостойких КМ от природы твердых связующих (магний- и кальций-фосфатных), от содержания зольных ПМС и воды.

Для получения термостойких КМ на основе зольных ПМС содержание твердых связующих варьировали в интервале 10–40 мас. %, доля основного наполнителя в образцах составляла 5, 10, 15 и 20 мас. %. Экспериментально установлено, что оптимальное содержание воды в данных композитах составляет 15–20 мас. % ( $H_2O$  берется сверх массы сухих компонентов). Использование меньшего количества воды не позволяет получать образцы с достаточной прочностью, в то время как при введении воды в количестве более 20 мас. % композиция становится пластичной, что затрудняет формование образцов описанным в методике способом.

Как показали результаты исследования прочностных свойств (рис. 3, *a*; рис. 4, *a*), полученные магний- и кальций-фосфатные термостойкие КМ обладают высокими значениями прочности на сжатие, характерными для теплоизолирующих материалов. Установлено, что в изучаемых системах оптимальное содержание твердого фосфатного связующего составляет 20 мас. %, основного наполнителя – 20 мас. %, зольных ПМС – 60 мас. % (на рис. 3 и 4 и далее по тексту оптимальные составы выделены в рамку). Увеличение содержания связующего и основного наполнителя приводит к значительному возрастанию плотности композитов (рис. 3, *б*; рис. 4, *б*), что отрицательно влияет на их теплоизолирующие свойства. Следует отметить, что композиты на основе твердого МФС превосходят по прочности композиты на основе твердого КФС. Так, прочность на сжатие КМ на основе МФС составляет 3,2–5,8 МПа, а прочность на сжатие композитов на основе КФС не превышает 1,8–2,5 МПа.

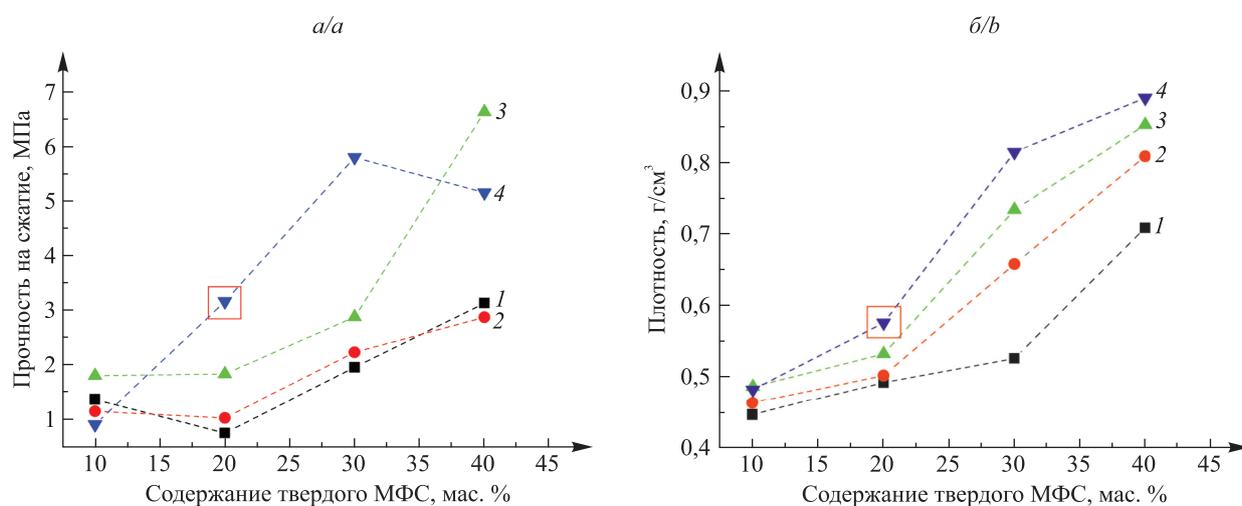


Рис. 3. Зависимость прочности (*a*) и плотности (*б*) композитов с зольными ПМС от содержания твердого МФС и основного наполнителя: 1 – 5 мас. %; 2 – 10 мас. %; 3 – 15 мас. %; 4 – 20 мас. %

Fig. 3. Dependence of compressive strength (*a*) and density (*b*) of the composites containing fly-ash hollow microspheres on the content of solid magnesium phosphate binder and main filler: 1 – 5 wt. %; 2 – 10 wt. %; 3 – 15 wt. %; 4 – 20 wt. %

Термические превращения фосфатного композита на основе твердого МФС и зольных ПМС описываются термограммой, приведенной на рис. 5. Анализ полученных результатов показывает, что при нагревании композита до 200 °C наблюдается эндоэффект, связанный с удалением адсорбированной и кристаллизационной воды. В температурном интервале 200–1000 °C фиксируется только экзоэффект с максимумом при ~650 °C, обусловленный кристаллизацией  $AlPO_4$  [23]. На термогравиметрической кривой в этом интервале температур наблюдается плавное уменьшение массы образца, обусловленное удалением воды, образовавшейся как в результате поликонденсации протонсодержащих фосфатных групп, так и в результате кислотно-основного взаимодействия наполнителя и связующего. Общая потеря массы образца составляет менее 8 %, причем наиболее существенная потеря происходит при термообработке до 200 °C. Именно этот факт позволил определить указанную температуру в качестве критерия, необходимого для получения термостойких фосфатных композитов и дальнейшего изучения их функциональных характеристик (прочность на сжатие, плотность, теплопроводность).

Исследование фазовых превращений КМ на основе твердого МФС в процессе термообработки при температуре до 1000 °C (рис. 6) показало, что при комнатной температуре основными зафиксированными кристаллическими фазами композита являются корунд  $\alpha-Al_2O_3$  (компонент наполнителя), алюмосиликаты  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  (входят в состав зольных ПМС) и твердое магний-фосфатное связующее  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . После термообработки композита при 200 °C рефлексы, соответствующие твердому

связующему, исчезают, что связано с удалением кристаллизационной воды. В температурном интервале 200–600 °С кристаллические фазы композита представлены только  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , связующее и продукты его взаимодействия с компонентами наполнителя находятся в рентгеноаморфном состоянии. Термообработка композита при температуре выше 600 °С приводит к появлению кристаллической фазы ортофосфата алюминия  $\text{AlPO}_4$ , который образуется в результате химического взаимодействия нитрида алюминия и МФС, что согласуется с данными комплексного термического анализа [23].

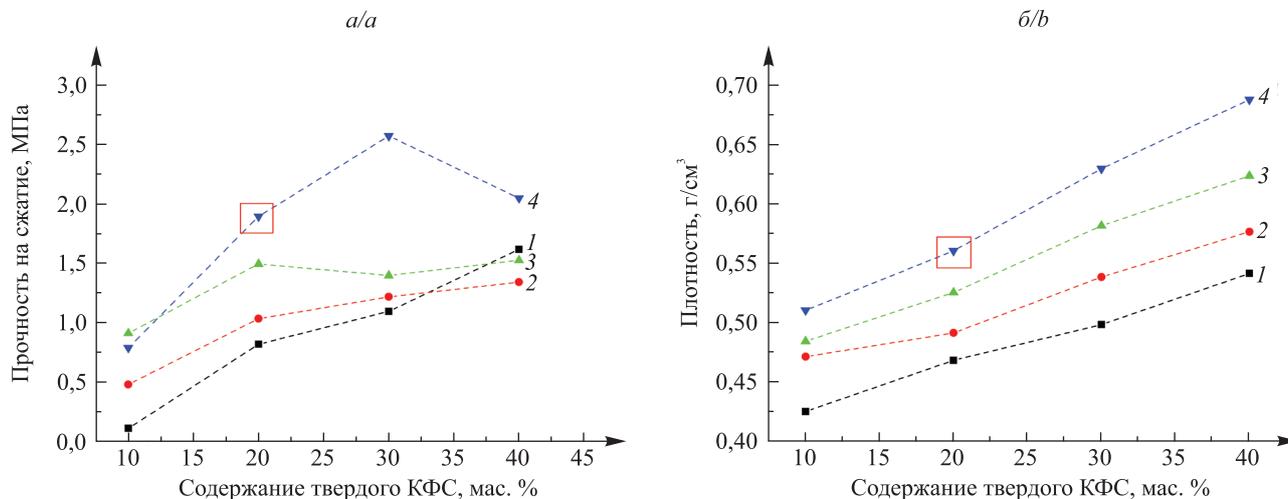


Рис. 4. Зависимость прочности (а) и плотности (б) композитов с зольными ПМС от содержания твердого КФС и основного наполнителя: 1 – 5 мас. %; 2 – 10 мас. %; 3 – 15 мас. %; 4 – 20 мас. %

Fig. 4. Dependence of compressive strength (a) and density (b) of the composites containing fly-ash hollow microspheres on the content of solid calcium phosphate binder and main filler: 1 – 5 wt. %; 2 – 10 wt. %; 3 – 15 wt. %; 4 – 20 wt. %

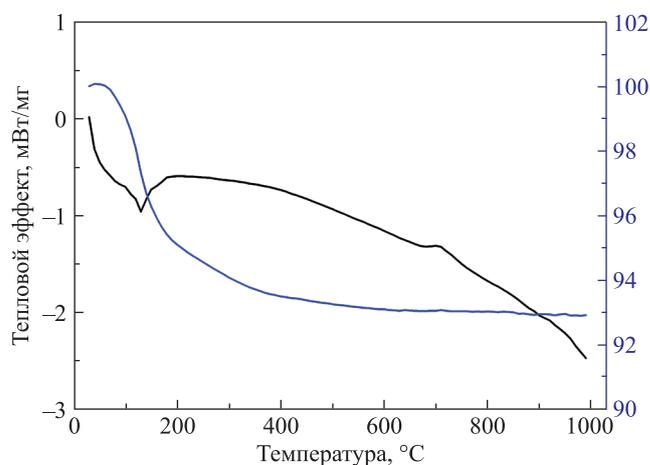


Рис. 5. Термограмма композита на основе твердого МФС и зольных ПМС ( $w_{\text{МФС}} = 20\%$ ,  $w_{\text{наполнителя}} = 20\%$ ,  $w_{\text{зПМС}} = 60\%$ )

Fig. 5. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry curves of composite material based solid magnesium phosphate binder and fly-ash hollow microspheres ( $w_{\text{binder}} = 20\%$ ,  $w_{\text{filler}} = 20\%$ ,  $w_{\text{microspheres}} = 60\%$ )

Как показали результаты изучения зависимости прочностных свойств КМ, полученного на основе твердого МФС и зольных ПМС, от температуры (рис. 7), разработанные теплоизолирующие композиты в исследованном интервале температур обладают достаточно высокими значениями прочности на сжатие. Установлено, что термообработка композитов при температуре до 600 °С приводит к последовательному увеличению их прочности примерно в 3 раза (значения  $\sigma_{\text{сж}}$  достигают 3,6 МПа), далее в интервале температур 600–1000 °С происходит незначительное уменьшение (не более 15 %) прочности образцов. Из рис. 7 видно, что оптимальную прочность фосфатные композиты приобретают после их термообработки при 200 °С.

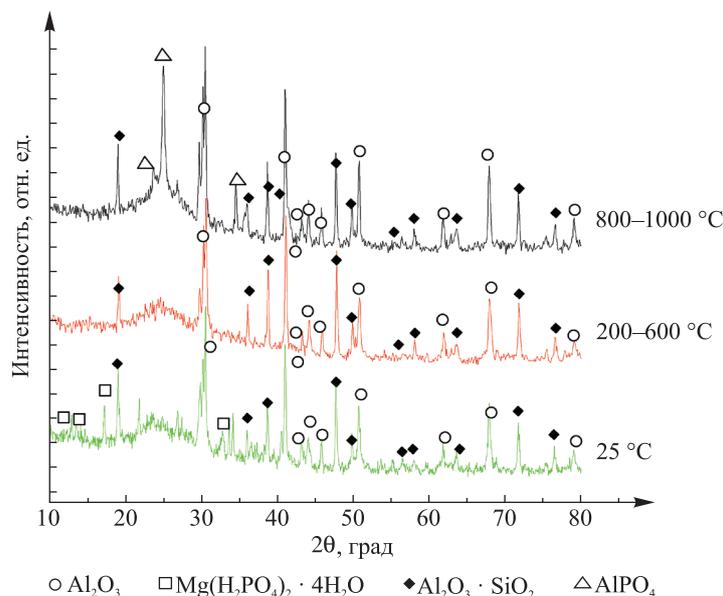


Рис. 6. Рентгенограммы образцов термостойкого магний-фосфатного композита с зольными ПМС, обработанных при различных температурах

Fig. 6. XRD patterns of thermostable magnesium phosphate composite containing fly-ash hollow microspheres at various treating temperatures

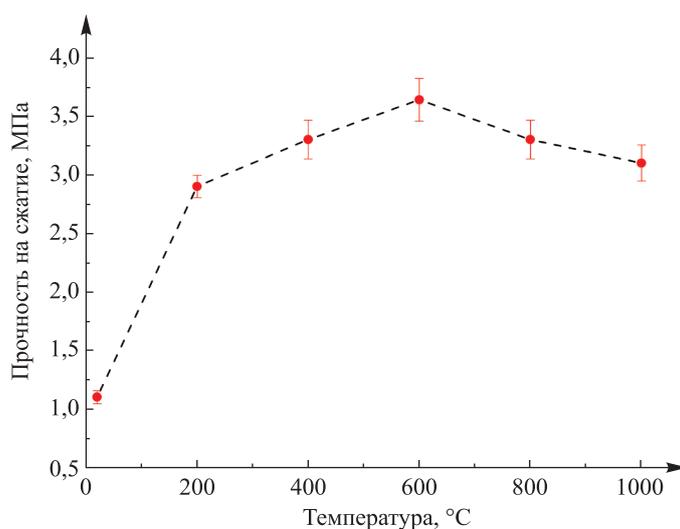


Рис. 7. Зависимость прочности термостойкого композита на основе твердого МФС и зольных ПМС от температуры обработки ( $w_{\text{МФС}} = 20\%$ ,  $w_{\text{наполнителя}} = 20\%$ ,  $w_{\text{ПМС}} = 60\%$ )

Fig. 7. Dependence of compressive strength of thermostable composite based on solid magnesium phosphate binder and fly-ash hollow microspheres on treating temperature ( $w_{\text{binder}} = 20\%$ ,  $w_{\text{filler}} = 20\%$ ,  $w_{\text{microspheres}} = 60\%$ )

**Термостойкие КМ на основе твердых фосфатных связующих и стеклянных ПМС.** С использованием твердых МФС и КФС и стеклянных ПМС получены термостойкие теплоизолирующие композиты, изучены их прочностные свойства (рис. 8, а; рис. 9, а). Установлено, что оптимальное содержание твердого фосфатного связующего в рассматриваемых системах составляет 30 мас. %, а массовые доли основного наполнителя и стеклянных ПМС могут варьироваться в интервалах 40–50 % и 20–30 % соответственно. Показано, что при более высоком содержании связующего и основного наполнителя плотность образцов значительно увеличивается (рис. 8, б; рис. 9, б), что негативно сказывается на теплоизолирующих свойствах композитов. Следует отметить, что по аналогии с композитами, содержащими зольные микросферы, образцы термостойких теплоизолирующих материалов на основе МФС обладают большей прочностью по сравнению с образцами на основе КФС. Так, прочность на сжатие

магний-фосфатных композитов со стеклянными ПМС составляет 2,4–5,0 МПа, а прочность на сжатие композитов на основе КФС не превышает 1,7 МПа. Экспериментально установлено, что оптимальное содержание воды в фосфатных композитах со стеклянными ПМС составляет 15–20 мас. % (сверх массы сухих компонентов). Как и в ранее описанном случае образцов на основе зольных микросфер, использование меньшего количества воды не позволяет получать образцы с достаточной прочностью, в то время как при введении воды в количестве более 20 мас. % перетираемая масса становится пластичной, что усложняет формование образцов описанным в методике способом.

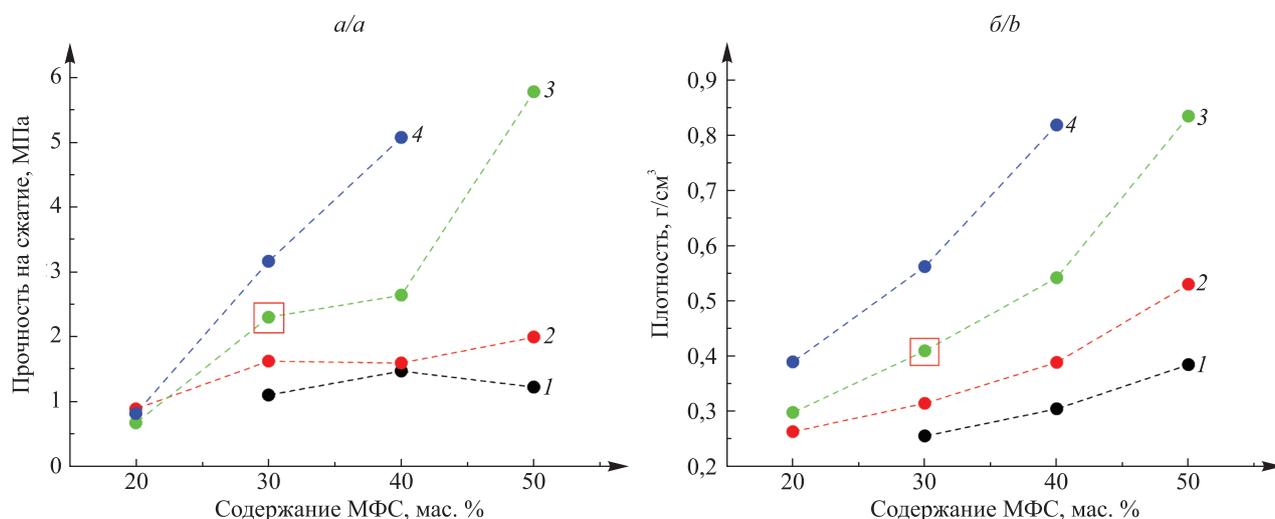


Рис. 8. Зависимость прочности (а) и плотности (б) композитов со стеклянными ПМС от содержания твердого МФС и основного наполнителя: 1 – 20 мас. %; 2 – 30 мас. %; 3 – 40 мас. %; 4 – 50 мас. %

Fig. 8. Dependence of compressive strength (a) and density (b) of the composites containing glass hollow microspheres on the content of solid magnesium phosphate binder and main filler: 1 – 20 wt. %; 2 – 30 wt. %; 3 – 40 wt. %; 4 – 50 wt. %

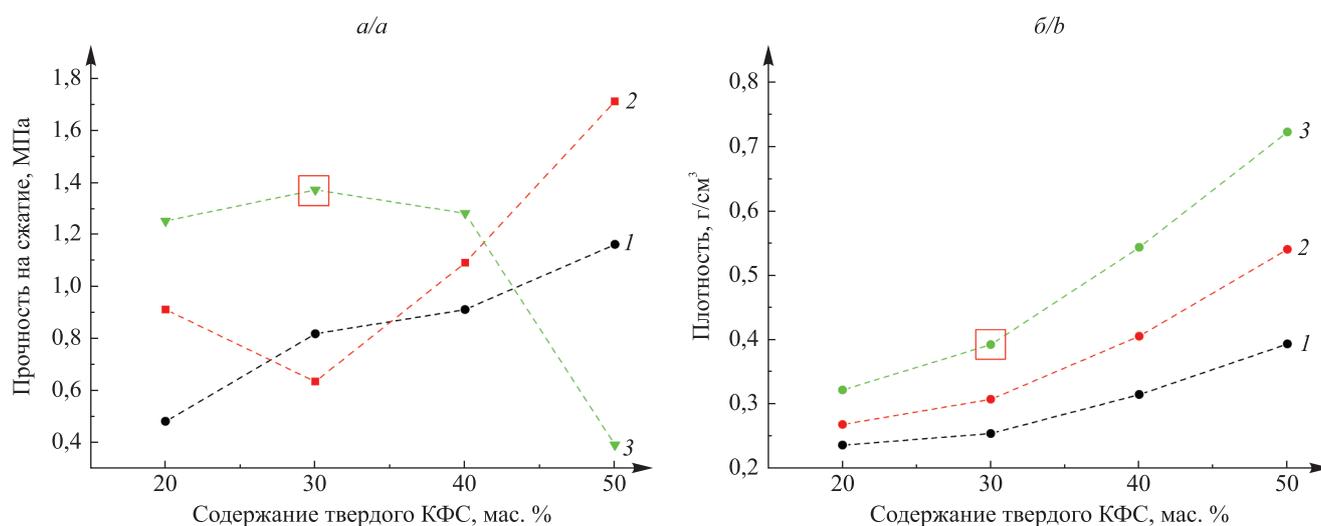


Рис. 9. Зависимость прочности (а) и плотности (б) термостойких композитов со стеклянными ПМС от содержания твердого КФС и основного наполнителя: 1 – 20 мас. %; 2 – 30 мас. %; 3 – 40 мас. %

Fig. 9. Dependence of compressive strength (a) and density (b) of the composites containing glass hollow microspheres on the content of solid calcium phosphate binder and main filler: 1 – 20 wt. %; 2 – 30 wt. %; 3 – 40 wt. %

Результаты термического анализа образца композита на основе твердого МФС и стеклянных ПМС (рис. 10) показывают, что характер термических превращений изученного композита в общем аналогичен поведению описанного выше композита, содержащего зольные ПМС. В температурном интервале 20–200 °С наблюдаются два эндозффекта, связанные с процессами удаления адсорбированной и кристаллизационной воды, что соответствует потере массы около 6 %. При дальнейшем нагревании до 1000 °С происходит плавное уменьшение массы образца. Общая потеря массы композита составляет менее 9 %. Наличие экзоэффекта при 675 °С обусловлено процессами кристаллизации  $AlPO_4$  [23].

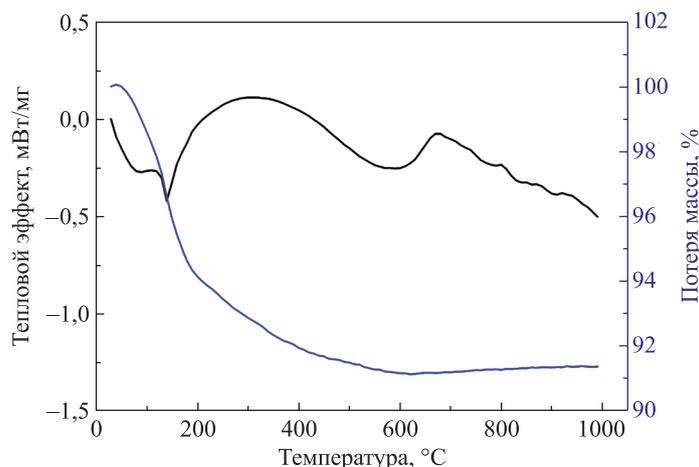


Рис. 10. Термограмма фосфатного композита на основе твердого МФС и стеклянных ПМС ( $w_{\text{МФС}} = 30\%$ ,  $w_{\text{наполнителя}} = 40\%$ ,  $w_{\text{СПМС}} = 30\%$ )

Fig. 10. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry curves of composite material based on solid magnesium phosphate binder and glass hollow microspheres ( $w_{\text{binder}} = 30\%$ ,  $w_{\text{filler}} = 40\%$ ,  $w_{\text{microspheres}} = 30\%$ )

Рентгенофазовый анализ композитов, полученных на основе твердого МФС и стеклянных ПМС, при комнатной температуре и после их термообработки при 200, 400, 600, 800 и 1000 °C показал (рис. 11), что в исходных образцах в кристаллическом состоянии зафиксированы связующее и компонент наполнителя  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В температурном интервале 200–600 °C кристаллическая фаза композита представлена только  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , связующее и продукты его взаимодействия находятся в рентгеноаморфном состоянии. После термообработки при температуре выше 600 °C в композитах появляется кристаллическая фаза  $\text{AlPO}_4$ , которая зафиксирована на рентгенограммах образцов после их обработки при 800 и 1000 °C.

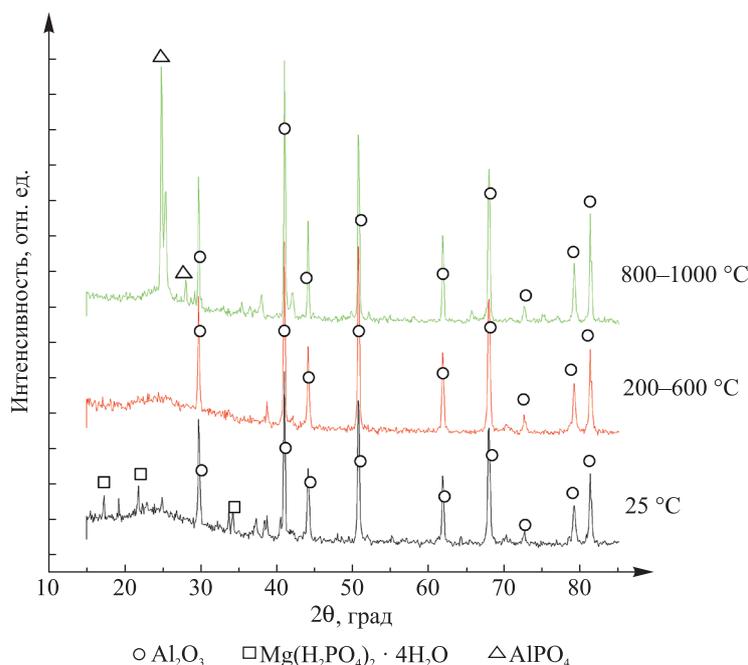


Рис. 11. Рентгенограммы образцов термостойкого магний-фосфатного композита со стеклянными ПМС, обработанных при различных температурах

Fig. 11. XRD patterns of thermostable magnesium phosphate composites containing glass hollow microspheres at various treating temperatures

Результаты изучения зависимости прочностных свойств композитов на основе стеклянных ПМС и твердого МФС показали (рис. 12), что в температурном интервале 20–1000 °C полученный КМ обладает высокой прочностью для теплоизолирующих материалов. Значения  $\sigma_{\text{сж}}$  для образцов со стеклянными ПМС варьируются в пределах 2,5–4,5 МПа и в отличие от композитов с зольными микросферами их прочностные показатели последовательно возрастают при увеличении температуры обработки. Из рис. 12 видно, что термообработка при 200 °C позволяет повысить прочность композитов на основе стеклянных ПМС в ~2,5 раза по сравнению с исходным значением.

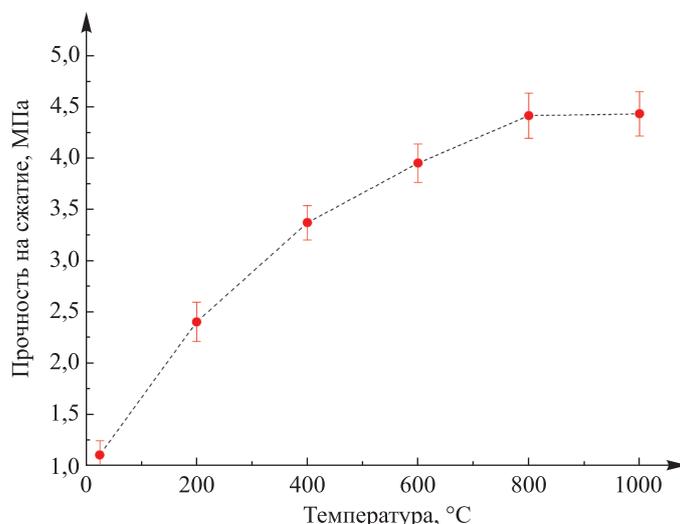


Рис. 12. Зависимость прочности термостойкого фосфатного композита на основе твердого МФС и стеклянных ПМС от температуры обработки ( $w_{\text{МФС}} = 30\%$ ,  $w_{\text{наполнителя}} = 40\%$ ,  $w_{\text{СПМС}} = 30\%$ )

Fig. 12. Dependence of compressive strength of thermostable composite based on solid magnesium phosphate binder and glass hollow microspheres on treating temperature ( $w_{\text{binder}} = 30\%$ ,  $w_{\text{filler}} = 40\%$ ,  $w_{\text{microspheres}} = 30\%$ )

Измерение коэффициентов теплопроводности ( $\lambda$ ) для изготовленных лабораторных образцов теплоизолирующих плит показало (см. таблицу), что разработанные фосфатные композиты с зольными и стеклянными ПМС представляют собой материалы, характеризующиеся невысокой теплопередачей и имеющие значения  $\lambda$  в интервале от 0,107 до 0,193 Вт/(м · К), что позволяет отнести их к термостойким теплоизолирующим материалам класса В [31].

**Результаты определения теплопроводности фосфатных композитов с ПМС стационарным методом при комнатной температуре**

**The results of determining the thermal conductivity of phosphate composites with hollow microspheres by a stationary method at ambient temperature**

Идентификация образца фосфатного композита	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К)	Термическое сопротивление, м <sup>2</sup> · К/Вт	Плотность теплового потока, Вт/м <sup>2</sup>
МФС + ЗПМС	0,58	0,165	0,068	292,0
КФС + ЗПМС	0,60	0,193	0,057	347,6
МФС + СПМС	0,43	0,127	0,118	169,2
КФС + СПМС	0,40	0,107	0,145	137,2

Как следует из анализа результатов, представленных в таблице, наименьшая теплопроводность и наиболее высокое термическое сопротивление наблюдаются для термостойкого композита, полученного на основе КФС и стеклянных ПМС. Композиты, содержащие зольные ПМС, независимо от типа использованного связующего, характеризуются большей теплопроводностью по сравнению с композитами на основе стеклянных ПМС.

**Заключение**

Разработаны и исследованы составы термостойких теплоизолирующих КМ на основе твердых фосфатных связующих, зольных и стеклянных ПМС.

Предложены экспериментально обоснованные оптимальные соотношения компонентов для изготовления термостойких теплоизолирующих материалов на основе твердых МФС и КФС и двух видов ПМС: связующее (твердое МФС или твердое КФС) – 20 мас. %, основной наполнитель – 20 мас. %, зольные ПМС – 60 мас. %; связующее (твердое МФС или твердое КФС) – 30 мас. %, основной наполнитель – 40 мас. %, стеклянные ПМС – 30 мас. %.

Предложена эффективная методика изготовления термостойких теплоизолирующих материалов, включающая воздушно-взвешенное смешивание микросфер с твердыми связующими и основным наполнителем, которая позволяет сохранять целостность ПМС и получать фосфатные композиты, имеющие теплопроводность 0,11–0,19 Вт/(м · К) и прочность на сжатие 1,4–3,2 МПа в зависимости от типа использованных ПМС.

Полученные фосфатные композиты устойчивы в интервале температур 20–1000 °С, причем термообработка композитов приводит к увеличению их прочностных характеристик в три-четыре раза.

### Библиографические ссылки

1. Хабибуллин ЮХ, Барышева ОБ. Энергосберегающие покрытия на основе минеральных микросфер. *Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета*. 2014;2:144–148.
2. Быкова ЭВ, Коршунова ГХ, авторы; Всероссийский НИИ экспериментальной физики, правообладатель. *Теплоизоляционный состав*. Патент RU2098379С1. 10 декабря 1997 г.
3. Кудлаш АН, Лапко КН. Получение теплоизолирующих материалов на основе полых микросфер и силикатных связующих. *Свиридовские чтения*. 2004;1:122–126.
4. Дудеров ЮГ, Фехретдинов ФА, Иванова ВБ, Мельников ЕВ. Высокотемпературный легковесный теплоизолирующий материал на основе корундовых микросфер и фосфатного связующего. В: *Физико-химические исследования фосфатов. Тезисы докладов V Всесоюзной конференции; Ленинград, СССР*. Ленинград: ЛенНИИГипрохим; 1981. с. 125–126.
5. Лапко КН, Врублевская ОН. Термостойкие композиционные материалы с неорганическими полыми микросферами в качестве наполнителя. *Белорусский строительный рынок*. 2001;7:18–19.
6. Лапко КН, Выдумчик ГН, Врублевская ОН, Кудлаш АН. Термостойкие теплоизолирующие материалы на основе фосфатных связующих и неорганических полых микросфер. В: Ильющенко АФ, редактор. *Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка. Материалы докладов 6-й Международной научно-технической конференции; 6–7 апреля 2004 г.; Минск, Беларусь*. Минск: Тонпик; 2004. с. 318.
7. Ехаб Мохамед Хосни Рагаб. *Жаростойкие легкие бетоны на композиционных вяжущих с полыми зольными микросферами* [диссертация]. Москва: Московский государственный строительный университет; 2005. 119 с.
8. Скрипникова НК, Григорьевская ДК, Семеновых МА. Исследование влияния зольных микросфер на свойства керамических изделий. *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2020;22(2):112–119. DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-2-112-119.
9. Lapko KN, Apanasevich NS, Kudlash AN, Sokal AA, Kliaulin YuD, Siomukha AYU. Thermostable heat-insulating materials based on solid phosphate binders and hollow microspheres. In: Vorobyova TN, Vasilevskaya EI, editors. *Sviridov Readings – 2021: 9<sup>th</sup> International conference on chemistry and chemical education; Minsk, Belarus; 2021 April 13–14*. Minsk: Belarusian State University; 2021. p. 26.
10. Qi Wang, Jun Chen, Bingqiang Gui, Tong Zhai, De'an Yang. Fabrication and properties of thermal insulating material using hollow glass microspheres bonded by aluminum-chrome-phosphate and tetraethyl orthosilicate. *Ceramics International*. 2016;42(4):4886–4892. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.12.003.
11. Junjie Ding, Qiang Liu, Biao Zhang, Feng Ye, Ye Gao. Preparation and characterisation of hollow glass microsphere ceramics and silica aerogel/hollow glass microsphere ceramics having low density and low thermal conductivity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;831:154737. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154737.
12. Лапко КН, Кудлаш АН, Бойба ДН, Лаппо ДВ, Журихо ЛА. Разработка и исследование термостойких теплоизолирующих композиционных материалов на основе твердых связующих. В: Василевская ЕИ, Воробьева ТН, редакторы. *Свиридовские чтения – 2018: 8-я Международная конференция по химии и химическому образованию; Минск, Беларусь; 10–13 апреля 2018*. Минск: Красико-Принт; 2018. с. 63–65.
13. Зин Мин Хтет. *Композиционные материалы на основе жидкостекольного связующего для теплоизоляции* [диссертация]. Москва: Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева; 2020. 146 с.
14. Копейкин ВА, Климентьева ВС, Красный БЛ. *Огнеупорные растворы на фосфатных связующих*. Москва: Металлургия; 1986. 240 с.
15. Kingery WD. Fundamental study of phosphate bonding in refractories: IV, mortars bonded with monoaluminum and monomagnesium phosphate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1952;35(3):61–63. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1952.tb13069.x.
16. Судакас ЛГ. *Фосфатные вяжущие системы*. Санкт-Петербург: Квинтет; 2008. 260 с.
17. Wagh AS. *Chemically bonded phosphate ceramic. Twenty-first century materials with diverse applications*. 2<sup>nd</sup> edition. Amsterdam: Elsevier; 2016. 422 p. DOI: 10.1016/C2014-0-02562-2.
18. Morris JH, Perkins PG, Rose AEA, Smith WE. The chemistry and binding properties of aluminium phosphates. *Chemical Society Review*. 1977;6(2):173–194. DOI: 10.1039/CS9770600173.
19. Luz AP, Lopes SJS, Gomes DT, Pandolfelli VC. High-alumina chemically bonded refractory castables containing liquid or powdered binders. *Refractories WORLD FORUM*. 2018;10(2):68–73.
20. Yan-Shuai Wang, Yazan Alrefaei, Jian-Guo Dai. Improvement of early-age properties of silico-aluminophosphate geopolymer using dead burnt magnesia. *Construction and Building Materials*. 2019;217:1–11. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.05.050.
21. Xin Xu, Junyi Zhang, Pan Jiang, Desheng Liu, Xin Jia, Xiaolong Wang, et al. Direct ink writing of aluminum-phosphate-bonded Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic with ultra-low dimensional shrinkage. *Ceramics International*. 2022;48:864–871. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.09.168.
22. Apanasevich NS, Sokal AA, Lapko KN, Kudlash AN, Lomonosov V, Plyushch A, et al. Phosphate ceramics – carbon nanotubes composites: liquid aluminum phosphate vs solid magnesium phosphate binder. *Ceramics International*. 2015;41(9 part B):12147–12152. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.033.
23. Апанасевич НС, Лапко КН, Кудлаш АН, Сокол АА, Клявлин ЮД, Вишневецкий КВ. Получение и исследование термостойких композитов на основе твердых магниевых-фосфатных и кальций-фосфатных связующих. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2021;2:50–61. DOI: 10.33581/2520-257X-2021-2-50-61.

24. Карапузов ЕК, Лутц Г, Герольд Х, Толмачев НГ, Спектор ЮП. *Сухие строительные смеси*. Киев: Техника; 2000. 226 с.
25. Лапко КН, Апанасевич НС, Шульга ТН, Кудлаш АН, Галеева НН. Применение твердых фосфатных связующих в качестве компонентов сухих строительных смесей для получения термостойких функциональных композиционных материалов. *ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси*. 2015;2–3:78–83.
26. Асланова МС, Стеценко ВЯ, Шустров АФ. Полые неорганические микросферы. В: Патрикеева НИ, Кореньков ГЛ, Кричевский ИЕ, Барабанова АВ, Осипова ЛВ, Швартина НМ и др., редакторы. *Химическая промышленность за рубежом. Выпуск 9*. Москва: НИИТЭХИМ; 1981. с. 33–51.
27. Будов ВВ. Физико-химические процессы в технологии полых микросфер. *Стекло и керамика*. 1990;3:9–10.
28. Verweij H, With GD, Veeneman D. Hollow glass microspheres composites: preparation and properties. *Journal of Materials Science*. 1985;20:1069–1078. DOI: 10.1007/BF00585751.
29. Красный БЛ, Тарасовский ВП, Красный АБ, Галгонова АЛ, Резниченко АВ. Теплоизоляционные огнеупорные материалы на основе полых корундовых микросфер. *Новые огнеупоры*. 2014;12:29–31. DOI: 10.17073/1683-4518-2014-12-29-31.
30. Шуменко ВН, Таук ТВ, Шуменко ВВ. Мокрое прессование в жидкости полых микросфер. В: Анциферов ВН, Баглюк ГА, Витязь ПА, Дорофеев ВЮ, Ильющенко АФ, Капцевич ВМ и др., редакторы. *Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их основе. Материалы докладов 4-го Международного симпозиума; 27–28 октября 2011 г.; Минск, Беларусь*. Минск: Институт порошковой металлургии; 2011. с. 394–398.
31. Основин ВН, Шуляков ЛВ. *Строительные материалы и изделия*. Минск: Вышэйшая школа; 2009. 224 с.

## References

1. Khabibullin YuKh, Barysheva OB. Energysaving coverages based on mineral microspheres. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2014;2:144–148. Russian.
2. Bykova EV, Korshunova GK, authors; Vserossiiskii NII eksperimental'noi fiziki, inventors. *Heat-insulating composition*. Russian Federation patent RU2098379C1. 1997 December 10.
3. Kudlash AN, Lapko KN. [Preparation of heat-insulating materials based on hollow microspheres and silicate binders]. *Sviridovskie chteniya*. 2004;1:122–126. Russian.
4. Duderov YuG, Fekhretdinov FA, Ivanova VB, Melnikov EV. [High-temperature lightweight heat-insulating material based on corundum microspheres and phosphate binder]. In: *Fiziko-khimicheskie issledovaniya fosfatov. Tezisy dokladov V Vsesoyuznoi konferentsii; Leningrad, SSSR* [Physico-chemical studies of phosphates. Abstracts of the 5<sup>th</sup> All-union conference; Leningrad, USSR]. Leningrad: LenNIIGipromkhim; 1981. p. 125–126. Russian.
5. Lapko KN, Vrublevskaia ON. [Heat-resistant composite materials with inorganic hollow microspheres as a filler]. *Belorusskii stroitel'nyi rynek*. 2001;7:18–19. Russian.
6. Lapko KN, Vyumchik GN, Vrublevskaia ON, Kudlash AN. [Thermoresistant heat-insulating materials based on phosphate binders and inorganic hollow microspheres]. In: Il'yushchenko AF, editor. *Novye materialy i tekhnologii: poroshkovaya metallurgiya, kompozitsionnye materialy, zashchitnye pokrytiya, svarka. Materialy dokladov 6-i Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii; 6–7 aprelya 2004 g.; Minsk, Belarus'* [New materials and technologies: powder metallurgy, composite materials, protective coatings, welding. Proceedings of the 6<sup>th</sup> International scientific and technical conference; 2004 April 6–7; Minsk, Belarus]. Minsk: Tonpik; 2004. p. 318. Russian.
7. Yehab Mohamed Hossni Ragab. *Zharostoikiye liogkiye bietony na kompozitsionnykh viazhushchikh s polymi zolnymi miksosferami* [Heat-resistant lightweight concretes based on composite binders with hollow ash microspheres] [dissertation]. Moscow: Moscow State University of Civil Engineering; 2005. 119 p. Russian.
8. Skripnikova NK, Grigorevskaya DK, Semenovych MA. The influence of ash microspheres on ceramic properties. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2020;22(2):112–119. Russian. DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-2-112-119.
9. Lapko KN, Apanasevich NS, Kudlash AN, Sokal AA, Kliaulin YuD, Siomukha AY. Thermostable heat-insulating materials based on solid phosphate binders and hollow microspheres. In: Vorobyova TN, Vasilevskaya EI, editors. *Sviridov Readings – 2021: 9<sup>th</sup> International conference on chemistry and chemical education; Minsk, Belarus; 2021 April 13–14*. Minsk: Belarusian State University; 2021. p. 26.
10. Qi Wang, Jun Chen, Bingqiang Gui, Tong Zhai, De'an Yang. Fabrication and properties of thermal insulating material using hollow glass microspheres bonded by aluminum-chrome-phosphate and tetraethyl orthosilicate. *Ceramics International*. 2016;42(4):4886–4892. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.12.003.
11. Junjie Ding, Qiang Liu, Biao Zhang, Feng Ye, Ye Gao. Preparation and characterisation of hollow glass microsphere ceramics and silica aerogel/hollow glass microsphere ceramics having low density and low thermal conductivity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;831:154737. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154737.
12. Lapko KN, Kudlash AN, Boyba DN, Lappo DV, Zhurikho LA. [Development and research of thermoresistant heat-insulating composite materials based on solid binders]. In: Vorobyova TN, Vasilevskaya EI, editors. *Sviridov Readings 2018: 8<sup>th</sup> International conference on chemistry and chemical education; Minsk, Belarus; 2018 April 10–13*. Minsk: Krasiko-Print; 2018. p. 63–65. Russian.
13. Zin Min Khtiet. *Kompozitsionnye materialy na osnovie zhidkostiokolnogo sviazuyushchego dlia tieploizoliatsii* [Composite materials based on a liquid glass binder for thermal insulation] [dissertation]. Moscow: D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; 2020. 146 p. Russian.
14. Kopeikin VA, Kliment'eva VS, Krasnyi BL. *Ogneupornye rastvory na fosfatnykh svyazuyushchikh* [Refractory solutions based on phosphate binders]. Moscow: Metallurgiya; 1986. 240 p. Russian.
15. Kingery WD. Fundamental study of phosphate bonding in refractories: IV, mortars bonded with monoaluminum and monomagnesium phosphate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1952;35(3):61–63. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1952.tb13069.x.
16. Sudakas LG. *Fosfatnye viazhushchie sistemy* [Phosphate binding systems]. Saint Petersburg: Kvintet; 2008. 260 p. Russian.
17. Wagh AS. *Chemically bonded phosphate ceramic. Twenty-first century materials with diverse applications*. 2<sup>nd</sup> edition. Amsterdam: Elsevier; 2016. 422 p. DOI: 10.1016/C2014-0-02562-2.

18. Morris JH, Perkins PG, Rose AEA, Smith WE. The chemistry and binding properties of aluminium phosphates. *Chemical Society Review*. 1977;6(2):173–194. DOI: 10.1039/CS9770600173.
19. Luz AP, Lopes SJS, Gomes DT, Pandolfelli VC. High-alumina chemically bonded refractory castables containing liquid or powdered binders. *Refractories WORLDFORUM*. 2018;10(2):68–73.
20. Yan-Shuai Wang, Yazan Alrefaci, Jian-Guo Dai. Improvement of early-age properties of silico-aluminophosphate geopolymer using dead burnt magnesia. *Construction and Building Materials*. 2019;217:1–11. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.05.050.
21. Xin Xu, Junyi Zhang, Pan Jiang, Desheng Liu, Xin Jia, Xiaolong Wang, et al. Direct ink writing of aluminum-phosphate-bonded Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic with ultra-low dimensional shrinkage. *Ceramics International*. 2022;48:864–871. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.09.168.
22. Apanasevich NS, Sokal AA, Lapko KN, Kudlash AN, Lomonosov V, Plyushch A, et al. Phosphate ceramics – carbon nanotubes composites: liquid aluminum phosphate vs solid magnesium phosphate binder. *Ceramics International*. 2015;41(9 part B): 12147–12152. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.033.
23. Apanasevich NS, Lapko KN, Kudlash AN, Sokal AA, Kliaulin YuD, Vishnevskii KV. Preparation and study of thermostable composites based on solid magnesium and calcium phosphate binders. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2021;2:50–61. Russian. DOI: 10.33581/2520-257X-2021-2-50-61.
24. Karapuzov EK, Lutts G, Gerol'd Kh, Tolmachev NG, Spektor YuP. *Sukhiye stroitelnye smiesi* [Dry building mixes]. Kyiv: Tekhnika; 2000. 226 p. Russian.
25. Lapko KN, Apanasevich NS, Shulga TN, Kudlash AN, Galejeva NN. Dry building mixtures based on solid phosphate binders for thermostable functional composite materials. *ALITinform: Cement. Concrete. Dry Mixtures*. 2015;2–3:78–83. Russian.
26. Aslanova MS, Stetsenko VYa, Shustrov AF. [Hollow inorganic microspheres]. In: Patrikeeva NI, Koren'kov GL, Krichevskii IE, Barabanova AV, Osipova LV, Shvartina NM et al., editors. *Khimicheskaya promyshlennost' za rubezhom. Vypusk 9* [Chemical industry abroad. Issue 9]. Moscow: NIITEKhim; 1981. p. 33–51. Russian.
27. Budov VV. [Physical and chemical processes in the technology of hollow microspheres]. *Steklo i keramika*. 1990;3:9–10. Russian.
28. Verweij H, With GD, Veeneman D. Hollow glass microspheres composites: preparation and properties. *Journal of Materials Science*. 1985;20:1069–1078. DOI: 10.1007/BF00585751.
29. Krasnii BL, Tarasovskii VP, Krasnii AB, Galgonova AL, Reznichenko AV. [Heat-insulating refractory material based on hollow corundum microspheres]. *Novye ognepory*. 2014;12:29–31. Russian. DOI: 10.17073/1683-4518-2014-12-29-31.
30. Shumenko VN, Tauk TV, Shumenko VV. [Wet pressing in liquid of hollow microspheres]. In: Antsiferov VN, Baglyuk GA, Vityaz PA, Dorofeev VYu, Ilyushchenko AF, Kaptsevich VM et al., editors. *Poristyie pronitsayemye materialy: tekhnologii i izdeliya na ikh osnove. Materialy dokladov 4-go Mezhdunarodnogo simpoziuma; 27–28 oktyabrya 2011 g.; Minsk, Belarus'* [Porous permeable materials: technologies and products based on them. Materials of reports of the 4<sup>th</sup> International symposium; 2011 October 27–28; Minsk, Belarus]. Minsk: Institute of Powder Metallurgy; 2011. p. 394–398. Russian.
31. Osnovin VN, Shulyakov LV. *Stroitel'nye materialy i izdeliya* [Building materials and products]. Minsk: Vyshhejschaja shkola; 2009. 224 p. Russian.

Получена 02.08.2022 / исправлена 10.08.2022 / принята 10.08.2022.  
Received 02.08.2022 / revised 10.08.2022 / accepted 10.08.2022.